



ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE  
OCHRONY ŚRODOWISKA

---

Rocznik  
Ochrona Środowiska  
Tom 3. Rok 2001

---

Koszalin 2001



ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE  
OCHRONY ŚRODOWISKA

---

Rocznik  
Ochrona Środowiska  
Tom 3. Rok 2001

---

Koszalin 2001

**Komitet Naukowy – Komitet Redakcyjny**

*Anielak Anna M., Borjaniec Waldemar (Sekretarz Naukowy),  
Cierpisz Zbigniew, Deluga Włodzimierz, Falkowski Józef,  
Harabin Zdzisław, Hauryłkiewicz Janusz, Hryniewicz Tadeusz  
Jurgielaniec Seweryn, Macieik Lesław (z-ca Sekretarza  
Naukowego),  
Mianowski Andrzej, Palica Michał, Pempkowiak Janusz,  
Piecuch Tadeusz (Przewodniczący),  
Piotrowski Wojciech (z-ca Przewodniczącego),  
Szkarsowski Aleksander, Waluś Jerzy.*

**Redaktor naukowy**

*Tadeusz Piecuch*

**Redaktor Techniczny**

*Janusz Dąbrowski*

**Tłumaczenia**

*Tomasz Dąbrowski*

Dofinansowano ze środków  
WFOŚiGW  
woj. zachodniopomorskiego

Wydawnictwo Środkowo-Pomorskiego Towarzystwa  
Naukowego Ochrony Środowiska  
Koszalin tel. +48 94 3478500 w. 525 lub tel. kom. 603658573



MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY  
OF THE ENVIRONMENT PROTECTION

---

Annual set  
The Environment Protection  
Volume 3. Year 2001

---

Koszalin 2001



**Scientific Committee – Editorial Committee**

*Anielak Anna M., Borjaniec Waldemar (Scientific Secretary),  
Cierpisz Zbigniew, Deluga Włodzimierz, Falkowski Józef,  
Harabin Zdzisław, Hauryłkiewicz Janusz, Hryniewicz Tadeusz,  
Jurgielaniec Seweryn, Macieik Lesław (vice Scientific Secretary),  
Mianowski Andrzej, Palica Michał, Pempkowiak Janusz,  
Piecuch Tadeusz (Chairman),  
Piotrowski Wojciech (vice Chairman),  
Szkarowski Aleksander, Waluś Jerzy.*

**Editor**

*Tadeusz Piecuch*

**Technical editor**

*Janusz Dąbrowski*

**Translations**

*Tomasz Dąbrowski*

Publication of Middle Pomeranian Scientific Society  
Of The Environment Protection  
Koszalin phone +48 94 3478500 ext. 525 or 603658573

---

Editon 250 copies, 11 publishing sheets, format B-5  
Printed by: INTRO-DRUK, Koszalin

## Spis treści

1. **Tadeusz Piecuch, Jacek Piekarski** *Opracowanie technologii podczyszczania ścieków przemysłowych pochodzących z produkcji płyt wiórowych* \_\_\_\_\_ 7
2. **Jerzy Waluś, Piotr Tatoj, Teresa Kaczyńska, Michał Palica, Klaudia Chmiel** *Zalety i wady metody ozonowania w fazie gazowej* \_\_\_\_\_ 33
3. **Aleksander Szkarowski** *Technologia redukcji emisji  $NO_x$  metodą dozowanego skierowanego balastowania płomienia* \_\_\_\_\_ 53
4. **Tadeusz Bohdal** *Zjawiska falowe w ośrodkach dwufazowych* \_\_\_\_\_ 75
5. **Józef Malej** *Generowanie lotnych kwasów tłuszczowych ze strumienia ścieków surowych oraz niektóre problemy ścieków dowożonych taborem asenizacyjnym* \_\_\_\_\_ 103
6. **Mitali Sarkar, Mahadeb Das** *Projekt i działanie adsorbera ze stałym złożem do usuwania zieleni malachitowej z roztworu jednoskładnikowego jak również dwuskładnikowego* \_\_\_\_\_ 129
7. **Panagiotis D. Anastasiadis** *Monitorowanie studni przez próbkowanie na określonym poziomie w płytkich nasyconych formacjach wodonośnych* \_\_\_\_\_ 139
8. **Katarzyna Ignatowicz-Owsieniuk** *Wpływ zanieczyszczeń obszarowych wody rzeki Czarnej na wodę rzeki Supraśl* \_\_\_\_\_ 151
9. **Iwona Skoczko** *Monitoring zanieczyszczeń dostających się do rzeki Biebrzy z oczyszczalni ścieków w Goniądzu* \_\_\_\_\_ 169
10. **Bronisława Sas-Piotrowska, Wojciech Piotrowski** *Wyciągi roślinne w ochronie truskawki (*Fragaria vesca* L.) przed *Botrytis cinerea* pers. (berg.)* \_\_\_\_\_ 181
11. **Władysław Chizniak** *Morfogeneza glebowa w fizyce procesów autofalowych* \_\_\_\_\_ 191

## Table of contents

1.	<b>Tadeusz Piecuch, Jacek Piekarski</b> <i>Working out Pre-treatment Technology of Industrial Wastewater Coming from Production of Chipboards</i> _____	7
2.	<b>Jerzy Waluś, Piotr Tatoj, Teresa Kaczyńska, Michał Palica, Klaudia Chmiel</b> <i>Advantages and Disadvantages of the Ozonization Method in Gaseous Phase</i> _____	33
3.	<b>Aleksander Szkarowski</b> <i>Technology of NO<sub>x</sub> Emission Reduction Using Method of Flame Dosed Directional Ballasting</i> _____	53
4.	<b>Tadeusz Bohdal</b> <i>Wave Phenomena in Two-phase Media</i> _____	75
5.	<b>Józef Malej</b> <i>Generation of Volatile Fatty Acids from the Stream of Raw Sewage and Some Problems of Sewage Brought by Sewage Removal Rolling Stock</i> _____	103
6.	<b>Mitali Sarkar, Mahadeb Das</b> <i>Design and Performance of fixed bed adsorber for treatment of malachite green as single solute as well as in bisolute composition</i> _____	129
7.	<b>Panagiotis D. Anastasiadis</b> <i>Monitoring wells for level-determined sampling in a shallow phreatic aquifer</i> _____	139
8.	<b>Katarzyna Ignatowicz-Owsieniuk</b> <i>The Influence of Surface Washings of Czarna River Waters on Water of Supraśl River</i> _____	151
9.	<b>Iwona Skoczko</b> <i>Monitoring Contaminants Discharged to Biebrza River from Sewage Treatment Plant in Goniądz</i> _____	169
10.	<b>Bronisława Sas-Piotrowska, Wojciech Piotrowski</b> <i>Plant Extracts in Protection of Strawberry (<i>Fragaria vesca</i> L.) against <i>Botrytis cinerea</i> Pers. (Berg.)</i> _____	181
11.	<b>Władysław Chizniak</b> <i>Morphogenesis of Soil Structures in the Light of Physics of Thermodynamic and Synergetic Processes</i> _____	191

# Opracowanie technologii podczyszczania ścieków przemysłowych pochodzących z produkcji płyt wiórowych

*Tadeusz Piecuch, Jacek Piekarski*  
*Politechnika Koszalińska*

*Recenzent: Andrzej Królikowski*  
*Politechnika Białostocka*

## 1. Wstęp

Zakłady przetwórstwa drewna w Polsce zlokalizowane są w większości nad małymi odbiornikami o przepływach miarodajnych. Wielkość odbiornika, nad którym umiejscowiony jest zakład jest istotna o tyle, że polskie ustawodawstwo w tej dziedzinie przewiduje określenie limitów dopuszczalnych ładunków zanieczyszczeń, jakie wytwórnia może odprowadzić ze swoimi ściekami, na podstawie rezerw chłonnych odbiornika. Ścieki wprowadzone do wód powierzchniowych nie mogą, po wymieszaniu się z nimi, spowodować wzrostu zanieczyszczenia ponad normy przewidziane dla tej klasy czystości, do której dane wody są zaliczane. Ogólnie rzecz biorąc, wymagania (stopniowo zaostrzane) ustanowione przez władze wodne nakazują obecnie przemysłowi przetwarzającemu drewno w Polsce 81% redukcję zawiesiny powstającej w ściekach i 66% redukcję substancji organicznych oznaczonych jako biochemiczne zapotrzebowanie tlenu. Niedotrzymanie ustalonych przez władze wodne limitów pociąga za sobą represje finansowe, proporcjonalne do rozmiarów stwierdzonych przekroczeń. W przemyśle drzewnym zużywane są znaczne ilości wody, szczególnie przy produkcji płyt pilśniowych metodą „mokrą”. Dawniej wody zużyte podczas procesu produkcyjnego opuszczały zakład jako zanieczyszczone ścieki, które odprowadzone były bezpośrednio do odbiornika. Jednak na skutek stosunkowo dużego zużycia wód, coraz bardziej uwidaczniał się kryzys wodny. Zagadnienia oszczędności wody i oczyszczania ścieków stały się czynnikami wpływającymi na intensywność, swobodę i tempo produkcji.

Woda zużywana do produkcji płyt wiórowych jest silnie zanieczysz-

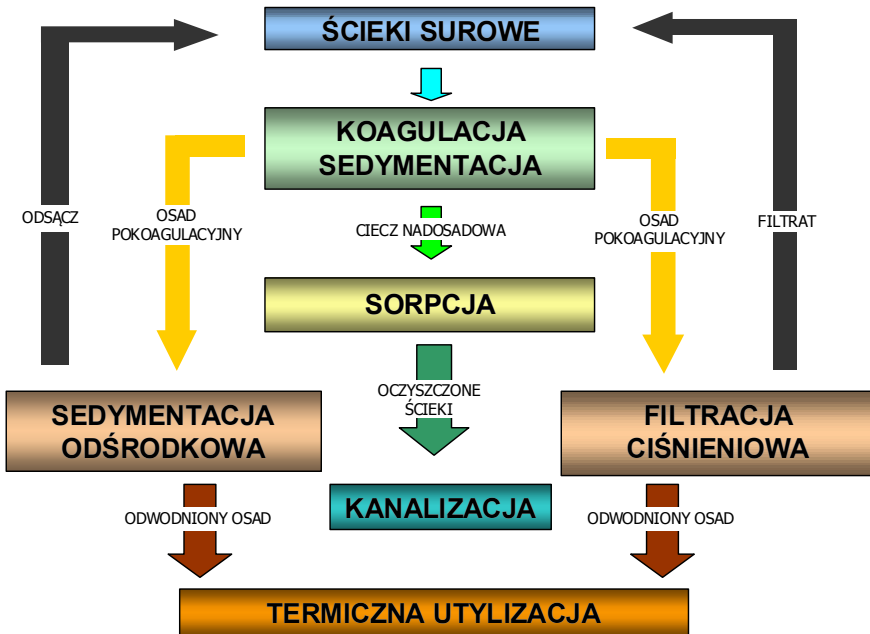
czona substancjami wypłukanymi z rozwłóknionego surowca. W wyniku podgrzewania w procesie defibracji odszczepiają się od składników drewna grupy acetylowe, a powstający w rezultacie tego kwas octowy zmienia środowisko na silnie kwaśne. Powoduje to przyspieszenie hydrolitycznego rozpadu węglowodanów (pentozanów, pektyn), a w dalszej kolejności i innych składników drewna, tj. heksozanów i celulozy oraz następuje niszczenie wiązań pomiędzy ligniną a węglowodanami i degradacja ligniny. Rozpad hemiceluloz prowadzi do powstawania furfurołu, a przebiegające prawdopodobnie równolegle procesy oksydacyjne powodują powstawanie nowych grup karboksylowych, powodujących dalsze zakwaszanie środowiska defibracji, a końcowym produktem rozpadu może być pewna ilość związków lotnych. Ponadto w skład ścieków wchodzi również pozostałości z klejów, smarów oraz z fekali. Zawiesiny, koloidy i ogół związków organicznych wpływają szkodliwie na odbiorniki ścieków. Zawiesiny zamulają koryta rzek, duszą organizmy denne, powodują mętność wody, co utrudnia życie roślinom wodnym oraz osadzają się na powierzchni ciał organizmów żywych, co może powodować ich choroby i śmierć. Podobnie, lecz na dłuższym odcinku rzeki działają koloidy. Substancje organiczne stanowią pożywkę dla licznych mikroorganizmów, które rozwijają się bujnie w zanieczyszczonej wodzie, powodując ubytek tlenu, czego następstwem może być duszenie organizmów wyższych. W przypadkach skrajnych, przy bardzo dużej zawartości tych związków w wodzie, może dojść do całkowitego zaniku tlenu. Następuje wtedy śmierć wszystkich organizmów oddychających tlenem, a więc także mikroorganizmów, które zanik ten spowodowały. Na ich miejscu rozwijają się beztlenowce. Produkty ich przemian życiowych są cuchnące, często trujące i silnie barwią wodę.

W przemyśle drzewnym często stosuje się lokalne urządzenia oczyszczające ścieki. W podczyszczalniach lokalnych odzyskuje się cenne substancje.

Ogólnie do metod oczyszczania ścieków pochodzących z przetwórstwa drewna można zaliczyć metodę: mechaniczną, chemiczną, biologiczną, termiczną oraz mieszaną. Jeżeli uzyskuje się wysoki stopień oczyszczania, ścieki mogą być powtórnie wykorzystane.

Metody mechaniczne mają głównie na celu usunięcie zawiesiny ogólnej i realizowane są poprzez: sedymentacyjne wyławiacze włókien (odwłókniacze), filtracyjne wyławiacze włókien (filtry typu Waco lub FL-24) oraz osadniki. Biologiczne oczyszczanie ścieków z przetwórstwa drewna wykorzystuje głównie: tlenową metodę osadu czynnego, beztlenową fermentacji gnilnej metanowej, metodę oparta na błonie biologicznej (reaktora z ruchomym złożem) oraz metodę rolniczej oczyszczalni ścieków (zalewania szerokoprzestrzennego). Chemiczne oczyszczanie ścieków (zawierających często duże ilości kleju) z przetwórstwa drewna polega na: obróbce mocznikiem w środowisku kwaśnym oraz następnie neutralizacją, destylacją z końcowym wysalaniem, zestalaniem poprzez dodawanie kwasu siarkowego,

stosowaniu jako wypełniacz do klejów mocznikowych, neutralizacji defibracyjnych. Wysokotemperaturowe unieszkodliwianie termiczne i unieszkodliwianie termokatalityczne są metodami wysokoefektywnymi. Podstawowe parametry procesu są takie same jak przy unieszkodliwianiu termicznym ścieków z produkcji żywic fenolowo-formaldehydowych. W praktyce unieszkodliwianie termiczne prowadzi się w piecu szybowym o wydajności 10 m<sup>3</sup>/d.



**Rys. 1.** Schemat blokowy układu technologicznego oczyszczania ścieków i utylizacji odpadów poprodukcyjnych z Zakładu POLSPAN-KRONOSPAN w Szczecinku [8]

**Fig. 1.** Block diagram of technological system of wastewater treatment and post-production wastes utilisation from POLSPAN-KRONOSPAN Plant in Szczecinek [8]

Proces spalania prowadzi się w temperaturze 1273÷1373K. Przy niższych temperaturach spalania, rzędu 1073÷1173K stężenie substancji toksycznych (formaldehydu, fenolu) w gazach odlotowych jest wyższe od dopuszczalnych. Gazy kominowe z produktami spalania substancji organicznych kieruje się do rekuperatora, gdzie ulegają ochłodzeniu do około 673K.

Przy katalitycznym utlenianiu w fazie paro-gazowej wysokie efekty usunięcia substancji organicznych (99,9÷100%) uzyskuje się przy temperaturze 573K. Uniesz-

kodliwianie termiczne może też być prowadzone w procesie pirolizy, czyli podczas termicznej degradacji bez dostępu powietrza. W konsekwencji prowadzi to do termicznego rozpadu cząstek chemicznych o większym ciężarze cząsteczkowym na cząstki o mniejszym ciężarze cząsteczkowym a następnie rozszczepienie dużych cząstek węglowodorów na mniejsze. W praktyce wykorzystuje się często kombinację opisanych metod, czyli tzw. układy mieszane (np. najczęściej spotykane mechaniczno-biologiczne). Są to wysokosprawne metody oczyszczania ścieków, są również kosztowne i dlatego nie zawsze względy technologiczne, techniczne i ekonomiczne uzasadniają ich zastosowanie.

W niniejszej publikacji przedstawiono fizyczno-chemiczną metodę podczyszczania ścieków pochodzących z przetwórstwa drewna Zakładu Polspan-Kronospan w Szczecinku. Ogólny schemat blokowy technologii podczyszczania przedstawiono na rysunku 1. W pierwszym węźle technologicznym zastosowano proces koagulacji. Wykorzystano trzy różne, najczęściej spotykane tu odczynniki tj.: wodorotlenek wapnia, siarczan glinowy oraz chlorek żelazowy. Przeprowadzono badania wpływu pojedynczego oraz równoczesnego dozowania przedstawionych reagentów. Wykorzystano układ bloków kompletnie zrandomizowanych w czynnikowej analizie wariancyjnej. W drugim węźle technologicznym, w którym odbywał się proces sorpcji, zastosowano węgiel aktywny ziarnisty. Eluat po procesie sorpcji, spełniający w większości warunki umowy oraz normy odprowadzono do kanalizacji miejskiej. Natomiast osad po procesie koagulacji skierowano do kolejnego węzła technologicznego, tj. sedymentacji odśrodkowej lub alternatywnie filtracji ciśnieniowej.

Odwodniony osad podano do procesu pirolizy, natomiast, aby zamknąć obieg ściekowy w układzie technologicznym, odsącz z procesu sedymentacji odśrodkowej oraz filtrat z filtracji ciśnieniowej zawrócono do zbiornika ścieków surowych. Dla całości przedstawionego układu technologicznego sformułowano końcowe aproksymacyjne równania matematyczne analityczno-empiryczne metodą punktu centralnego [1,5]. Przeprowadzono również statystyczne badania weryfikacyjne w skali ułamkowo technicznej otrzymanych równań matematycznych analityczno-empirycznych.

## 2. Charakterystyka ścieku użytego do badań

W tabeli 1 przedstawiono ogólną charakterystykę poprodukcyjnego ścieku z Wydziału Myjki Zrębków Zakładu Polspan-Kronospan w Szczecinku [8].

Ścieki surowe cechuje barwa szaro-brązowo-mleczna, jak również zapach kwasów żywicznych i związków terpenowych, które działają toksycznie lub bakteriostatycznie na mikroorganizmy. Obciążone są dużą ilością zawiesiny organicznej oraz mineralnej – łatwo opadającej oraz koloidalnej, mającej wpływ na wielkość wartości chemicznego zapotrzebowania tlenu oraz biochemicznego

zapotrzebowania tlenu. Iloraz chemicznego zapotrzebowania tlenu i biochemicznego zapotrzebowania tlenu będący wykładnikiem podatności substancji organicznej zawartej w ściekach na procesy biodegradacji, wynosi około 2,56 i oznacza, że ścieki pochodzące z Myjki Zrębków Fabryki Polspan-Kronospan w Szczecinku są słabo podatne na procesy biodegradacji, podobnie jak ścieki pochodzące z Zakładu Przetwórstwa Drewna Alpex w Karlinie, analizowane przez Maleja [4], który otrzymał wartość omawianego ilorazu chemicznego zapotrzebowania tlenu i biochemicznego zapotrzebowania tlenu po zastosowaniu zintegrowanych procesów podczyszczania około 2,5.

Ścieki surowe charakteryzuje stabilność ładunku zanieczyszczeń, wynikająca z automatyzacji procesu mycia zrębków, stanowiących określonej wielkości wióry oraz włókna drzewne. Ścieki poprodukcyjne wprowadzane są do zbiornika buforowego, w którym ulegają uśrednieniu poprzez naturalną turbulencję. Przed pobraniem każdej próby (po wypełnieniu zbiornika) ścieki dodatkowo mieszano przy pomocy pompy wirowej. Każda pobrana próba była analizowana, a otrzymane wartości będące średnią arytmetyczną przedstawiono w tabeli 1.

### **3. Badania własne**

#### **3.1. Koagulacja i sedymentacja**

Parametrami zmiennymi niezależnymi w badanym procesie koagulacji były: dawka koagulantu  $D$  [g/L] oraz temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu  $T$  [°C]. Parametrami zmiennymi wynikowymi były: odczyn pH, chemiczne zapotrzebowanie tlenu  $ChZT$  [mg  $O_2$ /L], biochemiczne zapotrzebowanie tlenu  $BZT_5$  [mg  $O_2$ /L], zawiesina ogólna  $Z$  [mg/L], substancje rozpuszczone  $S_R$  [mg/L], sucha pozostałość  $S_P$  [mg/L], ekstrakt eterowy  $E_E$  [mg/L] oraz ogólny węgiel organiczny  $OWO$  [mg/L].

W pierwszej serii badań parametrem niezależnym stałym była temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu koagulacji wynosząca 20°C (wartość ta stanowiła jednocześnie centralny punkt aproksymacji). Pierwszy rozpatrywany parametr zmienny niezależny tj. dawkę koagulantu zmieniano w przedziale od 0,00 do 4,00 g/L, ze stopniowaniem, co 0,50 g/L - umożliwiającym w miarę dokładne zaobserwowanie i następnie odzwierciedlenie zmian parametrów wynikowych – tabela 1.



**Tabela 1.** Charakterystyka ścieków poprodukcyjnych z Wydziału Myjki Zrębków Zakładu POLSPAN-KRONOSPAN w Szczecinku podczyszczonych w procesie koagulacji i sedymentacji [8]

**Table 1.** Characteristics of post-production wastewater from Division of Chip Washer in POLSPAN-KRONOSPAN Plant in Szczecinek pre-treated using coagulation and sedimentation processes [8]

Lp.	Wskaźnik	Jednostka	Ścieki Surowe	Dawka wodorotlenku wapnia D [g/L] (Temperatura T = const = 20°C)								Temperatura T [°C] (Dawka D = const = 2,0 g/L)					Norma *	Umowa**
				0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	10	15	20	25	30		
1	Odczyn	pH	5,7	7,7	9,68	11,5	<b>12,3</b>	12,7	12,7	13,3	13,5	9,5	10,9	<b>12,3</b>	12,6	12,9	6,5÷9,0	6,5÷9,0
2	Chemiczne zapotrzebowanie tlenu	mg O <sub>2</sub> /L	12300	8746	5456	3008	<b>1604</b>	910	625	580	562	2416	1843	<b>1604</b>	1487	1281	150	350
3	Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu	mg O <sub>2</sub> /L	4800	3400	1700	950	<b>580</b>	540	500	500	490	689	624	<b>580</b>	562	527	30	200
4	Zawiesina ogólna	mg/L	23520	16770	9812	4347	<b>1276</b>	545	265	227	207	2874	1984	<b>1276</b>	670	420	50	150
5	Substancje rozpuszczone	mg/L	2830	2810	2795	2784	<b>2780</b>	2770	2766	2761	2760	2854	2814	<b>2780</b>	2742	2710	2000	1200
6	Sucha pozostałość	mg/L	26350	19580	12607	7131	<b>4056</b>	3315	3031	2988	2967	5728	4798	<b>4056</b>	3412	3130	2050	1350
7	Ekstrakt eterowy	mg/L	426	390	370	340	<b>320</b>	315	310	305	300	420	361	<b>320</b>	295	287	30	40
8	Ogólny węgiel organiczny	mg/L	14830	9500	6500	3540	<b>1400</b>	1395	1380	1365	1360	1800	1560	<b>1400</b>	1300	1250	40	40

(\*) - Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 05.11.91 w sprawie klasyfikacji wód oraz warunków, jakim powinny odpowiadać ścieki wprowadzane do wód i do ziemi. (Dz. U. nr 116, poz. 503)

(\*\*) – Umowa z Przedsiębiorstwem Wodociągów i Kanalizacji na dostawę wody i odprowadzanie ścieków do kanalizacji miejskiej nr 19/95 z dnia 09.06.95 r.

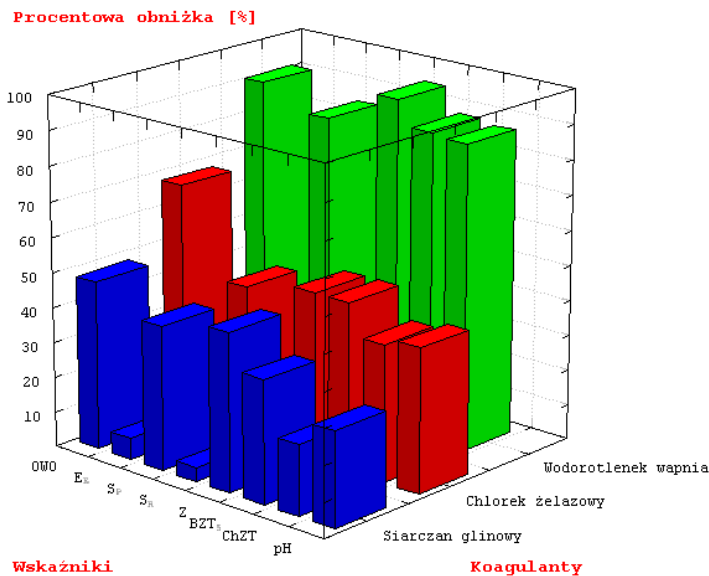
**Tabela 1. cd.** Charakterystyka ścieków poprodukcyjnych z Wydziału Myjki Zrębków Zakładu POLSPAN-KRONOSPAN w Szczecinku podczyszczonych w procesie koagulacji i sedymentacji [8]

**Table 1. cont.** Characteristics of post-production wastewater from Division of Chip Washer in POLSPAN-KRONOSPAN Plant in Szczecinek pre-treated using coagulation and sedimentation processes [8]

9	Azot	mg/L	75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	30
10	Fosfor	mg/L	21,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	5
11	Chrom	mg/L	0	-	-	-	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,2
12	Ołów	mg/L	0,0035	-	-	-	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	0,5
13	Cynk	mg/L	0,245	-	-	-	0,11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	2
14	Kadm	mg/L	0,15	-	-	-	0,085	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	100

(\*) - Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 05.11.91 w sprawie klasyfikacji wód oraz warunków, jakim powinny odpowiadać ścieki wprowadzane do wód i do ziemi. (Dz. U. nr 116, poz. 503)

(\*\*) – Umowa z Przedsiębiorstwem Wodociągów i Kanalizacji na dostawę wody i odprowadzanie ścieków do kanalizacji miejskiej nr 19/95 z dnia 09.06.95 r.



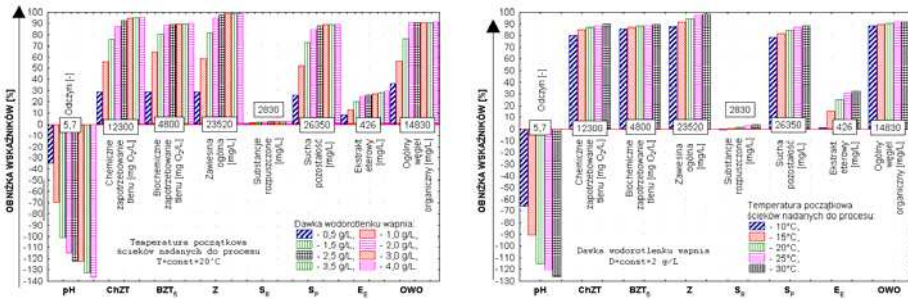
**Rys. 2.** Zbiorczy wykres procentowej wartości obniżki rozpatrywanych wskaźników przy zastosowaniu różnych koagulantów

**Fig. 2.** Summary diagram of percentage values reduction of considered indexes using different coagulants

W drugiej serii badań parametrem stałym niezależnym była dawka koagulantu wynosząca 2,00 g/L (wartość ta również stanowiła centralny punkt aproksymacji). Drugi rozpatrywany parametr zmienny niezależny tj. temperaturę początkową ścieków nadanych do procesu koagulacji zmieniano w przedziale od 10 do 30°C, ze stopniowaniem, co 5°C. Proces koagulacji prowadzony był z wykorzystaniem mieszadła mechanicznego. Pierwsza faza koagulacji tj. szybkie mieszanie prowadzone było w czasie 30 sekund od momentu dodania odczynników chemicznych. Podczas szybkiego mieszania ilość obrotów wynosiła 30 min<sup>-1</sup>. W drugiej fazie koagulacji tj. podczas wolnego mieszania trwającego 20 minut ilość obrotów wynosiła 4 min<sup>-1</sup>. Czas sedymentacji wynosił 2 godziny [8]. Jak wcześniej wspomniano wykorzystano trzy różne, najczęściej spotykane odczynniki koagulacyjne tj.: wodorotlenek wapnia, siarczan glinowy oraz chlorek żelazowy.

Analiza wyników badań wskazuje, że najbardziej efektywnym jakościowo reagentem i automatycznie stanowiącym bazę dla kolejnego węzła technologicznego tj. procesu sorpcji okazał się wodorotlenek wapnia – rysunek 2. Optymalną dawką odnośnie obniżki wybranych wskaźników zmiennych wynikowych jest wartość wynosząca 2,00 g/L oraz temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu koagulacji wynosząca 20°C - tabela 1. Wartości takich wskaźników jak: chemiczne zapotrzebowanie tlenu, biochemiczne zapotrzebo-

wanie tlenu, zawiesina ogólna, sucha pozostałość oraz ogólny węgiel organiczny uległy obniżeniu średnio o około 85%÷91%.



**Rys. 3.** Diagram procentowej obniżki wartości podstawowych wskaźników chemicznych po koagulacji wodorotlenkiem wapnia ścieków z przetwórstwa drewna Zakładu Polspan-Kronospan w Szczecinku [8]

**Fig. 3.** Diagram of percentage values reduction of basic chemical indexes after coagulation with calcium hydroxide of wastewater from wood processing in Polspan-Kronospan Plant in Szczecinek [8]

Istota oczyszczania ścieków w środowisku alkalicznym, polega głównie na wykorzystaniu koagulacyjnych i adsorpcyjnych właściwości wodorotlenku magnezowego, wytrąconego w postaci galaretowatego osadu. Mechanizm procesu polega na tym, iż w miarę wzrostu dawki wapna do odczynu około 10,4, ma miejsce wiązanie wolnego dwutlenku węgla oraz związanego w postaci wodorowęglanów – czyli tzw. dekarbonizacja, efektem której jest drobnokrystaliczny węgiel wapniowy. Dalsze dozowanie wapna, oprócz wzrostu stężenia jonów wodorotlenowych powoduje powstanie wodorotlenku magnezowego. Optymalny odczyn dla wytrącenia wodorotlenku magnezu zależy od stężenia jonów magnezu w roztworze w stanie równowagi oraz temperatury ścieków. Dla uzyskania szybkiego wytrącania wodorotlenku magnezu konieczna jest obecność nadmiaru jonów wodorotlenowych. Znaczące wytrącanie wodorotlenku magnezu następuje powyżej pH 10,5 i wraz ze wzrostem odczynu maleje jego rozpuszczalność. Istnieje zależność pomiędzy stopniem klarowania ścieków a ilością węgla wapnia i wodorotlenku magnezowego, wytrączanych w procesie koagulacji wapnem [3]. Klarowanie ścieków o niskiej twardości i zasadowości przebiegało dopiero przy odczynie większym, od 11, co tłumaczy się flokulującym wpływem wodorotlenku magnezowego. Efektywność przebiegu procesu koagulacji zależy w znacznym stopniu od temperatury początkowej ścieków nadanych do procesu. Zarówno, jak wspomniano, wzrost odczynu oraz temperatury powoduje zmniejszenie rozpuszczalności magnezu.

**Tabela 2.** Wyniki badań wpływu zmian wysokości złoża sorpcyjnego H [m] oraz średniej wielkości frakcji ziarnowej  $\phi$  [mm] na zmianę wartości podstawowych wskaźników w eluacie [8]

**Table 2.** Results of research on influence of bed height changes H [m] and average grain fraction size  $\phi$  [mm] on change of values of basic indexes in eluat [8]

Lp.	Zmienne Niezależne	Wartość	Zmienne wynikowe***							
			Odczyn	ChZT	BZT <sub>5</sub>	Z	S <sub>R</sub>	S <sub>P</sub>	E <sub>E</sub>	OWO
			pH	[mg O <sub>2</sub> /L]	[mg O <sub>2</sub> /L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
1	Ścieki surowe		5,7	12300	4800	23520	2830	26350	426	14830
2	Koagulacja wodorotlenkiem wapnia		12,30	1604	580	1276	2780	4056	320	1400
3	Wysokość złoża H [m] ( $\phi = \text{const} = 2,5 \text{ mm}$ )	0,50	11,50	268	230	94	2010	2104	215	544
		1,00	10,50	109	101	44	1500	1544	70	315
		1,50	9,00	98	40	35	1010	1045	30	180
		<b>2,00</b>	<b>8,98</b>	<b>97</b>	<b>30</b>	<b>34</b>	<b>1000</b>	<b>1034</b>	<b>20</b>	<b>156</b>

(\*) - Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 05.11.91 w sprawie klasyfikacji wód oraz warunków, jakim powinny odpowiadać ścieki wprowadzane do wód i do ziemi. (Dz. U. nr 116, poz. 503)

(\*\*) – Umowa z Przedsiębiorstwem Wodociągów i Kanalizacji na dostawę wody i odprowadzanie ścieków do kanalizacji miejskiej nr 19/95 z dnia 09.06.95 r

(\*\*\*) – Zmienne wynikowe: odczyn - pH, ChZT – chemiczne zapotrzebowanie tlenu, BZT<sub>5</sub> - biochemiczne zapotrzebowanie tlenu, Z – zawiesina ogólna, S<sub>R</sub> – substancje rozpuszczone, S<sub>P</sub> – sucha pozostałość, E<sub>E</sub> – ekstrakt eterowy, OWO – ogólny węgiel organiczny

(\*\*\*\*) – Wartości otrzymane w urzędzeniu typu filtrosorbent wykonanym w skali ułamkowo-technicznej

**Tabela 2.** Wyniki badań wpływu zmian wysokości złoża sorpcyjnego H [m] oraz średniej wielkości frakcji ziarnowej  $\phi$  [mm] na zmianę wartości podstawowych wskaźników w eluacie [8]

**Table 2.** Results of research on influence of bed height changes H [m] and average grain fraction size  $\phi$  [mm] on change of values of basic indexes in eluate [8]

4	Frakcja Ziarnowa $\phi$ [mm] (H = const = 2,0 m)	2,50	8,98	97	30	34	1000	1034	20	156
		6,00	9,61	162	70	48	1210	1258	58	325
		14,00	10,20	184	105	90	2420	2510	110	544
5	Urządzenie****	8,93	85,5	25,5	38	1230	1268	29,5	122	
6	Norma*	6,5÷9,0	150	30	50	2000	2050	30	40	
7	Norma**	6,5÷9,0	350	200	150	1200	1350	40	40	

(\*) - Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 05.11.91 w sprawie klasyfikacji wód oraz warunków, jakim powinny odpowiadać ścieki wprowadzane do wód i do ziemi. (Dz. U. nr 116, poz. 503)

(\*\*) – Umowa z Przedsiębiorstwem Wodociągów i Kanalizacji na dostawę wody i odprowadzanie ścieków do kanalizacji miejskiej nr 19/95 z dnia 09.06.95 r

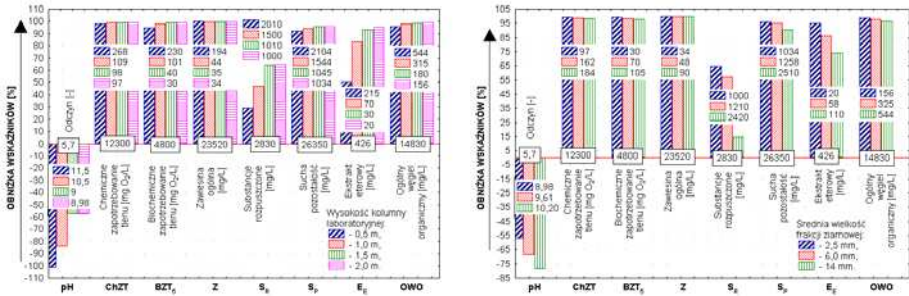
(\*\*\*) – Zmienne wynikowe: odczyn - pH, ChZT – chemiczne zapotrzebowanie tlenu, BZT<sub>5</sub> - biochemiczne zapotrzebowanie tlenu, Z – zawiesina ogólna, S<sub>R</sub> – substancje rozpuszczone, S<sub>P</sub> – sucha pozostałość, E<sub>E</sub> – ekstrakt eterowy, OWO – ogólny węgiel organiczny

(\*\*\*\*) – Wartości otrzymane w urządzeniu typu filtrisorbent wykonanym w skali ułamkowo-technicznej

Pomimo stosunkowo dużych dawek wodorotlenku wapnia, w przypadku wskaźnika substancji rozpuszczonych oraz ekstraktu eterowego zaobserwowano, co jest oczywiste, niewielką zależną od rodzaju odczynnika, obniżkę o około 2÷25% - rysunek 3. W ramach niniejszych badań sprawdzono również, czy istnieje współzależność oddziaływania przy równoczesnym dawkowaniu omawianych odczynników. W związku z powyższym przeprowadzono serię badań przy jednoczesnym dawkowaniu wodorotlenku wapnia i siarczanu glinowego a następnie wodorotlenku wapnia i chlorku żelazowego zgodnie z zasadami planowania doświadczeń w blokach kompletnie zrandomizowanych obliczając efekty główne oraz interakcje wyżej wymienionych odczynników koagulacyjnych metodą Yatesa dla ścieków przemysłowych pochodzących z przetwórstwa drewna Zakładu Polspan-Kronospan w Szczecinku. Ich istotność oceniano porównując wartość funkcji granicznej z wartością funkcji testowej. Analiza wyników badań dla tego typu ścieków, przy założonych poziomach zmian wskazuje, że interakcje nie tylko dla 5% poziomu istotności określonego testem t-studenta, ale nawet dla 1% poziomu istotności nie są znaczące, a zatem pomijalne przy tych założonych granicach i dopuszczalnym błędzie.

### 3.2. Sorpcja

Parametrami zmiennymi niezależnymi w procesie sorpcji były: wysokość złoża  $H$  [m] oraz średnia wielkość frakcji ziarnowej węgla aktywnego  $\phi$  [mm]. Parametrami zmiennymi wynikowymi, podobnie jak w przypadku węgla koagulacji były: odczyn pH [-], chemiczne zapotrzebowanie tlenu  $ChZT$  [mg  $O_2/L$ ], biochemiczne zapotrzebowanie tlenu  $BZT_5$  [mg  $O_2/L$ ], zawiesina ogólna  $Z$  [mg/L], substancje rozpuszczone  $S_R$  [mg/L], sucha pozostałość  $S_P$  [mg/L], ekstrakt eterowy  $E_E$  [mg/L] oraz ogólny węgiel organiczny  $OWO$  [mg/L]. W pierwszej serii badań parametrem niezależnym stałym była średnia wielkość frakcji ziarnowej węgla aktywnego  $\phi$  [mm] wynosząca 2,5 mm (wartość ta stanowiła jednocześnie centralny punkt aproksymacji). Pierwszy rozpatrywany parametr zmienny niezależny tj. wysokość złożeń  $H$  [m] zmieniano w przedziale od 0,00 do 2,00 m, ze stopniowaniem, co 0,5 m. W drugiej serii badań parametrem stałym niezależnym była wysokość złożeń  $H$  [m] wynosząca 2,0 m (wartość ta stanowiła jednocześnie centralny punkt aproksymacji).



**Rys. 4.** Diagram procentowej obniżki wartości podstawowych wskaźników chemicznych po koagulacji wodorotlenkiem wapnia i sorpcji w kolumnie o różnej wysokości i różnej średniej wielkości frakcji ziarnowej złoża węgla aktywnego, ścieków z przetwórstwa drewna Zakładu Polspan-Kronospan w Szczecinku [8]

**Fig. 4.** Diagram of percentage values reduction of basic chemical indexes after coagulation with calcium hydroxide and sorption in a column of different height and different grain fraction size of active carbon bed, of wastewater from wood processing in Polspan-Kronospan Plant in Szczecinek [8]

Drugi rozpatrywany parametr zmienny niezależny tj. frakcję ziarnową węgla aktywnego  $\phi$  [mm] zmieniając w przedziale od 2,5 do 14,0 mm. Następnie odzwierciedlono zaobserwowane zmiany parametrów zmiennych wynikowych równaniami matematycznymi analityczno-empirycznymi metodą punktu centralnego. Proces sorpcji prowadzony był z wykorzystaniem szklanej kolumny, o średnicy 12 cm wypełnionej w zależności od etapu prowadzonych badań – węglem aktywnym o różnym uziarnieniu i wysokości złoża. Pomiar badanych wskaźników zmiennych wynikowych wykonano po uzyskaniu eluatu w ilości 5,00 L. Każde doświadczenie wykonano na świeżym wsadzie węgla aktywnego. Dlatego też, wszystkie otrzymane wyniki, ich analizę i opis równaniami matematycznymi analityczno-empirycznymi należy odnieść do takich właśnie warunków. Zwraca się uwagę – tabela 2, iż ilość zawiesiny ogólnej w ścieku podanym do procesu sorpcji, a uprzednio poddanym procesowi koagulacji i sedimentacji grawitacyjnej – wynosi około 1276 mg/L – co nie jest wartością stosunkowo małą. Dla dobrze i w miarę długo pracującej kolumny sorpcyjnej, wartość ta powinna być wyraźnie mniejsza. Dlatego proces sorpcji stanowiącej węzeł układu technologicznego podczyszczania ścieków (rysunek 1) jest doprecyzowując filtrosorpcją i tak też nazwane zbudowane dla sprawdzenia rezultatów badań laboratoryjnych, wspomniane urządzenie w skali ułamkowo technicznej, tzn. filtrosorbent. Zwraca się uwagę, że w pierwszym węźle technologicznym (rysunek 1) podczas koagulacji i następnie sedimentacji grawitacyjnej uzyskano znaczne obniżenie ładunku zawiesiny w ściekach surowych z wartości około 23520 mg/L do wartości około 1276 mg/L – tabela 2, a to oznacza



spadek ponad 18 razy. Oczywiście, nawet przy wartości zawiesiny ogólnej około 1276 mg/L nadanej w ściekach do procesu filtrosorpcji należy liczyć się z tym, iż czas efektywnej sorpcji będzie krótszy a niżeli wówczas, gdyby ta wartość była wyraźnie niższa (np. około 300 mg/L). Zatem, wymiana sorbentu w tym układzie musi być częstsza. Gdyby przed kolumnę sorpcyjną wprowadzić piaszkowy filtr grawitacyjny (złożowy) to czas wydłużenia pracy kolumny sorpcyjnej będzie wyraźny i różny dla różnych wskaźników składu zanieczyszczeń. Przykładowo czas pracy kolumny sorpcyjnej najbardziej wydłuży się dla wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu – aż o około 2,7 razy (tu z wymiany sorbentu po 9 dniach na wymianę po około 27 dniach). Dla wskaźnika substancji rozpuszczonych tylko o około 1,3 razy (tu z wymiany sorbentu po 10 dniach na wymianę po około 13 dniach) [2]. Wprowadzenie dodatkowego węzła filtracji przed procesem sorpcji, spowoduje dodatkowe problemy natury technicznej (urządzenie periodycznego działania) i zwiększy nie tylko koszty inwestycyjne (które nie są tu znaczne) lecz zwiększy głównie koszty eksploatacyjne obiegu. Ilość ścieków poprodukcyjnych nie jest na tyle duża (rzędu 100 m<sup>3</sup>/d) aby Zakład Przetwórstwa Drewna Polspan-Kronospan obawiał się częstszej wymiany sorbentu w relacji zwiększenia kosztów eksploatacyjnych. Ważniejsza jest tu zasada – jak najmniej problemów technicznej obsługi układu technologicznego. Analiza wyników badań w przypadku rozpatrywanego węzła sorpcji wskazuje, że najlepszy efekt jakościowy uzyskano stosując węgiel aktywny ziarnisty o średniej wielkości frakcji ziarnowej wynoszącej 2,5 mm oraz wysokości złoża równej 2,00 m – tabela 1 oraz rysunek 4. Wartości normatywne otrzymano dla wszystkich wskaźników, za wyjątkiem całkowitego węgla organicznego, który osiągnął wartość 156 mg/L.

### 3.3. Sedymentacja odśrodkowa

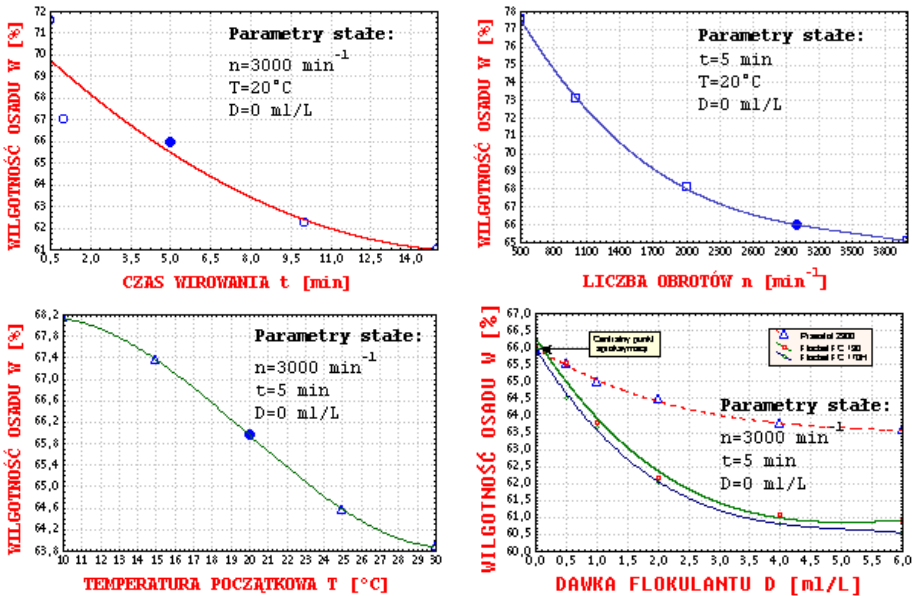
Zawiesina użyta do badań procesu odwirowania, o wartości zagęszczenia fazy stałej w ciekłej rzędu około 66,4 g/dm<sup>3</sup>, stanowi produkt zagęszczony ścieków przemysłowych o charakterystyce jak w tabeli 1 na którym, jak wspomniano, przeprowadzono proces sedymentacji grawitacyjnej wspomagany wodorotlenkiem wapniowym Ca(OH)<sub>2</sub> – rysunek 1, dawkowanym w ilości 2,0 g/L poprodukcyjnych ścieków przy temperaturze początkowej rzędu 20°C.

W badanym procesie odwirowania parametrami zmiennymi niezależnymi były: czas wirowania  $t$  [min], liczba obrotów wirówki sedymentacyjnej  $n$  [min<sup>-1</sup>], temperatura początkowa zawiesiny nadanej do procesu  $T$  [°C], dawka flokulanta typu Floccel FC 170 [ml/L].

**Tabela 3.** Wyniki badań wpływu zmian czasu wirowania  $t$  [min], liczby obrotów  $n$  [ $\text{min}^{-1}$ ], temperatury początkowej  $T$  [ $^{\circ}\text{C}$ ] oraz dawki flokulanta typu Floccel 170H D [ml/L] na zmianę wartości wilgotności osadu  $W$  [%] oraz zagęszczenia fazy stałej w ośdączu  $\beta$  [g/L] [8]

**Table 3.** Results of research on influence of whirling time changes  $t$  [min], rotation number  $n$  [ $\text{min}^{-1}$ ], initial temperature  $T$  [ $^{\circ}\text{C}$ ] and Floccel 170H flocculent dose  $D$  [ml/L] on change of humidity value of sediment  $W$  [%] and concentration of solid phase in eluate  $\beta$  [g/L] [8]

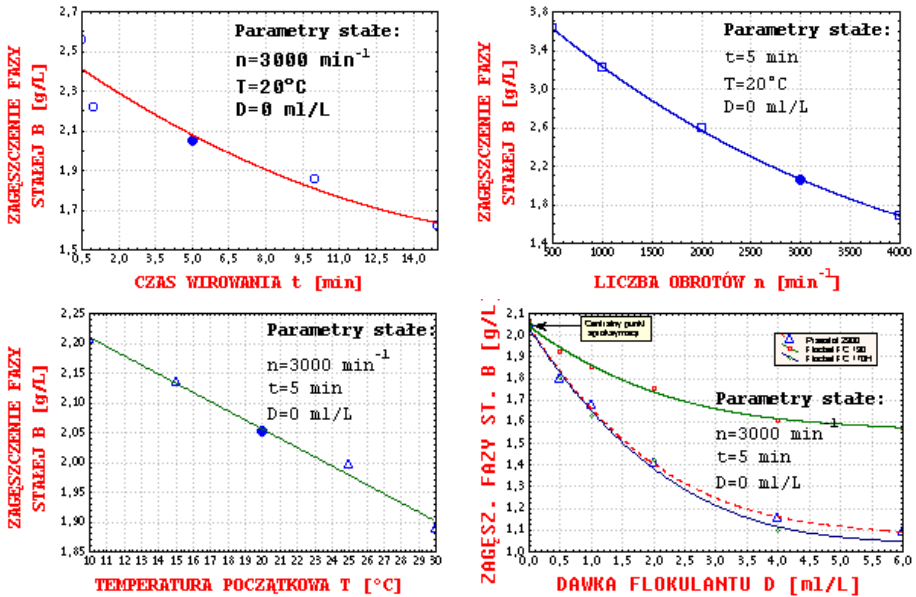
Zmienne niezależne	Wartość	Zmienne wynikowe	
		Wilgotność osadu	Zagęszczenie fazy stałej w ośdączu
		W [%]	$\beta$ [g/L]
<b>Czas wirowania</b> <b><math>t</math> [min]</b> ( $n = \text{const} = 3000 \text{ min}^{-1}$ , $T = \text{const} = 20^{\circ}\text{C}$ , $D = \text{const} = 0 \text{ ml/L}$ )	0,5	71,6	2,559
	1	67,0	2,217
	<b>5</b>	<b>66,0</b>	<b>2,052</b>
	10	62,2	1,856
	15	61,0	1,618
<b>Ilość obrotów</b> <b><math>n</math> [<math>\text{min}^{-1}</math>]</b> ( $t = \text{const} = 5 \text{ min}$ , $T = \text{const} = 20^{\circ}\text{C}$ , $D = \text{const} = 0 \text{ ml/L}$ )	500	77,6	3,634
	1000	73,1	3,214
	2000	68,1	2,587
	<b>3000</b>	<b>66,0</b>	<b>2,052</b>
	4000	65,1	1,687
<b>Temperatura początkowa</b> <b><math>T</math> [<math>^{\circ}\text{C}</math>]</b> ( $t = \text{const} = 5 \text{ min}$ , $n = \text{const} = 3000 \text{ min}^{-1}$ , $D = \text{const} = 0 \text{ ml/L}$ )	10	68,1	2,206
	15	67,3	2,134
	<b>20</b>	<b>66,0</b>	<b>2,052</b>
	25	64,6	1,997
	30	63,9	1,889
<b>Dawka flokulanta</b> <b><math>D</math> [ml/L]</b> ( $t = \text{const} = 5 \text{ min}$ , $n = \text{const} = 3000 \text{ min}^{-1}$ , $T = \text{const} = 20^{\circ}\text{C}$ )	<b>0,00</b>	<b>66,0</b>	<b>2,052</b>
	0,05	64,5	1,802
	1,00	63,7	1,625
	2,00	62,0	1,421
	4,00	60,8	1,102
	6,00	60,5	1,051



**Rys. 5.** Wykres zbiorczy wpływu czasu wirowania  $t$  [min], liczby obrotów  $n$  [ $\text{min}^{-1}$ ], temperatury początkowej  $T$  [ $^\circ\text{C}$ ] oraz dawki flokulantów typu Praestol 2900, Flocbel FC 190 oraz Flocbel 170H na zawartość wilgoci  $W$  [%] w osadzie [6,7,8]

**Fig. 5.** Summary diagram of influence of whirling time  $t$  [min], rotation number  $n$  [ $\text{min}^{-1}$ ], initial temperature  $T$  [ $^\circ\text{C}$ ] and Praestol 2900, Flocbel FC 190, Flocbel 170H flocculents dose on change of humidity value of sediment  $W$  [%] [6,7,8]

Zmiennymi wynikowymi były: zawartość wilgotności w osadzie  $W$  [%], oraz zagęszczenie fazy stałej w odcieku  $\beta$  [g/L]. Badania przeprowadzono w wirówce laboratoryjnej typu MPW-360 produkcji polskiej). W pierwszej serii badań parametrami niezależnymi stały były: ilość obrotów  $n = 3000 \text{ min}^{-1}$ , temperatura  $T = 20^\circ\text{C}$  oraz dawka flokulantu typu Flocbel 170H  $D = 0 \text{ ml/L}$  (wartości te stanowiły jednocześnie centralny punkt aproksymacji). Pierwszy rozpatrywany parametr zmienny niezależny tj. czas wirowania  $t$  [min] zmieniano w przedziale od 0,5 do 15,0 min. W drugiej serii badań parametrami niezależnymi stały były: czas wirowania  $t = 5,0 \text{ min}$ , temperatura  $T = 20^\circ\text{C}$  oraz dawka flokulantu typu Flocbel 170H  $D = 0 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ . Drugi rozpatrywany parametr zmienny niezależny tj. ilość obrotów  $n$  [ $\text{min}^{-1}$ ] zmieniano w przedziale od 500 do 4000  $\text{min}^{-1}$ . W trzeciej serii badań parametrami niezależnymi stały były: czas wirowania  $t = 5,0 \text{ min}$ , ilość obrotów  $n$  [ $\text{min}^{-1}$ ] oraz dawka flokulantu typu Flocbel 170H  $D = 0 \text{ ml/L}$ . Trzeci rozpatrywany parametr zmienny niezależny tj. temperaturę początkową ścieków nadanych do procesu  $T$  [ $^\circ\text{C}$ ] zmieniano w przedziale od 10 do  $30^\circ\text{C}$ .



Rys. 6. Wykresy zbiorcze wpływu czasu wirowania  $t$  [min], liczby obrotów  $n$  [ $\text{min}^{-1}$ ], temperatury procesu  $T$  [ $^\circ\text{C}$ ] oraz dawki flokulantów typu Praestol 2900, Flocbel FC 190 oraz Flocbel 170H na wartość zagęszczenia fazy stałej w odcieku  $\beta$  [ $\text{g}/\text{dm}^3$ ] [6, 7, 8]

Fig. 6. Summary charts of influence of whirling time  $t$  [min], rotation number  $n$  [ $\text{min}^{-1}$ ], process temperature  $T$  [ $^\circ\text{C}$ ] and Praestol 2900, Flocbel FC 190, Flocbel 170H flocculent dose on value of solid phase concentration in eluate  $\beta$  [ $\text{g}/\text{L}$ ] [6, 7, 8]

W czwartej serii badań parametrami niezależnymi stałymi były: czas wirowania  $t = 5,0$  min, ilość obrotów  $n$  [ $\text{min}^{-1}$ ] oraz temperatura  $T = 20^\circ\text{C}$  (wartości te stanowiły jednocześnie centralny punkt aproksymacji). Czwarty rozpatrywany parametr zmienny niezależny tj. dawkę flokulantu typu Flocbel 170H  $D$  [ml/L], zmieniano w przedziale od 0,00 do 6,00 ml/L.

Dobór anionowego flokulantu przygotowanego na bazie poliakryloamidu typu Flocbel 170H wynikał z przeprowadzonych wcześniej badań, w których wykorzystano Flocbel FC 190 [6] oraz Praestol 2900 [7] oraz informacji producenta odnośnie stosowności ww. flokulantów. Flokulant Flocbel 170H przeznaczony jest do odwadniania zawiesin z przemysłu papierniczego oraz do odwadniania ścieków poddanych wapnowaniu. Flokulant przygotowany jest w postaci roztworu o stężeniu 0,1%. Całkowity czas mieszania mieszadłem łopatkowym flokulantu z wodą wynosił 60 minut, przy zachowaniu około 70 obrotów na minutę. Analiza wyników badań wskazuje, że wartości optymalne pod względem jakości rozpatrywanych zmiennych wynikowych (wilgotność

W = 66% oraz zagęszczenie fazy stałej w odcieku  $\beta = 2,1$  mg/L), otrzymano dla wartości parametrów zmiennych niezależnych charakteryzujących centralny punkt aproksymacji (czas wirowania  $t = 5$  min, ilość obrotów  $n = 2000$  min<sup>-1</sup>, temperatura początkowa  $T = 20^\circ\text{C}$  oraz dawki flokulanta typu Floccel 170H  $D = 0$  ml/L).

### 3.4. Filtracja ciśnieniowa

Do procesu filtracji ciśnieniowej nadawany był osad pokoagulacyjny o parametrach identycznych jak w przypadku procesu sedymentacji grawitacyjnej – tabela 1.

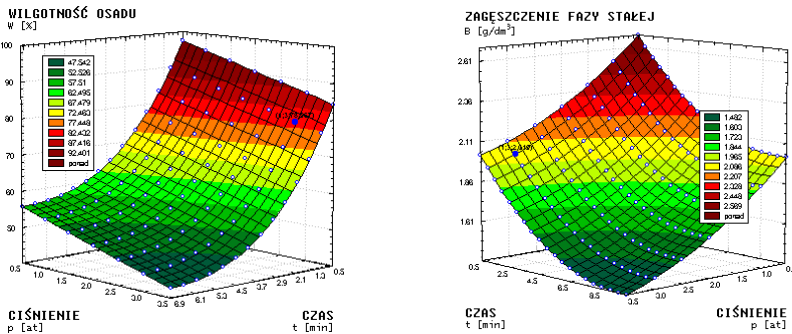
**Tabela 4.** Wyniki badań wpływu zmian czasu filtracji  $t$  [min] oraz ciśnienia filtracji  $p$  [at] na zmianę wartości wilgotności osadu  $W$  [%] oraz zagęszczenia fazy stałej w odsączu  $\beta$  [g/L] [8]

**Table 4.** Results of research on influence of filtration time  $t$  [min] changes and filtration pressure  $p$  [at] on change of sediment humidity value  $W$  [%] and solid phase concentration in eluate  $\beta$  [g/L] [8]

Zmienne niezależne	Wartość	Zmienne wynikowe	
		Wilgotność osadu	Zagęszczenie fazy stałej w odsączu
		W [%]	$\beta$ [g/L]
Czas filtracji $t$ [min] ( $p = \text{const} = 3$ at)	0,5	87,0	2,331
	<b>1,0</b>	<b>78,8</b>	<b>2,049</b>
	2,0	68,6	1,904
	3,0	57,0	1,884
	5,0	48,3	1,785
	10,0	46,8	1,537
Ciśnienie filtracji $p$ [at] ( $t = \text{const} = 1$ min)	0,5	90,2	2,621
	1,0	87,5	2,461
	1,5	85,1	2,323
	2,0	84,2	2,204
	2,5	80,5	2,089
	<b>3,0</b>	<b>78,8</b>	<b>2,049</b>
	3,5	77,1	1,951

Parametrami zmiennymi niezależnymi w badanym procesie filtracji ciśnieniowej były: czas filtracji  $t$  [min] oraz ciśnienie filtracji  $p$  [at]. Parametrami zmiennymi zależnymi tzw. wynikowymi były: wilgotność  $W$  [%] oraz zagęsz-

czenie fazy stałej  $\beta$  [g/L]. Parametr zmienny niezależny tj. temperaturę ścieków nadanych do procesu pominięto, ponieważ wpływ temperatury w procesie sedymentacji odśrodkowej w badanym przedziale zmian od 10°C do 30°C był stosunkowo niewielki, odnotowano obniżkę wskaźnika wilgotności osadu około 3,2% oraz wskaźnika zagęszczenia fazy stałej w odcieku około 7,0%. W pierwszej serii badań parametrem stałym niezależnym było ciśnienie filtracji  $p = 3$  at. Pierwszy rozpatrywany parametr zmienny niezależny tj. czas filtracji  $t$  [min] zmieniano w przedziale od 0,5 do 10,0 min. Na podstawie badań sporządzono tabelę 4. Wilgotność osadu, podczas zmiany wartości pierwszej zmiennej niezależnej tj. czasu filtracji, uległa obniżeniu, co jest oczywiste, z 87% do około 47%. Zagęszczenie fazy stałej w odsączu, przy zachowaniu powyższych warunków eksperymentu, obniżyło swą wartość z około 2,3 g/L do około 1,5 g/L. W wyniku zmiany wartości drugiej zmiennej niezależnej tj. ciśnienia filtracji, wilgotność osadu uległa obniżeniu z około 90% do około 77%, natomiast zagęszczenie fazy stałej w odsączu z około 2,6 g/L do około 2,0 g/L – tabela 4 oraz wykres 7.



Rys. 7. Wykres przestrzenny wpływu zmian wartości ciśnienia  $p$  [at] i czasu filtracji  $t$  [min] na wartość wskaźnika wilgotności osadu  $W$  [%] zagęszczenia fazy stałej w odsączu  $\beta$  [g/L] [8]

Fig. 7. 3-D chart of influence of pressure  $p$  [at] value changes and filtration time  $t$  [min] on value of sediment humidity index  $W$  [%] and solid phase concentration in eluate  $\beta$  [g/L] [8]

#### 4. Kompendium matematyczne

Badanie związków pomiędzy wieloma zmiennymi niezależnymi a zmienną zależną dokonano stosując aproksymacyjną metodę punktu centralnego [1]. Wcześniej, w roku 1975 metodę opracował i zastosował w swej pracy habilitacyjnej T. Piecuch. Następnie A. M. Anielak rozwinęła tę metodę do aproksymacji wobec prostej. Ogólny problem obliczeniowy, jaki należy rozwiązać w takiej analizie, polega na dopasowaniu krzywej będącej wielomianem  $n$ -tego stopnia do zbioru punktów otrzymanych podczas analitycznych badań laboratoryjnych. Zależności funkcyjne pomiędzy rozpatrywanymi zmiennymi określone są wstępnie poprzez aproksymację metodą najmniejszych kwadratów, polegającą na takim doborze równania będącego najczęściej wielomianem, że suma kwadratów odległości punktów na wykresie rozrzutu od krzywej aproksymacyjnej będzie minimalna. Po zakończonej pełnej serii badań otrzymujemy pewną abstrakcyjną przestrzeń matematyczną pęku krzywych [1]:

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

gdzie:

- $y_n$  – wielomian na  $n$ -tym stopniu aproksymacji,
- $c_n$  – wartość stałej na  $n$ -tym stopniu aproksymacji,
- $x_1, x_2, x_n$  - wielkości wejściowe niezależne (czynniki).

Charakterystyczną cechą tej metody jest to, że wszystkie krzywe przebiegają zawsze przez jeden wspólny centralny punkt. Oczywiście poszczególne krzywe mają swój początek i koniec ograniczony przedziałami zmian (od ÷ do) w których poszczególne zmienne niezależne  $x_1, x_2, \dots, x_n$  były zadawane. Można zatem przyjąć, że te poszczególne przebiegi tworzą między sobą pewną przestrzeń w której otrzymane w konsekwencji takiej aproksymacji równania są często wystarczająco dokładne [1]. W metodzie aproksymacji wobec centralnego punktu, przyjęto upraszczające założenie, zakładające, że badane parametry zmienne niezależne  $x_1, x_2, x_3$  oraz  $x_n$  nie posiadają między sobą interakcji, bądź też ewentualne interakcje ich między sobą są tak dalece mało istotne w stosunku do efektu zmian na wynik procesu pojedynczego czynnika  $x_i$  – iż nie popełniając dużego błędu można te ewentualne interakcje pominąć.

Koagulacja wodorotlenkiem wapnia – *coagulation with calcium hydroxide*

- Odczyn – *reaction*

$$\text{pH}_{\text{DT}}(D, T) = 5,438D - 1,257D^2 + 0,098D^3 + 0,551T - 0,01T^2 - 1,714$$

- Chemiczne zapotrzebowanie tlenu – *COD*

$$\text{ChZT}_{\text{DT}}(D, T) = -7796,57D + 514,577D^2 + 519,666D^3 - 86,41D^4 - 150,349T + 2,446T^2 + 14392,66$$

- Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu – *BOD*

$$\text{BZT}_{5\text{DT}}(D, T) = -4316,23D + 1361,717D^2 - 139,731D^3 - 17,549T + 0,246T^2 + 5140,24$$

- Zawiesina ogólna – *total suspension*

$$\text{Z}_{\text{DT}}(D, T) = -39309,74D + 25901,9D^2 - 8126,7D^3 + 1199,97D^4 - 66,021 \cdot D^5 - 282,383T + 3,949T^2 + 28226,10$$

- Substancje rozpuszczone – *dissolved substances*

$$\text{S}_{\text{RDT}}(D, T) = -42,306D + 9,791D^2 - 0,902D^3 - 7,2T + 2976,66$$

- Sucha pozostałość – *dry residue*

$$\text{S}_{\text{PDT}}(D, T) = -10163,37D - 9894,664D^2 + 8040,993D^3 - 1994,36D^4 + 167,508D^5 - 290,954T + 3,983T^2 + 30378,56$$

- Ekstrakt eterowy – *ether extract*

$$\text{E}_{\text{EOT}}(D, T) = -78,535D + 16,228D^2 - 1,104D^3 - 20,126T + 0,337T^2 + 688,39$$

- Ogólny węgiel organiczny – *TOC*

$$\text{OWO}_{\text{DT}}(D, T) = -11949,17D + 3383,665D^2 - 308,215D^3 - 77,486T + 1,257T^2 + 15275,40$$

- **D** - dawka koagulantu [g/L] – (zakres zmian: 0÷4 g/L),  
*coagulant dose [g/L] – (range: 0÷4 g/L),*

- **T** - temperatura początkowa ścieków nadanych do procesu [°C] – (zakres zmian: 10÷30°C).

*initial temperature of sewage before process [°C] – (range: 10÷30°C).*



## Sorpcja

- Odczyn – *reaction*

$$\text{pH}(H, \phi) = -0,906H - 1,497H^2 + 0,56H^3 + 0,259\phi - 0,009\phi^2 + 11,711$$

- Chemiczne zapotrzebowanie tlenu – *COD*

$$\text{ChZT}(H, \phi) = -4980,5H + 6045,5H^2 - 3154H^3 + 594H^4 + 20,248\phi - 0,769\phi^2 + 1558,185$$

- Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu – *BOD*

$$\text{BZT}_5(H, \phi) = -929,095H + 553,714H^2 - 113,333H^3 + 16,642\phi - 0,613\phi^2 + 542,226$$

- Zawiesina ogólna – *total suspension*

$$\text{Z}(H, \phi) = -1921,57H + 1106,285H^2 - 228H^3 + 4,935\phi + 1262,319$$

- Substancje rozpuszczone – *dissolved substances*

$$\text{S}_{R,H,\phi}(H, \phi) = -1792H + 440H^2 - 7,446\phi + 7,935\phi^2 + 2793,022$$

- Sucha pozostałość – *dry residue*

$$\text{S}_{P,H,\phi}(H, \phi) = -4969,476H + 2934,57H^2 - 602,667H^3 - 4,37\phi + 8,043\phi^2 + 4016,657$$

- Ekstrakt eterowy – *ether extract*

$$\text{E}_E(H, \phi) = -325,571H + 84,286H^2 + 14,078\phi - 0,379\phi^2 + 301,172$$

- Ogólny węgiel organiczny – *TOC*

$$\text{OWO}(H, \phi) = -2314,57H + 1534,285H^2 - 344H^3 + 63,741\phi - 1,818\phi^2 + 1252,011$$

gdzie:

$H$  - wysokość złoża sorpcyjnego [m] – (zakres zmian: 0÷2 m),  
*height of sorption bed [m] – (range: 0÷2 m),*

$\phi$  - średnia wielkość frakcji ziarnowej [mm] – (zakres zmian: 2,5÷14 mm).  
*average grain fraction size [mm] – (range: 2,5÷14 mm).*

## Sedymentacja odśrodkowa

- Wilgotność osadu – *humidity of sediment*

$$W(t, n, T, D) = 0,0348t^2 - 1,134t - 3,377 \cdot 10^{-10} n^3 + \\ + 3,586 \cdot 10^{-6} n^2 - 0,0014n + 8,874 \cdot 10^{-4} T^3 - 0,052T^2 + \\ + 0,731T - 0,034D^3 + 0,535D^2 - 2,873D + 88,791$$

- Zagęszczenie fazy stałej w odsączu – *concentration of solid phase in eluate*

$$\beta(t, n, T, D) = 0,002t^2 - 0,084t - 3,852 \cdot 10^{-12} n^3 + 9,974 \cdot 10^{-8} n^2 - \\ - 9,333 \cdot 10^{-4} n - 0,015T - 0,002D^3 + 0,034D^2 - 0,212D + 4,707$$

gdzie:

**t** – czas wirowania [min] – (zakres zmian: 0,5÷15 min),

*whirling time [min] – (range: 0,5÷15 min),*

**n** – ilość obrotów [ $\text{min}^{-1}$ ] – (zakres zmian: 500÷4000  $\text{min}^{-1}$ ),

*rotation number [ $\text{min}^{-1}$ ] – (range: 500÷4000  $\text{min}^{-1}$ ),*

**T** – temperatura początkowa [ $^{\circ}\text{C}$ ] – (zakres zmian: 10÷30 $^{\circ}\text{C}$ ),

*initial temperature [ $^{\circ}\text{C}$ ] – (range: 10÷30 $^{\circ}\text{C}$ ),*

**D** – dawka flokulanta typu Floccel 170H [ml/L] – (zakres zmian: 0÷6 ml/L).

*flocculent Floccel 170H dose [ml/L] – (range: 0÷6 ml/L).*

## Filtracja ciśnieniowa

- Wilgotność osadu – *humidity of sediment*

$$W(t, p) = -0,079t^3 + 2,099t^2 - 17,991t - 4,375p + 108,053$$

- Zagęszczenie fazy stałej w odsączu – *concentration of solid phase in eluate*

$$\beta(t, p) = -0,154t + 0,008t^2 - 0,373p + 0,038p^2 + 2,942$$

gdzie:

**t** – czas filtracji [min] – (zakres zmian: 0,5÷10 min),

*filtration time [min] – (range: 0,5÷10 min),*

**p** – ciśnienie filtracji [at] – (zakres zmian: 0,5÷3,5 at).

*filtration pressure [at] – (range: 0,5÷3,5 at).*

## 5. Wnioski

1. W przypadku braku powierzchni, na której można byłoby zainstalować urządzenia wykorzystujące biologiczne metody oczyszczania ścieków, jak również w związku z okresowym cyklem pracy fabryki przetwórstwa drewna Polspan-Kronospan w Szczecinku istnieje skuteczna możliwość oczyszczenia ścieków poprodukcyjnych pochodzących z Wydziału Myjki Zrębków w procesach fi-

zyczno-chemicznych i mechanicznych rozdziału fazy stałej od ciekłej według zaproponowanego układu technologicznego – rysunek 1.

2. Pracę układu technologicznego oczyszczania ścieków poprodukcyjnych – rysunek 1, można opisać prostymi do rozwiązania równaniami analityczno-empirycznymi – które mogą znaleźć zastosowanie w projektowaniu podobnych układów technologicznych pracujących na tego samego rodzaju ściekach.
3. Oddzielnych badań wymaga proces termicznej likwidacji i utylizacji odzyskanych osadów – który jest ujęty jako węzeł technologiczny w układzie przedstawionym na rysunku 1.

