



ŚRODKOWOPOMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE
OCHRONY ŚRODOWISKA

Rocznik
Ochrona Środowiska
Tom 5. Rok 2003

Koszalin 2003



ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE
OCHRONY ŚRODOWISKA

Rocznik
Ochrona Środowiska
Tom 5. Rok 2003

Koszalin 2003

Komitet Naukowy – Wydawniczy – Rada Programowa

<i>Anna M. Anielak,</i>	<i>Karl E. Lorber (Austria),</i>	<i>Janusz Pempkowiak,</i>
<i>Sergey Anissimow (Rosja),</i>	<i>Lesław Macieik</i>	<i>Tadeusz Piecuch (Przewodniczący),</i>
<i>Waldemar Borjaniec</i>	<i>(z-ca Sekretarza),</i>	<i>Jacek Piekarski</i>
<i>(Sekretarz Naukowy),</i>	<i>Józef Malej,</i>	<i>(z-ca Sekretarza),</i>
<i>Włodzimierz Deluga,</i>	<i>Andrzej Mianowski,</i>	<i>Wojciech Piotrowski</i>
<i>Zdzisław Harabin,</i>	<i>Hanna Obarska-</i>	<i>(z-ca Przewodniczącego),</i>
<i>(z-ca Przewodniczącego),</i>	<i>Pempkowiak,</i>	<i>Aleksander Szkarowski (Rosja),</i>
<i>Tadeusz Hryniewicz,</i>	<i>Michał Palica,</i>	<i>Mirostaw Szklarczyk,</i>
<i>Seweryn Jurgielaniec,</i>	<i>Tadeusz Pałosz,</i>	<i>Edward Wojtalik.</i>

Recenzenci

Anna M. Anielak Politechnika Koszalińska, Janusz Błaszowski Akademia Rolnicza, Szczecin
Tadeusz Bohdal Politechnika Koszalińska, Włodzimierz Deluga Politechnika Koszalińska,
Zdzisław Harabin PAN Zabrze, Tadeusz Hryniewicz Politechnika Koszalińska,
Andrzej Królikowski Politechnika Białostocka, Józef Malej Politechnika Koszalińska,
Hanna Obarska-Pempkowiak Politechnika Gdańska, Tadeusz Paryjczak Politechnika Łódzka,
Lucjan Pawłowski Politechnika Lubelska, Janusz Pempkowiak PAN Sopot,
Tadeusz Piecuch Politechnika Koszalińska, Franciszek Piontek Akademia Techniczno-
Humanistyczna, Bielsko Biała, Wojciech Piotrowski Politechnika Koszalińska,
Jerzy Siepak Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Poznań, Krystian Wilk Politechnika Śląska, Katowice,
Stanisław Wroński Politechnika Warszawska,

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 3478524, 3478526 lub tel. kom. 609800439, 603658573

Nakład 300 egzemplarzy, ark. wyd. 11, format B-5
Druk: INTRO-DRUK, Koszalin



MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY
OF THE ENVIRONMENT PROTECTION

Annual Set
The Environment Protection
Volume 5. Year 2003

Koszalin 2003

Scientific Committee – Editorial – Programming Board

<i>Anna M., Anielak,</i> <i>Sergey Anisimow (Russia),</i> <i>Waldemar Borjaniec</i> (Scientific Secretary), <i>Włodzimierz Deluga,</i> <i>Zdzisław Harabin,</i> (vice Chairman), <i>Tadeusz Hryniewicz,</i> <i>Seweryn Jurgielaniec,</i>	<i>Karl E. Lorber (Austria)</i> <i>Lesław Macieik</i> (vice Secretary), <i>Józef Malej,</i> <i>Andrzej Mianowski,</i> <i>Hanna Obarska-</i> <i>Pempkowiak,</i> <i>Michał Palica,</i> <i>Tadeusz Pałosz,</i>	<i>Janusz Pempkowiak,</i> <i>Tadeusz Piecuch (Chairman),</i> <i>Jacek Piekarski</i> (vice Secretary), <i>Wojciech Piotrowski</i> (vice Chairman), <i>Aleksander Szkarowski (Russia),</i> <i>Mirostaw Szklarczyk,</i> <i>Edward Wojtalik.</i>
--	---	--

Reviewers

Anna M. Anielak Politechnika Koszalińska, Janusz Błaszowski Akademia Rolnicza, Szczecin
Tadeusz Bohdal Politechnika Koszalińska, Włodzimierz Deluga Politechnika Koszalińska,
Zdzisław Harabin PAN Zabrze, Tadeusz Hryniewicz Politechnika Koszalińska,
Andrzej Królikowski Politechnika Białostocka, Józef Malej Politechnika Koszalińska,
Hanna Obarska-Pempkowiak Politechnika Gdańska, Tadeusz Paryjczak Politechnika Łódzka,
Lucjan Pawłowski Politechnika Lubelska, Janusz Pempkowiak PAN Sopot,
Tadeusz Piecuch Politechnika Koszalińska, Franciszek Piontek Akademia Techniczno-
Humanistyczna, Bielsko Biała, Wojciech Piotrowski Politechnika Koszalińska,
Jerzy Siepak Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Poznań, Krystian Wilk Politechnika Śląska, Katowice,
Stanisław Wroński Politechnika Warszawska,

Editor

Tadeusz Piecuch

Technical Editor

Janusz Dąbrowski

Translations

Tomasz Dąbrowski

Publication of Middle Pomeranian Scientific Society
Of The Environment Protection
Koszalin phone +48 94 3478524, 3478526 or 609800439, 603658573

Edition 300 copies, 11 publishing sheets, format B-5
Printed by: INTRO-DRUK, Koszalin

Spis treści

1.	Karl E. Lorber <i>Gospodarka i utylizacja odpadów pochodzących z przemysłu garbarskiego</i> _____	7
2.	Tadeusz Bohdal <i>Histereza rozwoju i zaniku wrzenia pęcherzykowego</i> _____	29
3.	Reena Shrestha, Peter Krebs, Isolde Roeske <i>Badania nad środowiskowej poprawą rzeki Bagmati w Dolinie Kathmandu, Nepal</i> _____	59
4.	Aleksander Szkarowski <i>Szczegółowe problemy sprawnego i ekologicznego spalania paliwa w przedpaleniskach pieców</i> _____	67
5.	Mitali Sarkar, Mahadeb Das, Samita Manna, Pradip Acharya <i>Usunięcie/Redukcja zanieczyszczeń organicznych ze środowiska wodnego</i> _____	79
6.	Jacek Kocurek, Michał Palica <i>Rozdzielanie zawiesin ciał stałych w cieczach na drodze filtracji z kompresją tworzono osadu II. Wyznaczanie parametrów filtracyjnych zawiesin oraz doświadczalna weryfikacja modelu</i> _____	87
7.	Mitali Sarkar, Aparna Banerjee <i>Przyczyna, skutek i opcje zaradcze dla fluoru w wodzie pitnej</i> _____	123
8.	Piotr Stachowski, Czesław Szafranski, Paweł Kozaczyk <i>Zdolności retencyjne gruntów pogórnich po rekultywacji technicznej</i> _____	131
9.	Witalij N. Skobielew, Denis W. Serdiuk, Lew A. Aszkinazi <i>Udoskonalenie spalania paliw węglowodorowych za pomocą katalizatorów</i> _____	143
10.	Tadeusz Piecuch, Tomasz Dąbrowski, Janusz Dąbrowski, Marcin Lubierski, Barbara Juraszka, Grażyna Kościerzyńska-Siekan, Katarzyna Jantos <i>Analiza pracy spalarni odpadów Szpitala Wojewódzkiego w Koszalinie – spaliny, ścieki, wtórny odpad</i> _____	163
11.	Bronisława Sas-Piotrowska, Wojciech Piotrowski <i>Wpływ wyciągów roślinnych na żywotność i zdrowie korzeni roślin strączkowych zarażonych przez <i>Fusarium oxysporum</i> (Schl.)</i> _____	191
12.	Gorzysław Poleszczuk, Małgorzata Pilecka-Rapacz, Józef Doma-gała <i>Jakie zbiorniki wodne wybierają żaby i ropuchy na miejsce roz-rodu? (Wyniki badań wybranych fizycznych i chemicznych wskaźni-ków jakości wód zbiorników wodnych na terenie Szczecińskiego Par-ku Krajobrazowego)</i> _____	203
13.	Krzysztof Piaskowski <i>Wpływ parametrów procesowych na usuwanie związków biogenych w laboratoryjnym reaktorze typu SBR</i> _____	221
14.	Agnieszka Kołodziej-Durnaś <i>Środowisko we współczesnych teoriach socjologicznych (Anthony Giddens i Ulrich Beck)</i> _____	239
	Adresy kontaktowe członków Komitetu Redakcyjnego, Redaktorzy Działowi _____	247
	Wykaz Instytucji – Bibliotek, do których zawsze przekazywano wydawnictwo _____	251

Table of contents

1.	Karl E. Lorber <i>Waste management and treatment of residues in the leather-tanning industry</i> _____	7
2.	Tadeusz Bohdal <i>Hysteresis of development and decay of bubbly boiling</i> _____	29
3.	Reena Shrestha, Peter Krebs, Isolde Roeske <i>A study on environmental improvement of the river Bagmati of Kathmandu Valley, Nepal</i> _____	59
4.	Aleksander Szkarowski <i>Detailed Problems of the Effective and Ecologically Clean Combustion of Fuel in the Pre-grates of the Furnaces</i> _____	67
5.	Mitali Sarkar, Mahadeb Das, Samita Manna, Pradip Acharya <i>Removal /Reduction of Organic Pollutants from Aqueous Environment</i> _____	79
6.	Jacek Kocurek, Michał Palica <i>Separation of solid-liquid suspension using filtration with cake compression II. Determination of filtration parameters of suspensions and the experimental verification of the model</i> _____	87
7.	Mitali Sarkar, Aparna Banerjee <i>Cause, Effect and Remedial Options for Fluoride in Drinking Water</i> _____	123
8.	Piotr Stachowski, Czesław Szafrąński, Paweł Kozaczyk <i>Retention capabilities of technical recultivated post-mining grounds</i> _____	131
9.	Witalij N. Skobielew, Denis W. Serdiuk, Lew A. Aszkinazi <i>Improvement of the hydrocarbon fuels combustion by means of the catalysts</i> _____	143
10.	Tadeusz Piecuch, Tomasz Dąbrowski, Janusz Dąbrowski, Marcin Lubierski, Barbara Juraszka, Grażyna Kościerzyńska-Siekan, Katarzyna Jantos <i>Analysis of Hospital Waste Incineration Plant Work In Provincial Hospital in Koszalinie – Flue Gas, Wastewater, Secondary Waste</i> _____	163
11.	Bronisława Sas-Piotrowska, Wojciech Piotrowski <i>Impact of plant extracts on vitality and root healthiness of leguminous plants inoculated by <i>Fusarium oxysporum</i> (Schl.)</i> _____	191
12.	Gorzysław Poleszczuk, Małgorzata Pilecka-Rapacz, Józef Doma-gała <i>What's water reservoirs frogs and toods prefer as procreation place? (Szczeciński Landscape Park water reservoirs selected physical and chemical quality indices investigations results)</i> _____	203
13.	Krzysztof Piaskowski <i>The Influence of Operating Parameters on Biogenic Compounds Removal in the Laboratory Sequencing Batch Reactors</i> _____	221
14.	Agnieszka Kołodziej-Durnaś <i>Environment in contemporary sociological theories (Anthony Giddens and Ulrich Beck)</i> _____	239
	Adresses of Editorial Committee members, Section's editors _____	247
	The list of Institutions – Libraries where this publication has been always passed on _____	251

Waste Management and Treatment of Residues in the Leather-Tanning Industry

Karl E. Lorber
University of Leoben, Austria

1. Introduction

During the so-called shaving process, where the Grain leather is brought to an uniform thickness, shavings are formed. When glutardialdehyde is used in chrome-free tanning, wet white pelts are produced and the remaining solid wastes from shaving are now called **wet white shavings**. About 100÷184 kilogram per ton of wet salted hide (kg/t_{WSH}) wet white shavings are generated in the tanning process, which corresponds to about 12÷20% of the total solid waste remaining in the tannery. In tannery waste management, utilisation as well as disposal is applied for this organic residue. Using anaerobic or aerobic treatment, biogas or compost can be produced, and combustion as well as landfilling may be employed for disposal. In many countries like Austria, direct landfilling is or was the main waste disposal pathway for wet-white shavings.

Due to new regulations (Landfill Ordinance 1996) in Austria and other European countries this will not be possible anymore from 2004 onwards, as the TOC-value (total organic carbon content) for waste to be landfilled is limited to TOC <5% only.

Moreover, **wet blue shavings** remain as residue, when the Grain leather from chromium tanning is brought to an uniform thickness. About 120 kg/t_{WSH} of wet blue shavings and wet blue trimmings with a Cr_2O_3 concentration of 1.7%_{d.m.} and a water content of ca. 55% are generated, resulting in a total chromium load of 0.63 kg Cr/ t_{WSH} . Buffing dust from the polishing of wet blue pelts also contains chromium but may be neglected due to its low quantity generated per t_{WSH} . Another source for chromium containing tannery waste is

the sewage sludge from the waste water treatment plant, and when Cr is precipitated with $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Looking at the existing waste management options for chromium containing wastes, it is interesting that so far no practical solution has been found which is real satisfactory. Prevention is possible only to a certain extent, because chrome-free tanning is not feasible for all types of leather (e.g. shoe leather production). Recycling of chromium by Cr-extraction from shavings and trimmings is not done for economical reasons and the direct utilisation of shavings and trimmings for LEFA-production is limited only and depends on the market situation. Biological treatment (composting) is useless because the toxic element chromium remains in the product, and landfilling is not a sound solution for environment at all, due to the Cr and TOC content of the waste materials. So there seems to be a real bottleneck in waste management of chromium containing tannery waste at present.

In this contribution, two aspects have been investigated. First, as wet white shavings do not contain hazardous compounds like chromium, utilisation is a promising alternative to landfilling. The aerobic treatment of wet white shavings for producing compost was investigated, because this method is simple and less costly compared to anaerobic reactor treatment for biogas generation. Therefore, it should be more suitable for developing countries. Secondly, an alternative approach is tried by thermal treatment and utilisation of wet blue shavings in brick industry. The idea behind is the immobilisation of chromium in a ceramic product. Hitherto, organic material (e.g. fibre sludge from pulp & paper industry) is applied for brick-making as an additive to build up pores, which are necessary to give the required properties (e.g. insulation) to the brick.

2. Aerobic treatment of wet-white shavings

2.1. Materials and methods

Compared to other tannery wastes like green fleshings lime, fleshings or lime split, "wet white shavings" is a more easy to handle material which is dry, does not emit bad odor and which does not attract pests and insects too much. Thus open windrow composting was used, in connection with turning of material for natural aeration.

For the experiments and trials reported below, altogether 16,280 kg of wet white shavings supplied by Tannery Vogel (Austria), have been used. This corresponds to a volume of about 37 m^3 . The open windrows were of classical triangle shape with the dimensions: length: 8 m x width: 3 m x height: 1.5 m.

Turning of composting material for aeration was accomplished twice a week, using the facilities of the mechanical-biological treatment (MBT)-plant for household waste in Allerheiligen, Austria. To control and monitor the composting process, the moisture content of the composting material in the windows was kept between 40÷60% and the temperature inside the heaps as well as the ambient temperature was measured daily. The specific problem in composting tannery wastes like wet white shavings is the high nitrogen content of the organic material, which is about 14% d.m., resulting in an extremely low **C:N ratio** of **3÷3.5** only. This is far away from the optimum C:N ratio for composting, which is in the range between **C:N = 30÷35**.

In this case, an easily available carbon source with small content of nitrogen only must be added, to avoid excessive ammonia emissions caused by the microorganism and to keep the composting period (process time) within reasonable times (i.e. 15÷20 weeks). Hence the goal was to find adequate, C-rich amendment materials as well as the right mixture of wet white shavings (as N-source), amendment materials (as C-source) and bulking material (as supplier of pores and intermediate space for aeration). As composting of wet white shavings in developing countries mainly will be done at the tannery site and not in (municipal) waste treatment facilities or plants, the necessary C:N-ratio should be kept as low as possible to avoid the excess addition of C-rich amendment materials which may not be available at the place of a tannery. Considering these constraints, the following experimental set ups were chosen for the 4 trials described in Table 1.

The chemical and physical characterisation of the input materials used in the trials for composting are shown in Table 2.

In Fig. 1 the resulting C:N-ratio of the composting material (input) is shown, when different portions (% wet and % dry basis) of various amendments are added to the wet white shavings.

2.2. Experimental Results

A good indicator for the progress of the composting process is the development of the temperature inside the windrow heaps over the composting time. The temperature graphs measured for trial #1÷#4 are shown in Fig. 2.

Table 1. Material composition of composting mixtures investigated in trials #1÷#4**Tabela 1.** Skład mieszanin kompostowanych w próbach 1÷4

Trial	Composting Mixture	Bulk density	Mass (Input)		Volume (Input)		C:N-Ratio
		[kg/m ³]	[kg]	[%]	[m ³]	[%]	
Trial #1	W.W. shavings	440	4,560	75	10.4	60	3.2
	straw	225	1,520	25	6.8	40	47.3
	Total:	353	6,080 kg	100	17.2 m ³	100	5.0
Trial #2	W.W. shavings	440	4,480	62	10.2	54	3.2
	stable bed straw	320	2,800	38	8.75	46	27.8
	Total	384	7,280 kg	100	18.95 m ³	100	4.3
Trial #3	W.W. shavings	440	3,420	31	7.7	42	3.2
	bio waste *)	700	7,560	69	10.8	58	18.8
	Total	594	10,980 kg	100	18.5 m ³	100	6.6
Trial #4	W.W. shavings	440	3,820	35	8.7	41	3.2
	sewage sludge	850	1,320	12	1.6	8	3.2
	bulking material**)	550	5,920	53	10.8	51	16.6
	Total	524	11,060 kg	100	21.1 m ³	100	6.2

*) biowaste from separate household waste collection was used, already pretreated in the MBT-plant for 2 weeks

***) sieve residues (>12 mm and >24 mm sieve overflow from compost sieving in MBT-plant was used.

Table 2. Chemical and physical characterisation of input material**Tabela 2.** Chemiczna i fizyczna charakterystyka materiału wejściowego

Parameter	Unit	Measured values					
		W.W. shavings	Straw	Stable bed Straw	Biowaste	Sewage Sludge	Bulking Material
pH	-	4.03	6.92	6.79	7.03	7.07	7.19
eL	mS/m	3.37	2.27	3.78	4.64	2.36	3.36
ADR	mg/kg d.m.	8,145	2,795	5,610	1,490	1,330	2,615
Pb	mg/kg d.m.	<5	<5	<5	21.50	28.85	36.11
Cd	mg/kg d.m.	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	1.68	<0,5
Cr	mg/kg d.m.	22.14	22.32	19.87	88.97	184.1	156.2
Cu	mg/kg d.m.	6.05	6.32	11.77	32.59	155.0	39.36
Hg	mg/kg d.m.	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Zn	mg/kg d.m.	<125	<125	<125	137.4	1,019	400.2
TOC	mg/kg d.m. (%)	373,000 (37.3%)	261,000 (26.1%)	361,000 (36.1%)	286,000 (28.6%)	248,000 (24.8%)	200,000 (20.0%)
WG	%	56.40	16.02	69.9	57.70	73.24	32.49
GV	%	97.26	95.72	88.35	70.95	56.35	49.50
K	mg/kg d.m.	1,437	3,898	10,407	9,122	8,763	10,833
Cl	mg/kg d.m.	10,764	1,558	5,662	4,324	1,293	7,529
S	mg/kg d.m.	6,930	490	1,540	1,607	5,297	1,858
C	% d.m.	46.6	44.9	42.3	35.5	27.1	28.2
N	% d.m.	14.5	0.95	1.52	1.89	3.56	1.66
H	% d.m.	6.10	5.83	5.17	4.31	3.95	3.07
P	mg/kg d.m.	68.9	51.4	2,563	3,237	33,600	4,405

d.m.: based on dry material

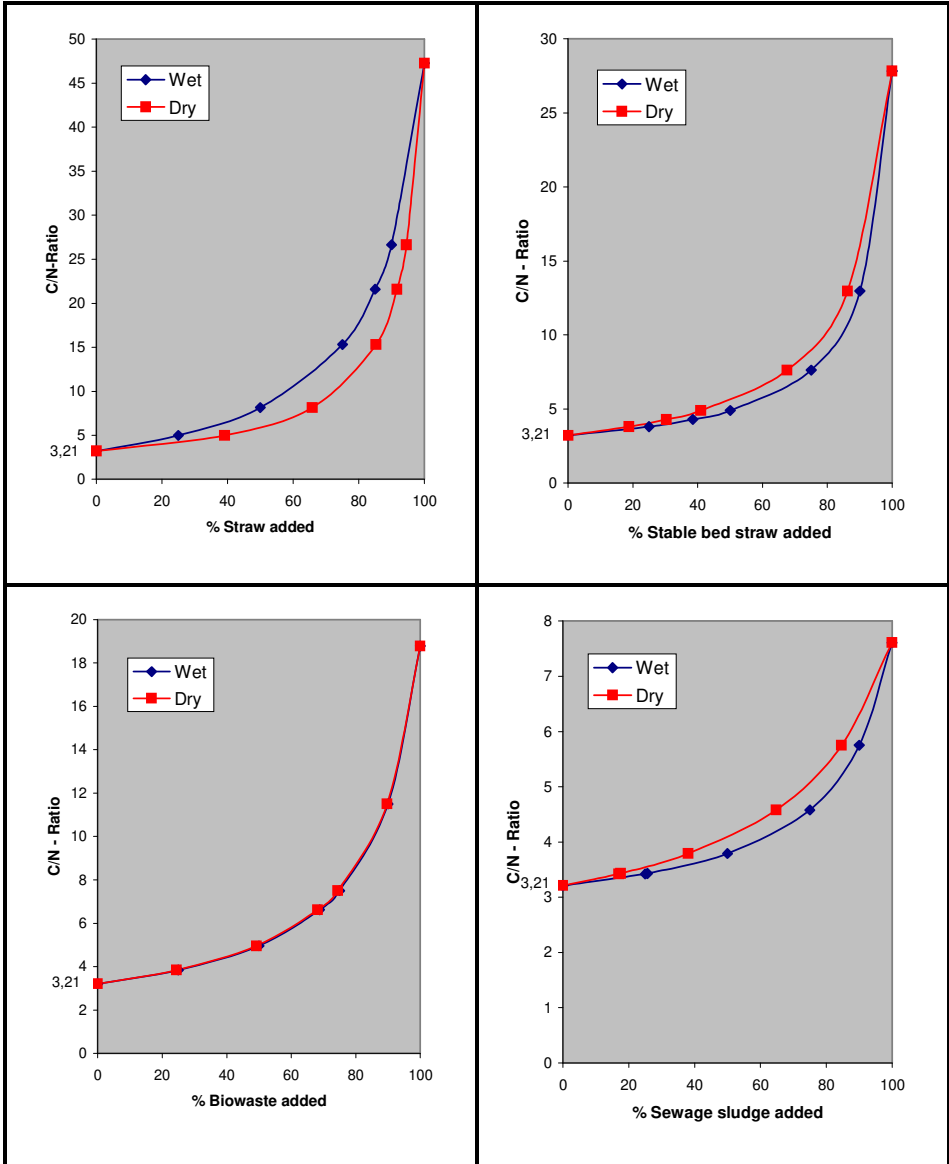


Fig. 1. C:N-ratio of composting material, when wet-white shavings are mixed with different amounts of amendments

Rys. 1. Stosunek C:N kompostowanego materiału, gdy białe wilgotne ścinki mieszane z różnymi ilościami dodatków

From Fig. 2 it becomes evident, that up to day 70, the aerobic process remains in the thermophilic phase with inside temperatures between 65÷50°C. Also after 120 days (i.e. more than 17 weeks) the composting process was not finished yet. Due to the low C:N-ratio of the mixture ($C/N = 5$), ammonia (NH_3) was developed and heavy odors could be traced around the composting heap. The amendment "straw" turned out to be a carbon source which is not easily available for the microorganism and it did decompose only slowly. As a practical result, Trial #1 was not successful.

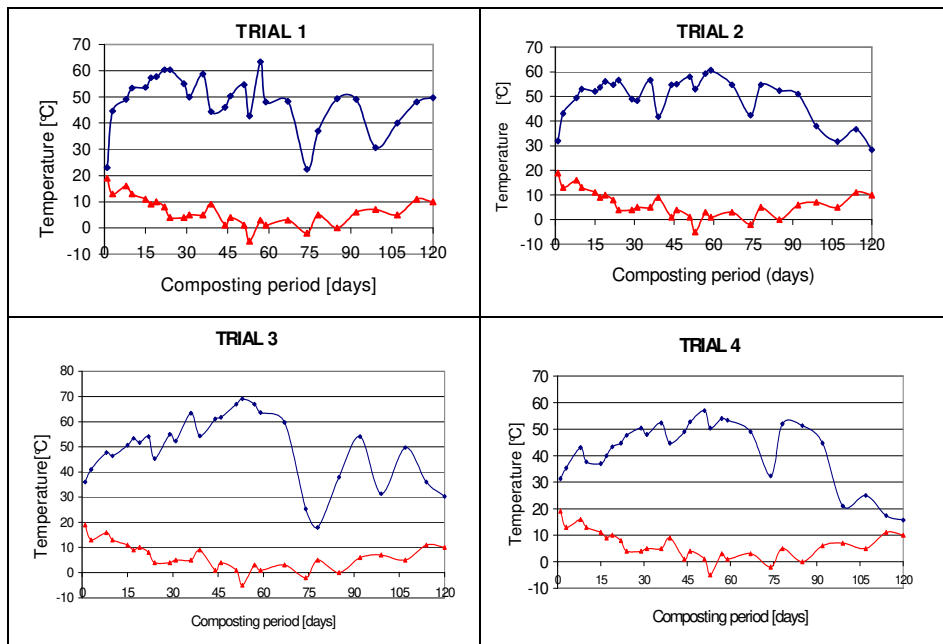


Fig. 2. Temperature development of composting process for trials 1÷4.

τ temperature inside heap, σ ambient temperature

Rys. 2. Zmiany temperatury w trakcie kompostowania w próbach 1÷4

τ temperatura wewnątrz przysmy, σ temperatura powietrza

For Trial 2, it is shown that after a short lag-phase, the thermophilic phase is reached, which lasts up to day 90. Even after 120 days, the temperature inside the heap is 20°C higher than ambient temperature, indicating that the composting process is not finished because of the unfavourable C/N-ratio of 4.3. Once again, strong odors of ammonia and sulfur compounds were emitted from the heap.

Also Trial 3 turned out to be not really successful, as far as the duration of the rotting time is concerned. The thermophilic phase again was reached very soon and resulted in high temperatures over 70°C. On day 70, mesophilic phase was reached and continued up to the end of the trial. Once again, the C/N-ratio of 6.6 definitely was too low for a smooth rotting process, resulting in unreasonable process time and heavy odors of ammonia.

Compared to the composting experiments previously discussed, Trial #4 showed the best results in terms of temperature development of the process. After more than 17 weeks (i.e. 120 days) nearly ambient temperature was reached inside the heap, indicating the completion of the main process.

The reason for this positive result apparently was not the addition of sewage sludge (which has a C/N-ratio of 7.6 only) but the mixing with MBT-residues as bulking material, causing improved aeration of the heap in trial #4.

The reduction of mass and volume observed after 120 days of composting is shown in Table 3. The characterisation of output (compost and sieve residues >20 mm) is reported in Table 4.

The results of Trials # 1÷# 4 are clearly indicating, that due to the extremely low C:N-ratio of wet white shavings (i.e. C/N = 3.2) successful results are only achieved, when enough carbon-rich amendment material is added for composting. If not, the duration of the composting process is getting too long (more than 17 weeks) and severe odor problems are appearing. After a process time of 120 days, the output materials of Trials #1÷4 were weighted for determination of the rotting-loss and afterwards screened with mesh-size 20 mm. The sieve underflow contains the raw compost, the sieve overflow the residue. Both of the fractions have been investigated and analysed at the laboratory of the Institute for Waste Management & Landfill Technology at Montan University, Leoben. The results obtained are shown in Table 3 and Table 4.