## Literatura

1. **Anielak A. M., Piecuch T.:** *Analityczno-empiryczne kryterium filtracji ciśnieniowej i odśrodkowej zawiesiny poflotacyjnych odpadów cynku i ołowiu*, Zeszyty Naukowe Archiwum Ochrony Środowiska PAN nr 3 i 4, 1985
2. **Bartkiewicz B., Piecuch T., Piekarski J.:** *Praktyczne aspekty wydłużenia czasu pracy kolumny sorpcyjnej bez wspomagania oraz z wspomaganiem z poprzedzającym złożem filtracyjnym*, Rocznik Ochrony Środowiska, Tom 2, 2000,
3. **Dziubek M. A.:** *Oczyszczanie wody i ścieków w środowisku alkalicznym*, Ochrona Środowiska, PZiTS, Wrocław, 1984
4. **Malej J.:** *Usuwanie zawiesin ziarnistych i trudno opadających ze ścieków przemysłu drzewnego*, III Ogólnopolska Konferencja Naukowa nt.: „Kompleksowe i Szczegółowe Problemy Inżynierii Środowiska”, Organizator Politechnika Koszalińska, Koszalin, 1997
5. **Piecuch T., Piekarski J.:** *Metodyka określania zanieczyszczeń w odciekach ze składowisk wiórów i pyłów drzewnych*, Ogólnopolskie Sympozjum na temat: „Metody badań powietrza, wody i gleby wokół składowisk odpadów”, Instytut Fizyki Jądrowej, AGH Kraków oraz Komisja Analizy Odpadów Komitetu Chemii Analitycznej PAN, Kraków, 1996
6. **Piecuch T., Piekarski J.:** *Badania procesu sedimentacji rotacyjnej zawiesiny ścieków przemysłowych zakładu POLSPAN-KRONOSPAN przy zastosowaniu flokulanta typu Flocbel FC 190*, X Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna z cyklu “Problemy gospodarki wodno-ściekowej w regionach rolniczo-przemysłowych”, Organizator Politechnika Białostocka, Augustów, 1999
7. **Piecuch T., Piekarski J.:** *Badania procesu odwirowania zawiesiny poprodukcyjnej zakładu przetwórstwa drewna POLSPAN-KRONOSPAN*, IV Ogólnopolska Konferencja Naukowa na temat: “Kompleksowe i Szczegółowe Problemy Inżynierii Środowiska”, Koszalin-Ustronie Morskie 28+30 maj 1999
8. **Piekarski J.:** *Opracowanie technologii oczyszczania ścieków przemysłowych pochodzących z produkcji płyt wiórowych*, Praca doktorska, **Promotor: prof. dr hab. inż. Tadeusz Piecuch**, Politechnika Warszawska, 17.10.2000

## **Working out Pre-treatment Technology of Industrial Wastewater Coming From Production of Chipboards**

### **Abstract**

Physico-chemical method of wastewater coming from wood processing Plant Polspan-Kronospan in Szczecinek pre-treatment is presented in this paper. General block diagram of the pre-treatment technology is presented in Figure 1.

In the first technological node coagulation process is used. Three of the most common reagents were used here. They are: calcium hydroxide, aluminium sulphate and iron chloride. Research was carried out on influence of dosing individual presented reagents as well as simultaneous dosing of reagents. In the variational factor the analysis system of completely randomized blocks was used.

In the second technological node, in which sorption process was carried out, granular active carbon was used. Eluate from the sorption process, meeting in most cases conditions of agreement as well as standards, was discharged to the municipal sewage system.

However, sediments from the coagulation process were directed to the next technological node – centrifugal sedimentation or alternatively pressure filtration.

Dewatered sediment is directed to the pyrolysis process and, in order to close the wastewater circulation in the technological system, effluent from centrifugal sedimentation as well as filtrate from pressure filtration were recycled to the raw wastewater tank.

For the whole presented technological system final analytical-empirical approximations equations were formulated using method of central point. Statistical research on verification of gained mathematical analytical-empirical equations under conditions of partly technical scale was also carried out.

Final conclusions are:

1. There is an effective possibility of wastewater from Chip Washing Division treatment in physico-chemical and mechanical processes according to proposed technological system – Figure 1.
2. The work of technological system of wastewater treatment – Figure 1, may be described using, simple to solve, analytical and empirical equations, which may be applied in designing similar technological systems treating the same kind of wastewater.
3. Process of thermal liquidation and utilisation of sediments requires separate research.

## Zalety i wady metody ozonowania w fazie gazowej\*

*Jerzy Waluś, Piotr Tatoj, Teresa Kaczyńska*  
*OBR "BAROWENT", Katowice*

*Michał Palica*  
*OBR "BAROWENT", Katowice*  
*Katedra Inżynierii Chemicznej*  
*i Procesowej Politechniki Śląskiej, Gliwice*

*Klaudia Chmiel*  
*Katedra Inżynierii Chemicznej*  
*i Procesowej Politechniki Śląskiej, Gliwice*

*Recenzent: Andrzej K. Biń*  
*Politechnika Warszawska*

### 1. Wstęp

Obecność odorantów w gazach odlotowych w szeregu technologii wiąże się z ich uciążliwością zapachową w otoczeniu. Dlatego podejmowane są badania różnych metod unieszkodliwiania zapachowego takich zanieczyszczeń. Na V Międzynarodowym Sympozjum „Zintegrowane systemy zapobiegania emisji zanieczyszczeń” (Międzyzdroje, kwiecień 1997) J. Kośmider przedstawiła koncepcję krajowej strategii ograniczenia odorowej uciążliwości powietrza oraz procedur licencyjnych i kontrolno – pomiarowych [1,2]. Jak dotąd w Polsce dopuszczalne stężenia większości odorantów nie zostały określone przepisami, choć lista związków emitowanych do powietrza atmosferycznego, a podlegających kontroli sukcesywnie się wydłuża. Wśród licznych metod oczyszczania gazów odlotowych zawierających tzw. odoranty, najbardziej w ostatnich latach rozwinęły się metody biologiczne, zwłaszcza biofiltracja, charakteryzująca się niskimi kosztami jednostkowymi [3,4], która jednak nie jest uniwersalna. Stosuje się ją wówczas, gdy gazy odlotowe zawierają określony związek, natomiast

---

\* *Fragment projektu badawczego KBN 6 PO4G 080 14*

w wypadku mieszanin różnych związków niekiedy zawodzi. Dlatego alternatywą do biofiltracji może być wówczas ozonowanie w fazie gazowej. I. Pollo [5] stwierdza m.in., że ozon daje początek rozpadowi związków makromolekularnych na monomolekularne, utlenia związki organiczne i nieorganiczne (w tym cyjanki, siarczki, azotyny) i ma działanie bakteriobójcze. Ze względu na bardzo dobre własności utleniające stosuje się go do redukcji trujących i trudno utleniających się związków, np. pestycydów, związków chloro- i fosforoorganicznych, fenoli, amin, pochodnych ropy naftowej, usuwania par rtęci z powietrza, czy też w procesach dezodoryzacji. Używając jednak ozonu w procesach dezodoryzacyjnych należy sobie zdawać sprawę, że jest on czynnikiem toksycznym już przy niewielkich wyczuwalnych stężeniach. Poza bezpośrednim oddziaływaniem na systemy redoksove i utlenianiem aminokwasów ozon powoduje uwalnianie z tkanek adrenaliny i jej pochodnych, a także histaminy, a skutki działania ozonu na organizmy żywe są porównywalne do skutków działania jonizującego. Wg [5] próg wyczuwalności ozonu zawiera się w granicach  $4 \cdot 10^4 \pm 0,98$  mg/m<sup>3</sup>, przy czym już dla koncentracji 0,4 mg/m<sup>3</sup> obserwuje się u ludzi trudności koncentracji i bezsenność. Stąd wynika zasadnicze ograniczenie ozonowania w fazie gazowej, związane z usunięciem nieprzereagowanego ozonu z gazów po ich oczyszczeniu.

## **2. Cel i zakres badań**

Celem badań było określenie skuteczności ozonowania w funkcji stężenia ozonu, stężenia wybranych odorantów i czasu kontaktu. Przy wyborze odorantów kierowano się następującymi przesłankami:

- w praktyce przemysłowej odoranty winny być spotykane przy stężeniach stanowiących o ich uciążliwości zapachowej
- winny reprezentować związki różnego rodzaju
- ich oznaczenie nie powinno nastęrczać trudności
- praca układu wytwarzającego i dozującego winna być stabilna, zaś ciśnienie cząstkowe par odorantów ma odpowiadać ciśnieniu wystarczającemu do użyskania założonego stężenia odorantu.

W pierwszym etapie badań dla każdego z wytypowanych odorantów prowadzono badania wstępne, których celem było znalezienie obszaru niepełnej skuteczności procesu – najbardziej interesującego pod względem poznawczym.

Po przeanalizowaniu licznych związków do badań właściwych wytypowano trzy olejki aromatyczne (lawendowy, różany, goździkowy), które przy wyższych stężeniach mogą być zapachowo uciążliwe, trietyloaminę, dwa alkohole (etylowy i izo-amyłowy), toluen i octan etylu. Ponadto przeprowadzono wryrywkowe testy ozonowania butanolu, styrenu i amoniaku. Zakres stężeń

odorantów określano dla każdego odorantu indywidualnie i wynosił on od kilku do kilkudziesięciu  $\text{mg}/\text{m}^3$ , czas kontaktu mieścił się w granicach od kilkunastu do kilkudziesięciu sekund.

Należy podkreślić, że badania miały na celu wyznaczenie skuteczności procesu ozonowania przy różnych parametrach eksploatacyjnych instalacji w skali laboratoryjnej, a nie wyjaśnić mechanizm czy opisać kinetykę procesu.

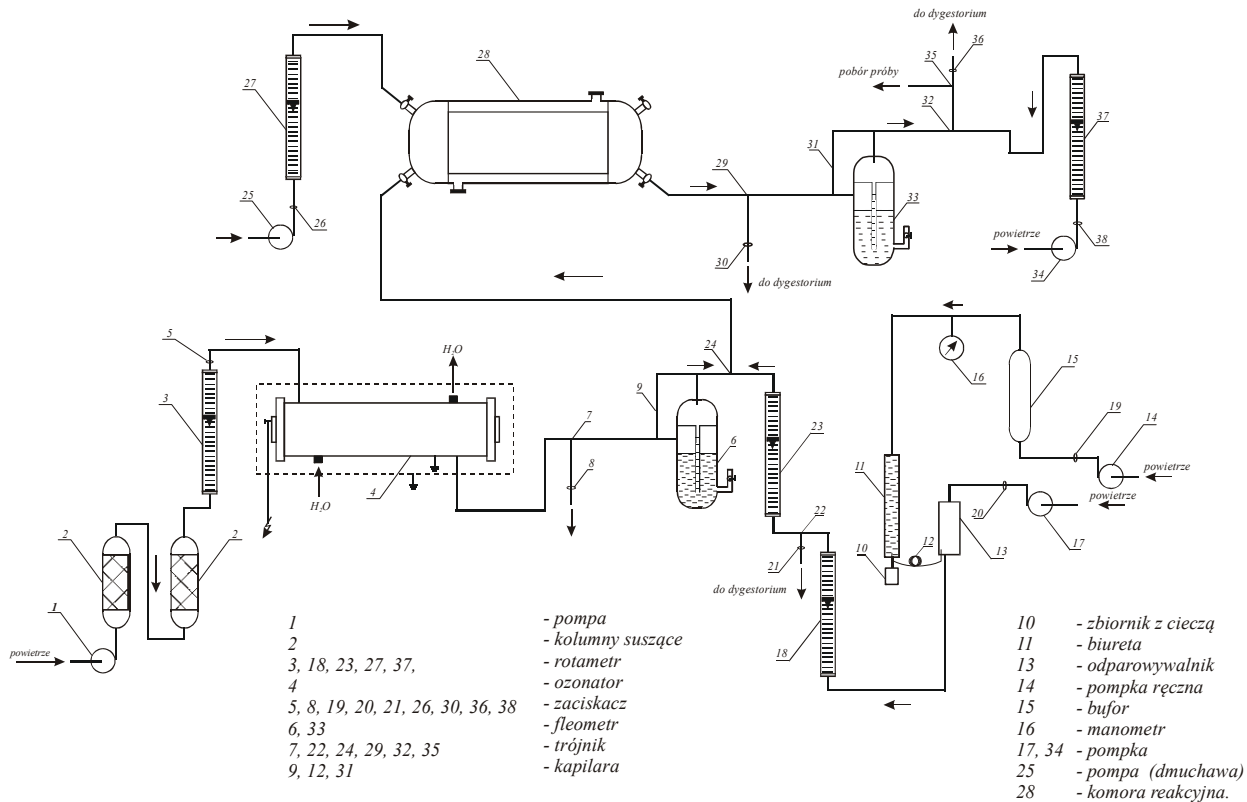
Jest to istotne uproszczenie tego złożonego chemicznie problemu. Szybkość reakcji pośrednich z ozonem z udziałem mechanizmów wolnorodnikowych jest znacznie większa niż dla reakcji bezpośrednich. Doniesienia publikacyjne dotyczące ozonowania w fazie gazowej są nieliczne i fragmentaryczne. Jednym z nich jest praca Kuo i wsp. [6], wyjaśniająca mechanizm ozonowania benzenu w warunkach otoczenia. Reakcji bezpośredniej ozonu z benzenem towarzyszy samorozpad ozonu, około 10-krotnie wolniejszy od reakcji bezpośredniej. Ponadto całkowite jego utlenienie do substancji prostych ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) wymaga odpowiedniego nadmiaru ozonu w stosunku do zapotrzebowania stechiometrycznego. Kuo i wsp. [6] podali na bazie swoich doświadczeń warunki zapewniające prawie pełne przereagowanie benzenu w reaktorze przepływowym. Dla stężenia benzenu 100 ppm, stężenia ozonu  $33,16 \text{ g}/\text{m}^3$ , strumienia gazów  $11,82 \text{ m}^3/\text{h}$  i średnicy wewnętrznej reaktora  $0,101 \text{ m}$  długość reaktora powinna wynosić około 5 m. Odpowiada to czasowi przebywania około 12 s. Dla innych odorantów, mniej podatnych na ozonowanie można oczekiwać znacząco większych długości takiego reaktora (większych czasów kontaktu). Na podstawie powyższych danych można wyrobić sobie pogląd, jakie powinny być gabaryty reaktora przepływowego do dezodoryzacji ozonem gazów odlotowych z instalacji przemysłowych. Dlatego proces ozonowania odorantów prowadzi się zwykle w fazie ciekłej, kiedy efektywność procesu jest większa.

### **3. Instalacja doświadczalna i metodyka badań**

Doświadczenia ozonowania odorantów prowadzono na dwu odrębnych instalacjach i przy użyciu dwu odrębnych metod.

Schemat pierwszej instalacji laboratoryjnej do ozonowania olejków aromatycznych przedstawiono na rys. 1.

W trakcie badań prowadzonych na tej instalacji oznaczeń olejków dokonywano metodą olfaktometryczną. Instalacja składa się z bloku ozonatora, układu dozowania par olejków, reaktora i układu poboru prób po ozonowaniu. W bloku ozonatora, który składa się z pompki powietrza 1, kolumn osuszających 2, rotametri 3 i właściwego ozonatora 4, wytwarzano ozon, którego odpowiednią ilość, mierzoną w fleometrze 6, kierowano do reaktora 28. Nadmiar strumienia powietrza z ozonem, poprzez zaciskacz 8 kierowano do układu jego destrukcji.



**Rys. 1.** Schemat instalacji doświadczalnej, w której do oznaczeń odorantów wykorzystano metodę olfaktometryczną  
**Fig. 1.** Diagram of experimental installation, where olfactometric method was used for odorants determination



Strumień powietrza o żądanej koncentracji par olejku był wytworzony w układzie dozowania par olejku. Ciekły olejek ze zbiornika 10 był wprowadzany do mikrobiurety 11, skąd poprzez kapilarę 12 był wprowadzany do odparownika 13. Odparownik był wyposażony w układ regulacji temperatury. Ilość dozowanego ciekłego olejku do odparownika była zmieniana poprzez zmianę ciśnienia powietrza oddziałyującego na słup cieczy olejku w mikrobiurecie 11. Zmian tych dokonywano poprzez zmianę ciśnienia w zbiorniku powietrza 15, przy pomocy ręcznej pompki powietrza 14.

Do odparownika 13 kierowany był również strumień powietrza za pomocą pompki 17. Wielkość strumienia po wymieszaniu z parami olejku była mierzona w rotametrze 18. Żądaną wielkość strumienia powietrza z parami olejku i kierowaną do reaktora 28, mierzono rotametrem 23. Nadmiarowy strumień był kierowany do dygestorium. Strumienie powietrza z ozonem i parami olejku były mieszane w trójniku 24 usytuowanym przed reaktorem 28. Do reaktora 28, przy pomocy pompki 25, poprzez rotametr 27 był wprowadzany główny strumień powietrza, który mieszał się ze strumieniami powietrza zawierającym ozon i pary olejku. Zmianami wielkości głównego strumienia powietrza oraz zmianami wielkości strumieni powietrza zawierającym ozon i pary olejku regulowano zmiany koncentracji olejku i ozonu w reaktorze 28 oraz czasy kontaktu.

Po przejściu mieszaniny reakcyjnej przez reaktor 28 część strumienia gazów, której wielkość była mierzona fleometrem 33, kierowano do układu poboru prób po ozonowaniu.

Nadmiarowy strumień mieszaniny poreakcyjnej podawano do dygestorium.

Strumień mieszaniny poreakcyjnej kierowany do układu poboru prób, był rozcieńczony strumieniem powietrza z pompki 34 i mierzonym rotametrem 37. Układ ten pozwalał poprzez regulację wielkości strumieni gazów poreakcyjnych i czystego powietrza na uzyskanie próbki do pomiarów olfaktometrycznych o ściśle określonej krotności rozcieńczeń gazów poreakcyjnych.

Znając wielkości strumieni powietrza z ozonem i parami olejku oraz wielkość głównego strumienia powietrza kierowanego do reaktora 28, można było jednoznacznie określić wielkość strumienia powietrza wpływającego do reaktora 28 oraz koncentrację reagentów przed reakcją. Dysponując ponadto rozcieńczeniami olejków po reakcji do progu wyczuwalności można określić skuteczność ozonowania danego olejku dla zadanych parametrów procesu. Jak wspomniano, w wypadku olejków aromatycznych (lawendowego, różanego i goździkowego) oznaczeń po ozonowaniu dokonywano metodą olfaktometryczną [7÷9]. W tym celu określano krotność rozcieńczeń strumienia zawierającego dany odorant w zakresie stężeń stosowanych w badaniach do momentu, gdy na pytanie „CZY CZUJESZ ZAPACH?” uzyskano negatywną odpowiedź 5 uczestników doświadczenia, stanowiących minimalną wg [10] grupę zapewniającą obiektywną ocenę wrażenia zapachowego. Dla określonego czasu kontaktu oraz koncentracji olejku i ozonu pobierano próbki gazu różniące się rozcieńczeniem, aż do uzyskania zaniku zapachu, a następnie powtarzano procedurę dla

kolejnego czasu kontaktu. Przyjęto, aby jeden punkt pomiarowy składał się z co najmniej 4 oznaczeń. Ponadto w odrębnych badaniach prowadzonych tylko dla powietrza zmieszanego z olejkim wyznaczano próg wyczuwalności i zaniku zapachu.

Skuteczność procesu  $\eta$  wyznaczano jako [11]:

$$\eta = \frac{R_1 - R_2}{R_1} \quad (1)$$

gdzie

$R_1$  – krotność rozcieńczenia próbki przed reaktorem do zaniku zapachu

$R_2$  – krotność rozcieńczenia próbki za reaktorem do zaniku zapachu

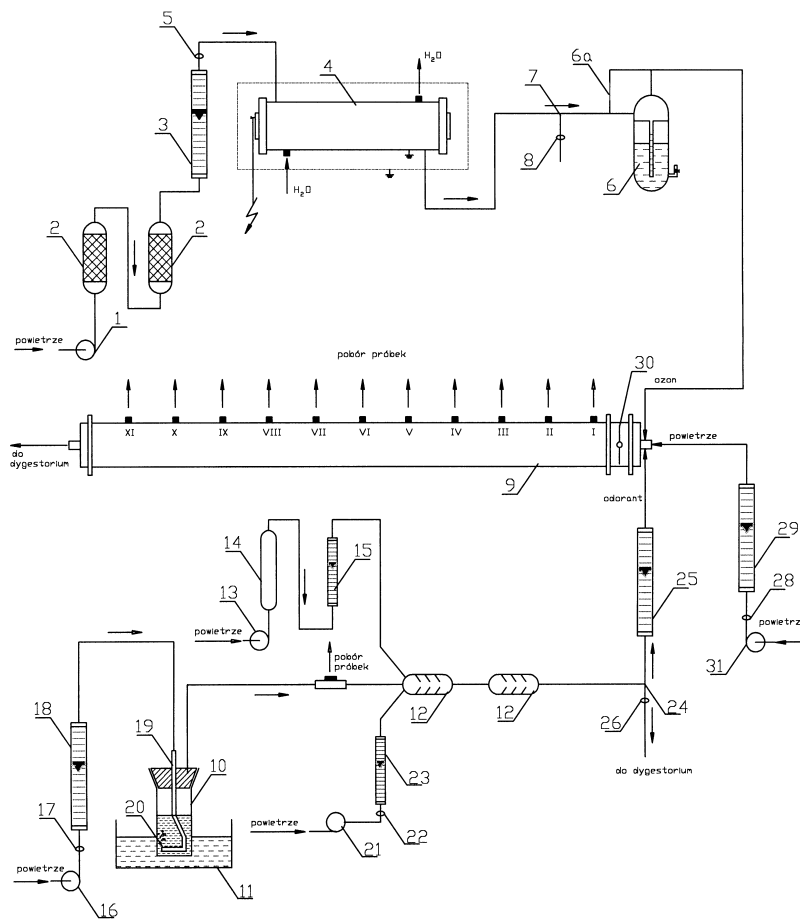
Przez rozcieńczenie należy rozumieć stosunek strumienia powietrza zawierającego ozon i olejek do strumienia powietrza rozcieńczającego, kiedy uczestnicy doświadczenia nie stwierdzali zapachu olejku. W niektórych przypadkach uzyskano tzw. efekt maskujący. Uczestnicy pomiarów nie mogli jednoznacznie określić, czy czują zapach olejku, czy ozonu. Dlatego zdecydowano się zastąpić subiektywną metodę organoleptyczną (olfaktometrię) metodą ilościową – chromatografią gazową. Zestawiono w tym celu inną instalację.

Schemat instalacji doświadczalnej do dezodoryzacji zanieczyszczeń ozonem, w której wykorzystano reaktor rurowy z możliwością poboru próbek w różnych jego miejscach przedstawiono na rys. 2.

Instalacja składa się z bloku ozonatora, układu dozowania par odorantów i reaktora. Próbki do oznaczeń chromatograficznych pobierane są bezpośrednio z króćców zabudowanych na poboczniczy reaktora.

Blok ozonatora był identyczny jak w instalacji przedstawionej na rys. 1. Strumień powietrza o określonej wielkości i koncentracji ozonu był kierowany bezpośrednio na wlot do mieszalnika 30 i reaktora 9.

Działanie układu dozowania par odorantu oparte było na kolejnych rozcieńczeniach pary nasyconej strumieniami czystego powietrza aż do uzyskania żądanej koncentracji. Parę nasyconą odorantu w powietrzu otrzymywano podając przy pomocy pompki 16 poprzez rotametr 18 określoną ilość powietrza do płuczki 10 wyposażonej w barbotkę 19 zakończoną spiekami szklanym 20. Powietrze barbotowało przez warstwę ciekłego odorantu i nasycone parami kierowane było do mieszalników 12. Płuczka z ciekłym odorantem zanurzona była w łaźni wodnej w celu utrzymywania stałej temperatury w układzie barbotażowym. Do mieszalników 12 w miarę potrzeby doprowadzone były, poprzez pompki 13 i 21 oraz rotametry 15 i 23, strumienie czystego powietrza. Po zmieszaniu strumieni, określoną wielkość strumienia powietrza zanieczyszczonego odorantem (poprzez rotametr 25) kierowano na wlot do mieszalnika 30 reaktora 9. Nadmiarowy strumień powietrza z odorem poprzez zaworek 26 kierowano do dygestorium.



1,13,16,21- pompy powietrzne

2- kolumny osuszające

3,15,18,23,25,29- rotametry

4- ozonator

5,8,17,22,26,28- zaworki regulacyjne

6- fleometr

6a- kapilara

7,24- trójnik

9- reaktor przepływowy

10- płuczka

11- łaźnia wodna

12- mieszalniki

14- zbiornik buforowy

19- barbotka

20- spiek szklany

30- mieszalnik

31- dmuchawa

**Rys. 2.** Schemat instalacji doświadczalnej, w której do oznaczeń odorantów wykorzystano metodę chromatograficzną

**Fig 2.** Diagram of experimental installation where chromatographic method was used for odorants determination

Główny strumień powietrza wprowadzony był do mieszalnika 30 reaktora 9 poprzez dmuchawę 31 i rotametr 29. Po wymieszaniu w mieszalniku 30 głównego strumienia powietrza ze strumieniami powietrza z ozonem i odorem, mieszanina reakcyjna przepływała przez reaktor 9 i następnie kierowana była do dygestorium.

Zmieniając odpowiednio wielkości strumieni powietrza: głównego oraz zawierających ozon i odór, można było uzyskać na wlocie do reaktora żadaną koncentrację ozonu i odoru, jak również zmieniać czas kontaktu w reaktorze. Na podstawie zmierzonych natężeń przepływu zmieszanych strumieni z węzła ozonowania, dozowania odorantu i głównego strumienia powietrza oraz wymiarów reaktora do danego króćca pomiarowego (z którego są pobierane próbki gazów preakcyjnych do oznaczeń chromatograficznych) ustala się czas kontaktu  $\tau$  jako:

$$\tau_i = \frac{V_i}{\dot{V}} \quad (2)$$

gdzie

$V_i$  – objętość reaktora do króćca „i”

$\dot{V}$  – sumaryczne objętościowe natężenie przepływu gazów przez reaktor.

Zaletą takiego rozwiązania jest możliwość zmiany  $\tau$  dla ustalonego  $\dot{V}$  poprzez pobór próbki z jednego z 11 króćców (I ÷ XI).

Dla określonego stężenia odorantu prowadzono badania przy zwiększających się nadmiarach ozonu dla różnych czasów kontaktu (króćców reaktora). Na podstawie oznaczeń stężeń odorantów przed reaktorem i w odpowiednim króćcu reaktora obliczano skuteczność procesu  $\eta$  jako:

$$\eta = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \quad (3)$$

gdzie:

$C_1$  – koncentracja wlotowa

$C_2$  – koncentracja wylotowa

## 4. Omówienie wyników badań

### Olejek lawendowy

Otrzymuje się go przez destylację z parą wodną kwiatów lawendy prawdziwej, zwanej także lawendą lekarską, rosnącej w basenie Morza Śródziemnego i wielu krajach Europy. Jest to żółtawa lub zielonożółtawa ciecz o przyjemnym zapachu i gorzkawym smaku o gęstości  $\rho = 0,880 \div 0,904 \text{ g/cm}^3$ . Olejek lawendowy jest rozpuszczalny w alkoholu. Składa się głównie z linalilu

(30 ÷ 60 %) oraz linaloolu, alkoholu amylogowego, borneolu i geraniolu.

Rezultaty badań ozonowania olejku lawendowego znajdują się w [12] i [13]. Badania prowadzono w zakresie  $C_{law} = 10 \div 42 \text{ mg/m}^3$ ,  $C_{O_3} = 8 \div 16 \text{ mg/m}^3$ ,  $\tau = 12 \div 87 \text{ s}$ . W pierwszym etapie wyznaczono próg wyczuwalności i próg zaniku zapachowego olejku. Na podstawie 5 niezależnych oznaczeń w zakresie stężeń olejku lawendowego w powietrzu  $C_{law} = 76,66 \div 304,7 \text{ mg/m}^3$  uzyskano 5 wartości stężeń progu wyczuwalności (3.79, 4.09, 3.44, 3.94, 4.29  $\text{mg/m}^3$ ), dla których wartość średnia wynosi ( $C_{law})_{5/2} = 3,91 \text{ mg/m}^3$  oraz 5 wartości stężeń zaniku zapachu (3.46, 3.83, 3.32, 3.39, 4.00  $\text{mg/m}^3$ ) o wartości średniej ( $C_{law})_{5/0} = 3,60 \text{ mg/m}^3$ . Z danych tych wynika, że progi wyczuwalności i zaniku zapachowego są zbliżone. Pomiary te prowadzono poprzez rozcieńczanie próbek o określonym stężeniu olejku do zaniku wrażenia zapachowego dla większości zespołu (3 osoby) i dla całego zespołu (5 osób).

Analiza danych doświadczalnych po procesie ozonowania olejku pozwala stwierdzić, że wzrost skuteczności ozonowania wiąże się z wyższym czasem kontaktu i stężeniem ozonu, natomiast przy założonym stężeniu ozonu i czasie kontaktu przy większej koncentracji olejku można spodziewać się nieco niższej skuteczności procesu. Stwierdzono, że zależnie od parametrów procesu skuteczność ozonowania zmienia się w granicach 20 ÷ 100 %, przy czym wysokich skuteczności można oczekiwać tylko dla długich czasów kontaktu. Dla zbyt dużych nadmiarów ozonu zaobserwowano tzw. efekt maskujący, tzn. uczestnicy doświadczenia nie potrafili określić, czy po ozonowaniu wyczuwają zapach olejku, czy ozonu. W [12] podano empiryczną korelację:

$$\eta = f(C_{law}, C_{O_3}, \tau) \quad (4)$$

obowiązującą w przebadanym zakresie  $\tau$ ,  $C_{O_3}$ ,  $C_{law}$ . Choć nie ma ona sensu fizycznego i charakteryzuje się dość dużym błędem, może stanowić użyteczne narzędzie do przybliżonej oceny skuteczności ozonowania dla założonych parametrów procesowych. Należy tu wyraźnie podkreślić, że pełna skuteczność ozonowania nie oznacza, iż w gazach poreakcyjnych nie ma olejku. Jednak jego ilość może być mniejsza od progu stężenia zaniku zapachu.

## Olejek goździkowy

Olejek goździkowy otrzymuje się przez destylację z parą wodną pąków (zawierających 16 ÷ 19 % olejku) lub łodyg i szypulek (zawierających 5 ÷ 6 % olejku) drzewa goździkowego *Eugenia Caryophyllata* Thumb występującego w Azji Południowej i na Madagaskarze.

Olejek goździkowy jest cieczą bezbarwną lub żółtawą, o silnym korzennym zapachu i palącym smaku. Gęstość olejku wynosi  $\rho = 1,043 \div 1,068$  g/cm<sup>3</sup>. Głównym składnikiem jest eugenol stanowiący 78 ÷ 99 % olejku.

Eugenol – jest związkiem aromatycznym o charakterze fenolu. Eugenol to bezbarwny olej o temperaturze topnienia - 9,1 °C i temperaturze wrzenia 253,5°C, trudno rozpuszczalny w wodzie, zaś łatwo rozpuszczalny w alkoholu i eterze.

Dane dotyczące progu wyczuwalności i zaniku zapachu olejku goździkowego znajdują się w [14] i [15]. Uzyskano zbliżone rezultaty stężeń progowych oznaczeń dla 5 stężeń początkowych olejku w zakresie 49,87 ÷ 207,32 mg/m<sup>3</sup>. Wartości te wynoszą ( $C_{goz}/_{5/2} = 1,68$  mg/m<sup>3</sup>, ( $C_{goz}/_{5/0} = 1,50$  mg/m<sup>3</sup>, a więc są zbliżone do odpowiednich progów dla olejku lawendowego. Materiał doświadczalny, służący do wyznaczenia skuteczności ozonowania był ze względów pomiarowych ograniczony i nie pozwolił sporządzić zależności zamieszczonych w [12]. Zakres zmienności stężeń olejku wynosił  $C_{goz} \approx 10 \div 20$  mg/m<sup>3</sup>,  $C_{O_3} = 3 \div 12$  mg/m<sup>3</sup>,  $\tau = 15 \div 50$  s. Zakres ten wynikał z kilku przesłanek. Otóż użycie większego nadmiaru ozonu prowadziłoby do stałego wyczuwania O<sub>3</sub> przez uczestników doświadczeń, użycie mniejszych stężeń O<sub>3</sub> – do minimalnego przereagowania olejku z ozonem. Z kolei niższe od przebadanych  $C_{goz}$  wiążą się z przyjemnymi wrażeniami zapachowymi, kiedy to nie można olejku traktować jako odorantu, a wyższych nie należy oczekiwać w gazach. Czasy kontaktu związane są z możliwościami oznaczeń (od momentu zakończenia reakcji w reaktorze do rozcieńczenia i odbioru wrażeń zapachowych przez panelistów). Analiza danych [14] wskazuje, że dla niewielkich stężeń ozonu cała jego ilość reaguje z olejkiem. Jeśli wystąpi znaczący nadmiar ozonu w stosunku do olejku, to skuteczność ozonowania wynosi 100%, ale nadmiar ozonu w stosunku do zapotrzebowania stechiometrycznego musi być neutralizowany w odrębnym węźle instalacji. Dla niedomiaru ozonu skuteczność staje się bardzo niska. Jedynie w pewnym obszarze pośrednich stężeń O<sub>3</sub> pomiędzy niedomiarem a nadmiarem ozonu można obserwować wpływ czasu kontaktu na  $\eta$ . Podobnie jak dla olejku lawendowego po reakcji mogą się pojawić nowe związki, których natury nie badano ze względu na charakter oznaczeń (wrażenie zapachowe).

Dla olejku goździkowego pełna degradacja zapachowa odpowiadała następującym para-metrom:  $C_{goz} = 20$  mg/m<sup>3</sup>,  $C_{O_3} = 8$  mg/m<sup>3</sup>;  $C_{goz} = 15$  mg/m<sup>3</sup>,  $C_{O_3} = 6$  mg/m<sup>3</sup>;  $C_{goz} = 10$  mg/m<sup>3</sup>,  $C_{O_3} = 3$  mg/m<sup>3</sup> przy  $\tau = 15 \div 50$  s, a więc przy  $C_{O_3} / C_{goz} \approx 0,3 \div 0,4$ .

## Olejek różany

Olejek różany jest olejkami eterycznymi otrzymanymi z kwiatu róży w procesie destylacji z parą wodną, z wodą lub przez ekstrakcję eterami naftowymi bądź poprzez macerację.

W zależności od pochodzenia i metody otrzymywania olejki różane różnią się właściwościami i składem. Olejek różany jest gęstą, żółtą lub zielonkawą cieczą o temperaturze krzepnięcia 18 - 23°C, silnym zapachem i ostrym smakiem. Gęstość olejku wynosi  $\rho = 0,856 \div 0,870 \text{ g/cm}^3$ .

Głównymi składnikami olejku różanego są: geraniol - alkohol alifatyczny należący do grupy związków terpenowych, cytronelal - alkohol terpenowy, linalool, nerol należący do terpenów, fernesol - alifatyczny alkohol terpenowy, alkohol fenyletylowy, stearepteny - mieszanina węglowodorów alifatycznych.

Olejek różany jest lekko uspakajający, przeciwbólowy, a także posiada działanie bakteriobójcze.

Również dla olejku różanego wyznaczono progi wyczuwalności i zaniku zapachowego na podstawie danych zamieszczonych w [14] i [16]. Wynoszą one  $(C_{\text{róż}})_{5/2} = 1,82 \text{ mg/m}^3$ ,  $(C_{\text{róż}})_{5/0} = 1,63 \text{ mg/m}^3$  przy bardzo zbliżonych wartościach w 5 seriach badań.

Zakres zmienności parametrów procesowych wynosił  $C_{\text{róż}} \approx 20 \div 30 \text{ mg/m}^3$ ,  $C_{\text{O}_3} = 4 \div 16 \text{ mg/m}^3$ ,  $\tau = 15 \div 50 \text{ s}$  i został określony w badaniach wstępnych. Wynikał on z podobnych przesłanek jak dla olejku goździkowego.

Analiza danych (tabelarycznych i graficznych) pracy [14] pozwala stwierdzić, że zbyt mała ilość ozonu wiąże się ze stałą (niepełną) skutecznością procesu, co prowadzi do konkluzji, że prawdopodobnie wówczas cały ozon reaguje z olejkami. Wystarczający nadmiar ozonu pozwala uzyskać pełną skuteczność procesu. Dla określonych stężeń olejku różanego i ozonu występuje obszar, w którym skuteczność procesu w niewielkim stopniu zależy od czasu kontaktu. Na podstawie danych tabeli 5 pracy [14] można przyjąć, że pełną skuteczność procesu uzyskuje się dla  $C_{\text{O}_3} / C_{\text{róż}} \approx 0,33 \div 0,5$ . Podobnie, jak dla olejku goździkowego, w niektórych przypadkach stwierdzono efekt maskowania zapachu olejku różanego ozonem. Całkowity zanik zapachu zaobserwowano przy  $C_{\text{róż}} = 25 \text{ mg/m}^3$ ,  $C_{\text{O}_3} = 12 \text{ mg/m}^3$  oraz przy  $C_{\text{róż}} = 20 \text{ mg/m}^3$ ,  $C_{\text{O}_3} = 6 \text{ mg/m}^3$ .

## Trietyloamina ( $\text{C}_2\text{H}_5$ )<sub>3</sub>N

Trietyloamina ( $\text{C}_2\text{H}_5$ )<sub>3</sub>N jest palną, bezbarwną cieczą o ostrym, amoniowym zapachu. Jej temperatura topnienia wynosi -114,7°C, zaś temperatura

wrzenia 89,6°C. Trietyloamina jest słabo rozpuszczalna w wodzie:, dobrze rozpuszcza się natomiast w alkoholu etylowym, eterze etylowym, acetonie i octanie etylu. Jest stosowana w syntezie chemicznej. Trietyloamina przenika do organizmu przez drogi oddechowe, przewód pokarmowy i skórę. Substancja ta działa drażniąco na drogi oddechowe, oczy i skórę.

Dla tego związku badania prowadzono w odrębnej instalacji doświadczalnej przy użyciu metody chromatograficznej. W związku z tym nie określano progu wyczuwalności i zaniku zapachowego trietyloaminy. Rezultaty badań znajdują się w [17], a opracowano je na bazie danych prac [18] i [19].

Badaniami objęto 4 grupy stężeń aminy: ok. 5, 10, 20 i 40 mg/m<sup>3</sup>, stosując różne nadmiary ozonu. Najobszerniejszą grupą badań, obejmującą 6 nadmiarów ozonu, było stężenie 5 mg/m<sup>3</sup>, dla  $C_{am} = 10$  mg/m<sup>3</sup> przeprowadzono oznaczenia dla 5 nadmiarów ozonu. Stężenia ok. 20 i 40 mg/m<sup>3</sup> neutralizowano dwoma nadmiarami ozonu. Dla zadanego  $C_{am}$  określano stężenie odorantu po ozonowaniu dla 5 czasów kontaktu. Zestawienie wyników znajduje się w Tabl. 1 pracy [17]. Stwierdzono, że skuteczność procesu rośnie (nieliniowo) z czasem kontaktu i nadmiarem ozonu (zmienianym w badaniach w zakresie  $C_{O_3} / C_{am} \approx 1,96 \div 11,7$ ). W wyniku szczegółowej analizy danych doświadczalnych zaproponowano, by obliczać  $\eta$  zależnością trójparametrową:

$$\eta = f\left(\frac{C_{O_3}}{C_{am}}, \tau\right) \quad (5)$$

obowiązującą w przebadanym zakresie zmienności parametrów procesowych. Choć podana w [17] funkcja (5) nie ma uzasadnienia teoretycznego, obowiązuje dla  $C_{am} = 5$  mg/m<sup>3</sup> i  $C_{am} = 10$  mg/m<sup>3</sup> z dobrą dokładnością. Zakres  $\eta_{zm}$  uzyskany w badaniach właściwych mieścił się w granicach 5,9 ÷ 100%. Z danych [17] wynika też ciekawe spostrzeżenie, że przy tych samych nadmiarach ozonu i czasach kontaktu uzyskuje się lepszą skuteczność przy wyższych  $C_{am}$ , co ma miejsce także dla  $C_{am} = 20$  i 40 mg/m<sup>3</sup>, czego niestety nie dało się ująć w postaci funkcyjnej ze względu na niewystarczający materiał doświadczalny. Należy tu podkreślić, że celem ozonowania trietyloaminy nie było zbadanie chemizmu reakcji ani składu reagentów po ozonowaniu, a jedynie określenie skuteczności usuwania aminy. Znalezienie parametrów, przy których skuteczność procesu jest dostatecznie wysoka, pozwala stwierdzić, że metoda ozonowania może być użyta w specyficznych warunkach do usuwania aminy z powietrza. Przykładowo, dla  $C_{am} \approx 5$  mg/m<sup>3</sup> i  $C_{O_3} \approx 59$  mg/m<sup>3</sup> i zakresie  $\tau = 18 \div 38$  s skuteczność procesu przekracza 95%, podobnie jak dla  $C_{am} \approx 10$  mg/m<sup>3</sup> i  $C_{O_3} \approx 50$  mg/m<sup>3</sup>, czy



$C_{am} \approx 40 \text{ mg/m}^3$  i  $C_{O_3} \approx 74 \text{ mg/m}^3$ . Można więc sądzić, że dla  $\tau$  rzędu kilkudziesięciu sekund i  $C_{O_3} / C_{am} > 2$  skuteczność ozonowania jest stosunkowo duża, natomiast duże nadmiary ozonu powodują pojawienie się problemu usuwania ozonu resztkowego.

## Alkohol etylowy

Etanol, alkohol alifatyczny, bezbarwna ciecz o temp. topnienia - 117,3 °C, temp. wrzenia 78 °C, rozpuszczalny w wodzie i w eterze. Posiada charakterystyczny zapach i smak, próg wyczuwalności 18,81 mg/m<sup>3</sup>.

Alkohol etylowy stosuje się jako rozpuszczalnik w przemyśle chemicznym, do produkcji wielu preparatów farmaceutycznych i chemicznych, np. eteru, w mieszaninie z benzyną jako paliwo do silników oraz w przemyśle spożywczym.

Rezultaty badań zamieszczonych w [20] oparto o materiał źródłowy [21]. Dotyczą one 3 grup stężeń etanolu (~ 6, 9 i 13 mg/m<sup>3</sup>) i stężeń  $C_{O_3}$  w zakresie 32,5 ÷ 196 mg/m<sup>3</sup>, co odpowiada nadmiarom ozonu ~ 5 ÷ 30. Dla zadanych  $C_{et}$  i  $C_{O_3}$  określano  $\eta$  dla 5 czasów kontaktu. Skuteczności ozonowania etanolu mieściły się w granicach 7,6 ÷ 67,7%, przy czym zdecydowana większość wartości  $\eta$  była niższa od 50%. Zaobserwowano, że skuteczność ozonowania rośnie liniowo z czasem kontaktu i nieliniowo z nadmiarem ozonu, przy czym wpływ  $C_{O_3}$  na  $\eta$  był mniejszy, niż wpływ  $\tau$ . Bardzo duże nadmiary  $O_3$  w stosunku do alkoholu i relatywnie niskie  $\eta$  skłaniają do stwierdzenia, że usuwanie etanolu z gazów przy użyciu ozonu jest niewskazane, tym bardziej, że na chromatogramach obserwowano niewielkie piki nowych związków, których nie zidentyfikowano.

## Alkohol izoamylov

I - rzędowy alkohol amylov, 2 - metylobutanol - 4, ciecz, temp. wrzenia 130°C. Stosowany jest do wyrobu estrów o zapachach owoców, w medycynie wykorzystywany w leczeniu astmy. Próg wyczuwalności 0,1 mg/m<sup>3</sup>.

Dane z badań dla ozonowania alkoholu izoamylovego również znajdują się w [20], a opracowano je w oparciu o [21]. Badania prowadzono dla  $C_{iz} \approx 2, 5$  i 10 mg/m<sup>3</sup> przy  $C_{O_3} \approx 23,5$  ÷ 150,6 mg/m<sup>3</sup> i  $\tau = 22$  ÷ 42 s. Zakres zmienności  $C_{O_3} / C_{iz} \approx 5$  ÷ 90, a uzyskanych skuteczności  $\eta \approx 5,7$  ÷ 61,6%. Obserwacje

związane ze stosowanymi nadmiarami ozonu i kierunkiem wpływu  $\tau$  i  $C_{O_3}/C_{iz}$  na  $\eta$  są takie same, jak dla alkoholu etylowego. Zasadniczym problemem użycia metody jest nieprzereagowany ozon. Ponadto obserwowano powstawanie nowych, niezidentyfikowanych związków, które, choć występują w niewielkich ilościach, mogą mieć działanie toksyczne.

## Octan etylu

Ester etylowy kwasu octowego, ciecz, temp. topnienia  $-83,6^{\circ}\text{C}$ , temp. wrzenia  $77^{\circ}\text{C}$ , nierozpuszczalny w wodzie, nieograniczenie rozpuszczalny w alkoholu i w eterze. Otrzymywany przez estryfikację alkoholu etylowego kwasem octowym.

Związek posiada charakterystyczny zapach owoców, próg wyczuwalności  $0,6 \text{ mg/m}^3$ . Stosowany jest jako rozpuszczalnik oraz jako półprodukt do syntezy wielu związków organicznych.

Zakres zmienności  $C_{oct}$  wyniósł w badaniach  $C_{oct} \approx 3 \div 10 \text{ mg/m}^3$ , ozonu  $C_{O_3} \approx 31,4 \div 150,6 \text{ mg/m}^3$  przy  $\tau = 22 \div 42 \text{ s}$  [20,22]. Przy najniższych nadmiarach ozonu użytych w badaniach reakcja rozkładu octanu etylu zachodziła w minimalnym stopniu: np. dla  $C_{oct} = 4,7 \text{ mg/m}^3$ ,  $C_{O_3} = 31,4 \text{ mg/m}^3$  i  $\tau = 22 \text{ s}$   $\eta = 0,10$ . Dla tych samych  $C_{oct}$  i  $C_{O_3}$ , ale dla najwyższego  $\tau = 42 \text{ s}$   $\eta = 14,5\%$ . Najwyższą wartość  $\eta = 40,0\%$  uzyskano przy  $C_{oct} = 5 \text{ mg/m}^3$ ,  $C_{O_3} = 123 \text{ mg/m}^3$  i  $\tau = 42 \text{ s}$ . Oznacza to, że ozon nie nadaje się do neutralizacji octanu etylu.

## Toluen

Metylobenzen, najprostszy homolog benzenu, jest to bezbarwna ciecz o temperaturze topnienia  $-95^{\circ}\text{C}$  i temperaturze wrzenia  $111^{\circ}\text{C}$ . Toluen jest nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszczalny w alkoholu, benzenie i eterze, palny.

Otrzymywany jest przez katalityczny reforming ropy naftowej lub frakcyjną destylację smoły pogazowej. Stosowany jest jako surowiec i rozpuszczalnik w wielu dziedzinach przemysłu organicznego, barwników, farmaceutycznego, do produkcji tworzyw sztucznych, materiałów wybuchowych, detergentów, substancji zapachowych, jako składnik wysoko-oktanowych paliw lotniczych.

Rezultaty ozonowania toluenu, zamieszczone w [20] zaczerpnięto z [22]. Zakres  $C_{tol} \approx 1,6 \div 5,1 \text{ mg/m}^3$ , ozonu  $C_{O_3} \approx 35,3 \div 222,7 \text{ mg/m}^3$  i  $\tau = 22 \div 42 \text{ s}$ . Stosowane w badaniach ozonowania toluenu nadmiary ozonu wynosiły  $C_{O_3}/C_{tol} = 10 \div 151$ , a uzyskane skuteczności procesu  $\eta = 7,1 \div 72,1\%$ , przy czym

większość wyznaczonych  $\eta$  była niższa od 50 %. Najwyższa wartość  $\eta$  (ok. 72 %) wymagała bardzo dużego nadmiaru ozonu ( $C_{O_3} / C_{tol} = 151,2$ ), co wiąże się z problemem usuwania resztkowego ozonu z gazów poreakcyjnych.

## Styren

Rezultaty badań wstępnych ozonowania styrenu przedstawiono w poniższej tabeli, którą zaczerpnięto z [11]

Stężenie styrenu, [mg/m <sup>3</sup> ]	$C_{O_3} / C_{styr}$	Skuteczność ozonowania $\eta$ dla różnych $\tau$ , [%]				
		22	27	32	37	42
8,6	1,18	20,75	33,54	-	-	41,01
7,5	5,84	25,39	41,53	44,77	45,05	93,84
5,13	16,72	54,77	71,98	78,57	90,32	93,36

W trakcie badań stwierdzono, że w wyniku reakcji styrenu z ozonem pojawiają się nowe związki, których ilość zwiększa się w miarę wzrostu czasu reakcji. Ponieważ związków tych nie zidentyfikowano, dalsze badania uznano za niecelowe.

## Butanol

Próba dezodoryzacji butanolu ozonem przeprowadzona przy użyciu metody olfaktometrycznej zakończyła się niepowodzeniem [11]. Już przy stężeniu 4 mg/m<sup>3</sup> ozonu i kilku- ÷ kilkunastu mg/m<sup>3</sup> butanolu stwierdzono efekt maskowania zapachu butanolu przez ozon. W związku z tym stwierdzono, że badania ozonowania butanolu są bezcelowe, tym bardziej, że uzyskano znaczące różnice wartości stężenia progu zapachowego ( $C_{S/2} = 0,46$  ppm, czyli 1,42 mg/m<sup>3</sup>) w stosunku do danych literaturowych ( $C_{S/2} = 7,87$  ppm).

## Amoniak

Przeprowadzono wrywkowe badania ozonowania amoniaku [11]. Skuteczności procesu były tak niskie, że badań nie kontynuowano (w tym przypadku zastosowano metodę chromatograficzną) tym bardziej, że zależnie od para-

metrów procesu uzyskano różne kierunki wpływu stężenia ozonu, amoniaku i czasu kontaktu na skuteczność procesu.

## 5. Zalety i wady metody ozonowania w fazie gazowej

Przeprowadzone badania ozonowania dotyczyły szeregu związków organicznych i nie-organicznych, w tym 3 olejków aromatycznych, aminy, 2 alkoholi, estru i węglowodoru. Ponadto przeprowadzono testy ozonowania styrenu, butanolu i amoniaku, w których wykazano, że taka metoda unieszkodliwiania zapachowego nie jest właściwa.

Główną zaletą metody ozonowania w fazie gazowej jest możliwość jej zastosowania dla mieszaniny różnych związków złowonnych, w różnym stopniu podatnych na ozonowanie. Użycie metody biofiltracyjnej jest wówczas ograniczone, jako że biofiltrację stosuje się na ogół wówczas, gdy gazy odlotowe zawierają określony związek.

Ozonowanie zanieczyszczeń w fazie gazowej wiąże się jednak z pojawieniem szeregu problemów technicznych. Uzyskanie założonej skuteczności procesu dla określonego stężenia odorantu wymaga wystarczającego nadmiaru ozonu i odpowiedniego czasu kontaktu. Wzrost stosunku  $C_{O_3} / C_{od}$  prowadzi do zwiększenia  $\eta$ , ale w gazach poreakcyjnych pozostaje nieprzereagowany ozon, który trzeba neutralizować w dodatkowym węzle instalacji po reaktorze. Powoduje to zwiększenie kosztów całej instalacji dezodoryzującej. Zbyt mała ilość ozonu wiąże się z kolei z niską skutecznością procesu. Jak stwierdzono w badaniach, wzrostowi skuteczności sprzyja zwiększenie czasu kontaktu. Ponieważ stosowane czasy wynosiły kilkanaście ÷ kilkadziesiąt sekund, uzyskanie takich czasów wymagałoby bardzo małych prędkości gazów w przewodach odlotowych, czyli dużych przekrojów kanałów w instalacjach przemysłowych. Jest to niewątpliwie poważny mankament metody ozonowania. Istotny też jest problem pojawienia się po reakcji nowych związków wymagających identyfikacji. Związki takie, choć występujące w znacząco mniejszych ilościach, niż usuwany odorant, mogą być bardziej toksyczne, niż odoranty poddane ozonowaniu. Dlatego użycie metody ozonowania dla określonej mieszaniny gazów musiałoby być poprzedzone szczegółowymi badaniami dotyczącymi zarówno uzyskiwanych skuteczności, jak i charakteru powstających zanieczyszczeń wtórnych.

Jednym ze sposobów uniknięcia zasygnalizowanych trudności jest znacznie bardziej efektywne ozonowanie w fazie ciekłej, co jednak wiąże się ze wzrostem ogólnych kosztów procesu oczyszczania gazów z odorantów, zwłaszcza że występująca ich uciążliwość zapachowa pojawia się już przy niskich stężeniach. Należy wreszcie zaznaczyć, że węzeł destrukcji ozonu resztkowego bazujący na rozkładzie termicznym może decydować o ekonomice całej instalacji.

Dlatego ogólna konkluzja z przeprowadzonych badań sprowadza się do stwierdzenia, że choć ozonowanie w fazie gazowej prowadzi do znaczącej redukcji zanieczyszczeń, to nadaje się do aplikacji tylko w specyficznych warunkach i należy je stosować bardzo rozważnie.

## Literatura

1. **Kośmider J.:** *Klasyfikacja źródeł uciążliwości zapachowej powietrza na podstawie skarg ludności*. Materiały V Międzynarodowego Sympozjum nt. „Zintegrowane systemy zapobiegania emisji zanieczyszczeń”, Międzyzdroje, 1997
2. **Kośmider J.:** *Strategia ograniczenia uciążliwości zapachowej (odorowej) powietrza w Polsce. Proponowane procedury licencyjne i kontrolno – pomiarowe*. Materiały V Międzynarodowego Sympozjum nt. „Zintegrowane systemy zapobiegania emisji zanieczyszczeń”, Międzyzdroje, 1997
3. **Kozłowska J.:** *Integrated Air Quality Control for Industrial and Commercial Sectors*, 5<sup>th</sup> International Symposium, Międzyzdroje, Materiały Sympozjum, 319, 1997
4. **Kawalec – Pietrenko B., Świsłowski M., Chachulski B.:** *Charakterystyka hydrodynamiczna biofiltru do oczyszczania powietrza z par substancji organicznych*, Inż. Ap. Chem., 6, 8 1998
5. **Pollo I.:** *Ozon. Własności, produkcja, zastosowanie*, Skrypt Uczelniany Politechniki Lubelskiej, Lublin 1983
6. **Kuo C.H, Zhong L, Wang J., Zappi M.E.:** *Vapor and liquid phase oxidation of benzene*, *Ozone Science & Engineering*, 19 (2), 109, 1997
7. **Kośmider J., Kicińska M.:** *Organoleptyczne metody oceny skuteczności dezodoryzacji gazów*, Cz. I: Metody pomiarów liczby jednostek odoru i jego intensywności, *Ochr. Pow.*, 5, 118, 1988
8. **Palica M., Szapert T., Tatoj P., Waluś J.:** *Olfaktometr uniwersalny OLF-2*, *Ochr. Pow. i Probl. Odp.*, 1, 17, 1997
9. **Palica M., Szapert T., Tatoj P., Waluś J., Falecki A.:** *Nowy olfaktometr uniwersalny produkcji krajowej*, *Chem. Inż. Ekol.*, 6, 829, 1996
10. **Geuke K. J.:** *Experiences with the Olfactometer MEO-5 Developed in the US for Controlling Odours Emission*, Materiały Seminarium „Odours Measurement Regulations”, Świnoujście, 1993
11. Sprawozdanie z Projektu Badawczego KBN Nr 6 PO4G 080 14, Katowice – Warszawa, 2001
12. **Palica M., Waluś J., Kaczyńska T., Tatoj P., Gerstner K.:** *Dezodoryzacja wybranego olejku zapachowego metodą ozonowania*, *Zesz. Nauk. Wydz. Bud. i Inż. Środ.*, Koszalin, 14, 57, 1998
13. **Gerstner K.:** *Wpływ czasu kontaktu na skuteczność dezodoryzacji zanieczyszczeń aromatycznych metodą ozonowania*, Praca magisterska wykonana pod kierunkiem M. Palicy, Pol. Śl., Gliwice, 1997 (praca niepublikowana, do użytku wewnętrznego)
14. **Palica M., Chmiel K., Kaczyńska T., Tatoj P.:** *Degradacja zapachowa wybranych olejków aromatycznych metodą ozonowania*, *Chem. Inż. Ekol.*, T6, 4, 369, 1999

15. **Supernok K.:** *Unieszkodliwianie zapachowe olejku goździkowego metodą ozonowania*, Praca magisterska wykonana pod kierunkiem M. Palicy, Pol. Śl., Gliwice, 1998 (praca niepublikowana, do użytku wewnętrznego)
16. **Sosin J.:** *Unieszkodliwianie zapachowe olejku różanego metodą ozonowania*, Praca magisterska wykonana pod kierunkiem M. Palicy, Pol. Śl., Gliwice, 1998 (praca niepublikowana, do użytku wewnętrznego)
17. **Waluś J., Palica M., Kaczyńska T., Tatoj P., Chmiel K.:** *Ozonowanie trietyloaminy*, Ochr. Pow. i Probl. Odp., T34, 5, 194, 2000
18. **Rams J.:** *Wpływ czasu kontaktu na skuteczność dezodoryzacji trietyloaminy metodą ozonowania*, Praca magisterska wykonana pod kierunkiem M. Palicy, Pol. Śl., Gliwice, 1999 (praca niepublikowana, do użytku wewnętrznego)
19. **Skotnicka A.:** *Wpływ stężenia wybranego odorantu na skuteczność ozonowania*, Praca magisterska wykonana pod kierunkiem M. Palicy, Pol. Śl., Gliwice, 1999 (praca niepublikowana, do użytku wewnętrznego)
20. **Waluś J., Tatoj P., Palica M., Kaczyńska T., Chmiel K.:** *Ozonowanie wybranych związków złownonych w fazie gazowej*, Zesz. Nauk. Wydz. Bud. i Inż. Środ., Pol. Koszalińska, przyjęto do druku, 2001
21. **Bartnicki T.:** *Dezodoryzacja alkoholu etylowego oraz alkoholu izoamylowego metodą ozonowania*, Praca magisterska wykonana pod kierunkiem M. Palicy, Pol. Śl., Gliwice, 2000 (praca niepublikowana, do użytku wewnętrznego)
22. **Wysota I.:** *Dezodoryzacja octanu etylu i toluenu metodą ozonowania*, Praca magisterska wykonana pod kierunkiem M. Palicy, Pol. Śl., Gliwice, 2000 (praca niepublikowana, do użytku wewnętrznego)

## Spis oznaczeń

$C$	- koncentracja masowa, $\text{mg}/\text{m}^3$
$C$	- mass concentration
$R$	- krotność rozcieńczenia
$R$	- dilution ratio
$V_i$	- objętość reaktora do i-tego króćca, $\text{m}^3$
$V_i$	- volume of the reactor up to the denoted as 'i' stub pipe
$\dot{V}$	- sumaryczne objętościowe natężenie przepływu gazów przez reaktor, $\text{m}^3/\text{s}$
$\dot{V}$	- total volumetric flow rate of gases flowing across the reactor
$\eta$	- skuteczność ozonowania
$\eta$	- ozonization efficiency
$\rho$	- gęstość odorantu w fazie ciekłej, $\text{kg}/\text{m}^3$
$\rho$	- density of odour-generating substance in the liquid phase
$\tau$	- czas kontaktu, s
$\tau$	- contact time

## **Spis indeksów**

- am - dotyczy trietyloaminy
- am - denotes triethylamine
- et - dotyczy alkoholu etylowego
- et - denotes ethanol
- goź - dotyczy olejku goździkowego
- goź - denotes clove oil
- iz - dotyczy alkoholu izoamyłowego
- iz - denotes isoamyl alcohol
- law - dotyczy olejku lawendowego
- law - denotes lavender oil
- od - dotyczy określonego odorantu
- od - denotes selected odour-generating substance
- oct - dotyczy octanu etylu
- oct - denotes ethyl acetate
- róż - dotyczy olejku różanego
- róż - denotes rose oil
- styr - dotyczy styrenu
- styr - denotes styrene
- tol - dotyczy toluenu
- tol - denotes toluene
- O<sub>3</sub> - dotyczy ozonu
- O<sub>3</sub> - denotes ozone
- 1 - oznacza wlot do reaktora
- 1 - denotes the reactor inlet
- 2 - oznacza wylot z reaktora
- 2 - denotes the reactor outlet
- 5/0 - oznacza zanik zapachu
- 5/0 - denotes decay of odour
- 5/2 - oznacza próg wyczuwalności
- 5/2 - denotes the odour sensing threshold

## **Advantages and Disadvantages of the Ozonization Method in Gaseous Phase**

### **Abstract**

The own ozonization method in gaseous phase for such substances as lavender, clove and rose oils, triethylamine, ethyl and isoamyl alcohols, ethyl acetate and toluene have been discussed. Mass concentrations of odour-generating agents and ozone, as well as the contact time in the flow reactor have been selected as independent variables. On the other hand, the process efficiency in the range where the ozonization is not fully effective has been taken as a dependent variable. The determination of oils has been carried out using the olfactometric method, whereas the rest of odour-generating agents – by the chromatographic one. It has been proved that the high process efficiency requires the high ozone overdose and the long contact time, what indicates that the ozonization method is recommended when other gas cleaning methods are not effective. The method described usually requires an additional process line for the neutralization of residual ozone. The data obtained enable one to predict ozonization conditions, the process efficiency for the odour-generating agents tested as well as to evaluate advantages and disadvantages of the method.

A main advantage of the ozonization in gaseous phase is possibility of its usage for various ill-odoriferous substances. However, such gas cleaning method manifests a number of disadvantages, e.g. the high ozone excess and long contact time necessary for obtaining the established efficiency. Typically, non-reacted ozone should be neutralized in the separate process line just after the reactor, thus increasing costs. A serious disadvantage of the method is the generation of new compounds, which require identification. Although appearing in significantly lower quantities than odour-generating substance, such compounds can be more toxic. Therefore, use of the ozonization method should be proceeded by detailed investigations dealing with both the process efficiency and the character of secondary contaminants. In summing up, one may conclude that the ozonization method in gaseous phase can be employed only in specific conditions.



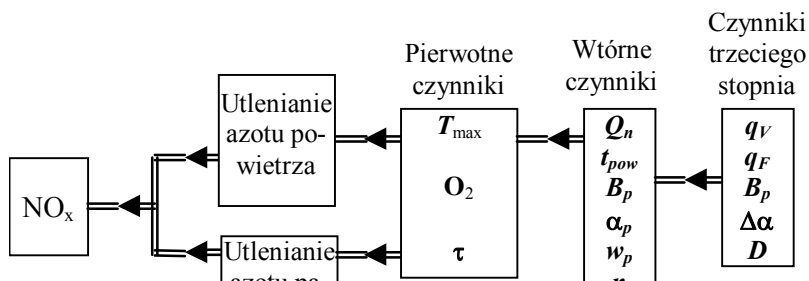
# Technologia redukcji emisji NO<sub>x</sub> metodą dozowanego skierowanego balastowania płomienia

Aleksander Szkarowski  
Politechnika Koszalińska

Recenzent: Krystian Wilk  
Politechnika Śląska

## 1. Wstęp

Mimo całej złożoności mechanizmu wytwarzania się tlenku azotu w płomieniu palącego się paliwa parametry, które aktywnie oddziałują na ten proces, można ułożyć w kształtny i stosunkowo nie skomplikowany schemat [1,2]. Zgodnie z tym schematem (rys. 1) w całej grupie czynników wpływu wydziela się parametry trzech poziomów oddziaływania.



Rys. 1. Schemat czynników wpływu procesów wytwarzania się tlenku azotu  
Fig. 1. The scheme of the influencing factors for processes of nitrogen monoxide formation

Do parametrów pierwotnych zgodnie z głównymi mechanizmami wytwarzania się NO zaliczymy:

- maksymalną temperaturę płomienia  $T_{\max}$ ;
- stężenie nadmiernego tlenu w korzeniu i rdzeniu płomienia  $O_2$ ;
- czas przebywania produktów spalania w reakcyjnych strefach  $\tau$ ;
- zawartość azotu w paliwie  $N_{pat}$ .

Czynniki o charakterze wtórnym aktywnie oddziałują na formowanie pierwotnych czynników. Do parametrów wtórnych zaliczymy:

- wartość opałową paliwa (niższe ciepło spalania)  $Q_n$ ;
- temperaturę powietrza dopływającego do strefy spalania  $t_{pow}$ ;
- pojedynczą moc palników  $B_p$ ;
- współczynnik nadmiaru powietrza podawanego bezpośrednio do palników  $\alpha_p$ ;
- prędkość wypływu powietrza  $w_p$  i stopień zwichrzenia palników  $n$ .

Czynniki trzeciego rzędu słabo lub pośrednio (przez czynniki wtórne) oddziałują na badane procesy. Są to:

- powierzchniowa  $q_F$  i objętościowa  $q_V$  gęstość strumienia ciepła;
- wsączanie się powietrza do paleniska  $\Delta\alpha$ ;
- obciążenie cieplne kotła  $D$ , oraz czynniki czysto konstruktywne (ilość i usytuowanie palników itp.)

Metoda wtrysku balastu wodnego jest jednym z najbardziej perspektywicznych rozwiązań naukowo-technicznych skierowanych na zmniejszenie zanieczyszczenia atmosfery szkodliwymi produktami spalania paliwa organicznego. Wykonana analiza pokazuje, że przy wyeliminowaniu albo chociażby zmniejszeniu głównej wady (obniżenie sprawności kotłów) metoda wtrysku będzie się charakteryzowała unikalnymi energo-ekologicznymi i techniko-ekonomicznymi wskaźnikami wśród innych technologii ochrony atmosfery. To wyznaczyło następujące główne zagadnienia badań w kierunku udoskonalenia tej metody:

- maksymalne zmniejszenie ilości balastu przy zachowaniu niezbędnego efektu zdławienia procesów generacji  $NO_x$ ;
- poszukiwanie możliwości ubocznego podwyższenia sprawności kotła w celu odzyskiwania wydatków pary na wtrysk.

Z kolei rozwiązywanie tych dwóch końcowych zagadnień wymagało głębokiego teoretycznego przebadania dwóch kwestii:

- ustalenie bardziej szczegółowej struktury płomienia pod względem przebiegających w nim procesów wytwarzania się NO<sub>x</sub> w celu zapewnienia optymalnego balastowania stref, w których te procesy odbywają się;
- ujawnienie możliwości intensyfikacji wewnątrzpłomieniowych procesów w celu maksymalnego obniżenia nadmiaru powietrza dostarczanego dla spalania i odpowiedniego zmniejszenia strat ciepła wraz ze spalinami.

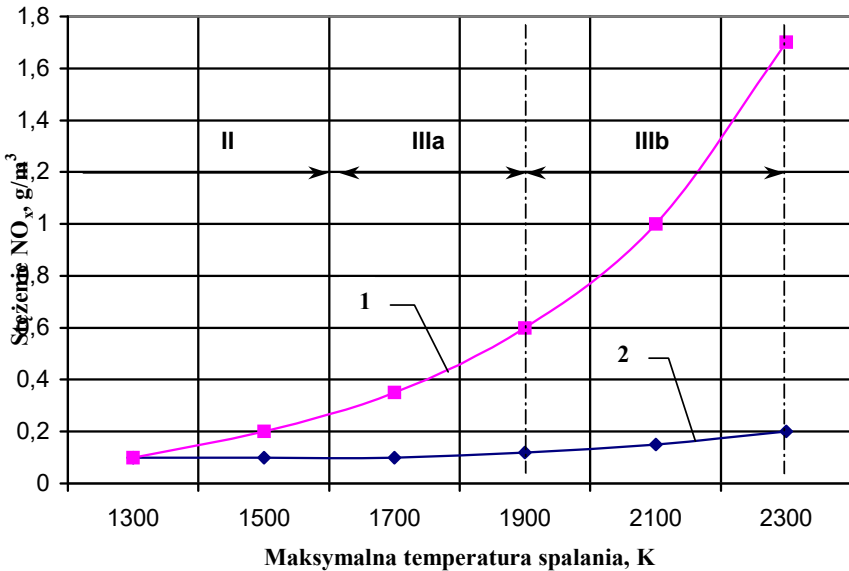
Decydującym wątkiem autorskiej definicji zagadnienia jest poszukiwanie możliwości **łączenia** aktywnych elementów wtrysku dla **jednoczesnego** rozwiązywania obu głównych składowych zagadnienia. Dla ich wspólnego skutecznego rozwiązania powstała potrzeba nowatorskiego podejścia do tak bardzo rozpracowanego rozwiązania jak zdławienie generacji NO<sub>x</sub> metodą wtrysku balastu wodnego. Pierwszym składnikiem tego podejścia jest szczególnie dogłębne rozpatrywanie struktury płomienia.

## 2. Struktura strefy palenia się

Płomień palącego się paliwa jest tak bardzo złożoną formacją w rozpatrywaniu zarówno aerodynamicznym, chemicznym i termodynamicznym, że to praktycznie wyznacza brak możliwości integralnego opisanie emisji NO<sub>x</sub> przez jakikolwiek wspólny mechanizm. To spowodowało konieczność podzielenia płomienia na charakterystyczne strefy o większym stopniu zgodności rzeczywistej emisji NO z obliczeniem według tego lub innego mechanizmu w każdej poszczególniej strefie.

Znane są różne podejścia do strukturyzacji płomienia. *I.J.Sigal* dzieli proces spalania na **temperaturowe** strefy, które wyznaczają wytwarzanie się NO [3]: począwszy od strefy I (do 750 K), gdzie utlenianie azotu jeszcze praktycznie nie zachodzi, do strefy IV (powyżej 2500 K), warunki w której charakterystyczne są dla procesów magneto hydrodynamicznych. Dla procesów zachodzących w paleniskach kotłów charakterystyczne są warunki temperaturowe stref IIIa i IIIb (1500-2300 K, rys. 2).