Table 3. Reduction of mass and volume (rotting loss) during compostation

Tabela 3. Redukcja masy oraz objętości (straty przez rozkład) w trakcie kompostowania

Trial	Rotting-Loss	
	Reduction of mass [%]	Reduction of volume [%]
#1: addition of straw	46	55
#2: addition of stable bed straw	42	51
#3: addition of biowaste	45	41
#4: addition of sewage sludge & MBT-residues	28	46

Table 4. Chemical and physical characterisation of output materials
Tabela 4. Chemiczna i fizyczna charakterystyka materiału wyjściowego

Parameter	Unit ^(*)	Trial #1 Straw		Trial #2 Stable Bed Straw		Trial #3 Biowaste		Trial #4 Sludge & MBT-Residues	
		Compost	Sieve Residue	Compost	Sieve Residue	Compost	Sieve Residue	Compost	Sieve Residue
pH	-	6.79	6.86	7.07	7.21	7.38	7.36	8.05	8.09
eL	mS/m	13.34	16.04	15.16	14.69	7.37	5.66	7.60	7.41
ADR	mg/kg	177,000	496,100	392,600	379,050	151,800	79,000	161,980	123,100
Pb	mg/kg	6.85	<5	6.19	6.78	25.35	24.72	42.11	30.54
Cd	mg/kg	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	0.64	0.67	0.72	0.67
Cr	mg/kg	82.2	82.6	434.9	341.7	258.8	288	300.6	463.2
Cu	mg/kg	16.74	9.50	30.45	28.95	65.79	58.77	177.7	150.9
Hg	mg/kg	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Zn	mg/kg	<125	<125	<125	<125	202.4	155.5	373.3	306
TOC	mg/kg (%)	272,301 (27.2%)	284,227 (28.4%)	293,236 (29.3%)	264,824 (26.5%)	230,238 (23.0%)	276,659 (27.7%)	193,073 (19.3%)	210,570 (21.0%)
WG	%	32.68	36.02	39.81	42.81	30.83	34.05	34.84	37.68
GV	%	91.42	92.68	85.08	85.24	61.40	68.08	53.12	55.14
K	mg/kg	4,927	4,192	13,290	12,260	11,805	10,050	11,557	10,097
Cl	mg/kg	9,329	10,421	11,074	11,254	6,765	8,289	8,078	8,695
S	mg/kg	0.89	0.89	1.04	0.91	0.66	0.63	0.54	0.57
C	%	42.1	42.4	39.6	39.7	30.0	33.7	26.0	27.5
N	%	8.8	9.2	6.7	7.0	3.8	3.5	3.4	2.9
H	%	5.4	5.6	5.0	5.0	3.7	4.2	3.0	3.2
P	mg/kg	732	633	1,944	2,403	3,798	4,500	6,443	4,355

(*) Based on dry material

It is obvious that the resulting C:N-ratio of the raw compost from all of the Trials (#1÷#4), is very low (range: 4.8 for Trial #1 – 7.9 for Trial # 3), compared to the C:N-ratio of compost given in literature (C/N=15÷20). To evaluate the fertiliser properties of the compost achieved in the reported Trials #1÷#4, plant tolerance tests were performed, using cress as the indicator plant. Not surprisingly, no plant growth but phytotoxicity could be observed for the fresh raw compost of all trials, due to the low C:N-ratio and high salt concentration (e.g.: chloride: between 0.6÷1.1% d.m.). Also the TOC-values of the raw compost (between 19%÷29%) were comparatively high, showing that the biological degradation of the substrate was not complete. Only after six month of maturation, modest cress growth was observed for the pot-tests performed.

3. Thermal treatment of wet-blue residues

3.1. Materials and Methods

When waste is used as additive in brick making, some practical requirements have to be met, like:

- no increase of emissions (and odors) during brick burning process,
- no uncontrolled formation of chromate (CrO_4^{2-}) or leaching of Cr_{VI} out of the product,
- no deterioration of product quality (i.e. mechanical & physical properties),
- no change in (red) brick color.

Hence, the following questions have to be answered in this work:

- Quantities (percentage) of wet blue shavings that can be mixed with clay matrix for brick making?
- Optimum brick burning temperature?
- Impact of waste addition on mechanical, physical and chemical properties of brick?
- Can the limit values (for Cr_{VI}) of the Standard Leaching Test be met, when used bricks are disposed of in a landfill for demolition waste?
- Can the immobilisation of chromium in the brick be improved by addition of auxiliary substances?

For answering these questions, a systematic as well as comprehensive lab-scale investigation has been carried out at Montan University Leoben. For the laboratory scale tests reported below, the following materials have been used, see Table 5 and Table 6.

Table 5. Characterisation of clay, used for the manufacturing of test bricks

Tabela 5. Charakterystyka gliny użytej do produkcji cegieł

Parameter	Dry matter	LOI (at 1,050°C)	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O
Content [% _{dm}]	81.82	7.71	65.90	1.12	1.08	14.63	5.43	0.57
Parameter		K ₂ O	MnO	TiO ₂	S	Cl	P ₂ O ₅	
Content [% _{dm}]		1.81	0.09	0.90	0.05	<0.02	0.16	

Table 6. Characterisation of wet blue shavings, used as additive for test bricks

Tabela 6. Charakterystyka wilgotnych błękitnych ściek użytych jako dodatek do cegieł

Parameter	UHV [kJ/kg]	LOI (at 1,050°C)	TOC	S
Content [% _{dm}]	14,335	87.93	30.35	2.91
Parameter	P	Cr	Ca	Al
Content [% _{dm}]	0.0056	3.89	0.47	1.04
Parameter	Fe	Mg	Na	
Content [% _{dm}]	0.052	0.0067	2.93	

UHV: Upper Heat Value, LOI: Loss of Ignition, TOC: Total Organic Carbon, d.m.: dry material, w.w.: wet weight

Test bricks were made by mixing about 50g of clay with different portions (0%_{w.w.}, 1%_{w.w.}, 2.5%_{w.w.}, 5%_{w.w.} and 7.5%_{w.w.}) of wet blue shavings specified in Table 6. The disk and plate ("biscuit") – shaped test bricks were air dried and finally burnt at well defined temperatures (i.e. T = 850, 950, 1,050 and 1,100°C respectively), using a lab-scale pottery oven.

When the possible influence of additives or auxiliary substances on the leaching behaviour of the test bricks has been investigated, another set of test-specimens were prepared, containing various portions of borax (Na₂ B₄ O₇ · 10 H₂O), silicafume (SiO₂) and ferro-sulfate (FeSO₄) as immobilisation – additive for chromium. The mass of a test brick was ca. 50 g in raw state and became ca. 40 g and ca. 35 g after air drying and burning respectively.

The following investigations, tests and analyses have been carried out:

- Physical and mechanical properties:
 - Raw Density [g/cm³]
 - Water uptake capacity [%TS]
 - Longitudinal change (Shrinkage) [%]
- Chemical properties & leaching behaviour:
 - Chemical analyses (by XRF, AAS and IC)
 - Standard Leaching Test (24 hours, deionised H₂O; S:L-ratio = 1:10)
- X-Ray Diffraction Analysis (XRD)
- Differential – Thermogravimetric Analysis (TG und DTG)

3.2. Experimental results

3.2.1. Raw density of bricks

The relationship between the raw density [g/cm^3] of the test bricks and the amount (portions) of wet blue shavings added for brickmaking is shown in Figure 3 for test specimens burnt at various temperatures.

Raw density and porosity are inverse quantities. As expected, with increasing portions of wet blue shavings added and/or decreasing brick burning temperatures the raw density of the test specimens becomes less because of increasing porosity.

3.2.2. Water uptake capacity of bricks

The influence of (a) amount of wet blue shavings added, (b) exposure time (soaking period) and (c) brick burning temperature on the test specimen has been investigated and the corresponding results are shown in Figure 3 to Figure 5.

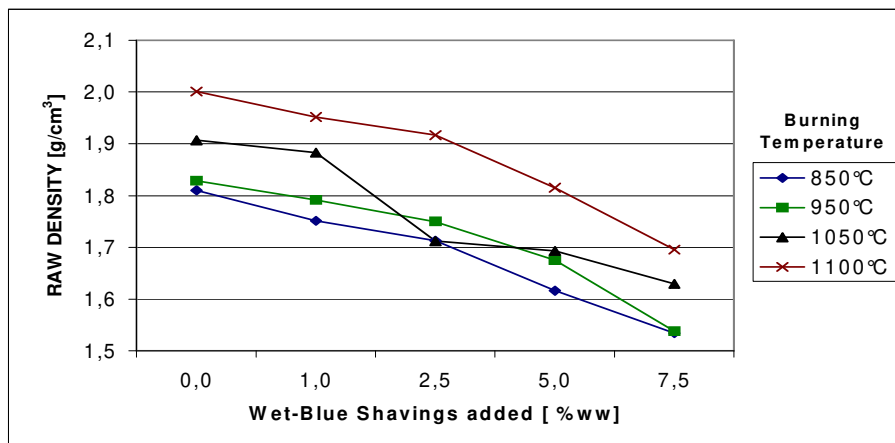


Fig. 3. Raw density of test bricks burnt at various temperatures plotted vs. amount (portions) of wet blue shavings added to clay for brickmaking

Rys. 3. Masa właściwa cegieł wypalonych w różnych temperaturach w zależności od ilości (porcji) wilgotnych niebieskich ściniek dodanych do gliny w procesie wytwarzania cegieł

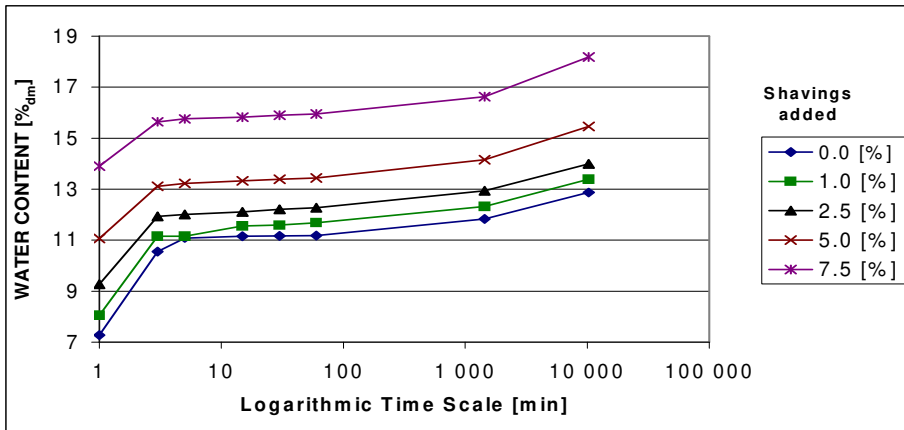


Fig. 4. Water up-take of various test bricks burnt at 950°C, plotted vs. soaking time
Rys. 4. Nasiąkliwość różnych cegieł wypalonych w temperaturze 950°C w zależności od czasu moczenia

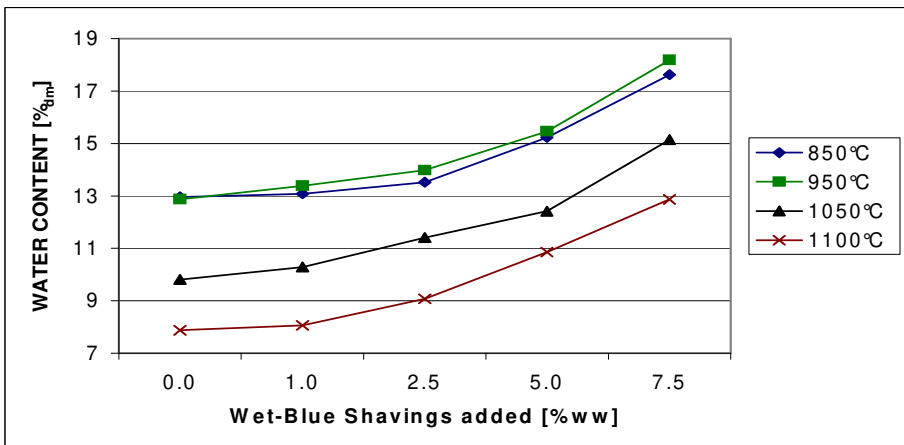


Fig. 5. Water up-take of test bricks burnt at different temperatures after 210 hours of soaking as function of the amounts (portions) of wet blue shavings added
Rys. 5. Nasiąkliwość cegieł wypalonych w różnych temperaturach po 210 godzinach moczenia w funkcji ilości (porcji) dodanych wilgotnych niebieskich ściek

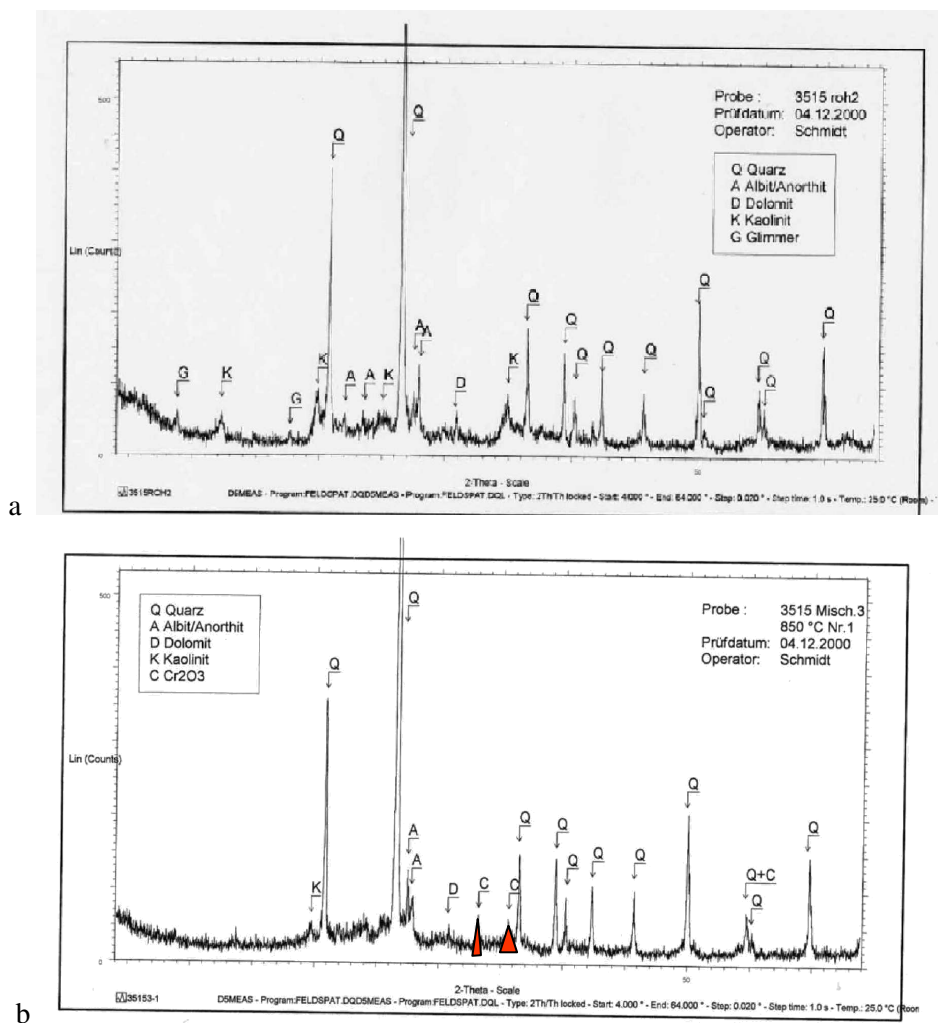


Fig. 6. XRD-spectrum of test brick, made without addition of wet blue shavings (a) and by addition of 5%_{ww} wet blue shavings (b) at burning temperature of 1050°C

Rys. 6. Spektrum XRD cegły zrobionej bez dodatków (a) i z dodatkiem 5%_{mm} wilgotnych niebieskich ścieńków (b) przy temperaturze wypalania 1050°C

As shown above, the water up-take [%_{d.m.}] of the test specimens increases with the soaking period and the amount (portion) of wet blue shavings added to the clay. These results prove the formation of pores inside the bricks with increasing amounts of wet blue shavings added.

Obviously, the water uptake of the test bricks increases with increasing amounts of wet blue shavings added and with decreasing brick burning temperature. At 1,100°C, the formation of pores inside the bricks is much less, compared to a burning temperature of 850÷950°. Altogether, the observed water uptake capacity of the investigated test brick was in the acceptable range for normal bricks, and the results are corresponding with the raw density of the test bricks in 3.1.

3.2.3. X-Ray Diffraction (XRD)-Analysis

By XRD-analysis, the mineral phases of the samples can be identified. One could expect changes in the XRD-spectrum of test specimens containing wet blue shavings compared to normal bricks (blanks).

When comparing the spectra, the formation of Cr₂O₃ mineral phase can be observed in test bricks made by addition of wet blue shavings which contain CrSO₄. It was found that the Cr₂O₃-peak increases with increasing burning temperatures of the specimens.

3.2.4. Thermogravimetric (TG&DTG) analysis

Using Thermogravimetric (TG) and Differential Thermogravimetric (DTG) analysis, exothermal and endothermal reactions as well as increase or decrease of mass at various temperatures can be observed for the sample to be tested.

Once again one could expect differences in the TG and DTG-curves of specimens having different compositions. A comparison between the 3 obtained curves reveals these differences. Up to a temperature of about 400°C, there is no significant difference for clay samples with and without wet blue shavings added. Fig. 7b shows a strong exothermal reaction (with 2 peaks at 458 and 507°C) and a weight – loss of 5.5% between 400÷560°C, due to the oxidation of organic matter and cleavage of CO₂ in the test sample made by addition of wet blue shavings. When 5%_{ww} FeSO₄ is added to the clay for immobilisation of chromium (see Fig. 7c) the strong exothermal oxidation of the wet blue shavings is shifted to higher temperatures (i.e. 488 and 551°C respectively). At about 600°C another weight loss can be observed from the TG-curve, probably due to the cleavage of SO₃ from ferrosulfate added. When 1%_{ww} borax and 4%_{ww} silicafume were added to the clay for brick making together with 7.5%_{ww} wet blue shavings, the resulting TG and DTG-curves became similar to the one shown in Fig. 7b, except for the two exothermal oxidation peaks which were shifted to 466°C and 520°C respectively.

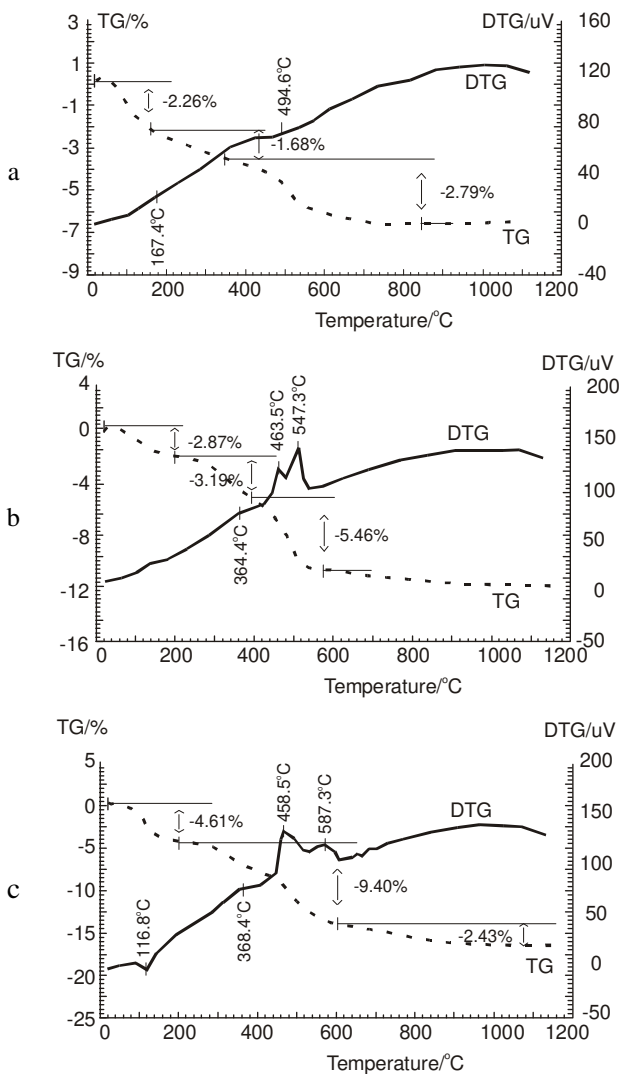


Fig. 7. TG and DTG curves for the different test bricks: a – for air dried test-bricks made without wet blue shavings (blank); b – air dried test bricks made with 7.5%_{ww} wet blue shavings added; c – air dried test bricks made with 7.5%_{ww} wet blue shavings and 5%_{ww} FeSO₄ added

Rys. 7. Krzywe TG i DTG różnych cegieł: a – suszonych na powietrzu, wyprodukowanych bez dodatków (zerówka); b – suszonych na powietrzu, wyprodukowanych z dodatkiem 7,5%_{mm} wilgotnych niebieskich ściek; c – suszonych na powietrzu, wyprodukowanych z dodatkiem 7,5%_{mm} wilgotnych niebieskich ściek i 5%_{mm} FeSO₄

3.2.5. Standard Leaching Test

A main criterion whether wet blue shavings can be used for brickmaking or not is the leaching behaviour of chromium incorporated in the bricks. During brick burning, oxidation of Cr^{3+} to CrO_4^- (chromate) cannot be excluded, especially under alkaline conditions. Alkali chromate is highly soluble and toxic as well. Hence, leaching of Cr_{VI} may cause severe environmental problems, when used bricks and rubble are disposed of in demolition waste landfills. Thus, bricks made by addition of wet blue shavings in any case must meet the limit value for chromium (Cr_{total}) or chromate (Cr_{VI}) laid down in the regulations for the leachate of landfills. In Austria, for a type II landfill (for demolition waste), the following limit values are compulsory:

Limit concentration in leachate: 0.05 mg/L for Cr_{VI} and 0.2 mg/L for Cr_{total} . Total content of chromium in solid waste sample: not more than 500 mg/kg_{dm} for Cr_{total} .

The standard Leaching Test (i.e. 24 hours shaking of crushed sample with deionized water, at solid: liquid ratio 1:10) is used for testing the waste samples for compliance with the regulation of the Landfill Ordinance.

In Figure 8, Standard Leaching Test-results are shown for various test bricks, made with different portions of wet blue shavings added and burnt at different temperatures.

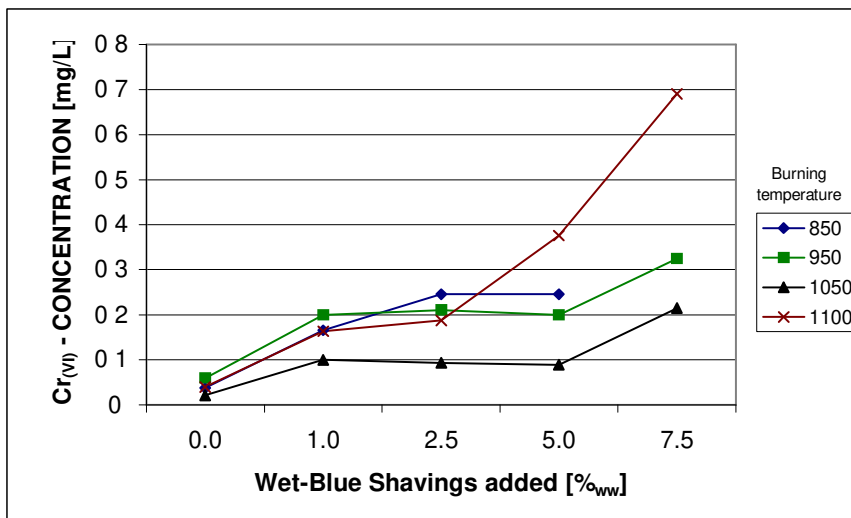


Fig. 8. Cr_{VI} -leachate concentration of test bricks burnt at various temperatures plotted vs. amount (portions) of wet blue shavings added for brickmaking

Rys. 8. Stężenie Cr_{VI} w odcieku z cegieł wypalonych w różnych temperaturach w zależności od ilości (porcji) dodanych wilgotnych niebieskich ścinek

The pH-values measured in the leachate were pH 9.7÷9.9 for bricks made without wet blue shavings and pH 8.5÷9.9 for bricks made with wet blue shavings.

Minimum leaching of chromium ($Cr_{VI} = Cr_{total}$) seems to be reached by a brick burning temperature of 1,050°C. As shown in Figure 8 the average Cr_{VI} -concentration in the leachate was about 0.2 mg/L, corresponding to a portion of soluble chromium in the bricks which is less than 0.05÷0.1% of the total chromium incorporated. Nevertheless, none of the test specimens could meet the stringent national limit value of 0.05 mg/L Cr_{VI} for demolition waste landfills.

3.2.6. Immobilisation of chromium in bricks

For developing countries where environmental regulations are not as strict as in Austria, 0.2 mg/L Cr_{VI} in leachate may be tolerable for bricks. However it was the intention of the authors to develop a procedure for the immobilisation of chromium in bricks made with wet blue shavings, so that tannery wastes can be used for brickmaking in Europe too. For that reason, trials have been carried out for the enhanced immobilisation of chromium in bricks by addition of auxiliary substances. The additives tested were borax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$) with silicafume (SiO_2) (see Figure 9) and ferrosulfate ($FeSO_4$) (see Figure 10).

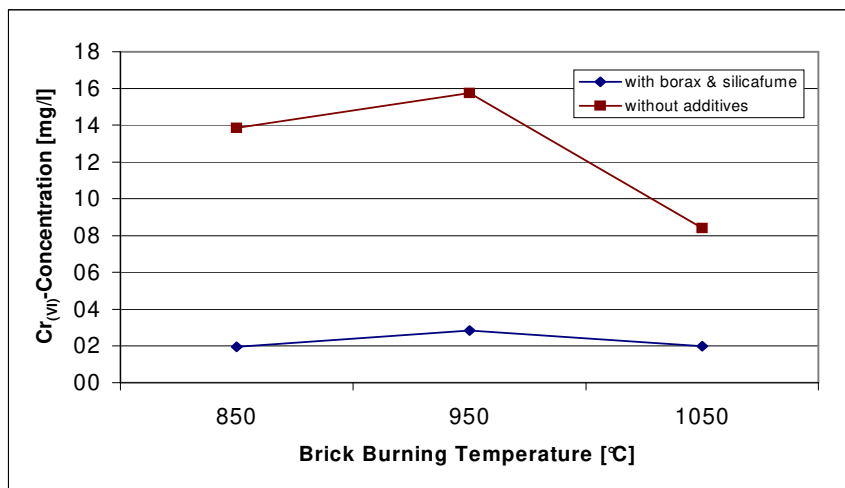


Fig. 9. $Cr_{(VI)}$ concentrations in leachate for test bricks with & without borax & silicafume, burnt at various temperatures

Rys. 9. Stężenia $Cr(VI)$ w odcieku z cegieł z dodatkiem boraksu i krzemionki wypalonych w różnych temperaturach

For fixation of chromium in the solid phases of the bricks, the following mixture was prepared for brickmaking (Figure 9): 87,5%_{ww} clay, 7,5%_{ww} buffing dust (instead of wet blue shavings), 4%_{ww} Na₂B₄O₇ · 10 H₂O (borax) and 1%_{ww} SiO₂ (silicafume). When Figure 9 is compared with Figure 8, it becomes obvious that the Cr_{VI} leaching is more for bricks prepared with buffing dust compared to bricks made with addition of wet blue shaving. For that reason, the following trails for immobilisation of chromium in bricks were made with specimens containing buffing dust instead of wet blue shavings.

In the next trial, the mixture was tested (Figure 10): 87,5%_{ww} clay, 7,5%_{ww} buffing dust and 5%_{ww} FeSO₄. The test specimen without additives were made with 92,5%_{ww} clay and 7,5%_{ww} buffing dust only.

As a result, the addition of both additives can significantly reduce the leaching of Cr_{VI} from the bricks. There seems to be an influence of the brickburning temperature too, with minimum leaching at 1,050°C. In Figure 11, the measured pH-values of the leachate is plotted vs. the brickburning temperature of the investigated specimens.

Apparently at higher brick burning temperatures, the pH becomes alkaline and leaching of chromium becomes less.