*L. M. Tsyrułnikow* proponuje nie abstrakcyjny proces, a sam płomień fizycznie podzielić na cztery temperaturowo-koncentracyjne strefy. W każdej z tych stref trójwymiarowe zagadnienie opisanie powstania produktów spalania (łącznie z NO<sub>x</sub>) sprowadza się w gruncie rzeczy do jednowymiarowego [4]. Przy tym obraz emisji „powietrznych” (niezależnie od mechanizmu) i „paliwowych” NO<sub>x</sub> staje się **temperaturowo-geometrycznym**, nakłada się bowiem na względną długość płomienia  $L_{pl}/D_a$  ( $D_a$  – średnica wylotowego otworu palnika, rys. 3). Cztery wspomniane strefy stanowią:

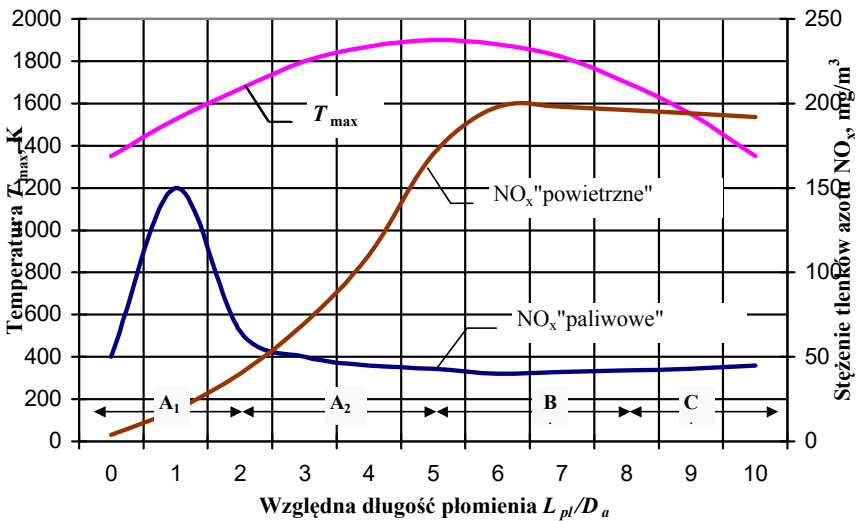


Rys. 2. Temperaturowy schemat wytwarzania się tlenków azotu według [3]:

1 – „termiczne” NO<sub>x</sub>; 2 – „szybkie” NO<sub>x</sub>

Fig. 2. The temperature scheme of nitrogen oxides formation [3]:

1 – “thermal” NO<sub>x</sub>; 2 – “prompt” NO<sub>x</sub>

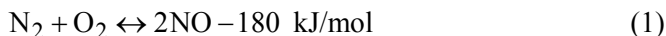


Rys. 3. Temperaturowo-geometryczny schemat generacji tlenków azotu [4]

Fig. 3. The temperature-geometrical scheme of nitrogen oxides formation [4]

- strefa A<sub>1</sub> – od wylotowego przekroju otworu palnika do przekroju paleniska o temperaturze 1650 K (jest to temperatura przy której według „termicznej” teorii stężenie NO osiąga 1 mg/m<sup>3</sup>);
- strefa A<sub>2</sub> – od wymienionego wyżej przekroju do przekroju z maksymalną temperaturą, gdzie intensywność utleniania azotu powietrza osiąga maksimum;
- strefa B – od przekroju z maksymalną temperaturą do przekroju z „krytyczną” temperaturą 1650 K, gdzie przeważnie kończy się spalanie składników palnych, a stężenie „powietrznego” NO osiąga maksimum;
- strefa C – od wymienionego wyżej przekroju do wyjścia z paleniska, gdzie już nie zachodzą istotne zmiany koncentracji (pod warunkiem, że w płomieniu nie ma powodujących te zmiany czynników nie związanych z paleniem).

Według *Zeldowicza* formalna kinetyka wytwarzania się NO w płomieniu palącego się paliwa opisuje się sumarycznym wzorem:



W [5] na bazie danych doświadczalnych oszacowano kinetyczne parametry równania dla określenia prędkości sumarycznej reakcji (1) mającego postać:

$$\frac{d\text{NO}}{d\tau} = c_{\text{N}_2}^{v_1} \cdot c_{\text{O}_2}^{v_2} k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

Mianowicie w [5] oceniono wartości wykładników potęgi  $v_1$ ,  $v_2$  i  $E/RT$ . Przy tym porównano warianty wspólnego opisu płomienia i jego dzielenia na trzy i cztery strefy. Wyniki badań pokazały, że różnica między danymi doświadczalnymi i czterostrefowym modelem płomienia znajduje się w przedziałach błędu eksperymentalnego. Jednak taka zgodność rezultatów nadal zostaje całkową, czyli opisującą sumaryczną emisję NO<sub>x</sub>. Dlatego temperaturowo-geometryczny schemat *Tsyrułnikow*'a należy uzupełnić obrazem stężeniowym. *Tsyrułnikow* wykonuje to tylko dla toksycznych i agresywnych produktów niepełnego spalania (SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, sadza, 3,4-benzpiren, oraz straty ciepła od niedopału chemicznego  $q_3$ ) rozwiązując zagadnienie ich emisji ostatecznej.

Z punktu widzenia optymalizacji wtrysku wykresy na rys. 3 logicznie jest uzupełnić przez krzywą stężenia tlenu. *Tsyrułnikow* w [4] nie robi tego świadomie: orientacja na temperaturę przyjęta została z przyczyny jej bardziej silnego wpływu na emisję NO. Rzeczywiście, wzrost temperatury zaledwie o 200 °C wpływa na wytwarzanie się tlenku azotu około 10 razy silniej, niż 100-krotny wzrost stężenia wolnego tlenu (od 0,2 do 20% ob.). A jednak ze względu ujawnienia struktury płomienia autor uważa takie podejście za błędne.

Po pierwsze, to obniża powszechnie uznaną rolę „niecieplnych” (lub „słabo cieplnych”) rodnikowych mechanizmów powstania NO: „szybkiego”

(zob. rys. 2), a dla zawierającego azot paliwa również „paliwowego” mechanizmu (zob. rys. 3). Ponadto proste uzupełnienie temperaturowo-geometrycznego schematu przez krzywą uśrednionego w przekroju stężenia  $O_2$  nie zapewniłoby jakościowego kroku w bardziej wnikliwym rozpatrywaniu struktury płomienia. Intensywność generacji NO bynajmniej nie określa się przez uśrednione wartości czynników wpływu, lecz przez ich konkretne połączenie w konkretnej strefie płomienia.

W tym miejscu uzasadnimy konieczność jeszcze bardziej szczegółowego stopnia strukturyzacji płomienia. Najbliżej temu zbliżył się *A.A.Jemieljanow* [6], wydzielając w płomieniu właśnie strefy intensywnej generacji tlenków azotu (SIG). Jednak SIG przez *Jemieljanow*'a traktowane są wyłącznie jako strefy **lokalnych maksimum temperatury**. Broniąc swoją zasadę konieczności lokalnego uwzględnienia wszystkich czynników wpływu autor artykułu wyznacza dla dalszego rozpatrywania strefy płomienia, których całkowite **temperaturowo-stężeniowe warunki** pozwalają określić je jako strefy intensywnego wytwarzania się tlenków azotu. Ponadto cała logika podanej powyżej metody rozpatrywania przez autorów badanego zagadnienia świadczy, że te same strefy są strefami zakończenia wypalania się podstawowych składników paliwa i pośrednich produktów palenia się. Każde oddziaływanie na te strefy, zarówno aerodynamiczne jak i chemiczne w sposób istotny wpływa na całość procesów przebiegających w płomieniu. Dlatego autor określa te strefy jako **strefy decydującego wpływu** (SDW) na całokształt procesów wewnątrzplamieniowych.

### 3. Ogólne uzasadnienie koncepcji

Przy integralnym balastowaniu całej strefy palenia się, płomienia lub nawet objętości paleniska wyraźny efekt zmniejszenia emisji  $NO_x$  (powyżej 20-25%) zaczyna się od swoistej progowej intensywności balastowania. Z zastosowaniem wodno-paliwowego stosunku wynosi to 30% dla paliwa ciekłego lub  $0,2 \text{ kg/m}^3$  dla paliwa gazowego, a z zastosowaniem wodno-powietrznego stosunku – nie mniej niż 2÷3% [7,8]. Wprowadzenie takiej ilości balastu powoduje zmniejszenie sprawności kotła o 2÷3% i więcej [1, 8], co zazwyczaj uważa się za nieuchronną zapłatę za efekt ekologiczny. Przy czym autorzy takich obliczeń nie uwzględniają, że wydatek pary o takiej ilości (to jest nie mniej niż 2% wydajności parowej kotła) o taką samą wartość dodatkowo obniża sprawność kotłowni „netto”. Podobne wyniki niestety powszechnie uważa się za normalne dla technologii ochrony atmosfery. Ale to absolutnie nie odpowiada naszej koncepcji energo-ekologicznej analizy [9] i wspomniane obniżenie sprawności kotłów stanowczo nie jest nieuniknione. Przyczyną takich wyników jest właśnie integralne podejście do strukturyzacji i balastowania całego płomienia.

Metoda wydzielenia w płomieniu stref decydującego wpływu przewiduje na tej podstawie strefowe oddziaływanie na SDW w celu efektywnego zdławienia emisji NO. Znana jest oryginalna metoda oceny prawdopodobieństwa zmiany równowagi reakcji chemicznych na podstawie stosunku parcjalnych ciśnień komponentów uczestniczących w reakcji [10]. W warunkach charakterystycznych dla procesów kotłowych, gdzie ciśnienie w objętości paleniska jest blisko 0,1 MPa, takie podejście jest całkiem do przyjęcia.

Rozpatrzmy jedną z podstawowych reakcji wytwarzania się „szybkich (frontalnych)” tlenków azotu [11]:



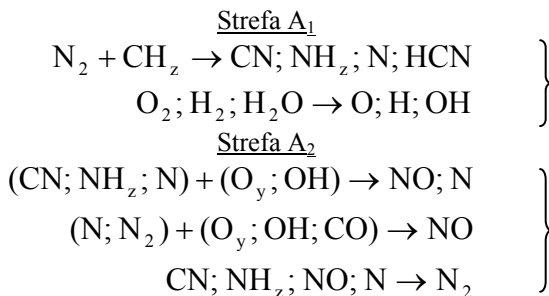
Dla reakcji (3) warunkiem jej przebiegu w kierunku wytwarzania się NO będzie stosunek ( $k_r$  – stała równowagi reakcji):

$$\frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{NO}}}{p_{\text{CN}} \cdot p_{\text{O}_2}} < k_r \quad (4)$$

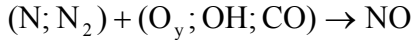
skąd:

$$p_{\text{NO}} < k_r \frac{p_{\text{CN}} \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{CO}}} \quad (5)$$

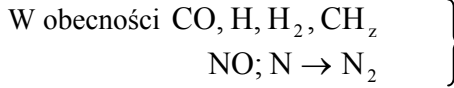
Takie podejście pozwala, posiadając doświadczalne dane o parcjalnych ciśnieniach komponentów i oceniając stałą reakcji przez poziom temperaturowy, sądzić o prawdopodobieństwie przebiegu reakcji w tym lub innym kierunku w różnych strefach płomienia. Dla powyższej reakcji (3) podobna analiza przewiduje intensywną zmianę równowagi w stronę powstania NO w początkowej części normalnie zorganizowanego płomienia. W tej części płomienia znaczna jest wartość  $k_r$  (ponieważ poziom temperaturowy jeszcze nie jest wysoki), duże jest parcjalne ciśnienie tlenu i małe – ciśnienie tlenku węgla. Na tej podstawie w [12] dla czterostrefowego modelu płomienia ujawnione zostały grupy reakcji, które wyznaczają generację NO w każdej strefie (dla paliwa nie zawierającego chemicznie związanego azotu):



Strefa B



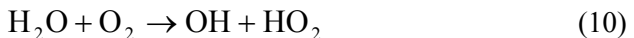
Strefy B i C



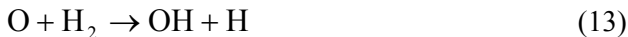
Metoda analizy zgodnie ze wzorami (4) i (5) oprócz strefowej analizy **prawdopodobieństwa** wewnątrzplamieniowych procesów chemicznych pozwala jednocześnie prognozować strefowe narzędzia **wplywu** na inicjowanie lub zdławienie wytwarzania się różnych związków chemicznych. Dla już wspomnianej reakcji (3) logicznie jest założyć potrzebę pewnego wydłużania palenia się w początkowej strefie płomienia (to powoduje obniżenie stężenia tlenu i tymczasowy lokalny wzrost niezupełnego spalania chemicznego), nie pozwalając jednak na obniżenie temperatury z odpowiednim zwiększeniem wartości  $k_r$ , ponieważ wykładnicza zależność stałej równowagi reakcji od temperatury po prostu zdławi efekt dodatniej zmiany ciśnień parcyjnych. Dalej w artykule rozpatruje się właśnie zagadnienia strefowego wpływu na SDW, który przyczynia się do lokalnego zmniejszenia stężenia NO.

Jednym z głównych elementów w autorskiej koncepcji jest podkreślone wyżej jednoczesne rozwiązywanie zagadnień zdławienia emisji NO i intensyfikacji procesów wewnątrzplamieniowych (licząc, że podwyższenie sprawności zużycia paliwa jest podstawowym zadaniem technologicznym). W tym celu pierwotnie zakładało się wykorzystać swoiste oddziaływanie wtryskiwanego do strefy spalania balastu wodnego, które w teorii palenia się nazywa się promującym, tj. sprzyjającym przyspieszeniu reakcji spalania i zupełnemu wypaleniu się produktów pośrednich.

W płomieniu wodorowym maksimum promującego działania balastu ustalono przy wartości stosunku wodno-paliwowego  $g_{pat} = G_w / G_{pat} \approx 0,01\%$ . Balastowanie w przedziale  $0,02 \div 0,06\%$  pod ciśnieniem atmosferycznym zwiększa prędkość reakcji spalania  $8 \div 10$  razy. Jednak przy  $g_{pat} = 0,07 \div 0,09\%$  i więcej hamujące termiczne działanie balastu zaczyna przeważać jego promujący wpływ kinetyczny. Badania spalania wstępnie przygotowanej mieszaniny gazowo-paliwowej w kwarcowym reaktorze pozwoliły przypuścić mechanizm paradoksalnego włączenia się balastu w łańcuchowy mechanizm spalania paliwa [13]. Następujące reakcje z udziałem balastu przyczyniają się do nasycenia strefy reakcyjnej przez rodniki aktywne:







łącznie z bezpośrednią dysocjacją cząsteczek wody



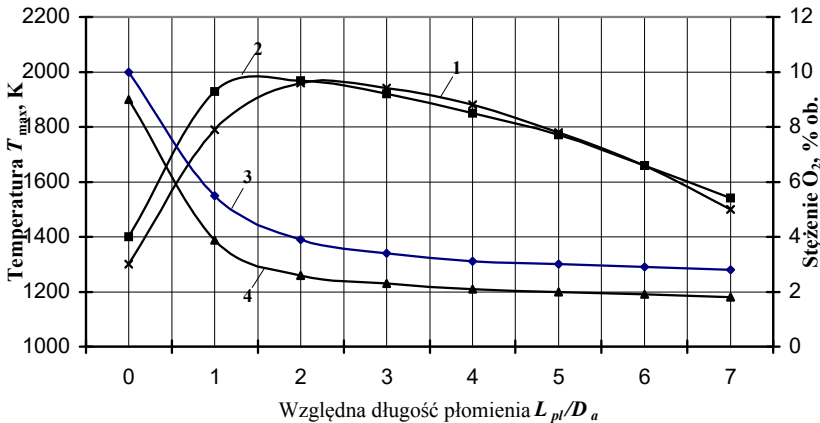
Rodniki nie tylko włączają się do naturalnego przedłużenia reakcji łańcuchowych z udziałem pośrednich produktów spalania, a również inicjują bezpośrednie wypalanie się podstawowych składników palnych paliwa:



co znacznie przyspiesza proces wypalania się wszystkich komponentów palnych. Na skutek tego skraca się długość podstawowej strefy reakcyjnej, strefa  $T_{\max}$  przesuwa się bliżej korzenia płomienia. Ewentualne obniżenie samego poziomu maksymalnej temperatury wyjaśnia się względną ilością balastu jak również sposobem jego dopływu. W większości znanych badań stosuje się **nawilżanie samego paliwa**, co równoznaczne jest integralnemu balastowaniu płomienia.

Dane autorów dotyczące wpływu skierowanego dozowanego zraszania SDW na  $T_{\max}$  przy różnych stosunkach wodno-paliwowych potwierdzają przesuw strefy maksymalnej temperatury bliżej korzenia płomienia lecz pokazują, że przewaga promującego działania wtrysku nad inhibitującym zachowuje się aż do  $g_{\text{pal}} \approx 15\%$ . Analiza tych danych świadczy, że pozorna wewnętrzna sprzeczność zdefiniowanego wyżej zagadnienia jest całkiem do rozwiązania. Został osiągnięty oczywisty jednoczesny efekt balastowania z takim intensyfikującym wpływem na SDW, że to powoduje nawet pewne podwyższenie maksymalnego temperaturowego poziomu. Wyjaśnienie tego paradoksu przedstawia rys. 4, gdzie w konfrontacji z krzywymi temperatury podane są krzywe zmiany stężenia tlenu wzdłuż płomienia. Te rezultaty otrzymane są za pośrednictwem udoskonalonej technologii zdławienia NO<sub>x</sub>, gdy dzięki precyzyjnie obliczonemu balastowaniu istnieje możliwość znacznie zmniejszyć wydatek powietrza na całkowite i zupełne spalanie paliwa.

Wynikiem jest nie tylko koncepcyjna, a również praktyczna możliwość jednoczesnego zmniejszenia stężenia tlenu w SDW z zachowaniem zupełności spalania paliwa oraz z utrzymaniem, a nawet z pewnym podwyższeniem poziomu temperaturowego. Chociaż reakcja (3) jest tylko jednym z możliwych ogniw łańcuchowego mechanizmu powstania NO, opracowany przykład pokazuje, jak analiza kinetyki przez analogie ze wz. (4), (5) może zostać wykorzystana w postaci aktywnego wieloczynnikowego oddziaływania na wewnątrzpłomieniowe procesy o wstępnie wybranym charakterze tego oddziaływania.



**Rys. 4.** Konfrontacja temperatury płomienia (1,2) i stężenia tlenu (3,4):  
bez wtrysku (1,3); dozowane skierowane zraszanie przy  $g_{\text{pal}}=16\%$  (2,4)  
**Fig. 4.** Confrontation of flame temperature (1,2) and oxygen concentration (3,4):  
without injection (1,3); dosed directional ballasting at  $g_{\text{pal}}=16\%$  (2,4)

A zatem, podstawowe tezy koncepcji zasadniczo nowej technologii zdławienia  $NO_x$  można sformułować w sposób następujący:

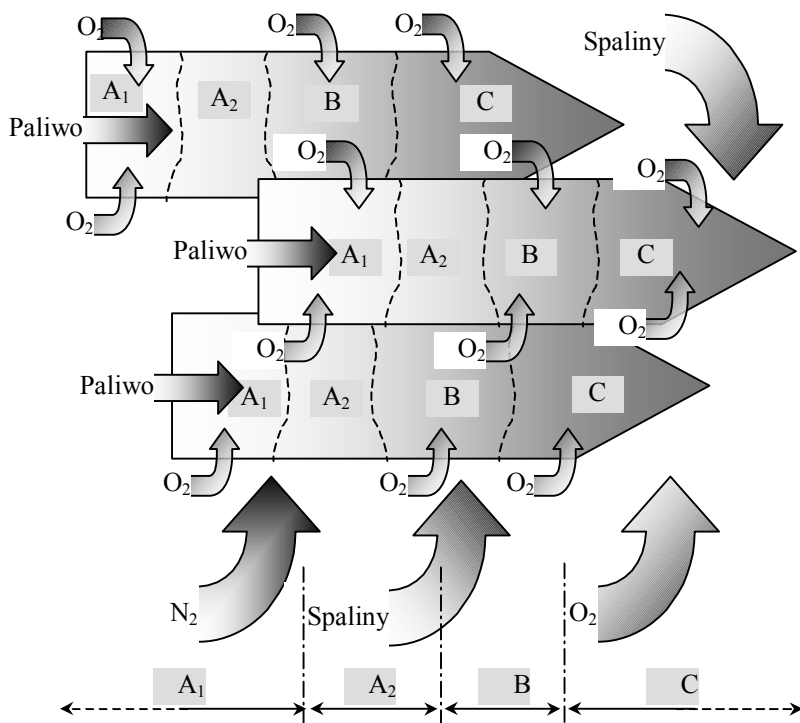
- podstawą technologii jest nie stosowana wcześniej szczegółowa strukturyzacja płomienia z wydzieleniem stref decydującego wpływu na wewnątrzpłomieniowe procesy;
- treścią technologii jest oddziaływanie właśnie na SDW, co zapewnia maksymalny efekt dławienia przy minimalnie potrzebnej ilości balastu; główną
- cechą technologii jest jednoczesna ze zdławieniem  $NO_x$  intensyfikacja wewnątrzpłomieniowych procesów zapewniająca zupełne wypalenie paliwa przy znacznie mniejszym nadmiarze utleniacza.

Uogólnieniem trzech powyższych zasad jest koncepcyjny rdzeń technologii: balastowanie (w odróżnieniu od tradycyjnego podejścia) rozpatruje się tylko jako podstawę całkowitej energo-ekologicznej optymalizacji procesu spalania paliwa, gdy aktywny czynnik zdławienia  $NO_x$  pozwala sterować czynnikami różnych poziomów (zob. rys. 1) i jednocześnie służy jako baza dla podwyższenia sprawności zużycia paliwa.

## 4. Podstawy teoretyczne metody dozowanego skierowanego balastowania płomienia

### 4.1. Wiadomości ogólne

Turbulentno-dyfuzyjny charakter palenia się w płomieniu większości dwustrumieniowych palników powoduje, że płomień zespolony jest połączeniem wzajemnie nawarstwiających się mikro-płomieni palących się molowych mas paliwa, dla których to zapewnia się przez chwilowo składujące się temperaturowo-stężeniowe warunki wzdłuż osi wypływu każdej strugi paliwa. Uproszczony obraz struktury płomienia dla przypadku współprądowego prostostrugowego wypływu paliwa pokazano na rys. 5.



**Rys. 5.** Struktura składowego turbulentnego płomienia (uproszczony obraz przy towarzyszącym prosto-strumieniowym doprowadzeniu paliwa)

**Fig. 5.** Pattern of a compound turbulent flame (simplified view for straight-jet fuel supply)

Każda struga paliwa mieszając się w burzliwym trybie z dopływającym do niej powietrzem stanowi dość wyznaczalną strukturę (pod względem aerodynamicznym i termodynamicznym), ponieważ jest osiowosymetrycznym płomieniem nie zmieszanych gazów (według klasyfikacji *L.A. Wulisa*). Dlatego w **każdym** mikro-płomieniu pojedynczej strugi logicznie jest wydzielić wyżej wymienione strefy ( $A_1$ ,  $A_2$ , B i C). Obraz mikro-płomieni tylko początkowo można uważać za indywidualnie-stały. Z przebiegiem rozwoju całego płomienia zespolonego ten obraz doznaje co raz większy wpływ zarówno rozwijających się obok podobnych struktur, jak i integralnych strumieni utleniacza ( $O_2$ ), balastu powietrza ( $N_2$ ), oraz już powstałych produktów spalania. Zgromadzone narastająco tych wpływów tworzą w końcu uśrednioną w przekroju czterostrefową strukturę płomienia w całości.

Ta integralna metoda strefowania płomienia jest, jak już podano powyżej temperaturowo-geometryczną. Jednoczesne uśrednienie temperatury i stężeń w turbulentnym płomieniu można stosować tylko dla opisywania wspólnych dla płomienia reguł, jak to zrobiono wyżej na rys. 4. Natomiast w granicach mikro-płomienia każdej strugi paliwa wspólne rozpatrywanie temperaturowego i stężeniowego obrazu jest całkiem usprawiedliwione. Czterostrefowa struktura z zachowanymi dla wygody tymi samymi oznaczeniami stref staje się w rzeczywistości geometryczną temperaturowo-stężeniową. Właśnie to jest celem tak szczegółowej (w gruncie rzeczy – ostatniej z możliwych na molowym poziomie) strukturyzacji płomienia w autorskiej koncepcji.

Skala strukturyzacji przenosi się z wyższego poziomu na niższy – od płomienia zespolonego do mikro-płomienia, sformowanego poszczególną strugą paliwa. Zarówno strefa aktywnego oddziaływania na wewnątrzpłomieniowe procesy, jak i cały ewentualny dodatni wynik tego oddziaływania przenoszą się właśnie na ten poziom – poziom mikro-płomieni poszczególnych gazowych strug. A zatem strefy aktywnego wpływu – są to strefy mikro-płomieni, oddziaływanie na które może zapewnić rozwiązanie podwójnego zagadnienia: zdławienia emisji NO i ubocznej intensyfikacji wypalania się paliwa.

Przy tym rozwiązania uzasadnione wyżej dla regularności makropłomienia palącego się paliwa zachowują się lecz przenoszą na poziom mikro-płomieni: efektywne dławienie powstania „szybkiego” NO zapewnia się balastowaniem strefy  $A_1$ , a „termicznego” NO – poprzez wprowadzenie balastu na styku stref  $A_2$  i B. Takie podejście dla **każdej strugi** paliwa ilustruje rys. 6.

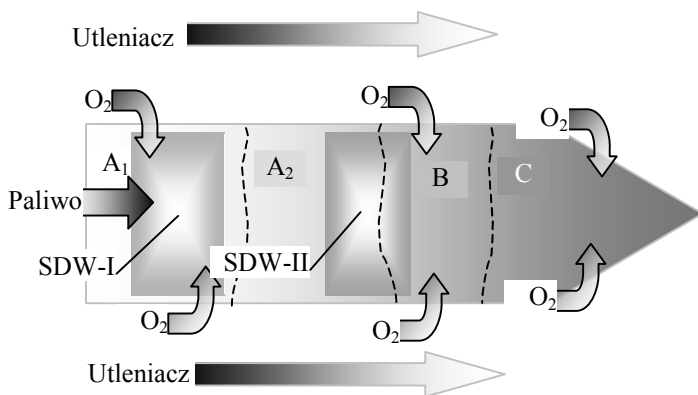
W wyniku takiej analizy wydziela się dwie strefy decydującego wpływu:

- SDW-I – znaczna część strefy  $A_1$ , gdzie wprowadzenie balastu może istotnie wpływać na wytwarzanie się NO głównie przez „niecieplne” drogi mechanizmu łańcuchowego;

- SDW-II – strefa maksymalnych temperatur na styku stref  $A_2$  i B, gdzie balastowanie wyznacza możliwość dławienia termicznego mechanizmu utleniania azotu powietrza.

W obu strefach bezwzględnie należy wspólnie uwzględnić podwójny cel balastowania - zarówno zdławienie  $\text{NO}_x$  jak i podwyższenie sprawności zużycia paliwa.

W SDW-I jest to zmniejszenie stężenia tlenu oraz pewny lokalny i tymczasowy wzrost niedopału chemicznego w celu zmiany równowagi podstawowych reakcji w stronę odwrotną do wytwarzania się  $\text{NO}$  lecz przy niedopuszczeniu obniżenia temperatury, dławiącego wzrostu stałej równowagi tych reakcji i ogólnego pogarszania się wskaźników spalania paliwa.



**Rys. 6.** Pojęcie stref decydującego wpływu według autorskiego schematu strukturyzowania płomienia

**Fig. 6.** Concept of zones of determining influencing pursuant to the author's scheme of a flame structuring

W SDW-II potrzebny jest bezpośredni efekt balastowania, czyli zmniejszenie temperatury w strefie dla zdławienia termicznego mechanizmu generacji  $\text{NO}$ , ale przy kompensującym aerodynamicznym i chemicznym wpływie aktywnego wtrysku dla zachowania zupełności wypalania się składników paliwa i pośrednich produktów spalania.

Ujawnione powyżej dwie SDW wcale nie są jedynie możliwe, ponieważ strefy B i C czterostrefowej struktury płomienia stanowią korzystne pole dla aktywnego wpływu pod względem sterowania procesem „hartowania”. Wszystkie możliwości w tym kierunku nie tylko nie są wyczerpane ale do końca nie zbadane. Zdaniem *J.B.Zeldowicza* przy niewysokich temperaturach wytwarzanie się  $\text{NO}$  jest małe i rolę „hartowania” produktów spalania można omi-

nąć [14]. Jednak według *Zeldowicza* wszystkie współczesne urządzenia energetyczne z wyjątkiem magnetohydrodynamicznych urządzeń odnoszą się do aparatów z „niskim” poziomem temperaturowym.

Przedstawiając równanie kinetyki reakcji (2) w następującej postaci (tu i dalej w nawiasie kwadratowym podano bieżące stężenia, a w zwykłym – równoważne):

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{A}{RT}\right) \left\{ \beta [\text{N}_2] \cdot [\text{O}_2] \exp\left(-\frac{2Q}{RT}\right) - [\text{N}_2]^2 \right\}, \quad (18)$$

*Zeldowicz* jako wskaźnik poziomu temperaturowego procesu stosuje parametr bezwymiarowej prędkości reakcji:

$$B = k'_0 x_0 \tau, \quad (19)$$

gdzie:

$\tau$  - czas obniżenia równoważnego stężenia (NO) *e* razy:

$$k'_0 = \exp\left(\frac{A}{RT_b}\right); \quad (20)$$

$$x_0 = \sqrt{\beta [\text{N}_2] \cdot [\text{O}_2]} \exp\left(\frac{Q}{RT_b}\right) \quad (21)$$

Wartość  $T_b$  można rozpatrywać jako  $T_{\max}$ , ponieważ w modelu *Zeldowicza*  $T_b$  – to temperatura, do której momentalnie podgrzewa się reagującą mieszaninę. Ponieważ w (18)  $A \approx 4Q$ , to prędkość rozłożenia tlenu azotu

$$k'_0 \exp\left(-\frac{4t}{\tau}\right)$$

w czasie  $\tau$  zmniejsza się  $e^4$  razy, co daje *Zeldowiczowi* podstawę dla wniosku o nie istotnej roli „hartowania” przy małych wartościach  $B$ .

Wtedy przy  $t \rightarrow \infty$  i małych wartościach  $B$ :

$$[\text{NO}]_{\infty} \approx 1/6 \tau k'_0 (\text{NO})_0, \quad (22)$$

a przy  $B \gg 1$

$$[\text{NO}]_{\infty} \approx [\text{NO}]^{2/5} [\text{O}_2]^{2/5} \tau^{-1/5}, \quad (23)$$

czyli stężenie NO w wyniku „hartowania” w ogóle przestaje zależeć od  $T_{\max}$ . Maksymalna temperatura przy tym tylko wyznacza czas długości okresu, w czasie którego zachowuje się warunek  $[\text{NO}] = (\text{NO})$ , ale  $T_{\max}$  nie wpływa na bardziej opóźniony moment oderwania  $[\text{NO}]$  od równowagowej koncentracji (NO), co właśnie stanowi treść zjawiska „hartowania”.

Zwróćmy tu uwagę na pewną nieprecyzyjność oceny temperaturowego poziomu procesu według warunku  $B \gg 1$ . Liczne wyniki otrzymane na dużych kotłach energetycznych świadczą o zauważalnym wpływie „hartowania” na końcową emisję NO<sub>x</sub>. Dane przedstawionych w tym artykule badań pokazują, że w kotłach o małej i średniej mocy wtrysk balastu wodnego tworzący m.in. efekt pewnego łagodzenia krzywej temperaturowej wzdłuż osi paleniska, również powoduje rezultaty, które o 15÷20% mogą wyznaczać wartość zmniejszenia emisji NO<sub>x</sub> na skutek procesów rozłożenia NO w strefach B i C objętości paleniska.

Powyższa dygresja co do „hartowania” nie tylko nie zmienia wcześniejszych wniosków, ale i potwierdza, że podstawowe ogniwo przedstawionej technologii – aktywne oddziaływanie na SDW-I i SDW-II może być skutecznym narzędziem dławienia wytwarzania się tlenu azotu zarówno przez „termiczny” jak i „szybki” mechanizm.

#### 4.2. Zasady aktywnego oddziaływania na strefy decydującego wpływu

Konieczność skierowanego, trwałego i kontrolowanego geometrycznie oddziaływania na odpowiednie strefy płomienia wymaga dokładnego wyboru jego podstaw koncepcyjnych. Taką podstawą są zasady aktywnego oddziaływania na strumienie strugowe *L.A.Wulis*'a, a mianowicie – wzajemne oddziaływanie współprądowych strug [15].

Przy paleniu się nie zmieszanych gazów (w większości przypadków technicznych) zmiana ciśnienia przy skrzywieniu linii strug przecinających front płomienia jest znikomo mała. Założenie o jednorodności pola ciśnień daje możliwość zapisać układ równań stacjonarnej granicznej warstwy razem z równaniem stanu w postaci [14,15]:

$$\left. \begin{aligned} \rho u \frac{\partial u}{\partial x} + \rho v \frac{\partial u}{\partial y} &= \frac{1}{y^k} \frac{\partial}{\partial y} (y^k \tau) \\ \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{1}{y^k} \frac{\partial}{\partial y} (y^k \rho v) &= 0 \\ \rho u \frac{\partial h}{\partial x} + \rho v \frac{\partial h}{\partial y} &= \frac{1}{y^k} \frac{\partial}{\partial y} (y^k g) + q \cdot w \\ \rho u \frac{\partial c_i}{\partial x} + \rho v \frac{\partial c_i}{\partial y} &= \frac{1}{y^k} \frac{\partial}{\partial y} (y^k j) - w \\ p &= \rho RT \end{aligned} \right\}, \quad (24)$$

gdzie:

$x$  i  $y$  – współrzędne;

$k = 0$  dla płaskiej i  $k = 1$  – dla osiowo symetrycznej warstwy granicznej;

$u$  i  $v$  – odpowiadające do współrzędnych  $x$  i  $y$  składowe prędkości strumienia;

$p$  – ciśnienie;

$\rho$  – gęstość;

$T$  – temperatura absolutna;

$h = c_p T$  – entalpia;

$R$  i  $c_p$  – stała gazowa i ciepło właściwe przy  $p = \text{const}$ ;

$c_i$  – stężenie  $i$ -go komponentu reakcji;

$\tau$  – styczne naprężenie tarcia;

$g$  i  $j$  – strumień ciepła i strumień masy;

$q$  – efekt cieplny reakcji;

$w$  – prędkość reakcji.

Szczegółem turbulentnego spalania jest to, że przy symetrycznych wahańach temperatury  $T$  względem średniego poziomu  $\langle T \rangle$  pulsacje stałej prędkości reakcji  $k(T)$  są bardzo asymetryczne. Przy tym przekraczanie wartości  $k(T)$  odnośnie do  $k(\langle T \rangle)$  jest znacznie większe niż jego obniżenie (odpowiednio do kierunku wahań temperatury). To się wyjaśnia przez silną temperaturową zależność stałej prędkości reakcji  $k(T)$ , którą zwykle przyjmuje się według Arrhenius'a jako wykładniczą:

$$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_b}\right) \quad (25)$$

Dla małych pulsacji temperatury, czyli dla przypadku:

$$\frac{T - \langle T \rangle}{\langle T \rangle} = \frac{T'}{\langle T \rangle} \ll 1 \quad (26)$$

wahanie stałej prędkości określa się równaniem [14]:

$$\frac{\langle k(T) \rangle}{k(\langle T \rangle)} = \text{ch}\left(\frac{E}{RT} \frac{T'}{\langle T \rangle}\right), \quad (27)$$

gdzie:  $T' = \sqrt{\langle T'^2 \rangle}$ .

Wzór (27) dowodzi, że nawet przy umiarkowanych wartościach intensywności wahań temperatury, średnia wartość stałej prędkości  $\langle k(T) \rangle$  może



przekraczać kilkanaście razy, a nawet o kilka rzędów matematycznych tę wartość wyliczoną dla średniej temperatury  $k(\langle T \rangle)$  (patrz tabl. 1).

Pulsacje koncentracji, mające również miejsce przy turbulentnym spalaniu, na makrokinetykę spalania wpływają z reguły w mniejszym stopniu.

Fakt ten podkreślano wcześniej tylko w stosunku do samego spalania, w odniesieniu zaś do rozpatrywanego zagadnienia zdławienia NO<sub>x</sub>, autor jako pierwszy zwrócił uwagę na następujące aspekty tego zjawiska [2].

Pulsacyjne zwiększenie stałej prędkości dotyczy również mechanizmu wytwarzania się tlenku azotu, znacznie podwyższając jego chwilowe stężenie względem średniego poziomu temperaturowego. W związku z ilościowymi wskaźnikami intensywności takich wahań dość prawdopodobnym jest **proporcjonalny wzrost względnej roli „hartowania”**.

Szczególną cechą tego procesu jest szereg powtarzających się temperaturowych pulsacji oraz jak udowodniono wyżej znacznie intensywniejszych pulsacji stężeniowych. Wynikiem tego jest możliwość szczytkowych mikroefektów „hartowania”  $\Delta c_i$ , które magazynują się z każdym kolejnym cyklem aż do sumarycznego efektu  $\Sigma \Delta c_i$ . Zgromadzona ilość NO, która nie zdążyła się rozłożyć wskutek „hartowania” podczas poprzedniej pulsacji, sprowadza się do wzrostu jej koncentracji po każdym następnym cyklu. Ewentualny schemat takiego procesu pokazano na rys. 7.

Zdefiniowanie przypuszczalnego mechanizmu pulsacyjnego wzrostu stężenia NO w turbulentnym płomieniu prowadzi do dwóch ważnych wniosków:

1. Możliwość pulsacyjnego zgromadzenia NO dość prosto wyjaśnia rozbieżność między teorią „termicznego” mechanizmu utleniania azotu a rzeczywistą emisją NO. Wcześniej stosowano w tym celu wyłącznie „niecieplne” mechanizmy. Kwestia względnego ilościowego udziału mechanizmu pulsacyjnego magazynowania i „niecieplnych” mechanizmów jest, zdaniem autorów, bardzo interesującym oddzielnym kierunkiem badań teoretycznych i doświadczalnych.

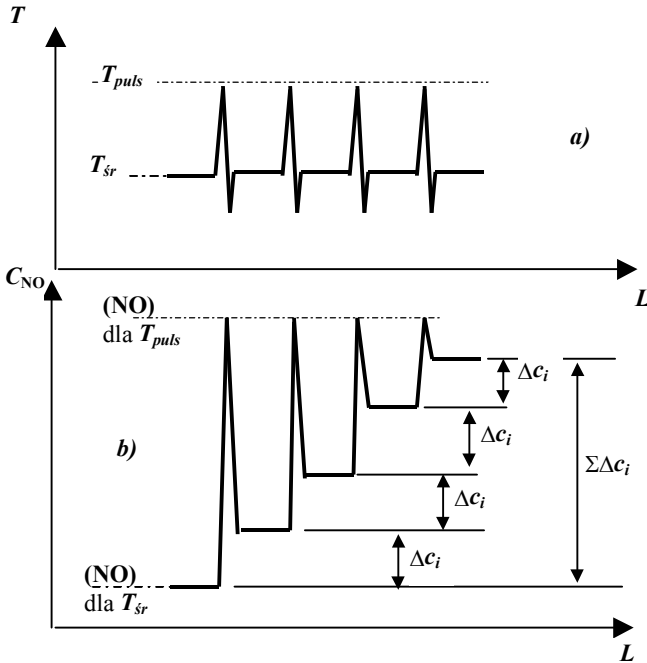
2. Ogólny efekt łagodzenia temperaturowej nierównomierności reakcyjnej strefy (w przestrzeni i w czasie) jest powszechnie uznaną cechą metody balastowania płomienia balastem wodnym. Wygładzanie pulsacji temperaturowych

**Tabela 1.** Porównanie wahań stałej prędkości i temperatury w turbulentnym płomieniu

**Table 1.** Matching of oscillations of reacting constant and temperatures in a turbulent flame

$T, K$	$\frac{E}{R\langle T \rangle}$	$\frac{T'}{\langle T \rangle}$	$\frac{\langle k(T) \rangle}{k(\langle T \rangle)}$
500	40	0,05	3,76
		0,1	27,30
		≈1,0	≈10 <sup>8</sup>

nieuchronnie powoduje zmniejszenie sumarycznego efektu pulsacyjnego mechanizmu wzrostu stężenia NO i jest, więc dodatkowym uzasadnieniem na rzecz wybranej metody.



**Rys. 7.** Ewentualny schemat magazynowania mikroefektów „hartowania” NO na skutek asymetryczności temperaturowych (a) i stężeniowych (b) pulsacji w turbulentnym płomieniu:

$\Delta c_i$  – mikroefekt hartowania pojedynczej pulsacji;

$\Sigma \Delta c_i$  – sumaryczny efekt magazynowania stężenia NO

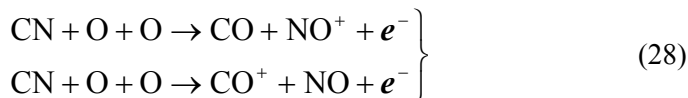
**Fig. 7.** The probable mechanism of NO “hardening” micro-effects upbuilding as a result of temperature (a) and concentration (b) fluctuations in a turbulent flame:

$\Delta c_i$  – micro-effect of single fluctuation;

$\Sigma \Delta c_i$  – a cooperative upbuilding effect

Nie mniej oryginalnym jest zastosowanie teorii procesów elektrochemicznych do zjawisk wytwarzania się i rozłożenia NO. Z reguły jonizowanie płomienia bierze się pod uwagę w odniesieniu do magneto hydrodynamicznych procesów. Ale przy rozpatrywaniu całego spektrum możliwych procesów jonizacji i rekombinacji w płomieniu należy uwzględnić m.in. i efekt chemicznej jonizacji. Jonizacja nie równoważna w płomieniach węglowodorowych powstaje na skutek przebiegu specyficznych reakcji chemicznych prowadzących do

wytwarzania się jonów i wolnych elektronów. W płomieniu mieszaniny gazów CO+O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> pod ciśnieniem atmosferycznym i w temperaturze 2500 K została ustalona nie elektronicznie-zderzeniowa, a właśnie chemiczna jonizacja według schematu [16]:



Jeśli wziąć pod uwagę możliwy poziom pulsacji ciśnienia i temperatury w turbulentnym płomieniu, to nie można zaprzeczać istotnemu udziałowi procesów jonizacyjnych w sumarycznej stabilizacji i emisji NO. Z blisko kilkunastu możliwych mechanizmów powstania i rozpadu jonów większość jest związana z przewodnością elektryczną płomienia. Ponieważ balastowanie wodą strefy spalania niewątpliwie podwyższa przewodność elektryczną ośrodka, a same molekuly balastu jonizują i włączają się do procesów rekombinacji, to również świadczy o prawdopodobnym dodatkowym dławiącym działaniu wtrysku poprzez zmniejszenie stateczności zjonizowanej części wytwarzającego się NO.

## 5. Wnioski

1. Metoda wtrysku balastu wodnego jest jednym z najbardziej perspektywicznych rozwiązań naukowo-technicznych skierowanych na zmniejszenie zanieczyszczenia atmosfery szkodliwymi produktami spalania paliwa organicznego.
2. W strukturze palącego się paliwa wydzielono **strefy decydującego wpływu**. Dowolne oddziaływanie na te strefy, zarówno aerodynamiczne jak i chemiczne w sposób istotny wpływa na całokształt procesów wewnątrzpłomieniowych.
3. Czterostrefowy model strukturyzacji całego płomienia przeniesiono na poziom jego elementów tworzonych przez pojedyncze strugi paliwa. Na tej bazie została opracowana koncepcja aktywnego oddziaływania na strefy decydującego wpływu metodą dozowanego skierowanego balastowania mająca na celu jednoczesne zapewnienie zdławienia NO<sub>x</sub> i podwyższenia sprawności zużycia paliwa.
4. Na podstawie bardziej szczegółowego badania struktury płomienia teoria wytwarzania się tlenku azotu w płomieniu została uzupełniona poprzez mechanizm pulsacyjnego magazynowania NO.

## Literatura

1. **Efendijew T.B.:** *Wytwarzanie się tlenków azotu w parogeneratorach gazo-mazutowych*, Energetyka ciepła, N 9, s. 20÷23, 1975
2. **Szkarowski A.L.:** *Podwyższenie efektywności ochrony atmosfery przy spalaniu gazowego i ciekłego paliwa*. Autoreferat rozprawy habilitacyjnej. Sankt-Petersburg, s. 53, 1997
3. **Sigal I.J.:** *Ochrona środowiska powietrznego przy spalaniu paliwa*. Leningrad. Nedra, s. 312, 1988
4. **Tsyrułnikow L.M.:** *Sposoby zmniejszenia powstania toksycznych i agresywnych produktów spalania gazu ziemnego i mazutu*, Informacja przeglądowa WNIIE-Gazprom. Seria: Najważniejsze problemy naukowo-techniczne przemysłu gazowego, Zeszyt 3, s. 36, 1980
5. **Koniuchow W.G.:** *Badanie warunków wytwarzania się benz(a)pirenu i tlenków azotu i udoskonalenie metod wykrywania ich w produktach spalania parogeneratorów gazo-mazutowych*. Autoreferat rozprawy doktorskiej. Leningrad, s. 23, 1978
6. **Jemieljanow A.A.:** *Opracowanie urządzeń wtryskujących dla zdławienia tlenków azotu przy spalaniu gazu i mazutu w paleniskach kotłów*. Autoreferat rozprawy doktorskiej. Sankt-Petersburg, s. 26, 1992
7. **Tsyrułnikow L.M., Wasiljew W.P., Nurmuhamedow M.N.:** *Zdławienie szkodliwych zanieczyszczeń przy spalaniu gazu i mazutu w paleniskach kotłów*, Informacja przeglądowa WNIIEGazprom. Seria: Gaz ziemny i ochrona środowiska, – Zeszyt 3, s. 43, 1981
8. **Dibelius N., Hilt M.B., Johnson R.H.:** *Reduction of nitrogen oxides from gas turbines by steam injection* Pap. of the ASME, N 58, s. 76÷82, 1971
9. **Szkarowski A.:** *Ocena współczesnych tendencji zanieczyszczenia środowiska naturalnego*. Rocznik Ochrona Środowiska. Tom 1. Koszalin, Polska, s. 137÷140, 1999
10. **Karapetjanc M.H.:** *Termodynamika chemiczna*. Moskwa. Chemia, s. 583, 1975
11. **Szkarowski A.:** *Analiza problemu zanieczyszczenia atmosfery tlenkami azotu*. Zeszyty naukowe Politechniki Koszalińskiej. Koszalin, 2001
12. **Tsyrułnikow L.M., Wasiljew W.P.:** *Wytwarzanie się tlenków azotu przy spalaniu gazu i mazutu i metody ich zdławienia na podstawie strefowego oddziaływania na płomień*. Zeszyt: Tlenki azotu w produktach spalania paliw. Kijów: Naukowa dumka, s. 28÷35, 1981
13. **Ławrow N.W., Szurygin A.P.:** *Wprowadzenie w teorię spalania i odgazowywania paliwa*. Moskwa. Wyd. Akademii Nauk ZSRR, s. 215, 1965
14. **Zeldowicz J.B. i inni.:** *Matematyczna teoria palenia się i wybuchu*. Moskwa. Nauka, s. 478, 1980
15. **Wulis L.A., Jarin L.P.:** *Aerodynamika płomienia*. Leningrad. Energia, s. 216, 1978
16. **Roslakow P.W.:** *Obliczenie wytwarzania się paliwowych tlenków azotu przy spalaniu paliwa zawierającego azot*. Energetyka ciepła, – N 1, s. 37÷41, 1986

## **Technology of NO<sub>x</sub> Emission Reduction Using Method of Flame Dosed Directional Ballasting**

### **Abstract**

The method of a water-ballast injection is one of the most perspective technological solutions decreasing atmosphere contamination. Alone lack of a method (at conventional integral ballasting of all plume) is decreasing fuel usage efficiency as a result of a temperature level decrease in a furnace of the boiler. It is demonstrated, that it is possible to avoid this lack by precise ballasting of the applicable flame zones. It has demanded more in-depth study of pattern of a flame. In pattern of burning fuel the zones of determining influencing are allocated. Any aerodynamic and chemical effect on these zones renders essential influencing on all combination of inside-flame processes.

One of primary elements of the author's concept is the simultaneous problem solving: NO generation suppression and intensification of inside-flame processes. It was supposed to use peculiar influencing of ballast in a combustion zone, which in the theory of combustion is called promoting, i.e. assisting to combustion reactions acceleration and full burn-out of intermediate products.

On an example of the "prompt" NO formation mechanism it is routined, as is it possible to execute such effect on area of determining influencing: with preservation of entirety of combustion and with holding (and even with some increase) of temperature level.

The four-zonal model of hole flame structuring was transferred on a level of flame elements derivated by separate sprays of burning fuel. On this basis the concept of fissile effect on zones of determining influencing with the help of a dosed directional ballasting method (DDB) was designed. The purpose of a DDB method is the simultaneous suppression of NO<sub>x</sub> generation and increase of efficiency of a firing. The basis of technology is not using earlier in-depth structuring of a flame with allocation of zones of determined influencing (ZDI) to hole combination of inside-flame processes. An essence of technology is the such effect to ZDI, that provides maximum effect of suppression at minimally indispensable quantity of ballast. The key feature of a method is simultaneous with NO<sub>x</sub> suppression intensification of inside-flame processes enabling to ensure complete combustion of fuel at much smaller excess of oxidant.

These three generalized principles are the conceptual core of technology: the ballasting (as against the conventional approach) is estimated only as the basis of general energy-ecological optimization of a fuel firing process. Thus the fissile factor of NO<sub>x</sub> generation suppression allows controlling parameters of a miscellaneous level and simultaneously forms the basis for increase of a fuel firing efficiency. On the basis of more in-depth research of a flame pattern the theory of nitrogen monoxide formation in a flame of burning fuel was supplemented by the mechanism of NO pulsation upbuilding.

# Zjawiska falowe w ośrodkach dwufazowych

*Tadeusz Bohdal*  
*Politechnika Koszalińska*

*Recenzent: Krystian Wilk*  
*Politechnika Śląska*

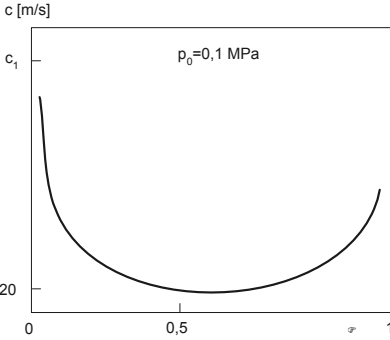
## 1. Wstęp

Prowadzone w ostatnich latach doświadczenia wykazują, że układy dwufazowe podlegają ruchowi falowemu. Dotyczy to w szczególności rozchodzenia się zaburzeń wywołanych w tych układach [9,11,16,17,18].

Układ dwufazowy ciecz - gaz, jedno- lub wieloskładnikowy jest zbiorem cząstek substancji o dwóch stanach skupienia, oddzielonych od siebie powierzchnią międzyfazową. Od wewnętrznej struktury układu zależy wzajemne oddziaływanie na siebie poszczególnych faz, jak również prędkość przemieszczania wywołanego zaburzenia zewnętrznego lub wewnętrznego. Widać to wyraźnie na przykładzie rozchodzenia się fali dźwiękowej w adiabatycznym układzie dwufazowym. Prędkość fali dźwiękowej zależy przede wszystkim od wielkości stopnia zapełnienia  $\Phi$  i ciśnienia mieszaniny dwufazowej. (rys. 1, 2).

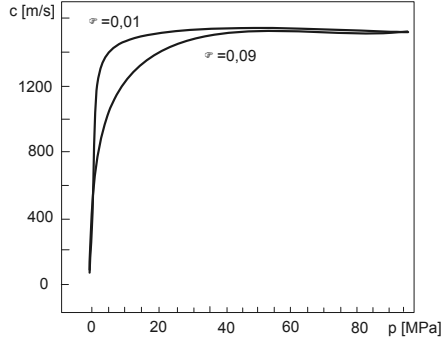
Z wykresów przedstawionych na rysunkach 1 i 2 wynika, że wzrost ciśnienia powoduje wzrost prędkości dźwięku w mieszaninie dwufazowej. Występuje to jednak do określonej wielkości ciśnienia (zależnej od stopnia zapełnienia) a następnie przy odpowiednio wysokich ciśnieniach jest prawie stała i wynosi około 1300 m/s [17].

Propagacja fali zaburzeń w mieszaninie dwufazowej jednoskładnikowej o parametrach termicznych z linii nasycenia, powoduje periodyczną zmianę lokalnych wartości ciśnienia. Wywołuje to ciągły proces przemian fazowych. Na granicy faz następuje lokalnie proces kondensacji przy wzroście ciśnienia zaś przy obniżeniu ciśnienia - proces parowania. Ulegają zmianie lokalne wartości parametrów układu dwufazowego: ciśnienie nasycenia  $p_s$ , temperatura nasycenia  $T_s$ , gęstość  $\rho$ , stopień suchości  $x$ , stopień zapełnienia  $\Phi$  itp. Zjawiska te wywołują „efekt tłumienia” związany z dyssypacją energii oraz ze zmianą prędkości rozchodzenia się zaburzeń [17].



**Rys. 1.** Zależność prędkości dźwięku  $c$  od wartości średniego stopnia zapełnienia  $\Phi$  w mieszaninie dwufazowej [17]

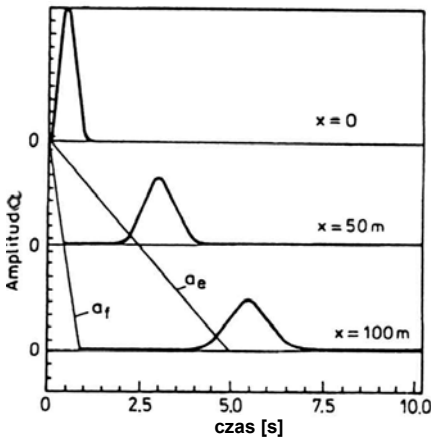
**Fig. 1.** Dependence of the sound velocity  $c$  on the mean void fraction in the two phase mixture



**Rys. 2.** Zależność prędkości dźwięku  $c$  od amplitudy ciśnienia przy stałych poziomach stopnia zapełnienia  $\Phi$  [17]

**Fig. 2.** Dependence of the sound velocity  $c$  on the pressure amplitude for constant values of the void fraction  $\Phi$

Na rys. 3 przedstawiono przykładowo ewolucję sinusoidalnego sygnału w układzie dwufazowym nierównowagowym [5].



**Rys. 3.** Ewolucja sinusoidalnego sygnału w układzie dwufazowym nierównowagowym

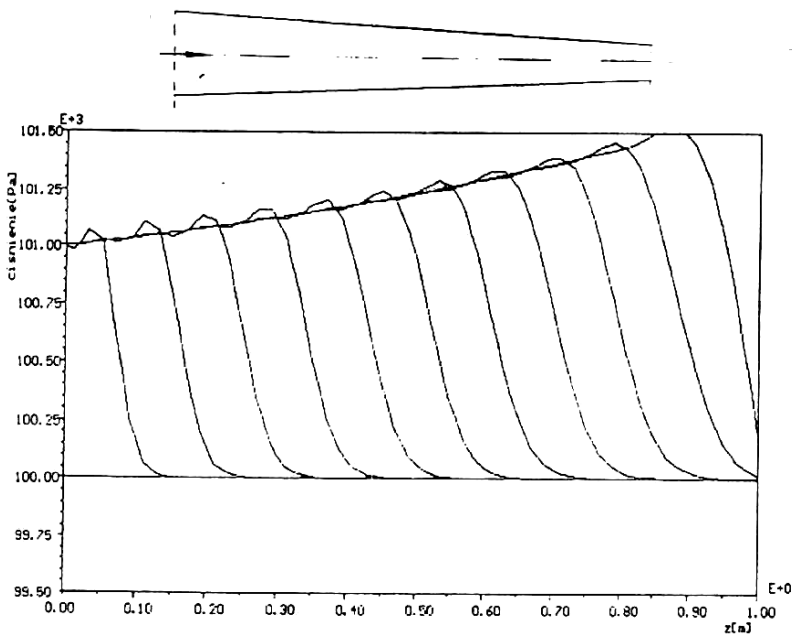
**Fig. 3.** Evolution of the sinusoidal signal in the non-equilibrium two-phase system

Przepływ dwufazowy posiada również dyspersyjne własności falowe, które objawiają się tym, że prędkość rozchodzenia się małych zaburzeń zależy od ich częstotliwości [4]. Eksperymentalne badania przeprowadzone dla prze-

plywów dwufazowych jednoskładnikowych i dwuskładnikowych wykazały, że możliwe są przepływy dwufazowe podkrytyczne w dyszach de Laval'a (przy stosunku ciśnienia: na wlocie do dyszy i ciśnienia stacjonarnego do wartości około 0,2 i niżej).

Istnieją potwierdzone obserwacje, że niektórym przepływowi dwufazowemu towarzyszą fale uderzeniowe. Opis tych zjawisk potwierdzony wynikami badań i obliczeń numerycznych podają w swojej pracy *Bilicki i Kardaś* [4,5]. Na rysunkach 4 i 5 podano przebiegi i ewolucję fali zagęszczonej w przepływie dwufazowym w wybranych elementach hydraulicznych.

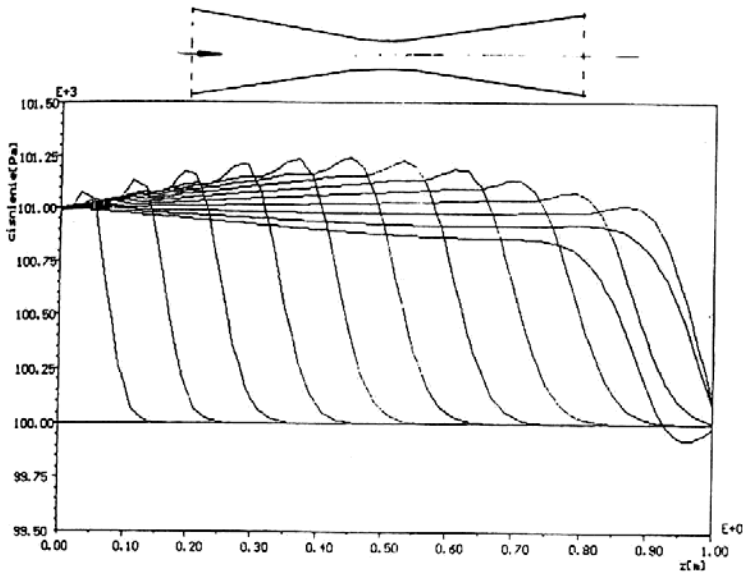
Autor przeprowadził cykl badań teoretycznych i eksperymentalnych [14] udowadniając, że zjawiska falowe w układzie dwufazowym o strukturze pęcherzykowej występują także dla nowych proekologicznych czynników chłodniczych. Podając opis jakościowy i ilościowy tych zjawisk wypełniono w istotny sposób dotychczasową lukę w stanie wiedzy o tych zjawiskach.



**Rys. 4.** Ewolucja fali zagęszczonej w kanale zbieżnym w przepływie dwufazowym para wodna – woda; stopień wypełnienia  $\Phi = 0,05$  [5]

**Fig. 4.** Evolution of the wave in a convergent channel in the two-phase flow water vapour-water, void fraction  $\Phi = 0.05$  [5]





Rys. 5. Ewolucja fali zagęszczonej w dyszy de Laval'a w przepływie dwufazowym para wodna - woda; stopień zapelnienia  $\Phi = 0,05$  [5]

Fig. 5. Evolution of the wave in the de Laval nozzle in the two-phase flow water vapour-water, void fraction  $\Phi = 0.05$  [5]

## 2. Zjawiska rozwoju i zaniku wrzenia pęcherzykowego

Procesy rozpoczęcia wrzenia związane są z uzyskaniem odpowiednio dużego przegrzania cieczy. Rozwojowi wrzenia towarzyszą często niestabilności w mikropostaci histerezy zarodków pary, jak również mogą one dotyczyć całego zjawiska w skali makroskopowej (zerowy kryzys wrzenia). *Mitrovič* i *Fausser* wykazali [16], że rozwój wrzenia w przegrzanej cieczy ma charakter falowy. Wskazuje na to również dokładna analiza prac *Z. Bilickiego* [2,3] i *T. Bohdala* [11,12,14].

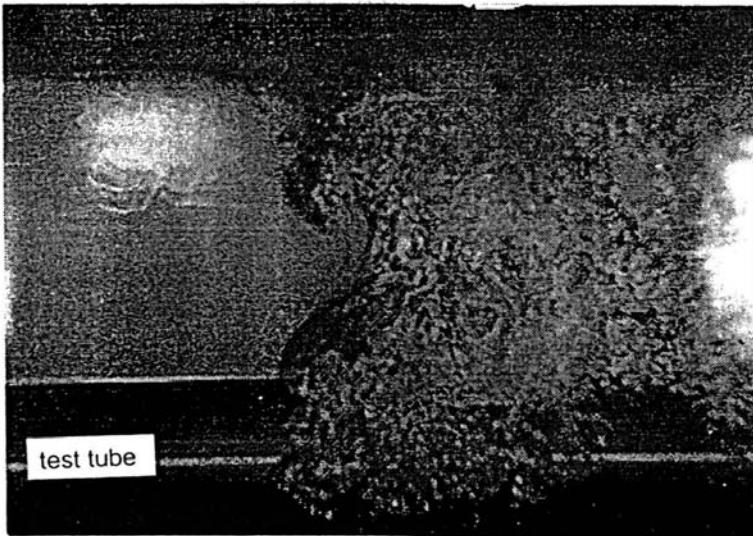
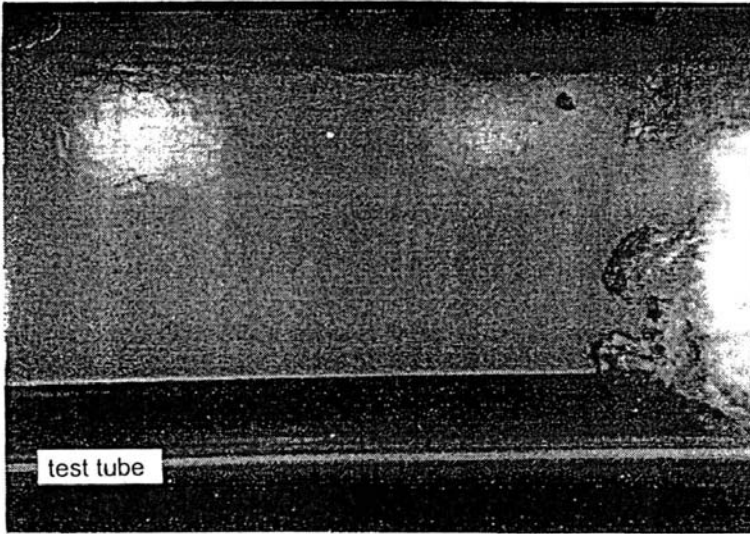
Obserwacje i szczegółowe badania dowodzą, że przy umiarkowanych przegrzaniach cieczy, ma miejsce formowanie się pęcherzyków pary zwykle na powierzchniach, które są w bezpośrednim kontakcie z cieczą. Z chwilą rozpoczęcia generacji pęcherzyków pary w pewnym miejscu na powierzchni jest ona kontynuowana wzdłuż całej powierzchni tworząc tak zwany „wrzący front”, którego prędkość rozchodzenia się zależy od stopnia przegrzania cieczy. Zjawisko to związane jest ze zmianą mechanizmu wymiany ciepła. Następuje przejście od sposobu wymiany ciepła w warunkach konwekcji wymuszonej do wrzenia pęcherzykowego z generacją pęcherzyków pary. Przy wyższych przegrza-

niach cieczy konwekcja zostaje zastąpiona wrzeniem błonowym. Propagacja prędkości wrzącego frontu i kinetyka zmiany fazy następują w warunkach metastabilnych i heterogenicznych.

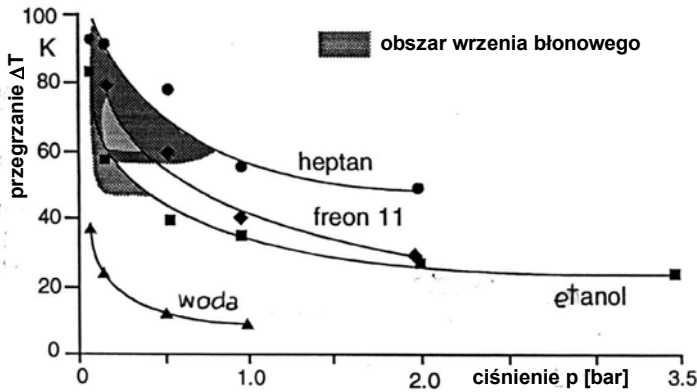
Autorzy pracy [16] prowadzili badania rozwoju wrzenia w objętości na powierzchni poziomej rurki miedzianej o średnicy zewnętrznej 18 mm i grubości 2,5 mm. Rurka ta była umieszczona w zbiorniku i zalana cieczą. Eksperymenty prowadzono w warunkach izobarycznych. Odcinek pomiarowy rury był podgrzewany podczas każdej serii pomiarowej a otaczające warstwy płynu stały się przegrzane. Po osiągnięciu określonej wielkości przegrzania cieczy, zachodziła na jednym końcu rury inicjacja procesu wrzenia. Prowadziło to do tworzenia się dwufazowego frontu wrzenia, który propagował się wzdłuż rury (rys. 6). Prędkość propagacji została określona na podstawie obrazów rejestrowanych za pomocą kamery video. Temperatura podgrzewanej powierzchni była określana za pomocą czujników termoelektrycznych wtopionych w ściankę rury pomiarowej. Były one umieszczone w odległości 0,4 mm od powierzchni zewnętrznej. Otrzymane wyniki wykorzystano do obliczeń strumienia ciepła w rejonie wrzącego frontu.

Na rysunku 7 pokazano wartości najwyższych osiągniętych przegrzań cieczy. Z uzyskanych wyników wynika, że przegrzanie cieczy zmniejsza się ze wzrostem ciśnienia. Autorzy [16] twierdzą, iż ciecze o niepolarnych molekułach: heptan, R11 mogą być przegrzane aż do 100 K, szczególnie w przypadkach niskich ciśnień. Przegrzanie cieczy potrzebne dla uzyskania przejścia do zakresu wrzenia błonowego zależy od ciśnienia. Przy ciśnieniu powyżej 1 bar jest zwykle obserwowane przejście do wrzenia pęcherzykowego. Podczas przejścia z konwekcji swobodnej płynu do wrzenia pęcherzykowego formuje się dwufazowy front, którego prędkość przenoszenia zwiększa się wraz ze wzrostem przegrzania i ciśnienia.

Typowe wartości prędkości frontu wrzenia mieszczą się zwykle w zakresie poniżej 0,4 m/s (jak pokazano na rys. 8). Ciecze o niższym cieple parowania (jak freon 11) wykazują w porównaniu z etanolem niższe prędkości frontu przy porównywalnych wielkościach przegrzania cieczy. Przejście do wrzenia błonowego prowadzi do tego, że prędkość frontu jest o jeden rząd większa, niż obserwowane prędkości podczas przejścia do wrzenia pęcherzykowego (prędkość frontu dla heptanu dochodzi do 14 m/s). Zauważyć można, że prędkość frontu wrzenia nie zależy od ciśnienia. Podobne rezultaty otrzymano dla wrzenia etanolu. Należy wyjaśnić, że na rys. 8 pokazano wielkości charakterystyczne dla jednej wartości ciśnienia. Obserwowane prędkości są nieco mniejsze, niż dla heptanu.

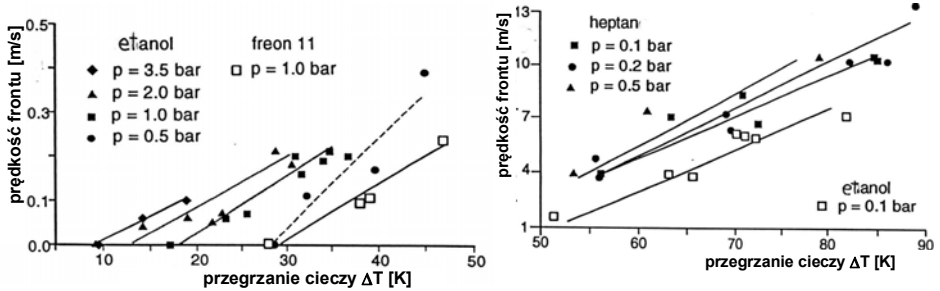


**Rys. 6.** Propagacja frontu wrzenia wzdłuż poziomej ogrzewanej rury [16]  
**Fig. 6.** Boiling front propagation along the heated horizontal channel [16]



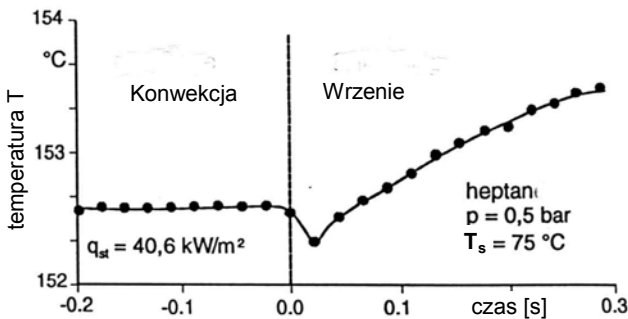
Rys. 7. Zależność uzyskiwanych wartości maksymalnego przeprzania cieczy od wartości ciśnienia [16]

Fig. 7. Dependence of the obtained values of the maximum liquid front propagation versus the liquid superheat [16]



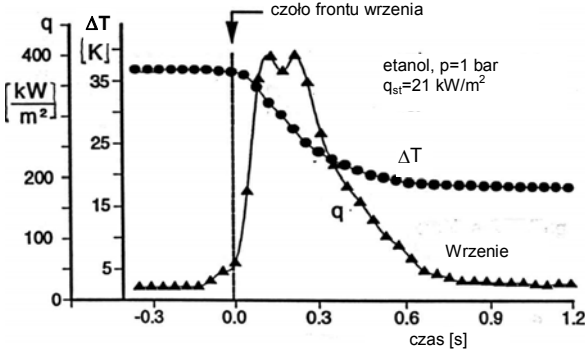
Rys. 8. Prędkość rozprzestrzeniania się frontu wrzenia w funkcji przeprzania cieczy [16]

Fig. 8. Velocity of the boiling front propagation versus the liquid superheat [16]



Rys. 9. Zmiany temperatury ścianki podczas przejścia frontu wrzenia [16]

Fig. 9. Change of wall temperature during the boiling front propagation



**Rys. 10.** Rozkład temperatur i gęstości strumienia ciepła w obszarze rozwoju wrzenia [16]

**Fig. 10.** Distribution of temperature and the heat flux density in the zone of the development of boiling [16]

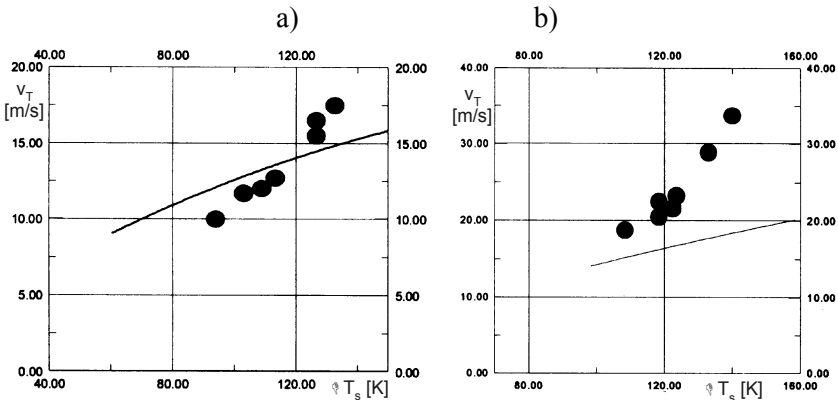
Na rysunku 9 pokazano charakterystyczną zmianę temperatury ścianki uzyskaną podczas wejścia w zakres wrzenia błonowego. Ustalony dla heptanu strumień ciepła o wartości  $40 \text{ kW/m}^2$  przy ciśnieniu  $0,5 \text{ bar}$  prowadzi do przegrzania cieczy o  $77,5 \text{ K}$ . Przyjęto, że dla czasu  $t = 0$  film pęcherzyków pary osiągał pozycję termopary zanurzonej w ściance rurki. Zużyta energia na odparowanie pochodziła częściowo z przegrzanej cieczy i z ogrzewanej rurki doświadczalnej powodując obniżenie temperatury rurki o około  $0,3 \text{ K}$ . Film pęcherzyków działa jak termiczny izolator a temperatura ścianki rośnie po przejściu frontu wrzenia. Strumień ciepła był określony z uproszczonego równania energii a biorąc pod uwagę wielkość temperatury mierzonej na ściance zmieniał się gwałtownie podczas przejścia w zakres wrzenia pęcherzykowego. Jak należało się spodziewać, wielkość strumienia ciepła początkowo wzrastała osiągając wartość, która była wielokrotnie wyższa niż w stanie ustalonym. Przy ustalonej gęstości strumienia ciepła na ścianie  $q=21 \text{ W/m}^2$  otrzymano dla etanolu maksymalną lokalną wartość strumienia ciepła rzędu  $400 \text{ kW/m}^2$  (rys. 10). Maksymalna wartość gęstości strumienia ciepła odpowiada położeniu czoła przesuwającego się frontu wrzenia. Po przejściu frontu wrzenia wartość strumienia ciepła zmniejszała się uzyskując ponownie wartość ustaloną.

W pracy [18] przedstawiono model obliczeniowy pozwalający obliczać prędkość frontu wrzenia  $v_T$  powstającego na ogrzewanej powierzchni w warunkach odpowiadających wrzeniu w objętości. Na podstawie analizy badań eksperymentalnych autor proponuje następującą zależność do określania prędkości frontu wrzenia  $v_T$ :

$$v_T = 0,44 \cdot \frac{(\Delta T_s)^7}{r^2 \cdot (\rho'')^2} \cdot \left[ \frac{(\lambda')^2 \cdot (c_p')^4 \cdot (\rho')^4 \cdot \beta \cdot g}{\nu'} \right]^{\frac{1}{3}}, \quad (1)$$

gdzie:

$\Delta T_s$  oznacza przegrzanie cieczy w momencie rozpoczęcia tworzenia się frontu wrzenia. Założono, że prędkość frontu wrzenia na ogrzewanej powierzchni zależy od lokalnego przegrzania cieczy  $\Delta T_s$  i właściwości termofizycznych substancji w stanie nasycenia. Na rys. 11 przedstawiono porównanie wyników obliczeń według proponowanej korelacji (1) z wynikami badań eksperymentalnych autora pracy [18].



**Rys. 11.** Zależność prędkości przemieszczania się frontu wrzenia  $v_T$  od wartości przegrzania cieczy  $\Delta T_s$  w chwili rozpoczęcia procesu wrzenia. Porównanie wyników obliczeń według korelacji (1) z wynikami badań eksperymentalnych [18]: a) wrzenie etanolu,  $p_s = 6,9$  kPa; b) wrzenie acetonu,  $p_s = 27,6$  kPa

**Fig. 11.** Dependence of the velocity of the boiling front propagation  $v_T$  on the value of the liquid superheat  $T_s$  at the moment of the beginning of boiling. Comparison of computational results obtained from correlation (1) with the experimental data [18]: a) boiling of ethanol  $p_s = 6.9$  kPa; b) boiling of acetone,  $p_s = 27.6$  kPa

Różnice w uzyskanych wartościach prędkości  $v_T$  (obliczonych i eksperymentalnych) autor [18] tłumaczy zaburzeniami występującymi w obszarze równowagi metastabilnej układu, które zmieniają prędkość frontu wrzenia w zależności od aktualnych warunków. Wobec powyższego autor proponuje stosowanie skorygowanej prędkości frontu wrzenia  $v_T^*$  według zależności:

$$v_T^* = v_T \cdot (0,17 \cdot q^* + 0,36), \quad (2)$$

gdzie:

- $v_T^*$  – skorygowana prędkość frontu wrzenia,
- $q^*$  – bezwymiarowa gęstość strumienia ciepła związanego z występowaniem niestabilności Landau’a podczas rozpoczęcia procesu wrzenia;

$$q^* = \frac{q}{q_L}, \quad (3)$$

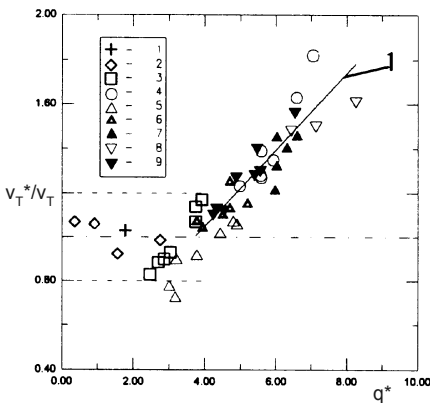
$q$  – gęstość strumienia ciepła wymianianego na drodze konwekcji

$$q = 0,14 \cdot (\lambda' \cdot \rho')^{\frac{2}{3}} \cdot \left( \frac{c_p' \cdot \beta \cdot g}{\mu'} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \Delta T^{\frac{4}{3}}, \quad (4)$$

$q_L$  – gęstość strumienia ciepła wymianianego wskutek zaburzeń hydrodynamicznych związanych z przejściem frontu wrzenia

$$q_L = \sqrt{2} \cdot r \cdot \left( \frac{\sigma \cdot g}{\rho' - \rho''} \right)^{\frac{1}{4}} \cdot \left( \frac{\rho'}{\rho''} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (5)$$

Właściwości materiałowe czynnika występujące we wzorach (4) i (5) należy przyjmować dla warunków przed przejściem frontu wrzenia. Na rys. 12 przedstawiono skorygowaną prędkość frontu wrzenia  $v_T^*$  względem wielkości  $v_T$  obliczonej ze wzoru (1) w zależności od wielkości  $q^*$ .



**Rys. 12.** Porównanie obliczeń według korelacji (2) z wynikami badań eksperymentalnych [16]: 1÷2-nitrogen, 3-etanol ( $p=6,9$  kPa), 4-aceton ( $p=27,6$  kPa), 5÷8-benzen ( $\Delta T_s=105K, 120K, 155K$ ), 9-benzen ( $p=9,8$  kPa), 1-linia- wyniki obliczeń według korelacji (2)

**Fig. 12.** Comparison of computational results obtained from correlation (2) with the experimental data [16]: 1÷2-nitrogen, 3-ethanol, 4-acetone, 5÷8-benzene, 9-benzene, line 1 – results obtained from correlation (2)

Należy zauważyć, że przeprowadzone eksperymenty wykonano przy stosunkowo niskich ciśnieniach bezwzględnych uzyskując wysokie przegrzania cieczy (do 155 kelwinów). Odpowiadała mu prędkość frontu wrzenia  $v_T$  do 35 m/s. Autorzy prac eksperymentalnych [16,18] zgodnie potwierdzają, że przy wyższych ciśnieniach bezwzględnych nie uzyskuje się tak dużych prędkości  $v_T$ , gdyż w praktyce nie udaje się w warunkach quasistatycznych przegrzać ciecz o

wiele dziesiątków kelwinów, ponieważ proces wrzenia rozpoczyna się samoczynnie przy znacznie niższych przegrzaniach  $\Delta T_s$ .

Powstawanie niestabilności związanych z tworzeniem fazy parowej można wyjaśnić w sposób jakościowy [15] wykorzystując równanie termiczne stanu gazu rzeczywistego *van der Waalsa* w postaci:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) \cdot (v - b) = RT, \quad (6)$$

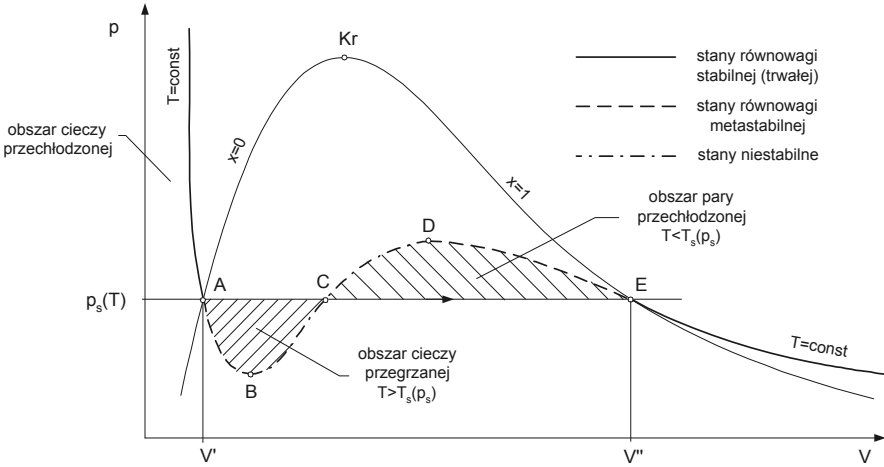
które po przekształceniach doprowadza się do zapisu

$$p \cdot v^3 - (pb + RT) \cdot v^2 + a \cdot v - ab = 0. \quad (7)$$

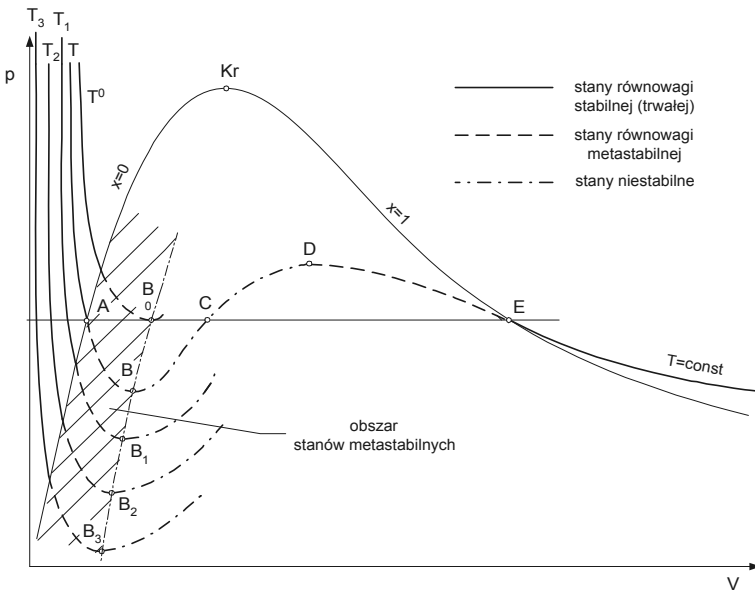
W układzie współrzędnych  $p$ - $v$  jest to równanie paraboli trzeciego stopnia dla określonej temperatury  $T$  a zatem jest to równanie izotermi. Na rysunku 13 pokazano w układzie współrzędnych  $p$ - $v$  przebieg izotermi  $T=const$  wykazującej w obszarze pary nasyconej mokrej dwa ekstrema.

Izoterma  $T=const$  z rysunku 13 odpowiada ciągłemu przejściu czynnika od stanu cieczy do stanu gazowego. Należy jednak oddzielnie rozpatrywać poszczególne odcinki tej izotermi. Stany cieczy leżące na lewo od linii granicznej  $x=0$  oznaczają obszar cieczy przechłodzoną w równowadze stabilnej. Na odcinku  $A-B$  leżą stany cieczy przegrzanej, to znaczy takiej której temperatura jest wyższa od temperatury nasycenia  $T_s$  przy danym ciśnieniu  $p_s$ . Są to jednak stany równowagi metastabilnej, bowiem przy zakłóceniu dostatecznie dużym impulsem zewnętrznym następuje "przeskok" do stanu stabilnego na odcinku izotermi  $AE$ , połączone z gwałtownym odparowaniem cieczy przegrzanej. Podobnie jest z odcinkiem izotermi  $DE$  na której leżą stany metastabilne pary przechłodzonej możliwe do osiągnięcia przy ostrożnym i powolnym przechłodzeniu pary poniżej temperatury nasycenia  $T_s$ . Odcinek izotermi  $BD$  opisuje stany niestabilne, które praktycznie nie mogą być zrealizowane. Oznaczałoby to realizację takiej przemiany, podczas której przy wzroście ciśnienia występowałby wzrost objętości właściwej czynnika przy niezmienniej temperaturze  $T=const$ . Nie obserwuje się takich zjawisk w przyrodzie. Na podstawie interpretacji przebiegu izotermi *van der Waalsa* w układzie współrzędnych  $p$ - $v$  (rys. 14) oznaczono występowanie stanów równowagi stabilnej, metastabilnej i stanów niestabilnych czynnika.





**Rys. 13.** Interpretacja izoterm *van der Waals* w układzie współrzędnych  $p-v$   
**Fig. 13.** Interpretation of the *van der Waals*' isotherm in the form  $p=f(v)$



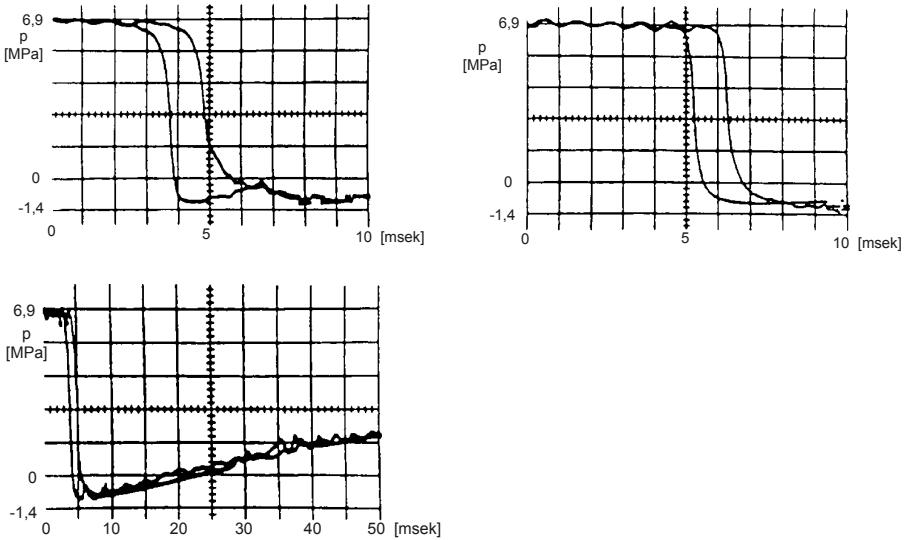
**Rys. 14.** Obszary stanów niestabilnych czynnika w układzie współrzędnych  $p-v$   
**Fig. 14.** Zones of unstable states of the medium in the form  $p=f(v)$

Na rysunku 14 pokazano przebieg izoterm *van der Waalsa* z zaznaczeniem charakterystycznych obszarów niestabilności. Łącząc ekstrema izoterm (punkty  $B^o$ , B,  $B_1, B_2, B_3$ ) otrzymuje się linię odgraniczającą stany metastabilne od niestabilnych w procesie wrzenia czynnika. Znajomość przebiegu tej granicy ma istotne znaczenie w przewidywaniu zachowania się układu. Jeżeli proces jest prowadzony przy stałym ciśnieniu  $p=const$ , wówczas pod warunkiem dużych oddziaływań zewnętrznych można na przykład przegrzać czystą wodę od stanu A do  $B^o$  (przy ciśnieniu atmosferycznym) nawet o 50K ( $T^o-T=50K$ ). Według [15] badania doświadczalne dla wody czystej przeprowadzone przez Briggisa pozwoliły na osiąganie stanów metastabilnych z tak zwanymi *ciągnięciami*. Pod tym pojęciem należy rozumieć możliwość osiągania ciśnienia cieczy o wartościach ujemnych (dla wody nawet do około -27,4 MPa). Wskazują na to również badania przeprowadzone przez Borkara et al. [6] i Bartaka [1] dla przepływów w kanałach przy gwałtownym spadku ciśnienia (tzw. *flashing flow*).

Rys. 15. przedstawia wyniki badań dla przepływu wody o parametrach początkowych: temperatura 21°C, ciśnienie 6,85 MPa [6], gdy spadek ciśnienia nastąpił z intensywnością  $\Delta p = 8,6$  MPa/s. W badanych przypadkach występowało chwilowe lokalne ujemne ciśnienie wody w kanale rzędu 1 MPa (ujemne naprężenie), aby po krótkim czasie (rzędu kilkudziesięciu milisekund) powrócić do wartości dodatniej. Ciecz w wyniku „skokowego” spadku ciśnienia została „wprowadzona” w obszar nierównowagowy. Potrzebny był czas relaksacji, aby układ mógł powrócić do stanu równowagi trwałej. Zjawisko posiada własności falowe. Zarejestrowane zmiany ciśnienia w kanale wykazują, że następuje przebieg fali zmiany ciśnienia (spadku a następnie wzrostu) w kanale.

Przy wprowadzeniu cieczy w obszar równowagi niestabilnej (na prawo od lewej linii granicznej  $x=0$  na wykresie  $l_{gp}-h$ ) następuje rozwój procesu wrzenia związany z osiągnięciem stanu równowagi trwałej. Analiza prac Borkara et al. [6] i Bartaka [1] wskazuje, że oprócz fali temperaturowej frontu wrzenia jaka występuje podczas wrzenia w objętości [16] może wystąpić fala ciśnieniowa inicjująca proces wrzenia.

Istotnym i ważnym problemem jest proces związany ze zjawiskiem zaniku wrzenia pęcherzykowego w kanale. Jak wykazują badania autora [14] występują również w tym przypadku zjawiska falowe. Proces zaniku wrzenia rozpoczyna się w miejscu o najmniejszym przegrzaniu cieczy (na początku kanału) i postępuje w kierunku zgodnym z kierunkiem przepływu. Proces przebiega z prędkościami znacznie mniejszymi niż podczas rozwoju wrzenia w analogicznych warunkach. Obserwuje się również wpływ zerowego kryzysu na opóźnienie termiczne zaniku względem rozwoju wrzenia.



**Rys. 15.** Spadek ciśnienia w kanale dla wody o temperaturze początkowej 21°C [6]  
**Fig. 15.** Pressure drop in the channel for water of initial temperature 21°C [6]

Należy podkreślić, że liczba opublikowanych prac dotyczących zaniku wrzenia pęcherzykowego w przepływie w kanałach jest znikomo mała. Z tego względu problem ten objęto badaniami eksperymentalnymi autora.

Uznając, że istniejące próby opisu zjawisk rozwoju i zaniku wrzenia pęcherzykowego w przepływie nie są zadowalające autor uznał za stosowne uzupełnienie i rozwinięcie stanu wiedzy w tym zakresie.

### 3. Badania eksperymentalne własne

Celem badań eksperymentalnych było potwierdzenie falowego charakteru rozwoju wrzenia pęcherzykowego jak również określenie prędkości przemieszczania się frontu wrzenia w kanale.

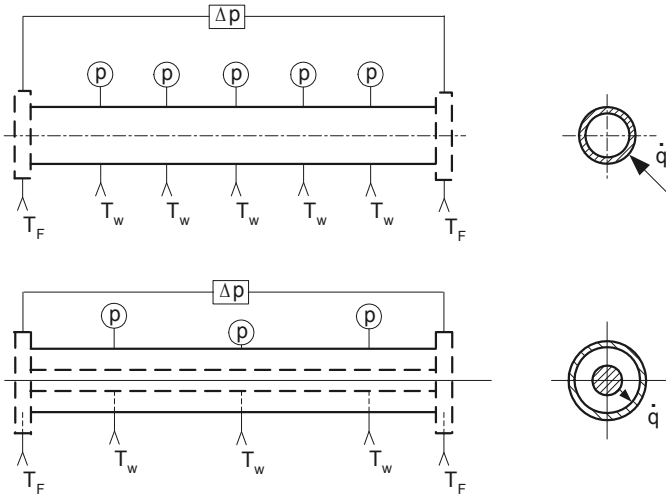
Badania eksperymentalne zrealizowano na stanowisku laboratoryjnym do badania wrzenia czynników chłodniczych, którego szczegółowy opis podano w pracach [7,8].

Stanowisko pomiarowe składało się z następujących zasadniczych elementów:

1. układu badawczego, zawierającego odcinki pomiarowe wraz z oprzyrządowaniem,
2. układu zasilania instalacji czynnikiem chłodniczym,
3. aparatury kontrolno-pomiarowej, współpracującej z komputerowym systemem rejestracji i przetwarzania danych.

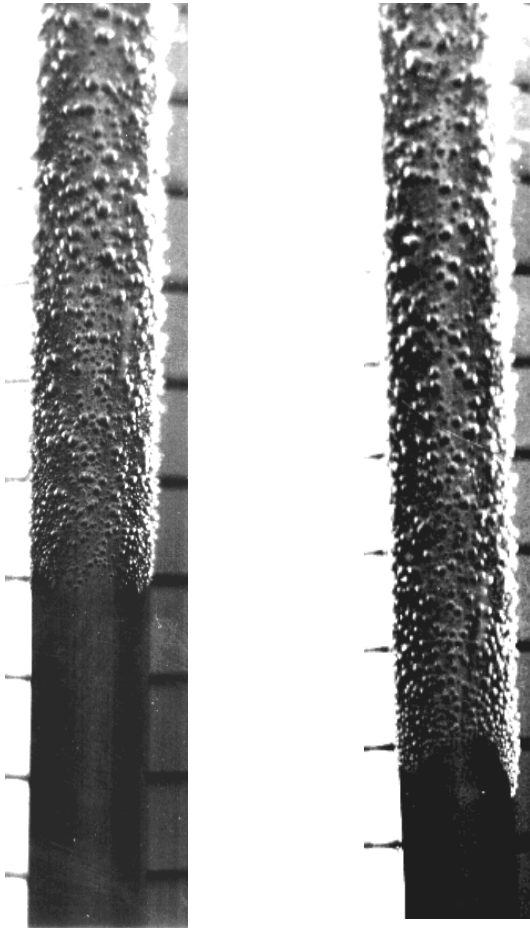
Układ badawczy stanowiły dwa odcinki pomiarowe, to znaczy poziomy i pionowy z oprzyrządowaniem. Budowa odcinków pomiarowych zależała od przyjętego wariantu badań. W wersji podstawowej odcinki pomiarowe wykonano w postaci poziomego i pionowego kanału prostego o przekroju kołowym i średnicy wewnętrznej 13 mm (grubość ścianki rurki miedzianej wynosiła 1,5 mm) i długości 0,66 m każdy. Na długości każdego z odcinków pomiarowych zamontowano w ściankach rury w pięciu przekrojach czujniki termoelektryczne miedz- konstantan o średnicy termoelektrod 0,3 mm i długości 2 m. Spoiny termopar zamontowano w odległości 0,5 mm od wewnętrznej powierzchni rury. W każdym przekroju znajdowały się cztery czujniki termoelektryczne na obwodzie rury usytuowane co  $90^\circ$ . Ponadto na długości kanału pomiarowego zamontowano, w równych odstępach, pięć czujników piezoelektrycznych do pomiaru zmian ciśnienia statycznego w warunkach badań dynamicznych. Kanał pomiarowy ogrzewano elektrycznie w przedziale  $q = 0 \div 30 \text{ kW/m}^2$ . Dodatkowymi elementami układu badawczego były kanały prostoosiowe: poziomy i pionowy o przekroju pierścieniowym. Zastosowano te same wymiary kanałów: długość 0,66 m i średnice 8,6/20 mm, natomiast szerokość szczeliny przekroju pierścieniowego wynosiła 5,7 mm. W wariacie badań uzupełniających ogrzewano elektrycznie rdzeń kanału pierścieniowego. W celu rejestracji wizualnych zjawisk zachodzących podczas wrzenia w przepływie wykorzystano w budowie kanałów rurkę szklaną. Przyjęta konstrukcja kanału pomiarowego umożliwiała obserwację i rejestrację rozwoju wrzenia na ogrzewanej powierzchni. Rejestrację prowadzono za pomocą kamery video i aparatu fotograficznego. Na rys 16 przedstawiono schematy ideowe konstrukcji odcinków pomiarowych.

Zadaniem układu zasilania było doprowadzenie do układu badawczego czynnika chłodniczego w postaci cieczy niedogrzonej do temperatury nasycenia, cieczy o temperaturze nasycenia lub w postaci mieszaniny dwufazowej. Pozwoliło to na przeprowadzenie badań w obszarze przechłodzonego i rozwiniętego wrzenia pęcherzykowego. Podczas badań eksperymentalnych utrzymywano na stałym poziomie parametry termiczne i przepływowe czynnika chłodniczego na dopływie do odcinka pomiarowego. Badania eksperymentalne przeprowadzono z użyciem komputerowego systemu zapisu parametrów termicznych i przepływowych badanego układu. Badania wykonano dla proekologicznego czynnika R123.



**Rys. 16.** Schematy ideowe ogrzewanych odcinków pomiarowych  
**Fig. 16.** A schematic of the test sections

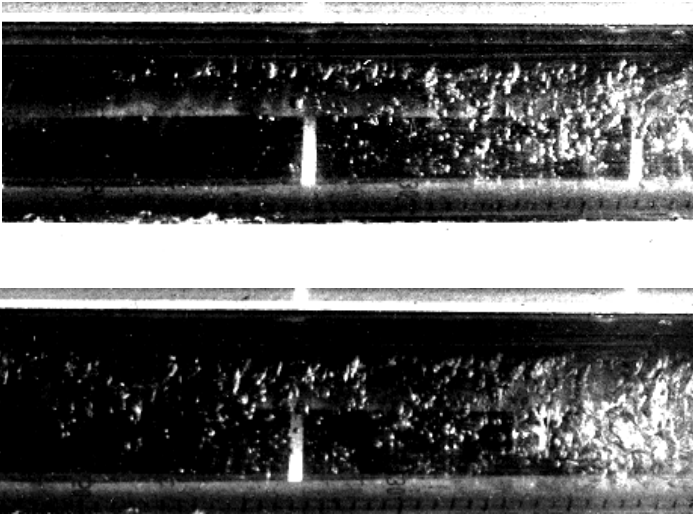
Pomiary prowadzono przy ustalonych w czasie parametrach stanu początkowego układu. Parametry termiczne i przepływowe dobierano tak, aby w kanale przepływała ciecz niedogrzana do temperatury nasycenia (o kilka kelwinów) dla wstępnie zadanej gęstości strumienia ciepła na ogrzewanej ścianie. W takim przypadku wymiana ciepła w kanale odbywała się w układzie jednofazowym w warunkach konwekcji wymuszonej. Następnie skokowo zwiększano gęstość strumienia ciepła na ogrzewanej ścianie. Termometry termoelektryczne rejestrowały wzrost temperatury ogrzewanej ścianki. Po uzyskaniu dostatecznego przegrzania cieczy rozpoczynał się proces wrzenia na ogrzewanej ścianie na wypływie czynnika z kanału (panowała tam najwyższa temperatura) i przemieszczał w kierunku przeciwnym do przepływu czynnika. Wraz z przejściem frontu wrzenia rejestrowano chwilowy spadek temperatury ścianki kanału. Na rys. 17 przedstawiono wynik obserwacji przejścia frontu wzdłuż ogrzewanej powierzchni rury pionowej; przepływ czynnika odbywał się pionowo do góry a przejście frontu wrzenia w kierunku przeciwnym. Można tutaj zauważyć nie tylko przemieszczanie się frontu wrzenia wzdłuż ogrzewanej powierzchni, ale również rozwój wrzenia na długości kanału. Wraz ze wzrostem temperatury czynnika na długości kanału powstające pęcherzyki zwiększają swoją średnicę i coraz bardziej oddalają się od ogrzewanej powierzchni.



**Rys. 17.** Wynik obserwacji przejścia frontu wrzenia wzdłuż pionowej rury; czynnik R123,  $(w\rho) = 378 \text{ kg/m}^2\text{s}$ ,  $p = 0,1598 \text{ MPa}$ ,  $T_{FI} = 35,38^\circ\text{C}$ ,  $q = 8312 \text{ W/m}^2$ ,  $\Delta q = 4759 \text{ W/m}^2$

**Fig. 17.** Result of observation of passage of the boiling front along the vertical pipe for R123:  $(w\rho) = 378 \text{ kg/m}^2\text{s}$ ,  $p = 0.1598 \text{ MPa}$ ,  $T_{FI} = 35.38^\circ\text{C}$ ,  $q = 8312 \text{ W/m}^2$ ,  $\Delta q = 4759 \text{ W/m}^2$

Na rys. 18 zamieszczono wynik obserwacji rozwoju wrzenia pęcherzykowego w poziomym kanale.



**Rys. 18.** Przykład obserwacji rozwoju wrzenia pęcherzykowego w kanale;

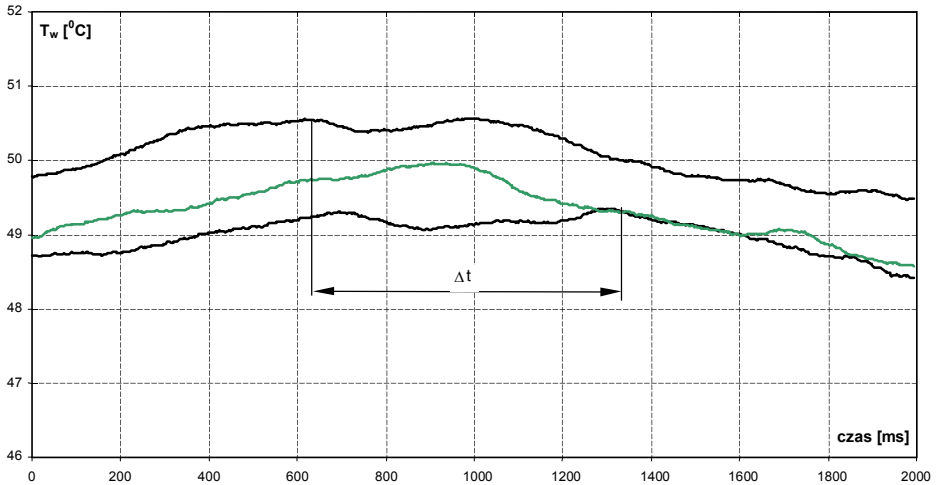
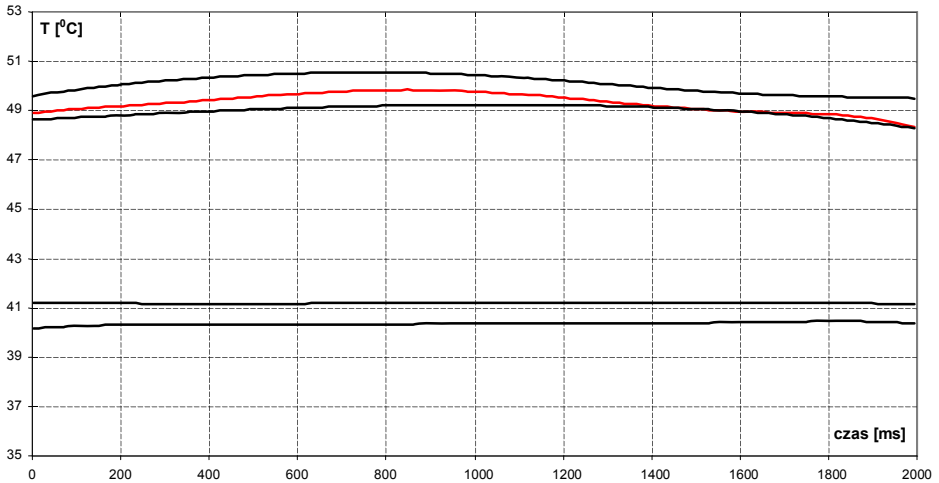
$(w_p) = 615 \text{ kg/m}^2\text{s}$ ,  $q = 15,1 \text{ W/m}^2$ ,  $p_1 = 0,51 \text{ MPa}$ ,  $\Delta p = 0,13 \text{ MPa}$

**Fig. 18.** Visualisation of development of bubbly boiling in channel flow;

refrigerant R134a;  $(w_p) = 615 \text{ kg/m}^2\text{s}$ ,  $q = 15,1 \text{ W/m}^2$ ,  $p_1 = 0,51 \text{ MPa}$ ,  
 $\Delta p = 0,13 \text{ MPa}$

Na rys. 19 przykładowo przedstawiono zmiany temperatur ścianki i płynu w zależności od czasu podczas rozwoju wrzenia wywołanego drogą wzrostu strumienia ciepła na ogrzewanej powierzchni. Występuje wyraźny wzrost temperatury ścianki do momentu uzyskania dostatecznego przegrzania a następnie spadek po rozpoczęciu procesu wrzenia. Spadek temperatury rozpoczyna się najwcześniej przy końcu odcinka badawczego (miejsce uzyskania największego przegrzania) a następnie przemieszcza się w kierunku przeciwnym do przepływu czynnika chłodniczego. W prezentowanym przypadku prędkość przemieszczania się frontu wrzenia wynosiła  $v_T = 0,47 \text{ m/s}$ .

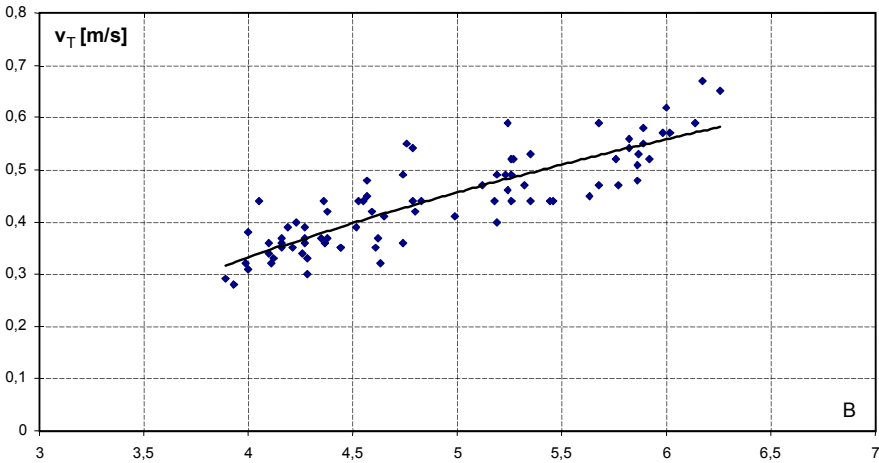
Badania wykazały, że prędkość przemieszczania frontu wrzenia  $v_T$  zależy od lokalnego przegrzania cieczy na ogrzewanej ściance, które ujmuje bezwymiarowy współczynnik  $B$  [10]



**Rys. 19.** Przebieg zmian temperatury ścianki i czynnika podczas rozwoju wrzenia pęcherzykowego; czynnik R123,  $(w\rho) = 1204 \text{ kg/m}^2\text{s}$ ,  $p = 1,8 \text{ MPa}$ ,  $q_1 = 14,3 \text{ kW/m}^2$ ,  $\Delta q = 8,4 \text{ W/m}^2$ ,  $v_T = 0,47 \text{ m/s}$ ,  $\Delta t$ - czas przejścia frontu wrzenia

**Fig. 19.** Wall and fluid temperature transients during the development of bubble boiling due to the increase of the heat flux density at the channel wall; medium - R123,  $(w\rho) = 1204 \text{ kg/m}^2\text{s}$ ,  $p = 1.8 \text{ MPa}$ ,  $q_1 = 14.3 \text{ kW/m}^2$ ,  $\Delta q = 8.4 \text{ W/m}^2$ ,  $v_T = 0.47 \text{ m/s}$ ,  $\Delta t$  – boiling front propagation time





**Rys. 20.** Zależność prędkości przemieszczania się frontu wrzenia  $v_T$  od bezwymiarowego współczynnika  $B$ ; czynnik R123

**Fig. 20.** Dependence of the boiling front propagation velocity  $v_T$  on the dimensionless coefficient  $B$  for R123

$$B = \frac{\Delta T_w}{\Delta T_n}, \quad (8)$$

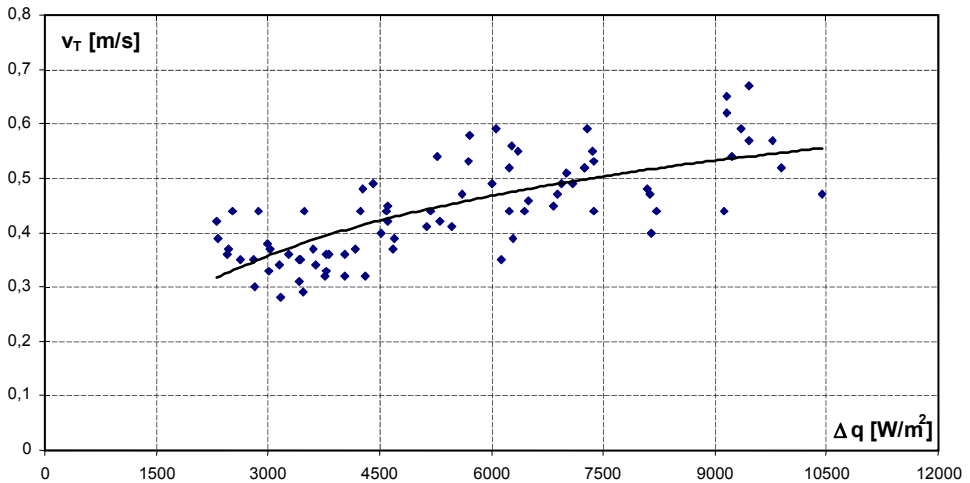
gdzie:

$$\Delta T_w = T_w - T_F;$$

$$\Delta T_n = T_s - T_F.$$

Na rys. 20 przedstawiono zależność prędkości  $v_T$  od współczynnika  $B$ . Aby zainicjować proces wrzenia pęcherzykowego należy przekroczyć górną krytyczną wartość współczynnika  $B$  ( $B \approx 4$ ). Dla tych przypadków prędkość frontu wrzenia wynosi około  $v_T = 0,3$  m/s. W przypadku uzyskania większej wartości współczynnika  $B$  (co odpowiada uzyskaniu większego lokalnego przegrzania cieczy) prędkość  $v_T$  wzrasta do wartości około 0,7 m/s przy  $B \approx 6,5$ . Wartości współczynnika  $B > 6,5$  nie udało się uzyskać w przypadku inicjacji procesu wrzenia metodą skokowego zwiększania gęstości strumienia ciepła na ogrzewanej ścianie.

Wartość uzyskiwanego przegrzania cieczy na ścianie zależy również od wzrostu wartości gęstości strumienia ciepła. To z kolei powoduje wzrost prędkości przemieszczania się frontu wrzenia na ogrzewanej powierzchni co przedstawiono na rys. 21.



**Rys. 21.** Zależność prędkości przemieszczania się frontu wrzenia  $v_T$  od wartości wzrostu gęstości strumienia ciepła na ogrzewanej ścianie, czynnik R123

**Fig. 21.** Dependence of the boiling front propagation velocity  $v_T$  on the increase of the heat flux density at the heated channel wall, medium R123

Uzyskane wyniki badań pozwoliły na opracowanie korelacji eksperymentalnej opisującej rozwój wrzenia pęcherzykowego w kanale rurowym. Przyjęto, że prędkość przemieszczania się frontu wrzenia  $v_T$  związana jest z lokalnym chwilowym przegrzaniem cieczy  $\Delta T_s$  (co ujmuje współczynnik  $B$  – wzór 8). Mając powyższe na uwadze wyznaczono korelację pozwalającą określać prędkość przemieszczania się frontu wrzenia  $v_T$ , której wielkość ujmuje zmodyfikowana liczba Pecleta  $Pe$ :

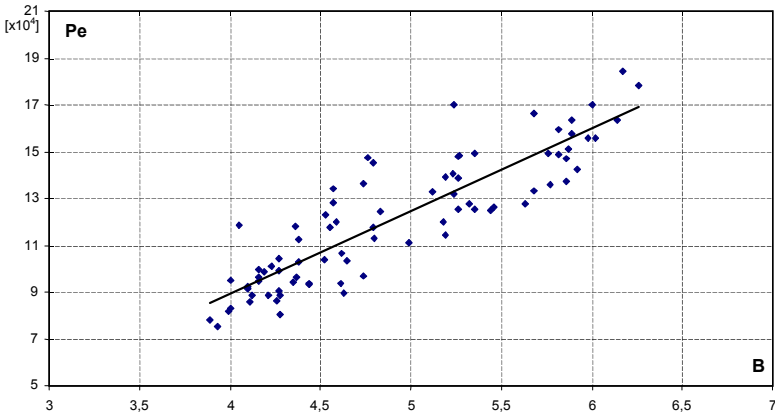
$$Pe = 1,1 \cdot 10^4 \cdot B^{1,5}, \quad (9)$$

gdzie:

$$Pe = \frac{v_T \cdot d \cdot (1 - y)}{a \cdot (1 - \Phi)} \quad - \text{liczba Pecleta} \quad (10)$$

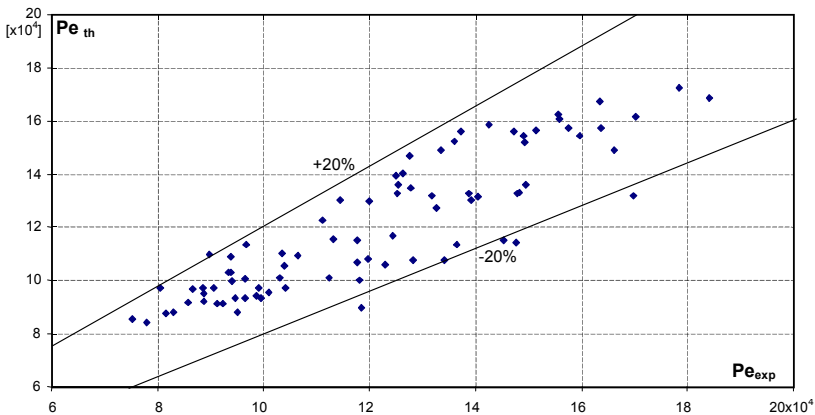
Przedstawia ona zależność zmodyfikowanej liczby Pecleta  $Pe$  od bezwymiarowego współczynnika  $B$ . Na rys. 22 przedstawiono powyższą zależność uzyskaną na podstawie wyników pomiarów rozwoju wrzenia pęcherzykowego w kanale pionowym gdy proces wrzenia wywołano drogą wzrostu gęstości strumienia ciepła. Następnie obliczono z równania (9) wartość liczby Pecleta  $Pe_{th}$  dla badanych przypadków. Porównanie wartości liczby Pecleta  $Pe_{exp}$  okre-

ślonej na podstawie wyników badań eksperymentalnych z wartością  $Pe_{th}$  podano na rys.23. Uzyskano dobrą zgodność praktycznie w zakresie  $\pm 20\%$ .



**Rys. 22.** Zależność zmodyfikowanej liczby Pecleta  $Pe_{exp}$  od wartości bezwymiarowego współczynnika  $B$ ; rozwój wrzenia wywołano drogą wzrostu gęstości strumienia ciepła, czynnik R123

**Fig. 22.** Dependence of the modified Pecllet number  $Pe_{exp}$  on the dimensionless coefficient  $B$  for the development of bubbly boiling due to the increasing heat flux density at the wall - medium R123



**Rys. 23.** Zależność liczby Pecleta  $Pe_{th}$  (według korelacji 9) od liczby Pecleta  $Pe_{exp}$  dla rozwoju wrzenia wywołanego wzrostem gęstości strumienia ciepła; czynnik R123

**Fig. 23.** Relationship between the Pecllet number  $Pe_{th}$  calculated from the correlation (9) and the experimental Pecllet number  $Pe_{exp}$  for the development of bubbly boiling due to the increasing heat flux density at the wall - medium R123

#### 4. Wnioski

1. Analiza źródeł literaturowych i badania eksperymentalne własne dowodzą, że ośrodki dwufazowe wykazują własności falowe. Dotyczy to również rozwoju wrzenia pęcherzykowego czynników chłodniczych w kanałach rurowych.
2. Przeprowadzone przez autora badania eksperymentalne wykazały, że inicjacja procesu wrzenia następuje na końcu ogrzewanego kanału (w miejscu największego przegrzania) i w postaci frontu wrzenia przemieszcza się w kierunku przeciwnym do przepływu czynnika. Przejściu frontu wrzenia towarzyszy wzrost intensywności wymiany ciepła czego wynikiem jest obniżenie temperatury ścianki ogrzewanego kanału.
3. Prędkości frontu wrzenia zależy od wielkości lokalnego przegrzania cieczy na ściance ogrzewanego kanału co ujmuje zależność (9) wyznaczona przez autora.
4. Oprócz walorów poznawczych prezentowanego zjawiska rozwoju wrzenia pęcherzykowego w przepływie należy podkreślić aspekty eksploatacyjne. Zjawisko takie może zachodzić nie tylko w parownikach urządzeń chłodniczych (zwłaszcza zasilanych pompowo), ale także w innych układach energetycznych. W warunkach dynamicznych zmian parametrów układu mogą się pojawić niekorzystne właściwości eksploatacyjne objawiające się niestabilnościami w pracy tych urządzeń [13].

#### Literatura

1. **Bartak J.:** *A study of the rapid depressurisation of hot-water and the dynamics of vapour bubble generation in superheat liquid.* Int. J. Multiphase Flow, No 16, pp. 789÷798, 1990
2. **Bilicki Z.:** *The relation between the experiment and theory for nucleate forced boiling.* Proceedings of the 4<sup>th</sup> World Conference on Experimental Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics. Brussels, June 2÷6, Volume 2, pp.571÷578, Edizioni ETS Pisa, Italy, 1997
3. **Bilicki Z.:** *Zjawiska fazowe w przepływach dwufazowych.* Materiały XIII Krajowej Konferencji Mechaniki Płynów, Częstochowa 21÷26.09.1998, tom 3, s.41÷60, 1998
4. **Bilicki Z., Kardaś D.:** *Rozwiązania numeryczne niestacjonarnych i nierównowagowych przepływów dwufazowych pary i wody.* Prace Instytutu Maszyn Przepływowych PAN, Gdańsk Zeszyt 95, 1993
5. **Bilicki Z., Kardaś.:** *Numeryczne modelowanie fal zagęszczeniowych w przepływach dwufazowych.* Prace Instytutu Maszyn Przepływowych PAN, Gdańsk 386/1326/93, 1993
6. **Borkar G.S., Lienhard J.H., Trela M.:** *A rapid hot-water depressurisation experiment.* Report EPRI Np-527 Project RP687-1
7. **Bohdal T., Rasmus A.:** *Badanie wrzenia w przepływie proekologicznych czynników chłodniczych.* Wydawnictwo: Środkowo-Pomorskiego Towarzystwa Naukowego Ochrony Środowiska: Rocznik Ochrona Środowiska. Tom 1, s. 123÷136, 1999

8. **Bohdal T.:** *Bubble boiling of environment-friendly refrigeration media.* International Journal of Heat and Fluid Flow. No 4, Volume 21, pp. 449÷455, 2000
9. **Bohdal T., Bilicki Z.:** *On the wave character of development of bubble boiling in channel flow.* MFTP-2000 International Symposium on Multiphase flow and Transport Phenomena, Antalya, Turkey, November, Editor David Moalem Maron, Begell House, inc., New York, Wallingford (UK), pp. 520÷527, 2000
10. **Bohdal T.:** *Początek wrzenia w przepływie proekologicznych czynników chłodniczych.* Wydawnictwo: Środkowo-Pomorskiego Towarzystwa Naukowego Ochrony Środowiska: Rocznik Ochrona Środowiska. Tom 11, s. 263÷279, 2000
11. **Bohdal T.:** *Development of bubbly boiling in channel flow.* International Journal of Experimental Heat Transfer, vol. 14, pp.199÷215, 2001
12. **Bohdal T.:** *Investigation of instability during bubbly boiling in channel flow.* Fourth International Conference on Multiphase Flow, New Orleans, 27.05÷1.06.2001
13. **Bohdal T., Charun H., Czapp M.:** *Niestabilności pracy urządzeń chłodniczych.* Materiały Konferencji Naukowo - Technicznej: XXXII Poznańskie Dni Chłodnictwa, s. 23÷34, Poznań, 2000
14. **Bohdal T.:** *Zjawiska wrzenia pęcherzykowego czynników chłodniczych.* Monografia, Wyd. Politechniki Koszalińskiej, stron 262, Koszalin 2001
15. **Madejski J.:** *Wymiana ciepła przy wrzeniu i przepływy dwufazowe.* Cz.II, Ośrodek Informacji o Energii Jądrowej, Warszawa, 1973
16. **Mitrovic J., Fauser J.:** *Propagation of two-phase fronts during boiling of superheat liquids,* Proc. 2<sup>nd</sup> European Symp. „Fluids in Space”, Naples, Italy, 1996
17. **Nakoryyakov V.E., Pokusaev B.G., Shreiber I.R.:** *Wave propagation in gas-liquid media,* Bergles A.E. (Editor) by CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1993
18. **Pavlenko A.N. Lel' V.V.:** *Model of self-maintaing evaporation front for superheat liquids.* Proceedings of the Third International Conference on Multiphase Flow, ICMF'98, Lyon, France, June 8÷12, pp. 4.3-5, 1998

## Oznaczenia

- $a$  – współczynnik wyrównywania temperatury, współczynnik
- $b$  – współczynnik
- $B$  – bezwymiarowy współczynnik (wzór 8)
- $c$  – ciepło właściwe, prędkość dźwięku
- $d, D$  – średnica
- $g$  – przyspieszenie ziemskie
- $p$  – ciśnienie
- $\Delta p$  – spadek ciśnienia
- $Pe$  – liczba Pecleta
- $q$  – gęstość strumienia ciepła
- $\Delta q$  – wzrost gęstości strumienia ciepła
- $r$  – ciepło parowania
- $R$  – stała gazowa

$T$	– temperatura
$\Delta T$	– różnica temperatur
$t$	– czas
$v$	– objętość właściwa, prędkość fali
$w$	– prędkość
$(w\rho)$	– gęstość strumienia masy
$x$	– stopień suchości
$y$	– dynamiczny stopień suchości

### Litery greckie

$\beta$	– współczynnik rozszerzalności objętościowej
$\Phi$	– stopień zapelnienia
$\mu$	– współczynnik lepkości dynamicznej
$\lambda$	– współczynnik przewodzenia ciepła
$\nu$	– współczynnik lepkości kinematycznej
$\rho$	– gęstość
$\sigma$	– napięcie powierzchniowe

### Indeksy górne

‘	– ciecz nasycona ( $x = 0$ )
”	– para nasycona sucha ( $x = 1$ )

### Indeksy dolne dotyczą

$exp$	– eksperymentu
$F$	– płynu
$kr$	– warunków krytycznych
$K$	– konwekcji wymuszonej, konwekcji
$L$	– wielkościskorygowanej
$n$	– niedogrzanania
$p$	– stałego ciśnienia
$s$	– nasycenia
$T$	– temperatury
$th$	– wartości teoretycznej
$w$	– ścianki, wielkości wewnętrznej
$1,2$	– parametry na dopływie oraz wypływie z kanału

## Wave Phenomena in Two-phase Media

### Abstract

Experimental investigations carried out in recent years indicate that two-phase systems possess interesting wave properties. This refers in particular to propagation of disturbances in these systems [9,11,16,17,18].

The two-phase liquid-gas system, single-component or multi-component, is a collection of particles of two states of aggregation divided by an interface. The mutual interaction of the two phases depends on the internal structure of the system. So does the velocity of propagation of external or internal disturbances. This is clearly seen, for example, during the propagation of an acoustic wave in the adiabatic two-phase system. The velocity of the acoustic wave depends, first of all, on the void fraction  $\Phi$  and pressure of the two-phase mixture.

The inception of boiling is connected with reaching a certain level of liquid superheat. The development of boiling is often accompanied by instabilities in the microscale in the form of vapour nuclei hysteresis, as well as in the macroscale in the form of the zero boiling crisis. *Mitrovič* and *Fausser*[8] proved that the development of boiling in the superheated liquid has a wave character. This fact is also confirmed by a detailed analysis of works of *Z. Bilicki* [2,3] and *T. Bohdal* [11,12,14].

Experimental observations indicate that for moderate liquid superheats, the formation of vapour bubbles takes place usually on surfaces being in direct contact with the liquid. With the beginning of generation of vapour bubbles in some place of the surface, the process of generation propagates on the surface to form the so-called boiling front whose propagation velocity depends on the liquid superheat. The phenomenon is accompanied by a change in the mechanism of heat transfer from forced convection to boiling with generation of vapour bubbles. For higher liquid superheats, the process of convection is replaced by film boiling. The propagation of the boiling front and kinetics of the phase change take place in metastable conditions in the heterogeneous medium.

Experimentation on the development of bubbly boiling in the heated channel is not very impressive in quantity, and further research works of cognitive and applicative character are highly required. The knowledge of dynamics of boiling is essential because it may affect the operational stability of the machinery. It also allows the prediction of failures in channels with two-phase flows.

Bearing in mind the above the authors undertake experimental investigations of the development of bubbly boiling in a heated vertical channel of an annular cross-section. A specially designed test section facilitates not only computerised recording of thermodynamic parameters that describe the two-phase

flow, but also enables the observation and recording of the pictures of propagation of the boiling front along the heated surface.

The conducted experimental investigations prove that the boiling front propagation velocity  $v_T$  depends on the local liquid superheat at the heated wall, which can be expressed in terms of a dimensionless coefficient  $B$  [10]

$$B = \frac{\Delta T_w}{\Delta T_n} \quad (1)$$

where:

$$\Delta T_w = T_w - T_s,$$

$$\Delta T_n = T_s - T_F.$$

The dependence of the velocity  $v_T$  on the coefficient  $B$  is presented in Fig. 20. In order to initiate the process of bubbly boiling, a certain critical value of the coefficient  $B$  should be exceeded ( $B \approx 4$ ). For  $B=4$  the boiling front propagation velocity is equal to  $v_T = 0.3$  m/s. For higher values of  $B$  which correspond to higher local liquid superheats, the boiling front propagation velocity increases reaching  $v_T = 0.6$  m/s for  $B \approx 6$ . Higher values of the coefficient  $B > 6$  were not achieved for the case of initiation of the boiling process by means of increasing impulsively the heat flux density at the heated wall.

The obtained results of investigations enable the elaboration of experiment-based correlation describing the boiling front propagation velocity during the development of bubbly boiling in channel flow. The correlation is here presented in terms of the modified Peclet number  $Pe$

$$Pe = 1,1 \cdot 10^4 \cdot B^{1,5}, \quad (2)$$

where:

$$Pe = \frac{v_T \cdot d_e \cdot (1 - y)}{a' \cdot (1 - \Phi)}.$$

The relationship between the modified Peclet number  $Pe_{exp}$  and dimensionless coefficient  $B$  obtained from the experimental results of development of bubbly boiling in a vertical and horizontal channel achieved by means of increasing the heat flux density is plotted in Fig. 21. The comparison of experimental values of the Peclet number  $Pe_{exp}$  with the theoretical Peclet number  $Pe_{th}$  evaluated for the investigated cases from the correlation (2) is shown in Fig. 23. A decent accuracy to  $\pm 20\%$  is achieved.



# Generowanie lotnych kwasów tłuszczowych ze strumienia ścieków surowych oraz niektóre problemy ścieków dowożonych taborem asenizacyjnym

*Józef Malej*  
*Politechnika Koszalińska*

*Recenzent: Elżbieta Biernacka*  
*SGGW, Warszawa*

*Recenzent: Zbigniew Heidrich*  
*Politechnika Warszawska*

## 1. Podstawy technologiczne generowania lotnych kwasów tłuszczowych

Kluczową rolę w określaniu sprawności procesów denitryfikacji oraz skuteczności usuwania fosforu metodami mikrobiologicznymi ogrywiają łatwo przyswajalne związki a zwłaszcza lotne kwasy tłuszczowe i ich sole [1].

W wysokosprawnych oczyszczalniach ścieków projektowane są różne schematy rozwiązań technicznych fermentacji kwaśnej z wykorzystaniem osadów wstępnych przedstawione na rys. 1 [2]:

- osadnik wstępny z recyrkulacją osadów,
- osadnik wstępny z płukaniem osadów,
- fermenter z pełnym wymieszaniem,
- jednostopniowy fermenter – zagęszczacz,
- dwustopniowy fermenter – zagęszczacz o pełnym wymieszaniu.

Prowadzone są badania mające na celu generowanie lotnych kwasów tłuszczowych z zastosowaniem termofilowej fermentacji osadu – przy minimalnym stężeniu tlenu rozpuszczonego. Proces okazał się bardzo wydajny ( $3500\div 4000$  mg LKT/dm<sup>3</sup>), przy potencjale redox  $-200$  mV i czasie zatrzymania hydraulicznego do 24 godzin.

Według literatury źródłowej [3] lotne kwasy tłuszczowe (organiczne) stanowią  $3,5\div 6,4\%$  suchej masy osadów wstępnych. Na uwagę zasługuje fakt, że LKT nie stwierdza się w świeżym osadzie czynnym, gdyż kwasy organiczne

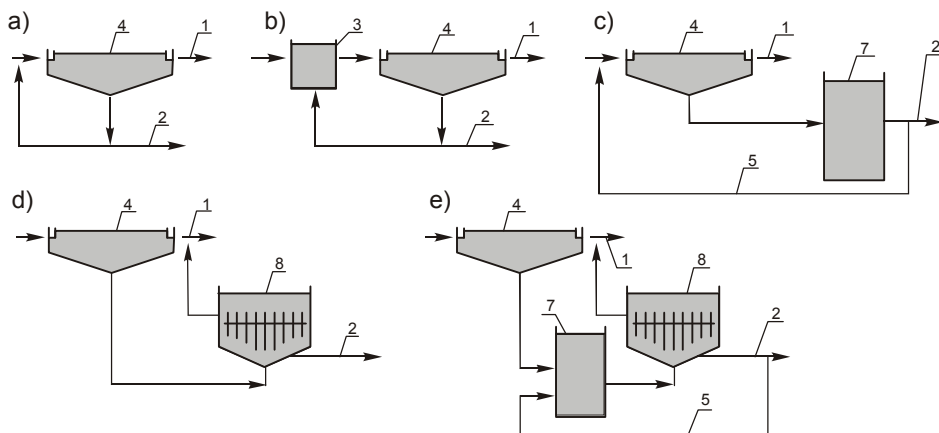
jako substrat łatwo przyswajalny ulegają szybko wykorzystaniu w przemianach biochemicznych. O uaktywnieniu się określonej grupy enzymów – regulujących przemiany biochemiczne – decyduje potencjał oksydo redukcyjny na powierzchni błony komórkowej. Potencjał ten może się znacznie różnić od potencjału mierzonego w środowisku oczyszczanych ścieków. Podczas biologicznego oczyszczania ścieków potencjał redox zwykle nie osiąga stanu równowagi ponieważ w reaktorach – np. w komorach osadu czynnego – zachodzą reakcje oksydacyjne i redukcyjne. Przykładowo w kłaczce osadu czynnego może zachodzić proces nityfikacji i denityfikacji. Podczas oddychania beztlenowego elektrony [ $\bar{e}$ ] i protony [ $H^+$ ] są przeniesione na związki mineralne lub organiczne. W przypadku gdy akceptorami elektronów i protonów są związki organiczne, to proces ten określa się jako fermentacja, którą charakteryzuje określony zakres potencjału redox od  $\pm 0$  do  $-350$  mV. Niższe wartości potencjału charakteryzują proces metanogenezy. Rozwój mikroorganizmów wytwarzających metan następuje przy bardzo niskim potencjale w granicach od  $-350$  do  $-500$  mV [1]. W literaturze podkreśla się, że sztuka eksploatacji fermenterów (służących do generowania LKT) polega na zatrzymaniu procesu fermentacji przed rozpoczęciem się metanogenezy, to znaczy utrzymanie zakresu utrzymania zakresu potencjału redox powyżej  $-350$  mV [2]. Praktycznie dokonuje się tego przez okresowe napowietrzanie. Intensywność napowietrzania powinna być zsynchronizowana z miernikiem potencjału redox – w układzie S/R, aby nie dopuścić do rozpoczęcia procesu utleniania związków organicznych w tym również LKT, charakteryzującego wysoką wartość dodatnią potencjału redox od  $+100$  do  $+300$  mV.

Podstawowym kryterium decydującym o potrzebie zastosowaniu generacji lotnych kwasów tłuszczowych jest sprawdzenie analityczne czy w dopływających ściekach do komory defosfatacji zachowany jest stosunek:  $6 \div 10$  mg LKT/1 mg  $P_{og}$  [4]. W niektórych przypadkach nie zachodzi potrzeba generowania LKT w fermenterach lub innych rozwiązaniach, przykładowo:

- w ciepłym klimacie temperatura ścieków sprzyja procesom kwasogenezy,
- przy płaskim terenie i rozległej zlewni czas przebywania ścieków w sieci kanalizacyjnej jest wystarczający dla rozpoczęcia się procesów kwaśnej fermentacji substancji organicznych.

Kwaśna fermentacja w surowych ściekach bytowo-gospodarczych realizuje się poprzez rozkład białek i węglowodanów z udziałem bakterii przewodu pokarmowego. Kwasogeneza w tych ściekach zachodzi bardzo szybko, mimo, że wzrost bakterii biorących udział w tym procesie jest wolniejszy od wzrostu bakterii heterotroficznych uczestniczących w procesie denityfikacji. Na podstawie badań stwierdzono, że ścieki dopływające kolektorem ciśnieniowym do oczyszczalni w ciągu  $15 \div 35$  minut ulegały proce-

som kwasogenezy, na co wskazywał zmieniony odczyn ścieków [3]. Tak stosunkowo duża szybkość kwasogenezy w surowych ściekach bytowo-gospodarczych – między innymi – jest wynikiem dużego stężenia w nich biomasy bakterii jelitowych. Przy średniej ilości zawiesiny ogólnej w ściekach bytowo-gospodarczych  $450 \text{ g/m}^3$ , biomasa bakterii heterotroficznych wynosi  $90 \text{ g/m}^3$ , co stanowi 20% całej ilości zawiesiny. W biomacie tej są głównie bakterie jelitowe inspirujące kwaśną fermentację.



**Rys. 1.** Schematy rozwiązań technicznych fermentacji kwaśnej osadów wstępnych: a) osadnik wstępny z recyrkulacją osadu, b) osadnik wstępny z płukaniem osadu, c) fermenter z pełnym wymieszaniem, d) jednostopniowy fermenter-zagęszczacz, e) dwustopniowy fermenter-zagęszczacz (Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków, 1997); 1 – odpływ sklarowany, 2 – do przeróbki osadu, 3 – płukanie osadu, 4 – osadnik wstępny, 5 – recyrkulacja osadu, 6 – fermenter-zagęszczacz, 7 – fermenter, 8 – zagęszczacz [2]

**Fig. 1.** Diagrams of technical solutions of acid fermentation of primary sludge: a) primary settling tank with recirculation of sludge, b) primary settling tank with sludge washing, c) fermenter with full intermix, d) single-stage fermenter-thickener, e) two-stage fermenter-thickener (Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków, 1997); 1 – clarified outflow, 2 – to sludge processing, 3 – sludge washing, 4 – primary sludge, 5 – sludge recirculation, 6 – fermenter-thickener, 7 – fermenter, 8 – thickener [2]

Proces zakwaszania się środowiska ścieków uzależniony jest w znacznym stopniu od temperatury. Wskazują na to wykonane pomiary pH ścieków dopływających kolektorem do oczyszczalni [3]. Można przyjąć, że intensywność procesu kwasogenezy w kolektorach jest funkcją czasu i temperatury – w porównywalnych warunkach środowiskowych, przy dostępności białek, węglowodanów i odpowiedniego stężenia biomasy bakterii jelitowych. Szybkość

*Środokowo-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska* ————— 105

procesu kwaśnej fermentacji substancji organicznych ( $r_{LKT}$ ) można wyrazić wzorem [5]:

$$r_{LKT} = \frac{1 - Y_{\max}}{Y_{\max}} q_{fe} \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \frac{K_{NO_3}}{K_{NO_3} + S_{NO_3}} \frac{S_F}{K_{fe} + S_F} \cdot \frac{S_{Alk}}{K_{Alk} + S_{Alk}} X_H, \text{ g ChZT/d} \quad (1)$$

gdzie:

- $q_{fe}$  – maksymalna szybkość fermentacji substancji organicznych; dla temperatury 20°C przyjmuje się wartość 3,00 g ChZT/(g ChZT·d), dla 10°C zaś 1,50 g ChZT/(g ChZT·d);
- $Y_{\max}$  – współczynnik przyrostu biomasy bakterii wywołujących fermentację; wartość jego wynosi 0,1÷0,12 g ChZT/(g ChZT·d);
- $S_F$  – ChZT rozpuszczonych związków organicznych łatwo podatnych na biologiczny rozkład w g ChZT/m<sup>3</sup>;
- $K_{fe}$  – stała saturacji dla związków organicznych (20,0 g ChZT/m<sup>3</sup>);
- $K_{O_2}$  – stała saturacji dla tlenu równa 0,20 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>;
- $K_{NO_3}$  – stała saturacji dla azotanów równa 0,50 g K<sub>NO<sub>3</sub></sub>/m<sup>3</sup>;
- $K_{Alk}$  – stała saturacji dla zasadowości ścieków równa 5,0 g CaCO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.

Badania kontrolne w warunkach eksploatacyjnych wykazały, że z 1 m<sup>3</sup> ścieków bytowo-gospodarczych można wyprodukować 25÷50 g LKT [4]. Dokonywane analizy (średniodobowe) ścieków na miejskiej oczyszczalni „Jamno” w Koszalinie – w różnych miesiącach w latach 1997, 1998 i 1999 – wykazały zmienne stężenia LKT 38,5÷55,3 mg LKT/dm<sup>3</sup>.

W literaturze podawane są wyniki badań, na podstawie których stwierdzono, że poddając procesowi fermentacji cały przepływ ścieków surowych w specjalnym fermenterze (PAF) uzyskano lotne kwasy tłuszczowe, wśród których dominował kwas octowy z udziałem 90% w całym wytworzonym zespole kwasów: HAc/HPr – 90/8%. Szybkość wytwarzania się kwasów (LKT) w warunkach laboratoryjnych przy temperaturze 20°C – w przeliczeniu na ChZT – wynosiła: 0,038 g HAc/g ChZT, przy stosowanym WO/czas zatrzymania 8/12 h. Z 1 litra ścieków otrzymano 42 mg HAc/dm<sup>3</sup> [130a]. HAc – kwas octowy, HPr – kwas propionowy [2].

W nowych generacjach wysokosprawnych oczyszczalni ścieków z zastosowaniem komór osadu czynnego, w schematach technologicznych mogą występować układy:

- oczyszczalnie wyposażone w osadnik wstępny i wtórny,
- oczyszczalnie wyposażone w osadnik pośredni i wtórny,
- oczyszczalnie wyposażone wyłącznie w osadnik wtórny,
- oczyszczalnie bez osadników wstępnych i wtórnych.

Prezentowany jest pogląd, że osadniki wstępne można pominąć gdy [6,7]:

- zawiesiny mają postać koloidalną,
- stężenie zawiesin jest mniejsze od  $125 \text{ g/m}^3$ ,
- stosując systemy SBR,
- stosując oczyszczalnie dla małych jednostek osadniczych np. rowy cyrkulacyjne, biobloki i inne.

Przedstawiane są też zastrzeżenia, że występująca tendencja do rezygnowanie z osadników wstępnych nawet w większych oczyszczalniach w Polsce – Zielona Góra, Nowy Targ – uniemożliwia w tych oczyszczalniach wdrożenie procesu generacji LKT, uznawanego w wielu krajach jako bardzo wartościowy element oczyszczalni wysokosprawnych, wzbogacający ścieki o łatwo przyswajalne związki węgla organicznego niezbędne dla optymalnego i niezawodnego przebiegu defosfatacji biologicznej i denitryfikacji [8].

Aktualnie na wielu miejskich a prawie zawsze na gminnych (grupowych) oczyszczalniach projektowane są punkty (stanowiska) zlewnie na ścieki dowożone taborem asenizacyjnym. Czasem obiekty te są lokalizowane przy rejonowych przepompowniach w obrębie zlewni sieci kanalizacyjnej.

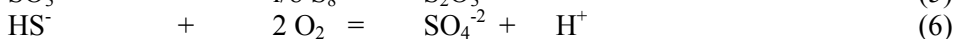
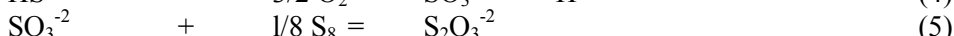
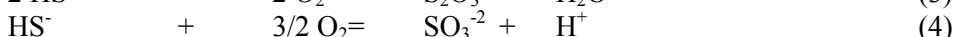
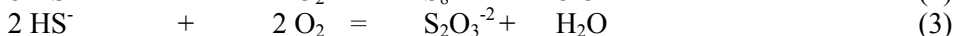
Wielokrotnie badanie i obserwacje na czynnych oczyszczalniach ścieków, a zwłaszcza rowów cyrkulacyjnych, wykazały różne zakłócenia podczas zagniwania ścieków, (kilkudniowa przerwa w dostawie energii elektrycznej) lub podczas dopływu ścieków zagnitych do oczyszczalni [9,10,11,12,27].

Procesowi rozkładu substancji organicznych w warunkach beztlenowych towarzyszy między innymi wydzielanie się gazów, różnych produktów przemian biochemicznych (np.: lotnych kwasów tłuszczowych), często wydzielają się toksyczny siarkowodór. Odtlenienie, zakwaszenie i obecność  $\text{H}_2\text{S}$  w rowie cyrkulacyjnym powodowało wyniszczenie mikroorganizmów osadu czynnego. Notowano ostry deficyt tlenu rozpuszczonego do poziomu  $0,0\div 0,25 \text{ g O}_2/\text{m}^3$  – nawet po uruchomieniu szczotek napowietrzających, w ciągu 24 godzin. Zakłócenia w pracy osadnika wtórnego prowadziły do wzrostu stężenia w odpływie np.:  $\text{BZT}_5 - 45\div 60 \text{ g O}_2/\text{m}^3$ , zawiesiny ogólnej –  $55\div 90 \text{ g/m}^3$ .

W osadniku obserwowano wyflotowany osad, który gromadził się w rejonie przelewu. Na powierzchni cieczy, nadosadowej – szczególnie latem – notowano ulot gazów. W okresie zimowym, nawet po uzyskaniu poprawy stopnia natlenienia w rowie do poziomu  $1,0\div 2,8 \text{ g O}_2/\text{m}^3$  występował rozwój bakterii nitkowatej *Sphaerotilus*.

Spuchnięty osad źle sedymentował, a pod mikroskopem stwierdzono obecność cząstek osadu koloru czarnego (od siarczków) i nieprawidłową strukturę osadu czynnego – liczne skupiska bakterii nitkowatych.

Procesowi utlenienia siarkowodoru zawartego w ściekach towarzyszy szereg zróżnicowanych reakcji [13]:



Reakcje charakteryzuje wysokie zapotrzebowanie tlenu. Formy pośrednie, jony tiosiarczanowe i siarczynowe są reduktorami. Reasumując stwierdza się niekorzystne warunki dla przemian biochemicznych na drodze utleniania związków węgla i azotu. Nitryfikacja ustaje przy stężeniu tlenu poniżej 0,5 mg O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>. Efektywność tego procesu może dochodzić do 80%, przy optymalnej temperaturze, braku toksycznych substancji i stężeniu tlenu rozpuszczonego powyżej 2,0 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> [14,15,16,17].