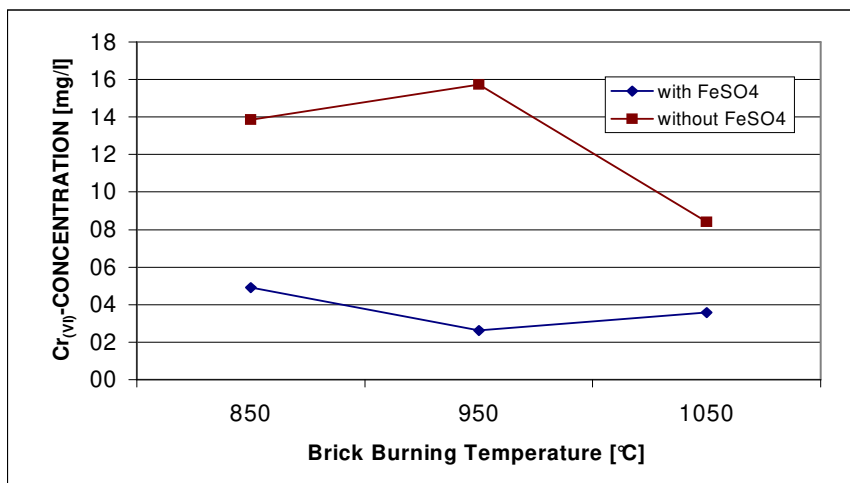


Fig. 10. Cr_(VI) concentrations in leachate for test bricks with & without ferrousulfate, burnt at various temperatures

Rys. 10. Stężenia Cr(VI) w odcieku z cegieł wypalonych w różnych temperaturach z dodatkiem FeSO₄ i bez

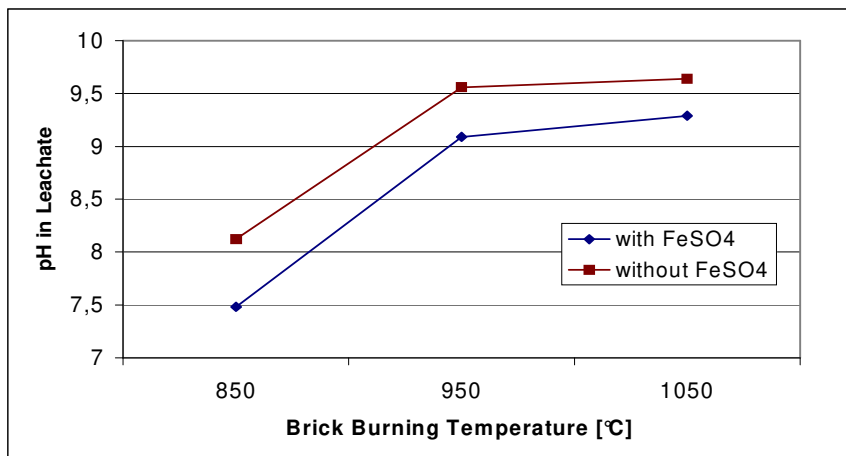


Fig. 11. pH-values of leachate from various specimens, made with and without FeSO₄ – addition and burnt at different temperatures

Rys. 11. Wartości pH odcieków w różnych przypadkach, z dodatkiem i bez dodatku FeSO₄ i wypalonych w różnych temperaturach

4. Conclusions

4.1. Aerobic treatment of wet-white shavings

The following conclusions can be drawn for the practical application of open windrow composting of wet-white shavings to produce valuable compost, which can be used as fertiliser in agriculture:

- Monocompostation of wet white shavings (tannery waste) is not possible, because of the high nitrogen-content (i.e. 14.5% d.m.) and consequently low C:N-ratio (i.e. $C/N = 3.2$) of the waste material.
- The addition of carbon-rich, biodegradable amendment for composting is a must, for increasing the C:N-ratio to about $C/N = 30$.
- To achieve reasonable results, the portion of wet white shavings in the mixture for composting should not exceed 5÷10% d.m., with 30÷40% d.m. bulking material and 50÷60% of carbon-rich, biodegradable amendments.
- Hence, co-compostation of wet white shavings together with biowaste (from separate household waste collection) is recommended, which could be done at (MBT)-plant or at the tannery site, if enough amounts of amendments are available.
- The compost produced by co-compostation of wet white shavings is low on heavy metals (see Table 4), and when matured, it can be used as a fertiliser in agriculture.

- Compostation of wet white shavings to produce fertiliser seems to be a good approach for waste management in tanneries, as the so far practised disposal by landfilling will not be allowed anymore in most of European Countries because of environmental impacts. It also seems to be advantageous for developing countries, because it offers a reasonable way for waste utilisation in tanneries and for supplying local farmers with low cost compost-fertiliser.

4.2. Thermal treatment of wet-blue residues

Up to 7.5% wet blue shavings as well as buffing dust were mixed with clay for making test bricks, which were burnt at 850, 950, 1,050 and 1,100 °C respectively. In laboratory test series, the physical, mechanical and chemical properties of the test specimens have been investigated. The results obtained or the determination of raw density, water uptake capacity, longitudinal shrinkage and color showed no negative effect on brick quality by addition of wet blue shavings and buffing dust (portions added: $1 \div 7.5\%_{w.w.}$).

- The crucial parameter for the utilisation of tannery wastes in brick industry is leaching of chromate (Cr_{VI}), which was determined by the Standard Leaching Test. Leaching of Cr_{VI} was found to take place in the $0.05 \div 0.1\%$ range of total chromium incorporated in the bricks. This may be satisfactory for developing countries, but it cannot meet the stringent Austrian limit values for disposal of used bricks and rubble in a demolition waste landfill-type.
- For improving the immobilisation of chromium, borax and silicafume as well as ferrosulfate were added to brickmaking. The results achieved are positive, as both additives significantly reduced the leaching of Cr_{VI} . Ferrosulfate ($FeSO_4$), which is an industrial waste, should be easily available on the market and hence could be used as inexpensive additive for improving the leaching behaviour of chromium, when wet blue shavings or buffing dust are used for brickmaking.
- For immobilisation of chromium as Cr_2O_3 inside the bricks, a burning temperature of about 1,050 °C seems to be favourable too. For practical applications, about $1\%_{w.w.}$ of wet blue shavings should be added to the clay, which corresponds to about 450 mg/kg_{w.w.} chromium in brick.

So far, the laboratory scale tests for utilisation of chromium containing tannery wastes in brick industry are positive and the results achieved are promising, but large scale pilot plant trials with real size test bricks are necessary, before a final statement can be given whether this product made by addition of waste has a real chance on the market or not.

Gospodarka i utylizacja odpadów pochodzących z przemysłu garbarskiego

Streszczenie

W czasie procesu golenia skór (gdy doprowadzane są one do jednolitej grubości) powstają odpady: **białe wilgotne ścinki** (gdy w czasie procesu używany jest glutaraldehyd) lub **niebieskie wilgotne ścinki** (gdy w czasie procesu stosowany jest chrom).

W pracy przedstawiono badania utylizacji tych odpadów. Do utylizacji białych wilgotnych ścinek zastosowano proces tlenowego kompostowania, ponieważ jest to metoda prostsza i tańsza w porównaniu z beztlenowym przetwarzaniem w komorach w celu uzyskania biogazu. A więc powinna ona być odpowiedniejsza dla krajów rozwijających się. Do drugiego rodzaju odpadów zastosowano metodę termiczną – użycie wilgotnych niebieskich ścinek jako dodatku do produkcji cegieł. Głównym celem tej metody jest immobilizacja chromu.

Na podstawie wyników w pierwszej części badań można stwierdzić:

- Aby uzyskać sensowne wyniki porcja dodawanych wilgotnych białych ścinek do kompostowania nie powinna przekraczać 5÷10% sm, dodatek materiału strukturotwórczego powinien wynosić 30÷40% sm a bogatych w węgiel, biodegradowalnych dodatków 50÷60% w celu podniesienia stosunku C:N do wartości ok. 30.
- Zalecane jest kompostowanie wilgotnych białych ścinek wraz z bioodpadami (z selektywnej zbiórki odpadów).
- Kompost wyprodukowany z wilgotnych białych ścinek zawiera znikome ilości metali ciężkich (tabela 4), i dojrzały może być stosowany jako nawóz w rolnictwie.

Wyniki uzyskane w drugiej części badań dotyczących termicznej utylizacji niebieskich wilgotnych ścinek pokazują:

- Dodatek niebieskich wilgotnych ścinek i odpadowego pyłu z polerowania skór w ilości 1÷7.5% mm (mokrej masy) do wypalanych cegieł nie spowodował żadnego negatywnego wpływu na jakość wyprodukowanych cegieł.
- Z cegieł wymywało się 0.05÷0.1% całkowitej zawartości chromu w ceglach. Wynik ten jest satysfakcjonujący dla krajów rozwijających się. Natomiast w Austrii nie spełnia on ostrych norm dotyczących składowania zużytych cegieł i odpadów budowlanych.
- Aby polepszyć immobilizację chromu dodawano w procesie produkcji cegieł boraks i krzemionkę oraz FeSO_4 . Oba dodatki znacząco redukują wymywanie chromu. Siarczan żelazawy, który jest odpadem przemysłowym, powinien być łatwo dostępny na rynku i tani.
- Temperatura wypalania wynosząca ok. 1050°C wydaje się być najkorzystniejsza w celu ograniczenia wymywalności Cr (VI).

Histereza rozwoju i zaniku wrzenia pęcherzykowego

Tadeusz Bohdal
Politechnika Koszalińska

1. Wstęp

Przeprowadzone w ostatnich latach badania wykazują, że ośrodki dwufazowe wykazują interesujące własności falowe [2,5,6,7]. Wywierają one również wpływ na proces wrzenia a szczególnie na jego rozpoczęcie, rozwój, zanik i zakończenie. Jest to szczególnie istotne w przypadku wystąpienia zerowego kryzysu. W celu wyjaśnienia zjawiska wrzenia z punktu widzenia dynamiki procesu, niestabilności, wzajemnego oddziaływania faz i tworzenia się różnych struktur przepływu dwufazowego potrzebne są pomiary zmian parametrów układu w czasie i na długości kanału. Powstały obecnie warunki szerszego niż dotychczas wprowadzenia komputerowych systemów rejestracji i przetwarzania danych pomiarowych [1,3]. Pozwala to niewątpliwie na lepsze rozpoznanie zjawisk towarzyszących procesowi wrzenia pęcherzykowego w przepływie. Aby zainicjować proces wrzenia należy uzyskać dostatecznie duże przegrzanie zarodków pary i pobudzić je do produkcji pęcherzyków parowych. Wymagane jest przekroczenie tak zwanego progu aktywności zarodka. Aktywizacja i dezaktywizacja zarodków parowych na ogrzewanej ścianie nie następuje jednak przy tym samym przegrzaniu, lecz z pewnym opóźnieniem. Zjawisko to nosi nazwę *histerozy nukleacji* i jest przyczyną występowania zerowego kryzysu wrzenia, podczas którego następuje zamiana mechanizmu wymiany ciepła z konwekcji w układzie jednofazowym cieczy na wrzenie pęcherzykowe [4]. Towarzyszy temu gwałtowny spadek temperatury powierzchni wymiany ciepła, przy zachowaniu nie zmienionej temperatury płynu w dalszej odległości od ścianki oraz przy zachowaniu stałej wielkości gęstości strumienia ciepła. Zanik wrzenia przebiega łagodnie. Wraz ze zmniejszaniem przegrzania ogrzewanej powierzchni następuje sukcesywne ograniczanie generacji pęcherzyków paro-

wych. Zjawisko to nosi nazwę *histerezy wymiany ciepła*, przy czym towarzyszy mu *histereza oporów przepływu*.

Istnieją wszelkie przesłanki (uzasadnione również wcześniejszymi badaniami autora), aby postawić hipotezę, że zjawisko zerowego kryzysu wrzenia w przepływie posiada charakter falowy. Pierwsze pęcherzyki pary powstają w miejscu największego przegrzania cieczy, to jest na końcu ogrzewanego kanału. Rozwój wrzenia następuje w postaci tzw. *frontu wrzenia*, który przemieszcza się w kierunku przeciwnym do przepływu czynnika z prędkością zależną od przegrzania cieczy przy ogrzewanej ściance. Zanik wrzenia następuje odwrotnie to znaczy najwcześniej zanika na początku ogrzewanego kanału i sukcesywnie postępuje zgodnie z kierunkiem przepływu czynnika.

2. Cel badań i stanowisko pomiarowe

Celem badań eksperymentalnych było jakościowe i ilościowe potwierdzenie możliwości zachodzenia rozwoju i zaniku wrzenia pęcherzykowego w ogrzewanym kanale w granicach pętli histerezy wymiany ciepła i oporów przepływu. Istotnym było również poznanie właściwości zjawiska dla nowych proekologicznych czynników chłodniczych stanowiących obecnie zamienniki wycofywanych freonów.

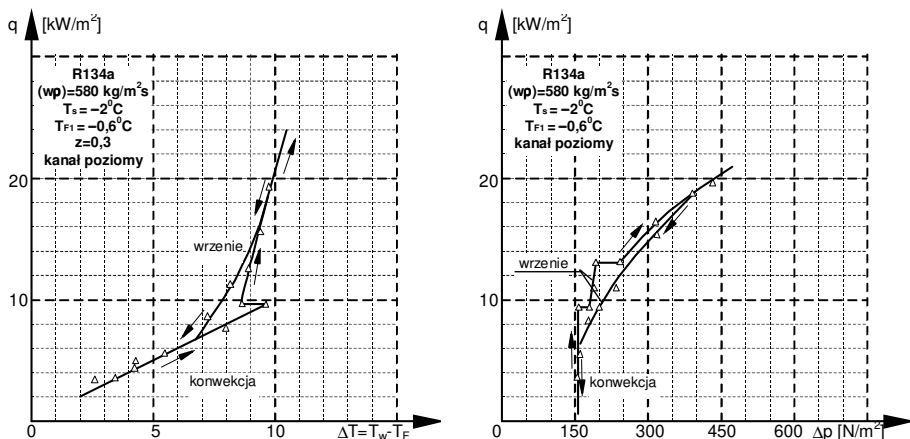
Badania eksperymentalne przeprowadzono na stanowisku pomiarowym, którego szczegółowy opis zamieszczono w pracach [1,3].

3. Wyniki badań i ich analiza

3.1. Zerowy kryzys wrzenia

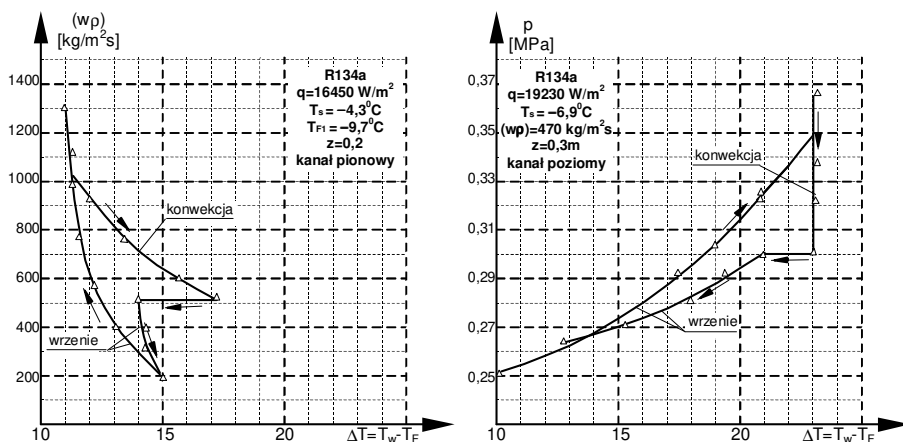
Badanie klasycznego zjawiska zerowego kryzysu wrzenia w przepływie proekologicznych czynników chłodniczych R134a i R123 przeprowadzono w zakresie: gęstości strumienia ciepła $q = 0 \div 30 \text{ kW/m}^2$, gęstości strumienia masy ($w\rho$) = $200 \div 1200 \text{ kg/(m}^2\text{s)}$ oraz ciśnienia absolutnego $p = 0,1 \div 1 \text{ MPa}$. Podczas badań zmieniano gęstość strumienia ciepła q (lub strumienia masy ($w\rho$)) przez zwiększanie lub zmniejszanie tych wielkości.

Na rys. 1 przedstawiono wyniki badań dla czynnika R134a uzyskane drogą wzrostu i spadku strumienia ciepła q . Zauważa się nie tylko pętlę histerezy wymiany ciepła i obniżenie temperatury ścianki podczas rozpoczęcia wrzenia pęcherzykowego, ale również towarzyszącą jej histerezę oporów przepływu. Proces wrzenia rozpoczynał się podobnie jak dla freonów na końcu ogrzewanego kanału i etapami, skokowo przemieszczał się w kierunku przeciwnym do kierunku przepływu czynnika. Świadczyło to o wyraźnych znamionach falowego charakteru zjawiska zerowego kryzysu wrzenia.



Rys. 1. „Histeresa” wymiany ciepła i oporów przepływu dla czynnika R134a
Fig. 1. Heat transfer and pressure drop “hysteresis” for refrigerant R134a

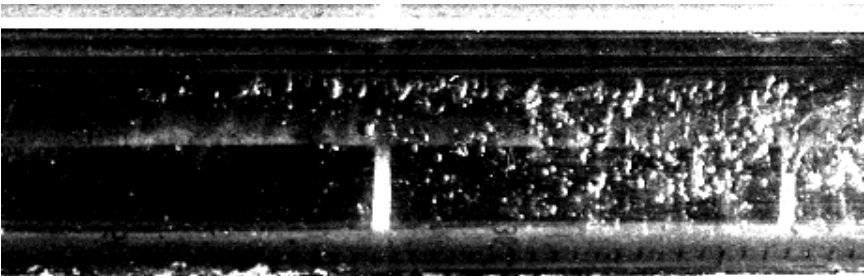
Na rysunku 1a można zauważyć przebieg zjawiska wrzenia w dwóch etapach, zaś na rys. 1b w trzech etapach. Rys. 2 przedstawia histerezę wymiany ciepła dla czynnika R134a uzyskaną na drodze zmian gęstości strumienia masy i ciśnienia w kanale.



Rys. 2. „Histeresa wymiany ciepła” dla czynnika chłodniczego R134a uzyskana na drodze zmian gęstości strumienia masy i ciśnienia w kanale
Fig. 2. „Heat transfer hysteresis” for refrigerant R134a obtained by changes of mass flux density and pressure in the channel

3.2. Rozwój wrzenia wywołany obniżeniem ciśnienia w kanale

Dalsze badania eksperymentalne dotyczyły rozwoju i zaniku wrzenia pęcherzykowego w przepływie oraz towarzyszących im zjawisk. Wywołanie rozwoju wrzenia w ogrzewanym kanale wymaga spełnienia określonych warunków, w tym odpowiednio dużego przegrzania cieczy oraz istnienia zarodków pęcherzyków parowych. W badaniach eksperymentalnych stworzono warunki do rozpoznania i opisu tych zjawisk. Zastosowano następujące sposoby wywołania wrzenia w przepływie: obniżanie ciśnienia, obniżanie gęstości strumienia masy czynnika chłodniczego oraz zwiększanie gęstości strumienia ciepła na ściance kanału rurowego. Dotychczas praktykowane sposoby quasistatycznego oddziaływania na zmiany powyższych parametrów (najczęściej opisywane w literaturze) zastąpiono *oddziaływaniem o charakterze dynamicznym*. Na stanowisku istniała możliwość prowadzenia obserwacji zjawisk w procesie rozwoju i zaniku wrzenia (rys. 3).

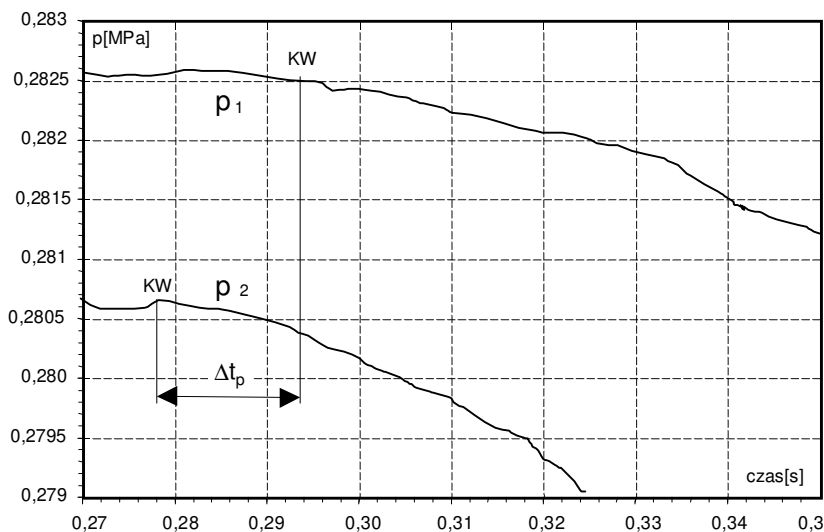


Rys. 3. Przykład obserwacji rozwoju wrzenia pęcherzykowego w kanale: czynnik R134a; $(w\rho)=615\text{kg/m}^2\text{s}$; $q=15,1\text{W/m}^2$; $p_1=0,51\text{MPa}$; $\Delta p=0,13\text{MPa}$

Fig. 3. Visualisation of development of bubbly boiling in channel flow; refrigerant R134a; $(w\rho)=615\text{kg/m}^2\text{s}$, $q=15.1\text{W/m}^2$, $p_1=0.51\text{MPa}$, $\Delta p=0.13\text{MPa}$

Parametry czynnika przed rozpoczęciem wrzenia w kanale dobrano tak, aby w kanale (pionowym lub poziomym) występował przepływ cieczy przechłodzonej o kilka Kelwinów w odniesieniu do temperatury nasycenia. Gęstość strumienia ciepła doprowadzanego do ścianki kanału oraz gęstość strumienia masy czynnika w kanale były zbliżone do wartości, przy których następuje rozwój wrzenia pęcherzykowego w kanale. Następnie obniżano ciśnienie do takiej wartości, aby wywołać chwilowe ale dostatecznie duże przegrzanie cieczy w kanale umożliwiające rozwój procesu wrzenia. Impuls obniżonego ciśnienia wywołany za odcinkiem pomiarowym przemieszczał się w kierunku przeciwnym do przepływu cieczy i powodował rozwój wrzenia w kanale. Powstające pęcherzyki pary odrywały się sukcesywnie od ogrzewanej ścianki i przemiesz-

czały w głąb rdzenia przepływu tworząc mieszaninę dwufazową. Spadkowi ciśnienia w kanale (przy stałej gęstości strumienia ciepła doprowadzanego do ścianki kanału i gęstości strumienia masy w kanale) i rozwojowi procesu wrzenia towarzyszyło obniżenie temperatury ścianki. Było ono wynikiem wzrostu intensywności wymiany ciepła wywołanej powstawaniem pęcherzyków pary na ogrzewanej powierzchni. Przemieszczanie się impulsu obniżonego ciśnienia i temperatury ścianki miało charakter falowy. Prędkość fali ciśnieniowej v_p i temperaturowej v_T określano na podstawie analizy zmiany w czasie ciśnienia i temperatury na długości kanału. Przykłady wyznaczania prędkości v_p i v_T przedstawiono na rys. 4 i 5.

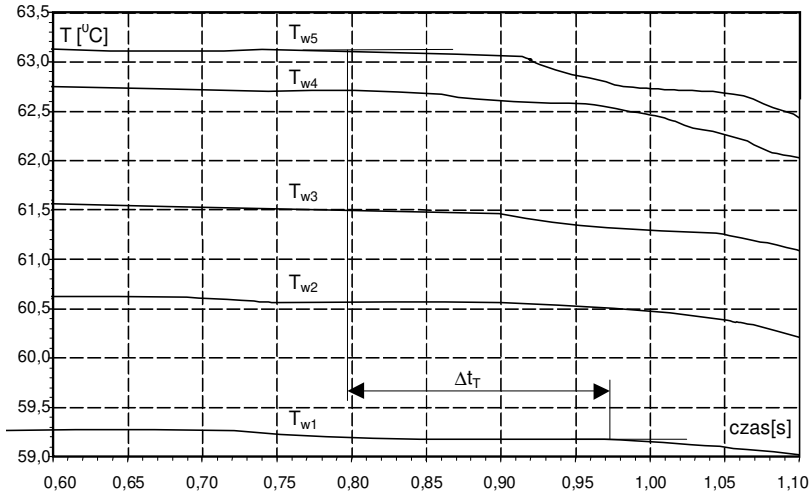


Rys. 4. Zmiany ciśnienia p podczas rozwoju wrzenia pęcherzykowego w kanale; czynnik R123, $q = 13,85 \text{ kW/m}^2$; $(w\rho) = 445 \text{ kg/m}^2\text{s}$; $\Phi_1=0,005$; Δt_p – czas przemieszczania się impulsu ciśnienia wywołującego rozwój wrzenia

Fig. 4. Changes of pressure p during development of bubbly boiling in channel flow; refrigerant R123, $q = 13.85 \text{ kW/m}^2$, $(w\rho) = 445 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $\Phi_1=0,005$; $\Delta\tau_p$ – time of propagation of the pressure wave giving rise to boiling

Rysunek 4 przedstawia zmianę ciśnienia w czasie na doływie i wpływie czynnika z kanału pomiarowego a rys. 5. zmianę temperatury w pięciu przekrojach pomiarowych na długości kanału. Na podstawie rys. 4 stwierdzono, że czas przepływu impulsu obniżonego ciśnienia jest ograniczony i w tym przypadku wynosi około 15 milisekund na długości 0,9 m (odległość umieszczenia czujników pomiaru ciśnienia). Oznacza to, że prędkość przemieszczania się

zaburzenia wywołującego proces wrzenia wynosi $v_p \approx 60$ m/s. Nie oznacza to jednak, że front wrzenia przemieszczał się z taką prędkością (prędkość ta była mniejsza). Wskazują na to zmiany temperatury na długości kanału pomiarowego (rys. 5). Rozmieszczone wzdłuż ogrzewanego kanału czujniki termoelektryczne zarejestrowały przemieszczanie się „zmian” temperatury ścianki na długości 0,5 m w czasie około 170 milisekund. Prędkość przemieszczania się frontu wrzenia określana prędkością v_T zmiany temperatury ścianki wynosiła więc około $v_T \approx 2,9$ m/s.



Rys. 5. Zmiany temperatury czynnika i ścianki kanału T_w podczas rozwoju wrzenia pęcherzykowego w kanale; czynnik R123; $q = 13,85$ kW/m²; $(w\rho) = 445$ kg/m²s; $\Phi_f=0,005$; Δt_T – czas przemieszczania się frontu wrzenia

Fig. 5. Change of wall temperature T_w during development of bubbly boiling in channel flow; refrigerant R123, $q = 13.85$ kW/m², $(w\rho) = 445$ kg/m²s, Δt_T – time of propagation of the boiling front in the channel

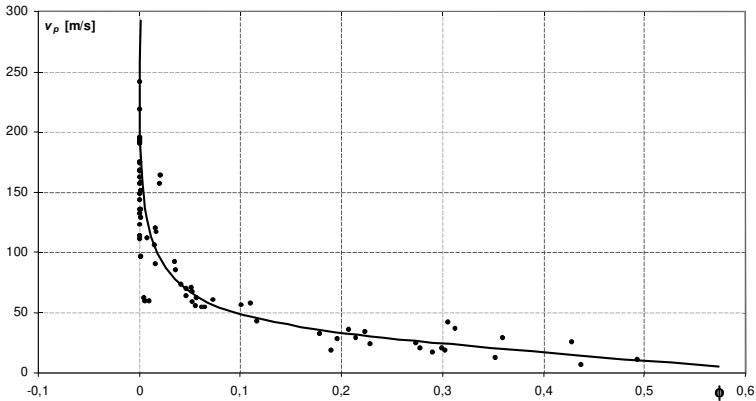
W podobny sposób wykonano badania w warunkach, gdy do odcinka pomiarowego dopływała mieszanina dwufazowa o strukturze pęcherzykowej i temperaturze nasycenia. Przed rozpoczęciem pomiarów zwiększano quasistatycznie strumień ciepła doprowadzany do ścianki kanału, nie wywołując w nim wrzenia powierzchniowego. Wrzenie pęcherzykowe występowało tylko w rdzeniu przepływu. Następnie obniżano ciśnienie czynnika w kanale, wywołując rozwój wrzenia powierzchniowego. Uzyskano podobne efekty, jak dla rozwoju wrzenia w przepływie cieczy.

W wyniku przeprowadzonych pomiarów stwierdzono, że prędkość v_p przemieszczania się impulsu obniżonego ciśnienia Δp wywołującego rozwój wrzenia w kanale zależała przede wszystkim od stopnia zapełnienia Φ czynnika chłodniczego. Przy zerowych wartościach stopnia zapełnienia ($\Phi = 0$) prędkość v_p wynosiła około 200 m/s. Wraz ze wzrostem wielkości Φ prędkość gwałtownie malała do kilkunastu metrów na sekundę (dla $\Phi = 0,4 \div 0,5$).

Na rys. 6 przedstawiono wyniki pomiarów dla czynnika chłodniczego R123 w postaci zależności prędkości v_p przemieszczania się impulsu obniżonego ciśnienia wywołującego rozwój wrzenia w kanale od stopnia zapełnienia Φ czynnika chłodniczego.

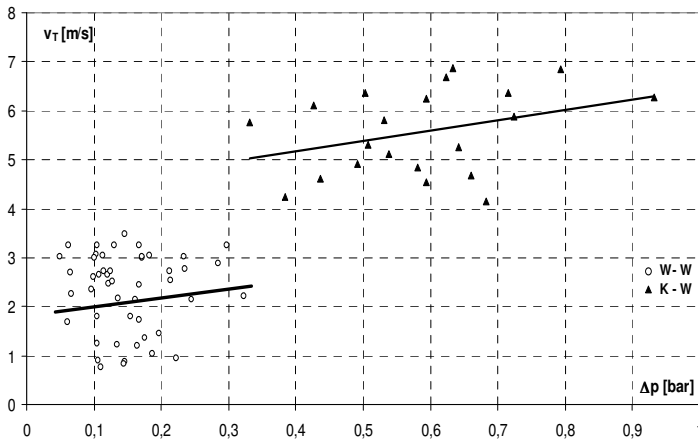
Front wrzenia powstający na ogrzewanej ścianie przemieszczał się ze znacznie mniejszą prędkością v_T . Były to wartości rzędu kilku metrów na sekundę i mniejsze. Wartość prędkości v_T zależały od wielkości impulsu spadku ciśnienia Δp i stopnia zapełnienia Φ . Na rys. 7 przykładowo przedstawiono zależność prędkości przemieszczania się frontu wrzenia v_T od spadku ciśnienia Δp czynnika R134a.