Fizyczno-chemiczny skład ścieków jest zróżnicowany zależnie od pochodzenia (bytowo-gospodarcze, przemysłowe), od stopnia rozkładu, od koncentracji zanieczyszczeń a zwłaszcza zawiesin. Różnice znaczące występują zależnie od źródła pozyskania: ścieki z osadników gnilnych, zbiorników bezodpływowych. Ścieki z miejscowości turystyczno-wczasowych pozyskanych z ośrodków o wysokim standardzie wyposażenia sanitarnego, są odmienne od ścieków dowożonych z osadników gnilnych w warunkach wiejskich lub z obrzeży miast – ze strefy nieskanalizowanej. Orientacyjny skład ścieków z szamb przedstawiono w tabeli 1.

Należy stwierdzić, że bez badań sprawdzających, przyjmowanie wartości orientacyjnych z literatury nie jest dopuszczalne, bowiem może doprowadzić do przewymiarowania lub zbytniego przeciążenia szeregu urządzeń na oczyszczalni ścieków.

**Tabela 1.** Orientacyjny skład ścieków z szamb (fekaliów) [4]

**Table 1.** Rough composition of sewage from cesspools (faeces) [4]

Wskaźnik	Wartość
Sucha pozostałość	do 40000 mg/L
Zawiesina ogólna	2500÷15000 mg/L
BZT <sub>5</sub>	1000÷7000 mg O <sub>2</sub> /L
ChZT	2500÷15000 mg O <sub>2</sub> /L
Azot amonowy	80÷700 mg N/L
Azot ogólny	140÷15000 mg N/L
Fosfor ogólny	40÷150 mg P/L

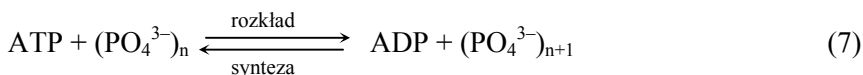
W warunkach anoksydacyjnych następuje proces denitryfikacji a w głębszych warunkach beztlenowych – w zakresie wartości potencjału redox od –100 do –400 mV następuje redukcja  $\text{SO}_4^{2-}$  do  $\text{H}_2\text{S}$ . Jest to ważny proces z punktu widzenia powstawania specyficznych uciążliwych zapachów (odorów) [1,2].

Ścieki dowożone taborem asenizacyjnym najczęściej odtlenione, silnie redukujące (często zawierające  $\text{H}_2\text{S}$ ) nie mogą być wprowadzane w nadmiernej ilości do komór osadu czynnego bez uprzedniego odświeżenia (napowietrzenia).

Krótkie czasy zatrzymania w strefie beztlenowej i anoksydycznej nie zapewniają utleniania substancji toksycznych i redukujących. W literaturze podkreśla się, że siarczki ( $\text{S}^{2-}$ ) są toksycznymi substancjami obniżającymi lub wręcz hamującymi proces tworzenia się octanów, a zwłaszcza proces nityfikacji.

W procesie oczyszczania ścieków z zastosowaniem defosfatacji ważną rolę spełniają bakterie z rodzaju *Acinetobacter*, które mogą kumulować fosfor nawet powyżej 25% swej masy Są to bezwzględne tlenowce, które wprowadzane przemiennie do warunków tlenowo-beztlenowych, stanowią główny warunek usunięcia fosforu, ale i nie jedyny [2,3,5].

Zintegrowane pobieranie i uwalnianie fosforu przebiega w dwóch strefach: beztlenowej (anaerobowej) i tlenowej (aerobowej). W strefie beztlenowej bakterie fosforowe pobierają odpowiednie produkty fermentacji beztlenowej głównie lotne kwasy tłuszczowe i ich sole, wykorzystując energię łańcucha polifosforanowego, w wyniku której uwalniane są ortofosforany według reakcji:



Pobrane LKT są przekształcane w złożone związki organiczne polihydroksymaślany (PHM) i magazynowane w komórce. Nagromadzone w komórce bakteryjnej PHM mogą być wykorzystywane – w strefie tlenowej – jako źródło substancji węglowych niezbędnych dla prawidłowego metabolizmu i rozmnażania. Przy pomocy uwalnianej energii w tym procesie zostają ponownie zaasymilowane ortofosforany, zmagazynowane w komórkach bakterii fosforowych.

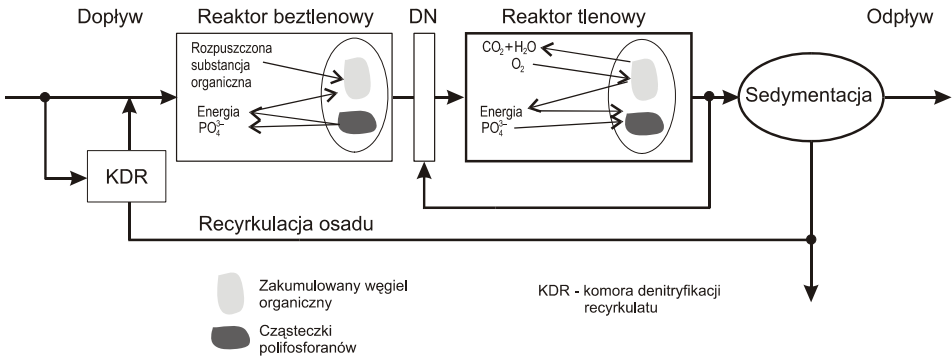
W opisanym procesie ważna jest równowaga pomiędzy ilością wydzielanego fosforu ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) w strefie beztlenowej, a ilością zmagazynowanego PHM w komórce bakteryjnej. W przypadku gdy wydzielili się więcej fosforanów niż zostanie pobranych lotnych kwasów tłuszczowych, to w strefie tlenowej bakterie nie będą miały wystarczającego zapasu zmagazynowanych związków organicznych (PHM) i wobec braku energii nie będą pobierać fosforu do komórki, co spowoduje wzrost fosforu w odpływie z oczyszczalni. Zjawisko takie określa się jako wtórne wydzielanie fosforu [4].

Proces zwiększonej akumulacji fosforu przedstawia rys. 2.

Istotnym uwarunkowaniem efektywnego uwalniania fosforanów – zwrotne rozpuszczanie fosforanów – i magazynowania łatwoprzyswajalnych

sustancji organicznych przez komórki bakteryjne, w warunkach anaerobowych jest brak azotanów. Azotany obecne w strefie anaerobowej osłabiają intensywność obu bardzo ważnych procesów, a także zmniejszają intensywność wchłaniania fosforanów w strefie aerobowej [19,11,20].

Podstawowym uwarunkowaniem intensyfikacji uwalniania fosforanów, w warunkach anaerobowych jest ciągle dostarczanie łatwo przyswajalnych substancji organicznych, np. lotnych kwasów tłuszczowych i ich soli [14,21,20,22].



**Rys. 2.** Mechanizm zwiększonej akumulacji fosforu [23]

**Fig. 2.** Mechanism of increased phosphorus accumulation [23]

Ścieki dowożone taborem asenizacyjnym, w określonych warunkach, mogą negatywnie wpływać na pracę oczyszczalni ścieków. Ten sam rodzaj ścieków (bytowo-gospodarczych) przy zachowaniu szeregu rygorów technologicznych, może okazać się pozytywnym czynnikiem np.: przy produkcji lotnych kwasów tłuszczowych w fermenterach [30].

Stwierdzono, że ścieki w zbiornikach bezodpływowych, podczas dłuższego czasu przebywania podlegają procesowi fermentacji kwaśnej, w czasie której powstają lotne kwasy (LKT), ale po pewnym czasie (np. po 6÷7 dniach) następuje ubytek tych kwasów [3]. Ścieki dowożone (bytowo-gospodarcze) stanowią koncentrację różnych mikroorganizmów z dużym udziałem bakterii jelitowych. Ścieki te są osobliwym zaszczepem, który jest skłonny wywoływać fermentację kwaśną w nowym środowisku, np. w fermenterze ścieków surowych lub surowych ścieków + osadów. Kinetyka takiej fermentacji zależy od temperatury, wieku osadu, czasu zatrzymania w fermenterze, rodzaju stałych cząstek osadu, pH środowiska i innych czynników środowiskowych.

W biologicznej części oczyszczalni zachodzą różne reakcje metaboliczne. Utlenianie związków organicznych stanowi donorowo-akceptorowy układ



współzależnych reakcji, w których główną rolę odgrywają elektrony. Procesy utleniania i redukcji może charakteryzować uogólniona postać równania [3]:



Każdej reakcji redox odpowiada określona wartość potencjału, którą można wyrazić wzorem Nersta:

$$E_h = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}][\text{H}^+]^m}{[\text{Red}]}, \text{ V} \quad (9)$$

gdzie:

- $E_o$  – potencjał standardowy, V;
- $R$  – stała gazowa równa 8,31 J/(K·mol);
- $T$  – temperatura, K;
- $F$  – stała Faradaya równa 96 500 C/mol;
- $[\text{Ox}]$  – aktywność utleniaczy, mol/dm<sup>3</sup>;
- $[\text{Red}]$  – aktywność reduktorów, mol/dm<sup>3</sup>;
- $[\text{H}^+]$  – aktywność jonów wodorowych, mol/dm<sup>3</sup>;
- $n, m$  – liczba elektronów i protonów biorących udział w reakcji.

Potencjał  $E_o$  mierzy się w odniesieniu do elektrody wodorowej. Elektroda wodorowa wykonana jest z platyny i zanurzona w roztworze wodnym, przez który przepuszcza się pęcherzyki wodoru. Umownie przyjęto, że potencjał równy 0 V ma elektroda wodorowa, jeżeli temperatura roztworu równa jest 25°C, ciśnienie wodoru opłukującego elektrodę platynową wynosi 1013,25 hPa, a stężenie jonów wodorowych w roztworze, w którym zanurzona jest elektroda, równe jest 1 mol/dm<sup>3</sup>. W praktyce potencjał redox wyznacza się w stosunku do innych elektrod o znanym potencjale standardowym.

Z równania (8) i (9) wynika, że potencjał redox zależy od odczynu środowiska oraz temperatury.

Przemiany azotu, fosforu, siarki i proces fermentacji – w procesie oczyszczania ścieków – zachodzą w określonych warunkach, co odzwierciedla potencjał redox [1]. Dlatego też potencjał ten może być wykorzystany do monitorowania, kontroli i optymalizacji przebiegu procesów oczyszczania ścieków. Szczególne znaczenie ma kontrola potencjału redox podczas produkcji lotnych kwasów tłuszczowych w fermenterach [1,2,23]. Proces fermentacji charakteryzują ujemne wartości potencjału [2]:

- hydroliza rozkładu związków organicznych stałych na ciecz, bez zaszczepiania, od około 0,0 do -100 mV; proces zależy od wieku osadu,

- proces fermentacji kwaśnej – acidogeneza – bez zaszczepienia, proces spontaniczny, produkcja wyższych kwasów tłuszczowych; redukcja siarczanów do siarczków; proces zależy od czasu przetrzymania; od  $-100$  do  $-250$  mV,
- produkcja kwasu octowego – acetogeneza – rozkład wyższych kwasów tłuszczowych do lotnych kwasów tłuszczowych (LKT) z dominacją kwasu octowego oraz  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ , powstają też siarczki z rozkładu niektórych wyższych kwasów tłuszczowych; od  $-250$  do  $-300\div 350$  mV,
- **produkcja metanu – metanogeneza – proces powolny, uzależniony od długiego wieku osadu, od toksyczności środowiska ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ , niektóre wyższe kwasy tłuszczowe) a zwłaszcza od obecności tlenu w środowisku; proces zależy od WO i czasu zatrzymania; od  $-350$  do  $-500$  mV.**

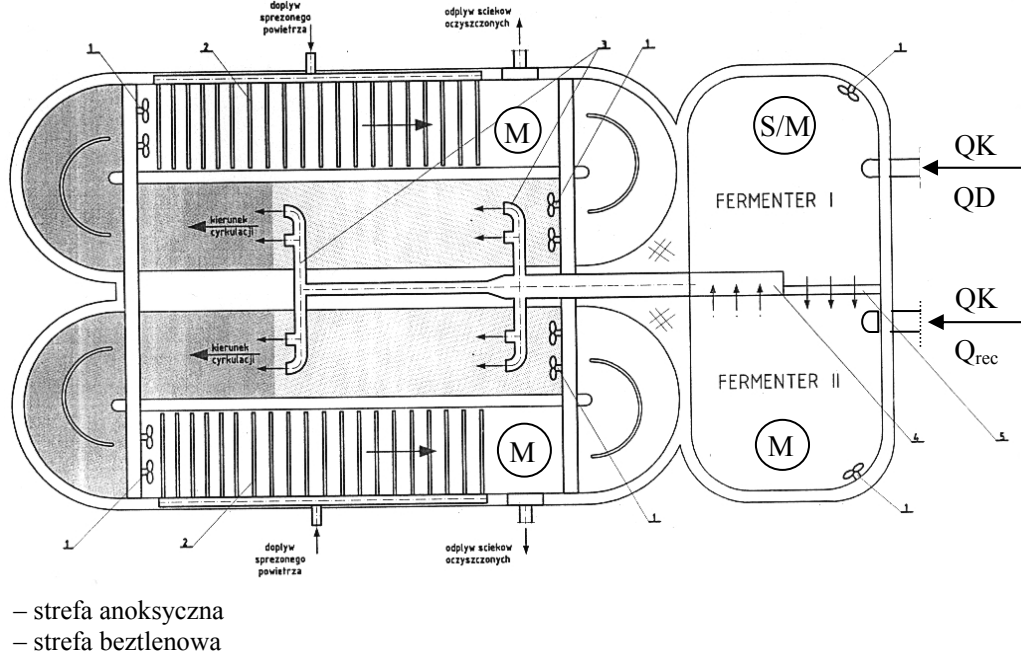
Uogólniając można podkreślić, że kinetyka fermentacji zależy od wielu czynników, a zwłaszcza od wieku osadu, czasu zatrzymania osadów w fermenterze, rodzaju cząstek stałych osadu wstępnego lub zawiesiny w ściekach surowych + zagniłych, temperatury i innych czynników środowiskowych.

Podstawą prawidłowego zaprojektowania i eksploatacji fermentera jest sposób zatrzymania procesu metanogenezy. **Przy minimalnym wieku osadu – około 4,5 dni – w fermenterze może obniżyć się potencjał redox do wartości od  $-350$  do  $-450\div 500$  mV i wówczas może rozpocząć się produkcja metanu.** Mikroorganizmy biorące udział w metanogenezie są wrażliwe na obecność tlenu w środowisku, ponieważ są obligatoryjnymi beztlenowcami. W praktyce stosuje się okresowe napowietrzanie fermentera i wówczas po doprowadzeniu potencjału redox do poziomu od wartości  $-250$  do  $-300$  mV, ustaje całkowicie proces metanogenezy.

Na przykładzie sekwencyjnych komór cyrkulacyjnych z trójfazowym osadem czynnym, przedstawionym na rys. 3 zaprezentowano układ monitorowania dwustopniowych fermenterów przy użyciu miernika potencjału redox. Miernik ten jest sprzężony z układem ze strumieniową do napowietrzania umieszczonej w sąsiedztwie mieszadeł – fermenter I. Mieszanina ścieków i osadów dowożonych taborem asenizacyjnym stanowi dobry zaszczep, który w fermenterze I pozwala zainicjować właściwy proces acidogenezy i octanogenezy. Do pierwszego fermentera doprowadzane są ścieki surowe w ilości około 50%. Wnoszą one znaczący ładunek substancji organicznych łatwoprzyswajalnych oraz określony ładunek bakterii jelitowych. W takich warunkach swoisty zaszczep od ścieków dowożonych pozwala skrócić skuteczny czas zatrzymania mieszaniny ścieków i osadów doprowadzanych z kolektora + dowożonych w fermenterze I [25].

Mieszanina ta następnie przepływa przez przelew do drugiego fermentera (II), do którego może być doprowadzony osad recerkulowany.

Skuteczny wiek osadu i czas zatrzymania medium w fermenterach ustala się w badaniach testujących.



**Rys. 3.** Sekwencyjne komory cyrkulacyjne z trójfazowym osadem czynnym [25]; 1 – mieszadła śmigłowe, 2 – ruszt napowietrzający, 3 – ruraż doprowadzający ścieki do komór cyrkulacyjnych, 4 – koryto zbiorcze, 5 – przelew płaski,  $Q_{rec}$  – osad recykulowany, QK – ściek z kolektora, QD – ścieki dowożone, S/M – układ sprzężony, M – miernik potencjału redox, S – strumienica

**Fig 3.** Sequential circulation chambers with triphase activated sludge [25]; 1 – propeller agitators, 2 – aeration grate, 3 – pipes supplying sewage to circulation chambers, 4 – collective flume, 5 – flat overflow,  $Q_{rec}$  – recirculated sludge, QK – sewage from collector, QD – brought sewage, S/M – coupled system, M – redox potential meter, S – jet pump

Dostępność łatwo przyswajalnych związków organicznych – prezentowanych przez LKT – stanowi podstawowe uwarunkowanie prawidłowego i skutecznego przebiegu procesów defosfatacji i denitryfikacji. Szczególnego znaczenia nabiera dostępność LKT w okresie niskich temperatur np.  $+5\div+10^{\circ}\text{C}$ , w czasie których może odbywać się skuteczna biologiczna defosfatacja ale przy dostatecznej dostępności wymienionych kwasów. W literaturze panuje pogląd, że sam proces defosfatacji nie jest zbyt wrażliwy na niskie temperatury, czego dowodem są sprawnie działające oczyszczalnie w strefach niskich temperatur (Kanada, Norwegia, Szwecja) [2,18,20,24].

## 2. Cel i zakres badań

Celem badań było:

- określenie skuteczności generowania LKT w ściekach surowych:
  - bez zawiesin – po dwugodzinnej sedymentacji w leju Imhoffa
  - z zawiesinami,
  - w różnych warunkach temperaturowych,
  - przy różnym czasie inkubacji.

Badania przeprowadzono w trzech etapach:

I etap      15.11÷03.12.1999r. – jesień,

II etap     10.01÷27.01.2000r. – zima,

III etap    04.04÷13.04.2000r. – wiosna,

Inkubację ścieków pobieranych przed kratą przeprowadzono w różnych zakresach temperatur i przy różnym czasie:

- I etap, czas inkubacji – 5 dni, średnie temperatury  $8\div20\div30^{\circ}\text{C}$ ,
- II etap, czas inkubacji – 14 dni, średnie temperatury  $8\div20\div30^{\circ}\text{C}$ ,
- III etap, czas inkubacji – 8 dni, średnia temperatura  $20^{\circ}\text{C}$ ,

Dla celów porównawczych oznaczono zawartość LKT w ściekach świeżych pobieranych przed kratą oraz dowożonych do punktu zlewnego na oczyszczalni – przedstawiono wyniki na rysunkach 4 i 5.

W poszczególnych etapach codziennie dokonywano pomiaru temperatury, potencjału redox, zawartości LKT. Zawartość LKT oznaczano zgodnie z normą PN-75/e-04616, dotyczącą oznaczeń lotnych kwasów tłuszczowych w wodach nadosadowych – metodą destylacji z parą wodną.

W charakterystyce ścieków surowych i oczyszczonych uwzględniono opublikowane wyniki badań przez Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji w Koszalinie [29], a także wyniki analizy pracy miejskiej oczyszczalni w Koszalinie dokonaną przez Katedrę Technologii Wody, Ścieków i Odpadów Politechniki Koszalińskiej [26].

### 3. Omówienie wyników badań

Do miejskiej oczyszczalni w Koszalinie doprowadzane są ścieki kolektorem grawitacyjnym w ilości  $Q_{\text{śrd}} = 33.500 \text{ m}^3/\text{d}$  (w pogodę bezdeszczową). Na terenie oczyszczalni istnieje stanowisko do przyjmowania ścieków dowożonych taborem asenizacyjnym w ilości  $Q = 1000 \text{ m}^3/\text{d}$ . Ścieki dowożone, wody nadosadowe z otwartej komory fermentacji osadów (OBF), wody nadosadowe z zagęszczaczy grawitacyjnych i odcieki z wirówek do odwadniania osadów doprowadzane są przed osadnikiem wstępnym.

Ośmiokrotne pomiary surowych ścieków – pobranych przed kratą – wykazały niską zmienną wartość potencjału oksydoredukcyjnego od  $-93$  do  $-105 \text{ mV}$ , ze średnią  $-100,5 \text{ mV}$ . Zawartość LKT była niska w zakresie od  $17,40$  do  $28,80 \text{ mg LKT}/\text{dm}^3$ , średnio  $21,90 \text{ mg LKT}/\text{dm}^3$ . Ilustruje to rysunek 4.

Trzykrotne pomiary ścieków dowożonych wykazały wyrównane wysokie wartości potencjału redox w zakresie od  $-223$  do  $-297 \text{ mV}$ , średnio  $-257 \text{ mV}$ .

Zawartość LKT w tych ściekach była znacznie wyższa, w porównaniu do ścieków świeżych, zmieniała się od  $87,00$  do  $112,50 \text{ mg LKT}/\text{dm}^3$ , średnio  $97,16 \text{ mg LKT}/\text{dm}^3$ . Ilustruje to rysunek 5.

Na podstawie analizy ścieków (średniobowych) wykonanych przez Laboratorium Przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji w Koszalinie – w latach 1997, 1998 i 1999 – stwierdzono wyrównane stężenia lotnych kwasów tłuszczowych od  $38,50$  do  $55,30 \text{ mg LKT}/\text{dm}^3$  ze średnią wartością  $47,40 \text{ mg}/\text{LKT}/\text{dm}^3$ . Próby ścieków pobierano za osadnikiem wstępnym.

Można stwierdzić, że w warunkach analizowanej oczyszczalni, ścieki dowożone i wody nadosadowe wpływają korzystnie w odniesieniu do podwyższenia się stężenia lotnych kwasów tłuszczowych.

Na miejskiej oczyszczalni ścieków w Koszalinie w układzie technologicznym występuje rozbudowana część chemiczna. Funkcjonują różne instalacje przeznaczone do:

- dozowania PIX + Flokulanta w procesie wstępnego strącania,
- dozowania PIX w procesie symultanicznego strącania,
- dozowania PIX do reaktora chemicznego,
- dozowania PIX + Flokulanta do przewodu doprowadzającego osady mieszane do zagęszczaczy grawitacyjnych.

W tym stanie trudno jest ocenić sprawność procesu defosfatacji biologicznej, uwzględniając korzystne wysokie stężenie LKT – doprowadzone do komory beztlenowej.

Analiza kontrolna ścieków oczyszczonych – odpływ po osadniku wtórnym – wykazały niskie stężenie fosforu ogólnego: od  $0,40$  do  $1,10 \text{ mg P}/\text{dm}^3$  ze średnią wartością  $0,80 \text{ mg P}/\text{dm}^3$ .

W ściekach surowych stwierdzono stężenie fosforu ogólnego: od 11,2 do 14,7 mg P/dm<sup>3</sup> ze średnią wartością 12,7 mg P/dm<sup>3</sup>.

Brak danych o stężeniach fosforu ogólnego przed dopływem ścieków do osadnika wstępnego.

W pierwszym etapie prowadzono inkubację ścieków w ciągu pięciu dni w zmiennych temperaturach:

$t_1 = 7,6 \div 16,5^\circ\text{C}$ ,	średnia $8^\circ\text{C}$ ,
$t_2 = 14,1 \div 22,4^\circ\text{C}$ ,	średnia $20^\circ\text{C}$ ,
$t_3 = 16,5 \div 30,5^\circ\text{C}$ ,	średnia $30^\circ\text{C}$ ,

W przedziale najniższych temperatur ( $t_1$ ) notowano niskie wartości potencjału redox w obu rodzajach ścieków (z zawiesiną i bez zawiesin), bez wyraźnej korelacji z temperaturą. Wartość potencjału zmieniała się od  $-278,00$  do  $-316,00$  mV ze średnią  $-292,00$  mV. Zakres takich wartości może świadczyć o zaawansowanych procesach fermentacji kwaśnej. W tym etapie uzyskiwano wysoką wartość lotnych kwasów tłuszczowych:

- ścieki bez zawiesin =  $52,40 \div 84,00$  mg LKT/dm<sup>3</sup>, średnio 76,50 mg LKT/dm<sup>3</sup>,
- ścieki z zawiesiną =  $60,00 \div 114,00$  mg LKT/dm<sup>3</sup>, średnio 64,80 mg LKT/dm<sup>3</sup>.

W przedziale wyższych temperatur ( $t_2$ ) potencjał redox bardzo się zmieniał od wartości niskich do bardzo niskich:

- ścieki bez zawiesin =  $-71,40 \div -305,00$  mV,
  - ścieki z zawiesiną =  $-66,00 \div -345,00$  mV
- ze średnią wartością  $-243,00$  mV.

W tym czasie notowano znacznie zmniejszone stężenie lotnych kwasów tłuszczowych:

- ścieki bez zawiesin =  $9,00 \div 90,00$  mg LKT/dm<sup>3</sup>, średnio 32,70 mg LKT/dm<sup>3</sup>,
- ścieki z zawiesiną =  $18,00 \div 78,00$  mg LKT/dm<sup>3</sup>, średnio 35,70 mg LKT/dm<sup>3</sup>.

W przedziale najwyższych temperatur ( $t_3$ ) potencjał redox zmieniał się w zakresie wyrównanych wartości:

- ścieki bez zawiesin =  $-56,30 \div -271,00$  mV,
  - ścieki z zawiesiną =  $-169,30 \div -341,00$  mV
- ze średnią wartością  $-217,10$  mV.

W tym czasie notowano najniższe stężenie lotnych kwasów tłuszczowych:

- ścieki bez zawiesin =  $7,50 \div 37,50$  mg LKT/dm<sup>3</sup>, średnio 15,90 mg LKT/dm<sup>3</sup>,
- ścieki z zawiesiną =  $9,00 \div 18,00$  mg LKT/dm<sup>3</sup>, średnio 17,10 mg LKT/dm<sup>3</sup>.

Można przypuszczać, że podwyższone temperatury inkubowanych ścieków sprzyjały rozwojowi bakterii heterotroficznych, które zużytkowują łatwo przyswajalne związki węgla, w tym również LKT.

Wpływ czasu inkubacji (przechowywania) ścieków, w różnych temperaturach, na skuteczność generowania LKT przedstawiono na rysunkach 6, 7 i 8.

W drugim etapie prowadzono inkubację ścieków w ciągu 14÷15 dni, w zmiennych temperaturach:

$t_1 = 7,4 \div 15,5^\circ\text{C}$	średnia $8^\circ\text{C}$ ,
$t_2 = 14,6 \div 22,3^\circ\text{C}$	średnia $20^\circ\text{C}$ ,
$t_3 = 14,6 \div 30,3^\circ\text{C}$	średnia $30^\circ\text{C}$ .

W przedziale najniższych temperatur ( $t_1$ ) notowano zmienne wartości potencjału redox: od  $-63,00$  do  $-255,00$  mV, średnio  $-158,80$  mV.

W tym etapie uzyskiwano znacznie niższe stężenia LKT: od  $12,00$  do  $37,50$  mg LKT/dm<sup>3</sup>, średnio  $23,60$  mg LKT/dm<sup>3</sup>.

W przedziale wyższych temperatur ( $t_2$ ) stwierdzono wyższe wartości ujemne potencjału redox: od  $-46,50$  do  $-398,00$  mV, średnio  $-303,00$  mV.

W tym etapie stwierdzono bardzo zmienne stężenia LKT: od  $33,00$  do  $166,00$  mg LKT/dm<sup>3</sup>, średnio  $86,50$  mg LKT/dm<sup>3</sup>.

W porównaniu do najniższych temperatur ( $t_1$ ) uzyskano o wiele wyższe (3,6-krotne) średnie stężenie LKT.

W tym etapie stwierdzono też znacznie wyższą średnią wartość potencjału redox – 1,9-krotnie w stosunku do najniższych temperatur inkubacji ścieków ( $t_1$ ).

W przedziale najwyższych temperatur ( $t_3$ ) stwierdzono zmienne ujemne wartości potencjału redox: od  $-23,00$  do  $-300,00$  mV, średnio  $-204,80$  mV.

W tym etapie stwierdzono niskie stężenia LKT: od  $12,00$  do  $36,00$  mg LKT/dm<sup>3</sup>, średnio  $24,27$  mg LKT/dm<sup>3</sup>.

Uzyskane wyniki pomiarów stężenia LKT – dla wydłużonego czasu inkubacji i zmiennych temperatur  $t_1$ ,  $t_2$  i  $t_3$  mogą wskazywać, że najkorzystniejsze warunki dla generowania lotnych kwasów tłuszczowych dotyczą zmiennych temperatur ( $t_2$ ) –  $14,6 \div 22,3^\circ\text{C}$ .

Najkorzystniejsze czasy generacji mieszczą się w granicach od 6 do 11 dni, co obrazują rysunki 9, 10, 11 i 12.

W tym czasie notowano stosunkowo wysokie i wyrównane ujemne wartości potencjału redox w zakresie od  $-398,00$  do  $-372,00$  mV. W tym czasie notowano też wyrównane wysokie stężenie LKT w zakresie stężeń od  $166,00$  do  $105,00$  mg LKT/dm<sup>3</sup>.

W trzecim etapie prowadzono inkubację ścieków w ciągu ośmiu dni przy średnich temperaturach  $8^{\circ}\text{C}$  i  $20^{\circ}\text{C}$ .

Stwierdzono niższe ujemne wartości potencjału redox:

- od  $-93,00$  do  $-219,00$  mV, średnio  $-149,00$  mV, dla temperatury  $8^{\circ}\text{C}$
- od  $-93,00$  do  $-302,00$  mV, średnio  $-218,50$  mV, dla temperatury  $20^{\circ}\text{C}$

Uzyskano zbliżone średnie stężenie LKT dla obu wielkości temperatur:

- $9,60 \div 38,40$  mg LKT/dm<sup>3</sup>, średnio  $29,67$  mg LKT/dm<sup>3</sup>,
- $9,60 \div 63,60$  mg LKT/dm<sup>3</sup>, średnio  $32,00$  mg LKT/dm<sup>3</sup>.

Kształtowanie zmiennych wartości potencjału redox i zawartość LKT przedstawiono na rysunkach 13 i 14.

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że ujemne wartości potencjału redox były bardzo zmienne przy różnym czasie inkubacji ścieków i różnych temperaturach.

**We wszystkich trzech etapach średnie wartości potencjału redox charakteryzuje proces kwaśnej fermentacji – produkcja wyższych kwasów tłuszczowych z dominacją kwasu octowego.**

Z przedstawionych równań (8) i (9) wynika, że potencjał redox zależy od odczynu środowiska i temperatury.

W trzech etapach stwierdzono wysokie ujemne wartości potencjału zarówno w niskich temperaturach: (średnia  $8^{\circ}\text{C}$ )  $-278,00 \div -301,00$  mV ze średnią  $-292,40$  mV, jak i w wyższych (średnia  $20^{\circ}\text{C}$ )  $-334,00 \div -398,00$  mV ze średnią  $-303,00$  mV.

Obrazuje to przykładowe zestawienie:

	średnie wartości		maksymalne wartości
	potencjał redox, mV	mg LKT/dm <sup>3</sup>	mg LKT/dm <sup>3</sup>
I etap – inkubacja 5 dni			
t <sub>1</sub> ( $8^{\circ}\text{C}$ )	$-292,40$	$(64,80 \text{ (A)} \div 76,50 \text{ (B)})$	$114,00 \text{ (B)}$
t <sub>2</sub> ( $20^{\circ}\text{C}$ )	$-243,00$	$(32,70 \text{ (A)} \div 35,70 \text{ (B)})$	$90,00 \text{ (A)}$
t <sub>3</sub> ( $30^{\circ}\text{C}$ )	$-217,10$	$(15,90 \text{ (A)} \div 17,10 \text{ (B)})$	$37,50 \text{ (A)}$ .

*A – ścieki bez zawiesin, B – ścieki z zawiesinami*

II etap – inkubacja 14 dni

t <sub>1</sub> ( $8^{\circ}\text{C}$ )	$-159,00$	$(23,60)$	$37,50$
t <sub>2</sub> ( $20^{\circ}\text{C}$ )	$-303,00$	$(86,50)$	$166,00$



$t_3$ (30°C)	-205,00	(24,27)	36,00.
III etap – inkubacja 8 dni			
$t_1$ (8°C)	-149,00	(29,67)	37,80
$t_2$ (20°C)	-218,00	(32,00)	63,60
$t_3$ (30°C)	-205,00	(24,27)	36,00.

We wszystkich trzech etapach uzyskiwano średnie wysokie stężenie LKT – zarówno przy najniższych temperaturach inkubacji ( $t_1$ ) jak wyższych ( $t_2$ ). Maksymalne stężenia LKT stwierdzono podczas inkubacji ścieków w temperaturze  $t_1$  i  $t_2$ .

Znacznie niższe stężenia LKT notowano w ściekach inkubowanych w ciągu 5 i 15 dni przy najwyższych temperaturach ( $t_3$ , 30°C). Można przypuszczać, że wysokie temperatury sprzyjały rozwojowi bakterii heterotroficznych, które zużytkowały łatwoprzyswajalne związki węgla a zwłaszcza lotne kwasy tłuszczowe i ich sole.

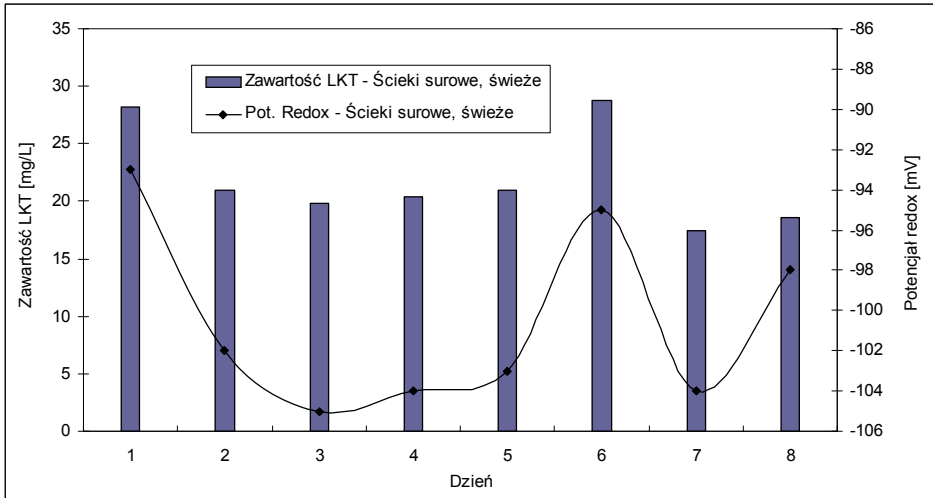
Nie stwierdzono istotnego wpływu usunięcia zawiesin ze ścieków przed inkubacją na wysokość stężeń LKT.

#### 4. Wnioski

1. Przeprowadzone badania wykazały możliwość generowania lotnych kwasów tłuszczowych (LKT) ze strumienia ścieków surowych.
2. Stwierdzono we wszystkich trzech etapach wysokie średnie wartości LKT, zarówno w niższych temperaturach inkubacji ścieków ( $t_1 = 8^\circ\text{C}$  średnia) jak i przy wyższych ( $t_2 = 20^\circ\text{C}$  średnia). Stwierdzono wysokie ujemne wartości potencjału redox charakteryzują proces fermentacji kwaśnej, w którym powstają lotne kwasy tłuszczowe (zakres od  $-100$  do  $-250$  mV). Wyższe ujemne wartości potencjału redox (zakres od  $-250$  do  $-350$  mV) charakteryzują rozkład wyższych kwasów tłuszczowych z dominacją kwasu octowego.
3. Uzyskano stosunkowo wysokie i zmienne stężenie LKT, stosując różne czasy inkubacji (5,8 i 14 dni) i różne temperatury średnie (8, 20 i 30°C). Znajduje to potwierdzenie, że w ściekach inkubowanych następował proces kwaśnej fermentacji. W porównaniu z wynikami analizy ścieków surowych, w których były niskie stężenia LKT i również niskie ujemne wartości potencjału redox były 3,5-krotnie niższe w porównaniu do ścieków inkubowanych.
4. We wszystkich trzech etapach pomiarów uzyskano średnie i maksymalne wartości stężeń LKT zarówno przy niższych jak i przy wyższych temperaturach inkubacji ( $t_1 = 8^\circ\text{C}$  i  $t_2 = 20^\circ\text{C}$ ).
5. Wyraźnie niższe stężenie LKT notowano w ściekach inkubowanych przy najwyższej temperaturze ( $t_3 = 30^\circ\text{C}$ ). Można przypuszczać, że wysokie temperatury sprzyjały rozwojowi bakterii heterotroficznych, które zużytko-

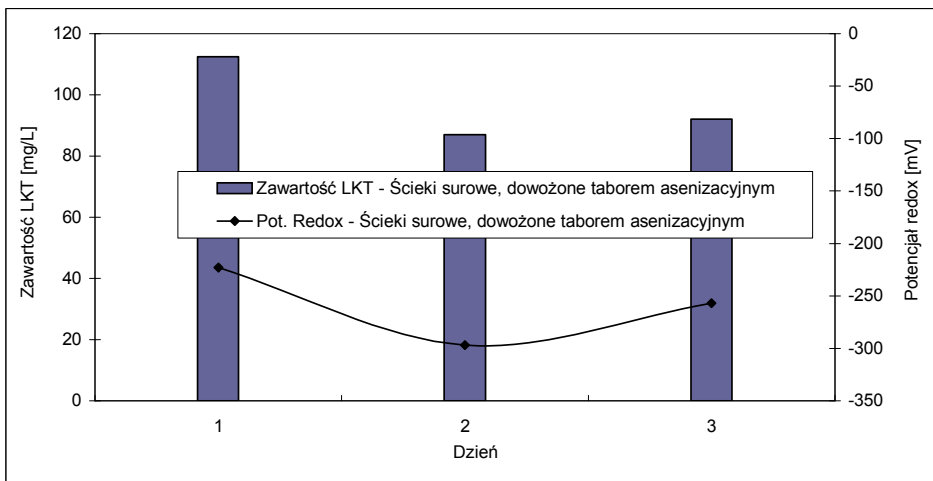
wały łatwo przyswajalne związki węgla a zwłaszcza lotne kwasy tłuszczowe i ich sole.

- Nie stwierdzono istotnego wpływu usunięcia zawiesiny ze ścieków – przed inkubacją – na uzyskane stężenia LKT.



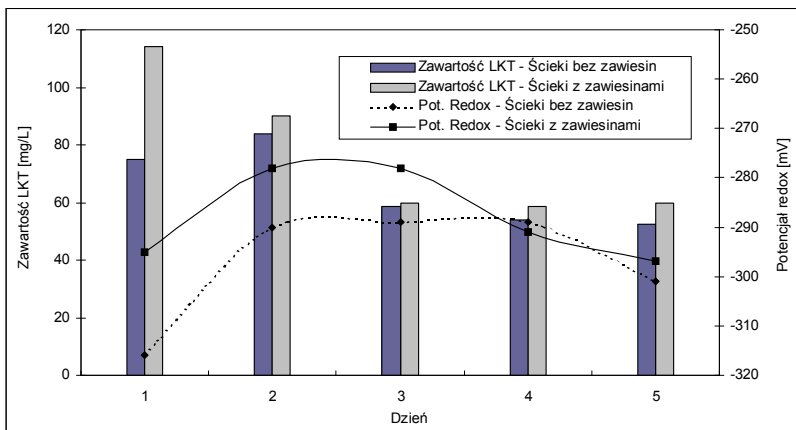
**Rys. 4.** Zawartość LKT w ściekach surowych świeżych. Okres wiosenny

**Fig. 4.** VFA content in the fresh raw sewage. Spring time



**Rys. 5.** Zawartość LKT w ściekach dowożonych taborem asenizacyjnym. Okres wiosenny

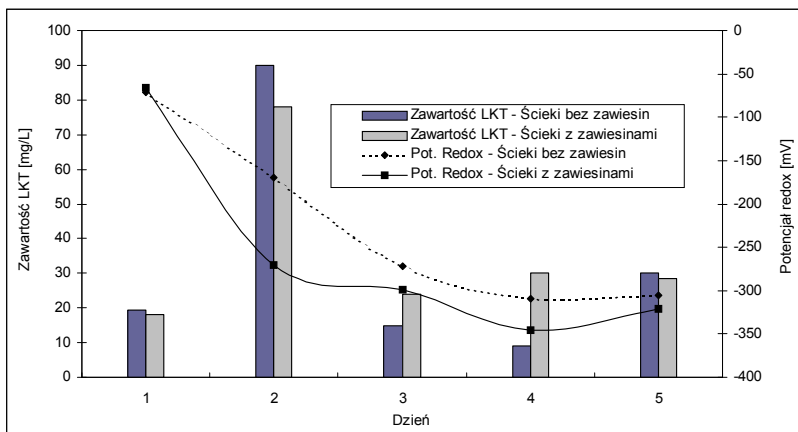
**Fig. 5.** VFA content in sewage brought by sewage removal rolling stock. Spring time



Temperatura [°C]	16,5	8,5	7,6	9,5	8,2
------------------	------	-----	-----	-----	-----

**Rys. 6.** Wpływ czasu przetrzymywania ścieków na wartość potencjału redox i na skuteczność generowania LKT. Czas inkubacji ścieków 5 dni, zakres temperatur 7,6÷16,5°C

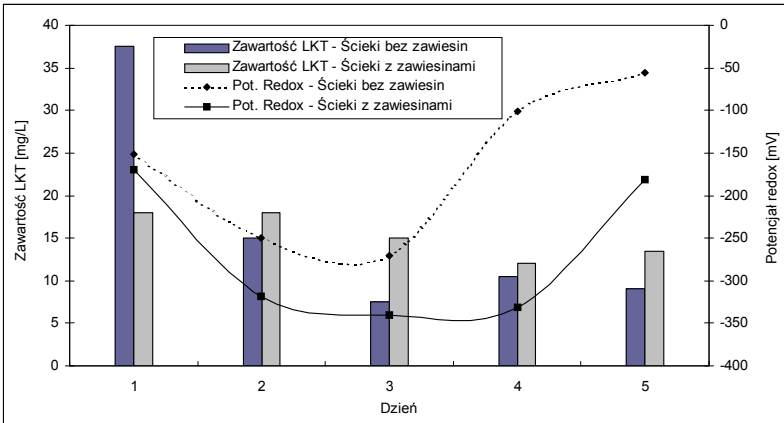
**Fig. 6.** Influence of sewage holding time on value of redox potential and efficacy of VFA generation. Sewage incubation time 5 days, temperature range 7.6÷16.5°C



Temperatura [°C]	14,2	19,5	19,9	21,5	22,4
------------------	------	------	------	------	------

**Rys. 7.** Wpływ czasu przetrzymywania ścieków na wartość potencjału redox i na skuteczność generowania LKT. Czas inkubacji ścieków 5 dni, zakres temperatur 14,2÷22,4°C

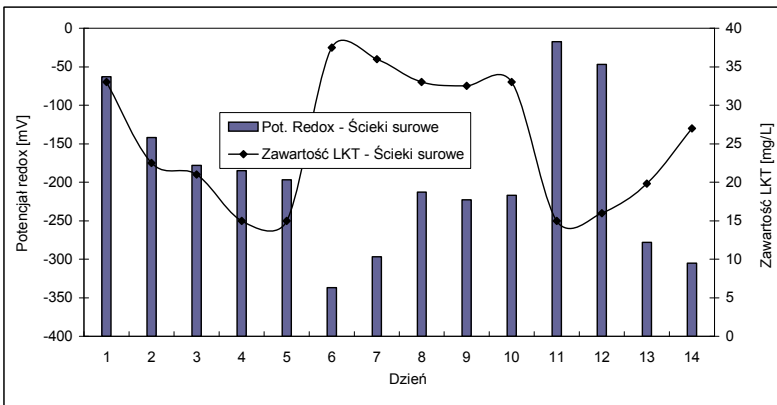
**Fig. 7.** Influence of sewage holding time on value of redox potential and efficacy of VFA generation. Sewage incubation time 5 days, temperature range 14.2÷22.4°C



Temperatura [°C]	16,5	28,5	30,0	30,5	30,5
------------------	------	------	------	------	------

**Rys. 8.** Wpływ czasu przetrzymywania ścieków na wartość potencjału redox i na skuteczność generowania LKT. Czas inkubacji ścieków 5 dni, zakres temperatur 16,5÷30,5°C

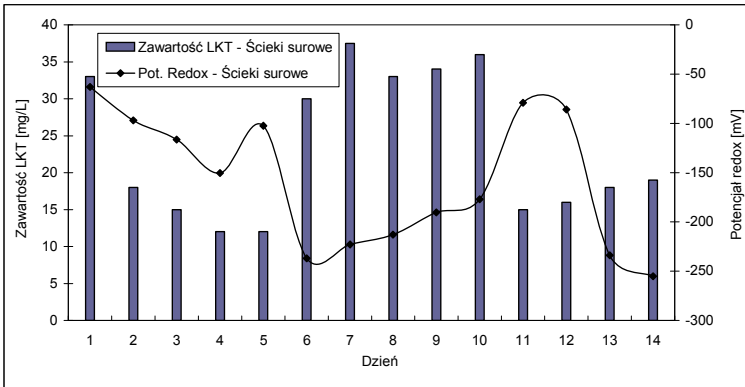
**Fig. 8.** Influence of sewage holding time on value of redox potential and efficacy of VFA generation. Sewage incubation time 5 days, temperature range 16.5÷30.5°C



Temperatura [°C]	14,6	21,8	21,3	22,3	21,3	21,9	21,4	15,9	21,2	20,9	22,3	21,3	21,5	20,5
------------------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

**Rys. 9.** Wpływ czasu przetrzymywania ścieków na wartość potencjału redox i na skuteczność generowania LKT. Czas inkubacji ścieków 14 dni, zakres temperatur 14,6÷22,3°C

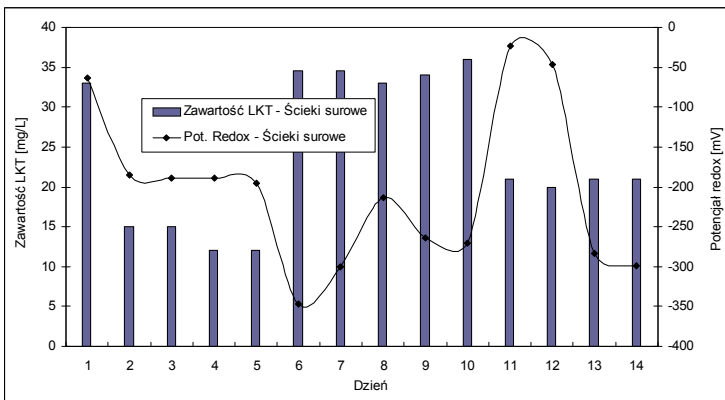
**Fig. 9.** Influence of sewage holding time on value of redox potential and efficacy of VFA generation. Sewage incubation time 14 days, temperature range 14.6÷22.3°C



Temperatura [°C]	14,6	7,1	8,5	7,9	7,7	7,9	8,4	15,5	8,0	7,6	8,7	7,8	8,9	9,5
------------------	------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------	-----	-----	-----	-----	-----	-----

**Rys. 10.** Wpływ czasu przetrzymywania ścieków na wartość potencjału redox i na skuteczność generowania LKT. Czas inkubacji ścieków 14 dni, zakres temperatur 7,1÷15,5°C

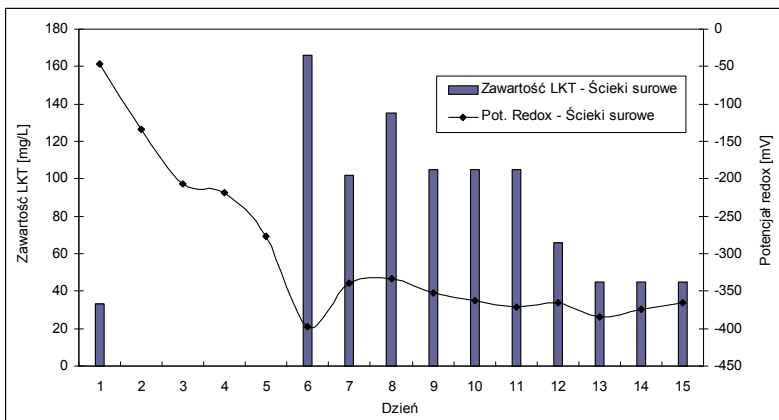
**Fig. 10.** Influence of sewage holding time on value of redox potential and efficacy of VFA generation. Sewage incubation time 14 days, temperature range 7.1÷15.5°C



Temperatura [°C]	14,6	30,3	29,9	29,8	29,9	29,7	30,0	15,5	29,7	29,5	30,1	30,1	3,0
------------------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	-----

**Rys. 11.** Wpływ czasu przetrzymywania ścieków na wartość potencjału redox i na skuteczność generowania LKT. Czas inkubacji ścieków 14 dni, zakres temperatur 14,6÷30,3°C

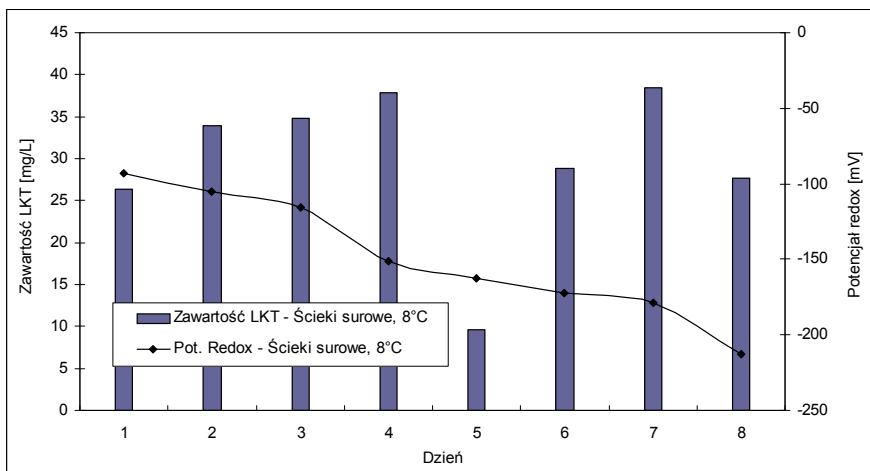
**Fig. 11.** Influence of sewage holding time on value of redox potential and efficacy of VFA generation. Sewage incubation time 14 days, temperature range 14.6÷30.3°C



Temperatura [°C]	14,0	21,0	21,2	20,9	20,0	21,1	20,7	21,2	21,4	21,7	21,1	22,2	21,9	20,7	20,4
------------------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

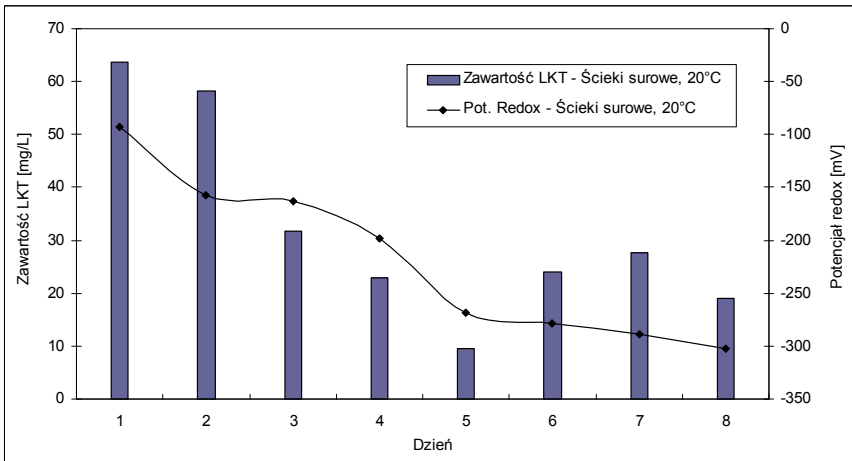
**Rys. 12.** Zawartość LKT w ściekach surowych oraz wartość potencjału redox. Czas inkubacji ścieków 15 dni, zakres temperatur 14,0÷21,9°C

**Fig. 12.** VFA content in the raw sewage and value of redox potential. Sewage incubation time 15 days, temperature range 14.0÷21.9°C



**Rys. 13.** Zawartość LKT w ściekach surowych. Czas inkubacji ścieków 8 dni, temperatura średnia 8,0°C

**Fig. 13.** VFA content in the raw sewage. Sewage incubation time 8 days, average temperature 8.0°C



Rys. 14. Zawartość LKT w ściekach surowych. Czas inkubacji ścieków 8 dni, temperatura średnia 20,0°C

Fig. 14. VFA content in the raw sewage. Sewage incubation time 8 days, average temperature 20.0°C

## Literatura

1. **Oleszkiewicz J.A.:** *Obiegi związków biogenych i ich wpływ na środowisko wodne*. LEM PROJEKT S.C. Kraków, 1997
2. **Oleszkiewicz J.A., Barnard I.L.:** *Fermentacja kwaśna osadu wstępnego dla intensyfikacji biologicznego usuwania fosforu*. Międzynarodowa Konferencja N-T pt.: „Usuwanie związków biogenych ze ścieków”. LEM Projekt s.c. Kraków, 1997
3. **Łomotowski J., Szpindor A.:** *Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków*. Arkady, Warszawa, 1999
4. *Poradnik Eksploatatora oczyszczalni ścieków*. PZLiTS oddz. Poznań, 1995.
5. **Gujer M. et al.:** *The activated sludge model No 2: Biological phosphorus removal*. Wat. Sci., vol. 15 No 8/9
6. **Cywiński B. i inni:** *Oczyszczanie ścieków miejskich*. Arkady, Warszawa, 1972
7. **Bever J., Stein A., Teichmann H.:** *Zaawansowane metody oczyszczania ścieków*. Oficyna Wyd. Projprzem-EKO, Bydgoszcz, 1997
8. **Kurbiel J.:** *Tendencje rozwojowe w technologii oczyszczania ścieków*. Konferencja N-T pt.: *Oczyszczalnia ścieków „Wschód” w Gdańsku największą inwestycją ochrony Bałtyku u progu XXI wieku*. Gdańsk, 2000
9. **Malej J.:** *Charakterystyka pracy oczyszczalni ścieków z osadem czynnym w rowie cyrkulacyjnym*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 2/1971.
10. **Malej J.:** *Charakterystyka pracy rowu cyrkulacyjnego w Karlinie - maszynopis*, 1997

11. **Malej J.:** *Oczyszczanie ścieków dowożonych taborem asenizacyjnym*. Ogólnopolskie Seminarium - Eksploatacja oczyszczalni ścieków, Sielpia, 1993
12. **Malej J.:** *Rowy cyrkulacyjne ich zastosowanie i eksploatacja*. Monografia, Wyższa Szkoła Inżynierska, Koszalin, 1993.
13. **Alp K., Eldem N.:** *Czynniki wpływające na proces utleniania siarkowodoru w ściekach przy użyciu powietrza*. Proceedings of The Ninth German-Polish-Turkish Environmental Engineering Symposium, Istanbul, 1992
14. **Barnard J. L., Oleszkiewicz J., Wilson W.:** *Biological Nutrient Removal*. Materiały seminaryjne WCWA, 1995
15. **Bahre G.:** *Weitergehende Stickstoffelimination durch alternierende Nitrifikation/Denitrifikation in ein und zweistufigen Belebungsanlagen*. Schriftenreihe SWW Bochum Band 8. 1986
16. **Downing A.L., Pointer H.A., Knowles G.:** *Nitrification in the activated sludge process*. Inst. Sew. Purif., 63, 1964
17. *Wastewater Treatment Biological and Chemical Process*. Springer, Henze, Harremoës, Jansen, Vavvis, 1995
18. **Bischauffsberger W.:** *Stander biologischen Phosphatelimination*. Technische Universität München, 1988
19. **Makela M.:** *Reduction of Nitrogen-Finish state of the art*, Seminar on Wastewater Treatment in Urban Areas, Visby, Sweden, 1986
20. **Maier W.:** *Vermerte biologische Phosphorelimination beim Belebungsverfahren*. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Bd. 108, 1990
21. **Danesh S., Oleszkiewicz J.:** *Use of a new anaerobic-aerobic SBR system to enhance biological phosphorus removal*. Water Science and Technology, vol. 35, 1997
22. **Oleszkiewicz J.:** *Materiały Kurs LEM dla operatorów oczyszczalni ścieków*, Osieczany, 10.1996
23. **Podedworna I.:** *Potencjał redox a ocena przebiegu oczyszczania ścieków w reaktorze SBR*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna 2/1999.
24. **Vassos T., Oldham W. K.:** *The impact of low temperature on biological nutrient removal*. Proceed. Intern. Conf. on New Directions Research in Waste Treatment, Univer. Of British Columbia, 1985
25. **Malej J., Boguski A.:** *Sekwencyjne komory cyrkulacyjne z trójfazowym osadem czynnym*. Zastrzeżenie patentowe, 1999
26. **Anielak A.M.:** *Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków*. PWN, Warszawa, 2000
27. **Malej J.:** *Wspólne oczyszczanie ścieków świeżych i zagnitych w rowie cyrkulacyjnym*. Ogólnopolskie Seminarium - Eksploatacja oczyszczalni ścieków, Sielpia, 1995
28. **Gerbatowska-Konon S.:** *Generowanie lotnych kwasów tłuszczowych ze ścieków surowych – przy braku osadnika wstępnego*. Praca magisterska. Politechnika Koszalińska, Koszalin, 2000



29. **Broda R.:** *Usuwanie biogenów na oczyszczalni ścieków „Jamno” w Koszalinie.* Konferencja naukowo-techniczna pt. „Rok 2000 na oczyszczalniach ścieków Mielno-Szczecin.” Org. Miejskie Wodociągi i Kanalizacja w Koszalinie, Firma KEMI-POL w Policach. 1999
30. **Heidrich Z., Witkowski A.:** *Jak postępować ze ściekami dowożonymi taborem asenizacyjnym.* Optymalny dobór oczyszczalni ścieków. Warszawa 1995

## **Generation of Volatile Fatty Acids from the Stream of Raw Sewage and Some Problems of Sewage Brought by Sewage Removal Rolling Stock**

### **Abstract**

This paper presents technological basics of volatile fatty acids generation as well as results of the research which aim was:

- determination of VFA generation effectiveness in the raw sewage:
  - without suspension – after two hour sedimentation in the Imhoff funnel
  - with suspension,
  - under different temperature conditions,
  - by different incubation time.

Research was carried out in three stages:

1st stage 15 November ÷ 3 December, 1999 – autumn,

2nd stage 10 January ÷ 27 January, 2000 – winter,

3rd stage 4 April ÷ 13 April, 2000 – spring,

Incubation of the sewage sampled before screen was carried out in different temperature ranges and during different time:

- 1st stage, incubation time – 5 days, average temperatures 8÷20÷30°C,
- 2nd stage, incubation time – 14 days, average temperatures 8÷20÷30°C,
- 3rd stage, incubation time – 8 days, average temperature 20°C.

For the comparative aims VFA content was determined on the fresh sewage sampled before screen as well as in the sewage brought to the sewage treatment plant by rolling stock.

Results of the carried out research allow drawing following conclusions:

1. Carried out research proved possibility of volatile fatty acids (VFA) generation from the stream of raw sewage.
2. High average values of VFA were determined during all three stages, at lower temperatures of sewage incubation ( $t_1 = 8^\circ\text{C}$  average) as well as at higher temperatures ( $t_2 = 20^\circ\text{C}$  average). High negative values of redox potential were determined. Such values of redox potential characterize acid fermentation process, during which volatile fatty acids are generated (range from  $-100$  to  $-250$  mV). Higher negative values of redox potential (range from  $-250$  to  $-350$  mV) characterize degradation of higher fatty acids with domination of acetic acid.
3. Comparatively high and variable concentration of VFA was obtained, using different incubation times (5, 8 and 14 days) as well as different average temperatures (8, 20 and  $30^\circ\text{C}$ ). This finds confirmation, that in incubated sewage ensued process of acid fermentation. In comparison with results of raw sewage analysis, in which low concentrations of VFA and also low values of redox potential were determined, were 3.5-times lower in comparison with incubated sewage.
4. During all three stages of measurements average and maximal values of VFA concentration were determined, at lower as well as higher incubation temperatures ( $t_1 = 8^\circ\text{C}$  and  $t_2 = 20^\circ\text{C}$ ).
5. Significantly lower concentration of VFA was determined in the incubated sewage at the highest temperature ( $t_3 = 30^\circ\text{C}$ ). It may be presumed that high temperatures were conducive to development of heterotrophic bacteria, which are using easily available carbon compounds, especially volatile fatty acids and their salts.
6. No significant influence of suspension removal – before incubation – on determined concentrations of VFA was noted.

# Design and Performance of Fixed Bed Adsorber for Treatment of Malachite Green as Single Solute as Well as in Bisolute Composition

*Mitali Sarkar, Mahadeb Das*  
*Department of Chemistry, University of Kalyani*  
*Kalyani-741235, India*

*Recenzent: Anna M. Anielak*  
*Politechnika Koszalińska*

## 1. Introduction

The effluents from the dye stuff manufacturing and consuming industries that contain a number of contaminants including acid and base, dissolved solids, toxic organic compounds and color are the important source of water pollution. Out of these, color is the first contaminant to be recognised because it is visible to human eye. The dyes present in the effluents may undergo chemical as well as biological changes, consume dissolved oxygen from the stream, disturb the aquatic ecosystem and lower the aesthetic value of water. There are two major technologies for treatment of organic in waste waters i.e. oxidation and adsorption [1, 2]. In oxidation methods UV/ozone or UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatments are possibly the best technologies to totally eliminate organic carbons in waste water [3], but they are only effective in waste water with very low concentrations of organic compounds. Thus significant dilution is necessary as a facility requirement. In adsorption methods, activated carbon and polymeric resins are the best adsorbent for removal of organic wastes from relatively concentrated waste water [4], but the high cost of adsorbents and difficulty in regeneration make their use limited.

In the search for a low cost adsorbent in our laboratory fly ash, the waste solid generated from thermal power plant, was found to be a potential adsorbent for removal of organic pollutants like dye, surfactant and phenol [5-7] as a single solute. Treatment of single solute using fly ash is relatively simple compared to the real samples which contain more than one solute that are adsorbed simultaneously and competitively on the fly ash. The aim of present study therefore is to

propose the mechanism of bisolute adsorption of dye (malachite green) and organic pollutant (phenol) and performance evaluation or the validity of the model in a fixed bed adsorbed. Adsorption isotherms have been used for preliminary selection of an adsorption of an adsorbent to find out the effectiveness of adsorption as well as indication for maximum quantity that can be adsorbed by a particular unit. However, adsorption isotherms can not give accurate scale up data in the fixed bed system because (i) adsorption in column is not at equilibrium, (ii) adsorbent rarely becomes totally exhausted in commercial processes, (iii) the effects of recycling remain unknown, and (iv) the isotherms can not predict chemical or biological changes occurring in the adsorbent. Therefore the practical applicability of the adsorbent in column operation has been investigated to obtain a factual design model in the case of single solute as well as in presence of a second solute i.e. the case of bisolute composition.

## 2. Materials and methods

Fly ash, the solid waste from Bandel thermal power station, West Bengal, India, was collected from the channel approaching the ash pond in ten occasions in a month. It is dried and sieved for different mesh size and the mesh size of 500 $\mu$ m was used for the adsorption of dye (malachite green) and phenol. The average composition of fly ash was described elsewhere [6]. The surface area was determined by BET measurement.

Analytical grade reagents were used for all the experiments. Stock solutions malachite green (18.25mg.dm<sup>-3</sup>) and phenol (5.0x10<sup>-2</sup> mg.dm<sup>-3</sup>) were prepared by dissolving the appropriate amount in double distilled water. Malachite green (EM) was purified by recrystallisation from the methanol solutions prior to use and the purity was checked on TLC plate. Fresh stock of phenol (Ranboxy, India) and methanol (Spectrochem, German) were purified by fractional distillation [8,9]. Concentrations of malachite green (MG) and phenol as single solute were determined by measuring the absorbance at 617 nm and 270 nm respectively using Hitachi, UV-VIS spectrophotometer. pH of the solutions were measured by(Systronics, India) pH meter.

Single solute (malachite green, phenol) and bisolute (malachite green+phenol) adsorption studies were performed by shaking 1.0 gm and 2.0 gm respectively of fly ash and 50 ml of aqueous solutions of appropriate solute concentrations and pH in stoppered flasks in an orbital shaker equipped with thermostat (Remi, 12R, India) for two hours. Column experiments were performed in a glass tube (16 cm x 0.06 cm i.d.) with a tap at the bottom. The column was filled with fly ash with gentle agitation following the method of Fornwalt and Hutchins [10]. 5.0 gm of fly ash making a bed length 6.5 cm was used in column experiment. The effluent solution containing single solute (mal-

achite green, phenol) and bisolute (malachite green+phenol) were passed through the column bed at a fixed flow rate 0.8 ml/minute in a down flow manner. The concentration of the eluant was determined through spectrophotometric analysis by measuring the absorbance at 617 nm and 270 nm respectively for malachite green and phenol. Concentrations of malachite green and phenol in bisolute composition were determined [11] solving the following equations (1) and (2).

$$A_{617} = a_1(617).l.c_1 + a_2(617).l.C_2 \quad (1)$$

$$A_{270} = a_1(270).l.c_1 + a_2(270).l.C_2 \quad (2)$$

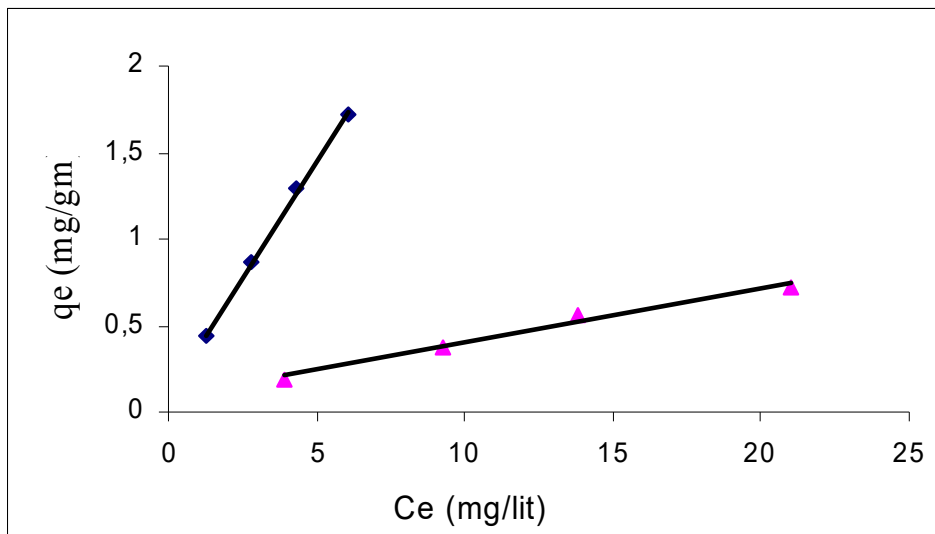
where  $A_{617}$  and  $A_{270}$  are the absorbance at 617 nm and 270 nm respectively when measured experimentally on bi-solute solutions. The parameters  $a_1(617)$   $a_2(617)$ ,  $a_1(270)$  and  $a_2(270)$ , are the molar extinction co-efficients of solute 1 (MG) and solute 2 (phenol) measured at 617 nm and 270 nm respectively.  $C_1$  and  $C_2$  are the respective concentrations of solute 1 and solute 2 in bisolute composition and  $l$  is the path length.

Desorption of solutes retained on fly ash from the column was performed using methanol as the eluting solvent at a constant flow rate of 0.8 ml/minute. The effluent was collected from the column end and the concentrations of MG and phenol were determined.

### **3. Results and discussions**

In order to achieve the maximum adsorption efficiency batch experiments with single solutes viz. MG and phenol were performed and the optimum conditions for adsorption in each case were established. It was found that for both phenol and malachite green the process is favorable and adsorption percent increased with lower initial concentration, increased dose and lower particle size of fly ash and increased temperature [12, 13]. The equilibrium adsorption data of MG and phenol were studied in the range of pH 2-10.

The extent of adsorption is maximum in pH range 6-8 for phenol and 6.5- 7.5 for MG both for single and bisolute composition. It was observed that MG reaches equilibrium within 70 minutes and 2 hrs for phenol. However, although finer particles 375  $\mu$ m of fly ash indicated higher adsorption, for practical purposes in order to avoid choking of column bed particle size of 500  $\mu$ m was chosen. Moreover, for both the case the process is thermodynamically favorable as indicated by negative free energy change (a measure of spontaneity) and increased entropy (a measure of randomness).



**Fig. 1.** Plot of  $C_e$  vs  $q_e$  of MG in (i) single solute and (ii) bisolute composition

**Rys. 1.** Wykres zależności  $C_e$  od  $q_e$  ZM w (i) roztworze jednoskładnikowym i (ii) dwuskładnikowym

The equilibrium adsorption data of malachite green as single solute and in presence of phenol were presented graphically in fig 1. It is observed that in the domain of the concentration range studied the amount of solute adsorbed increased with increase in the initial concentration of the single solute. The extent of adsorption of malachite green is lowered in presence of phenol. Adsorption data were tested with both for Langmuir and Freundlich isotherm model with following expression.

$$\text{Langmuir isotherm} - C_e/q_e = 1/Q \cdot b + C_e/Q \quad (3)$$

$$\text{Freundlich isotherm} - \log q_e = \log K + 1/n \log C_e \quad (4)$$

Where:

$q_e$  = denotes amount adsorbed per gm of fly ash at equilibrium

$C_e$  = concentration remain in at equilibrium

$Q, b$  are Langmuir constants and  $K, n$  are Freundlich constant.

The adsorption isotherm parameters were evaluated using least square procedure and presented in Table 1. The validity of a particular isotherm model was judged using statistical parameters  $R^2$  and SE. Higher  $R^2$  and lower SE indicates the favorable situation. It can therefore be concluded that Langmuir ad-

sorption isotherm model is applicable for single solute composition of both MG and phenol. The parameters obtained from single solute experiments are used to predict the isotherm for bisolute composition using the Langmuir model presented as,

$$q_1 = \frac{Q_1 \cdot C_{1,e}}{1 + (b_1 C_{1,e} + b_2 C_{2,e})} \quad (5)$$

$C_{1,e}$  and  $C_{2,e}$  indicate the equilibrium concentration of solute 1 and 2 respectively.

as well as Freundlich model presented as,

$$C_{1,e} = \frac{q_1}{q_1 + q_2} \left[ \frac{1}{K_1} (q_1 + n_1/n_2 \cdot q_2) \right]^{1/n_1} \quad (6)$$

The experimental values of  $q_1$  and  $q_2$  were compared with the values calculated from Langmuir and Freundlich model and the applicability of isotherm model was predicted in case of bisolute composition (Table 2). The amount of solute adsorbed by fly ash at equilibrium in each case was calculated as

$$q_1 = (C_i - C_e/m) \cdot V$$

where:

$C_i$  is the initial concentration of solute,  $m$  is the mass of the fly ash and  $V$  is the volume.