Przy obniżaniu ciśnienia czynnika w kanale następował spadek temperatury T_s nasylenia czynnika. Powodowało to chwilowy wzrost stopnia przegrzania cieczy ΔT_s , do momentu rozpoczęcia wrzenia. Szczególnie duże przegrzanie następuje na ogrzewanej ścianie kanału. Przy gwałtownym obniżaniu ciśnienia chwilowe lokalne przegrzanie T_s osiągało znaczne wartości. W przeprowadzonych badaniach rejestrowano lokalne chwilowe przegrzania rzędu 40-50 K. Każdorazowo uzyskiwano krytyczne przegrzanie cieczy, aby zainicjować proces wrzenia, czyli przekroczyć próg aktywności zarodków pary. Wzrost przegrzania cieczy sprzyjał wzmoczonej aktywacji zarodków wrzenia, co objawiało się wyższą prędkością przemieszczania się frontu wrzenia. Na rys. 8 przedstawiono zależność prędkości przemieszczania się frontu wrzenia v_T od chwilowego lokalnego przegrzania cieczy ΔT_s na ogrzewanej ścianie. Podczas rozwoju wrzenia powierzchniowego w układzie dwufazowym prędkości v_T zmieniały się w granicach od 1-3 m/s, przy lokalnych chwilowych przegrzaniach cieczy od 5-15 K. Gdy rozwój wrzenia powierzchniowego następował w układzie jednofazowym (ciecz) wówczas prędkości v_T były o około 50% wyższe, w porównywalnym zakresie przegrzania cieczy. W tym przypadku udało się uzyskać znacznie wyższe lokalne przegrzania cieczy rzędu 50-60 K i wtedy wartość prędkości v_T dochodziła do około 6 m/s. Występujące opóźnienie w rozwoju wrzenia powierzchniowego należy tłumaczyć, między innymi, wpływem pojemności cieplnej czynnika w podwarstwie przyściennej i ścianki ogrzewanego kanału. Niezbędne przegrzanie ścianki i cieczy w warstwie przyściennej uzyskiwane jest w skończonym przedziale czasu zależnym od grubości i rodzaju materiału ścianki kanału.



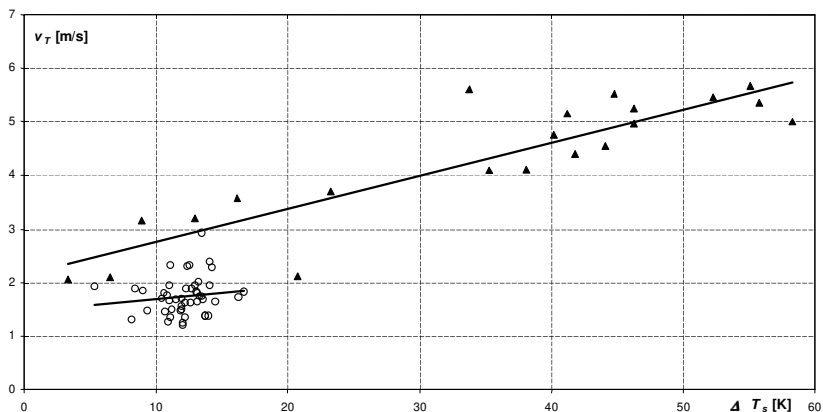
Rys. 6. Zależności prędkości v_T przemieszczania się sygnału obniżonego ciśnienia Δp od stopnia zapełnienia Φ ; czynnik R123; $(w\rho)=300\div 600 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $q=6\div 20 \text{ kW/m}^2$, $p=0,14\div 3,2 \text{ MPa}$

Fig. 6. Relationship between the propagation velocity of the decreased pressure impulse v_p giving rise to boiling and the void fraction Φ ; refrigerant R123; $(w\rho)=300\div 600 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $q=6\div 20 \text{ kW/m}^2$, $p=0.14\div 3.2 \text{ MPa}$



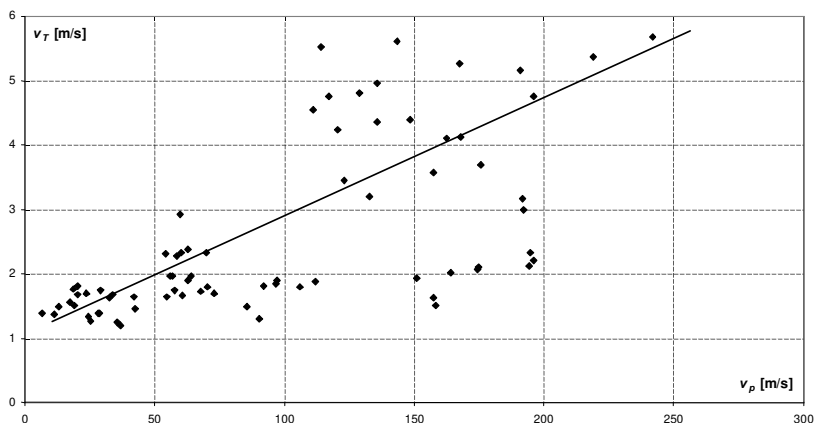
Rys. 7. Zależność prędkości v_T przemieszczania się frontu wrzenia od spadku ciśnienia Δp dla czynnika chłodniczego R134a; $(w\rho) = 250\div 1300 \text{ kg/(m}^2\text{s)}$, $q = 6\div 12 \text{ kW/m}^2$, $p = 0,2\div 0,4 \text{ MPa}$; K-W rozwój wrzenia w układzie jednofazowym (w cieczy), W-W rozwój wrzenia w układzie dwufazowym

Fig. 7. Dependence of the boiling front propagation velocity v_T on pressure drop; refrigerant R134a; $(w\rho) = 250\div 1300 \text{ kg/(m}^2\text{s)}$, $q = 6\div 12 \text{ kW/m}^2$, $p = 0,2\div 0,4 \text{ MPa}$; K-W – development of bubbly boiling in one-phase flow (liquid), W-W – development of bubbly boiling in two-phase flow



Rys. 8. Zależność prędkości przemieszczania się frontu wrzenia v_T od wartości chwilowego lokalnego przegrania ciecży ΔT_s na ogrzewanej ścianie czynnik R123; $(w\rho)=300\div 600 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $q= 6\div 20 \text{ kW/m}^2$, $p=0,14\div 3,2\text{MPa}$

Fig. 8. Dependence of the boiling front propagation velocity v_T on instantaneous local liquid superheat ΔT_s at the heated wall; refrigerant R123; $(w\rho)= 300$ to $600 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $q= 6$ to 20 kW/m^2 , $p= 0.14$ to 0.32 MPa



Rys. 9. Zależność prędkości przemieszczania się frontu wrzenia v_T od prędkości impulsu ciśnienia wywołującego proces wrzenia powierzchniowego w kanale v_p ; czynnik R123; $(w\rho)=300\div 600 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $q=6\div 20 \text{ kW/m}^2$, $p=0,14\div 3,2\text{MPa}$

Fig. 9. Dependence of the boiling front propagation velocity v_T on the propagation velocity of the pressure drop giving rise to surface boiling in the channel v_p ; refrigerant R123; $(w\rho)= 300$ to $600 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $q= 6$ to 20 kW/m^2 , $P= 0.14$ to 0.32 MPa

Uzyskane wyniki badań pozwoliły na opracowanie zależności eksperymentalnych opisujących rozwój wrzenia pęcherzykowego w kanale rurowym. Prędkość v_p przemieszczania się zaburzeń ciśnienia związana jest ze spadkiem ciśnienia Δp i z lokalnym chwilowym przegrzaniem cieczy ΔT_s . Na podstawie analizy wymiarowej uzyskano następującą zależność:

$$Re = 2,2 \cdot 10^4 \cdot Eu^{0,21} \cdot B^{1,5} \quad (1)$$

gdzie:

$$Re = \frac{v_p \cdot d \cdot (1-y)}{v' \cdot (1-\Phi)} \quad - \text{liczba Reynoldsa}, \quad (2)$$

$$Eu = \frac{\Delta p}{\rho' \cdot w'^2} \quad - \text{liczba Eulera}, \quad (3)$$

$$B = \frac{\Delta T_w}{\Delta T_n} \quad - \text{współczynnik}, \quad (4)$$

gdzie:

$$\begin{aligned} \Delta T_w &= T_w - T_s, \\ \Delta T_n &= T_s - T_F. \end{aligned} \quad (5)$$

W równaniu (1) wprowadzono zmodyfikowane liczby kryterialne: liczbę Reynoldsa Re (2) i Eulera Eu (3) oraz bezwymiarowy współczynnik B podany wzorem (4). W zapisie zmodyfikowanej liczby Reynoldsa Re występuje prędkość v_p . Z kolei wielkość spadku ciśnienia Δp ujmie zmodyfikowana liczba Eulera Eu . Współczynniki liczbowe oraz wykładniki potęg w zależności (1) uzyskano drogą dopasowania oraz porównania wyników obliczeń i badań eksperymentalnych. Stwierdzono, że 89% wyników obliczeń i pomiarów mieściło się w granicach znacznego rozrzutu $\pm 50\%$. Należy jednak mieć na uwadze, iż rozpatrywane zagadnienia dotyczą równowagi metastabilnej układu dwufazowego a zjawiska zachodzą w granicach pętli histerezy wymiany ciepła i oporów przepływu [3] co tłumaczy ten znaczny przedział zmienności. .

W podobny sposób wyznaczono zależność określającą prędkość v_T przemieszczania się frontu wrzenia, której wielkość ujmie zmodyfikowana liczba Pecleta Pe :

$$Pe = 1,1 \cdot 10^4 \cdot B^{1,5} \quad (6)$$

gdzie:

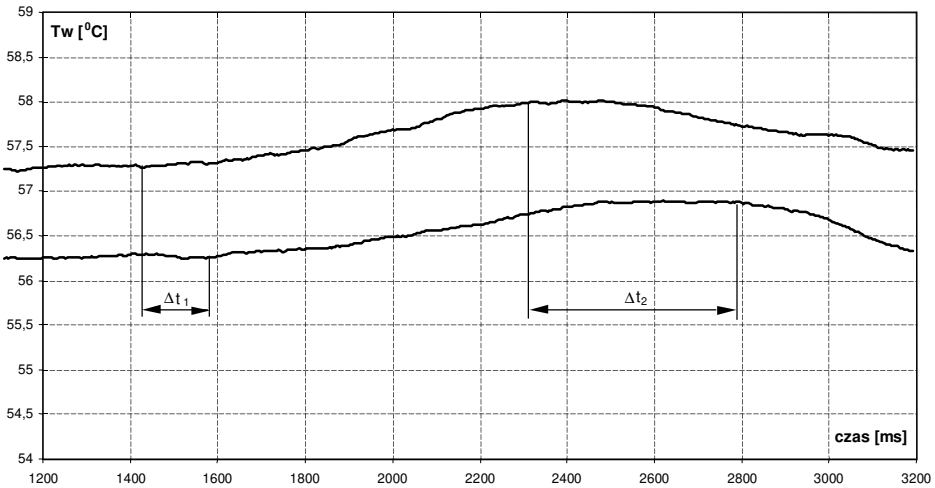
$$Pe = \frac{v_T \cdot d \cdot (1-y)}{a' \cdot (1-\Phi)} \quad - \text{liczba Pecleta} \quad (7)$$

$$B = \frac{\Delta T_w}{\Delta T_n} \quad - \text{współczynnik} \quad (8)$$

Z porównania wyników obliczeń według zależności (6) z wynikami badań eksperymentalnych uzyskano podobny efekt ich rozbieżności jak dla zależności (1).

3.3. Rozwój wrzenia wywołany obniżeniem gęstości strumienia masy w kanale

Podczas badań eksperymentalnych doprowadzano do kanału pomiarowego czynnik chłodniczy w postaci cieczy niedogrzejanej do temperatury nasycenia ($\Phi=0$). Utrzymywano stan ustalony układu a w ogrzewanym kanale następowała konwekcyjna wymiana ciepła w układzie jednofazowym. Następnie skokowo obniżano gęstość strumienia masy czynnika chłodniczego w kanale pomiarowym. W takim przypadku proces wrzenia był inicjowany na końcu kanału pomiarowego i front wrzenia przemieszczał się w kierunku przeciwnym do przepływu czynnika chłodniczego. Jako pierwszy przemieszczał się impuls zmiany ciśnienia z prędkością v_p około 200 m/s. Następnie termometry termoelektryczne rejestrowały przemieszczanie się fali wzrostu temperatury ścianki z prędkością v_{T1} aby w końcu zarejestrować przejście frontu wrzenia z prędkością v_{T2} (przejście fali spadku temperatury ścianki). Początkowy wzrost temperatury ścianki ogrzewanego kanału (przy $q = \text{const}$) wynikał ze zmniejszenia gęstości strumienia masy czynnika w kanale. Wzrastała wtedy temperatura cieczy w laminarnej podwarstwie przyściennej, co umożliwiało uzyskanie odpowiedniego przegrzania zarodków wrzenia niezbędnego do zainicjowania generacji pęcherzyków pary. Powstające pęcherzyki pary intensyfikowały wymianę ciepła a to z kolei obniżało temperaturę ścianki. Można więc stwierdzić, że rozwój wrzenia wywoływany był bezpośrednio przez falę zmiany temperatury ścianki o prędkości v_{T1} , a ta powstawała w wyniku zmiany gęstości strumienia masy w ogrzewanym kanale. Na rys. 10 przedstawiono przebieg zmian temperatury ścianki kanału (w dwóch przekrojach pomiarowych oddalonych od siebie o 0,2 m) dla wybranego przedziału czasu. W prezentowanym przypadku wystąpił przeszło dwukrotny spadek natężenia przepływu czynnika w kanale. Wzrost temperatury ścianki następował z prędkością $v_{T1} = 2,82$ m/s. Front wrzenia przemieszczał się z prędkością $v_{T2} = 0,53$ m/s. Towarzyszyły mu pulsacje ciśnienia w postaci impulsów fali odbitej, które z upływem czasu ulegały tłumieniu.



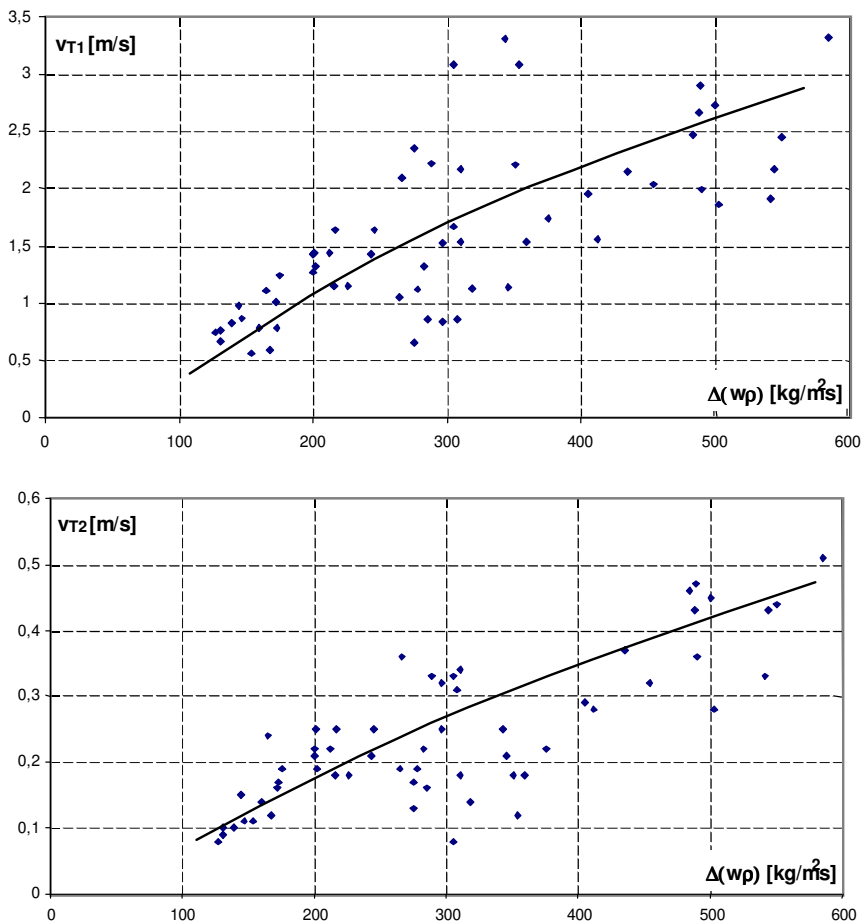
Rys. 10. Zmiany temperatury ścianki podczas rozwoju wrzenia wywołanego zmianą gęstości strumienia masy w kanale; czynnik R123, $q = 13,9 \text{ kW/m}^2$, Δt_1 – czas przemieszczania się impulsu wzrostu temperatury, Δt_2 – czas przemieszczania się frontu wrzenia

Fig. 10. Changes of wall temperature T_w during development of bubbly boiling due to change of mass flux density in the channel; refrigerant R123, $q = 13,9 \text{ kW/m}^2$, Δt_1 – time of propagation of the temperature rising impulse, Δt_2 – time of propagation of the boiling front in the channel

Przeprowadzone badania wykazały, że prędkości przemieszczania się fali wzrostu temperatury v_{T1} i frontu wrzenia v_{T2} zależą od wielkości spadku gęstości strumienia masy czynnika w ogrzewanym kanale $\Delta(w\rho)$. Wzrost $\Delta(w\rho)$ powoduje wzrost v_{T1} (prędkości zmiany temperatury ścianki ogrzewanego kanału) i w konsekwencji zwiększa się prędkość v_{T2} przemieszczania frontu wrzenia w kanale. Jest związane to z czasem uzyskiwania dostatecznego przegrzania zarodków pary, co powoduje istotny wpływ na rozwój wrzenia powierzchniowego. Zależność prędkości v_{T1} i v_{T2} od wielkości spadku gęstości strumienia masy $\Delta(w\rho)$ przedstawiono na rys. 11.

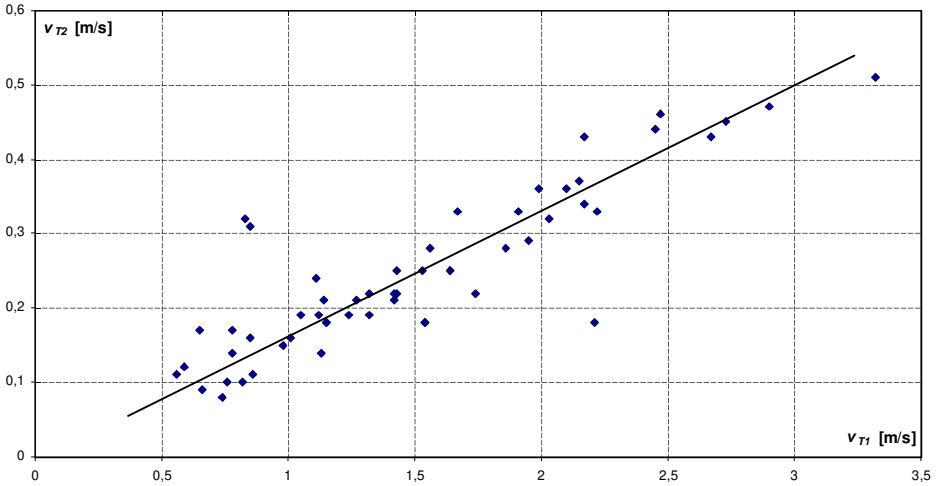
W badanym zakresie spadku gęstości strumienia masy $\Delta(w\rho) = 100 \div 600 \text{ kg/m}^2\text{s}$ prędkość przemieszczania się frontu wrzenia v_{T2} mieściła się w granicach od 0,1 do 0,5 m/s. Były to wartości bardzo niskie, biorąc pod uwagę prędkości przemieszczania się frontu wrzenia wywołanego skokowym obniżeniem ciśnienia w układzie ($v_T = 1 \div 6 \text{ m/s}$). Tak niskie wartości prędkości v_{T2} należy tłumaczyć tym, że praktycznie rozwój wrzenia wywołany jest przez „falę temperaturową” v_{T1} , która sama przemieszcza się (jako efekt

zmiany gęstości strumienia masy $\Delta(w\rho)$ z małą prędkością v_{T1} ($v_{T1} = 0,5\div 3,5$ m/s) a więc znacznie niższą od prędkości przemieszczania się impulsu obniżonego ciśnienia v_p . Prędkość v_{T2} przemieszczania się frontu wrzenia zależała praktycznie od prędkości v_{T1} uzyskiwania dostatecznego przegrzania cieczy na ogrzewanej ścianie kanału co przedstawiono na rys. 12.



Rys. 11. Zależność prędkości v_{T1} i v_{T2} od spadku gęstości strumienia masy w kanale podczas rozwoju wrzenia pęcherzykowego; czynnik R134a

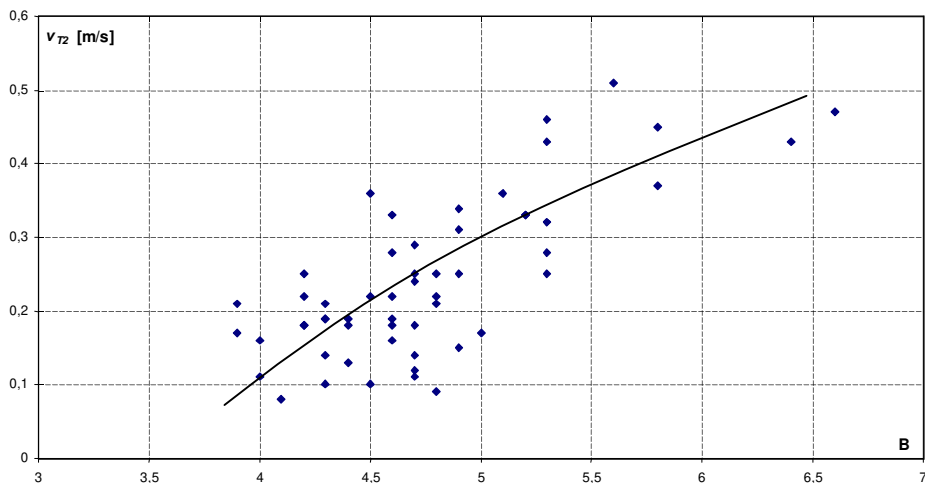
Fig. 11. Dependence of the velocities v_{T1} and v_{T2} on decrease of mass flux density during development of bubbly boiling; refrigerant R134a



Rys. 12. Zależność prędkości przemieszczania frontu wrzenia v_{T2} od prędkości uzyskiwania przegrzania cieczy na ogrzewanej ścianie kanału v_{T1} ; czynnik R134a

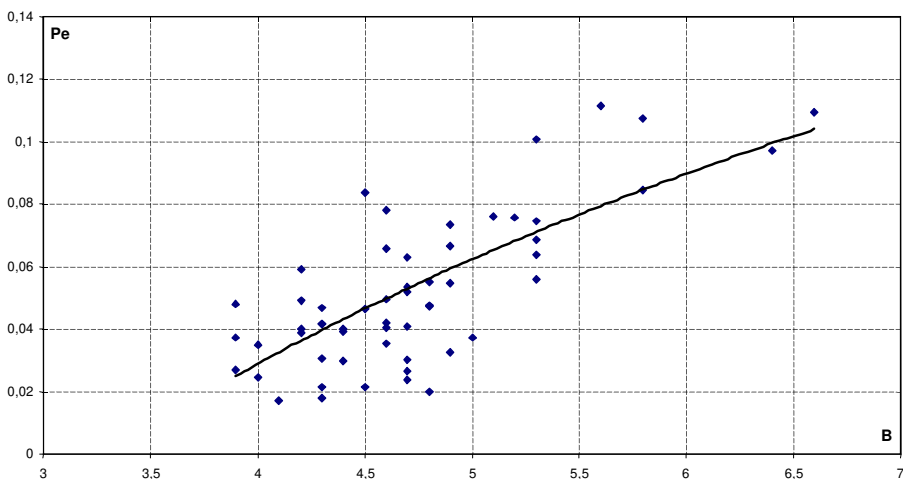
Fig. 12. Dependence of the boiling front propagation velocity v_{T2} on the velocity due to the liquid superheat at the channel wall v_{T1} ; refrigerant R134a

Z analizy wynika, że bezpośrednią przyczyną inicjacji wrzenia i wynikającej stąd prędkości v_{T2} przemieszczania się frontu wrzenia jest przekroczenie krytycznego przegrzania zarodków wrzenia na ogrzewanej powierzchni. Przegrzanie to ujmuje zaproponowany bezwymiarowy współczynnik B określony wzorem (4). Na rys. 13 przedstawiono zależność prędkości v_{T2} przemieszczania się frontu wrzenia od bezwymiarowego współczynnika B . Wzrost bezwymiarowego współczynnika B od wartości 4 do 6 powoduje zwiększenie prędkości v_{T2} od 0,1 do około 0,5 m/s. Podobny przebieg ma zależność zmodyfikowanej liczby Pecleta Pe od bezwymiarowego współczynnika B (rys. 14). Liczbę Pecleta Pe określono wzorem (6) wykorzystując do jej wyznaczenia prędkość v_{T2} . Uzyskano zgodność wyników pomiarów i obliczeń w zakresie $\pm 50\%$ co należy uznać jako zadawalające biorąc pod uwagę wcześniej omówione warunki przebiegu zjawiska.



Rys. 13. Zależność prędkości przemieszczania się frontu wrzenia od bezwymiarowego współczynnika B ; czynnik R134a

Fig. 13. Dependence of the boiling front propagation velocity v_T on the dimensionless coefficient B for R134a



Rys. 14. Zależność zmodyfikowanej liczby Pecleta Pe od bezwymiarowego współczynnika B ; czynnik R134a

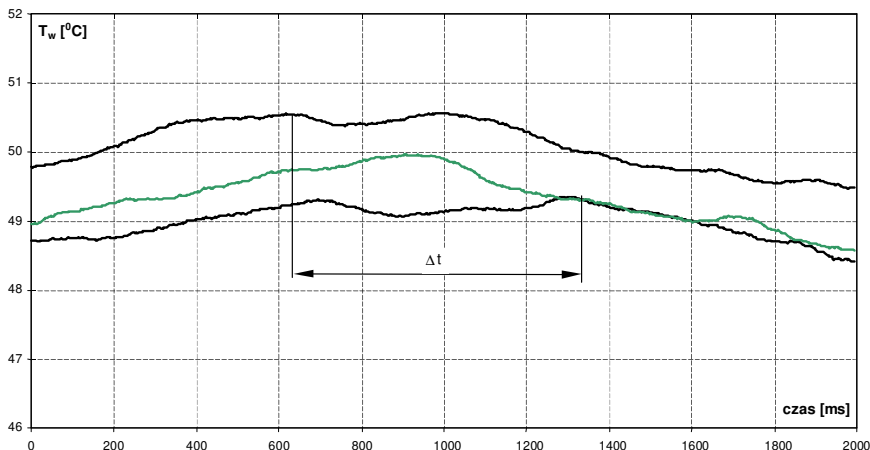
Fig. 14. Dependence of the modified Peclet number Pe_{exp} on the dimensionless coefficient B ; medium R134a

3.4. Rozwój wrzenia wywołany wzrostem gęstości strumienia ciepła na ścianie kanału

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 ścianie wewnętrznej kanału. 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 w przekroju wypływowym 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. 15 przedstawiono przykładowo zmiany temperatury ścianki 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 ten 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 v_T przemieszczania się frontu wrzenia wynosiła $v_T = 0,47$ m/s.

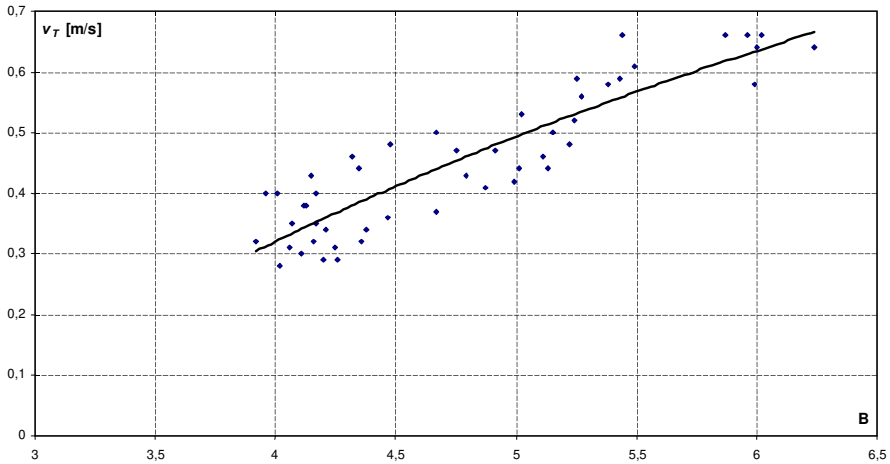
Badania wykazały, że prędkość v_T przemieszczania frontu wrzenia zależy od lokalnego przegrzania cieczy na ogrzewanej ścianie, które ujmuje bezwymiarowy współczynnik B (wzór 4). Na rys. 16 przedstawiono zależność prędkości v_T od współczynnika B . W celu zainicjacji procesu wrzenia pęcherzykowego należy przekroczyć górną krytyczną wartość współczynnika B ($B=B_I \approx 4$). 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 0,6 m/s przy $B \approx 6$. Wartości współczynnika $B > 6$ nie udało się uzyskać inicjacji procesu wrzenia metodą skokowego zwiększania gęstości strumienia ciepła na ogrzewanej ścianie.



Rys. 15. Przebieg zmian temperatury ścianki podczas rozwoju wrzenia pęcherzykowego wywołanego drogą wzrostu gęstości strumienia ciepła na ogrzewanej ścianie; czynnik R123, $(w\rho) = 1204 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $p = 1,8 \text{ MPa}$, $q_l = 14,3 \text{ kW/m}^2$, $\Delta q = 8,4 \text{ W/m}^2$, $v_T = 0,47 \text{ m/s}$, Δt – czas przemieszczania się frontu wrzenia

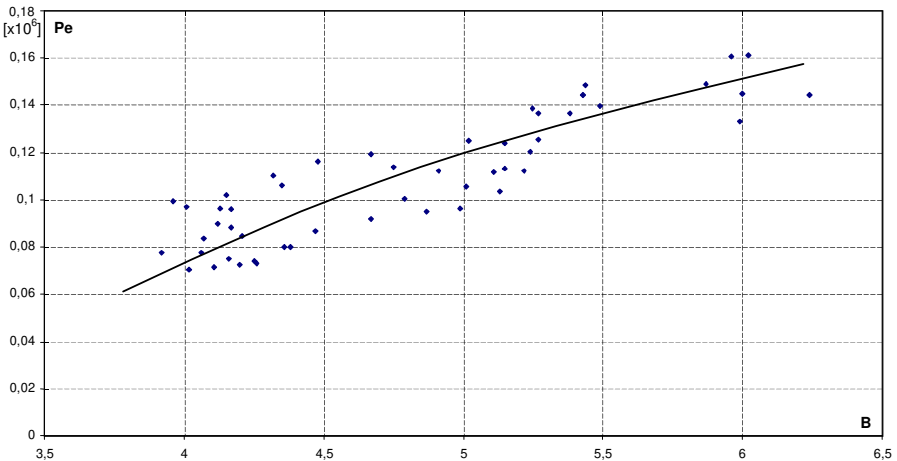
Fig. 15. Wall and fluid temperature transients during the development of bubble boiling due to the increase of the heat flux density at the channel wall; medium – R123, $(w\rho) = 1204 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $p = 1,8 \text{ MPa}$, $q_l = 14,3 \text{ kW/m}^2$, $\Delta q = 8,4 \text{ W/m}^2$, $v_T = 0,47 \text{ m/s}$, Δt – boiling front propagation time

Opracowując wyniki pomiarów wykorzystano zależność (6) wyznaczoną dla rozwoju wrzenia wywołanego skokowym obniżeniem ciśnienia w ogrzewanym kanale rurowym. Przedstawia ona zależność zmodyfikowanej liczby Pecleta Pe od bezwymiarowego współczynnika B . Na rys. 17 przedstawiono tę zależność uzyskaną na podstawie wyników pomiarów rozwoju wrzenia pęcherzykowego, gdy proces wrzenia wywołano drogą wzrostu gęstości strumienia ciepła. Obliczono następnie z równania (6) wartość liczby Pecleta Pe_{th} dla badanych przypadków i porównano wartości liczby Pecleta Pe_{exp} określone na podstawie wyników badań eksperymentalnych z wartościami Pe_{th} . Uzyskano dobrą zgodność w zakresie $\pm 30\%$.



Rys. 16. Zależność prędkości przemieszczania się frontu wrzenia v_T od bezwymiarowego współczynnika B ; czynnik R123

Fig. 16. Dependence of the boiling front propagation velocity v_T on the dimensionless coefficient B for R123



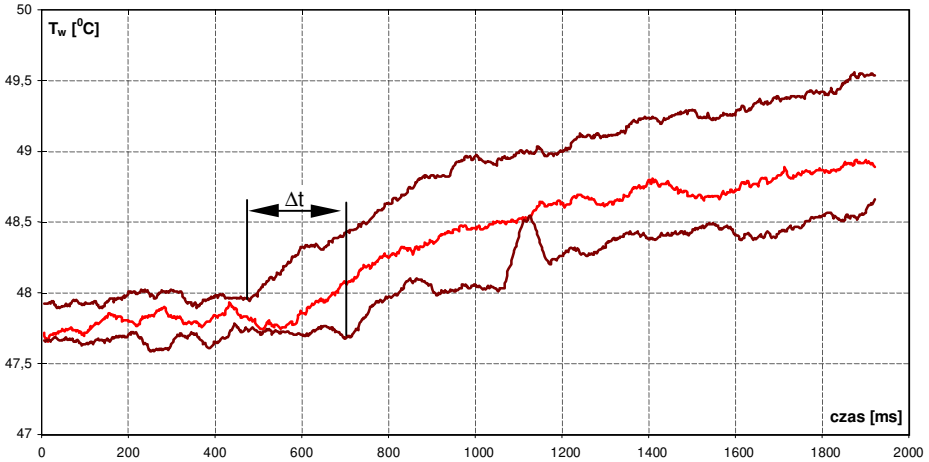
Rys. 17. Zależność zmodyfikowanej liczby Pecleta Pe_{exp} od wartości bezwymiarowego współczynnika B ; rozwój wrzenia wywołano drogą wzrostu gęstości strumienia ciepła, czynnik R123

Fig. 17. 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

3.5. Zanik wrzenia pęcherzykowego w kanale

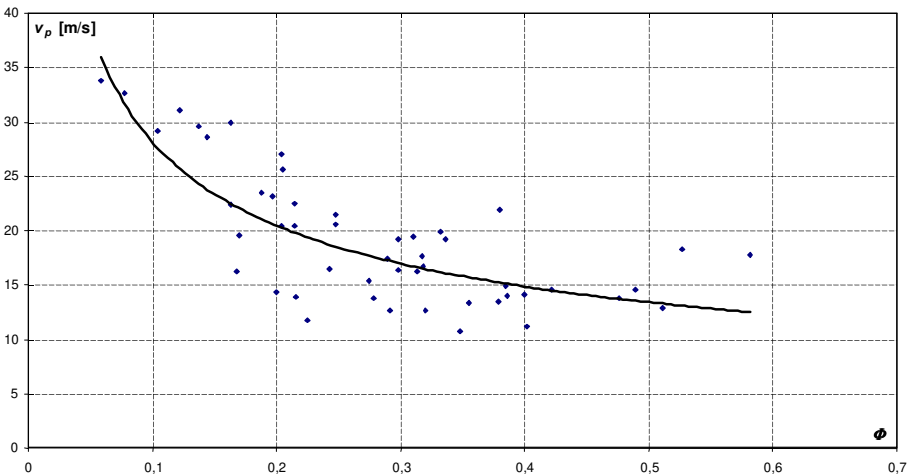
Badania rozwoju wrzenia pęcherzykowego w kanale wykazały, że zainicjowanie procesu wrzenia wymaga uzyskania odpowiednio dużego przegrzania cieczy na ściance kanału. Wielkość minimalnego przegrzania ujmuje górna wartość bezwymiarowego współczynnika BI . Nie jest istotny sposób uzyskania tego przegrzania lecz jego wartości. Mając powyższe na uwadze założono, że zanik wrzenia nastąpi wtedy, gdy uzyska się odpowiednio niską temperaturę cieczy na ściance ogrzewanego kanału (lokalne przegrzane będzie zbyt małe aby podtrzymać generację pęcherzyków parowych). Spowoduje to zatem zanik aktywności zarodków pary i zakończy proces wrzenia. Prowadząc badania zaniku wrzenia podwyższano ciśnienie p w kanale metodą częściowego zamykania zaworu za odcinkiem pomiarowym co powodowało wzrost temperatury nasycenia T_s i równocześnie wzrost niedogrzenia cieczy ΔT_n do temperatury nasycenia. Jako pierwszy przemieszczał się, w kierunku przeciwnym do przepływu wrzącego czynnika, sygnał podwyższonego ciśnienia Δp z prędkością v_p a następnie w kierunku zgodnym z kierunkiem przepływu czynnika podążała fala wzrostu temperatury ścianki z prędkością v_T . Wzrost temperatury ścianki oznaczał zmniejszenie intensywności wymiany ciepła wywołanej zanikiem wrzenia. Zanik wrzenia następował na początku ogrzewanego kanału, w miejscu najmniejszego przegrzania cieczy. Na rys. 18 przedstawiono przykładowo zmiany w czasie temperatury ścianki kanału na długości 0,2 m. Dla prezentowanego przypadku prędkość przemieszczania się sygnału wzrostu ciśnienia v_p wynosiła 16,8 m/s a prędkość zaniku wrzenia v_T była równa 1,43 m/s.

Stwierdzono, że impuls wzrostu ciśnienia Δp , podobnie jak w przypadku rozwoju wrzenia, przemieszczał się z prędkością v_p zależną od stopnia zapełnienia Φ w kanale (rys. 19) z tym, że wartości v_p były średnio o około 20% niższe od przypadku rozwoju wrzenia powierzchniowego w kanale (dla tych samych wartości stopnia zapełnienia Φ w stanie początkowym układu). Można to tłumaczyć występującą histerezą wymiany ciepła w zakresie początku wrzenia powierzchniowego.



Rys. 18. Zmiana w czasie temperatury podczas zaniku wrzenia pęcherzykowego w kanale; $q = 21,3 \text{ kW/m}^2$, $\Phi_l = 0,943$, Δt – czas przemieszczania się frontu wrzenia

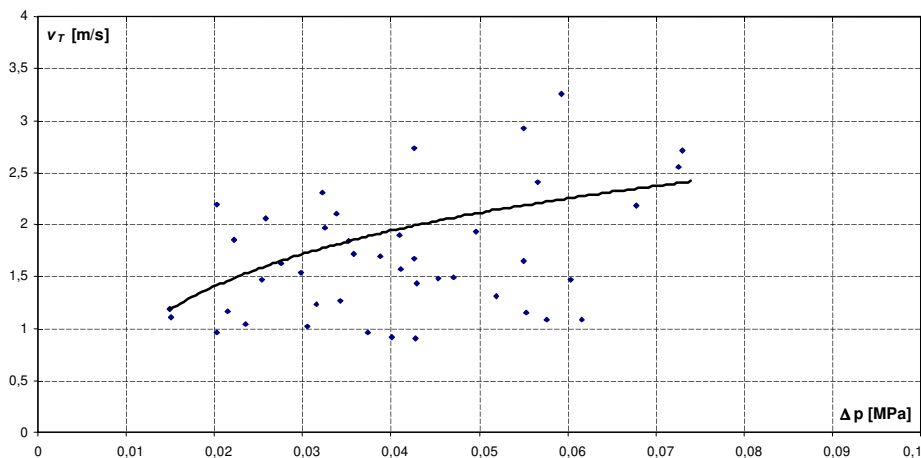
Fig. 18. Change in the time of wall temperature T_w during decay of bubbly boiling in the channel; $q = 21,3 \text{ kW/m}^2$, $\Phi_l = 0,943$, Δt – boiling front propagation time



Rys. 19. Zależność prędkości v_p przemieszczania się impulsu ciśnienia Δp w zależności od stopnia zapełnienia Φ podczas zaniku wrzenia; czynnik R123

Fig. 19. Relationship between the propagation velocity of the pressure impulse v_p giving decay to boiling and the void fraction Φ ; medium R123

Wielkość wzrostu ciśnienia Δp w kanale decyduje o zmniejszeniu lokalnego przegrzania cieczy na ogrzewanej ściance kanału. Przy wyższych wartościach przegrzanie może przyjmować nawet wartości ujemne. Wzrost Δp sprzyja wzrostowi prędkości wygaszania wrzenia w kanale co ilustruje rys. 20.

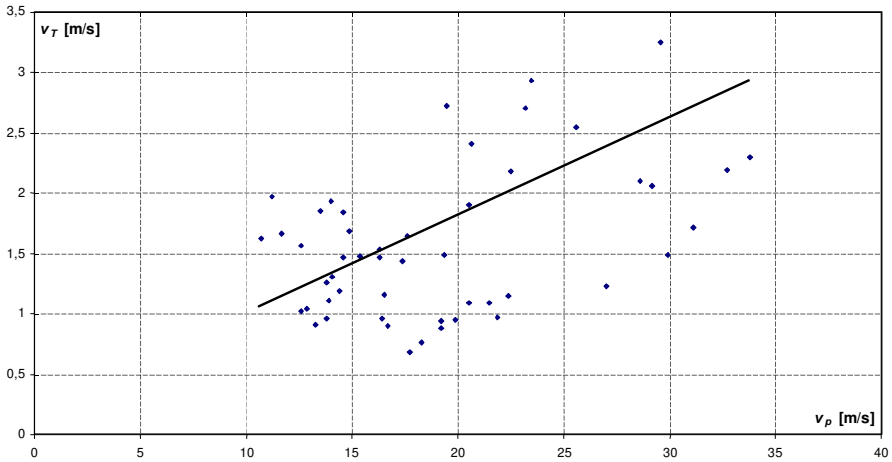


Rys. 20. Zależność prędkości zaniku wrzenia v_T od wartości wzrostu ciśnienia w kanale Δp ; czynnik R123

Fig. 20. Dependence of the boiling fading velocity v_T on the pressure rise value in the channel Δp ; medium R123

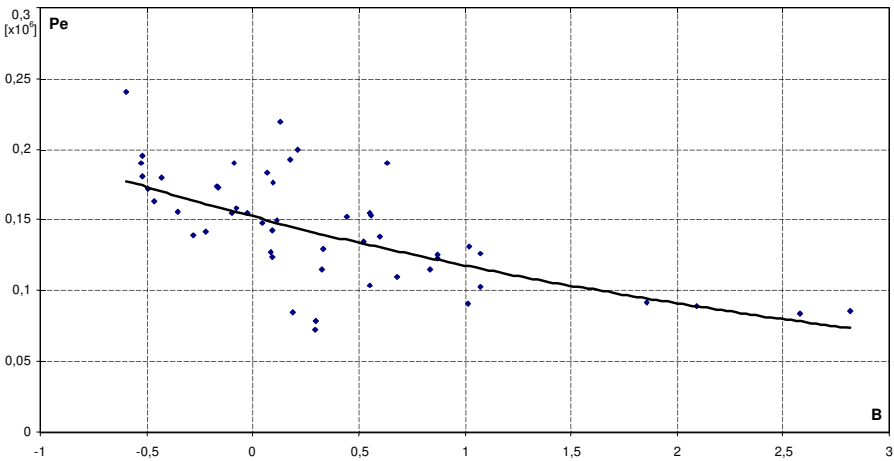
Podczas zaniku wrzenia (podobnie jak w przypadku rozwoju wrzenia) istnieje zależność wielkości prędkości v_p i v_T . Wzrost prędkości v_p zdecydowanie wpływa na wzrost prędkości zaniku wrzenia wzdłuż ogrzewanej powierzchni kanału (rys. 21).

Prędkość zaniku wrzenia v_T zależy od lokalnego zmniejszenia przegrzania cieczy na ściance kanału. Wielkość tego przegrzania ujemne zaproponowany wcześniej bezwymiarowy współczynnik B . Na rys. 22 przedstawiono zależność zmodyfikowanej liczby Pecleta Pe od współczynnika B . Wygaszenie procesu wrzenia może nastąpić po przekroczeniu dolnej wartości współczynnika B (dla R123 $B=B_2 \approx 3$). Spadek wartości współczynnika B sprzyja wzrostowi liczby Pecleta Pe i związanej z nią prędkości v_T .



Rys. 21. Zależność prędkości zaniku wrzenia v_T od prędkości wzrostu ciśnienia v_p ; czynnik R123

Fig. 21. Dependence of the boiling fading velocity v_T on the pressure rise velocity v_p ; medium R123



Rys. 22. Zależność zmodyfikowanej liczby Pecleta Pe od współczynnika B dla zaniku wrzenia pęcherzykowego w kanale rurowym; czynnik R123

Fig. 22. Dependence of the modified Peclet number Pe_{exp} on the coefficient B for the fading of bubbly boiling in tube channel - medium R123

Podobnie jak dla rozwoju wrzenia powierzchniowego wyznaczono zależności empiryczne dla zaniku wrzenia w kanale.

Prędkość przemieszczania się impulsu ciśnienia v_p wywołującego zanik wrzenia przedstawiono w postaci:

$$Re = 0,81 \cdot 10^5 \cdot Eu^{0,11} \quad (9)$$

gdzie:

Re – liczba Reynoldsa (wzór 2),

Eu – liczba Eulera (wzór 3).

W zależności (9) nie występuje bezwymiarowy współczynnik B (wzór 4) ponieważ w układzie dwufazowym (para mokra) wzrost ciśnienia Δp ujmuje równocześnie zmianę temperatury nasycenia i przegrzania cieczy ΔT_s . Zależność ujmująca prędkość zaniku wrzenia w kanale v_T ma postać:

$$Pe = 0,93 \cdot 10^5 (B2 - B)^{0,41} \quad (10)$$

gdzie:

Pe – liczba Pecleta (wzór 2),

B – współczynnik (wzór 4),

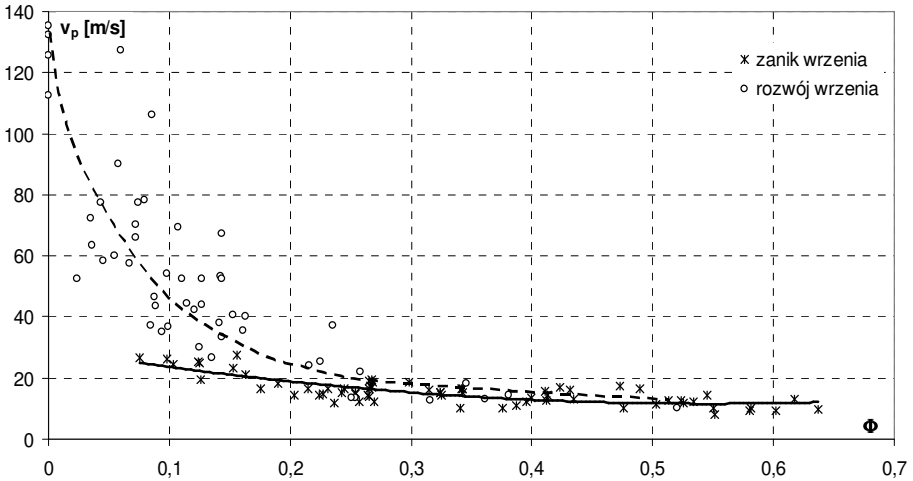
$B2$ – dolna wartość współczynnika B .

Po porównaniu wyniki badań i obliczeń stwierdzono zgodność w zakresie $\pm 50\%$.

4. Podsumowanie

Bez względu na zastosowany sposób wywołania rozwoju lub zaniku wrzenia pęcherzykowego w przepływie potwierdzono eksperymentalnie ich falowy charakter. Przepływy dwufazowe czynników dotychczasowych jak i nowych czynników chłodniczych posiadają takie własności. W opisie oddziaływań ujmujących falowość zjawisk wzięto pod uwagę nie tylko prędkość v_p przemieszczania się impulsu zmian ciśnienia, ale również prędkość v_T frontu wrzenia oraz wzajemne zależności między tymi prędkościami.

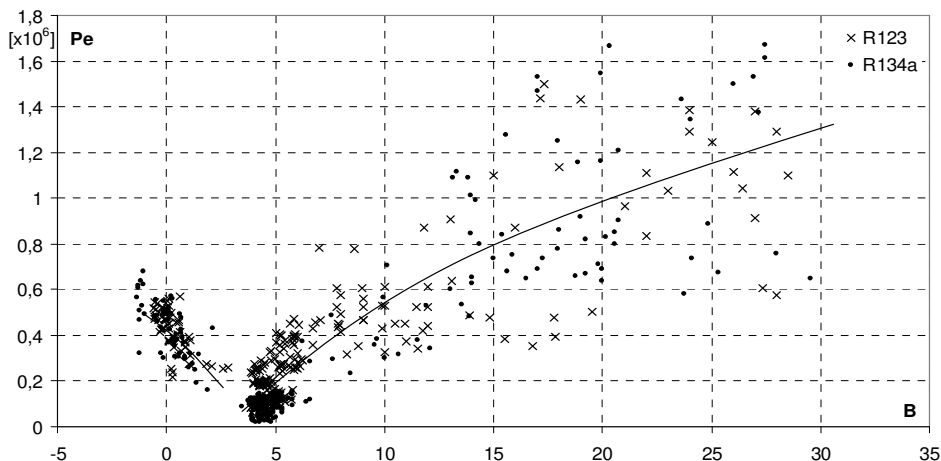
Na podstawie wyników badań stwierdzono, że prędkość przemieszczania się impulsu zmian ciśnienia v_p wywołującego rozwój wrzenia zależy od stopnia zapełnienia Φ czynnika w kanale. W przypadku zaniku wrzenia prędkość v_p jest o około 20% mniejsza, co ilustruje rysunek 23.



Rys. 23. Zależność prędkości przemieszczania się sygnału zmiany ciśnienia v_p wywołującego rozwój lub zanik wrzenia w zależności od stopnia zapełnienia Φ w kanale; czynnik R134a

Fig. 23. Relationship between the propagation velocity of the pressure impulse v_p giving development or decay to boiling and the void fraction Φ ; medium R123

Prędkość rozwoju lub zaniku wrzenia powierzchniowego w kanale zależy od lokalnego przegrzania cieczy na ogrzewanej ścianie. Nie jest istotny sposób uzyskania tego przegrzania. Na rys. 24 zestawiono uzyskane wyniki pomiarów w postaci zależności zmodyfikowanej liczby Pecleta Pe od bezwymiarowego współczynnika B , który ujemnie lokalne przegrzanie cieczy. Wyższe wartości liczby Pecleta Pe dotyczą pomiarów, w których rozwój wrzenia wywoływano skokowym obniżeniem ciśnienia w kanale. Dla tych przypadków uzyskano największe lokalne chwilowe przegrzanie cieczy i najwyższe wartości prędkości v_T frontu wrzenia. Najniższe wartości współczynnika B (w tym ujemne) dotyczą zaniku wrzenia. Przebieg zależności $Pe=f(B)$ dla zaniku wrzenia różni się w istotny sposób od przebiegu dla rozwoju wrzenia.



Rys. 24. Zestawienie zbiorcze wyników pomiarów dla rozwoju i zaniku wrzenia powierzchniowego w kanale w postaci zależności $Pe=f(B)$

Fig. 24. Compilation of the results of investigation for development and fading of surface boiling in channel as a dependence $Pe=f(B)$

Należy jednak wyraźnie podkreślić, że w badaniach eksperymentalnych autora zastosowano wymuszenie rozwoju wrzenia w przepływie przez „skokowe” zwiększanie przegrzania na powierzchni ścianki kanału. Uzyskane wartości prędkości frontu wrzenia v_T zmieniały się w przedziale $v_T = 0,08 \div 6$ m/s dla przegrzania $\Delta T_s = 5 \div 60$ K. Wyższe wartości prędkości v_T dotyczyły przypadków, gdy rozwój wrzenia wywoływano „skokowym” obniżaniem ciśnienia. Impuls zmiany ciśnienia przemieszczał się wówczas z dużą prędkością v_p (nawet 200 m/s) wymuszając wzrost prędkości v_T .

Metodyka badań eksperymentalnych autora różniła się od dotychczas stosowanych przez innych badaczy, oryginalnym uwzględnieniem wpływu niestabilności na zjawiska rozwoju i zaniku wrzenia w przepływie. Objawiało to się tym, że czynnik chłodniczy był podczas badań jakoby „gwałtownie umieszczany” w obszarze stanów metastabilnych. Podczas badania rozwoju wrzenia czynnik „umieszczano” gwałtownie w obszarze stanów cieczy przegrzanej (na prawo od lewej krzywej granicznej $x=0$ na wykresie $l_{gp}-h$) a podczas badań zaniku wrzenia para nasycona mokra czynnika trafiała gwałtownie do obszaru stanów cieczy niedogrzejanej do temperatury nasycenia (w kierunku na lewo od lewej linii granicznej $x=0$). Takie „dynamiczne” oddziaływania, które mogą występować w warunkach eksploatacyjnych powodowały dodatkową intensyfikację obu zjawisk.

Należy mieć na uwadze fakt, że badania dotyczyły obszarów występowania stanów metastabilnych i nierównowagowych objętych oddziaływaniem pętli histerezy zerowego kryzysu wrzenia. Oszacowano błąd wyników pomiarów na poziomie 10÷12% uwzględniając dokładność pomiaru podstawowych parametrów układu oraz charakterystyki statyczne i dynamiczne użytych w badaniach czujników pomiaru ciśnienia i temperatury.

W podsumowaniu należy wskazać niewątpliwe walory poznawcze badanych eksperymentalnie zjawisk rozwoju i zaniku wrzenia w przepływie a także ich aspekty eksploatacyjne. Zjawiska te mogą zachodzić nie tylko w parownikach urządzeń chłodniczych (w tym zasilanych nowymi proekologicznymi czynnikami), ale również w innych elementach układów energetycznych takich jak kotły parowe, czy też reaktory. W warunkach dynamicznych zmian parametrów układu mogą pojawiać się niekorzystne oddziaływania eksploatacyjne objawiające się niestabilnościami. Są one tym bardziej niebezpieczne z uwagi na ich charakter falowy, co może wpływać negatywnie na współpracę różnych węzłów instalacji. Wyniki badań autora wpłyną niewątpliwie na dalsze programy badawcze tego typu zjawisk.

5. Wnioski

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań dotyczących histerezy rozwoju i zaniku wrzenia w przepływie w kanałach rurowych można sformułować następujące wnioski:

1. Udowodniono eksperymentalnie możliwość występowania klasycznego zjawiska zerowego kryzysu wrzenia podczas przepływu dla nowych proekologicznych czynników chłodniczych (R134a i R123); uzyskane efekty histerezy wymiany ciepła i oporów przepływu podczas zerowego kryzysu charakteryzują się odmiennymi przebiegami w porównaniu z freonami a zakres ich oddziaływań jest słabszy niż dla freonów. Potwierdzono hipotezę falowego charakteru zerowego kryzysu wrzenia, co jest nowym oryginalnym spojrzeniem na to zjawisko.
2. Bez względu na zastosowany sposób wywołania rozwoju lub zaniku wrzenia pęcherzykowego w przepływie zjawiska te mają charakter falowy. W opisie ujmującym charakter falowy zjawisk wzięto pod uwagę nie tylko prędkość v_p przemieszczania się impulsu zmian ciśnienia, ale również prędkość v_T frontu wrzenia oraz wzajemne zależności między nimi. Nie bez znaczenia jest zależność tych wielkości od stopnia zapełnienia Φ czynnika chłodniczego w kanale.
3. Prędkość rozwoju lub zaniku wrzenia powierzchniowego w kanale zależy od lokalnego przegrzania cieczy na ogrzewanej ściance, bez względu na sposób w jaki wywołano to zjawisko.

4. Przeprowadzone badania dotyczyły obszarów stanów metastabilnych i nierównowagowych objętych oddziaływaniem pętli histerezy zerowego kryzysu wrzenia. Błąd uzyskanych wyników pomiarów oszacowano na poziomie $10\div 12\%$.
5. Oprócz walorów poznawczych prezentowanych zjawisk wrzenia pęcherzykowego w przepływie należy podkreślić ich aspekty eksploatacyjne. Zjawiska takie mogą 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.

Literatura

1. **Bohdal T.:** *Bubble boiling of environment-friendly refrigeration media*. International Journal of Heat and Fluid Flow, No 4, Volume 21, pp. 449÷455 2000.
2. **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, Book of Abstracts, pp. 366÷368, 2000.
3. **Bohdal T.:** *Zjawiska wrzenia pęcherzykowego czynników chłodniczych*. Monografia, Wyd. Politechniki Koszalińskiej, stron 262. Koszalin 2001.
4. **Madejski J.:** *Wymiana ciepła przy wrzeniu i przepływy dwufazowe*. Cz.II, Ośrodek Informacji o Energii Jądrowej, Warszawa, 1973.
5. **Mitrovič J., Fauser J.:** *Propagation of two-phase fronts during boiling of superheat liquids*. Proc. 2nd European Symp. „Fluids in Space”, Naples, Italy, 1996.
6. **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.
7. **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, pp. 4.3÷5. June 8÷12. 1998.