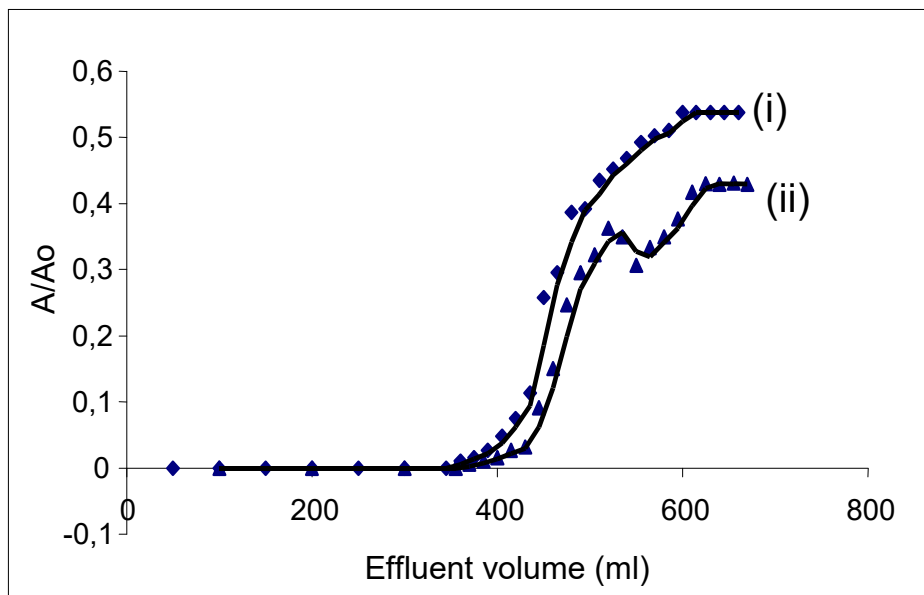
**Table 1.** Isotherm constants and the statistical parameters for single solute adsorption

**Tabela 1.** Stałe izoterm i parametry statystyczne dla adsorpcji z roztworu jednoskładnikowego

Component	Q	b	R <sup>2</sup>	SE	K	1/n	R <sup>2</sup>	SE
MG	1.46	2.79	0.9999	0.051	9.616	0.166	0.8412	0.812
Phenol	15.87	0.013	0.9999	0.081	0.9808	0.4205	0.8516	0.782

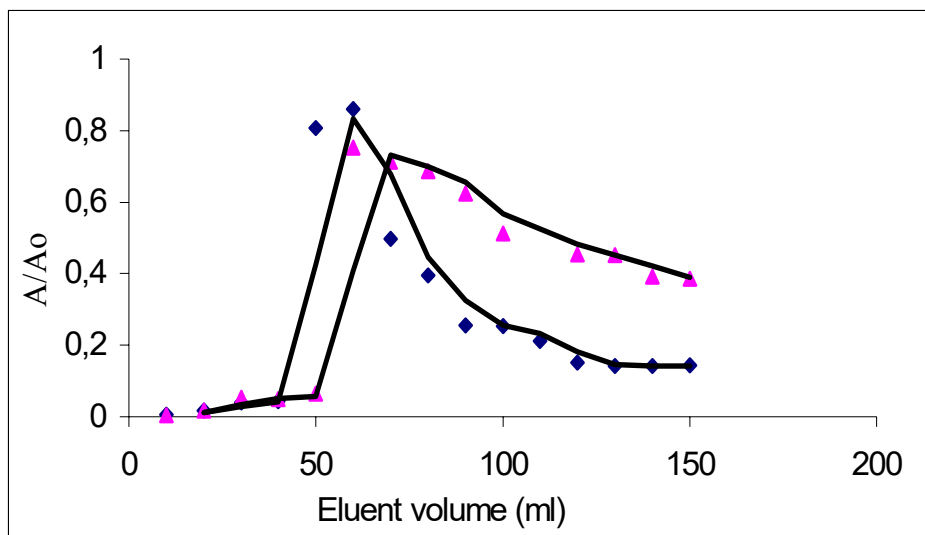
Analysis of Fig. 1 revealed that the extent of adsorption decreases in presence of second solute. Interestingly, however, the total amount of MG and phenol adsorbed from bisolute system is less than the sum of the solutes adsorbed individually at the same concentration. This may be explained in the light of composition between the solutes for active sites.

Column experiments with single solutes of MG and bi-solute sample were performed and breakthrough capacity was evaluated. Solute mixture are used to obtain. Breakthrough curves were obtained by plotting bed volumes versus effluent concentrations (Fig.2). It is observed that upto a certain volume, the concentration in the effluent is zero, which sharply increases later and finally reaches the influent saturation. The breakthrough capacity which is based upon the total amount adsorbed until the effluent concentration becomes constant are computed for, malachite green as single solute and in presence of phenol. It indicates that breakthrough capacity (BTC) is somewhat higher in single solute case compared to that in presence of phenol. Further the BTC is found lower in each case compared to the total capacity of column bed as evident from the lower value of saturation compared to the influent concentration (corresponding to  $A/A_0=1$ ). It should be noted that as the Lambert Beers law is obeyed in the studied concentration range, the concentration terms are replaced by absorbance. The ultimate concentration value are obtained from the absorbance value. In addition to removal of MG both as single solute and bisolute composition it is recovered that from the fly ash by solvent elution using methanol as eluent.



**Fig. 2.** Breakthrough curve for MG as (i) single solute and (ii) bisolute composition  
**Rys. 2.** Krzywa przełamania dla ZM w roztworze (i) jednoskładnikowym i (ii) dwuskładnikowym





**Fig 3.** Elution curve of MG as (i) single solute and (ii) bisolute composition

**Rys. 3.** Krzywa wymywania ZM jako składnika roztworu (i) jednoskładnikowego i (ii) dwuskładnikowego

**Table 2.** Comparison of experimental bisolute adsorption data with Langmuir and Freundlich isotherm model

**Tabela 2.** Porównanie eksperymentalnych danych adsorpcji z roztworu dwuskładnikowego z modelem izoterm Langmuira i Freundlicha

Composition	Initial conc. (mg.l <sup>-1</sup> )	q <sub>exp</sub>	q <sub>l</sub> (std.dev)	q <sub>f</sub> (std.dev)
MG in 18.25	9.125	0.1970	0.2920	0.315
	0.3714	0.3840	0.282	
Presence of phenol 150 ppm	27.37	0.5582	0.4854	0.413
	36.50	0.7205	0.5495	0.585

Further, in addition to removal, phenol and MG were recovered from their retained phase using methanol as eluent. The elution curves (Fig. 3) indicate that quantitative elution is effected in case single solute composition than when present together with phenol. It indicates that complete elution requires much eluent in the bisolute situation. The data further indicates that regenera-

tion of fly ash is possible for fresh adsorption. Possibly the solvent elution together with thermal regeneration provides better results for mixed and bisolute composition. It is observed that the same column can be used for 20 cycles of adsorption-elution without reducing the BTC.

## References

1. **Anielak A.M.:** *Phenomena Occuring on Phase Boundary in a Process of Coagulation and Co-Precipitation*, Environmental Science Research, Volume 51 - 1996, 179-192, Serie Editor Herbert S. Rosenkranz. University of Pittsburgh 130 De Soto Street. Pennsylvania. Plenum Press – New York and London
2. **Anielak A.M.:** *Post-dying wastewater treatment in co-precipitation and sorption process*, Technical University of Koszalin, 123, 1995
3. **Ruppet G., Bauer R., Heisler.:** *UV-O<sub>3</sub>, UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV-TiO<sub>2</sub> and the photo-fenton reaction - comparison of advanced oxidation process for wastewater treatment*, Chemosphere 28,1447-1454, 1994
4. **Blun D.J.W., Suffet I.H., Duguet J.P.:** *Estimating the activated carbon adsorption of organic chemicals in water*, Crit.Rev. Environ. Sci. Tech. 23,121-136, 1993
5. **Sarkar M., Poddar S.:** *Study of the adsorption of methyl violet onto fly ash.*, Anal. proc. including anal. commun., 31, 213-215, 1994
6. **Sarkar M., Acharya P.:** *Equilibrium process optimisation for adsorption of phenol from aqueous solution on fly ash during batch operation*, The Env. Prot. 2, 103-111, 2000
7. **Sarkar M., Das M., Manna S., P Acharya.:** *Utilization of fly ash the solid waste generated from thermal power plant*, Geoenvironmental Reclamation Eds. A.G. Paithankar, P.K. Jha, R.K. Agarwal, Oxford and IBH Publishing Co. Pvt. Ltd., New Delhi 191-194, 2000
8. **Reddick J.A., Bunger W.B., Sakano A.I.:** *Organic solvents, Techniques of chemistry*, 4th edition, John Wiley and Sons. New York, 1986
9. **Vogel A.I.:** *A text book of practical organic chemistry*, 5th edition, John Weley and Sons. New York, 1986
10. **Forwalt H.J., Hutchins R.A.:** *Purifying liquids with activated carbon*, Chem. Eng. 73,179-184, 1966
11. **Vogel A.I.:** *A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis*, 3rd ELBS, 1964
12. **Sarkar M., Acharya P.:** *Thermodynamic study on the adsorption of phenolic compounds on fly ash, generated from Bandel Thermal Power plant*, The Environmentalist (in press), 2001
13. **Sarkar M., Das M.:** *Modelling the single solute adsorption behavior of Malachite green* (communicated), 2001
14. **Fritz W., Merk W., Schlunder E.U.:** *Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon*, Int. Eng. Sci., 36, 731-741, 1981

## **Projekt i działanie adsorbera ze stałym złożem do usuwania zieleni malachitowej z roztworu jednoskładnikowego jak również dwuskładnikowego**

### **Streszczenie**

W poszukiwaniu taniego adsorbentu w naszym laboratorium przekonano się, że popiół lotny – stały odpad powstający w elektrocieplowni – może być potencjalnym adsorbentem do usuwania takich zanieczyszczeń organicznych jak: barwniki, środki powierzchniowo czynne i fenol z roztworów jednoskładnikowych. Usuwanie zanieczyszczenia z roztworu jednoskładnikowego przy użyciu popiołów lotnych jest stosunkowo proste w porównaniu do próbek prawdziwych, zawierających więcej niż jeden składnik, które adsorbowane są na popiołek lotny jednocześnie, konkurując ze sobą. Dlatego też celem przedstawionych badań jest zaproponowanie mechanizmu adsorpcji z roztworu dwuskładnikowego barwnika (zieleni malachitowa) i zanieczyszczenia organicznego (fenol) oraz ocena działania lub prawdziwości modelu przy zastosowaniu stałego złoża adsorpcyjnego. Do wstępnej selekcji adsorpcji adsorbentu użyto izoterm adsorpcji, aby zbadać skuteczność adsorpcji a także granicę maksymalnej ilości, która może być zaadsorbowana przez określoną jednostkę. Jednakże izoterm adsorpcji nie mogą oddać dokładnej skali danych uzyskanych na instalacji ze stałym złożem, ponieważ: (i) adsorpcja w kolumnie nie jest w stanie równowagi, (ii) adsorbent rzadko zostaje całkowicie wyczerpany w czasie prowadzenia procesów na skalę przemysłową, (iii) wpływ recyrkulacji pozostaje nie znany, (iv) izoterm nie mogą przewidywać zmian chemicznych lub biologicznych zachodzących na adsorbencie.

W związku z tym zbadano praktyczne zastosowanie adsorbentu w systemie kolumnowym, aby otrzymać faktyczny model w przypadku pracy na roztworze jednoskładnikowym oraz w obecności drugiego składnika tj. przypadek roztworu dwuskładnikowego. Badania wykazały, że adsorpcja zarówno fenolu jak i zieleni malachitowej jest korzystna procent adsorpcji wzrastał wraz ze spadkiem stężenia początkowego, wzrostem dawki, spadkiem rozmiaru ziaren popiołu lotnego oraz wzrostem temperatury. Wykonano badania na systemie kolumnowym z zastosowaniem jednoskładnikowego roztworu zieleni malachitowej oraz próbek dwuskładnikowych i wyznaczono pojemność do punktu przełamania. Wyniki pokazują, że pojemność jest nieco wyższa w przypadku roztworu jednoskładnikowego w porównaniu do roztworu z zawartością fenolu. Kolejne badania wykazały, że możliwa jest regeneracja popiołu lotnego do ponownego użycia w procesie adsorpcji, przy użyciu metanolu jako eluentu. W procesie tym możliwe jest także odzyskiwanie fenolu i zieleni malachitowej. W czasie badań zaobserwowano, że ta sama kolumna może być używana przez 20 cykli adsorpcja-regeneracja bez utraty pojemności adsorpcyjnej.

# Monitoring Wells for Level-determined Sampling in a Shallow Phreatic Aquifer

*Panagiotis D. Anastasiadis*  
*Technological Education Institute of Serres*  
*Terma Magnisias, 62124 Serres, Greece*

*Recenzent: Janusz Pempkowiak*  
*Instytut Oceanologii PAN*

## 1. Introduction

Level-determined groundwater samples are important for all the scientists involved with monitoring (LeBlane et al., 1991, Kelly et al., 1991). Level-determined samples are collected from a known, usually small depth interval in an aquifer. Most of the successful examples of level-determined sampling have been in shallow unconsolidated deposits where simple, cheap sampling devices have been used. Specially constructed, small diameter boreholes are dedicated these devices. All the procedures of level-determined sampling involve the drilling and construction of a dedicated borehole which is costly, time consuming and represents a permanent installation. On the other hand, existing boreholes offer a convenient and cost-effective option for obtaining groundwater samples, with the advantage that the borehole can be used for pumping, trace and other tests. However, it is difficult to obtain level-determined samples from existing open boreholes, owing to problems of induced flow in and around the borehole which causes mixing of groundwater from different levels in the aquifer (Segar 1993, Lerner and Teutsch 1995).

Many previous reviews of sampling techniques (Pohlmann and Hess, 1988, Nilsson et al., 1995, Jones and Lerner, 1995, Anastasiadis and Xeferis, 2000) have concentrated on the technology for retrieving water. A careful recovered sample will be worthless if it has been obtained without understanding the local hydrogeological environment. The local hydrogeological environments play an important role for the choosing sample methods. For example, a rapid observation of a high porosity system with vertical hydraulic gradients would be ill-advised if low pumping rate methods were used because of their poor flush-

ing. Other reviews (Lerner and Teutsch 1995) have discussed the hydrogeological issues surrounding level-determined sampling in an existing deeper wells.

Must be noted that there is not a perfect method for all occasions and the final choice will depend on combination of a) the location, size and purpose of the sample required, b) the hydrogeological environment to be sampled, and c) the choice of the available equipment and the performance of the sampling methods.

Categorized the groundwater samples can be noted as the flux samples and volume samples (Maloszewski and Zuber 1982). A volume sample could be obtained by coring and would capture the water within an aquifer volume independent of its mobility. A flux sample is captured by pumping. Concentrations in flux and volume samples will differ if there are permeability and concentration variation in the aquifer. In homogeneous aquifer, solutes may be located in low permeability zones, where movement is mainly controlled by diffusion. Volume samples, which give the total mass are often useful when investigating a polluted site for possible remediation or for scientific investigations. On the other hand, flux samples are important when assessing a polluted water supply well. The difference between flux and volume samples is smaller for low pumping rates.

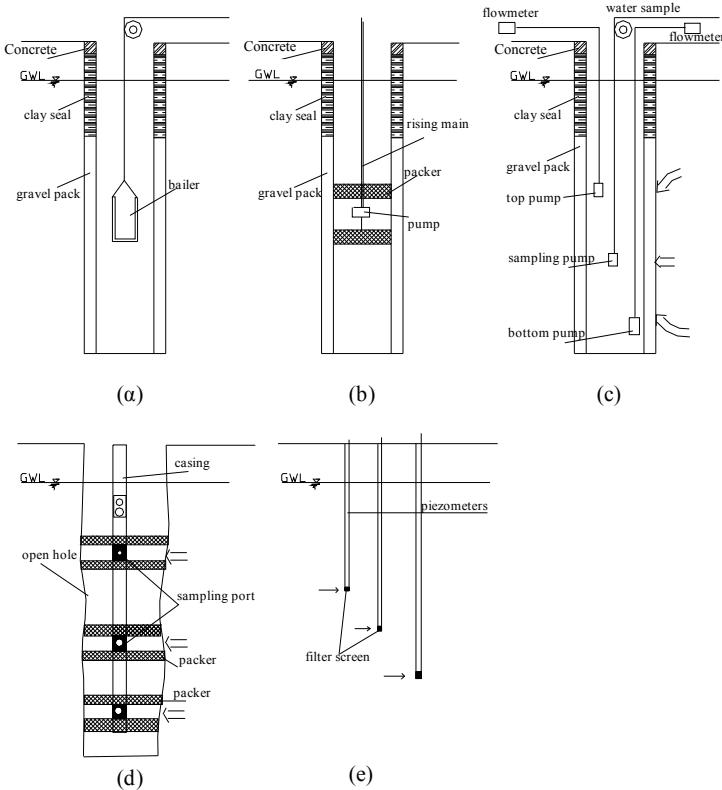
This paper describes a study case in Northern Greece, where a well proven level determined sampling system was installed and operated to observe the pollution caused to the agricultural activities. The location of the samplers have been organized after a detailed reconnaissance of the hydrogeological environment.

## **2. Sampling techniques**

Groundwater sampling is conducted to provide accurate information of subsurface water resources. The reliable detection and assessment of groundwater contamination require minimal or no disturbance of geochemical and hydrogeological conditions during sampling. The subsurface environment is not as readily accessible as surface water systems so a minimal disturbance is inevitable. Therefore “representative” or error free or artifact sampling is really a function of the degree of detail needed to characterize groundwater hydrologic and geochemical conditions and the care taken to eliminate disturbance of these conditions in the process.

The groundwater environment is dynamic over extended time frames and the processes of recharge and groundwater flow are very important to a thorough understanding of the system. Short term investigation may only provide a snapshot of contaminant levels or distributions. It is very important to use a reliable collection methods for high data quality over the course of the inves-

tigation with the assumption that the water quality monitoring data are collected normally on discrete dates. The reliability of the sampling methods should be intensively investigated during the preliminary phase of monitoring network implementation.



**Fig. 1** Level-determined sampling methods: a) depth samplers, b) packer system, c) separation pumping, d) dedicated multi level system, e) individual piezometers  
**Rys. 1.** Metody poboru prób z ustalonym poziomem: a) próbnik głębokościowy, b) system z uszczelniaczami, c) oddzielne pompowanie, d) specjalistyczny system wielopoziomowy, e) oddzielne piezometry

The sampling devices may be categorized as a) grab or bailer samplers (Fig. 1a), b) positive displacement mechanism (Fig. 1b,1c,1d), and c) in situ devices (Fig. 1e). Bailer or grab samplers are consisted by a bailer which lowered to the desired sampling depth in a well. The sample is mix water in well and is not level accurate (not representative) (Pohlmann and Hess, 1988). Positive displacement mechanism such as: a) packer systems (Price and Williams, 1993), b) multi port sock samplers (Nilsson et al., 1995a), c) baffle systems Środokowo-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska — 141

(Nilsson et al., 1995b), and d) separation pumping (Nilsson et al., 1995b), used for level determined sampling and the samples are level accurate. In situ devices such as: a) dedicated multi level system (Bishop et al., 1992), and b) individual wells and nests (Andersen, 1990) are also level determined sampling methods and the samples are level accurate (representative).

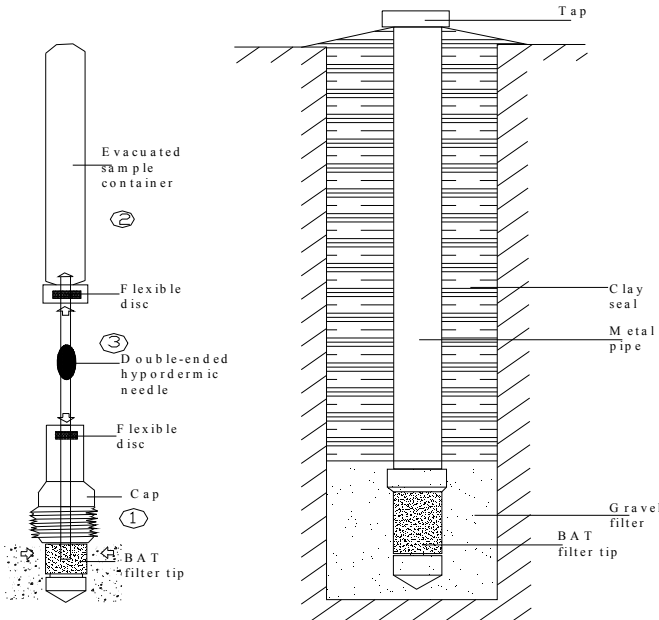
### **3. Operation a commercial multi-level sampling system**

A representative commercial available system for level-determined sampling is the BAT system (Best Available Technology - Fig. 2). Individual boreholes are installed at different depths and used independently for sampling. The designs have been used in practice, the classic where drilling a few small diameter boreholes and the second where drilling one large diameter borehole and install the piezometric nest, separating each level by bentonite layers. The BAT monitoring system is an integrated system for: a) sampling groundwater, b) measurement of groundwater pressure, c) in situ permeability testing, and d) tracer tests (Blegen et al., 1988). The BAT system contains three basic components: 1) a permanently installed, sealed filter tip attached to an extension pipe, 2) an evacuated and sterilized sample container of glass, and 3) a disposable double-ended hypodermic needle. Groundwater samples are collected in sealed, pressurized glass vials which may be sent directly to the laboratory. The system makes it possible to collect pressurized water and gas samples without the necessity of purging large amounts of well water. The primary feature of the system is the filter tip the standard configuration of which consists of a thermo-plastic body and a filter of high density polyethylene. The filter tip is reinforced with a core of Teflon coated stainless steel and sealed with a flexible disc of resilient material. The filter tip is threaded onto the bottom of an extension pipe and additional lengths of pipe are added as needed. The major advantage of the system is that only a small amount contained within the filter tip itself must be purged from the system prior to sampling. Ground water samples are obtained by inserting a pre-sterilized, pre-evacuated sample vial into a sample container which is then lowered down the extension pipe. At the lower end of the housing is a spring loaded guide sleeve and the filter tip cap causes the needle to puncture the septa in both the cap and the sample vial. The guide sleeve mechanism causes the needle to withdraw from the sample vial first, thus preventing a loss of sample fluid or gas. Filter samples are obtained through the use of an in-line filter adapter.

#### **Site description**

The study area lies in the south-western region in Greece and the structure and hydrogeology of the system are typical of coastal multiaquifer system

in Greece (Xeftaris, 2000, Latinopoulos et al., 1993) The aquifer under study is part of a large watershed. The area is used mostly as agricultural land and the intensive use of nitrogen fertilizers caused for the nitrate contamination (Anastasiadis, 1995, Xeftaris, 2000, Anastasiadis and Xeftaris, 2000). The water table has an average gradient value of 0.006. Pumping tests performed in the aquifer showed a variation of the hydraulic conductivity in the permeable strata of about 4 m/d to 45 m/d. The main criterion to selection the install location of the sample boreholes was the nitrate recharge. The intensive nitrate pollution area was determined from the sampling of an existing irrigate boreholes which are spread at the coastal agriculture area.



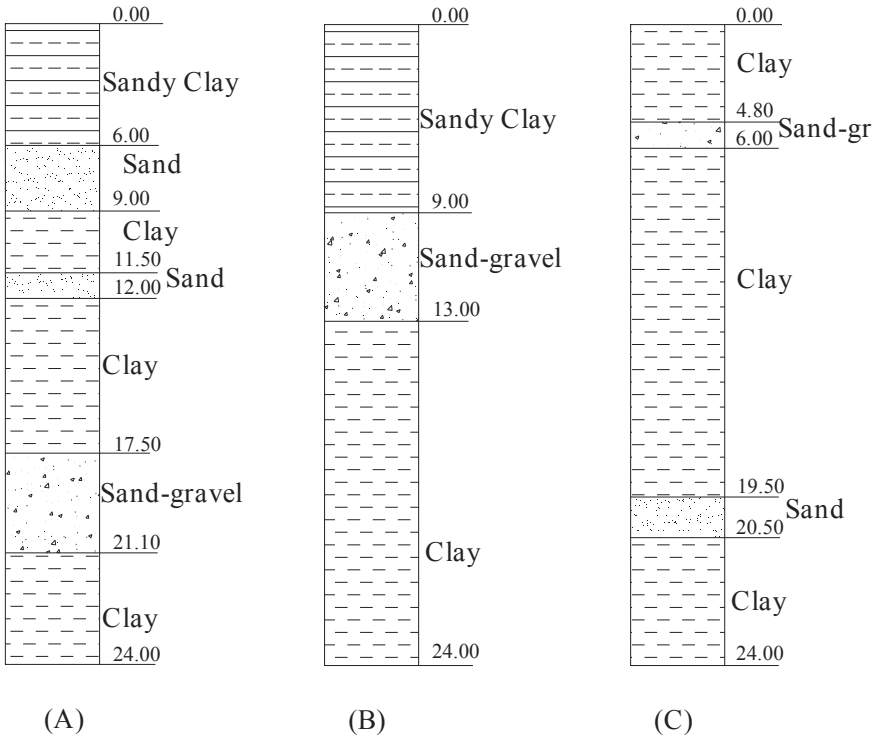
**Fig. 2.** BAT system equipment and borehole installation  
**Rys. 2.** Wyposażenie systemu NDT i instalacja odwiertu

Drilling of individual piezometers relies upon standard drilling technology. To install the BAT system drilling seven individuals piezometers at three different location across to the principal direction of groundwater flow. Any piezometer nest in a signal borehole had required careful placing to avoid leakage. Figure 3 represents the geological sections at the location where the BAT system installed and the Table 1 represents the depths where the filter tip of the system was installed.



**Table 1.** Technical elements of BAT system installation  
**Tabela 1.** Elementy techniczne instalacji systemu NDT

a/a	Number of individual boreholes	Depth of filter installation	Thickness of aquifer layer
1	3 (A1, A2, A3)	2.0	3.6
		11.5	0.5
		8.2	3.0
2	2 (B1, B2)	9.5	4.0
		12.5	
3	2 (C1, C2)	20.0	1.0
		5.4	2.2

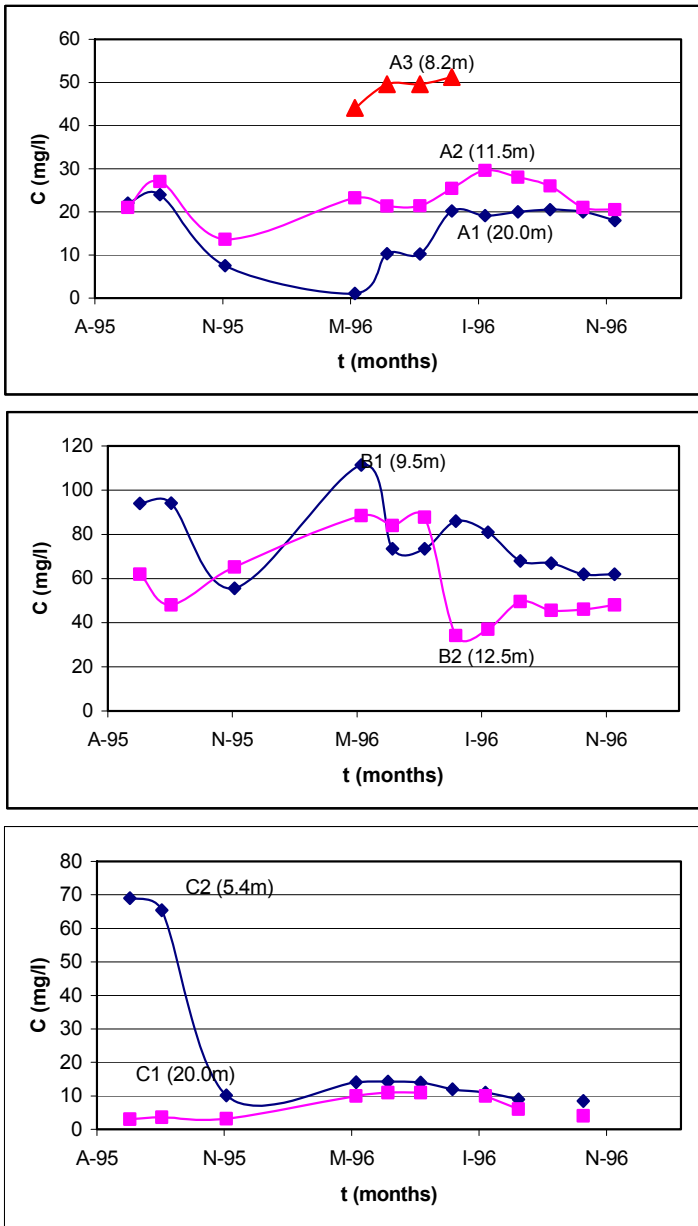


**Fig. 3.** Geological sections for BAT system installation  
**Rys. 3.** Przekroje geologiczne instalacji systemu NDT

#### **4. Results and discussion**

Plots of concentration versus time (almost for two sampling years) for the nitrate illustrate the correlation between the nitrate and the depth of the aquifer. Figure 4 represents the results of the analyzing samples for nitrate concentration collected from the seven individual piezometers at different locations versus time. The gaps for selection data are caused to innate problems during the application of the sampling system at the field. The lack of correlation in nitrate concentration versus depth for the samples of the piezometers of group (B) believed to cause water mixing, the small thickness of the stratum and the long time period between two sequentially sampling. The results of this study confirm some of the conclusion reached by previous studies (Bjerg and Christensen, 1992, Frind et al., 1990, Pedersen et al., 1991). These results are from a field-orientated study, a true assessment of accuracy and therefore are acceptable as “representative samples” or level-determined samples. The large variance of nitrate concentration during the sampling period is the result of the intensive irrigation from boreholes which are spread at the coastal agriculture area, the intensive use of fertilizer all over the year and from the small thickness of the phreatic aquifer. Finally, according to the chemical analysis of the samples plotted the piper diagram presents the quality characteristics of the groundwater (Fig. 5). Temperature, pH and electrical conductivity were measured in the field while all common ions were analyzed in the laboratory using standard methods (Hem, 1985). The nitrate was measured with a portable equipment of type Eijkelkamp (Marckoquant 10020) and sporadically verified using analytical methods in the laboratory.

The results from the field study confirm the ability of a commercially available in situ groundwater sampling device to collect accurate and representative data without the necessity of a pre-sampling purge of large quantities of stagnant well water. The in situ devices allow samples to be collected quickly and with a minimal amount of exposure to sampling personnel. The applicability of such devices to a variety of monitoring situations can be proved from the usefulness to form and use a detailed mathematical model for prediction the nitrate concentration or to develop remediation techniques.



**Fig. 4.** Nitrate concentration versus time for three different locations and different depths at each location

**Rys. 4.** Zależność stężenia azotanów od czasu dla trzech różnych lokacji i różnych głębokości w każdej lokacji

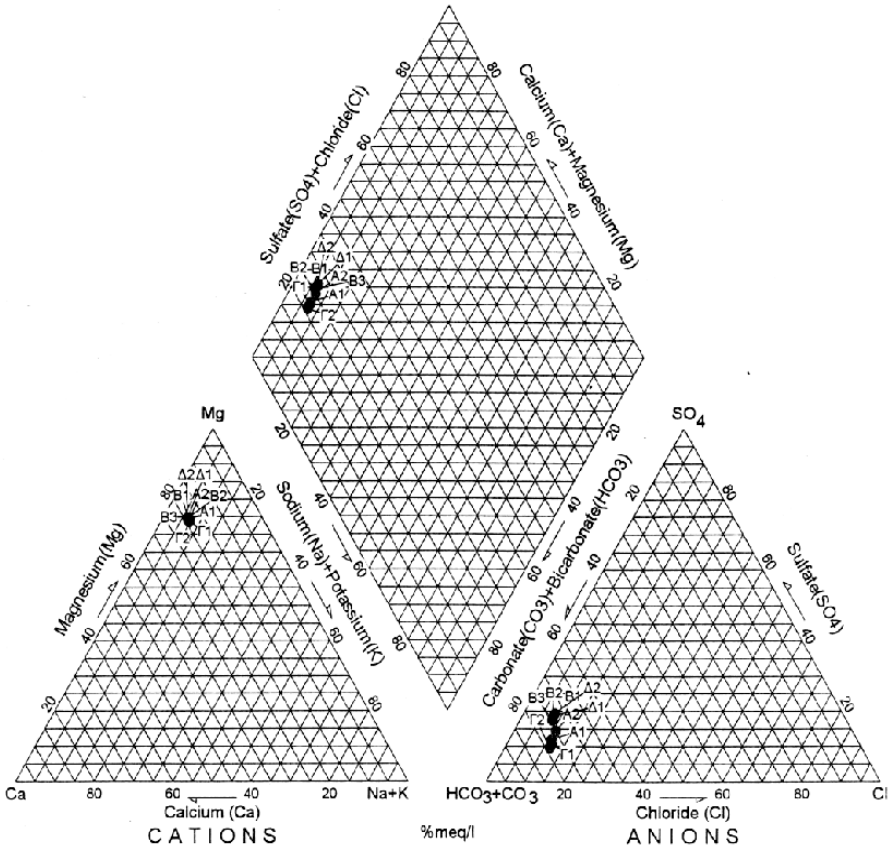


Fig. 5. Piper diagram of groundwater sampling  
 Rys. 5. Diagram pobierania próbek wody gruntowej Piper'a

### 5. Acknowledgements

This work has been partially completed by the financial support of a research program from Prefecture of Chalkidiki, Greece. Support for Dr. Xeferis A. and Prof. Latinopoulos P., from the Aristotle University of Thessaloniki, Greece, is gratefully acknowledged.

## References

1. **Anastasiadis P.:** *Investigation of nitrate pollution of groundwater with application to a phreatic aquifer in Chalkidiki Peninsula*, Ph.D. Thesis, Dep. Civil Engn. A.U.TH, 1994
2. **Anastasiadis P., and A. Xefteris:** *Control of nitrogen fertilizer pollution in groundwater*, *Journal "Fresenius Environmental Bulletin"* Vol. 10 (5) pp. 501-505, 2001
3. **Andersen L. J.:** *BOTESAM, separation pumping and capillary barrier: a remedial-action concept applicable to point pollution*, Proc. 1<sup>st</sup> USA-USSR joint confer. on Environmental Hydrology and Hydrogeology, Lenigrad, 18-21 June, American Inst. Of Hydrol., 1990
4. **Bishop P.K., Gosk E., Burston M.W., and Lerner D.N.:** *Level determined groundwater sampling from open boreholes*, *Q.J. Eng. Geol.*, 25, pp. 145-157, 1992
5. **Bjerg P., and Christensen T.:** *Spatial and temporal small scale variation in groundwater quality of a shallow sandy aquifer*. *J. of Hydrology* 131, pp. 133-149, 1992
6. **Blegen R., Hess J., and Denne J.:** *Field comparison of groundwater sampling devices*, presented at NWWA second Annual Outdoor AQction, Confer. Las Vegas, CA, 1988
7. **Jones I., and Lerner D.N.:** *Level-determined sampling in an uncased borehole*, *Journal of Hydrology*, vol. 171, pp. 291-317, 1995
8. **Frind, O.E., Duynisveld W., Strebel O., and Boettcher J.:** *Modeling of multi-component transport with microbial transformation in groundwater: The Furhberg case.*, *Water Resour. Res.* vol. 26(8) pp. 1707-1719, 1990
9. **Hem, J. D.:** *Study and interpretation of the chemical characteristics of Natural Water*, U.S. Geol., Survey Water Supply paper 2254, 1985
10. **Kelly, W.E., Curtis, B. and Adelman, D.:** *Nitrate ground-water modeling for agricultural and other nonpoint sources*, In "Nitrate Contamination", NATO ASI Series, Vol. G 30, I. Bogardi and R.D. Kuzelka, Springer-Verlag, 97-113, 1991
11. **Latinopoulos P., Anastasiadis P., and Xefteris A.:** *Nitrate pollution from agricultural activities of a shallow aquifer in Chalkidiki peninsula, Greece*, Proc. Second International Conference on Water Pollution, Milan, 631-638, 1993
12. **Leblanc D.R., Garabedian S.P., Hess K.M., Gelhar L.W., Quardi R.D., Stollenwerk K.D. and Wood W.W.:** *Large scale natural gradient tracer test in sand and gravel*, *Water, Resource Research*, 27, pp. 895-910, 1991
13. **Lerner, D.N., Teutsch G.:** *Recommendation for level-determined sampling in wells*, *Journal of Hydrology*, Vol. 171, 355-377, 1995a
14. **Maloszewski P., and Zuber A.:** *Determining the turnover time of groundwater systems with the aid of environmental tracers. Models and their applicability*, *J. of Hydrology*, 57, pp. 207-231, 1982
15. **Nilsson B., Luckner L., and Schirmer M.:** *Field trials of active and multi-port socks samplers in gravel-packed wells*, *J. of Hydrology*, 171, pp. 259-289, 1995a
16. **Nilsson B., Jakobsen R., and Andersen L.J.:** *Development and testing of active groundwater samplers*, *J. of Hydrology*, 171 pp. 223-238, 1995b

17. **Pedersen, K.J., Bjerg P.L., and Christensen T.H.:** *Correlation of nitrate profiles with groundwater and sediment characteristics in a shallow sandy aquifer*, J. of Hydrology, vol. 124, 263-277, 1991
18. **Pohlmann K.F., and Hess J.W.:** *Generalized groundwater sampling matrix*, Ground Water Monitor. Rev. 8(4) pp. 82-84, 1988
19. **Price, M., and Williams A.:** *A pumped double-packer system for use in aquifer evaluation and groundwater sampling*, Proc. Inst. Civil Eng. Water Marit. Energ., 101, pp.85-92, 1993
20. **Segar D.A.:** *The effect of open boreholes on groundwater flows and chemistry*, Ph D. Thesis, School of Earth Science, University of Birmingham, 1993
21. **Xeferis A.:** *Investigation of groundwater quality degradation in Kalamaria plain with emphasis to nitrate contamination*, Ph.D. Thesis, Dep. Civil Engn. A.U.TH Greece, 2000

## **Monitorowanie studni przez próbkowanie na określonym poziomie w płytkich nasyconych formacjach wodonośnych**

### **Streszczenie**

Próbki wody gruntowej z określonych poziomów są ważne dla szczegółowych badań dotyczących hydrologii wód gruntowych. Zastosowanie ich wzrasta w ostatnich latach gdy badania hydrologiczne skupiły się na szczegółowych procesach projektowania i rozwoju technik remediacyjnych. Używanie urządzeń pozwalających badać wodę gruntową in situ pozwoliłoby na poradzenie sobie z tym problemem. W tym referacie przedstawiono zastosowanie sprawdzonego, dostępnego w sprzedaży systemu do pobierania próbek na określonych poziomach, zwanego systemem NDT. Przedstawiono również wyniki instalacji i używania tego systemu. Był on używany do pobierania próbek z przybrzeżnych, płytkich i nasyconych formacji wodonośnych, znajdujących się w północnej Grecji, gdzie prowadzone jest intensywne nawożenie azotem.

Wyniki prób terenowych potwierdzają zdolność dostępnego w handlu urządzenia do pobierania próbek wód gruntowych in situ, do zbierania dokładnych i reprezentatywnych danych bez konieczności wstępnego opróbowywania ogromnych ilości stojącej wody studziennej. Urządzenia pracujące in situ pozwalają na szybki pobór próbek przy minimalnej ilości personelu pobierającego. Możliwość zastosowania takich urządzeń w różnorodnych przypadkach monitorowania potwierdza przydatność do tworzenia i stosowania szczegółowych modeli matematycznych do przewidywania stężenia azotanów lub do rozwoju technik remediacyjnych.

# Wpływ zanieczyszczeń obszarowych wody rzeki Czarnej na wodę rzeki Supraśl

*Katarzyna Ignatowicz-Owsieniuk  
Politechnika Białostocka*

*Recenzent: Janusz Pempkowiak  
Instytut Oceanologii PAN*

## 1. Wstęp

Ostatnie dziesięciolecia przyniosły znaczący wzrost chemizacji rolnictwa, przemysłu i innych dziedzin życia człowieka. Dążenie do zaspokojenia potrzeb żywnościowych ludności niesie za sobą nieunikniony fakt coraz częstszego stosowania środków chemicznych służących polepszeniu jakości i ilości plodów rolnych. Do takich substancji niezaprzeczalnie należą środki ochrony roślin oraz substancje pożywkowe w postaci nawozów sztucznych. W ciągu ostatnich lat nastąpił wzrost zużycia herbicydów, wśród których w największych ilościach stosowane są herbicydy pochodne kwasu fenoksyoctowego (2,4-D, MCPA, MCPP). Nieuniknione w związku z tym jest przenikanie tych substancji z gleby do wód naturalnych, a w pierwszej kolejności do wód powierzchniowych. Pesticydy łatwo rozpuszczalne w wodzie bardzo szybko wymywane są z gleb terenów rolniczych i wprowadzane do wód. Herbicydy fenoksyoctowe należą właśnie do takich substancji. Ich rozpuszczalność w wodzie w temperaturze około 20°C wynosi odpowiednio: 2,4-D=600 mg/l, MCPA=1605 mg/l, MCPP=620 mg/l. Ponieważ region północno-wschodni należy do terenów typowo rolniczych, a zużycie kwasów fenoksyoctowych jest tu wysokie, istnieje poważne niebezpieczeństwo przenikania tych substancji do wód powierzchniowych. Dostępna literatura nie podaje aktualnych stężeń tych związków w wodach Podlasia. Od lat prowadzone są jedynie pomiary ilości nie stosowanego od dziesięcioleci DDT i jego metabolitów. W związku z tym celowym wydało się podjęcie badań nad występowaniem zanieczyszczeń obszarowych na terenie białostockizny, szczególnie iż wiele wód powierzchniowych tego regionu stanowi ujęcie wody pitnej. Do badań wytypowano między innymi rzekę Narew, Białą, Czarną, Supraśl, Czapliliankę, Płoską. W niniejszej pracy przedstawione zostaną wyniki badań dotyczących ilości zanieczyszczeń obszarowych w rzece Czarnej oraz określony zostanie

ich wpływ na jakość wody rzeki Supraśli, gdyż Czarna przepływająca przez tereny typowo rolnicze wpada do Supraśli jako ostatni dopływ przed ujęciem wody pitnej dla miasta Białegostoku.

## 2. Charakterystyka rzeki Supraśli

Rzeka Supraśl (jedna z większych rzek Podlasia) o długości 93,8 km i powierzchni zlewni 1844,4 km<sup>2</sup> jest prawobrzeżnym dopływem Narwi i uchodzi do niej na 299,8 km. Źródła rzeki wypływają na północ od wsi Topolany, płynąc przez rozległe torfowisko. Kierunek biegu rzeki Supraśl należy do jednego z dwóch podstawowych kierunków biegu rzek regionu północno – wschodniego i można go określić: ze wschodu na zachód. Około 2 km poniżej Gródka rzeka tworzy przełom przez strefę moreny czołowej. Poniżej ujścia dopływu Grzybówki kończy się przełomowy odcinek Supraśli. Największym dopływem prawobrzeżnym Supraśli jest Sokołda. Około 4 km przed miejscowością Supraśl rzeka przyjmuje swój największy dopływ lewobrzeżny – rzekę Płoskę. Kilka kilometrów poniżej Supraśla rzeka obiera kierunek południowo – zachodni płynąc w stronę Wasilkowa, poniżej którego przyjmuje prawobrzeżny dopływ – rzekę Czarną. W rejonie Fast do Supraśli wpada rzeka Biała, która jest głównym odbiornikiem oczyszczonych ścieków z Białegostoku. Około 3 km w górę od wodowskazu Fasty na rzece znajduje się jaz piętrzący wodę w celu nawodnienia łąk w dolinie. Na ostatnim swoim odcinku rzeka Supraśl wpada do Narwi w okolicach wsi Złotoria.

Rzeka Supraśl do lat siedemdziesiątych charakteryzowała się brakiem gwałtownych wezbrań powodziowych, a w późniejszych latach takie wezbrania notuje się coraz częściej, szczególnie w dolnym biegu rzeki. Wiąże się to prawdopodobnie z coraz szerszym zakresem prac melioracyjnych i drenarskich w zlewni rzeki. W ten sposób niszcząc naturalną retencję środowiska skraca się cykl obiegu wody w przyrodzie, przyspieszając jednocześnie odprowadzanie jej do doliny rzeki.

Charakter doliny Supraśli i jej budowa związane są z genezą tego obszaru. Pod względem fizjograficznym dolina położona jest w rejonie naturalnym Wysoczyzny Białostockiej wchodzącej w skład Niziny Północnopodlaskiej. Podstawowe cechy rzeźby tego obszaru związane są ze zlodowaceniem środkowo-polskim. Ukształtowało ono pradolinę Supraśli odprowadzającą wody polodowcowe w kierunku zachodnim. Równocześnie zostały ukształtowane towarzyszące dolinie formy powierzchni.

Na terenie przyległym przeważa wysoczyzna morenowa falista z wyższymi wałami moreny czołowej. Są one zbudowane z różnorodnego materiału w tym zarówno z gliny zwałowej, jak też z piasków i żwirów. Na przedpolu moreny czołowej (głównie na południe od doliny) spotyka się piaszczyste



równiny sandrowe występujące w rejonie miejscowości Supraśl i Michałowo. Natomiast w pobliżu doliny, w tym między innymi w rejonie miejscowości Wasilków występują wysokie wzgórza kemowe zbudowane z utworów piaszczysto-żwirowych.

Okres interglacjalnego ocieplenia spowodował intensywną erozję wodną, której efektem są liczne doliny boczne związane z doliną Supraśli. W czasie zlodowacenia bałtyckiego dolina znajdowała się na przedpolu lądolodu w strefie peryglacjalnej, gdzie następowały silne procesy erozji i łagodzenie form rzeźby terenu. W okresie holoceniście miała miejsce akumulacja torfów, mady i piasków rzecznych. Torf wypełnia przede wszystkim szerokie odcinki doliny Supraśli dolnej i górnej. Na odcinku Supraśli środkowej (węższej i głębszej) następowała w większym stopniu akumulacja utworów piaszczystych. Natomiast stopień zatorfienia jest tu mniejszy.

Dominującym typem gleb na terenie zlewni rzeki Supraśl są gleby bielcowe oraz gleby rdzawe (skrytobielicowe) wytworzone z: piasków słabogliniastych i gliniastych różnej genezy oraz piasków luźnych różnej genezy. Stosunkowo niewielką powierzchnię zajmują natomiast gleby brunatne (właściwe i wylugowane) oraz gleby pseudobielicowe wytworzone z piasków naglinowych i glin zwałowych lekkich, ze żwirów oraz piasków słabogliniastych i gliniastych, z glin zwałowych ciężkich oraz glin, pyłów i iłów różnej genezy.

Całe dorzecze Supraśli pokryte było niegdyś lasami, co powodowało zakwaszenie i bielcowanie gleb. Duża przepuszczalność gleb oraz sfalowanie obszaru doprowadziły do ich silnego wypłukania i wylugowania, wobec czego są one wyjałowione. Najlepsze gleby wytworzone z glin średnich i ciężkich występują w dolnej (zachodniej) partii zlewni: Nowe Aleksandrowo – Dobrzyniewo – Fasty – Bacieczki oraz w części południowej: Dojlidy – Zacisze – Rafałówka – Dobrzyniówka – Topolany – Kazimierowo. Ponadto stosunkowo dobre gleby występują w partii północno – wschodniej zlewni: rejon górnej Słoi i górnej Sokołdy do granicy lasów państwowych. Środkowy lesisty rejon zlewni zalegają piaski luźne całkowite i naźwirowe, a na wzniesieniach moren czołowych – żwiry z domieszką kamieni i głazów. Najgorsze gleby (piaski luźne) występują na północ od Białegostoku w strefie: Białystok – Zielona – Ciasne – Studzianki – Sochonie – Jurowce, przechodzące w rejonie Wasilkowa w piaski wydumowe. Obszary te są intensywnie zalesiane. Przepuszczalność gleb zlewni jest dobra oprócz kilku stanowisk ciężkich glin nąłowych wymagających drenażu. Pojemność wodna zlewni jest średnia lub słaba. Gleby silniej reagują na suszę, niż dużą ilość opadów. Tendencje rozwojowe gleb zlewni zmierzają do dalszego obsychania i bielcowania, co w połączeniu z niewłaściwymi najczęściej zabiegami agrotechnicznymi pomniejsza zasoby próchnicy, a tym samym urodzajność.

W zlewni rzeki znajduje się Park Krajobrazowy Puszczy Knyszyńskiej. Obejmuje on swoimi granicami przeważającą część Puszczy Knyszyńskiej - jednego z najlepiej zachowanych kompleksów leśnych w Polsce. Lasy zajmują 80% powierzchni Parku. Dominują tu drzewostany sosnowe i sosnowo-świerkowe, miejscami ponad stuletnie. Rzeka Supraśl jest największą rzeką w Parku Krajobrazowym Puszczy Knyszyńskiej. Dolina Supraśli zwięża się na terenie Parku w trzech miejscach, tworząc przełomy na odcinkach: Radulin – Nowosiółki, Zasady – Krzemienne i poniżej Supraśla. W miejscach tych dno doliny jest płaskie, wąskie od kilkudziesięciu metrów szerokości w górnym przełomie do 0,5 kilometra w dolnym. Stoki są strome i wysokie, od 10 do 20 metrów. Między przełomami dolina rozszerza się do ponad 1 kilometra i Supraśl przepływa przez baseny wytopiskowe. Dolina ma tam przeważnie łagodne stoki, a koryto rzeki liczne meandry. Szerokość koryta zmienia się od 5 metrów przy ujściu Słoi do 14 metrów koło Supraśla. Maksymalne głębokości przy średniej niskiej wodzie wahają się od 0,4 do 2 metrów, ale na progach betonowych mają zaledwie 15 centymetrów. Wysokość brzegów koryta jest zmienna. Na odcinkach przełomowych wynosi około 0,7 metra, natomiast w basenach wytopiskowych zwiększa się do 1,5 metra.

Rzeka stanowi źródło zaopatrzenia w wodę pitną aglomeracji białostockiej. Jej zlewnia objęta jest pośrednią strefą ochronną. Istnieją dwa ujęcia:

- \* wgłębne ujęcie wody dla miasta Białegostoku w rejonie wsi Jurowce o powierzchni 57 ha,
- \* powierzchniowe ujęcie wody oraz tereny rekreacyjne w rejonie miejscowości Wasilków o powierzchni 23 ha [4,8,9].

### **3. Wykaz i opis punktów pomiarowo – kontrolnych**

W referacie zostaną przedstawione wyniki monitoringu tylko trzech punktów badawczych - Wasilkowa, dopływu rzeki Czarnej oraz Jurowiec.

*Wasilków* - W punkcie tym znajduje się ujęcie wody pitnej miasta Wasilkowa, a część pobranej wody przesyłana jest do Białegostoku. Miejsce poboru wody znajdowało się w samym sercu miasta Wasilkowa z jednej strony otoczonym zabudową wielorodzinną, z drugiej zaś obiektami Wodociągów Białostockich. W ciągu całego roku kalendarzowego zalew oblegany jest przez wędkarzy, a w sezonie letnim przez wczasowiczów.

*Dopływ rzeki Czarnej w mieście Wasilków* - miejsce położone w pobliżu miasta Wasilkowa na terenach pokrytych łąkami. Rzeka Czarna charakteryzuje się wartkim nurtem. Zaliczana jest do typu rzek górskich. Przepływa przez tereny typowo rolnicze pośród pól i łąk, na których wypasane jest bydło.

*Jurowce* - Punkt poboru charakteryzował się dużym udziałem powierzchni zielonych, złożonych z pól i łąk. W okresie wiosenno-letnim Ju-

rowce stanowią miejsce wypoczynku i rekreacji dużej ilości Białostoczan. Zlewnia rzeki w tym miejscu stanowi także obszar wypasania bydła. Jest też jednym z ulubionych miejsc wędkarzy. Na uwagę zasługuje fakt istnienia nieopodal ujęcia wody na potrzeby miasta Białegostoku. Punkt ten znajdował się od poprzedniego w odległości umożliwiającej wymieszanie wód rzeki Czarnej z rzeką Supraślą.

#### **4. Metodyka badawcza**

Badania wody wykonywane były w celu określenia stanu czystości wody, stwierdzenia obecności w niej substancji szkodliwych oraz określenia wpływu zanieczyszczeń obszarowych niesionych z wodą rzeki Czarnej na jakość wody rzeki Supraśli. W niniejszej pracy przede wszystkim wykonano badania stężenie jednych z najczęściej stosowanych herbicydów - kwasów fenoksyoctowych. Analizę tę wykonywano dwojako [2,5,6,7]:

1. metodą chromatografii cienkowarstwowej TLC wg PN-73/C-04608/09,10. Oznaczenie to prowadzono na płytkach silika żel 60 F 254; chromatogramy rozwijano w mieszaninie benzenu : kwasu octowego : eteru naftowego w stosunku 5:2:13 i wywoływano w świetle UV. Rozwijanie chromatogramów zachodziło w poziomych komorach DS-II-20X20 firmy CHROMDES z Lublina,
2. metodą chromatografii cieczowej HPLC metodą Di Corcia i Marchetti. Po elucji i zateżeniu ekstraktu MCPA oznaczano techniką wysokociśnieniowej chromatografii cieczowej w układzie faz odwróconych RP. Warunki chromatografowania były następujące: detektor matrycowy PDA-UV, długość fali 230 nm, kolumna Alltima C18 150x4,6 mm 5 µm, fazy ruchome A i B mieszanina 0,17% kwasu ortofosforowego, metanolu HPLC i acetonitrylu HPLC, nastrzyk 100 µl, przepływ fazy ruchomej 1 cm<sup>3</sup>/min, czas przebiegu 40 minut.

Jednocześnie dokonywano oznaczeń innych zanieczyszczeń obszarowych: fosforu i azotu. Ponadto w celu pełnej analizy i oceny wykonano badania sanitarne rozszerzone. Zakres analiz obejmował określenie następujących cech fizyczno-chemicznych wody: temperaturę, tlen rozpuszczony, mętność, barwę, odczyn, twardość ogólną, wapń, magnez, żelazo, mangan, fosforany, amoniak, azotyny, azotany, ChZT<sub>Mn</sub>, zasadowość, kwasowość. Ze względu na metodykę badawczą niektóre analizy wykonywano w miejscu poboru prób (zawartość tlenu rozpuszczonego, odczyn, temperaturę).

Wyniki podane w pracy są średnią arytmetyczną z co najmniej trzech pomiarów wykonywanych jednocześnie. Oznaczenia prowadzone były meto-

dami klasycznymi oraz przy użyciu spektrofotometru DR 2000 firmy HACH, tlenomierza OXI SET 330 firmy WTW oraz pH-metru firmy WTW.

Analizą objęto okres od kwietnia 2000 do marca 2001 roku. Próby pobierano z częstotliwością raz w miesiącu, w stałych odstępach czasowych między 15 a 20 dniem każdego miesiąca. Minimalna częstotliwość poboru prób przy monitorowaniu zanieczyszczeń pestycydowych wód ujmowanych do picia w celu ustalenia aktualnego stężenia oraz zmian sezonowych wynosi cztery razy w roku z zaznaczeniem monitorowania w okresie stosowania oraz silnych opadów.[3] Tak więc założony pobór raz w miesiącu był wystarczający. W styczniu i lutym wody rzek pokryte były pokrywą lodową, która uniemożliwiła pobór prób. Wszystkie niezbędne czynności wykonywano zgodnie z obowiązującą metodyką badawczą.

**Tabela 1.** Dopuszczalne stężenia wybranych pestycydów w wodzie pitnej  
**Table 1.** Admissible concentrations of selected pesticides in drinking water

Nazwa pestycydu	Najwyższe dopuszczalne stężenie [µg/l]						
	HAL	USA	WHO	EWG	Kanada	Anglia	Polska
Atrazyna	3	3	2		6	30	
<b>2,4-D</b>	70	70	30		100	.	
Dikamba	200	*	.		120	0,4	
Karbaryl	700	*	.		90	.	
Lindan	4	0,2	2	Σ 0,5**	4	.	Σ 0,5**
DMDT	400	40	20		900	.	
Propazyna	10	.	.		.	.	
Simazina	4	4	2		10	30	
<b>2,4,5-TP</b>	50	50	9		280		
<b>MCPA</b>	.	.	0,5		.	10	
<b>MCPP</b>	.	.	.		.	7	

Objaśnienie: \* - każdy stan USA określa stężenie indywidualnie,

\*\* - suma pestycydów ≤ 0,5 µg/l, pojedynczy ≤ 0,1 µg/l.

## 5. Dyskusja uzyskanych wyników

W prezentowanych badaniach szczególną uwagę zwrócono na występowanie w wodach rzeki Czarnej i Supraśli zanieczyszczeń obszarowych, do których należą między innymi herbicydy fenoksyoctowe, związki fosforu i azotu. Na terenach rolniczych istotnym źródłem związków azotu, fosforu i środków ochrony roślin są spływy powierzchniowe, tj. spływy z powierzchni terenu lub spod powierzchni terenu, które drobnymi strużkami w sposób rozproszony dopływają do zbiorników wodnych. Spływy te niosą ze sobą zanieczyszczenia obszarowe, do których należą duże ilości związków azotu, fosforu jako nawozy sztuczne oraz herbicydów fenoksyoctowych jako środki ochrony roślin. Obserwuje się

wzrost strat tych substancji z pól podczas występowania deszczów nawalnych, jakie miały miejsce w miesiącach letnich 2000 roku.

Światowa organizacja Zdrowia (WHO), Unia Europejska (UE), a także obowiązująca obecnie norma polska jednoznacznie definiują dopuszczalne ilości środków ochrony roślin w wodach pitnych oraz w wodach naturalnych. Zalecenia Unii Europejskiej definiują dopuszczalne ilości pestycydów w wodach powierzchniowych na poziomie setnych, a nawet tysięcznych części  $\mu\text{g/l}$ . Z tabeli 1 wynika, iż dopuszczalne stężenia pestycydów w wodach powierzchniowych są na ogół niższe niż w wodzie wodociągowej. Wynika to z faktu, że organizmy wodne są najbardziej narażone na działanie pestycydów, gdyż stykają się z nimi cały czas i całą powierzchnią ciała, a także tworzą w tym samym środowisku wodnym łańcuchy troficzne.

Na podstawie przeprowadzonych analiz można stwierdzić, że stężenia herbicydów fenoksyoctowych wahały się w granicach 0-150  $\mu\text{g/l}$  w Supraśli oraz 0-225  $\mu\text{g/l}$  w Czarnej. Najwyższe ilości tych związków zaobserwowano w miesiącach wiosenno-letnich. Związane jest to ze stosowaniem zabiegów agrotechnicznych oraz wymywaniem tych toksyn z gleb. Maksymalne stężenia kwasów fenoksyoctowych przypadły na lipiec i sierpień, gdyż lato 2000 roku należało do wyjątkowo mokrych, zimnych i deszczowych. Nawalne deszcze przyspieszają ługowanie z gleb terenów rolniczych zastosowanych herbicydów, zaś niska temperatura spowalnia szybkość reakcji rozkładu oraz aktywność mikroorganizmów biorących udział w biodegradacji środków ochrony roślin w glebie oraz w wodzie. Tezę tę potwierdza spadek ilości tych substancji we wrześniu i październiku. Oba te miesiące w 2000 roku były bardzo pogodne, temperatura powietrza dochodziła do 20°C a opadów deszczu prawie nie notowano. Temperatura badanych wód sięgała nawet 15,6°C. W związku z tym nastąpił wzrost aktywności mikroflory rozkładającej herbicydy. Podczas całego okresu badawczego w rzece Czarnej wielokrotnie stwierdzono wyższe ilości pestycydów niż w Supraśli. Przykładowo w sierpniu w punkcie Wasilków przed dopływem Czarnej stężenie MCPP=150  $\mu\text{g/l}$ , MCPA=100  $\mu\text{g/l}$ , 2,4-D=100  $\mu\text{g/l}$ , w rzece Czarnej odpowiednio MCPP=225  $\mu\text{g/l}$ , MCPA=150  $\mu\text{g/l}$ , 2,4-D=150  $\mu\text{g/l}$ , zaś w Jurowcach po wymieszaniu się obu rzek MCPP=150  $\mu\text{g/l}$ , MCPA=100  $\mu\text{g/l}$  i 2,4-D=100  $\mu\text{g/l}$ . Wynika stąd, że Czarna płynąc przez tereny typowo rolnicze odbiera większy ładunek zanieczyszczeń pestycydów w przeliczeniu na objętość płynącej wody niż Supraśl. Nie zauważono jednak negatywnego wpływu tych substancji na rzekę Supraśl, która po przyjęciu wód Czarnej nie podwyższa stężenia herbicydów.

Do badanych zanieczyszczeń obszarowych należą także związki fosforu. Nawozy sztuczne w Polsce stosowane były na dużą skalę. Do wód po-

wierzchniowych związku fosforu dostają się głównie w wyniku erozji. Szacuje się, że straty fosforu przy nawożeniu pól wynoszą 0,1-5% . Jest to więc istotne źródło fosforu w wodach. Odpływy z pól zawierają fosforany w stężeniu 0,05-2 mg/l. Przemiany chemiczne fosforu w wodzie prowadzą do jego wytrącenia i akumulacji w osadach dennych. Na szybkość wymiany fosforu między osadami a wodą wpływ ma ilość tlenu, temperatura, odczyn itp. W badaniach zaobserwowano w rzece Supraśli najwyższe stężenia fosforanów w okresie najwyższej temperatury wody, czyli w miesiącach czerwcu, lipcu i sierpniu. Na ogół w miesiącach letnich (należy tu przypomnieć, że lato 2000 roku zostało przesunięte na okres wrzesień-październik) mineralne formy fosforu zużywane są intensywnie przez fitoplankton i stężenia fosforanów spada do bardzo małych wartości. Obumarły plankton zawierający fosfor spada na dno zbiornika, gdzie w osadach dennych zachodzi jego rozkład i uwolnienie do toni wodnej. W związku z tym jesienią następuje wzrost ilości fosforanów w wodzie, co zaobserwowano w rzece Supraśli. Zmiany cykliczne mogą być zakłócone przez doprowadzenie do rzeki ścieków lub spływów powierzchniowych. Takie zjawisko prawdopodobnie wystąpiło w rzece Czarnej, gdyż najwyższe stężenia fosforanów zanotowano w kwietniu - 0,1 mg/l oraz w sierpniu - 0,13 mg/l. Ogólnie można stwierdzić, że ilości fosforanów występujące w badanych wodach nie były duże i nie odbiegały znacząco od przytaczanych w literaturze stężeń w wodach powierzchniowych Polski, USA i Niemiec [1]. Ze względu na ten parametr badane wody można zaliczyć do I klasy czystości wód powierzchniowych. Nie stwierdzono także negatywnego wpływu Czarnej na Supraśl.

Związki azotu dostają się do wód powierzchniowych wraz ze ściekami, ale także ze spływami powierzchniowymi. Nawozy azotowe, podobnie jak fosforowe, są powszechnie stosowane w polskim rolnictwie. W związku z tym spływy obszarowe w wyniku stosowania nawozów, a także hodowli i wypasania bydła, mogą wprowadzać do rzek znaczne ilości azotu (do 10 mgN/l). W badanych rzekach ilość azotu amonowego wahała się od 0,08 do 0,16 mg/l. Jest to małe stężenie kwalifikujące obie rzeki do I klasy czystości. W Czarnej zauważono typową zależność: niskie stężenia azotu amonowego latem przy wyższych temperaturach, kiedy to jest on pobierany przez rośliny oraz ulega nityfikacji, zaś wyższe zimą, gdy nityfikacja ulega zahamowaniu. Jednak wahania azoty amonowego były tak nieznaczne, że trudno stwierdzić, iż w rzece Supraśli nastąpiły anomalie. Azotyny w środowisku tlenowym są produktem przejściowym i nietrwałym, szybko ulegają przemianie w azot azotanowy. W badanych wodach powierzchniowych stężenie azotu III wynosiło od 0,01 do 0,07 mg/l. Najwyższe ilości zanotowano w Wasilkowie w październiku i grudniu. Azotany należą do substancji pożywkowych niezbędnych do życia roślin

wodnych. Typowe zmiany zawartości azotu V przebiegają analogicznie do zmian fosforanów. W badanych rzekach zależność taką stwierdzono w Wasilkowie w rzece Supraśli, zaś w pozostałych punktach poboru ilość fosforu wahała się na stałym poziomie od 0,9 do 1,3 mg/l niezależnie od pory roku. Co prawda nie oznaczano zanieczyszczeń w styczniu i lutym, kiedy to można spodziewać się najniższych stężeń fosforu i azotu V. Badane rzeki ze względu na zawartość azotanów można zaliczyć do I klasy czystości. Nie stwierdzono także negatywnego wpływu Czarnej na Supraśl.

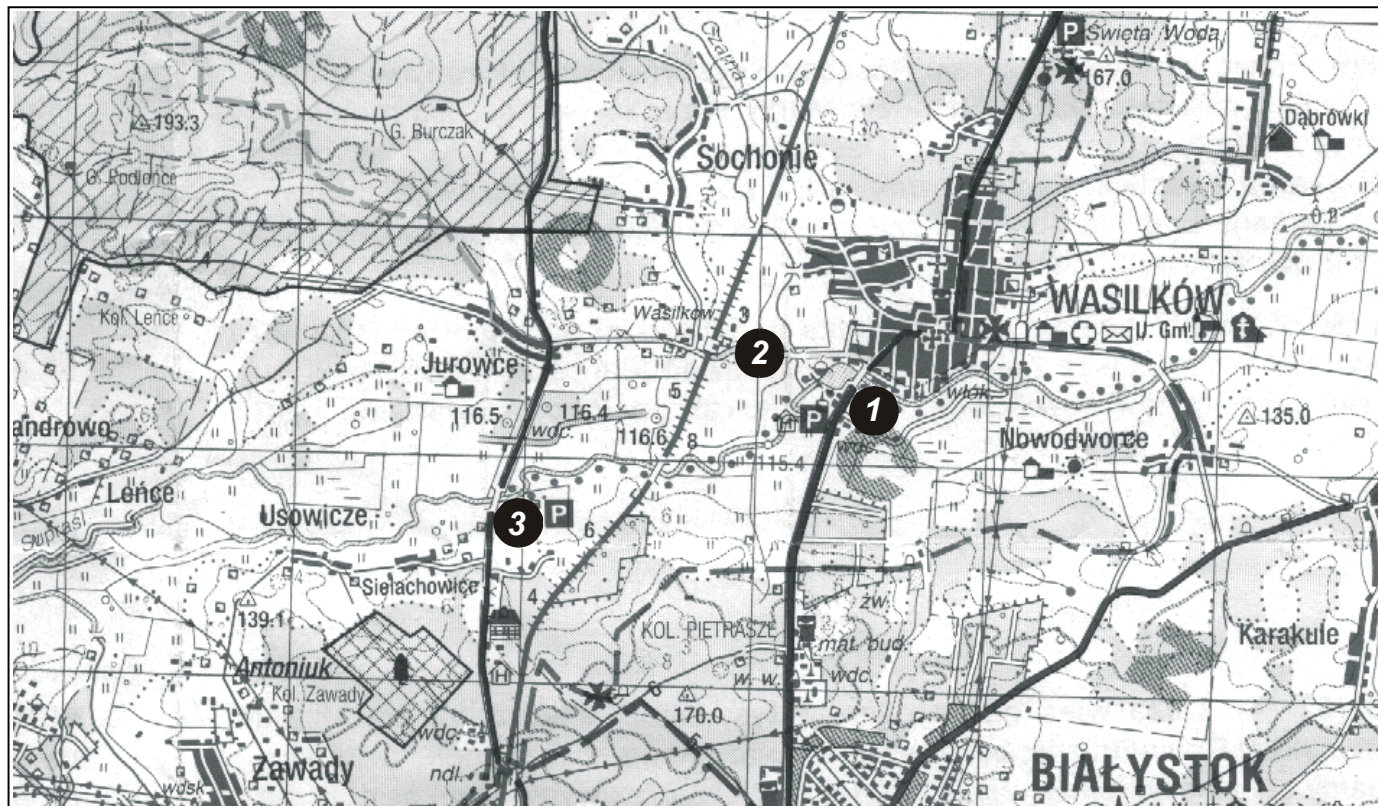
## **6. Podsumowanie**

Wykonane badania składu fizyczno-chemicznego wody rzek Czarnej i Supraśli potwierdziły w nich obecność najpopularniejszych w rolnictwie środków ochrony roślin z grupy fenoksy kwasów, pozwoliły określić klasę czystości obu rzek, a także umożliwiły stwierdzenie rodzaju wpływu zanieczyszczeń obszarowych rzeki Czarnej na rzekę Supraśl. Biorąc pod uwagę wyniki uzyskane w Katedrze Technologii Wody, Ścieków i Osadów Politechniki Białostockiej wody rzeki Supraśl można zaliczyć do wody do II klasy czystości. Parametrem kierującym wody rzeki Supraśl do II klasy czystości było  $ChZT_{Mn}$  i stężenie azotu azotynowego. Pozostałe wskaźniki klasyfikowały rzekę w I klasie.

Ważnym dopływem rzeki Supraśl jest rzeka Czarna. Z analiz własnych wynika, że jej wody należą do III klasy czystości. Spowodowane jest to przekroczeniem norm odpowiadających II klasie przez mangan i azot azotynowy.  $ChZT_{Mn}$  klasyfikuje rzekę Czarną do II klasy czystości. Pozostałe wskaźniki odpowiadają normom I klasy czystości wód.

Można zauważyć, że rzeka Czarna nie wykazuje negatywnego wpływu na stan czystości rzeki Supraśl. W czasie całego okresu badawczego tylko  $ChZT_{Mn}$  Supraśli ulegało podwyższeniu po przyjęciu wody rzeki Czarnej. Wielokrotnie ilości herbicydów oraz fosforanów w Czarnej były znacznie wyższe niż w Supraśli, jednak nie wpłynęło to na pogorszenie jakości wody Supraśli. Pozostałe parametry obu rzek utrzymywały się na podobnym poziomie. Na rysunkach 2-7 zobrazowano brak negatywnego wpływu Czarnej (punkt 3) na Supraśl (punkty 2).

Najważniejszym jednak spostrzeżeniem jest fakt występowania w wodach powierzchniowych ujmowanych do picia znacznych ilości środków ochrony roślin, które w świetle nowej ustawy o jakości wody przeznaczonej do picia niepodważalnie należy usuwać w procesach uzdatniania.