Oznaczenia

- a - współczynnik wyrównywania temperatury
- temperature levelling coefficient
- B - współczynnik bezwymiarowy (wzór 4)
- dimensionless coefficient (equation 4)
- B1 - górna wartość współczynnika B
- upper value of B coefficient
- B2 - dolna wartość współczynnika B
- lower value of B coefficient

- d - średnica wewnętrzna kanału
- inner diameter of the channel
- Eu - zastępcza liczba Eulera (wzór 3)
- supplementary Euler number (equation 3)
- Pe - zastępcza liczba Pecleta (wzór 7)
- supplementary Peclet number (equation 7)
- p - ciśnienie
- pressure
- Δp - spadek ciśnienia
- pressure drop
- Re - zastępcza liczba Reynoldsa (wzór 2)
- supplementary Reynolds number (equation 2)
- q - gęstość strumienia ciepła
- heat flux density
- Δq - wzrost gęstości strumienia ciepła
- increase of the heat flux density
- t - czas
- time
- Δt - przedział czasu
- time range
- T - temperatura
- temperature
- wp - gęstość strumienia masy
- mass flux density
- v - prędkość fali
- wave velocity
- x - statyczny stopień suchości
- static dryness degree
- y - dynamiczny stopień suchości
- dynamic dryness degree
- z - współrzędna osiowa kanału
- channel axial coordinate
- Φ - stopień zapełnienia
- void fraction

indeksy dolne dotyczą / lower indexes apply to

- F - płynu
- fluid
- N - nasycenia
- saturation

- P - ciśnienia
- pressure
- S - temperatury nasycenia
- saturation temperature
- T - temperatury
- temperature
- W - ścianki
- wall
- 1 - stanu początkowego, fali pierwotnej
- initial state, primal wave
- 2 - stanu końcowego, fali wtórnej
- final state, secondary wave

indeksy górne dotyczą / upper indexes apply to

- prim - cieczy
- liquid
- bis - pary
- steam

Hysteresis of Development and Fading of Bubbly Boiling

Abstract

The report describes results of experimental investigations of heat transfer, and pressure drop during development and fading of bubbly boiling of refrigerating media. These processes are accompanied by the phenomenon of zero boiling crisis connected with the hysteresis of activation of boiling nuclei. It has been confirmed in the course of investigations that the development and fading of boiling possess wave properties. The development of boiling takes place in the form of the so-called boiling front that, originating at the channel exit section, propagates upstream with a velocity depending on the liquid superheat at the heated wall. By analogy the fading of boiling originates at the inlet to the channel and successively propagates downstream. The boiling front propagation velocity in tubular channels was determined. The investigations also led to the evaluation of empirical correlations allowing the determination of the propagation velocity of the pressure impulse giving rise to boiling and the boiling front propagation velocity. The investigations were carried out for new environment-friendly refrigerating media R123 and R134a.

A Study on Environmental Improvement of the River Bagmati of Kathmandu Valley, Nepal

Reena Shrestha

Kathmandu University, Kathmandu, Nepal

Peter Krebs, Isolde Roeske

Dresden University of Technology, Dresden, Germany

1. Introduction

The Kathmandu valley, which has been listed in the world heritage list in 1979 comprises the city of Kathmandu, the capital of Nepal, the city of Lalitpur, the third largest city in Nepal and Bhaktapur city. The area is 899 km², with 1.5 million population [1]. Tourism is one of the major sources of revenue in the valley. The river Bagmati runs somewhat in the middle of it. The valley is facing a challenge from it. It is the well-known polluted river in Nepal. It is mainly polluted by the domestic and industrial wastewater [2].

Waste stabilization ponds are large shallow basins enclosed by earthen embankments in which wastewater is treated naturally. They indicate that the easily degradable organic materials from the inflowing sewage are processed by bacteria in the same way as in activated sludge system. This technology is cheaper than the activated sludge system because there is no aeration, no desludging, easy operation, etc. The use of oxidation ponds or stabilization ponds in the treatment of wastewater is old technology. The studies on stabilization ponds for domestic sewage and other wastewater in India and other tropical and sub-tropical countries show highly successful results [3]. These results are prompted the study presented in this paper.

2. Climatological conditions and description of ponds

2.1. Climatological conditions

The Kathmandu valley is the largest valley in Nepal with the average monthly air temperature ranging from 2°C in December (only a few days) to 34°C in May. Most of time, the temperature of the Kathmandu Valley is above 15°C. Total pH of surface water ranges 5.3 to 7.7 [4].

2.2. Description of present oxidation ponds

There are three oxidation ponds, Balkumari (for Lalitpur) having inflow rate of 15000 m³/day, Dhobighat (for Kathmandu) and one in nearly leaving point of the river Bagmati from the valley, Sundarighat having 15800 m³/day in the Kathmandu Valley. Out of these the first one is not working due to difficulty in collection of wastewater and high cost to pump the wastewater. Other two have not been operated properly and have fallen into disrepair [5].

2.3. Location of collection ponds

The wastewater of the major industries discharging into rivers in Kathmandu are Banswari Tannery, the Balaju Industrial District, a number of carpet factories, the Jawalakhel Distillery and the Patan Industrial District were found to be high BOD and chemically polluted to high degree [6].

The location of primary ponds; collection ponds should be determined before the main anaerobic and aerobic ponds. Points are proposed on the basis of NWSC, 1999, A. Hoffmann, 1994, water quality classes and the final report of Soil Test, Nepal, 1999 [4,5,7]. In the case of the Kathmandu Valley, following arrangement can be made for collection as shown in Table 1.

Table 1. Location of collection ponds

Tabela 1. Położenie basenów zbiorczych

Location	Selection Criteria
Between Gujeswori & Gaurighat	Storm water from airport area, religious area, effluents from carpet factories and untreated sewage discharge from heavily populated area of Boudha and Chabahil
Before Tinkune	Sewage discharge from heavily populated area and new settlements
At Shankmul	Discharge of untreated sewage from second largest city of the valley, Patan
After Shobha Bhagawati	Industrial and agricultural zone and heavily populated zone

All collection ponds are connected to main collection ponds in Sundarighat, which have oxidation ponds. These oxidation ponds can be used as pre-ponds. The design of the anaerobic and aerobic ponds can be made according to the sewage and effluent load. So, the collection ponds and WWTP are in the same sewer network as in Fig. 1.

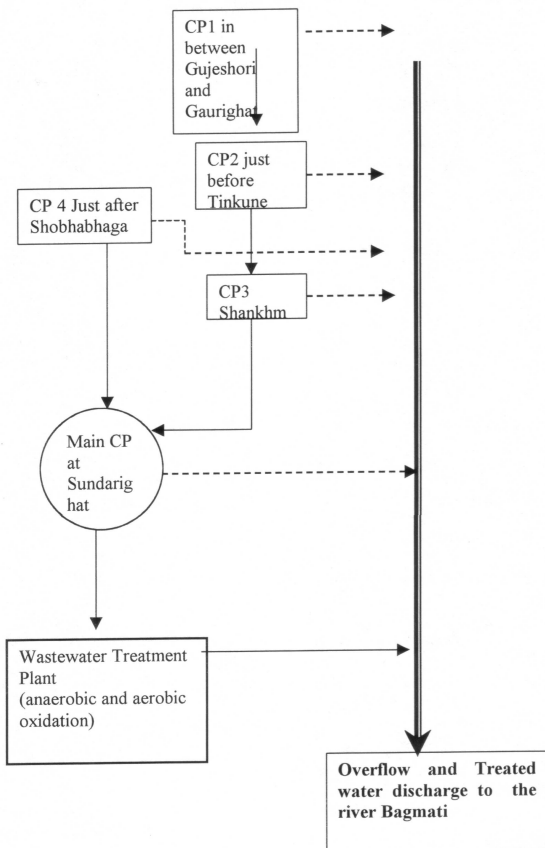


Fig. 1. Sewer network
Rys. 1. Sieć ściekowa

2.4. Design of anaerobic and aerobic ponds

There are mainly four types stabilization ponds; facultative, maturation, anaerobic and high rate ponds. Out of them, anaerobic pre-ponds are popular for a high organic loading like mixed sewage system that is domestic and industrial wastewater that they are completely devoid of dissolved oxygen. They are most advantageous used to pre-treat strong wastes which have a high BOD value. The successful operation of anaerobic ponds depends upon the delicate balance

between the acid-forming bacteria and methanogenic bacteria: thus temperature $>15^{\circ}\text{C}$ is necessary and the pond pH must be >6.0 . Actually, these are appropriate conditions for the Kathmandu valley. Under these circumstances sludge accumulation is minimal: desludging which is required when the pond is half of sludge, is necessary only every 3÷5 years. The ponds are useful for Kathmandu valley due their capacity, anaerobic ponds can cope with flows more than $10000\text{ m}^3/\text{d}$.

Provided that the pH is >6 , BOD reduction in anaerobic ponds is a function of temperature and BOD loading. That means that with increase in temperature and BOD loading, the BOD is reduced. BOD reduction depends upon highly on retention time.

Higher the retention time is higher in BOD reduction. If the retention time is about 5 days, the reduction is 70 percent. The retention time must be more than 5 days for:

- the less risk of odor,
- longer the interval between successive desludging operations,
- the good bacteriological quality of final effluent and
- larger BOD removal.

The retention time, t^* can be theoretically calculated from pond volume, V and the flow rate, Q of the inlet wastewater as:

$$t^* = \frac{V[\text{m}^3]}{Q[\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}]}$$

The embankment slope for the anaerobic ponds should be 1 in 3 in which the average depth, D should be usually 3 m and the retention time is 5 days, d . In case of the Kathmandu Valley with $150000\text{ m}^3/\text{d}$ water demand must have $100000\text{ m}^3/\text{d}$ wastewater. So, area, A of the pre-pond must be 0.134 km^2 .

An average domestic sewage exhibits a BOD of 250 mg/L. It was also reported that maximum BOD of sewage at main part of city was 250 mg/L (CEDA, 1990). If an outflow BOD of 25 mg/L is acceptable, (which normally is this case) this corresponds to a performance – BOD removal of 90%.

The outflow BOD, S can be calculated by using following formula:

$$S = \frac{S_o}{(1 + K^1 t^* / n)^n}$$

where:

- S_0 – inflow BOD,
- K^1 – rate coefficient of BOD removal
- n – no. of ponds ($n > 1$ is better)

Pond I and pond II are aerobic lagoons (Fig.2). The lagoons are activated sludge unit operated without sludge return. They achieve BOD removals $>90\%$ at comparatively retention times ($2 \div 6$ d). In case of the Kathmandu valley, after the aerobic ponds, the negligible amount of BOD is left. Size of two pond I and pond II is almost same volume and depth as pre-ponds i.e. 0.134 km^2 for the Kathmandu valley. If ponds are arranged in series, so that there is a series of two, three or more cells, the organic loading will relate to total volumes of all ponds. This also means, that the loading to the last cell is much lower than this average loading. According to the successive decrease in L , the biotic structure is different in successive cells as shown in Fig. 2 and Fig. 3.

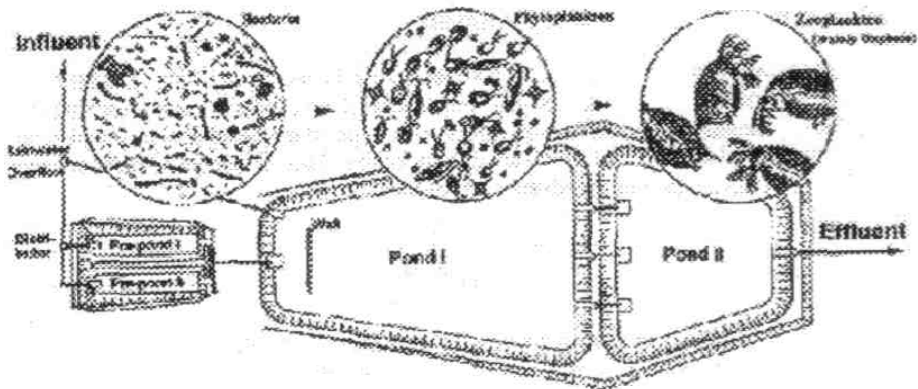


Fig. 2. A series of wastewater lagoons (an oxidation pond systems) including the dominant organism involved

Prepond I: anaerobic pond in operation

Prepond II: anaerobic pond after draining serving as sludge drying bed

Ponds I and II: aerobic ponds

Rys. 2. Seria lagun ściekowych (systemy stawów utleniających) zawierające dominujące zaangażowane organizmy

Staw wstępny I: działający staw beztlenowy

Staw wstępny II: staw beztlenowy po zdrenowaniu służący do odwadniania osadu

Stawy I i II: stawy tlenowe

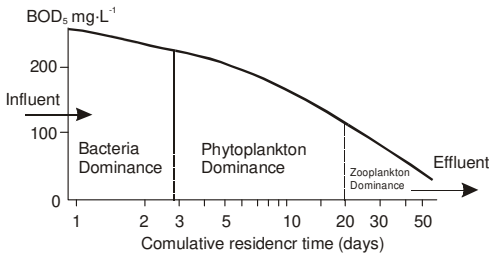


Fig. 3. Relationship between BOD load, dominating organisms and cumulative residence time of water in stabilization ponds

Rys. 3. Zależność między ładunkiem BZT, dominującymi organizmami i łączny czasem przebywania wody w stawach stabilizacyjnych

An abundant phytoplankton growth occurs and the fecal bacteria is nearly inactivate in the pond I. These phytoplantons generate oxygen for oxidation in aerobic ponds by photosynthesis. In pond II, zooplankton such as *Daphnia* can grow very well and remove surplus phytoplankton biomass and fecal bacteria. It is better if there is no fish in the pond to get non-return pond system.

2.5. Operation and maintenance

This treatment of wastewater by oxidation ponds system is very simple as compared to other systems with biological wastewater treatment. Ponds can effectively treat a wide variety of domestic, industrial and agriculture wastewater. They are able to withstand organic and hydraulic shock loads or at least have a much higher buffering capacity (also with concern to the inflow of stormwater) than other wastewater treatment systems. The minimum maintenance requirements are the following: regular cutting of grass embankments to remove all emergent vegetation. This can also be done by sheep or goats

Desludging of sub-tropical ponds is rarely required. The intervals normally are not shorter than 10÷15 years in many cases they are still longer. This is valid only for ponds which are situated in plains. In hilly areas, stormwater with a high content of slit will be introduced into the ponds. Thus, their desludging may become necessary at shorter intervals.

3. Conclusion

This study is concerned with the fact that the river Bagmati of the Kathmandu valley are polluted and degraded, in a broad sense which includes the loss of cultural and religious values as well as reduced environmental quality and physical dimensions. The main and most important cause of the river Bagmati pollution is inadequate wastewater disposal. Briefly, we can say due to discharge of untreated sewage and industrial effluents into biological oxidation method can be used to treat these wastewaters.

References

1. Central bureau of statistics, National Planning Commission, Nepal: *A Compendium on Environmental Statistics in Nepal*, 1995.
2. **Gewali M.B., Amatya R. Rai R., Awale S. and Schaunberg G.B.:** *Chemical Analysis of Industrial wastewater from Kathmandu Valley*. Pr. Inter. Sem. On Water and Environment, 1: 151÷155, 1994.
3. **Rao A.V.:** *Studies on Stabilization ponds for Domestic Sewage in India*. Int. Revue ges. Hydrobiol.68, 3, 411÷434, 1983.
4. Ministry of Population and Environment, Nepal: *A final report on Bagmati and Bashnumati Rivers' water quality monitoring*. demonstration project submitted by Soil test (P) Ltd. Nepal, 1999.
5. Nepal Water Supply Corporation, 1999.
6. **Sharma A. and Rizal:** *Impact of industrial Effluent of River and Adjoining Land* National Committee for Man and the Biosphere; Central Geography Department, Tribhuvan University, Kathmandu, 1988.
7. **Hoffmann A.:** *Water Quality Monitoring in the rivers of Kathmandu Valley, in Chitrakar. R., (Ed.) Proceedings of International Seminar on Water and Environment, Nepal Chemical Society, Kathmandu, 146÷150, 1994.*
8. Central for Economic Development and Administration (CEDA): *A study on the Environmental Problem due to Urbanisation in Selected Nagarpalika of Nepal*. Tribhuvan University, Kirtipur, 1990.

Badania nad środowiskowej poprawą rzeki Bagmati w Dolinie Kathmandu, Nepal

Streszczenie

Dolina Kathmandu w Nepalu została wpisana na listę dziedzictwa światowego w 1979 roku. Turystyka jest jednym z głównych źródeł dochodu w dolinie. Rzeka Bagmati biegnie przez jej środek. Dolina Kathmandu staje wobec wyzwania spowodowanego przez tą rzekę.

Zrzut przemysłowych i komunalnych ścieków do rzeki Bagmati przez dwie dekady spowodował stopniowe pogorszenie jakości jej wód. Obecnie, można powiedzieć, że rzeka Bagmati, która jest symbolem czystości i świętości dla ludzi w Nepal, jest „rzeką ścieków”, która może nawet zanieczyszczać wody gruntowe. Celem badań jest zasugerowanie możliwej do wykonania oczyszczalni ścieków z beztlenowymi stawami wstępnymi i tlenowymi lagunami, które są popularne w krajach z gorącym klimatem. Ten system oczyszczania ścieków w stawach utleniających jest bardzo prosty w porównaniu do innych systemów z biologicznym oczyszczaniem ścieków. Stawy mogą skutecznie oczyszczać szeroki zakres ścieków komunalnych, przemysłowych i rolniczych. Są w stanie stawiać czoła szokowym ładunkom organicznym i hydraulicznym albo co najmniej mają dużo większą pojemność buforową (również w stosunku do napływu wód burzowych) niż inne systemy oczyszczania ścieków. Poza tym, podano sugestie, by polepszyć jakość wód rzeki Bagmati.

Szczegółowe problemy sprawnego i ekologicznego spalania paliwa w przedpaleniskach pieców

*Aleksander Szkarowski
Politechnika Koszalińska*

1. Wstęp

Nie ulega wątpliwości, że wysoki efekt ekonomiczny, jak również ekologiczny przy zużyciu paliwa w piecach przemysłowych uzyskać można poprzez udoskonalenie samego procesu spalania paliw. Przy tym wydatki na realizację technicznych przedsięwzięć okazują się znacznie mniejsze w porównaniu z utylizacją ciepła bądź oczyszczaniem spalin już po skończeniu procesu technologicznego.

Jednym z najbardziej rozpowszechnionych procesów wymiany ciepła i masy w przemyśle jest osuszanie i podgrzanie różnych materiałów w bębnowych piecach rotacyjnych. Takie piece wykorzystywane są w energetyce, hutnictwie, przy produkowaniu materiałów budowlanych, w przemyśle chemicznym, spożywczym i w wielu innych branżach. Spalanie paliwa w takich urządzeniach odbywa się nie bezpośrednio w piecach, a w wolnostojących paleniskach (tzw. przedpaleniskach). Potrzeba stosowania przedpalenisk uwarunkowana jest przede wszystkim ruchomą konstrukcją samego pieca obracającego się w sposób ciągły. Poza tym wynika to z niedopuszczalności bezpośredniego oddziaływania wysokotemperaturowego płomienia na materiał obrabiany, jak również z ewentualnego pogarszania wskaźników spalania paliwa przy takim kontakcie.

2. Ocena sprawności i jakości spalania paliwa w przedpaleniskach

Mimo całej różnorodności konstrukcji przedpalenisk można je podzielić na trzy podstawowe klasy [1] różniące się radykalnie swymi charakterystykami technicznymi (tab. 1).

Za najbardziej niedoskonałe należy uznać przestarzałe konstrukcje komorowe. Mimo wielce umiarkowanej objętościowej gęstości strumienia ciepła w przestrzeni paleniska (g_v) takie konstrukcje charakteryzują się wysoką materiałochłonnością (materiały ognioodporne i izolacyjne, metal itp.) i z tego powodu są drogie. Bardziej doskonałe są paleniska cylindryczne i o konstrukcji specjalnej (jak na przykład cyklonowe). Zastosowanie palników krótkopłomieniowych i wymuszone zwiększenie burzliwości w objętości paleniska pozwala osiągać wartości $g_v > 15 \text{ MBt/m}^3$, a racjonalne wykorzystanie schładzających strumieni powietrza zapewnia większą lekkość konstrukcji obmurza aż do konstrukcji nieobmurowanych.

Tabela 1. Porównanie charakterystyk przedpalenisk pieców rotacyjnych
Table 1. Comparison of the characteristics of pre-grates for rotary furnaces

Typ konstrukcji	$g_v, \text{ MW/m}^3$	Zapotrzebowanie na cegłę, t/MW	Trwałość	Sprawność, %	Emisja NO_x , kg/GJ
1	2	3	4	5	6
Komorowe	0,5÷0,7	6÷7	Mała	80÷90	12÷15
Cylindryczne	0,9÷2,3	0÷5	Średnia	do 98	
Specjalne	1,7÷17,5	0÷3	Duża	do 96	

Zwraca na siebie uwagę jednakowo zła ocena ekologicznych wskaźników spalania paliwa w przedpaleniskach. Jednostkowa emisja NO_x w tych urządzeniach (do 0,15 kg/GJ) jest 1,5÷2 razy większa od podobnego wskaźnika dla kotłów o średniej mocy. Mała pojedyncza moc pieców sprawiła, że w kraju można zauważyć pewną niefrasobliwość w podejściu do ich charakterystyk ekologicznych. Bardzo ważne to jest w perspektywie przystąpienia do Unii Europejskiej, gdzie piecom przemysłowym stawiane są wysokie wymagania nawet wobec wywołanego przez palniki hałasu.

Przyczyną powstawania złych wskaźników eksploatacji pieców jest automatyczne przeniesienie na nie zasad spalania paliwa charakterystycznych dla kotłów. Mimo, że przedział wymaganej temperatury w piecach wynosi 150÷850°C (do 1000÷1100°C przy niektórych procesach wysokotemperaturowych), paliwo z reguły spalane jest ze współczynnikiem nadmiaru powietrza w palenisku $\alpha_p = 1,10\div 1,30$. Następnie dokonuje się rozrzedzenia spalin w powietrzu do wymaganej temperatury.

Wynikiem takiej technologii spalania paliwa są trzy następujące bardzo ważne skutki.

- Według danych autora dla rocznej trwałości obmurza szamotowego należy gwarantować brak powstawania całkowitego szklistego nadtopienia powierzchni, które gwałtownie obniża ogniotrwałość i odporność wibracyjną ciała glinokrzemianowego. Dla cegły z szamotu temu warunkowi odpowiada temperatura powierzchni obmurza nie wyższa niż 1300°C. Wysokotemperaturowe spalanie paliwa w urządzeniach, w których nie ma użytecznego odprowadzenia ciepła powoduje niedopuszczalne obciążenie temperaturowe obmurza – do 1600÷1650°C, co z kolei skutkuje obniżeniem trwałości, zwłaszcza w warunkach podwyższonych wibracji.
- Wspomniany wyżej przedział α odpowiada strefie bliskiej maksimum zależności $C_{NO_x} = f(\alpha)$ [2]. W połączeniu z brakiem odprowadzenia ciepła od strefy spalania i pewnym wpływem zjawiska „hartowania” [3] przy gwałtownym schłodzeniu spalin w przestrzeni pieca uwarunkowuje to wysoka jednostkową emisję NO_x .
- Wysoki temperaturowy poziom procesu powoduje podwyższone straty ciepła przez ścianki, co obniża sprawność zużycia paliwa w paleniskach o konstrukcji komorowej.

Te trzy pozycje wyznaczają zarówno bezpośrednią (ze względu na emisję NO_x), jak i pośrednią (ze względu na zużycie materiałów i energii) energo-ekologiczną niedoskonałość metod spalania paliwa w piecach.

3. Energo-ekologiczne zasady udoskonalania spalania paliw w przedpaleniskach

Można wyróżnić kilka podstawowych kierunków udoskonalania spalania paliw w paleniskach pieców:

- podwyższenie odporności termicznej i wibracyjnej ogniowych powierzchni obudowy palenisk przez stosowanie nowych materiałów ognioodpornych;
- ciepłe i aerodynamiczne udoskonalanie procesów paleniskowych;
- konstrukcyjne udoskonalanie palenisk;
- opracowanie nowych konstrukcji palników.

Materiały o wysokiej ognioodporności (magnezytowe i chromo-magnezytowe) źle wytrzymują częste zmiany temperatury i obciążenia wibracyjne. Sproszkowane i chromianowe materiały, jak też samozwiązany węgiel krzemu są zbyt drogie dla tak rozpowszechnionych urządzeń, jakimi są paleniska pieców. Obniżona odporność termiczna i wibracyjna ogranicza możliwości stosowania nowoczesnych powłok ochronnych (na przykład warstw grafito-

wych na zaprawie ze szkła wodnego potasowego). Z powyższych przyczyn branża nadal zorientowana jest na szamot jako optymalny materiał ogniodporny ze względu połączenia charakterystyk i ceny.

Zatem za główne kierunki opracowań należy uznać trzy inne z wymienionych na liście, zazwyczaj w ich połączeniu. Najbardziej ekologicznym według autorskiej koncepcji [4,5] jest radykalne udoskonalanie procesów paleniskowych, co zapewnia jednocześnie podwyższenie sprawności i zdławienie powstawania składników szkodliwych.

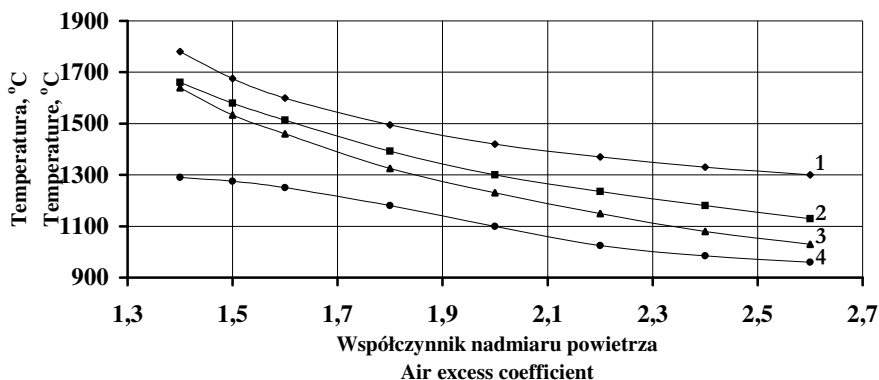
Taką możliwość daje proste i technologiczne rozwiązanie – obniżenie ogólnego poziomu temperaturowego procesu paleniskowego za pomocą doprowadzenia maksymalnie możliwej ilości powietrza zarówno na spalanie paliwa jak i na rozrzedzanie spalin **bezpośrednio do palników**.

To podejście znane jest od dawna, jednak w piecach praktycznie nie było realizowane, ponieważ potrzebowało specjalnych palników, skutecznie pracujących przy wysokich i zmiennych nadmiarach powietrza. Zastosowanie palników z rozszerzonymi możliwościami regulacji pozwala zaopatrywać piece w czynnik grzejny o początkowej temperaturze 500÷1100°C **dostarczając cały strumień powietrza bezpośrednio do palnika**. To pozwala jednocześnie:

- znacznie zwiększyć sprawność zużycia paliwa w wyniku zmniejszenia strat ciepła przez obudowę palenisk;
- zmniejszyć rozmiary i materiałochłonność palenisk dzięki podwyższonej burzliwości i mniejszym wymiarom płomienia przy wysokich α ;
- uprościć konstrukcję palenisk rezygnując z urządzeń do mieszania spalin z powietrzem;
- zapewnić dopuszczalny poziom temperaturowy eksploatacji obmurza i jego trwałość.

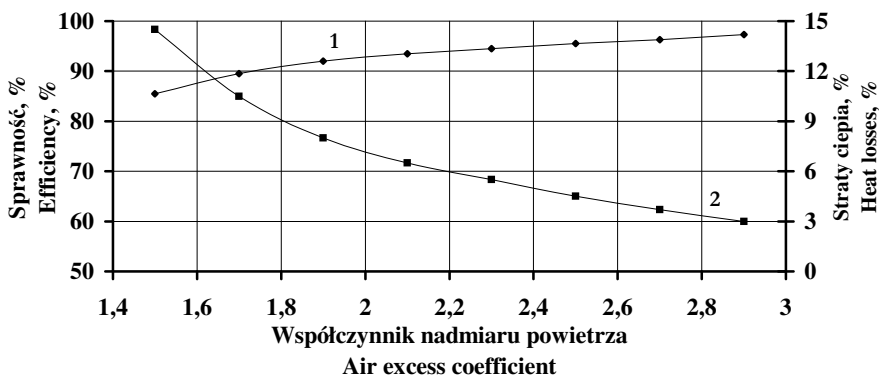
Dane przedstawione na rys. 1 otrzymane są na komorowym palenisku wyposażonym w palnik spalający paliwo przy wysokich α i obsługującym rotacyjny piec dla produkcji asfaltobetonu. Wykresy pokazują, jak radykalnie zmieniają się przy tym ważniejsze charakterystyki temperaturowe procesu paleniskowego [1].

Podwyższenie sprawności zużycia paliwa wraz ze zwiększeniem α_p ilustrują dane na rys. 2. Obniżenie temperatury obmurza powoduje zmniejszenie strat ciepła przez ścianki, wskutek czego sprawność paleniska zwiększa się średnio z 85÷90% do 94÷96% (trzeba tu zauważyć, że w odróżnieniu od urządzeń cieplnych wykorzystujących ciepło, dla przedpalenisk dyspozycyjne ciepło spalin jest ciepłem użytecznym).



Rys. 1. Temperaturowe charakterystyki w przedpalenisku komorowym w zależności od współczynnika nadmiaru powietrza: 1 – maksymalna temperatura płomienia; 2 – maksymalna temperatura ścianek; 3 – obliczeniowa temperatura spalin; 4 – rzeczywista temperatura spalin na wyjściu z paleniska

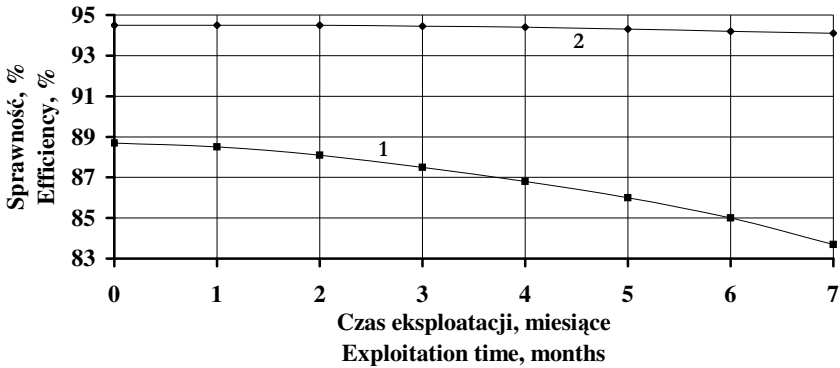
Fig. 1. Temperature characteristics of a chamber pre-grate depending on air excess coefficient: 1 – maximum flame temperature; 2 – maximum walls temperature; 3 – calculated flue gas temperature; 4 – actual flue gas temperature



Rys. 2. Wskaźniki sprawności przedpaleniska komorowego w zależności od współczynnika nadmiaru powietrza doprowadzanego do palnika: 1 – sprawność paleniska; 2 – straty ciepła przez obudowę paleniska

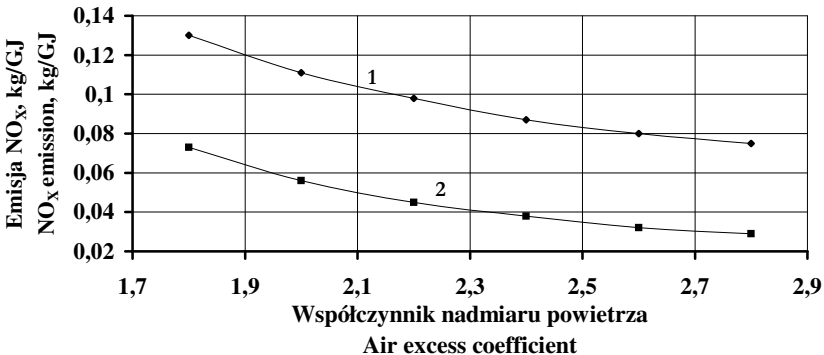
Fig. 2. Chamber pre-grate efficiency indexes depending on air excess coefficient: 1 – grate efficiency; 2 – heat losses through grate housing

Obniżenie obciążenia cieplnego obmurza istotnie zwiększa czas jego użytkowania. Krzywa 2 na rys. 1 pokazuje, że przy $\alpha_p > 2,0$ nawet w paleniskach komorowych maksymalna temperatura obmurza nie przekracza 1300°C (właśnie ten poziom uważany jest za dopuszczalny dla szamotu). Dane rys. 3 charakteryzują równocześnie wskaźniki sprawności paleniska i długotrwałości eksploatacji obmurza przy wysokich α .



Rys. 3. Zależność sprawności paleniska komorowego od czasu eksploatacji: 1 – przy $\alpha = 1,6$ i $q_v = 465 \text{ kW/m}^3$; 2 – przy $\alpha = 2,3$ i $q_v = 490 \text{ kW/m}^3$

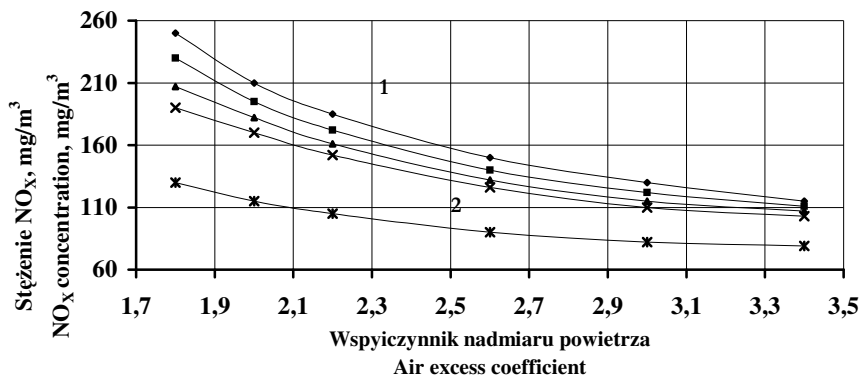
Fig. 3. Dependence of chamber grate efficiency on exploitation time: 1 – at $\alpha = 1,6$ & $q_v = 465 \text{ kW/m}^3$; 2 – at $\alpha = 2,3$ & $q_v = 490 \text{ kW/m}^3$



Rys. 4. Jednostkowa emisja NO_x w zależności od współczynnika nadmiaru powietrza: 1 – palenisko komorowe; 2 – palenisko cylindryczne autorskiej konstrukcji

Fig. 4. Unit NO_x emission depending on air excess coefficient: 1 – chamber grate; 2 – cylindrical grate of author's design

Poza tym spalanie paliwa przy wysokim nadmiarze powietrza jest prostym i efektywnym sposobem na zdławienie powstawania NO_x według „termicznego” mechanizmu (patrz rys. 4) [2]. Samo przejście na doprowadzanie całego strumienia powietrza bezpośrednio do palnika zapewnia zmniejszenie emisji NO_x o 35÷50%. Dowolne polepszenie zmieszania w płomieniu przy podwyższonych α przyczynia się do obniżenia temperatury w strefach intensywnej generacji tlenków azotu i do zmniejszania emisji NO_x . Na rys. 5 zostały uporządkowane dane doświadczalnych badań dotyczących wpływu charakterystyk zmieszania w płomieniu na stężenie NO_x w spalinach. Z wykresów wyraźnie widać, że doprowadzanie 10÷15% powietrza do wewnętrznego łopatkowego zawirowywacza palnika (tzw. „pierwotne” powietrze) zmniejsza emisję NO_x o 10÷15%, a zastosowanie w konstrukcji planików ze złożonym osiowo-poprzecznym wpływem gazu – o 6÷8% przy niezmiennych innych warunkach.



Rys. 5. Wpływ warunków zmieszania na stężenie NO_x w spalinach (mg/m^3 , $\text{O}_2 = 0\%$):
 1 – palnik osiowy, 0% powietrza pierwotnego; 2 – palnik osiowo-poprzeczny, 0% powietrza pierwotnego; 3 – palnik osiowy, 10÷15% powietrza pierwotnego; 4 – palnik osiowo-poprzeczny 10÷15% powietrza pierwotnego (1 do 4 – przedpalenisko komorowe, $q_v = 0,48 \text{ MW}/\text{m}^3$); 5 – palenisko konstrukcji autora, $q_v = 2,38 \text{ MW}/\text{m}^3$

Fig. 5. Influence of mixing conditions on NO_x concentration in flue gas (mg/m^3 , $\text{O}_2 = 0\%$):
 1 – axial burner, 0% of primary air; 2 – axial-cross burner, 0% of primary air; 3 – axial burner, 10÷15% of primary air; 2 – axial-cross burner, 10÷15% of primary air (1 to 4 – chamber grate, $q_v = 0,48 \text{ MW}/\text{m}^3$); 5 – grate of author's design, $q_v = 2,38 \text{ MW}/\text{m}^3$

4. Konstrukcyjne udoskonalanie przedpalenisk

Analiza doświadczalnych danych spalania gazu przy wysokich α udowadnia, że za pomocą specjalnych palników można spalać paliwo przy objętościowej gęstości strumienia ciepła do $3\div 4 \text{ MW/m}^3$, jak też przy wysokim stopniu ściśnięcia płomienia D_{ekw}/d do 5,0, gdzie D_{ekw} – ekwiwalentna średnica komory paleniska, d - rozmiar charakterystyczny (ze względu na dokładnie opisywanie aerodynamiki płomienia autor w tym przypadku przyjął jako d średnicę pierścienia dysz gazowych palnika skierowanych wzdłuż jego osi).

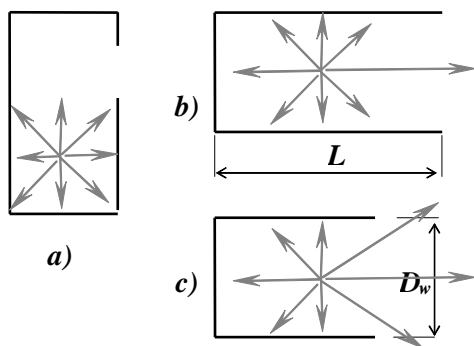
Przy takiej intensyfikacji procesu spalania długość płomienia zbadanych palników zmniejsza się z $2,0\div 2,5 \text{ m}$ do $1,5\div 1,6 \text{ m}$, co daje unikatowe możliwości w sprawie opracowania bardziej kompaktowych palenisk. Dodatkowym czynnikiem obniżenia temperatury w przestrzeni paleniska okazał się wcześniej nie brany pod uwagę efekt odprowadzenia ciepła przez promieniowanie z objętości paleniska do roboczej przestrzeni pieca.

W przedpaleniskach komorowych wymiana ciepła przez promieniowanie jest bardzo zbliżona do modelu ciała doskonale czarnego. W kompaktowych przedpaleniskach o specjalnej konstrukcji wypromieniowanie w sposób istotny wpływa na temperaturę płomienia. W celu uwzględnienia tego zjawiska autor wprowadził pojęcie **stopnia otwartości przestrzeni paleniska** (rys. 6), charakteryzujące wpływ wypromieniowania na ogólny przebieg procesów wymiany ciepła w urządzeniach niemających technologicznego odprowadzenia ciepła. Dla przedpalenisk cylindrycznych ten wskaźnik określa się ze wzoru:

$$K_o = k_g \left(1 - \frac{F_p - F_w}{F_p} \right), \quad (1)$$

gdzie:

- F_p – powierzchnia pola przekroju komory paleniska;
- F_w – powierzchnia pola przekroju wylotowego otworu paleniska;
- k_g – korygujący współczynnik głębokości komory spalania.



Rys. 6. Pojęcie stopnia otwartości przestrzeni przedpaleniska: a – palenisko zamknięte; b – półotwarte; c – otwarte

Fig. 6. Concept of a pre-grate space openness degree: a – closed grate; b – semi-opened; c – opened

W zależności od stosunku średnicy otworu wylotowego i długości przedpaleniska cylindrycznego D_w/L ten współczynnik określa się w następujący sposób:

$$k_g = 1,0, \text{ jeśli } \frac{D_w}{L} \geq 0,75 \quad (2)$$

$$k_g = \sqrt[3]{1,33 \frac{D_w}{L}}, \text{ jeśli } \frac{D_w}{L} < 0,75 \quad (3)$$

5. Matematyczne opisywanie charakterystyk procesu paleniskowego

A.M. Gurwicz opracował prosty i wygodny wzór do opisywania profilu temperaturowego w ekranowanej przestrzeni palenisk kotłów parowych [6]:

$$\Theta^4 = e^{-mX} - e^{-nX}, \quad (4)$$

gdzie:

- $\Theta = T_{sr}/T_t$ – temperatura bezwymiarowa (stosunek średniej w przekroju i teoretycznej temperatury spalania);
- X – względna współrzędna (względna długość) płomienia;
- m i n – mnożniki empiryczne.

Na skutek braku odprowadzenia ciepła w przedpaleniskach nie ma charakterystycznego spadku krzywej temperaturowej po osiągnięciu maksimum. To nie pozwala stosować wzoru (4) w przypadku przedpalenisk. Autor w [1] założył, że w warunkach przedpaleniska z obmurzem ognioodpornym, gdy

średnia temperatura ścianek jest bliska średniej temperatury płomienia, profil temperaturowy wyznacza się nie promieniowaniem a konwekcyjną wymianą ciepła. Najpierw temperatura rośnie w wyniku wydzielania ciepła spalania paliwa, a potem – na skutek konwekcyjnej wymiany ciepła z nadmiarem powietrza. Zakręcony strumień tego powietrza przepływa wzdłuż ścianek paleniska i zachowuje swoje odosobnienie aerodynamiczne aż do wartości $X = 0,4 \div 0,5$.

Zatem można stwierdzić, że temperaturowy obraz płomienia powinien być opisywany nie czwartą, lecz pierwszą potęgą temperatury bezwymiarowej, co było udowodnione w sposób doświadczalny. Poza tym jako poziom odniesienia przez autora była przyjęta nie teoretyczna, a rzeczywista maksymalna temperatura płomienia:

$$\Theta = T_{sr} / T_{max} \quad (5)$$

Charakterystyczny profil temperaturowy w przedpaleniskach może teraz być opisany z wysokim stopniem wiarygodności za pomocą wzoru:

$$\Theta = A(e^{-mX} - Be^{-nX}), \quad (6)$$

skąd łatwo można wyprowadzić następujące główne integralne charakterystyki procesu spalania paliwa:

- ✓ średnią względną temperaturę w przestrzeni paleniska:

$$\bar{\Theta} = \int_0^1 \Theta dX = A \left(\frac{B}{n} e^{-n} - \frac{1}{n} e^{-m} + \frac{1}{m} - \frac{1}{n} \right) \quad (7)$$

- ✓ współrzędną maksimum temperatury:

$$X_{max} = \frac{(\ln m - \ln n - \ln B)}{m - n} \quad (8)$$

- ✓ początkową względną temperaturę czynnika suszącego na wylocie z paleniska (przy $X=1$)

$$\Theta_{wyl.} = A(e^{-m} - Be^{-n}) \quad (9)$$

Dla przedpaleniska konstrukcji autora (przy $\alpha = 1,5 \div 3,0$, średnim obciążeniu cieplnym 70%, i stopniu ściśnięcia płomienia $D_{ekw}/d = 8,0$) otrzymano następujące przedziały wartości stałych: $A = 1,40 \div 1,15$; $B = 0,85 \div 1,0$; $m = 0,45 \div 0,60$; $n = 4 \div 5$; $T_{max} = 1,1 \cdot T_t$ (teoretyczną temperaturę należy określać przy współczynniku nadmiaru powietrza doprowadzanego do palnika).

Wyżej wymienione wartości stałych można łatwo uściślić ze wzoru (9), ponieważ temperatura spalin na wylocie z paleniska z reguły jest wiadoma.

6. Wnioski

Przedpaleniska pieców są osobnym rodzajem urządzeń techniki cieplej, ponieważ nie następuje w nich użyteczne odprowadzenie ciepła. Powoduje to krótki czas użytkowania przedpalenisk i wysoką emisję tlenków azotu.

Metoda spalania paliwa z wysokim nadmiarem powietrza jest efektywnym sposobem podwyższenia sprawności i ekologicznych wskaźników zużycia paliwa w urządzeniach tego typu, pozwala również na zmniejszenie rozmiarów przedpalenisk i odpowiednio nakładów inwestycyjnych, radykalnie zwiększa czas ich użytkowania.

Literatura

1. **Szkarowski A.L.:** *Podwyższenie efektywności ochrony atmosfery przy spalaniu paliwa gazowego i ciekłego*. Autoreferat rozprawy habilitacyjnej. Sankt-Petersburg, 1997.
2. **Wolikow A.N., Szkarowski A.L.:** *Metody zdławienia emisji tlenków azotu przy spalaniu gazu i mazutu w kotłach o małej i średniej mocy*. Moskwa. Wyd. IRC Gazprom, 1993.
3. **Szkarowski A.:** *Technologia redukcji emisji NO_x metodą dozowanego skierowanego balastowania płomienia*. Rocznik Ochrona Środowiska. Tom 3. – Koszalin, Polska, s. 51-73, 2001.
4. **Szkarowski A.:** *Interrelation of a global and local level of analysis in environment protection for countries under development*. ISWA 2002. Appropriate Environmental and Solid Waste Managements and Technologies for Developing Countries. Proceeding of the ISWA World Environment Congress & Exhibition. Istanbul – Turkey, p. 115-120, 2002.
5. **Szkarowski A.:** *Ocena współczesnych tendencji zanieczyszczenia środowiska naturalnego*. Rocznik Ochrona Środowiska. Tom 1. – Koszalin, Polska, s. 137-142, 1999.
6. **Gurwicz A.M., Błoch A.G.:** *O temperaturze przestrzeni paleniskowej*. Energomašzynostrojenije, Moskwa, 1956, Nr 7, s. 11-15

Detailed Problems of the Effective and Ecologically Clean Combustion of Fuel in the Pre-grates of the Furnaces

Abstract

One of the most common industrial thermal processes is drying or heating diverse materials in the rotary drum furnaces. The combustion of fuel in such furnaces is accomplished by using pre-grates (extension).

The high-temperature combustion of fuel in devices without useful heat withdrawal under the conditions of the high vibration loadings results in transitoriness of the grate brick lining. For the same there is high emission of nitrogen oxides and heightened heat losses.

This paper presents the results of studies of the simple and technologically effective solution, which solves this problem. Such solution is a decrease of the overall temperature level of burning process due to supply of a maximum possible quantity of air both for the fuel combustion and for the dilution of combustion products directly into the burners.

The use of burners with the extended regulation possibilities makes possible to prepare the drying agent with the temperature of 500-1100°C directly in the furnace. This simultaneously allows:

- to increase the effectiveness of the use of the fuel as a result of the heat losses reduction;
- to decrease the size and the material consumption of furnaces and to simplify its construction;
- to ensure the permissible temperature working level of brick lining and its longevity.

A change in the characteristics of burning process with the high air excess is shown in Fig. 1. Fig. 2 and Fig. 3 demonstrate the appropriate increase of efficiency in grates and the period of its service.

Combustion of fuel with the high air excess is the simple and efficient method of the suppression of nitrogen oxides (NO_x) formation by the “thermal” mechanism. The supply of entire air through the burner ensures reduction of NO_x emission up to 35-50%. The results of studies on NO_x emission are generalized in Fig. 4 and Fig. 5.

In the chamber grates the radiation heat exchange comes nearer to a model of blackbody. In the compact grates radiant heat emission substantially influences the temperature of flame. To consider this factor the author proposed the concept of **the pre-grate openness degree** (formula 1-3). Author proposed also mathematical model allowing to describe the most important temperature characteristics of burning process (formula 4-9) in the external grates.

Removal/Reduction of Organic Pollutants from Aqueous Environment

*Mitali Sarkar, Mahadeb Das, Samita Manna, Pradip Acharya
University of Kalyani, India*

1. Introduction

The problem of considerable contamination of the aqueous environment with organic pollutants still requires the development of quick and simple methods for the removal, separation and determination of these compounds. The main classes of organic compounds that most of the industries use and discharge into the effluents are phenol, surfactant and dye. All these compounds are troublesome contaminants which pose not only to toxicity and health hazards but also hamper the environmental treatment processes.

In chemical industry phenol is considered as an important starting materials for numerous intermediates and finished products. It is used for the production of a wide range of consumer goods and process materials ranging from adhesives, resins, emulsifiers and detergents, plasticizers, herbicides, dyes and flavors. The worldwide production of phenol is estimated to be 5 million tons per year. Phenol and its analogues are known to be toxic to microbes. The sign of acute illness induced by phenols in experimental animals as well as in humans is known. Continuous ingestion of phenol for a prolonged period of time causes mouth sore, diarrhoea, excretion of dark urine and impaired vision at concentration levels 10÷240 ppm. Lethal blood concentration for phenol is around 1.3 g/L. phenols are toxic to several biochemical functions and to fish life. It acts as a substrate inhibitor in the bio-transformation. World Health Organization (WHO) prescribed a concentration 1 ppb as the guideline concentration in drinking water [1].

Surfactants or surface active agents are the important constituents of the synthetic detergents and may be defined as the solutes which cause the property of altering the surface or interfacial properties of their solutions to an unusual extent, even when they are present in low concentrations. Surfactants are

classified according to their ionization in water, as anionic, cationic and non-ionic. The anionics are by far the most important commercially and are therefore, the once most likely to be found in streams and lakes receiving water born wastes from cities and industries. The toxicity of anionic surfactant various fishes are studied by Van Emden et al [2]. Other investigators also reported the acute and chronic effects of anionic surfactants on mice, rabbit, dog and monkey Fitzhugh et al. *J.Am.Pharm. Assoc.* 37,29,1948, Hopper, S, H. J. Am, Pharm. Assoc. 38, 428, 1949 [3,4]. The growth of algae as well as cause of eutrophication is reported due to the anionic surfactants. Keeping in view the various detrimental effects of anionic detergents WHO has given 0.5 ppm as its limit for general acceptability and 1 ppm as the allowable limit of drinking water [1].

Disposal of dyeing industry waste water pose one of the major problem, because such effluents contain a number of contaminants including acid or base, dissolve solids, surfactants and color. Out of these, color is the first contaminant to be recognized because it is visible to human eye. The dye causes the harmful action to various aquatic lives. As it is resistant to light it protects the sunlight from penetrating through it and reduces the aesthetic quality of water.

Possible methods of color removal include chemical oxidation, froth flotation, coagulation, adsorption, etc. The anionic surfactants generally are removed by the chemical precipitation, foam separation, ultrafiltration and adsorption. Possible means of removal of phenols from waste water include ion exchange, reverse osmosis, chemical oxidation, precipitation, distillation, gas stripping, solvent extraction, adsorption or bio remediation.

Among the all possible technologies adsorption is found suitable for all the above classes of organics viz. dyes, surfactants and phenols. The viability of adsorption depends on the cost, stability and regeneration of the adsorbent. Removal of organic pollutants by adsorption on active carbon is used successfully for a long time [5]. But the high cost of active carbon prompted the search for other low cost adsorbents. Literature study indicates several types of adsorbent for removal of surfactants, phenols and color from waste water [6-15].

In the present communication, the fly ash, a solid waste generated from thermal power plants is chosen as the potential adsorbent for removal or reduction of pollution loads either due to 4-nitrophenol, sodium dodecyl sulphate (anionic surfactant) (SDS) or malachite green (MG). The method is simple, efficient and cost effective.

2. Materials and Methods

Compounds under observation were SDS, MG and 4-nitro phenol. All compounds were of AnalR grade from E. Mark, Germany. All the experiments were carried out in a batch mode in a shaking incubator. The batch experiments

were run in different glass bottles of 100 ml capacity using average speed shaker. Prior to each experiment, 1.0 g of fly ash was added to definite volume of solution taken in each bottle. The stirring was kept constant for each run through the experiments ensuring equal mixing. The desired pH was maintained using dilute NaOH/HCl solution. The bottle containing the solutions was withdrawn from the shaker at the definite time interval, centrifuged and the solute remaining in the solutions was measured spectrophotometrically (16).

3. Results and Discussion

3.1. Characterization of fly ash

In order to study the effectiveness of the fly ash as adsorbent both the physico-chemical parameters and the surface analyses are performed. The main constituents of fly ash are the SiO_2 (72.9%) and Al_2O_3 (14.5 %) with minor constituents of CaO (2.0%), MgO (0.8) and Fe_2O_3 (3.7 %). The loss of ignition is found as 8.9%. The surface area is calculated and is found to be 12.97 cm^2 and bulk density $3.24 \text{ g/cubic centimeter}$. The XRD (X ray diffraction pattern) and the SEM (Scanning electron microscope) photographic data at different magnifications reveal the porous texture of fly ash. Many small holes are seen on the surface of the fly ash. The high percentage of silica and alumina in fly ash together with its porous structure makes it a good candidate for utilization as an inexpensive adsorbent for bulk use.

3.2. The process optimization for attainment of equilibrium

The adsorption of organic pollutant on the fly ash surface depends on the various parameters like initial solute concentration, pH and temperature of the solutions. The dose and particle size of the adsorbent, the agitation period and agitation speed govern the attainment of equilibrium. The variables for interaction of different solutes or fly ash are indicated in the Table 1.

Table 1. Range of operational variables during adsorption of different solutes on fly ash

Tabela 1. Zakres zmiennych operacyjnych podczas adsorpcji różnych substancji rozpuszczonych na popiele lotnym

	SDS	4-nitrophenol	Malachite green
Initial concentration (ppm)	20÷200	125÷500	75÷250
pH	2.0÷10.0	3.0÷9.0	2.0÷8.0
Temperature (K)	293÷313	293÷313	293÷313
Particle size (μm)	53÷125	53÷125	75÷500
Agitation time (min)	120	240	90
Agitation speed (rpm)	200÷400	200÷500	200÷300
Volume (ml)	20	50	50

The kinetics of solute removal at varying solute quantities at fixed FA dose follow an exponential nature. As the solute concentration increases the percent removal can be expressed as,

$$\% \text{ adsorption} = 128.0 C_0^{-0.08} \quad \text{for SDS}$$

$$\% \text{ adsorption} = 1272.7 C_0^{-0.6477} \quad \text{for 4-nitro phenol}$$

$$\% \text{ adsorption} = 407.4 C_0^{-0.34} \quad \text{for Malachite green}$$

The curves are single, smooth and continuous indicating the formation of monolayer coverage on the outer interface of adsorbent [17]. Further for a fixed solute concentration as the dose of FA increases the amount of solute adsorption increases gradually. The adsorption is found to be fixed 73.0% for SDS at an initial concentration 125 ppm, 56.3% for 4-nitrophenol at an initial concentration 125 ppm and 85% for MG at an initial concentration 100 ppm. The variation of particle size greatly influenced the adsorption of all the solutes. The higher the surface area i.e. lower the particle size the more is the solute adsorption.

With increase in agitation time the solute adsorption is found to increase sharply at initial stage. The rate of increase decreases gradually as the equilibrium time is approached and becomes virtually constant near equilibrium. The equilibrium adsorption time is found to be 240 minutes for 4-nitrophenol, 120 minutes for SDS and 70 minutes for malachite green. The speed of agitation has a prominent role in determining the extent of adsorption. Higher the agitation speed the bigger is the extent of adsorption of all the studied solutes.

The temperature of the working solution plays an important role in the adsorption processes. With rise in temperature the extent of adsorption of the present solutes on FA is found to increase. This is probably due to enhanced interaction or increased equilibrium constant between solute and the adsorbent.

pH of the working solution is found to have a prominent role in adsorption. The zero point charge of the fly ash as well as the pKa of the solutes determine the pH for maximum adsorption of a particular solute. It is found that the optimum pH for maximum adsorption of SDS is 7.0, 4-nitrophenol is 6.8 and of 7.4 malachite green.

Considering all the experimental parameters the optimum conditions for the solute adsorption are presented in Table 2.

Table 2. Operational parameters for adsorption of different solutes on fly ash**Tabela 2.** Operacyjne parametry dla adsorpcji różnych substancji rozpuszczonych na popiele lotnym

Operational parameters	Solutes		
	SDS	4-nitrophenol	MG
Equilibrium agitation time (min)	120	390	70
Dose of FA (gm/L)	10	20	20
PH	7.0	6.8	7.0
Particle size of FA(μm)	125	53	500

For all the solutes the agitation speed is maintained at 500 rpm and the temperature is 303K

3.3. Fly Ash-Solute adsorption isotherm

The relationship between extent of solute adsorbed on fly ash (q_e) and solute concentration (C_e) at equilibrium is known as the adsorption isotherm. The interpretation of adsorption isotherm is important in the context of efficient utilization of an adsorbent and the determination of the adsorption capacity for the respective solute. The adsorption isotherm is generally expressed according to empirical relationship of Freundlich or theoretically desired Langmuir relationship. Freundlich isotherm is considered to be a special case of heterogeneous surface energies whereas Langmuir isotherm assumes the identical adsorbent surface in respect of energy. The equilibrium data for the solutes are processed in accordance with Freundlich isotherm defined by following equation:

$$q_e = K \cdot C_e^n$$

or it's linear form

$$\log q_e = \log K + n \log C_e.$$

Plot of $\log q_e$ against $\log C_e$ is made to yield K from the intercept and n from the slope. Fitting of the equilibrium data to the linear Freundlich equation for SDS, 4-nitrophenol and MG are made. The regression coefficient (R^2) as correlation parameter is evaluated for each individual solute. The lower R^2 value indicates that Freundlich isotherm is not applicable for the present solute – adsorbent system.

Langmuir isotherm is tested next for the present solute adsorbent system. The Langmuir isotherm is expressed as,

$$C_e/q_e = 1/Q \cdot b + C_e/Q$$

Plot of C_e/q_e against C_e yields straight line with higher R^2 value (>0.98) for all the solutes studied. The Langmuir constant Q (indicative of adsorption capacity) and b (indicative of adsorption energy) are obtained from slope and intercept of the respective plot. The Langmuir model is therefore applicable in these solutes-adsorbent system.

Further, a dimensionless quantity r , defined as

$$r = 1/1+C_0 \cdot b$$

is developed taking the Langmuir constant b . The parameter indicates the shape of isotherm accordingly [18].

<u>r -value</u>	<u>Type of isotherm</u>
$r > 1$	unfavourable
$r = 1$	linear
$0 < r < 1$	favourable
$r = 0$	irreversible

3.4. Feasibility of the process

The feasibility of the adsorption of solutes on fly ash was tested from the value of free energy change (ΔG), which is related to the equilibrium constant (K_c) of the process as,

$$\Delta G = -RT \ln K_c$$

It is found that for all the solutes the free energy change is negative. The process is thus spontaneous and favorable thermodynamically. The kinetic feasibility of the process is evaluated by evaluating the $t(0.5)$ (time for 50% adsorption) value. The shorter the $t(0.5)$ value, the faster is the process. A comparison of the $t(0.5)$ value for all the solutes indicates that the kinetic feasibility follows the order

$MG > SDS > 4\text{-nitro phenol}$ in the present situation.

All the kinetic, thermodynamic and isotherm constants are furnished in Table 3.