**Rys. 1.** Usytuowanie punktów poboru: 1-Wasilków, 2-dopływ rzeki Czarnej, 3-Jurowce

**Fig. 1.** The map of sampling points: 1- Wasilków, 2- Czarna river tributary, 3-Jurowce



**Tabela 2.** Zestawienie wyników. RZEKA SUPRAŚL – Wasilków**Table2.** Concentrations of pollutants in Supraśl river - Wasilków

	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	I - II	III
Temperatura, [ °C ]	13,70	18,70	19,20	17,90	16,80	14,50	8,10	4,20	3,90	Lód,	7,20
Barwa, [ mg Pt/l ]	45,00	25,00	40,00	25,00	10,00	5,00	0,00	0,00	5,00	Lód,	30,00
Mętność, [ mg SiO <sub>2</sub> /l ]	5,00	5,00	15,00	10,00	5,00	0,00	0,00	0,00	5,00	Lód,	20,00
Odczyn, [ pH ]	7,36	7,19	7,59	7,48	8,10	8,06	7,88	8,01	8,04	Lód,	8,03
Zasadowość, Zp [ mval/l ]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	Lód,	0,00
Zasadowość, Zm [ mval/l ]	3,50	3,10	3,90	3,50	4,00	4,10	2,00	3,90	4,00	Lód,	3,90
Kwasowość, Kp [ mval/l ]	0,15	0,10	0,20	0,20	0,15	0,05	0,05	0,30	0,10	Lód,	0,10
Kwasowość, Km [ mval/l ]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	Lód,	0,00
ChZT <sub>Mn</sub> , [ mgO <sub>2</sub> /l ]	14,20	17,40	15,90	12,45	7,40	15,40	15,60	17,00	16,60	Lód,	14,60
Tlen rozp., [ mg/l ]	9,20	10,00	8,16	7,20	6,90	7,30	9,10	9,04	11,40	Lód,	12,50
Żelazo, [ mg/l ]	0,40	0,30	0,60	0,54	0,50	0,50	0,30	0,50	0,50	Lód,	0,50
Mangan, [ mg/l ]	0,07	0,10	0,20	0,01	0,07	0,05	0,40	0,10	0,20	Lód,	0,40
Twardość, [ mval/l ]	4,92	4,92	6,64	5,12	4,32	4,30	4,72	4,42	5,39	Lód,	5,04
Wapń, [ mg/l ]	68,14	65,73	95,39	68,46	84,29	80,16	84,17	84,12	76,95	Lód,	72,06
Magnez, [ mg/l ]	18,47	19,93	22,72	20,65	1,34	3,64	6,20	2,55	18,71	Lód,	17,50
Azotany, [ mg/l ]	1,30	1,30	1,20	1,20	1,20	1,10	1,60	1,50	1,60	Lód,	1,20
Azotyny, [ mg/l ]	0,03	0,03	0,01	0,02	0,02	0,01	0,07	0,03	0,07	Lód,	0,01
Amoniak, [ mg/l ]	0,08	0,08	0,16	0,15	0,12	0,08	0,08	0,12	0,16	Lód,	0,04
Fosforany, [ mg/l ]	0,03	0,03	0,06	0,06	0,06	0,02	0,03	0,03	0,02	Lód,	0,01

**Tabela 3.** Zestawienie wyników. RZEKA SUPRAŚL – rzeka CZARNA**Table 3.** Concentrations of pollutants in Supraśl river - Czarna river

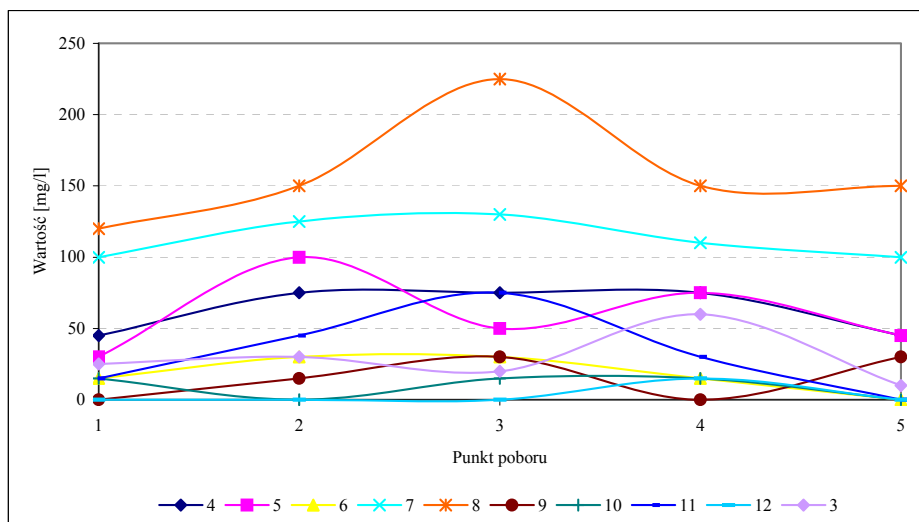
	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	I - II	III
Temperatura, [ °C ]	13,00	16,20	18,70	18,20	15,20	9,60	8,30	4,00	3,70	Lód,	8,90
Barwa, [ mg Pt/l ]	40,00	35,00	40,00	20,00	5,00	0,00	5,00	5,00	0,00	Lód,	40,00
Mętność, [ mg SiO <sub>2</sub> /l ]	5,00	8,00	20,00	10,00	5,00	0,00	0,00	0,00	0,00	Lód,	20,00
Odczyn, [ pH ]	7,19	7,34	7,12	7,63	7,91	8,15	7,59	8,03	8,05	Lód,	8,07
Zasadowość, Zp [ mval/l ]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	Lód,	0,00
Zasadowość, Zm [ mval/l ]	3,50	3,60	4,40	4,20	3,90	5,10	2,10	3,90	2,60	Lód,	3,70
Kwasowość, Kp [ mval/l ]	0,10	0,10	0,35	0,25	0,20	0,05	0,05	0,20	0,10	Lód,	0,30
Kwasowość, Km [ mval/l ]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	Lód,	0,00
ChZT <sub>Mn</sub> , [ mgO <sub>2</sub> /l ]	16,00	18,00	16,30	14,25	11,00	16,60	17,00	18,40	18,20	Lód,	14,40
Tlen rozp., [ mg/l ]	9,00	11,60	10,11	8,45	8,15	8,30	8,60	10,60	11,90	Lód,	12,30
Żelazo, [ mg/l ]	0,40	0,30	0,60	0,65	1,00	0,30	0,40	0,10	0,40	Lód,	0,40
Mangan, [ mg/l ]	0,06	0,10	0,05	0,08	0,14	0,12	0,20	0,30	0,21	Lód,	0,40
Twardość, [ mval/l ]	5,56	4,76	4,58	5,02	4,92	5,00	5,04	4,04	4,80	Lód,	4,54
Wapń, [ mg/l ]	72,94	73,75	89,00	95,34	98,3	76,95	98,6	80,16	85,77	Lód,	67,67
Magnez, [ mg/l ]	23,21	13,00	1,58	3,04	0,12	13,97	1,34	0,36	6,20	Lód,	14,09
Azotany, [ mg/l ]	0,90	0,90	1,10	1,20	1,20	1,30	1,20	1,00	0,90	Lód,	0,90
Azotyny, [ mg/l ]	0,02	0,01	0,03	0,03	0,02	0,02	0,05	0,02	0,01	Lód,	0,01
Amoniak, [ mg/l ]	0,16	0,08	0,20	0,05	0,08	0,08	0,12	0,08	0,10	Lód,	0,04
Fosforany, [ mg/l ]	0,05	0,03	0,10	0,01	0,13	0,03	0,01	0,03	0,02	Lód	0,02

**Tabela 4.** Zestawienie wyników. RZEKA SUPRAŚL – Jurowce**Table 4.** Concentrations of pollutants in Supraśl river - Jurowce

	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	I - II	III
Temperatura, [ °C ]	14,00	19,00	19,10	18,60	17,50	15,60	8,50	4,00	3,60	Lód,	9,60
Barwa, [ mg Pt/l ]	45,00	40,00	30,00	20,00	0,00	0,00	5,00	0,00	5,00	Lód,	30,00
Mętność, [ mg SiO <sub>2</sub> /l ]	5,00	10,00	5,00	5,00	5,00	0,00	0,00	0,00	0,00	Lód,	10,00
Odczyn, [ pH ]	6,80	7,00	7,20	6,90	7,50	7,60	6,80	6,60	6,80	Lód,	8,07
Zasadowość, Zp [ mval/l ]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	Lód,	0,00
Zasadowość, Zm [ mval/l ]	3,50	4,80	4,10	4,20	4,20	3,80	4,00	3,80	4,10	Lód,	4,80
Kwasowość, Kp [ mval/l ]	0,15	0,10	0,10	0,15	0,25	0,10	0,05	0,10	0,15	Lód,	0,20
Kwasowość, Km [ mval/l ]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	Lód,	0,00
ChZT <sub>Mn</sub> , [ mgO <sub>2</sub> /l ]	16,20	16,60	15,90	15,50	14,60	16,20	17,40	17,80	17,80	Lód,	14,60
Tlen rozp., [ mg/l ]	9,50	8,80	8,30	8,03	7,81	8,30	9,00	11,74	12,00	Lód,	11,60
Żelazo, [ mg/l ]	0,50	0,30	0,20	0,20	0,20	0,70	0,30	0,30	0,70	Lód,	0,50
Mangan, [ mg/l ]	0,09	0,10	0,10	0,06	0,05	0,10	0,40	0,20	0,20	Lód,	0,50
Twardość, [ mval/l ]	4,72	4,90	7,60	6,55	5,38	4,84	4,64	4,60	4,96	Lód,	4,72
Wapń, [ mg/l ]	64,93	81,76	80,01	110,12	106,2	72,94	67,33	79,36	72,14	Lód,	59,96
Magnez, [ mg/l ]	17,86	9,84	43,74	12,64	0,85	14,46	15,43	7,65	16,40	Lód,	20,89
Azotany, [ mg/l ]	1,10	1,10	1,20	1,30	1,20	1,10	1,30	1,20	1,20	Lód,	1,00
Azotyny, [ mg/l ]	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,01	0,03	0,02	0,03	Lód,	0,02
Amoniak, [ mg/l ]	0,12	0,08	0,11	0,08	0,04	0,08	0,12	0,12	0,10	Lód,	0,04
Fosforany, [ mg/l ]	0,04	0,01	0,02	0,03	0,03	0,01	0,01	0,03	0,03	Lód	0,02

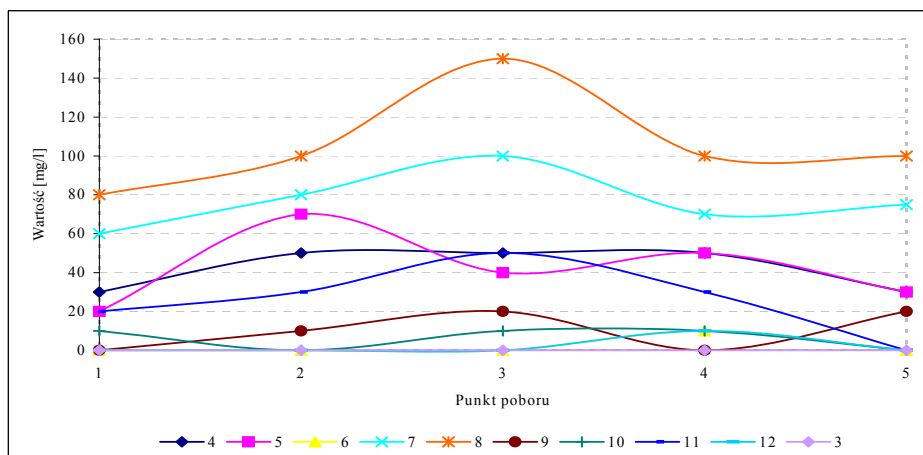
**Tabela 5.** Zestawienie stężeń kwasów fenoksyoctowych [ $\mu\text{g/l}$ ]**Table 5.** Concentrations of phenoxyacetic acid herbicides [ $\mu\text{g/l}$ ]

Związki, [ $\mu\text{g/l}$ ]	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	I – II	III
<b>Wasilków</b>											
MCPP	75	100	30	125	150	15	0	45	0	lód	30
MCPA	50	70	0	80	100	10	0	30	0	lód	0
2,4-D	50	70	0	75	100	10	0	20	0	lód	0
<b>Jurowce</b>											
MCPP	75	75	15	110	150	0	15	30	15	lód	60
MCPA	50	50	10	70	100	0	10	30	10	lód	0
2,4-D	50	50	0	70	100	0	10	20	0	lód	0
<b>Czarna</b>											
MCPP	75	50	30	130	225	30	15	75	0	lód	20
MCPA	50	40	0	100	150	20	10	50	0	lód	0
2,4-D	80	40	0	100	150	20	10	50	0	lód	0



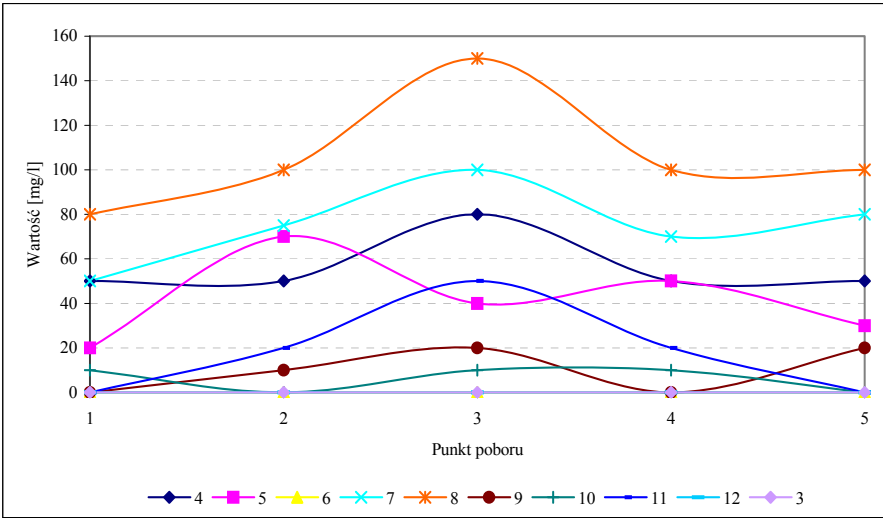
**Rys. 2.** Zmiany zawartości MCPP na przestrzeni roku badawczego na długości rzeki Supraśl w punkcie poboru: 1 - Supraśl, 2 - Wasilków Zalew, 3 - Wasilków rzeka Czarna, 4 - Jurowce

**Fig. 2.** Variability of MCPP concentration along Supraśl river in the investigation year



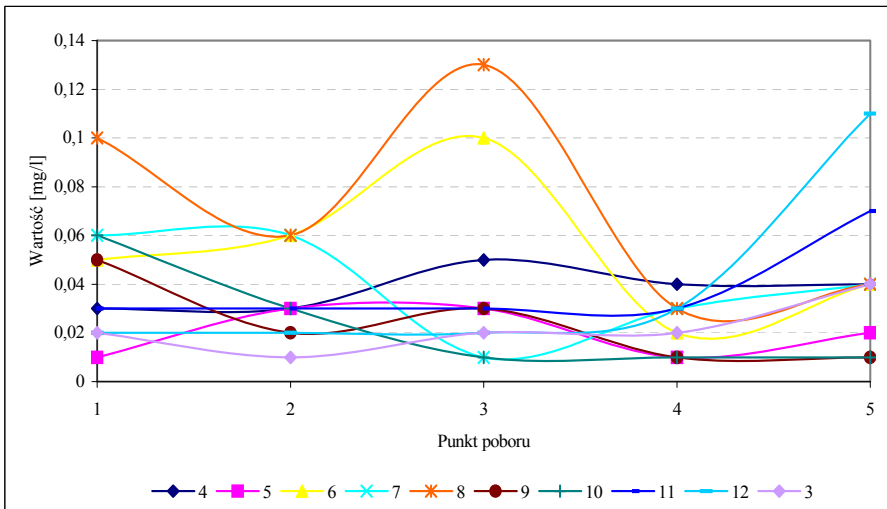
**Rys. 3.** Zmiany zawartości MCPA na przestrzeni roku badawczego na długości rzeki Supraśl w punkcie poboru: 1 - Supraśl, 2 - Wasilków Zalew, 3 - Wasilków rzeka Czarna, 4 - Jurowce

**Fig. 3.** Variability of MCPA concentration along Supraśl river in the investigation year



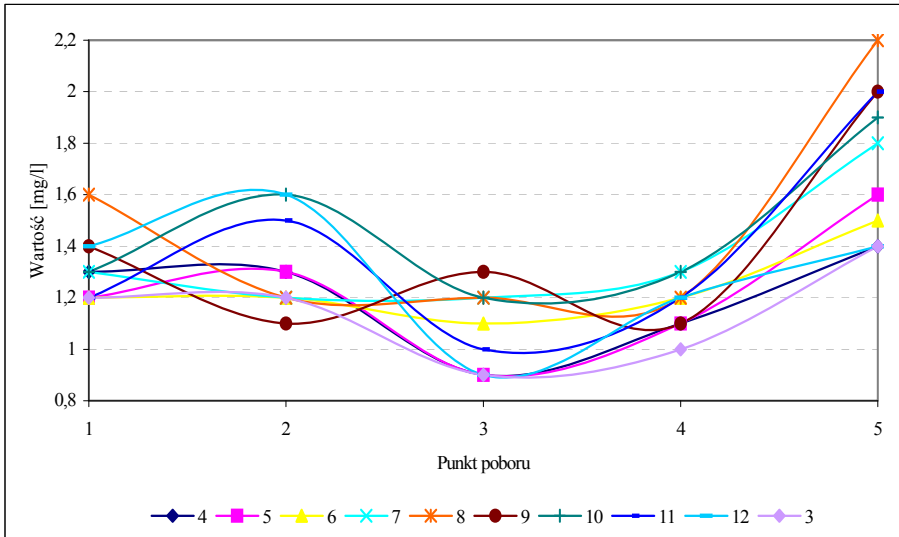
**Rys. 4.** Zmiany zawartości 2,4-D na przestrzeni roku badawczego na długości rzeki Supraśl w punkcie poboru: 1 - Supraśl, 2 - Wasilków Zalew, 3 - Wasilków rzeka Czarna, 4 - Jurowce

**Fig. 4.** Variability of 2,4-D concentration along Supraśl river in the investigation year



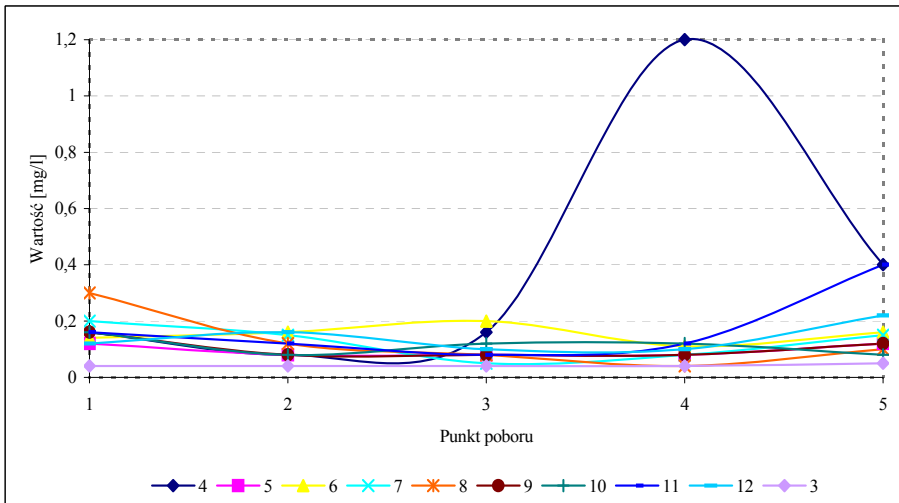
**Rys. 5.** Zmiany zawartości fosforanów na przestrzeni roku badawczego na długości rzeki Supraśl w punkcie poboru: 1 - Supraśl, 2 - Wasilków Zalew, 3 - Wasilków rzeka Czarna, 4 - Jurowce

**Fig. 5.** Variability of phosphates concentration along Supraśl river in the investigation year



**Rys. 6.** Zmiany zawartości azotu V na przestrzeni roku badawczego na długości rzeki Supraśl w punkcie poboru: 1 - Supraśl, 2 - Wasilków Zalew, 3 - Wasilków rzeka Czarna, 4 - Jurowce

**Fig. 6.** Variability of nitrogen V concentration along Supraśl river in the investigation year



**Rys. 7.** Zmiany zawartości azotu amonowego na przestrzeni roku badawczego na długości rzeki Supraśl w punkcie poboru: 1 - Supraśl, 2 - Wasilków Zalew, 3 - Wasilków rzeka Czarna, 4 - Jurowce

**Fig. 7.** Variability of ammonium nitrogen concentration along Supraśl river in the investigation year

## Literatura

1. **Dojlido J.R.:** *Chemia wód powierzchniowych*. Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok, 1995
2. **Ignatowicz-Owsieniuk K.:** *Usuwanie wybranych chemicznych środków ochrony roślin z wody metodą sorpcji na węglu aktywnym*. Praca doktorska, Politechnika Białostocka, Białystok, 2000
3. **Jolly P.K., Ellis J.C.:** *Monitoring Requirements for Estimating Pollutant Loads in Rivers*. WRC Environment, Medmenham Laboratory, 1989, s. 16
4. **Kędzierzawski M.:** *Stan czystości wód powierzchniowych obszaru Zielonych płuc Polski*. Białystok, 1998
5. *Manual of Pesticide Residue Analysis. Pesticides Commission*. DFG Deutsche Forschungsgemeinschaft, v. I-II, 1987
6. **Nawrocki J.:** *Wybrane metody zateżania mikrozanieczyszczeń organicznych*. Mat. Symp. „Związki organiczne w środowisku i metody ich oznaczania.” Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa, 1994
7. Polska Norma PN-73/C-04608/09. *Woda i ścieki. Badania zawartości pestycydów. Oznaczanie 2,4-D; MCPA; mekopropu i dichloropropu metodą chromatografii cienkowarstwowej*.
8. *Stan środowiska województwa podlaskiego w 1997 roku*. Materiały WIOŚ Białystok, 2000
9. *Stan czystości rzek województwa podlaskiego w 2000 roku*. Materiały WIOŚ Białystok, 2001

## The Influence of Surface Washings of Czarna River Waters on Water of Supraśl River

### Abstract

This paper presents the results of determination of concentrations of phenoxyacetic herbicides and other pollutants in Supraśl and Czarna rivers. The samples were collected over a period of one year, from April 2000 to March 2001. On the base of obtained results both rivers are classified to 2nd class of river purity. Also these results show that Czarna river has no negative impact on Supraśl river cleanness state. Many times amounts of herbicides and phosphates in Czarna were much bigger than in Supraśl, and yet it had no influence on worsening of water quality in Supraśl river.

The most important fact noted during the research is that in surface water taken for drinking significant amounts of crop protection products were determined, which, in the light of the new act concerning quality of drinking water, irrefutably must be removed in the treatment processes.



# Monitoring zanieczyszczeń dostających się do rzeki Biebrzy z oczyszczalni ścieków w Goniądzu

*Iwona Skoczko*  
*Politechnika Białostocka*

*Recenzent: Tomasz Heese*  
*Politechnika Koszalińska*

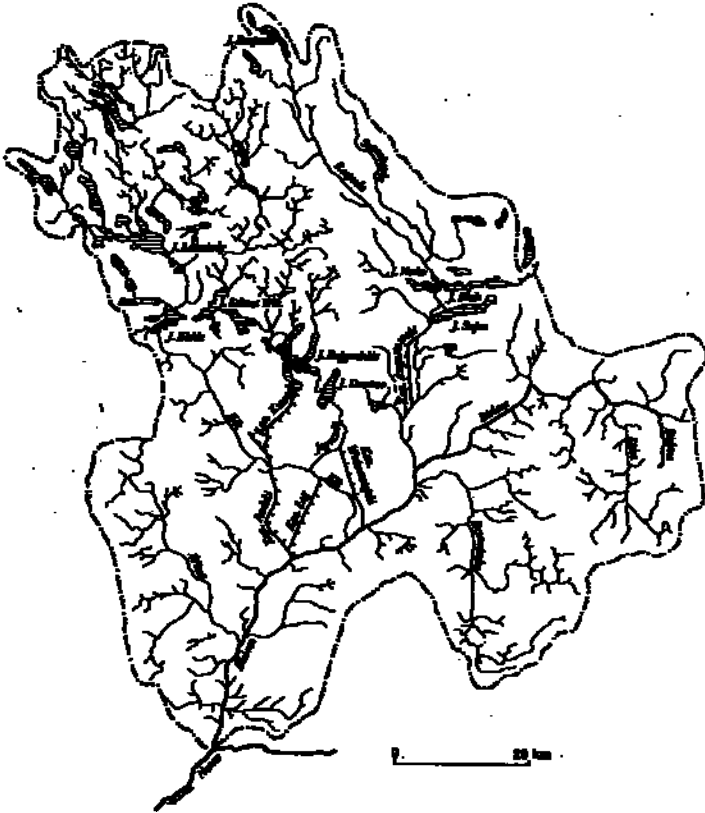
## 1. Wstęp

Źródła Biebrzy, największego po Bugu dopływu Narwi znajdują się w pobliżu granicy państwa, kilka kilometrów na wschód od Dąbrowy Białostockiej i na południe od miejscowości Nowy Dwór na bagnach Jałta, u podnóża wzgórz morenowych zaliczanych do mezoregionu Wzgórz Sokólskich. Ujście Biebrzy znajduje się koło wsi Ruś, na 248,5 km biegu Narwi. Biebrza, po przebyciu od źródła w kierunku północnym około 10 kilometrowego odcinka na obszarze wysoczyzny, wpływa na obszar pradoliny, zwanej Kotliną Biebrzańską.

**Tabela 1.** Długości i powierzchnie dorzecza Biebrzy i jej ważniejszych dopływów  
**Table 1.** Lengths and areas of Biebrza river-basin and its more important inflows

<i>Rzeka</i>	<i>Długość [km]</i>	<i>Powierzchnia dorzecza [km<sup>2</sup>]</i>
Biebrza	170,6	7051,2
Sidra	32,8	298,6
Lebiedzianka	15,8	164,0
Netta	102,4	1336,1
Brzozówka	55,8	696,8
Jegrznia	110,6	1011,1
Ełk	113,6	1524,5
Wissa	49,0	517,3

*Źródło: Hydrologia i hydrografia dorzecza Biebrzy - Andrzej Byczkowski, Tadeusz Kiciński*



Źródło: *Hydrologia i hydrografia dorzecza Biebrzy* – A. Byczkowski, T. Kiciński

**Rys.1.** Sieć hydrograficzna w dorzeczu Biebrzy

**Fig. 1.** Hydrographical network in Biebrza river-basin

Bieg rzeki zmienia kierunek i w basenie północnym i we wschodniej części basenu środkowego płynie ona środkiem doliny. Od miejsca, gdzie z Biebrzą łączy się Netta (Kanał Augustowski) rzeka skręca gwałtownie na południe i od wsi Zabiele płynie równoleżnikowo lewą stroną doliny wzdłuż krawędzi Wysoczyzny Goniądzkiej. W rejonie Osowca Biebrza skręca na południe i w północnej części basenu południowego płynie znowu środkiem doliny.

Od ujścia Wisły rzeka kieruje się stopniowo do wysokiej, zachodniej krawędzi doliny i od wsi Chyliny płynie na południe wzdłuż tego brzegu, aż do połączenia się z Narwią.

Szerokość koryta Biebrzy wynosi od kilku metrów w jej górnym biegu do kilkudziesięciu w dolnym. Różną ma też głębokość – od 0,5 m do kilku me-

trów. Jest to typowo nizinna rzeka z licznymi zakolami i starorzeczami. Zakola tworzą niekiedy pętle niemal łączące się ze sobą. Część starorzeczy została odcięta od nurtu rzeki wskutek działania czynników naturalnych lub częściowej regulacji koryta w XIX wieku (w związku z budową Kanału Augustowskiego Biebrza miała stać się splawna).

Rzeka, a zwłaszcza starorzecza, są bardzo malownicze, często trudno dostępne, otoczone szeroką strefą szuwarów zalanych wodą. Lustro wodne starorzeczy porastają zwykle przepiękne lilie wodne czyli grzybienie białe o szerokich pływających liściach i podobne do nich grązele żółte. Niektóre starorzecza zarasta gęsto osoka aloesowata, wyglądająca jak kaktus wodny. Przy brzegach można spotkać smukłą roślinę - łączeń baldaszkowy - o jasnożółtych kwiatach zebranych w baldachy. Spadek rzeki wynosi od 3,38‰ w części górnej do 0,06‰ w rejonie Wrocień-Osowiec.

Dorzecze Biebrzy cechuje się dużą nierównomiernością rozkładu dopływów. Prawobrzeżna część dorzecza stanowi 75,5% całości dorzecza, natomiast część lewobrzeżna - jedynie 24,5%. Dopływy prawobrzeżne to: Niedźwiedzica, Lebidzianka (rzeka ta jest połączona kanałem z jeziorem Kolno, a to z kolei przez uregulowaną rzekę Kolniczankę z rzeką Netta i Kanałem Augustowskim), w rejonie na północ od wsi Skieblewo ciągnie się wododział Niemna i Bugu - kanał odwadniający część Bagna Skieblewo łączy się z rzeką Wołkuszanką - dopływem Czarnej Hańczy, a przez nią i Niemna, Netta i biegnący częściowo jej korytem Kanał Augustowski, Kopytkówka (zanikająca wśród bagien), Elk i jego dopływ Jegrznia, Dybła, Klimaszewnica i Wisa. Dopływy lewobrzeżne to: Nurka, Sidra, Kamienna, Brzozówka, Krzeczówka, Biebla i Kosodka.

Wszystkie te cieką prowadzą wody ze zlewni, która na około trzech czwartych powierzchni jest zbudowana z utworów gliniastych, a jej pozostała część z utworów piaszczystych.

Nierównomierne dorzecze, asymetryczny względem doliny układ koryta Biebrzy, zwężenia doliny zamykające kolejno baseny: północny, środkowy i południowy decydują o małej zdolności odprowadzania wód z tego obszaru, co sprzyja corocznym wylewom i zabagnieniu.

## **2. Stan czystości rzeki Biebrzy**

Większe źródła zanieczyszczeń rzeki Biebrzy:

1. Zespół Szkół Rolniczych w Różanymstoku (poprzez rzekę Sidrę), oczyszczalnia mechaniczno-biologiczna, 65 m<sup>3</sup> ścieków na dobę,
2. oczyszczalnia komunalna w Dąbrowie Białostockiej (poprzez rzekę Kropiwną), mechaniczno-biologiczna plus stawy napowietrzane, 1450 m<sup>3</sup> ścieków na dobę,

3. oczyszczalnia miejska w Lipsku n/Biebrzą, biologiczno-chemiczna, osad czynny z redukcją biogenów, 335 m<sup>3</sup> ścieków na dobę,
4. oczyszczalnia gminna w Sztabinie, mechaniczno-biologiczna, osad czynny z redukcją biogenów, 100 m<sup>3</sup> ścieków na dobę,
5. oczyszczalnia miejska w Augustowie (przez Nette) mechaniczno-biologiczna, osad czynny, 4790 m<sup>3</sup> ścieków na dobę,
6. OSM w Dolistowie, oczyszczalnia mechaniczno-biologiczna, osad czynny, 110 m<sup>3</sup> ścieków na dobę,
7. Jednostka Wojskowa w Osowcu, oczyszczalnia mechaniczno-biologiczna, osad czynny, PIX, 113 m<sup>3</sup> ścieków na dobę,
8. oczyszczalnia w Goniądzu, mechaniczno-biologiczna, PIX, 64,4 m<sup>3</sup> ścieków na dobę,
9. oczyszczalnia gminna w Trzciannem, oczyszczalnia mechaniczno-biologiczna, staw bakteryjno-glonowy, 44,6 m<sup>3</sup> ścieków na dobę.

**Tabela 2.** Wykaz punktów pomiarowo-kontrolnych i klasyfikacja wód rzeki Biebrzy (1997)

**Table 2.** List of measurement-control points and classification of river Biebrza waters (1997)

Lp	Położenie stanowiska	Km biegu rzeki	Uzasadnienie wyboru stanowiska	Klasa czystości	Wskaźniki kwalifikujące
1	wyżej m. Nowy Dwór	155,3	stan wód górnego biegu rzeki	II	-
2	niżej m. Bobra Wielka	148,1	wpływ ścieków z Bobry Wielkiej	III	seston, m. Coli,
3	dopływ rz. Sidra- ujście	6,6	stan czystości na ujściu	III	m. Coli,
4	dopływ Kropiwna-ujście	2,0	wpływ ścieków z Dąbrowy Białostockiej	N.O.N	fosforany, fosfor,
5	most Dąbrowa – Lipsk	130,2	wpływ rzek: Sidry i Kropiwnej	N.O.N	fosfor og.,
6	dopływ rz. Brzozówka w m. Karpowicze	10,4	stan czystości na ujściu do Biebrzy	II	-
7	wodowskaz Sztabin	102,5	stan czystości rzeki niżej Lipska przed ujściem Rospudy-Netty	III	fosfor og., tlen rozp., mangan,
8	w m. Dębowo	84,2	stan wód niżej ujścia Rospudy-Netty i Kań. Augustowskiego	N.O.N	fosfor og.,
9	wyżej m. Dolistowo	78,2	stan czystości wyżej Dolistowa	II	-
10	niżej m. Dolistowo	76,1	wpływ ścieków z Dolistowa	II	-
11	w m. Wroceń	69,2	stan czystości na granicy byłego woj. łomż.	III	m. Coli,
12	w m. Osowiec	50,3	stan czystości wyżej ujścia Elku	II	-
13	m. Rutkowskie	8,5	stan czystości na ujściu do Narwi	III	ekstrakt eter., m. Coli.

*Źródło: G. Bok i in., Stan czystości wód powierzchniowych obszaru Zielonych Płuc Polski, Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska, Warszawa 1998.*

Wyniki badań prowadzonych przez WIOŚ:

*Punkt powyżej miejscowości Nowy Dwór (otulina Biebrzańskiego PN) - Rzeka prowadzi wody II klasy czystości ze względu na wskaźniki fizykochemiczne (BZT<sub>5</sub>, ChZT-Mn, ChZT-Cr) nieznacznie przekraczające wartości I*

klasy oraz wskaźnik saprobowości sestonu i miano Coli. W stosunku do roku 1994 stan wód na tym odcinku nie uległ zmianom (II klasa).

*Punkt poniżej miejscowości Bobra Wielka (otulina BPN)* - Jakość wody do III klasy czystości obniża jedynie sporadycznie miano Coli oraz wskaźnik saprobowości sestonu. Wskaźniki fizyko-chemiczne z wyjątkiem BZTs i fosforu ogólnego wykazują I klasę czystości. W stosunku do roku 1994 (II klasa) stan wód uległ poprawie pomimo pogorszenia wynikowej klasyfikacji rzeki.

*Dopływ rzeka Sidra - ujście do Biebrzy (otulina BPN)* - Wyniki badań wykazały w III klasie jedynie wartość miana Coli. Saprobowości sestonu oraz BZT<sub>5</sub> wykazują II klasę czystości, pozostałe wskaźniki fizyko-chemiczne są charakterystyczne dla I klasy. W stosunku do roku 1994 stan czystości wód na tym odcinku nie uległ zmianom (III klasa).

*Dopływ rzeka Kropiwna - ujście do Biebrzy (otulina BPN)* - Rzeka ta jest odbiornikiem ścieków z Dąbrowy Białostockiej. Przy ujściu do Biebrzy prowadzi wody pozaklasowe, a wskaźnikiem degradującym są związki fosforu. W stosunku do roku 1994 stan czystości wód na tym odcinku nie uległ poprawie.

*Punkt na moście drogowym Lipsk-Dąbrowa Białostocka (teren BPN)* - Biebrza poniżej ujścia Sidry i Kropiwej nie odpowiadała normom ze względu na wysokie stężenie fosforu ogólnego. Stan sanitarny (miano Coli) mieściło się w granicach II klasy czystości. W stosunku do lat poprzednich stan czystości rzeki w tym punkcie nie uległ większym zmianom.

*Dopływ rzeka Brzozówka - ujście w m. Karpowicze (otulina BPN)* - Badania wykazały wody II klasy czystości. Nie stwierdzono zanieczyszczenia rzeki. W stosunku do roku 1994 (II klasa) stan czystości wód nie uległ zmianom.

*Punkt w miejscowości Sztabin (wodowskaz Sztabin)* - Stan czystości Biebrzy odpowiadał III klasie ze względu na wysokie stężenie fosforu ogólnego i manganu oraz niską zawartość tlenu rozpuszczonego. Wartości miana Coli odpowiadały II klasie. W stosunku do lat poprzednich stan czystości rzeki nie uległ większym zmianom.

*Punkt w miejscowości Dębowo* - Stan czystości Biebrzy poniżej ujścia rzeki Netty i Kanału Augustowskiego nie odpowiadał normom ze względu na ponadnormatywne stężenia fosforu ogólnego. Stan sanitarny rzeki odpowiadał wartościom III klasy. W stosunku do lat poprzednich stan czystości rzeki nie uległ większym zmianom.

*Punkty wyżej i niżej Dolistowa (teren BPN)* - W punktach pomiarowych powyżej i poniżej Dolistowa rzeka utrzymuje II klasę, przy czym w II klasie zanotowano tylko: miano Coli, indeks saprobowości sestonu oraz ChZT-Cr. Nie stwierdzono negatywnego wpływu ścieków z tej miejscowości. W stosunku do roku 1994 stan czystości wód powyżej Dolistowa nie uległ zmianie, natomiast na odcinku poniżej poprawił się (poprzednio III klasa). Na stanowisku pomiarowym poniżej Dolistowa przeprowadzono badania zawar-

tości metali -ich stężenia nie były niewykrywalne z wyjątkiem manganu i miedzi, dla których nie przekraczały I klasy czystości.

*Punkt w miejscowości Wroceń* - Rzeka w 1996 i 1997 roku prowadziła wody III klasy - zdecydowało o tym miano coli. Wartości utlenialności i ChZT-Cr uległy poprawie z klasy III do II.

*Punkt w miejscowości Osowiec* - W 1997 roku rzeka odpowiadała normom II klasy. Biorąc pod uwagę wskaźniki fizykochemiczne, stan czystości uległ poprawie z III do II klasy.

*Punkt w miejscowości Rutkowskie - ujście* - W punkcie zlokalizowanym w przyujściowym odcinku rzeki Biebrzy do Narwi w 1996 i 1997 roku zanotowano III klasę czystości. Zdecydowały o tym parametry fizykochemiczne i miano Coli.

Wynikiem poprawy czystości rzeki są inwestycje prowadzone w zlewni rzeki Biebrzy.

### 3. Metodyka badań

Na oczyszczalni ścieków w Goniądzu wykorzystany został system oczyszczania mechaniczno-biologicznego z osadem czynnym typu BOS.

Charakterystyka oczyszczalni:

- |  |                           |
|--|---------------------------|
| • Przepustowość oczyszczalni (rzeczywista) | 70 m <sup>3</sup> /d      |
| • (projektowana)                           | 400 m <sup>3</sup> /d     |
| • Ilość ścieków dowożonych                 | 10 m <sup>3</sup> /d      |
| • Ilość osadów                             | 9,0 ts.m./rok             |
| • Sposób odwadniania osadów                | poletka osadowe           |
| • Wykorzystanie osadów                     | składowanie na wysypisku. |

Badania zanieczyszczeń wpływających do rzeki Biebrzy wraz z odpływem ścieków oczyszczonych z miejskiej oczyszczalni ścieków w Goniądzu prowadzono w na przestrzeni roku 2000 w ramach pracy własnej nr W/IIŚ/12/01. Analizy jakości wody obejmowały następujące oznaczenia: barwa, mętność, zasadowość (wobec fenoloftaleiny i metyloranżu), kwasowość (ogólna i mineralna), twardość, wapń, żelazo, mangan, jon azotynowy, jon amonowy, fosforany, ChZt-Cr, ChZT-Mn oraz analityczne oznaczenia zawartości herbicydów pochodnych fenoksykwasów: dichloroprop (DCPP), mekoprop (MCP), MCPA i 2,4-D.

Wszystkie oznaczenia ilościowe wybranych wskaźników zanieczyszczeń wykonano zgodnie z obowiązującymi aktualnie w kraju normami. Wyniki przedstawiono jako średnią z co najmniej trzech oznaczeń równoległych.



Źródło: opracowanie własne

**Fot. 1.** Miejsce zrzutu ścieków oczyszczonych do odbiornika

**Photo 1.** A place where treated wastewater is discharged to receiving waters

Oznaczanie temperatury wody i temperatury powietrza przeprowadzono zgodnie z zaleceniami normatywnymi według normy PN-77/C-04584 w miejscu poboru próbek wody. Pomiaru dokonano przy użyciu tlenomierza Oxi 330/SET według zasad określonych w instrukcji obsługi.

Poboru próbek dokonano zgodnie z normą PN-76/C-04620 w taki sposób aby wyeliminować przypadkowy wpływ niektórych zanieczyszczeń (płatyki, liście, trawa) na dokładność oznaczeń składu fizyko-chemicznego badanej wody.

Ze względu na wymogi technologiczne dotyczące wykonywania odczytu temperatury wody, oznaczenie to przeprowadzono w miejscu poboru próbek.

Na miejscu dokonywano także pomiaru temperatury powietrza, pH oraz zawartości tlenu rozpuszczonego. Pozostałe oznaczenia wykonywane były w laboratorium zgodnie z przyjętą metodyką badań analitycznych.

Analizami objęto okres od kwietnia 2000 roku do marca 2001 roku. W tym czasie wykonano 9 serii badań.

Odstępy pomiędzy kolejnymi poborami próbek wody uzależnione były od panujących warunków meteorologicznych. Badań nie przeprowadzono w miesiącu lipcu ze względu na panującą suszę - wyschnięciu uległy rowy melioracyjne i rozlewiska a poziom wód w rzekach uniemożliwił pobór wody oraz w miesiącach zimowych - styczeń, luty ze względu na panujące ujemne temperatury i obecność pokrywy lodowej na ciekach wodnych.

## 4. Wyniki badań

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że oczyszczalnia ścieków w Goniądzu odprowadza do odbiornika ścieki wystarczająco oczyszczone pod względem zawartości związków tak biogennych jak i organicznych. Na terenach chronionych (parki narodowe, krajobrazowe, rezerваты przyrody, uzdrowiska i in.) obowiązują wartości wskaźników zanieczyszczeń w odprowadzanych ściekach niższe niż określone w rozporządzeniu MOŚZNiL. Dotyczy to wskaźników zanieczyszczeń organicznych, biogennych i zawiesiny. Dopuszczalne normy zawartości fosforanów w ściekach odprowadzanych do odbiorników wynoszą 1,5 mg/l, zaś przy uwzględnieniu zaostżenia przepisów dla terenów chronionych przy obniżona została dolna granica do wartości 1 mg/l. Stężenie jonu amonowego nie przekracza 0,8 mg/l, co jest wartością dopuszczalną w odcieku z oczyszczalni (poniżej 1 mg/l), podobnie jak jonu azotynowego, którego zakres oznaczanych wartości mieścił się w granicach norm. Pozostałe wskaźniki zanieczyszczeń nie przekroczyły również wartości granicznych.

W ściekach oczyszczonych oprócz wymienionych powyżej parametrów oznaczano również związki będące pochodnymi fenoksykwasów. Wchodzą one w skład popularnej w rolniczym regionie Polski Północno-Wschodniej grupy środków ochrony roślin – herbicydów zwalczających chwasty jedno-i dwuliścienne. Preparatami handlowymi stosowanymi przez rolników są m.in. Aminopielik D, Chwastox Extra, Chwastox Trio i inne. Okolice Goniądza są terenami rolniczymi, a duża popularność tych środków tłumaczy ich możliwość przedostawania się do ścieków (opryski, mycie i odkażanie aparatury agrotechnicznej itp.)

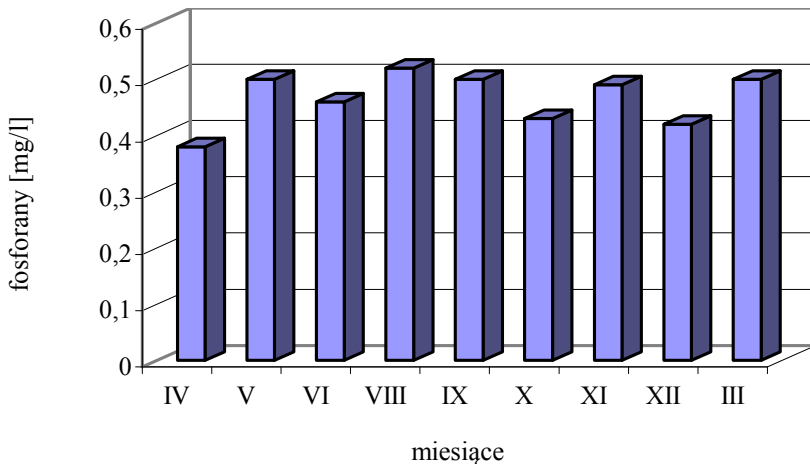
W osadach ściekowych wykrywano następujące metale ciężkie:

- ołów (36,6 mg/kgs.m.),
- miedź (124 mg/kgs.m.),
- kadm (2,2 mg,kgs.m.),
- chrom (13,4 mg/kgs.m.),
- nikiel (11,3 mg/kgs.m.),
- cynk (1423 mg/kgs.m.),
- rtęć (0,6 mg/kgs.m.)

oraz inne parametry zanieczyszczeń:

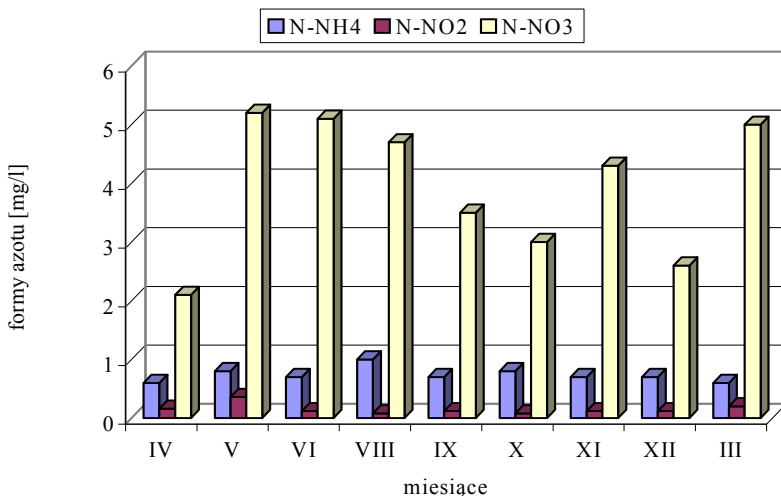
- wapń (30,9 g/kg i 4,32% CaOs.m.),
- magnez (4,04 g/kg i 0,67% MgOs.m.),
- azot ogólny (71,6 g/kg i 7,16 % s.m.),
- jon amonowy (2,51 g/kg i 0,25% s.m.),
- fosfor ogólny (27,3 g/kg i 12,52% s.m.),
- uwodnienie osadu 78,4%,
- zawartość substancji organicznych 66,8% s.m.





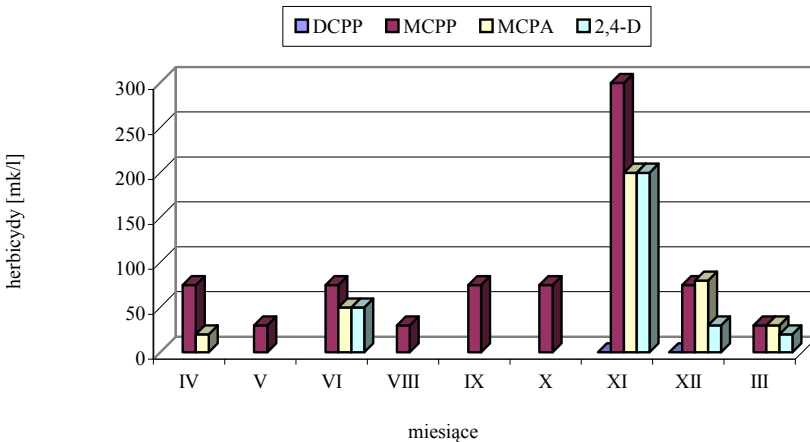
Źródło: opracowanie własne

**Wykres 1.** Wahania fosforanów w odcieku z oczyszczalni na przestrzeni okresu badawczego  
**Graph 1.** Fluctuations of phosphates in effluent from sewage treatment plant during measurement period



Źródło: opracowanie własne

**Wykres 2.** Wahania zawartości poszczególnych form azotu w odcieku z oczyszczalni na przestrzeni okresu badawczego  
**Graph 2.** Fluctuations of particular nitrogen forms content in effluent from sewage treatment plant during measurement period



Źródło: opracowanie własne

**Wykres 3.** Wahania zawartości oznaczanych herbicydów w odcieku z oczyszczalni na przestrzeni okresu badawczego

**Graph 3.** Fluctuations of weed-killer content in effluent from sewage treatment plant in measurement period

**Tabela 3.** Uzyskane uśrednione wyniki badań

**Table 3.** Obtained averaged research results

Lp	Badany parametr	Jedn.	Wartość średnia	Wartość największa	Wartość najmniejsza
1	Temp. Powietrza	°C	16,8	22,3	5,2
2	Temp. Wody	°C	13,9	17,4	9,8
3	Zawart. Tlenu	Mg/l	7,4	9,7	5,0
4	Zawart. Tlenu	%	75	92	52
5	Odczyn	pH	6,9	7,8	6,0
6	Barwa	MgPt/l	6,3	15	5
7	Mętność	MgSiO <sub>2</sub> /l	0	0	0
8	Żelazo	Mg/l	0,34	0,5	0,2
9	Mangan	Mg/l	0,15	0,26	0,1
10	Fosforany	Mg/l	0,39	0,47	0,07
11	Jon amonowy	Mg/l	0,7	0,8	0,6
12	Jon azotynowy	Mg/l	0,14	0,36	0,07
13	Wapń	Mg/l	9,4	10,6	7,4
14	Twardość	Mval/l	5,35	5,84	4,72
15	ChZT-Mn	MgO <sub>2</sub> /l	9,8	18,2	3,8
16	Kwasowość og.	Mval/l	0,12	0,4	0
17	Kwasowość min	Mval/l	0	0	0
18	Zasadowość w/f	Mval/l	0	0,1	0
19	Zasadowość w/m	Mval/l	5,86	7,5	5,0

Źródło: opracowanie własne

## 5. Podsumowanie

Stan zanieczyszczenia rzek ocenia się, porównując wyniki badań ze standardami jakości wód leżącymi u podstaw klasyfikacji i zaliczając kontrolowane odcinki rzek do poszczególnych klas czystości. W tym celu rozpatruje się poszczególne wskaźniki zanieczyszczeń oddzielnie, przy czym o zaliczeniu wód do danej klasy decyduje wskaźnik najbardziej niekorzystny. Wyniki klasyfikacji zebrane zostały w tabeli.

Przyjęty w Polsce system klasyfikacji rzek odbiega w sposób istotny od systemów obowiązujących w krajach Unii Europejskiej. W krajach tych nie stosuje się jednolitej metody klasyfikacji wód. W zależności od planowanego sposobu wykorzystania wody, zgodnie z odpowiednimi dyrektywami, określa się zakres badanych wskaźników, metodyki referencyjne oraz częstotliwość prowadzenia badań. Dla poszczególnych rodzajów przeznaczenia wód takich jak: woda przeznaczona do picia, kąpiel, hodowli ryb łososiowatych, hodowli ryb karpowatych określone są maksymalne stężenia zanieczyszczeń. Różnice obu systemów są zasadnicze, tak pod względem liczby stosowanych wskaźników, jak i ich wartości, a także metod oceny osiągania przez monitorowane wody płynące odpowiednich klas. Polskie wymagania w tym zakresie są znacznie ostrzejsze, co prowadzi do zaniżenia ocen jakości wód rzek polskich podczas gdy rzeczywisty stopień zanieczyszczenia wód nie odbiega zasadniczo od podobnych parametrów w innych krajach europejskich. Przygotowania Polski do członkostwa w UE spowodują konieczność dostosowania obowiązującej dotychczasowej klasyfikacji wód do wymogów unijnych.

W punkcie pomiarowo-kontrolnym w Goniądzu na analizowanym odcinku, normom wód I klasy odpowiadała jedynie zawartość w wodzie azotu amonowego. Wartości azotu azotynowego mieściły się w granicach II klasy czystości. Normom wód III klasy czystości odpowiadają wartości fosforanów i z tego też powodu wody w tym punkcie określono jako trzecioklasowe.

## Literatura

1. **Bok G. i in.:** *Stan czystości wód powierzchniowych obszaru Zielonych Płuc Polski*, Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska, Warszawa, 1998
2. **Boruszko D., Dąbrowski W., Magrel L.:** *Bilans ścieków i osadów ściekowych w oczyszczalniach ścieków województwa podlaskiego 1998-2000*, Fundacja Ekonomistów Środowiska i Zasobów Naturalnych, Białystok, 2000
3. **Byczkowski A., Kiciński T.:** *Hydrologia i hydrografia dorzecza Biebrzy*, Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., z. 372, 1991
4. **Banaszuk H.:** *Przyrodnicze i gospodarcze znaczenie Doliny Biebrzy*, Region Białostocki, t. 9. 1990
5. **Chruski T., Szuniewicz J.:** *Gleby hydrogeniczne i ich właściwości fizyczno-wodne w Pradolinie Biebrzy*, Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. z. 372. 1991

6. **Dycz A., Witkowski J.:** *Zespoły ptaków lęgowych i przelotnych w fizjocenozie Pradoliny Biebrzy*, Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. z. 372. 1991
7. **Palczyński A.:** *Bagna Biebrzańskie*, LOP, 1988
8. *Polska - Parki Narodowe*, Warszawa, Muza, 2000
9. **Szkiroń Z.:** *Zielone Płuca Polski*, Narodowa Fundacja Ochrony Środowiska, Suwałki, 1991
10. [http://www.mos.gov.pl/kzpn/pl/bieb\\_pl.htm](http://www.mos.gov.pl/kzpn/pl/bieb_pl.htm)
11. <http://www.bcee.bydgoszcz.pl/parkinar/biebrzan.htm>
12. <http://www.maxmedia.pl/pl/parki/biebrzanski.htm>

## **Monitoring Contaminants Discharged to Biebrza River from Sewage Treatment Plant in Goniądz**

### **Abstract**

Goniądz is the city in province podlaskie within Biebrzańska Valleys, over Biebrza. Situated on agricultural area region, it is centre and basic tourist attraction of these regions. Interesting and incomparable in Europe animals and plants attract biologists, and there is a necessity of continuous monitoring of contaminants discharged with treated sewage.

From April 2000 to March 2001 nine series of tests of contaminants getting to the Biebrza river along with treated sewage from municipal sewage treatment plant in Goniądz were made. In the treated sewage apart from basic parameters compounds derivating from fenoxycids were determined. They are a component of a group of crop protection products – herbicides, which exterminate mono- and dicotyledonous weeds. Such herbicides are popular in the agricultural region of north-eastern Poland.

Basing on the results gained during research, it may be stated, that sewage treatment plant in Goniądz discharges well treated sewage to the receiving waters as regards concentration of biogenic as well as organic compounds.

At Goniądz measurement-controlling point, in the analysed section, only concentration of ammonium nitrogen fulfilled standards of the first class waters. Concentration of nitrite nitrogen fulfilled standard of the second class of cleanness. Concentration of phosphates fulfilled only standard of the third class of cleanness, and that is why water at this point is are numbered among the third class of cleanness.

## Wyciągi roślinne w ochronie truskawki (*Fragaria vesca* L.) przed *Botrytis cinerea* pers. (berg.)

Bronisława Sas-Piotrowska, Wojciech Piotrowski  
Politechnika Koszalińska

Recenzent: Janusz Błaszowski  
Akademia Rolnicza – Szczecin

### 1. Wstęp

Truskawka uprawiana jest w Polsce na powierzchni około 50 tys. ha, z czego 80% areалу przypada na odmianę „SENGA-SENGANA” (Cianciara 1991). Jest to odmiana charakteryzująca się małą odpornością na porażenie przez *Botrytis cinerea* Pers. (Berg.) - sprawcę szarej pleśni. Silna infekcja roślin spowodowana przez wymienionego patogena może spowodować straty w plonie dochodzące do 80%.

Patogen poraża wszystkie organy rośliny, jednak największe obniżenie plonu powoduje porażenie kwiatów i owoców. Rebandel (1988) podaje, że porażenie od 1 do 5% kwiatów obniża plon owoców o 13÷20%, a gdy porażeniu ulegnie 5÷10% kwiatów to plon spada o 17÷30%. Infekcja kwiatów truskawki następuje bardzo szybko nie tylko w warunkach dużych opadów deszczu. Zakażeniu sprzyja także wysoka wilgotność powietrza i nocne rosy. Z tego też względu uzyskanie wysokich i dobrej jakości plonów z plantacji truskawki gwarantują prawidłowe zabiegi ochronne, najczęściej opryski środkami chemicznymi.

Celem badań było sprawdzenie przydatności wyciągów roślinnych w ochronie truskawki przed *Botrytis cinerea* - sprawcą szarej pleśni. Aktywność ich porównywano z aktywnością zalecanych fungicydów.

### 2. Materiał i metoda

Doświadczenia prowadzono w warunkach laboratoryjnych i polowych. W doświadczeniu laboratoryjnym jako materiał wykorzystano:

- wyciągi wodne (maceraty, napary) sporządzone z 13 gatunków roślin: *Polygonum sachalinense* (F.Smidt), *P.hydripiper* (L.), *P.persicaria*

(L.), *P.bistorta* (L.), *P.convolvulus* (L.), *P.aviculare* (L.), *Urtica dioica* (L.), *Levisticum officinale* (Koch.), *Allium sativum* (L.), *Pelargonium odoratissimum* (L.), *Humulus lupulus* (L.), *Agropyron repens* (L.), *Heraclium sphondylium* (L.)

- wyciągi alkoholowe i acetonowe z *P.sachalinense*, *P.hydropiper*, *P.persicaria*, *P.bistorta*, *P.convolvulus*, *P.aviculare*.

Z preparatów chemicznych wykorzystano: SUMILEX 50 WP (procimidon), ROVRAL 50 WP (iprodion), EUPAREN 50 WP (dichlofluanid), RONILAN 50 WP (winclozolina), SADOPLON 75 WP (tiuram), THIRAM-GRANUFLO 80 WG (tiuram).

Aktywność in vitro preparatów w stosunku do grzyba *Botrytis cinerea* Pers. (Berg.) określano laboratoryjnie metodą dyfuzji w agar (PDA). Kryterium oceny aktywności była wielkość strefy zahamowania wzrostu kolonii grzyba. Sposób przygotowania wyciągów roślinnych do testów i przeprowadzenia doświadczenia podano we wcześniejszych opracowaniach (Sas-Piotrowska i in. 1996, Sas-Piotrowska, Piotrowski 1997). Doświadczenie założono w 2 terminach, 4 powtórzeniach po 6 płytek Petriego dla każdego preparatu.

Doświadczenia polowe prowadzono przez trzy lata na polu produkcyjnym truskawki odmiany SENGAS-SENGANA. Doświadczenie założono metodą losowanych bloków w 5 powtórzeniach. Poletko obejmowało 20 roślin wysadzonych systemem rzędowym w rozstawie 80 cm między rzędami i 25 cm w rzędzie. Do oprysku roślin zastosowano:

Sadoplone 75 WP → Sumilex 50 WP → Euparen 50 WP

*Polygonum persicaria* (wyciąg alkoholowy)

*Polygonum hydropiper* (wyciąg alkoholowy)

*Polygonum bistorta* (wyciąg alkoholowy)

*Polygonum aviculare* (wyciąg acetonowy)

*Allium sativum* (macerat)

*Levisticum officinale* (macerat)

*Urtica dioica* (napar)

Zabieg opryskiwania przeprowadzono w trzech terminach, zalecanych przez Instytut Ochrony Roślin w Poznaniu. Pierwszy oprysk przeprowadzono w terminie, gdy w kwiatostanie rozwinęło się około 10% kwiatów. Kombinację kontrolną stanowiły rośliny nie opryskiwane.

Zbiór owoców dokonano w zależności od roku od 8 do 10 razy, w odstępach co dwa dni. W każdej z kombinacji oceniano masę owoców zdrowych (w gramach / roślinę) oraz procent owoców porażonych przez *Botrytis cinerea*.

Wyniki obu doświadczeń opracowano statystycznie z zastosowaniem analizy wariancji i testu Duncan'a przy P=95%.

### 3.0 Wyniki

#### 3.1. Doświadczenie laboratoryjne

Aktywność *in vitro* badanych preparatów w stosunku do *Botrytis cinerea* była istotnie zróżnicowana (tab.1). Spośród fungicydów najsilniej wzrost *B. cinerea* hamował Sadoplon 75 WP i Thiram-Granuflo 80 WG, a najslabiej Euparen 50 WP. Spośród 38 badanych wyciągów roślinnych jedynie 25 (65,8%) hamowało w większym lub mniejszym stopniu wzrost kolonii patogena.

**Tabela 1.** Strefa zahamowania wzrostu *B.cinerea* pod wpływem fungicydów i wyciągów roślinnych

**Table 1.** Zone of retarded growth of *B.cinerea* as affected by fungicides and plant extracts

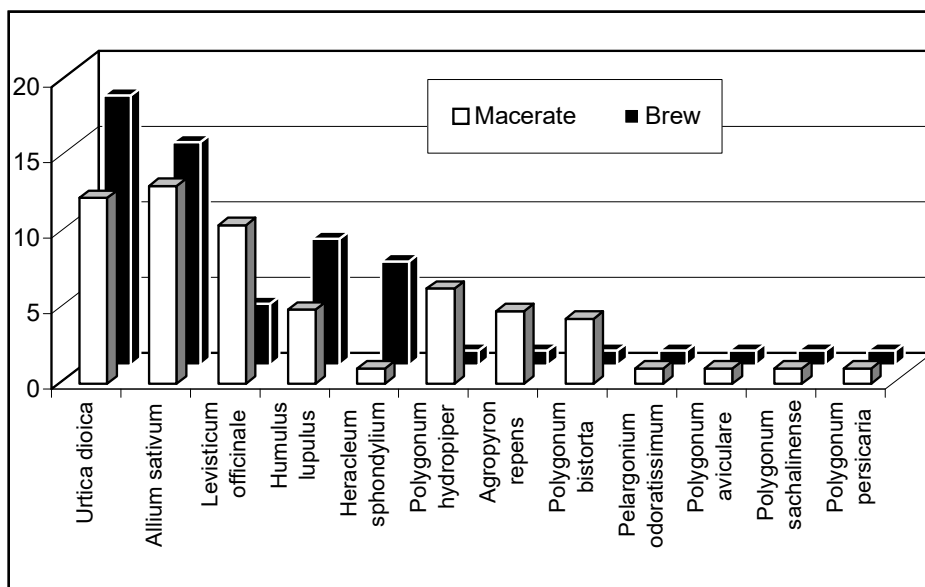
Preparations preparaty	Extracts Ekstrakty	Ø in mm Ø w mm	Duncan's test Test Duncan'a
Sadoplon 75 WP	-	59,5	a
Thiram-Granuflo 80 WG	-	52,9	ab
Sumilex 50 WP	-	45,0	bc
Ronilan 50 WP	-	38,6	cd.
Rovral 50 WP	-	38,1	cde
Euparen 50 WP	-	33,0	def
<i>Polygonum persicaria</i>	Alcohol	27,4	fg
<i>Polygonum aviculare</i>	Acetone	26,0	fgh
<i>Polygonum bistorta</i>	Alcohol	24,9	fgh
<i>Polygonum aviculare</i>	Alcohol	20,0	ghi
<i>Polygonum hydropiper</i>	Alcohol	18,5	ghi
<i>Urtica dioica</i>	Brew	17,9	hi
<i>Polygonum convolvulus</i>	Acetone	17,0	hi
<i>Allium sativum</i>	Macerate	14,8	i
<i>Polygonum bistorta</i>	Acetone	14,6	i
<i>Allium sativum</i>	Brew	13,1	ij
<i>Polygonum persicaria</i>	Acetone	12,5	ij
<i>Urtica dioica</i>	Macerate	12,3	ij
<i>Polygonum convolvulus</i>	Alcohol	12,0	ij
<i>Levisticum officinale</i>	Macerate	10,5	ij
<i>Polygonum hydropiper</i>	Acetone	10,1	ij
<i>Humulus lupulus</i>	Brew	8,4	j
<i>Polygonum sachalinense</i>	Acetone	7,6	j
<i>Heracleum sphondylium</i>	Brew	6,9	j
<i>Polygonum sachalinense</i>	Alcohol	6,8	j
<i>Polygonum hydropiper</i>	Macerate	6,3	j
<i>Polygonum convolvulus</i>	Macerate	5,6	j
<i>Humulus lupulus</i>	Macerate	4,9	j
<i>Agropyron repens</i>	Macerate	4,8	j
<i>Polygonum bistorta</i>	Macerate	4,3	j
<i>Levisticum officinale</i>	Brew	4,1	j
Control*	-	0,0	j

\* aktywność pozostałych 13 wyciągów na poziomie kontroli

\* activity of the remaining 13 extracts was on the control level

Aktywność zbliżoną do Euparenu wykazywały wyciągi alkoholowe z *P.persicaria* i *P.bistorta* oraz acetonowy z *P.aviculare*. Nieco niższą aktywnością wyróżniły się także: wyciąg alkoholowy z *P.aviculare* i z *P.hydripiper*, acetonowy z *P.convolvulus* oraz napar z *Urtica dioica*. Aktywność 13 pozostałych, nie wymienionych w tabeli 1 wyciągów roślinnych, kształtowała się na poziomie kombinacji kontrolnej.

Na uwagę zasługuje fakt, że znaczący wpływ na aktywność poszczególnych wyciągów roślinnych miał sposób ich przygotowania. Maceraty sporządzone z roślin rdestowatych, z lubczyku i perzu oraz z pelargonii były aktywniejsze od naparów (rys. 1). Jednak w przypadku pokrzywy, czosnku, chmielu i barszczu aktywniejsze okazały się napary. Wśród roślin rdestowatych wyższą aktywność niż maceraty wykazywały substancje wyekstrahowane za pomocą alkoholu lub acetonu (rys. 2).

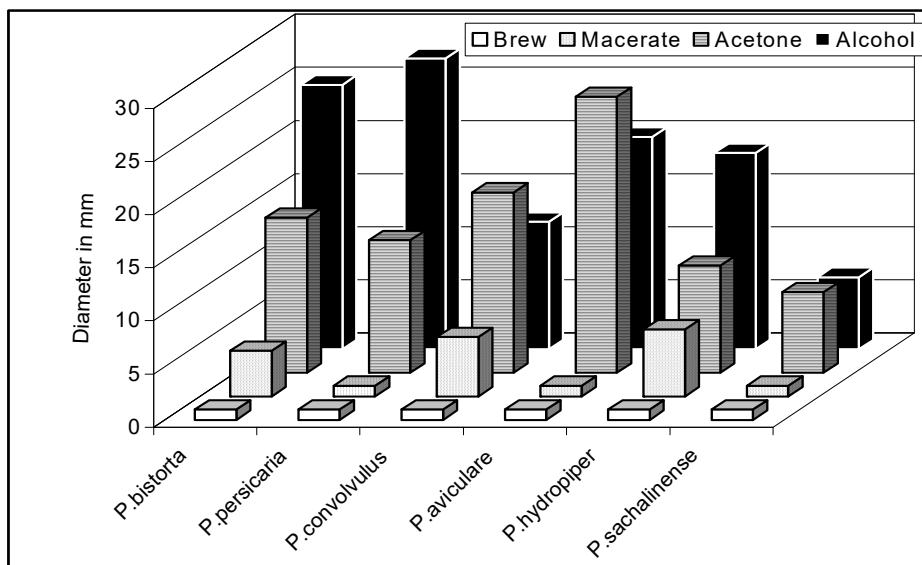


Macerate – macerat; brew - napar

**Rys. 1.** Strefa zahamowania wzrostu kolonii *Botrytis cinerea* przez maceraty i napary roślinne (średnica w mm)

**Fig. 1.** Zone of retarded growth of *Botrytis cinerea* colonies caused by plant macerates and brews (diameter in mm)





brew – napar; macerate – macerat; acetone – aceton; alkohol – alkohol

**Rys. 2.** Strefa zahamowania wzrostu kolonii *Botrytis cinerea* przez wyciągi z roślin rdestowatych

**Fig. 2.** Zone of retarded growth of *Botrytis cinerea* colonies caused by polygonum plants extracts

### 3.2. Doświadczenie polowe

Warunki termiczno-wilgotnościowe panujące w okresie prowadzenia badań sprzyjały rozwojowi grzyba *B. cinerea*.

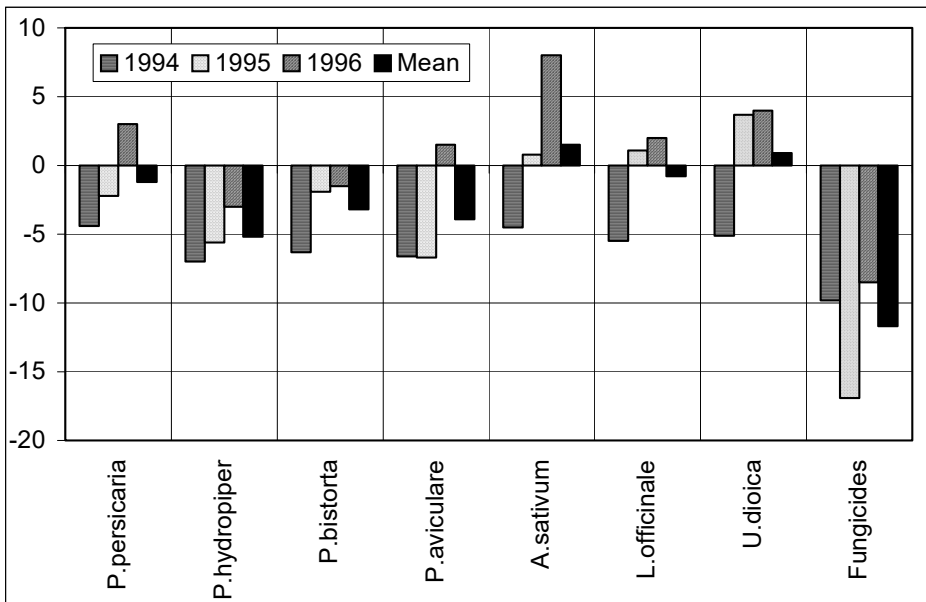
W pierwszym roku badań suma opadów była niższa, a średnia miesięczna temperatura powietrza była wyższa od średniej wieloletniej. Zbiór owoców rozpoczęto 23 czerwca. Porażenie owoców w dwóch pierwszych terminach wynosiło około 30%, stopniowo malejąc do 5%. W ostatnim terminie zbiorów porażeniu uległo 23% ogólnej ilości zebranych owoców.

W kolejnym roku suma opadów była znacznie wyższa od średniej z wielolecia. Częste i obfite opady powodowały ciągle zwilgocenie roślin. Średnia miesięczna temperatura powietrza była natomiast zbliżona do średniej wieloletniej. Pierwszy zbiór przeprowadzono 19 czerwca, a porażenie owoców w tym terminie było najwyższe i sięgało prawie 100%. W kolejnych terminach porażenie zmalało i utrzymywało się na poziomie około 33%.

Również w trzecim roku prowadzenia badań suma opadów atmosferycznych była wyższa od średniej dla wielolecia, natomiast średnia temperatura powietrza zdecydowanie niższa. Zbiory rozpoczęto 14 czerwca, przeciętne po-

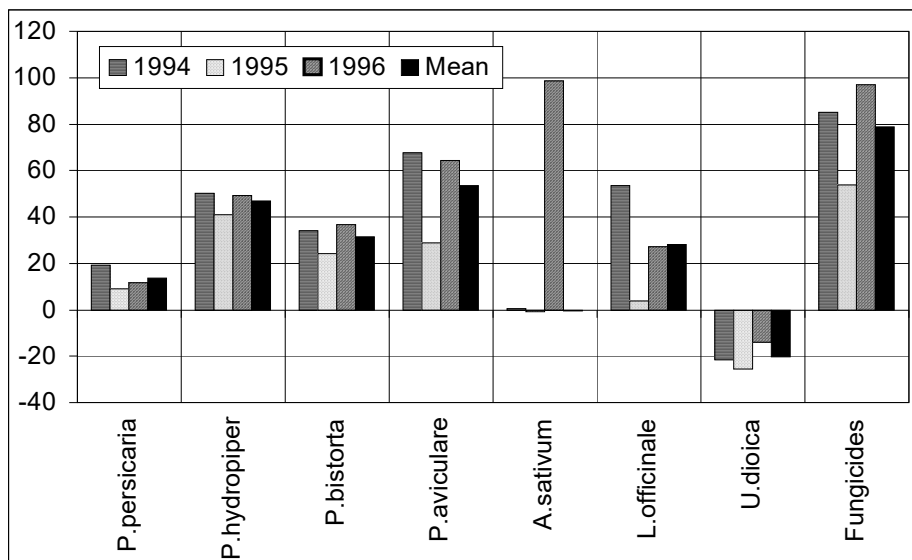
rażenie owoców kształtowało się w początkowym okresie na poziomie 11,5%, a pod koniec zbiorów sięgało 41% zebranych owoców.

Efekt zastosowania preparatów na zdrowotność owoców kształtował się różnie. Zdecydowanie najsilniej porażenie owoców ograniczało przemienne opryskiwanie roślin Sadoplone 75 WP, Sumilexem 50 WP, Euparenem 50 WP (rys. 3). Z tych też roślin uzyskano największy plon owoców zdrowych (rys. 4). Efektywność stosowania wyciągów roślinnych była niższa niż fungicydów. Spośród nich liczbę porażonych owoców zmniejszały, a plon owoców zdrowych zwiększały wyciągi sporządzone z *P.aviculare*, *P.hydropper* i *P.bistorta*. Substancje zawarte w naparze z *Urtica dioica* sprzyjały porażeniu owoców przez *B.cinerea*, ograniczając tym samym plon owoców zdrowych.



**Rys. 3.** Liczba owoców truskawki porażonych przez *Botrytis cinerea* (odchylenie od kontroli w %)

**Fig. 3.** Number of strawberry fruit infected with *Botrytis cinerea* (deviation from the control in percent)



Rys. 4. Plon zdrowych owoców truskawki (odchylenie od kontroli w gramach/roślinę)  
 Fig. 4. Yield of healthy strawberry fruit (deviation from the control per plant)

#### 4.0 Dyskusja

Zwalczanie chorób i szkodników na truskawce jest jednym z podstawowych zabiegów na plantacji. Ochrona roślin przed grzybem *Botrytis cinerea* jest pozornie prosta, gdyż na rynku znajduje się wiele fungicydów zalecanych do zwalczania tego sprawcy. Jednak mając na uwadze ich fitotoksyczność, tworzenie się odpornych ras grzyba, a także ochronę środowiska istnieje potrzeba poszukiwania innych metod ochrony plantacji.

Na podstawie wyników badań własnych stwierdzono, że najskuteczniejszymi z fungicydów okazały się Sadoplón 75 WP i Thiram-Granuflo 80 WG. Jest to sprzeczne z badaniami *in vitro* prowadzonymi przez Machowicz-Stefaniak (1994). Autorka stwierdziła, że użyte do badań: Sadoplón 75 WP, Sumilex 50 WP, Euparen 50 WP można zaliczyć do grupy fungicydów o słabej aktywności grzybobójczej w stosunku do *B. cinerea*. Najbardziej aktywnymi były Ronilan 50 WP i Rovral 50 WP. Według Meszka i Bielenin (1997) Sumilex 50 WP i Sumico 50 WP to bardzo skuteczne preparaty w ochronie owoców truskawki przed sprawcą szarej pleśni.

Mając na uwadze efektywność biologiczną zabiegu i ograniczanie powstawania odpornych ras tego patogena Goszczyński (1994) zaleca stosowanie mieszanek preparatów dikarboksymidowych z Thiramem-Granuflo w stosunku 1 : 2. Ważnym problemem jest także obniżanie dawek preparatów chemicznych,  
 Środokowo-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska — 187

co zwiększa zdrowotność konsumowanych owoców (Kaniuczuk 1989) oraz zmniejszenie pozostałości pestycydów (Makosz i Karpień 1994), szczególnie kumulujących się dichloroflanidu (Euparen 50 WP) oraz iprodionu (Rovral 50 WP).

Przytoczone fakty wskazują na potrzebę kompleksowej ochrony plantacji truskawki, w której połączone zostaną metody chemiczne, mechaniczne i biologiczne (Żurawicz 1994). Jedną z metod biologicznych jest wykorzystanie fungicydalnych właściwości wyciągów roślinnych (Sas-Piotrowska i Piotrowski 1995). Około 85% roślin wydziela do środowiska związki chemiczne, które w sposób uboczny wpływają na inne organizmy. Niektóre z nich lub ich syntetyczne analogi znalazły praktyczne zastosowanie w ochronie roślin (nikotyna, czosnek, pyretroidy).

Na podstawie wyników badań własnych stwierdzono, że najskuteczniej wzrost grzyba *B.cinerea* hamowały *in vitro*: wyciąg alkoholowy z *Polygonum persicaria* i *P.bistorta* oraz acetonowy z *P.aviculare*. W badaniach polowych do najbardziej aktywnych należały wyciągi alkoholowe z *P.bistorta* i *P.hydroppiper*. Potwierdza to wcześniejsze doniesienia o dużej aktywności fungicydalnej *P.bistorta* (Sas-Piotrowska i Piotrowski 1995, 1996). Roślina ta zawiera około 25% garbników hydrolizujących (pochodnych kwasu galusowego) i niehydrolizujących (pochodnych pirokatechiny), dużą ilość wolnych kwasów fenolowych – związków uważanych za inhibitory rozwoju grzyba. Poza tym zawarte w tej roślinie garbniki mają działanie odkażające, niszcząc różne szczepy bakterii (Ożarówski 1976).

Badania laboratoryjne okazały się częściowo sprzeczne z polowymi. Wyciągi z czosnku i pokrzywy w testach *in vitro* bardzo silnie ograniczały rozwój kolonii *B.cinerae*, podczas gdy *in vivo* wykazywały one niską aktywność. Wyniki te są zatem sprzeczne z danymi prezentowanymi przez Schmidtke (1995).

Stwierdzono także, że efekt działania *in vitro* niektórych wyciągów (*P.persicaria*, *P. aviculare*, *P.bistorta*) nie odbiegał od aktywności klasycznych fungicydów (Euparen 50 WP). Ich aktywność w doświadczeniach polowych była niższa aniżeli fungicydów stosowanych przemienne. Podkreślić jednak należy, że testowane wyciągi nie zawierały substancji pomocniczych (stabilizatorów, synergentów itp), które wchodziły w skład klasycznych fungicydów.

## Literatura

1. **Cianciara Z.:** *Perspektywy rozwoju towarowej produkcji owoców w Polsce*. Prace ISK w Skierniewicach 4/12, seria C, 29÷33, 1991
2. **Goszczyński W.:** *Problemy ochrony truskawki przed szarą pleśnią*. Sad Nowoczesny 5, 7÷9, 1994
3. **Kaniuczuk Z.:** *Możliwość obniżenia dawki Euparenu 50 WP w zwalczaniu szarej pleśni na truskawkach*. Post. Nauk Roln., 374, 187÷197, 1989

4. **Machowicz-Stefaniak Z.:** *The Occurrence of Botrytis cinerea Pers. on the Fruit of Grapevine Cultivated Under Covers in Relation to the Fungicidal Effect of Fungicides on this Pathogen.* Universitatis M. Curie-Skłodowska AR Lublin, Vol. II, 12, Section EEE, 91÷95, 1994
5. **Makosz E., Karpil R.:** *Truskawki bezpieczne dla zdrowia konsumentów.* Hasło ogrodnicze 11, 18÷20, 1994
6. **Meszka B., Bielenin A.:** *Zmiany w populacji grzyba Botrytis cinerea po zastosowaniu fungicydów benzimidazolowych, dwukarboksymidowych oraz ich wpływ na skuteczność ochrony plantacji truskawek.* Ogólnopolska Konf. Ochrony Rośl. Sadowniczych ISK Skierniewice, 41÷43, 1997
7. **Ożarowski A.:** *Ziółolecznictwo.* PZWL Warszawa, 1976
8. **Rebandel Z.:** *Truskawki i poziomki.* PWRiL Warszawa, 1988
9. **Sas-Piotrowska B., Piotrowski W.:** *Activity of extracts from Polygonaceae plants toward Fusarium species.* VI Conf. of the Polish Phytopathol. Society, Skierniewice, „Biological Control of Soil-Borne and Post-Harvest Pathogens”, 149÷153, 1995
10. **Sas-Piotrowska B., Piotrowski W.:** *Możliwość wykorzystania w ochronie roślin grochu (Pisum sativum L.) aktywności biologicznej preparatów naturalnie i sztucznie syntetyzowanych.* Progress in Plant Protection, Vol. 36, No. 1, 236÷243, 1996
11. **Sas-Piotrowska B., Piotrowski W.:** *Ocena fungicydalnego działania wyciągów roślinnych na patogeny buraka.* Biuletyn IHAR 202, 253÷258, 1997
12. **Sas-Piotrowska B., Piotrowski W., Misiak M.:** *The growth and development of potato pathogens on the media with extracts from Polygonaceae plants. 1. Pathogens causing dry leaf-spot disease.* Phytopathologia Polonica 11, 103÷109, 1996
13. **Schmidtke F.:** *Domowe sposoby ochrony roślin.* Multico W-wa, 65, 1995
14. **Żurawicz E.:** *Truskawki mogą być produkowane metodą integrowaną.* Owoce, Warzywa, Kwiaty, 14, 3÷4, 1994

## **Plant Extracts in Protection of Strawberry (*Fragaria vesca* L.) against *Botrytis cinerea* Pers. (Berg.)**

### **Abstract**

The objective of the study was to determine the usefulness of water, acetone and alcohol extracts prepared from 13 plant species for protection of a strawberry plantation (*Fragaria vesca* L.) against *Botrytis cinerea* Pers. (Berg.) causing grey mould. The in vitro and in vivo activities of the extracts was compared with that of fungicides recommended for strawberry cultivation.

It was shown that in vitro activity of the *Polygonum persicaria*, *P. aviculare* and *P. bistorta* extracts was comparable with Euparen 50 WP activity. The in vivo effectiveness of the extracts was lower than that of Sadoplone, Sumilex and Euparen used alternatively.

# Morfogeneza struktur glebowych w świetle fizyki procesów termodynamicznych i autofalowych

*Władysław Chizniak*  
*Politechnika Białostocka*

*Recenzent: Zdzisław Harabin*  
*Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN Zabrze*

## 1. Wstęp

Gleba jako twór przyrody ciekawie ilustruje fenomenalne przejście fazowe: od lito-, hydro-, atmosfery - do biosfery i dlatego może być trafnie opisana również przez fizykę systemów otwartych, nie równoważonych. Od lat 50-tych nauka udowodniła możliwość takich ocen różnych procesów i zjawisk przyrodniczych znanych jako: efekt Bernara, pierścienie Lieseganga, reakcja Bielousowa - Żabotyńskiego (B-Ż), promieniowanie laserowe, fibrylacja serca, morfogeneza. Wszystko to można oceniać z jednakowych podejść fizycznych. Gleby również potrzebują rozwiązywania fizycznego własnych problemów morfogenetycznych. Jednak sukcesy idące w tym kierunku są jeszcze bardzo skromne. Prawdopodobnie jest to związane z brakiem konkretnych i przekonujących przykładów w tej dziedzinie z zakresu fizyki procesów autofalowych oraz z brakiem prób opisanego językiem fizyki głównych zjawisk strukturotwórczych glebowych takich jak: formowanie układów ziarnistych, ułożenie poziomów genetycznych gleb wg charakterystycznych pasów, czy innych. Tymczasem elementarne rozmyślenia z współuczestnictwem termodynamiki pozwalają zrozumieć dlaczego struktura gleby wzbogacająca się w substancję organiczną powinna być ziarnista, a jej profil porowaty. Można także przez fizykę znaleźć odpowiedzi na problemy ułożenia gleb w areale, kontury o różnej konfiguracji. W związku z tym c e l e m pracy jest:

- a) udowodnić możliwość opisu procesów tworzenia struktur ziarnistych, kulistych i innych glebowych przez prawa termodynamiki,
- b) reprezentować, ocenić przyrodniczo i objaśnić przykłady ułożenia gruntów, torfów, gleb w struktury pierścieniowe i spiralne poprzez prawo synergetyczne,

- c) zwrócić uwagę na niezbędność dalszych badań procesów geoenergetycznych w stosunku do gleboznawstwa.

## 2. Metoda opisu procesów strukturotwórczych za pomocą entropii

Dla rozwiązywania pierwszego zadania skorzystam z wyliczenia entropii - integralnej funkcji termodynamicznej, pozwalającej określić stan systemu w wyniku przemian energetycznych. Najlepsza metoda wyliczenia wartości entropii dla komórek żywych podana została przez biofizyka M. Volkensztejn [Volkensztejn, 1986]. W tej metodzie zamiast słowa „komórka” postawimy słowo „cząstka glebowa” i wykorzystamy niektóre fragmenty objaśnień wraz z własnym dopełnieniem. Przed rozpoczęciem obliczeń entropii omówimy ogólne jej pojęcia i możliwość wykorzystania w procesach strukturotwórczych.

Dla różnej materialnej substancji mogą być odnalezione konkretne wartości składu, właściwości, stanu. Przy tym stan strukturalny sytemu najbardziej zrozumiale opisuje się przez charakterystyki geometryczne (ziarnisty, kulisty, pryzmatyczny, owalny, spiralny) i fizyczne (płynny, twardy, porowaty, amorficzny, krystaliczny itp.) niż przez chemiczne albo mechaniczne. Na wszystkich etatach rozpoznania stanów strukturalnych systemu oraz ich przekształceń mogą być przyłączone ekwiwalenty maso-energetyczne jako powszechne. Dlatego że przejście od jednego stanu systemu do drugiego połączone jest ze zmianami temperatury, przekształceniem ciepła i energii. Energia, to jest integral ruch równań mechaniki (Helmholtz), a ciepło – to jest ruchoma siła w zmienionym rodzaju (Karno).

Jednak pojecie ciepło (Q) albo pracy (W) nie może charakteryzować stan systemu: to jest tylko forma przekazania energii od jednego ciała do drugiego. Nie można także mówić o ilości energii albo pracy w ciałach. Przecież przejście ciała ze stanu 1 do 2 jest możliwe tylko przez łańcuch kolejnych przemian energii – wewnętrznej (E), wolnej (H), przez zmiany potencjału termodynamicznego (G), przez możliwe przejścia fazowe z wyrównywaniem entalpii itd. W całym ten proces może zostać opisany przez funkcję integralną.

Jednak integrowanie dyferencjału energii (dQ) także nie jest możliwe, ponieważ on nie jest pełny. Także nie jest dokładne określony integral:  $\int_2^1 dQ$ , który zależy od ciągu integrowania (2→1). Tylko poza podzielenia energii do temperatury (dQ/T) ten dyferencjał zamienia się na pełny i wtedy integrowanie jest możliwe – od stanu: S(V<sub>1</sub>, T<sub>1</sub>) do stanu: S(V<sub>2</sub>, T<sub>2</sub>), gdy: S – entropia.

W dalszym integrowaniu funkcji dQ/T mamy:  $\Delta S = S(V_2, T_2) - S(V_1, T_1) = \int_2^1 dQ/T$ ; Wartość 1/T - to mnożnik integrowany temperaturowy, a integralna funkcja dQ/T bardzo dobrze charakteryzuje zmiany energetyczne w systemach, ich stan - tj. ich entropię (S). Jednostki przy obliczeniach: Erg/K, albo Dj/K.

Wyliczymy ilość entropii (S) ciała przy zmianach temperatury. Jeżeli:

$$dS = dQ/T = dF/T + pdV/T = C_v dT/T + R dV/V;$$

to po integrowaniu:  $S = R \ln V + C_v \ln T + a$ ; przy:  $a$  - *const* dokładności określania entropii,  $C_v$  - pojemność cieplna. Przy zmianach:  $V_1 T_1 \rightarrow V_2 T_2$  entropia zmienia się:

$$\Delta S = R \ln(V_2/V_1) + C_v \ln(T_2/T_1);$$

Ta suma logarytmiczna jest dodatnia, a entropia przy podwyższeniu temperatury  $T_1$  do  $T_2$  wzrasta:  $\Delta S > 0$ .

Nie trudno pokazać, że entropia także wzrasta wraz z wymieszaniem substancji materialnych, w systemie izolowanym (bardzo rzadki system), która nie wymienia się z otoczeniem ani przez energię ani przez substancję, w systemie zamkniętym, który ulegają wymianie przez energię ale nie przez substancje. Entropia także wzrasta w systemach otwartych, którymi są systemy przyrodnicze. Maksymalna ilość entropii odpowiada równowadze energetycznej systemu, co oznacza jej śmierć. To jest wniosek ogólnie fizyczny i przyrodniczy: wszystko, co teraz rusza się - w przyszłości wstrzyma się, struktury działające zostaną zniszczone, struktury amorficzne – staną się twardymi bez żadnych wskaźników życiowych. Przyszłość naszej Ziemi wg entropii nie jest obiecująca.

Jednak w systemach otwartych są obecne siły antyentropijne i procesy podtrzymujące strukturalność. Na przykładzie gleby omówimy powstawanie struktur ziarnistych w glebie za pomocą tego samego języka termodynamicznego. Przed rozpoczęciem obliczeń entropii w strukturach glebowych omówimy niektóre warunki wstępne:

- w glebie zachodzą procesy chemiczne, fizyczne i biologiczne oraz tworzy się entropia o określonej szybkości ( $\Delta_i S$ , znak dodatni),
- gleby nie posiadają błon adiabatycznych, natomiast są systemami otwartymi; entropia gleb stale się zmienia ( $\Delta_e S$ , znak dodatni i ujemny) i jej maksimum przypada na stan równowagi,
- najlepszą jednostką strukturalną gleby jest ziarno o kształcie kuli,
- ziarna glebowe są zlepione w bryły jako agregaty mineralno – organiczne; w trakcie procesów glebotwórczych mogą one przyjmować różne ilości energii biologicznej, tj. mogą rosnąć, dzielić się, zmieniać się,
- bryła rozpada się na 2 grupy agregatów: ziarnistych i pryzmatycznych.

Wymiary kuli - agregatu:  $A$  – objętość,  $B$  – powierzchnia,  $R$  – promień. Bilans entropii wyraża się wzorem:  $\Delta S = \Delta_i S + \Delta_e S$ , gdzie:  $\Delta_i$  – zmiana entropii wewnętrznej agregatu (znak jest zawsze dodatni);  $\Delta_e$  - zmiana entropii zewnętrznej (znak może być dodatni lub ujemny). Produkcja entropii wewnątrz



kuli - agregatu ( $\Delta_i S$ ) jest wprost proporcjonalna do jej objętości -  $4/3\pi R^3$ , wycofywanie się entropii z agregatu ( $\Delta_e S$ ) jest proporcjonalne do jej powierzchni -  $4\pi R^2$ . Wtedy:  $\Delta S = A \cdot 4/3\pi R^3 - B \cdot 4\pi R^2$ . W trakcie wpływu procesów przyrodniczych energia organiczna w agregacie zwiększa się, co powoduje zmiany w rozmiarach promieni (R).

Przy:  $R = 3B/A$  ustala się w agregacie glebowym stan stacjonarny:  $\Delta S = 0$  (najmniejsza zdolność strukturotwórcza).

Przy:  $R < 3B/A$ ,  $\Delta S < 0$  bilans wytworzenia i wycofania entropii jest ujemny i agregat ma zdolność do dalszych zmian strukturalnych.

Przy  $R > 3B/A$ ,  $\Delta S > 0$  w agregacie kumuluje się substancja z nadmiarem entropii. W tej sytuacji małe fluktuacje w jego komórkach strukturalnych rosną do poziomów makroskopowych i następuje przejście fazowe - podzielenie całego agregatu na 2 części, co wiąże się z wytworzeniem nowej przestrzeni wewnątrz – agregatowej do wymiany skumulowanej energii.

Przy tej samej objętości (A) dwóch nowych półkul ich sumaryczna powierzchnia wzrasta. Promieni nowych agregatów równają się:  $r_1 = R / \sqrt[3]{2}$ , dlatego że:  $R^3 = 2r_1^3$ , mamy:  $\Delta S = A \cdot 8/3\pi r_1^3 - 2B \cdot 4\pi r_1^2$  i przy  $R = 3B/A$  ( $r_1 = 3B/A \cdot \sqrt[3]{2}$ ) i otrzymamy:  $\Delta S = 36\pi \cdot B^3/A^2 \cdot (1 - \sqrt[3]{2}) < 0$ , tj. stosunek ilości entropii oddanej otoczeniu do wytworzonej entropii ( $|\Delta_e S| / \Delta_i S = \sqrt[3]{2}$ ) jest wyższy 1,26 razy co świadczy o aktywnym rozwoju dalszych procesów strukturotwórczych.

W przypadku nieobecności nowych źródeł energii dalsze wycofanie się entropii z agregatu powoduje powstawanie coraz mniejszych ziaren glebowych aż do pyłu i piasku nie posiadających żadnych właściwości produkcyjnych. Przy obecności źródeł energii – zamiast bryły powstaje skupienie ziaren, mających najlepsze właściwości wodno - fizyczne i produkcyjne. Wtedy gleba ma najlepszą porowatość: 55-60% i wartość gęstości objętościowej zawiera się w przedziale: 1,00-1,20 g/cm<sup>3</sup>. Tym procesom ujemnym przeciwdziała substancja organiczna gleby oraz nawozy organiczne i ich energia, produkująca nowe fluktuacji już w agregatach wtórnych, wpływająca korzystnie na ich nowy podział do powstawania struktury ziarnistej.

Liczba „1,26” także świadczy o tym, że procesy ogólne strukturotwórcze glebowe są bardzo aktywne w ( $365/1,26 = 290$  dni) ciągu 8-9 miesięcy okresu wegetacyjnego. Podobny przebieg agregacji gleby nie jest krystalizacją, która jest procesem równoważonym. Przypomina on proces reduplikacji komórki żywej albo proces podwojenia makromolekuł DNA i jako proces nierównoważony może być zakwalifikowany jako autokatalityczny.

W agregatach poziomu B (iluwalnego) wyliczenie entropii opiera się na innych wymiarach objętości (A), powierzchni (B), promienia (R) agregatów podstawowych i wtórnych oraz na ich innym kształcie geometrycznym (przy-

zma). Ten poziom jest mniej zasobny w próchnicę niż poziom A. Ilość substancji organicznej w agregatach - pryzmach jest mniejsza. Z tego powodu miejsca dzielenia się agregatów i powstawania por są rzadkie, a agregacja jest grubsza. Warunki tworzenia i wycofania się entropii:

( $|\Delta_e S| / |\Delta_i S| \geq 0$ ) w przypadku agregatów - pryzm będą odpowiadali gorszemu stanowi strukturalnemu gleb. Jeszcze gorzej wskaźniki strukturalności poziomów głębokich C-D gleb, które najczęściej przedstawione przez gliny oraz piaski o różnym stopniu krystalizacji i gliniastości.

Np., masa gliny z warstwami piasków w stanie uwilgotnienia umiarkowanego rozpada się na duże bryły i agregaty w granicach między warstwami piasku. W podobny ale mniej grubszy sposób wyróżnia się agregacja masy piasków, mających warstwy pseudofibrów żelazowych. Powstawanie granic agregacji w pseudofibrach wiąże się z przejściem  $Fe^{2+}$  do  $Fe^{3+}$  w warunkach redukcyjnych i różnymi liczbami koordynacyjnymi (odpowiednio: 0,80 i 0,67 - lit.: Vozbucka, 1968).

Drugi rodzaj strukturyzacji glin związany jest z obecnością w kaolinitu polimeru glinowego typu dimer  $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$ , tworzący w wyniku połączenia się dwóch jonów  $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$  (Chemia rolna, 1996). W tych związkach polimerowych znajduje się do 5-8 grup hydrofilowych  $OH^-$  i  $H_2O$ , który mają wpływ na zdolność plastycznego odkształcenia glin z prawdopodobnym wg entropii kształtem łańcuchu jako spirala. W stanie bez wodnym na podstawie dehydratacji Al- polimerów żadna struktura glin nie jest wyraźna.

Trzecia możliwość powstawania struktur w glinach wiązana jest z obecnością resztek miki, mających zdolność tworzenia struktur płaskich cienkich, co jest widoczne na próbach wysuszonych. Wszystkie struktury skały macierzystej gleb są mało wyraziste.

Generalnie różnica strukturalna w poziomach - ABC gleby pasuje do różnej zawatości próchnicy, która jest jednym z głównych czynników morfogenezy profilowej. Drugi przykład morfogenezy – ułożenie poziomów A-B gleb wg charakterystycznych pasów, arealów w przestrzeni geograficznej, a kolejny – trwałość agregatów strukturalnych.

Wyliczeniem wartości entropii można wyjaśnić ogólne procesy strukturyzacji gleb ale bez odpowiedzi na pytanie „w jaki sposób”. Przecież zostały nie spełnione inne warunki energetyczne: usuwanie się entropii z systemu glebowego, nie określony jest wkład energii wolnej i siły ruchomej, nie oznaczone są morfogeny, krytyczny przedział zawartości substancji organicznej dla strukturyzacji i inne czynniki.

Wg tychże reguł termodynamicznych ruchomą siłę procesu tworzenia entropii określa się z rejestracji różnicy temperatur. Przypomnijmy, że różnica temperatur razem z napięciem powierzchniowym była wyróżniona w systemach kolo-

dalnych Bernara. Przecież, tylko różnice tworzą efekty, które w swojej kolejności stają się różnicami dla tworzenia innych efektów. Tak samo w glebie: najlepszy jej stan strukturalny ustanawia się przy różnicy temperatur powietrza (15-20°) i gleby (7-10°) w przedziale: +5... +13°C. Wtedy rozpoczynają swoje funkcjonowanie procesy mikrobiologiczne, reakcje biochemiczne i procesy strukturotwórcze z wytworzeniem różnych ziaren, pryzm, gruzełek, płytek, słupków, skorupiek, orzeszków glebowych. Przy braku różnic temperatur powietrza i gleby wyróżnienie jakiegokolwiek struktury jest problematycznym. Zimą warstwa powierzchniowa gleb z największą zawartością próchnicy przedstawia sobą bryłę bez strukturalną. To znaczy, że źródłem energetycznym do podtrzymywania wszystkich procesów strukturyzacji jest z reguły energia słoneczna.

Morfogenami (wg A. Turinga – *angielski informatyk*), jako elementami odpowiedzialnymi za procesy agregacji w glebach są swoiste substancje próchnicowe (kwasy huminowe, fulwowe, huminy) oraz woski i smoły. Kiedyś na podstawie tych „klejów” oraz metody strukturyzacji i granulowania gleb w Moskiewskim Uniwersytecie była opracowana specjalna maszyna do wytwarzania agregatów ziarnistych i gruzełkowatych glebowych o bardzo dobrym efekcie agronomicznym [Zonn S., Travleev A., 1989].

Niezbędna zawartość substancji organicznej do rozpoczęcia tworzenia się agregatów glebowych – ziarnistych albo gruzełkowatych wynosi 3%. Wiadomo, że w glebach nie przekształconych antropogenicznie zawartość próchnicy może wynosić od 1 do 10% (do 30% - w glebach pobagiennych). Przy włączeniu tych gleb do użytków ornych zawartość próchnicy zmniejsza się ze stabilizacją na poziomie 3%. W glebach o zawartości próchnicy poniżej niż 3% trudno odnaleźć struktury ziarniste, wyżej niż 3% - więcej prawdopodobieństwa ich formowania.

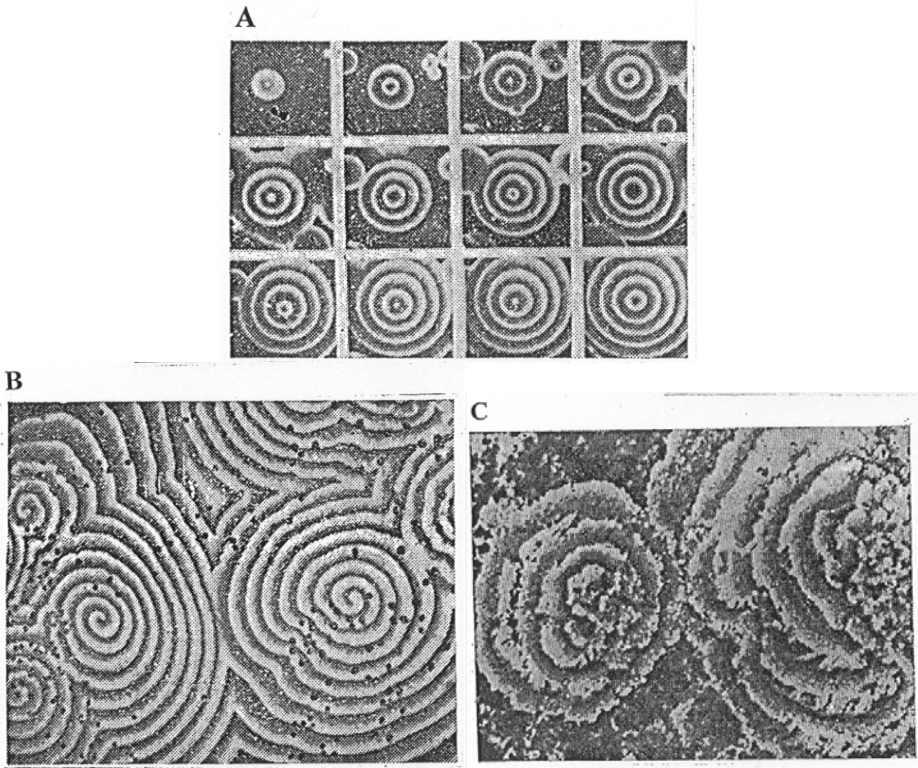
Rośliny siedlisk naturalnych mogą zabezpieczyć dodatni bilans próchnicy i formowanie układów ziarnistych albo gruzełkowatych gleb. Na użytkach ornych otrzymanie tego bilansu jest problemem, którego rozwiązywanie zależy od wkładu dodatkowej energii (np., nawozy organiczne).

Jeżeli wg zawartości próchnicy można przewidywać powstawanie w profilu gleby agregatów strukturalnych o określonym kształcie, to na tej podstawie nie jest możliwe prognozowanie form ich rozmieszczenia w przestrzeni przyrodniczej: dyskretnie, nie przerwane, pasami, plamami itp. Na ten przestrzenny charakter morfogenezy gleb ma wpływ nie tylko ich nierównowaga energetyczna wewnętrzna, tj. różne zaopatrzenie gleb w substancję organiczną, różne właściwości mineralne czy wodne gleb, ale także działalność różnych ziemskich pól energetycznych. Ten stan strukturalności gleb dodatkowo może być wyjaśnionym przez geofizyką, geotektoniką oraz przez fizyką systemów otwartych nie równoważonych.

### **3. Przykłady morfogenezy strukturalnej gleb – gruntów pod wpływem procesów autofalowych**

Sumaryczna geoenergia ziemi składa się z energii tektonicznej, magnetycznej, promieniowania, energii efuzji gazowych ziemi i innych źródeł. Istotnym jest to, że pod stałym wpływem tych pól i ich różnej aktywności energetycznej w skorupie ziemskiej (i pokrywie glebowej) może powstać różna wyrazistość procesów strukturyzacji substancji geologicznej, gruntowej, glebowej. Te źródła geoenergetyczne także tworzą entropię, usuwaniem której podtrzymuje się ruch wszystkich procesów przyrodniczych na kule ziemskiej. Sposoby usuwania „geoentropii” mogą wyglądać albo jako intensywny lokalny wybuch energii albo jako jej słabe i stałe „wydychanie” na szerokim obszarze. Wpływem fizyki tej aktywności mogą zostać objaśnione lokalizacja opadów atmosferycznych albo ich intensywność, lokalizacja różnych klęsk klimatycznych - miejsc powodzi, suszy, ekstremalnych temperatur. Kanały wyjścia tej energii tworzą linie rozłamów tektonicznych oraz rysunek tzw. struktur pierścieniowych o kształcie koła, owalów, spirale. Geografia i przyroda aktywności tych struktur kontrowersyjna i do końca nie jest poznana. Wiadomo, że struktury spiralne są rzadkie, nawet unikalne. Odnalezienie przykładów podobnych struktur w sieci rzecznej, glebach, reliefie, układach geologicznych związane jest z otrzymaniem dużej ilości informacji przyrodniczej. Zostało ustalonym, że obecna struktura ziemska składa się ze zbiorów podobnych struktur tektonicznych liniowych oraz pierścieniowych o różnych wymiarach i modyfikacjach.

W latach 60-ch uwagę gleboznawców i geologów zwróciły doświadczenia Żabotyńskiego i Zaikina z reakcjami periodycznymi (jak w przypadku reakcji B- $\dot{Z}$ ) w cienkich rurkach i cienkich warstwach roztworów przy braku konwekcji (reakcja  $\dot{Z}$ -Z). Była także obserwowana periodyczna zmiana koloru roztworów, ale z bardzo interesującymi zjawiskami falowymi. Na zdjęciu (Rys. 1-A) został przedstawiony proces powstawania i rozwoju podobnych fal koncentrycznych. Przy tym, w doświadczeniu z cienkimi rurkami (systemami jednowymiarowymi) najpierw obserwowano centrum zmiany barwy, potem od tego centrum rozeszła się fala pierścieniowa ze zmienioną barwą. W doświadczeniu z cienkimi warstwami roztworów (systemami dwuwymiarowymi) wokół wlotu rurek tworzyły się charakterystyczne fale spiralne (rewerberacyjne). Podobne fale spiralne mogą także powstać przy przecięciu się fal koncentrycznych z powodu przeszkody (sąsiednia fala koncentryczna, twardy przedmiot i inne).



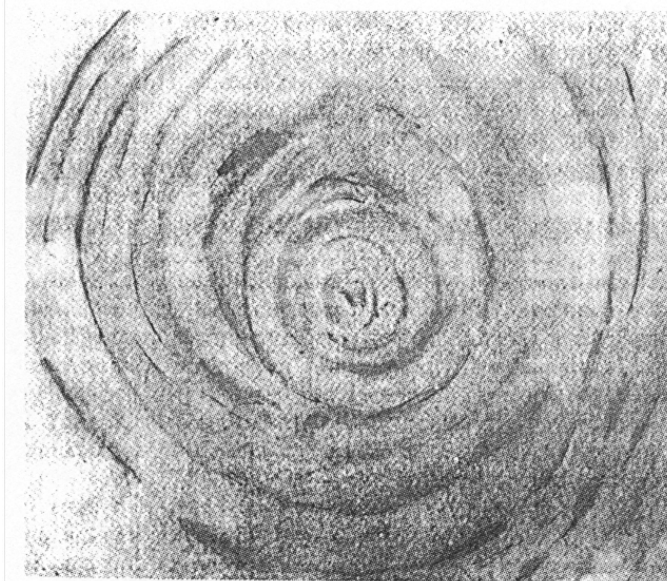
**Rys. 1.** Przykłady powstawania struktur pierścieniowych (A) i spiralnych w reakcjach chemicznych oraz procesach biologicznych (C, - porostnica *Parmelia centrifuga*, - wg Volkensztejna, 1986)

**Fig. 2.** Examples of ring (A) and spiral structures generation during chemical and biological processes (C - liverwort *Parmelia centrifuga*, according to Volkensztejn, 1986)

Na Rys. 1-B został przedstawiony rodzaj rewerberatora chemicznego, a na Rys. 1-C, rewerberatora biologicznego (grzyb *Parmelia centrifuga*). Podobieństwo tych zdjęć świadczy o tym, że procesy falowe w systemach chemicznych i biologicznych mają jednakowe podstawy fizyczne. Należy zwrócić uwagę na większą grubość końcowych przyrostów grzyba i fal koncentrycznych chemicznych w porównaniu z początkującymi.

Istotę energetyczną tych procesów falowych wyjaśnili geolodzy, którzy od dawna badają problemy poszukiwania surowców naturalnych oraz zjawiska rozłamowo-tektoniczne z wiązaniem ze strukturami pierścieniowymi. Na rys. 2 został przedstawiony rodzaj struktur spiralnej w warstwach osadowych powierzchniowych Centralnego Kazachstanu, który świadczy o tym, że w pokła-

dach geologicznych są obecne także widoczne ślady zjawisk falowych. Geolodzy twierdzą, że fale pierścieniowe są starsze niż spiralne, odzwierciedlają większą kumulację energii przyrodniczej, ale tylko na kręgach końcowych. Fala spiralna jest młodsza, ma większe zasoby energii na wszystkich swoich zwojach [Stepanov I., 1983]. Z ocen doświadczalnych (Rys. 1-ABC) wynika, że końcowy przyrosty grzyba kumulują więcej związków biochemicznych o skomplikowanym składzie (więcej MC), co może być spowodowane zmieniającym się polem bioenergetycznym.



**Rys. 2.** Struktura spiralna wyróżniana w skałach osadowych (Fragment zdjęcia z samolotu. Skala 1:60000. Centralny Kazachstan, wg Stepanowa, 1983)

**Fig. 2.** Spiral structure distinguished in sedimentary rocks (Part of plane photo. Scale 1:60000. Middle Kazakhstan, according to Stepanow, 1983)

Przegląd literatury geologicznej [Tektonika, 1994] świadczy, że struktury pierścieniowe nie są rzadkie. Tworzą one linię brzegową kontynentów, np., brzegowa linia morska Polski utworzyła się pod wpływem 11 struktur pierścieniowych, Litwy - 10, Włoch - 21. Najwyraźniejsze kształty struktur pierścieniowych na powierzchni i profilu ziemi można zaobserwować w rejonach wysokiej aktywności tektonicznej (Rumunia, Mołdawia, Macedonia). Tutaj w strefach podobnych struktur powstają, jako indykatory aktywności procesów geoenergetycznych charakterystyczne wskaźniki zasolenia i zakwaszenia gleb, wyraziste kształty ich arealów, rzadkie gleby – rarytety typu *Vertisol*, przejawy osuwiskowe, wąwozowe i erozyjne (głębsze szczeliny). W rejonach tektoniczne

spokojnych (Polska) ich działalność i aktywność wyraża się w współdziałaniu ze zjawiskami klimatycznymi, w regulacji częstości powstawania mokradeł, w funkcjonowaniu źródeł wód pitnych, mineralnych i termalnych. Wyliczone promienia struktur pierścieniowych: 3400 – 2100 – 1300 km, najczęściej: 800 – 500 – 300 – 200 – 100 km i wg obliczeń statystycznych one układają się w rząd tzw. liczb Fibonacciego ze stałą  $k = 1,618$  (wg Stepanova, 1983). Wg naszych obliczeń:  $k \approx 1,00-1,71$  ( $n = 17$ ).

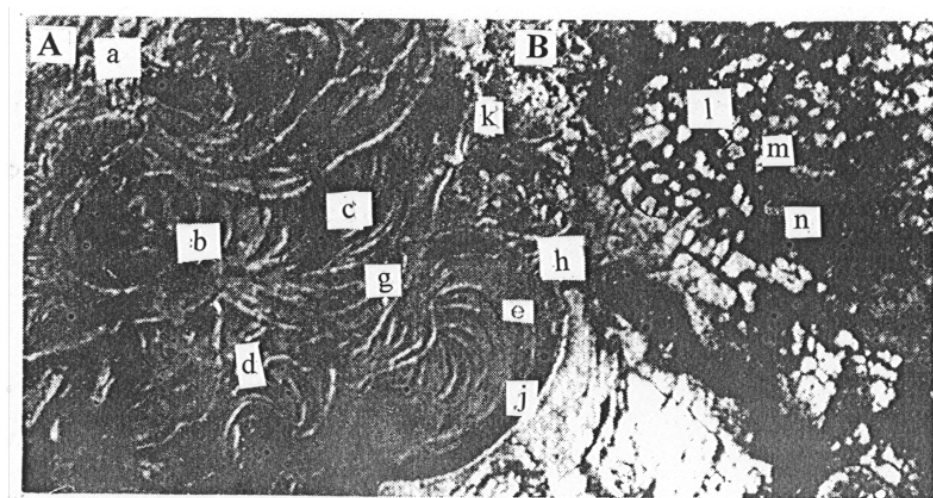
Nateżenie pól ziemskich energetycznych może ujawnić się nie tylko na powierzchni, ale także w profilu pokładów geologicznych. W latach 1976-1978 geolog W. Bruchanov przy badaniach polnych w basenie węglowym w Jakucku (Rosja) na niewielkiej głębokości od powierzchni (7-10 m) oznaczył uwarstwienia węgla o silnym przeobrażeniu (drobna regularna agregacja). Pokłady te wg zdjęć satelitarnych zajmowały strefy kontaktowe struktur pierścieniowych i spiralnych [Stepanov I., 1983]. Prawdopodobnie tylko silne impulsy energii geotektonicznej mogły spowodować podobne transformacje węgla.

Układy pierścieniowe i spiralne były odnalezione także w środowisku hydrobiotycznym (Stewart, 2001). Mechanizm spiralnego wzrostu kryształów bardzo dokładnie został przebadany w doświadczeniach Franka (wg Geguzyna, 1987). Kształt spiralny można obserwować w rysunku sieci wód powierzchniowych. Np., na terenie naszego kraju, na Mazurach, w spirale rewerberacji układają się jeziora: Bielskie – Pamer – Dobrzyń – Mieszówka – Orzysz; jeziora w Suwalskim PN; jeziora między Wigierskim PN a granicą z Litwą; jeziora między Druskienniki - Sejny na Litwie [Mapa Krajoznawcza, skala 1:300000, 1997]. W charakterystycznych spiralach widoczna jest sieć rzeczna na Mazowszu (Ostrów Mazowiecki – Zambrów – Wysokie Mazowieckie) oraz w Małopolsce (Jasło- Rzeszów – Jarosław – Mosticka – Chyrów).

Prezentacja efektów autofalowych z zakresu chemii, biologii, geologii, pozwala wyszukiwać analogie w gleboznawstwie. Np. cienkie kapilary w reakcjach Ż-Z są analogami porów glebowych, a cienkie warstwy roztworów - to analogia poziomów genetycznych glebowych. Jeżeli siła procesów falowych może być odzwierciedlona w profilu i powierzchni geologicznej, to oczywiście te same procesy mogą przejawiać się w profilu i powierzchni gleb.

Przykładów rewerberacji w pokrywie powierzchniowej gleb mniej niż w geologii z powodu trudności zdobycia źródeł kartograficznych. Na zdjęciu lotniczym (Rys. 3) przedstawiony został teren doliny rzecznej z glebami - mady i glebami torfowymi strefy Europy Północnej. Na tym rysunku wyraźnie widoczne są ślady struktur spiranych w pokrywie torfowej. Podobna siła strukturyzacji fal spiralnych na Wyspach Brytyjskich w miejscowości Saffron Walden hrabstwa Essex została wyróżniona w największym labiryncie torfowym świata, na podstawie pewnych ocen pochodzący sprzed 800 lat. Na powierzchni

tego torfowiska znajduje się rysunek spiralny (Rys. 6). Droga wewnętrzna ma prawie dwa kilometry długości. Podobne rodzaje torfowisk są we Włoszech i Francji.



**Rys. 3.** Struktury spiralne wyróżnione na powierzchni gleb torfowych (A) i mad rzecznych (B): a, b, c, d, e, g – struktury spiralne na torfowiskach; j – starorzecze; h – dorzecze; k – zbocze 1-iej tarasy; L, m, n – struktury kołowe na glebach – madach. (Fragmenty zdjęcia z samolotu. Skala 1:60000. Rosja PŁn.- Zach., – wg Stepanowa, 1983)

**Fig. 3.** Spiral structures distinguished on the face of peat soils (A) and river alluvial soils (B): a, b, c, d, e, g – spiral structures on peat bogs; j – meander scroll; h – river basin; k – slope of 1st terrace; l, m, n – ring structures on alluvial soils. (Parts of plane photo. Scale 1:60000. NW Russia, according to Stepanow, 1983)

W Polsce torfowiska nie były przebadane pod tym kątem, ale bardzo dokładnie zostały oznaczone na mapach przez Jasnowskiego [1975 - cyt. wg R. Bednarek, Z. Prusinkiewicza, 1997]. Udała się próba wpisania lokalizacji tych torfowisk w 46 struktur pierścieniowych (Rys.4). Ten fakt zasługuje na dalsze badania w związku z osobną właściwością odcinków torfowisk, znajdujących się w punktach kontaktowych pierścieniowych. W podobnych miejscach można znaleźć obiekty o wyjątkowo cennych wartościach przyrodniczych, np.– źródła wód mineralnych (Litwa), pokłady ropy naftowej, gazu i ich pochodnych (Zachodnia Ukraina; Estonia), piękny krajobrazy.

W różne struktury spiralne i pierścieniowe układają się także areale gleb mineralnych i organicznych na takich terenach jak: Ostrołęka - Łomża - Białystok - Suwałki; Biała Podlaska, Częstochowa, Koszalin, Tarnobrzeg - Rze-

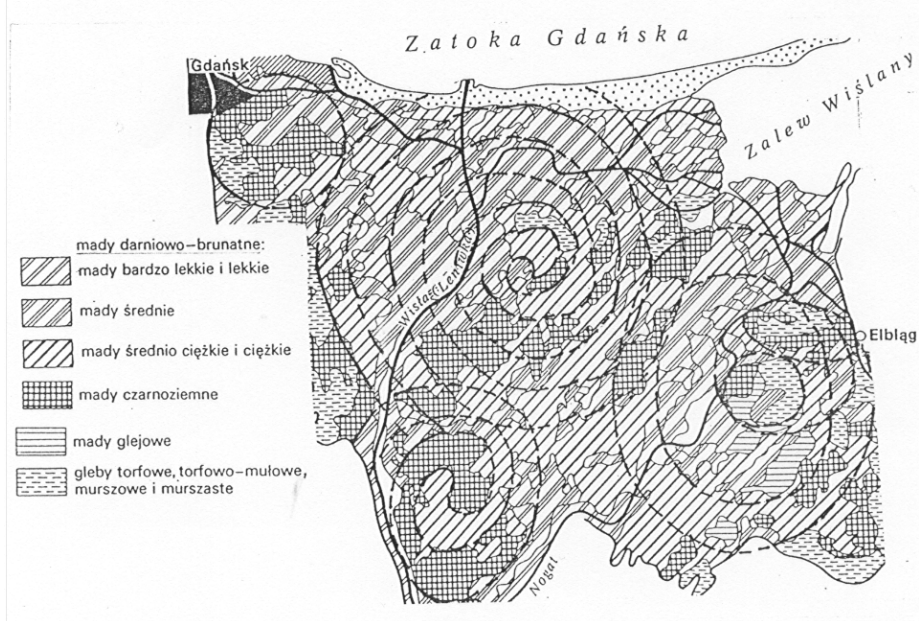


szów [wg Mapy glebowej o skali 1:2000000, 1995]. Na Rys. 5 została przedstawiona mapa gleb Żuław Wiślanych [autorze: R. Bednarek i Z. Prusinkiewicz, 1997]. Analiza ułożeń arealów glebowych na tym terenie wg struktur pierścieniowych i spiralnych wskazuje na obecność w rejonie dolnej Wisły centrów przewidywanej aktywności geoenergetycznej, choć nie wiadomy jej geofizyczne cechy. Ta udana próba kartograficzna zgadza się z oceną jakości gleb Żuław Wiślanych wypowiedzaną przez rolników i naukowców. Przypomnijmy, że nie wszystkie gleby – mady dolin rzecznych ulegają ułożeniu w podobne charakterystyczne struktury oraz nie wszystkie gleby - mady są wydajne nawet poza melioracji. Wyjątkowo, gleby - mady Żuław Wiślanych zawsze były i są obecnie spichlerzem kraju [H.Uggla, 1979]. Stanowią one naturalne bogactwo jako najlepsze gleby orne i użytki zielone Polski, dające także obecne najwyższe plony z ha.



**Rys. 4.** Mapa rozmieszczenia większych torfowisk niskich (o powierzchni ponad 200 ha) na terenie Polski (wg Jasnowskiego, 1975) z ich ułożeniem w struktury pierścieniowe

**Fig. 4.** Map of bigger peat bogs (above 200 ha) allocation in Poland (according to Jasnowski, 1975) and their arrangement in ring structures



**Rys. 5.** Mapa gleb Żuławy Wiślane (wg Bednarek, Prusinkiewicz, 1997) z przejawami układów arealów glebowych w struktury spiralne

**Fig. 5.** Map of Żuławy Wiślane soils (according to Bednarek, Prusinkiewicz, 1997) with symptoms of soil acreages arrangements in spiral structures



**Rys. 6.** Wzór utworzony na torfowisku w miejscowości Saffron Walden w Wielkiej Brytanii (foto – z prasy, 1999)

**Fig. 6.** Pattern created on the peat bog in Saffron Walden, Great Britain (press photo, 1999)

Jeżeli zwykłą analizą kartograficzną można ustalić układ arealów gleb na podstawie geometrii spirali na jakimś terenie, to znaczy że badany zespół gleb może być albo wyjątkowo urodzajnym albo mieć unikalne wartości przyrodnicze. Analiza ta może być przydatna do określania wartości i oceny przyrodniczej innych różnych obiektów naturalnych - lasów, źródeł wód przyrodniczych, torfowisk, krajobrazów chronionych.

#### **4. Wnioski (przedmiot rozmyślań hipotetycznych):**

Przed nami mapa różnych ułożeń gleb i substancji przyrodniczej w pierścieni i spirale rewerberacji. Bardzo kuszące jest prognozowanie kolejności ich aktywności, a przez nią klęsk klimatycznych, żywiołowych oraz suszy, powodzi, trzęsienia ziemi. Okazuje się, że rozwiązanie problemów prognozy aktywności tych rzeczywistych zjawisk przyrodniczych jest możliwe, jeżeli zwracać uwagę na „zwierciadło krajobrazu”- gleby: osobność ich struktury, formy granic i arealów, właściwości oraz na aktywność funkcjonowania takich tworów przyrodniczych jak mokradła, torfowiska, solonczaki, na szczególność geografie źródeł wód powierzchniowych, podziemnych i ich skład chemiczny.

W gleboznawstwie za mało było prób wiązania procesów glebotwórczych, z termodynamicznymi, geotektonicznymi, synergetycznymi. Okazuje się, że niektóre kroki w tym kierunku mogą być obiecujące. Np., w świetle teorii procesów fizycznych otwartych nie równoważonych i działań pól energetycznych Ziemi bardzo dobrze zapowiada się geneza niektórych rodzajów struktur geograficznych gleb. To znaczy, że przyczyny określonego ułożenia gleb w pokrywie ziemskiej oraz uruchomienia konkretnych procesów glebowych należy powiązać nie tylko ze znanymi w gleboznawstwie czynnikami glebotwórczości - klimatem, reliefem, skalą macierzystą, ale także z czynnikami geologicznymi i procesami geofizycznymi ziemnymi. W stosunku do gleb ujawnienie aktywności tych procesów możliwe jest poprzez np., zwykły monitoring wskaźników kwasowości gleb w poziomach C-D głębokich na podstawie wykrywania obniżenia pH. Tutaj tym czynnikiem aktywności geoenergetycznej może być energia efuzji gazowej ziemi tj. - wydychanie z głębokich warstw geologicznych mieszanek gazowych ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{HCl}$ ), mających ogromną energię fizyko-chemiczną i morfogenetyczną, której jakość i stężenie w warstwach przypowierzchniowych na razie trudno ujawnić. Nie mniej informacji może dostarczyć skład geoenergii ziemnej, w szczególności jej składniki geomagnetyczne i promieniowanie, z którym najczęściej wiąże się anomalie przyrodnicze w biosferze. Prawdopodobne te rodzaje energii mogą mieć istotny wpływ na mikroklimat gleb, na zmiany w pokrywie glebowej i w jej strukturze, na wskaźniki żyznościowe.

Jeżeli geoenergetyka wiąże się z powstawaniem struktur pierścieniowych jako indyktorów powierzchniowych wypłukania tej energii i bardzo ściśle połączona jest z glebotwórczością, to na przeanalizowanie zasługuje cała geografia gleb, metody badań polnych i kartograficznych glebowych oraz opracowywanie wszelkich map tematycznych - pH, kwasowości, próchnicy, uziarnienia i innych. Wpływ geoenergetyki na rozmieszczenie gleb w przestrzeni przyrodniczej może znacznie zmienić rysunek arealów glebowych i treść map. Warto przeanalizować także wpływ zjawiska rewerberacji nie tylko na szeroko pojętą geografii gleb i innych obiektów przyrodniczych ale i na metody poszukiwania bogactw naturalnych.

## Literatura

1. **Bednarek R., Prusinkiewicz Z.:** *Mapa gleb Żuław Wiślanych, Wysoczyzny Kujawskiej Kotliny Toruńskiej.* (W) Bednarek R., Prusinkiewicz Z., 1997. Geografia gleb, Wyd. PWN; Warszawa, 1997
2. *Chemia rolna, Przewodnik do ćwiczeń.* Pod redakcją naukową prof. dr hab. Leszka Kuszelewskiego. Fundacja „Rozwój SGGW”, Warszawa, 1996
3. **Dadlez, R., Jaroszewski. W.:** *Tektonika.* Wyd. PWN, Warszawa, 1994
4. **Dobrzański B., Konecka-Betley K., Kuźnicki, F., Zawadzki S.:** *Mapa gleb Polski,* skala 1:2000000. (W:) Dobrzański B., Zawadzki S., Gleboznawstwo. Wyd. PWRiL; Warszawa, 1995
5. **Geguzyn J. E.:** *Żywy kryształ.* Wyd. 2-e poprawione. Wyd. Nauka, Moskwa, 1987
6. **Jasnowski M.:** *Mapa torfowisk o powierzchni do 200 ha.* (W:) 1975
7. **Bednarek R., Prusinkiewicz Z.:** *Geografia gleb,* Wyd. PWN; Warszawa, 1997r,
8. *Mapa krajobrazowa - Mazury Wschodnie, Podlasie, Mazowsze Wschodnie,* skala 1:300000, Wyd. PPWK im. Eugeniusza Romera, Warszawa- Wrocław, 1997
9. **Stepanov I. N.:** *Struktura komórkowa powierzchni ziemi. Ujawnienie na mapach topograficznych i zdjęć z samolotów form ciał glebowo - geomorfologicznych.* Informator metodyczny. Wyd. IGF AN ZRSR; Moskwa – Puszczyño, 1983
10. **Stewart Ian:** *Spiralne śluzowce.* Świat Nauki, Styczeń, Warszawa, 2001
11. **Ugglä H.:** *Gleboznawstwo rolnicze.* Wyd. PWN, Warszawa, 1979
12. **Volkensztejn M. V.:** *Entropia i informacja.* Ser. PNTP. Wyd. Nauka, Moskwa 1986
13. **Vozbucka A. E.:** *Chemia gleby.* Podręcznik dla studentów uniwersytetów. Wyd. III-e poprawione. Wyższa Szkoła, Moskwa, 1968
14. **Zonn S.V., Trawleev A.P.:** *Aspekty geografo-genetyczne glebotwórczości, ewolucji i ochrony gleb.* Wyd. Naukowa Dumka, Kijów, 1989

## Morphogenesis of Soil Structures in the Light of Physics of Thermodynamic and Synergetic Processes

### Abstract

The article aims to describe the process of soil's structure rise using the thermodynamic language and explain in it how the special soil's structures areas are influencing ring geotectonic structures.

Soil as a nature creation illustrates in an interesting way phenomenal phase transition: from litho-, hydro-, atmosphere - to biosphere and that's why it may be aptly described also by physics of open systems, not balanced.

The aim of this paper is to:

- d) prove possibility of description, using thermodynamics, of creation processes of grain, sphere and other soil structures,
- e) represent, naturally evaluate and explain examples of soils, peat soils arrangement in ring and spiral structures using synergetic law,
- f) draw attention to essentiality of further research on geoenergetic processes with reference to pedology.

In soil science there was to little attempts to connect soil creation processes with thermodynamic, geotectonic and synergetic processes. It turns out, that some steps in this direction may be very promising, e.g. in the light of theory of open not balanced physical processes and effects of Earth's energetic fields origin of some soil's geographic structure is looking very promising. It means, that reasons of specific soils arrangement in the Earth's surface as well as activation of specific soil processes should be connected not only with known in soil science soil creation factors - climate, topographic profile, parent scale, but also with geological factors earth geophysical processes.

If geoenergetics is connected with creation of ring structures as surface indicators of washing out this energy and is tightly connected with soil creation, then, whole soils geography, field and cartographic soil research methods and drawing up any thematic maps – pH, acidity, humus, graining and others should be re-analysed. Influence of geoenergetics on allocations of soils in the natural space may significantly change shape of soils' acreage and contents of maps. It is worth to analyse thoroughly influence of reverberation phenomena not only on widely comprehend soils other natural objects geography but also on methods of natural resources search.

## Adresy kontaktowe członków Komitetu Redakcyjnego Redaktorzy Działów

1. Przewodniczący *prof. dr hab. inż. Tadeusz Piecuch* – Kierownik Katedry Technologii, Wody Ścieków i Odpadów Politechniki Koszalińskiej ul. Śniadeckich 2, 75-453 Koszalin, tel. służbowy 3478500 w. 525 tel. kom. 0603 658 573  
Redaktor działu – technika wodno-mułowa i utylizacja odpadów
2. Z-ca Przewodniczącego *prof. dr hab. inż. Wojciech Piotrowski* – Kierownik Katedry Biologicznych Podstaw Rolnictwa Politechniki Koszalińskiej, ul. Raclawicka 15-17, 75-620 Koszalin, tel. służbowy 3427881 w. 301  
Redaktor działu – rolnictwo ekologiczne
3. Sekretarz Naukowy *dr inż. Waldemar Borjaniec* - Katedra Konstrukcji Betonowych Politechniki Koszalińskiej, ul. Śniadeckich 2, 75-453 Koszalin, tel. służbowy 3478500 w. 583  
Redaktor działu – budownictwo ekologiczne
4. Z-ca Sekretarza Naukowego *dr inż. Lesław Macieik* – Kierownik Miedzyskatedralnego Laboratorium Techniki Budowlanej Politechniki Koszalińskiej, ul. Raclawicka 15-17, 75-620 Koszalin, tel. służbowy 3427881 w. 337, 351  
Redaktor działu – technologia betonów
5. *Prof. dr hab. inż. Anna M. Anielak* – Kierownik Zakładu Technologii Wody i Ścieków Politechniki Koszalińskiej ul. Śniadeckich 2, 75-453 Koszalin, tel. służbowy 3478500 w. 540  
Redaktor działu – technologia wody i ścieków
6. *Dr inż. Zbigniew Cierpisz* – Katedra Sieci i Instalacji Sanitarnych Politechniki Koszalińskiej, ul. Śniadeckich 2, 75-453 Koszalin, tel. służbowy 3478500 w. 587  
Redaktor działu – sieci i instalacje
7. *Prof. dr hab. Włodzimierz Deluga* – Kierownik Katedry Marketingu i Badań Rynkowych Politechniki Koszalińskiej, ul. Kwiatkowskiego 6e, tel. służbowy 3439149  
Redaktor działu – ekonomika ochrony środowiska
8. *Prof. dr hab. inż. Józef Falkowski* – Prorektor ds. Rozwoju i Organizacji Politechniki Koszalińskiej, ul. Raclawicka 15-17, 75-620 Koszalin, tel. służbowy 3427881 w. 214  
Redaktor działu – ochrona obiektów budowlanych

9. *Prof. dr hab. inż. Zdzisław Harabin* – Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN Zabrze, ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze tel. prywatny Warszawa (022) 8414478  
Redaktor działu – rekultywacja terenów przemysłowych i ochrona przyrody
10. *Prof. dr hab. inż. Janusz Hauryłkiewicz* – Kierownik Katedry Geotechniki Politechniki Koszalińskiej ul. Raławicka 15-17, 75-620 Koszalin, tel. służbowy 3427881 w. 365  
Redaktor działu – geotechnika i geologia
11. *Poseł na Sejm RP, lek. med. Seweryn Jurgielaniec* – członek Sejmowej Komisji Zdrowia Sejmu RP, Biuro Poselskie, ul. 1 Maja 23, 78-200 Białogard, tel. (094) 312687  
Redaktor działu – ochrona zdrowia
12. *Prof. dr hab. inż. Andrzej Mianowski* – Katedra Technologii Chemicznej Węgla i Ropy Naftowej Politechniki Śląskiej, ul. Bolesława Krzywoustego 8, 44-101 Gliwice tel. służbowy (032) 2371818  
Redaktor działu – chemia
13. *Prof. dr hab. inż. Michał Palica* – Instytut Inżynierii Chemicznej i Budowy Aparatury Politechniki Śląskiej, ul. W. Kuczewskiego 7, 44-100 Gliwice, tel. służbowy (032) 2372832  
Redaktor działu – inżynieria i aparatura chemiczna
14. *Prof. dr hab. Janusz Pempkowiak* – Kierownik Zakładu Chemii i Biochemii Morza w Instytucie Oceanologii Polskiej Akademii Nauk, ul. Powstańców Warszawy 55, 81-712 Sopot, tel. służbowy (058) 5517281  
Redaktor działu – chemia morza, jezior i rzek
15. *Prof. dr hab. inż. Aleksander Szkarowski* – Katedra Sieci i Instalacji Sanitarnych Politechniki Koszalińskiej, ul. Śniadeckich 2, 75-453 Koszalin, tel. służbowy 3478500 w. 588  
Redaktor działu – energetyka
16. *Dr inż. Jerzy Waluś* – Z-ca Dyrektora ds. Naukowych OBR BAROWENT, ul. Warszawska 31, 40-010 Katowice, tel. służbowy (032) 588251  
Redaktor działu – ochrona powietrza, neutralizacja i odpylanie gazów
17. *Prof. dr hab. inż. Tadeusz Hryniewicz* – Kierownik Katedry Elektrotechniki i Elektrochemii Politechniki Koszalińskiej, ul. Raławicka 15-17, 75-620 Koszalin, tel. służbowy +48 94 3478244, e-mail: [thdhr@tu.koszalin.pl](mailto:thdhr@tu.koszalin.pl)  
Redaktor działu – współpraca z zagranicą

## Editorial board

1. *Professor Tadeusz Piecuch*, Chairman, Head of the Division of Water, Sewage and Waste Technology, Technical University of Koszalin, Śniadeckich 2, 75-453 Koszalin, Tel. +48 94 3478525, mobile 0603 658 573, e-mail: [piecuch@tu.koszalin.pl](mailto:piecuch@tu.koszalin.pl)  
Editor-in-Chief,  
Water-Slime Technology  
and Waste Utilization
2. *Professor Wojciech Piotrowski*, Vice-Chairman, Head of the Division of Biological Agriculture Fundamentals, Technical University of Koszalin, Raclawicka 15-17, 75-620 Koszalin, Tel. +48 94 3478301  
Associate Editor,  
Ecological Agriculture
3. *Dr Waldemar Borianiec*, Scientific Secretary, Division of Concrete Constructions, Technical University of Koszalin, Śniadeckich 2, 75-453 Koszalin, Tel. +48 94 3478583  
Associate Editor,  
Ecological Constructions
4. *Dr Lesław Macieik*, Scientific Vice-Secretary, Head of Inter-Divisional Laboratory of Construction Technology, Technical University of Koszalin, Raclawicka 15-17, 75-620 Koszalin, Tel. +48 94 3427881 ext. 337, 351  
Associate Editor,  
Concrete Technology
5. *Professor Anna M. Anielak*, Head of the Subject Group of Water and Sewage Technology, Technical University of Koszalin, Śniadeckich 2, 75-453 Koszalin, Tel. +48 94 3478587  
Associate Editor,  
Water and Sewage Technology
6. *Dr Zbigniew Cierpisz*, Division of Networks and Sanitary Installations, Technical University of Koszalin, Śniadeckich 2, 75-453 Koszalin, Tel. +48 94 3478587  
Associate Editor,  
Water-Pipe Networks and Installations
7. *Professor Włodzimierz Deluga*, Head of the Division of Marketing and Market Research, Technical University of Koszalin, Kwiatkowskiego 6E, 75-620 Koszalin, Tel. +48 94 3439149  
Associate Editor,  
Economics of Environment Protection
8. *Professor Józef Falkowski*, Vice-Rector for Development and Organization, Technical University of Koszalin, Raclawicka 15-17, 75-620 Koszalin, Tel. +48 94 3427881 ext. 214  
Associate Editor,  
Construction Protection
9. *Professor Zdzisław Harabin*, Institute of Fundamentals of Environmental Engineering, Polish Academy of Sciences, M. Skłodowskiej-Curie, 41-819 Zabrze, Tel. +48 22 8414478  
Associate Editor,  
Post-Industrial Areas  
Recultivation and Nature  
Protection



10. *Professor Janusz Haurykiewicz*, Head of the Division of Geotechnics, Technical University of Koszalin, Raclawicka 15-17, 75-620 Koszalin, Tel. +48 94 3427881 ext. 365 Associate Editor, Geotechnics and Geology
11. *MD Seweryn Jurgielaniec, MP*, member of the Parliamentary Health Commission, MP Office, 1 Maja 23, 78-200 Białogard, Tel. +48 94 3122687 Associate Editor, Health Protection
12. *Professor Andrzej Mianowski*, Division of Coal and Crude Oil Chemical Technology, Śląski University of Technology, Bolesława Krzywoustego 8, 44-101 Gliwice, Tel. +48 32 2371818 Associate Editor, Minerals Chemistry
13. *Professor Michał Palica*, Institute of Chemical Engineering and Equipment Design, Śląski University of Technology, Bolesława Krzywoustego 8, 44-101 Gliwice, Tel. +48 32 2372832 Associate Editor, Chemical Engineering and Equipment
14. *Professor Janusz Pempkowiak*, Head of the Division of Maritime Chemistry and Biochemistry, Institute of Oceanology of Polish Academy of Sciences, Powstańców Warszawy 55, 81-712 Sopot, Tel. +48 58 5517281 Associate Editor, Sea, Lake nad River Chemistry
15. *Professor Aleksander Szkarowski*, Division of Networks and Sanitary Installations, Technical University of Koszalin, Śniadeckich 2, 75-453 Koszalin, Tel. +48 94 3478588 Associate Editor, Energetics
16. *Dr Jerzy Waluś*, Vice-Director for Research OBR BAROWENT, Warszawska 31, 40-010 Katowice, Tel. +48 32 588251 Associate Editor, Air Protection, Gas Neutralization and De-Dusting
17. *Professor Tadeusz Hryniewicz*, Head of the Division of Surface Electrochemistry and Electrotechnology, Technical University of Koszalin, Raclawicka 15-17, 75-620 Koszalin, Tel./Fax: +48 94 3478244, e-mail: [thdhr@tu.koszalin.pl](mailto:thdhr@tu.koszalin.pl) Associate Editor, Surface Electrochemistry, Foreign Affairs and International Co-operation

## Wykaz Instytucji – Bibliotek, do których jest przekazywane wydawnictwo

Institute for Scientific Information  
Jeffrey Dougherty  
Philadelphia, 3501 Market Street, PA 19104, USA

St. Petersburg State University of Architecture  
and Civil Engineering  
2-nd Krasnoarmeiskaya st., 4  
St. Petersburg, 198005, Russia

Universitaetsbibliothek Hannover und  
Technische Informationsbibliothek (UB/TIB)  
East-European Department/Exchange  
Welfengarten 1 B  
D-30167 Hannover

Biblioteka Narodowa  
02-973 Warszawa, al. Niepodległości 213.

Biblioteka Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk  
41-800 Zabrze, ul. M. Curie Skłodowskiej 34.

Biblioteka Politechniki Białostockiej  
15-251 Białystok, ul. Wiejska 45a.

Biblioteka Politechniki Częstochowskiej  
42-200 Częstochowa, ul. Armii Krajowej 36.

Biblioteka Politechniki Gdańskiej  
80-952 Gdańsk, ul. G. Narutowicza 11/12.

Biblioteka Politechniki Koszalińskiej  
75-620 Koszalin, ul. Raławicka 15/17.

Biblioteka Politechniki Krakowskiej  
30-960 Kraków, ul. Warszawska 24.

Biblioteka Politechniki Lubelskiej  
20-950 Lublin, ul. Bernardyńska 13.

Biblioteka Politechniki Łódzkiej  
90-924 Łódź, ul. ks. I. Skorupki 6/8.

Biblioteka Politechniki Poznańskiej  
60-965 Poznań, pl. M. Skłodowskiej-Curie 5.

Biblioteka Politechniki Szczecińskiej  
70-310 Szczecin, ul. K. Puławskiego 10.

Biblioteka Politechniki Śląskiej  
44-101 Gliwice, ul. Pstrowskiego 2.

Biblioteka Politechniki Śląskiej  
44-101 Katowice, ul. Krasińskiego 8b.

Biblioteka Politechniki Warszawskiej  
00-661 Warszawa, pl. Politechniki 1.

Biblioteka Politechniki Wrocławskiej  
50-370 Wrocław, Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27.



## The list of Institutions – Libraries where this publication is passed on

Institute for Scientific Information  
Jeffrey Dougherty  
Philadelphia, 3501 Market Street, PA 19104, USA

St. Petersburg State University of Architecture  
and Civil Engineering  
2-nd Krasnoarmeiskaya st., 4  
St. Petersburg, 198005, Russia

Universitaetsbibliothek Hannover und  
Technische Informationsbibliothek (UB/TIB)  
East-European Department/Exchange  
Welfengarten 1 B  
D-30167 Hannover

Biblioteka Narodowa  
02-973 Warszawa, al. Niepodległości 213.

Biblioteka Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk  
41-800 Zabrze, ul. M. Curie Skłodowskiej 34.

Biblioteka Politechniki Białostockiej  
15-251 Białystok, ul. Wiejska 45a.

Biblioteka Politechniki Częstochowskiej  
42-200 Częstochowa, ul. Armii Krajowej 36.

Biblioteka Politechniki Gdańskiej  
80-952 Gdańsk, ul. G. Narutowicza 11/12.

Biblioteka Politechniki Koszalińskiej  
75-620 Koszalin, ul. Raławicka 15/17.

Biblioteka Politechniki Krakowskiej  
30-960 Kraków, ul. Warszawska 24.

Biblioteka Politechniki Lubelskiej  
20-950 Lublin, ul. Bernardyńska 13.

Biblioteka Politechniki Łódzkiej  
90-924 Łódź, ul. ks. I. Skorupki 6/8.

Biblioteka Politechniki Poznańskiej  
60-965 Poznań, pl. M. Skłodowskiej-Curie 5.

Biblioteka Politechniki Szczecińskiej  
70-310 Szczecin, ul. K. Puławskiego 10.

Biblioteka Politechniki Śląskiej  
44-101 Gliwice, ul. Pstrowskiego 2.

Biblioteka Politechniki Śląskiej  
44-101 Katowice, ul. Krasińskiego 8b.

Biblioteka Politechniki Warszawskiej  
00-661 Warszawa, pl. Politechniki 1.

Biblioteka Politechniki Wrocławskiej  
50-370 Wrocław, Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27.