Table 3. Kinetic, thermodynamic and isotherm constants evaluated at 303 K
Tabela 3. Stałe kinetyczne, termodynamiczne i izoterm obliczone przy 303K

Constant parameter	Solutes		
	SDS	4-nitrophenol	MG
Q(mg/g)	25.03	6.4851	9.5328
b (L/mg)	0.1979	1.6074×10^{-2}	0.0684
R	0.004	0.3823	0.1629
$-\Delta G$ (Kj/mole)	6.94	158.5	5.894
T(0.5) (min)	25	185	Within 10

4. Cost evaluation

Removal of SDS, 4-nitrophenol and malachite green by activated carbon is an efficient and acceptable process. But the cost of operation is very high. Therefore, the present study is undertaken using fly ash as the adsorbent. Compared to activated carbon the efficiency of removal is less in case of 4-nitrophenol and SDS. But fly ash, being a waste material, is very cheap; only the carrying cost from the site of thermal plant to the laboratory is needed. Thus the use of fly ash in removing organic pollutants appears to be a cost viable. The simplicity of the technique makes the process quite acceptable.

References

1. WHO Guidelines for drinking water Quality vol.1. Recommendation World Health Organisation, Geneva 1984.
2. **Van Emden** *Toxicity of some detergents tested on Adee asgypti*. Libietee Reticulee and Biomphalna glabrata. Env. Poll, 6, 279, 1971.
3. **Fitzhugh et al.**: *Some toxicitical properties of surface active agents*. J. Am. Pharm. Assoc. 37, 428 1948.
4. **Hopper, S. H.**: *Chronic oral toxicities of surface active agents*. J. Am. Pharm. Assoc. 38, 428 1949.
5. **Wheeler, O. H., Levy, E. M.**: *Adsorption of sterically hindered phenols on carbon*. Can J. Chem. 37, 1235 1959.
6. **Schewnger, N. J.**: *Surfactant adsorption by activated carbon in the range of low surfactant concentration*. Chemical Abstract 73, 101825g 1970.
7. **Waymen, C. H.**: *Surfactant sorption on clay menerals*. Proc. 11th Nat. clay conf. Pergamen Press. N. Y 1984.
8. **Krishna Murthy, S.**: *Soil adsorption of LAS*. J. Am. Soil Sci Soc 50, 685, 1986.
9. **De, A. K.**: *Removal of phenolic compounds from waste water by adsorption*. Chem. Env. Res. 2, 161 1993.
10. **Devarajulu, T., Vanusree, G and Krishnaiah, A.**: *Competitive adsorption of phenol and p-chlorophenol from aqueous solution on Amberlite XAD-7*. Ind. J. Env. Hlth 41, 98 1999.

11. **Mudhukumar, A., Anirudhan, T. S.:** *Phenol exchange characteristics of sediment samples from coconut husk retting zones.* Ind. J. Env. Prot. 14, 772 1994.
12. **Sarkar, A., Ram, B., Patra, A.:** *An integrated approach for recovery of phenol from coke oven effluents as acetates.* Ind. J. Env. Prot 14, 360 1994.
13. **Poots, V. J. P., Mckay, G., Healy, J. J.:** *Removal of acid dye from effluent using naturally occurring adsorbents I.peat.* Wat. Res 10,1061 1976.
14. **Gupta , G. S., Prasad, G., Singh, V. N.:** *Removal of chrome Dye from carpet Effluents using coal II Rate process.* Env. Tech. Lett, 9, 1413 1988.
15. **Gupta, G. S., Srivastava, S. K., Mohan, D.:** *Equilibrium uptake, sorption dynamics, process optimisation and column operations for removal and recovery of malachite green from waste water using activated carbon and activated slag.* Ind. Eng. Chem. Res. 36,2207, 1997.
16. APHA Standard methods for the Examination of water and waste water 20th Edn. Washington D.C, Am. Pub. Hlth Assoc. 1998
17. **Pandey, K.K., Prasad, G., Singh, V.N.:** *Copper removal from aqueous solution by fly ash.* Wat. Res. 19,569 1988.
18. **Weber, W.J.Jr.:** *Physicochemical processes for water quality control.* Wiley Intersci, N.Y. 1972.

Usunięcie/Redukcja zanieczyszczeń organicznych ze środowiska wodnego

Streszczenie

Obecność organicznych zanieczyszczeń w strumieniu ścieków znacznie degraduje jakość wody. Zarówno własność estetyczne jak i organizmy wodne stają wobec niebezpieczeństwa związanego z taką degradacją. Usunięcie zanieczyszczeń organicznych szczególnie za pomocą prostych i tanich metod jest wyzwaniem dla naukowców zajmujących się środowiskiem.

Obecnie komunikaty naukowe mówią o możliwości zastosowania popiołów lotnych, odpadów stałych powstających w elektrociepłowniach, w usuwaniu albo redukcji ładunków niektórych organicznych zanieczyszczeń.

W referacie przedstawiono wyniki badań nad adsorpcją siarczanu dodecyłu sodu SDS (anionowy środek powierzchniowo czynny), zieleni malachitowej MG oraz 4-nitrofenolu na popiołach lotnych. Usunięcie SDS, 4-nitrofenolu i zieleni malachitowej na węglu aktywnym jest skutecznym i zadowalającym procesem. Ale koszt tej operacji jest bardzo wysoki. Dlatego, przedsięwzięto obecne badania używając popiołów lotnych jako substancji adsorbująca. W porównaniu do węgla aktywnego efektywność usunięcia na popiołach lotnych jest mniejsza w przypadku 4-nitrofenolu i SDS. Ale popioły lotne, będąc odpadem, są bardzo tanie. W ten sposób użycie popiołów lotnych w usuwaniu organicznych zanieczyszczeń okazuje się być wykonalne pod względem kosztów. Proces jest wykonalny kinetycznie i termodynamicznie, prosty w wykonaniu i tani.

Rozdzielanie zawiesin ciał stałych w cieczach na drodze filtracji z kompresją tworzonego osadu

II. Wyznaczanie parametrów filtracyjnych zawiesin oraz doświadczalna weryfikacja modelu

Jacek Kocurek, Michał Palica
Politechnika Śląska w Gliwicach

1. Wyznaczenie parametrów i określenie warunków umożliwiających przeprowadzenie stabilnej symulacji komputerowej

Poprawne przeprowadzenie komputerowej symulacji procesu rozdziału zawiesiny na drodze filtracji i kompresji osadu przy użyciu opisanego w części pierwszej modelu wymaga znajomości jej właściwości fizykochemicznych i parametrów filtracyjnych oraz doboru odpowiednich wartości kroku czasu $\Delta\tau$ i długości $\Delta\omega$.

Właściwości filtracyjne zawiesiny to przede wszystkim opór właściwy utworzonego z niej osadu przy ciśnieniu 0 [Pa] – α_0 , współczynnik oporu przegrody R_p oraz współczynnik ściśliwości osadu – s . Przebieg procesu zależy także silnie od porowatości osadu przy ciśnieniu 0 [Pa] – ε_0 oraz współczynnika określającego podatność porowatości na ciśnienie – β . Istotnym parametrem jest wreszcie przestrzeń swobodna zawiesiny – e_z . Wszystkie wyżej wymienione parametry można wyznaczyć dla danej zawiesiny jedynie na podstawie doświadczeń.

Przestrzeń swobodną zawiesiny e_z można ustalić w oparciu o wzór definicyjny oraz znajomość parametrów fizykochemicznych zawiesiny: masowego udziału ciała stałego w_z , gęstości zawiesiny ρ_z oraz gęstości cieczy ρ_c . Wychodząc z równania:

$$e_z = \frac{V_c}{V_s} = \frac{\frac{m_c}{\rho_c}}{\frac{m_s}{\rho_s}} \quad (1.1)$$

gdzie V_c – to całkowita objętość cieczy, a V_s – to całkowita objętość ciała stałego w poddawanym rozdziałowi ładunku zawiesiny; m_c i m_s to odpowiednie masy. Po podzieleniu licznika i mianownika przez masę zawiesiny m_z oraz stosując zależność pozwalającą obliczyć gęstość zawiesiny w oparciu o udział masowy ciała stałego w_z oraz jego gęstość ρ_s i gęstość ośrodka ρ_c :

$$\rho_z = \frac{1}{\frac{w_z}{\rho_s} + \frac{1-w_z}{\rho_c}} \quad (1.2)$$

można równanie 1.1 przekształcić do postaci:

$$e_z = \frac{1-w_z}{\frac{\rho_c}{\rho_z} + w_z - 1} \quad (1.3)$$

Zawartość ciała stałego w_z wyznaczano przez suszenie próbki zawiesiny w temperaturze 105°C do stałej masy.

W oparciu o gęstość ciała stałego oraz jego udział masowy w zawiesinie wyznacza się całkowitą grubość ładunku urządzenia testowego wyrażoną we współrzędnych materiałowych – $\omega_{cal.}$. Zgodnie z definicją jest to stosunek całkowitej objętości ciała stałego do powierzchni filtru:

$$\omega_{cal.} = \frac{V_{s.cal.}}{F} \quad (1.4)$$

Korzystając ze związku pomiędzy objętością a gęstością oraz z definicji udziału masowego i równania (1.2) wiążącego gęstości otrzymuje się wyrażenie pozwalające wyliczyć $\omega_{cal.}$:

$$\omega_{cal.} = l \cdot \left(1 - \frac{\rho_z}{\rho_c} (1 - w_z) \right) \quad (1.5)$$

gdzie l to skok tłoka w cylindrze filtru ciśnieniowego, czyli grubość ładunku zawiesiny.

Pozostałe właściwości zawiesiny konieczne do przeprowadzenia komputerowej symulacji procesu można wyznaczyć jedynie na drodze testów filtracyjnych.

Porowatość graniczną ε_0 oraz współczynnik β wyznaczano przez badanie wilgotności osadów pofiltracyjnych otrzymywanych w testach na laboratoryjnym filtrze ciśnieniowym. Zakładając, że po zakończeniu zarówno filtracji jak i kompresji osadu jego struktura jest jednorodna, tzn., że wszystkie jego warstwy mają tę samą porowatość, możliwe jest, na podstawie badania wilgotności tego osadu, wyznaczenie jego porowatości dla danego P_k . Przy braku przepływu filtratu przez osad ciśnienie kompresji jest stałe i wynosi tyle, ile całkowite przyłożone ciśnienie P_c . Wychodząc z równania definicyjnego na porowatość osadu:

$$\varepsilon = \frac{V_c}{V_c + V_s} \quad (1.6)$$

i korzystając z definicji gęstości oraz posługując się udziałem masowym ciała stałego w placku w_{pl} postępując analogicznie jak przy równaniu (1.1) można otrzymać zależność:

$$\varepsilon = \frac{1}{1 + \frac{\rho_c}{\rho_s} \frac{w_{pl}}{1 - w_{pl}}} \quad (1.7)$$

Występującą w równaniu (1.7) gęstość ciała stałego można obliczyć z parametrów zawiesiny i przekształconego równania (1.2). Znakąc ciśnienia, przy jakich otrzymano rozpatrywane placki filtracyjne oraz odpowiadające im porowatości można wyznaczyć zależność $\varepsilon = f(\Delta P)$, tzn. określić ε_0 oraz β z równania (3.7) z cz.1 niniejszego artykułu [1]. Część eksperymentalna opierała się o 7,8 testów filtracyjnych dla różnych ciśnień, co umożliwiło wyznaczenie wartości porowatości osadu ε . Za pomocą programu komputerowego pozwalającego na wyznaczenie 2 parametrów funkcji ustalano ε_0 i β dla danej zawiesiny. W celu

ułatwienia obliczeń wartość współczynnika skali P_a nie podlegała wyrównywaniu i ustalono ją jako równą 5 kPa, tak jak w pracach [2,3].

Wyznaczenie α_0 , R_p oraz s dla danego układu jest najbardziej kłopotliwe i czasochłonne. Podobnie jak w przypadku ε_0 i β , koniecznym jest tu przeprowadzenie testów filtracyjnych i analiza uzyskanych danych. Podczas badań rejestrowana była objętość filtratu odniesiona do powierzchni filtru V/F uzyskana w czasie τ . Ponadto modyfikacja urządzenia badawczego umożliwiła pomiar rzeczywistego ciśnienia panującego nad osadem. Przebieg procesu rejestrowany był za pomocą komputera w formie pliku tekstowego, który w dalszej kolejności poddawano odpowiedniej obróbce.

W pierwszym przybliżeniu parametry filtracyjne wyznaczano w oparciu o bazujące na równaniu Darcy'ego równanie różniczkowe opisujące filtrację z tworzeniem osadu, w którym właściwości filtracyjne osadu traktuje się jako stałe w czasie:

$$\frac{dV}{Fd\tau} = \frac{P_c}{\alpha_m \eta \left(\frac{V}{F} c_A + r \right)} \quad (1.8)$$

Wartość c_A to ilość kg placka suchego uzyskana przy otrzymaniu 1m^3 filtratu, a r to zastępcze obłożenie plackiem przedstawiające opór przegrody. Wartość c_A jest zależna od koncentracji zawiesiny oraz średniej zawartości cieczy w osadzie. Zdefiniować ją można równaniem:

$$c_A = \frac{m_s}{V_f} \quad (1.9)$$

V_f to objętość filtratu otrzymana na masę m_s placka suchego. Objętość filtratu z objętościami ciała stałego V_s i cieczy V_c zawartymi w placku oraz objętością odfiltrowanej zawiesiny V_z wiąże równanie bilansu:

$$V_z = V_f + V_s + V_c \quad (1.10)$$

Przekształcając równanie (1.6) dla średniej porowatości placka $\bar{\varepsilon}$ tak, by wyciągnąć z niego V_c :

$$V_c = \frac{\bar{\varepsilon}}{1 - \bar{\varepsilon}} V_s \quad (1.11)$$

wykorzystując definicję gęstości i udziału masowego ciała stałego w zawieszinie oraz równania (1.10 – 1.11) równanie (1.9) można przekształcić do następującej postaci:

$$c_A = \frac{w_z}{\frac{1}{\rho_z} - \frac{w_z}{\rho_s} \left(\frac{1}{1 - \bar{\varepsilon}} \right)} \quad (1.12)$$

W równaniu (1.8) opór osadu przedstawia tzw. masowy współczynnik oporu osadu α_m [m/kg]. Zgodnie z wyprowadzeniem zamieszczonym w pracy [4] α_m ze współczynnikiem α z równania Darcy'ego zamieszczonym w 1 cz. wiąże następująca zależność:

$$\alpha = \alpha_m \rho_s (1 - \bar{\varepsilon}) \quad (1.13)$$

Zastępcze obłożenie przegrody plackiem r to stosunek oporu przegrody R_p do masowego współczynnika oporów osadu α_m .

Po rozdzieleniu zmiennych, scałkowaniu i odpowiednich przekształceniach otrzymuje się równanie o konstrukcji odpowiadającej równaniu (2.2) zamieszczonemu w części 1 niniejszej pracy [1], wyprowadzonemu przez Rutha [5]:

$$\frac{\tau}{V/F} = K \frac{V}{F} + C \quad (1.14)$$

przy czym stałe K i C mają budowę następującą:

$$K = \frac{2 \cdot P_c}{\alpha_m \cdot \eta \cdot c_A} \quad (1.15)$$

oraz

$$C = -\frac{2R_p}{c_A \alpha_m} \quad (1.16)$$

Równanie (1.14) bywa nazywane klasycznym równaniem filtracji plackowej, a wykresy przedstawiające dane doświadczalne w układzie współrzędnych $\{V/F, \tau(V/F)\}$ układają się w linie proste, tzw. charakterystyki filtracji. Dane doświadczalne z zakresu filtracji z tworzeniem osadu przybliżano równaniem (1.14) i metodą najmniejszych kwadratów odchyłek ustalano wartości stałych K i C dla wszystkich przebadanych ciśnień. Z przekształconego równania (1.15) można wyliczyć masowy opór osadu α_m , a z równania (1.16) opór przegrody R_p dla poszczególnych ciśnień.

Średnią porowatość osadu podczas filtracji $\bar{\varepsilon}$ potrzebną do obliczenia c_A oraz przeliczenia α_m na α zgodnie z równaniem (1.13) szacowano w oparciu o wyznaczone uprzednio parametry β i ε_0 równania (3.7) zamieszczonego w cz. I [1] dla ciśnienia równego 80% ciśnienia całkowitego P_c . Metodę taką obrano ze względu na szacunkowy charakter obliczonej wartości oporu granicznego oraz fakt, że w rzeczywistości dla placków ściśliwych średnia porowatość osadu zmienia się w czasie, gdyż zależy ona od zmieniającej się grubości osadu i rozkładu w nim ciśnienia kompresji:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{l_{pl}} \int_0^{l_{pl}} \varepsilon(x) dx \quad (1.17)$$

Dysponując wartościami α dla różnych ciśnień procesowych można estymować parametry równania (3.6) z cz. I [1] analogicznie jak β oraz ε_0 . Współczynnik skali P_a , tak jak uprzednio, przyjęto równy 5 kPa.

Ze względu na fakt, że w przypadku równania (5.13) z cz. I [1] operuje się uśrednionymi wartościami parametrów filtracyjnych dla całego placka, zastosowanie ich do komputerowego symulowania procesu rozdziału zawieszin za pomocą opisanego w niniejszej pracy modelu warstwowego prowadzi do rozbieżności pomiędzy danymi doświadczalnymi i obliczonymi. Różnice te są tym większe, im większa jest koncentracja ciała stałego w mieszaninie i podatność osadu na ciśnienie [2]. Z tego powodu koniecznym okazało się zastosowanie samego modelu do estymacji parametrów filtracyjnych. Ze względu na olbrzymią czasochłonność obliczeń przyjęto, że wyznaczone będą tylko dwa parametry: α_0 i s , a opór właściwy przegrody R_p pozostawiono niezmienny, wyznaczony w oparciu o równanie (1.16). Ponadto, z tej samej przyczyny, dopasowanie danych doświadczalnych i uzyskanych na drodze symulacji komputerowej prowadzono tylko dla dwóch skrajnych ciśnień stosowanych w badaniach.

Przeprowadzenie poprawnego modelowania komputerowego procesu rozdziału zawiesziny na drodze filtracji i kompresji osadu wymaga jeszcze dobo-

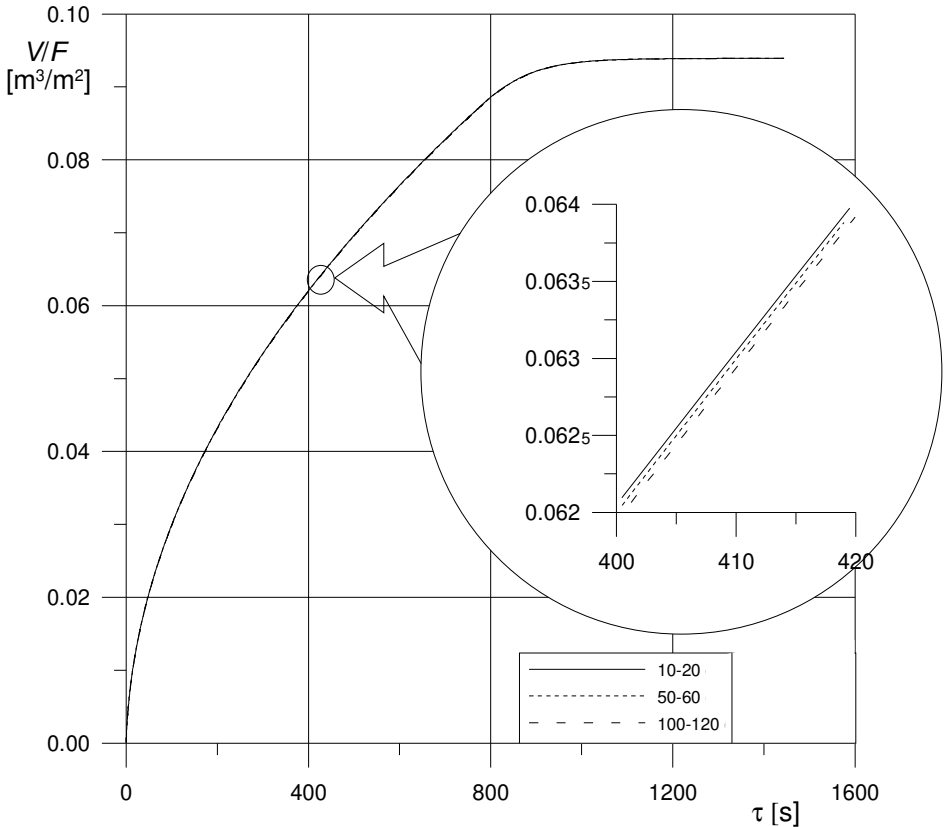
ru właściwych z numerycznego punktu widzenia wartości kroku czasu $\Delta\tau$ oraz odległości wyrażonej we współrzędnych materiałowych $\Delta\omega$. Od prawidłowego doboru tych parametrów zależy wielkość numerycznego błędu metody, jak również jej stabilność.

Ze względu na skomplikowanie funkcji wektorowej (zamieszczonej w cz. I niniejszego opracowania pod numerem (4.36)) opisującej proces, jak i fakt, że rezultaty obliczeń mogą zmieniać się w trakcie symulacji o kilka rzędów wielkości stwierdzono, że przy stałym kroku $\Delta\omega$ wynikającym z podziału zawiesiny na n części krok czasu $\Delta\tau$ musi ulegać zwiększeniu wraz ze wzrostem głównej strefy obliczeń o każdą nową warstwę $2\Delta\omega$. Przyczyna tego zjawiska leży przede wszystkim w równaniu opisującym przyrost warstwy powierzchniowej $\Delta\omega_{j+1}-\Delta\omega_j$, który w przypadku bardzo małych $\Delta\tau$ i coraz mniejszych, ze wzrostem grubości osadu, prędkości przepływu w warstwie powierzchniowej u_{j+1} , w trakcie obliczeń mógł przyjmować wartość ujemną uniemożliwiając obliczenie kolejnego kroku dla czasu τ_{j+1} . Zjawisko to występowało szczególnie w przypadku zawiesin o wysokiej wartości współczynnika ściśliwości s . Na drodze eksperymentalnej ustalono, że metoda jest dokładna i stabilna, jeżeli każdy cykl obliczeń, którego efektem jest dodanie do głównej strefy obliczeń kolejnej warstwy $2\Delta\omega$ składa się z 10 do 20 kroków. Ze względu na możliwość „wpadnięcia” programu w zakres niestabilny, krok czasu wydłużano przed rozpoczęciem obliczeń kolejnej narastającej warstwy powierzchniowej. Wartości $\Delta\tau$ zwiększano o 50%, jeżeli w trakcie poprzedniego cyklu obliczeń ilość kroków mieściła się w zakresie 10÷20. O 100% zwiększano $\Delta\tau$, gdy ilość kroków była większa od 20, a nie zmieniano, gdy kroków było mniej niż 10. W celu potwierdzenia tego założenia przeprowadzono symulację dla ilości kroków w zakresie 100÷120, 50÷60 oraz 10÷20 kroków na jedną warstwę powierzchniową $2\Delta\omega$. Wyniki przedstawia rys. 1.1.

Jak widać, dopiero w bardzo dużym powiększeniu stają się widoczne różnice pomiędzy przebiegami symulowanymi z różną ilością kroków obliczeń warstwy powierzchniowej.

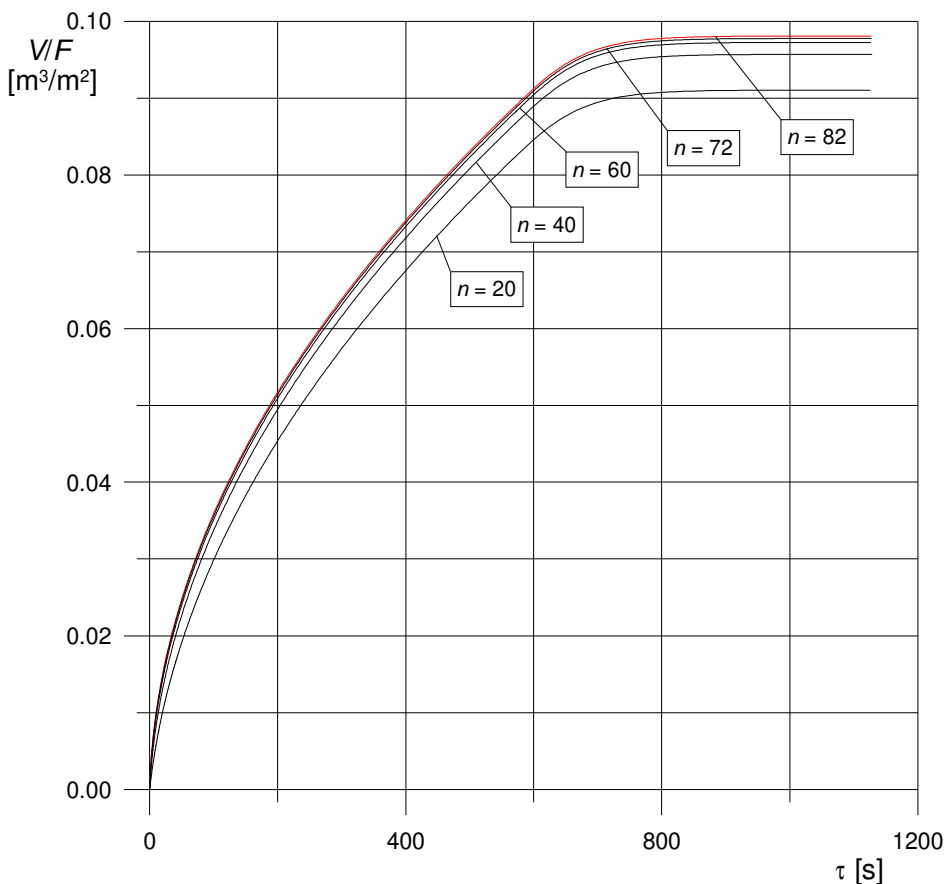
Wielkość przyrostu $\Delta\omega$ w znaczącym stopniu decyduje o dokładności opisywanej metody. Im wielkość tego kroku jest mniejsza, tym błąd obciążenia metody numerycznej jest mniejszy. Użycie bardzo małych wartości kroku prowadzi jednak do zwiększenia błędu zaokrąglenia. Ponadto im mniejsza jest wartość $\Delta\omega$, tym więcej warstw występuje w schemacie obliczeń. Ze względu na specyfikę kompilatora Turbo Pascal 7.0 oraz zastosowanie w programie gotowych procedur obliczeniowych, maksymalna ilość warstw, dla których wystarczy miejsca w pamięci komputera to 82 (przyczyną tego ograniczenia jest przeznaczenie jedynie 16 kB pamięci operacyjnej na zmienne). Pojawia się

zatem pytanie, czy ilość ta jest wystarczająca. W celu zilustrowania wpływu ilości warstw na dokładność obliczeń przeprowadzono symulacje komputerowe dla stałych parametrów zawiesziny, przy czym grubość warstwy wynosiła $\omega/20$, $\omega/40$, $\omega/60$, $\omega/72$ i $\omega/82$. Wyniki takiej symulacji przedstawiono na rys. 1.2.



Rys. 1.1. Wpływ na dokładność modelowania długości kroku czasu $\Delta\tau$ wyrażonego w ilości kroków obliczeń grubości warstwy powierzchniowej $2\Delta\omega$

Fig. 1.1. The influence of length of time step $\Delta\tau$ expressed as a number of calculations of the surface area thickness $2\Delta\omega$ upon the model accuracy



Rys. 1.2. Przebieg symulowanego komputerowo procesu rozdziału zawiesiny w zależności od wielkości kroku $\Delta\omega$

Fig. 1.2. The separation of suspension simulation progress as a function of space step size $\Delta\omega$.

Analizując wpływ wielkości $\Delta\omega$ na przebieg zależności $V/F=f(\tau)$ przedstawiony na rys. 1.2. można stwierdzić, że przebiegi symulowanych charakterystyk filtracji zbliżają się asymptotycznie do przebiegu idealnego (kiedy $\Delta\omega = d\omega$) wraz ze wzrostem ilości warstw, na które podzielono wsad filtru. Widać także, że różnica pomiędzy podziałem na 72 i 82 warstewki jest już bardzo nieznaczna i można przyjąć, że dla 82 warstw błąd numeryczny wynikający z zastosowania różnic skończonych jest do pominięcia.

W pracy [2], na której oparto niniejsze rozważania podano, że metoda modelowania numerycznego jest stabilna, kiedy spełniony jest następujący warunek oparty na podobieństwie procesu filtracji do opracowanego numerycznie przez Moldrupa i wsp. [6] procesu jednowymiarowego transportu substancji rozpuszczonej:

$$\frac{p_a (1 - \varepsilon_0)^{\frac{s-1}{\beta}}}{\eta \alpha_0 \beta} (1 + e)^{\frac{s-1}{\beta} - 1} \frac{\Delta \tau}{(\Delta \omega)^2} < 5 \quad (1.18)$$

Warunek ten był spełniony we wszystkich przypadkach dla najbardziej niekorzystnych danych, tzn. gdy $e = e_{max}$ – przestrzeni swobodnej przy maksymalnym ciśnieniu kompresji równym przyłożonemu ciśnieniu procesowemu.

2. Opis stanowiska badawczego

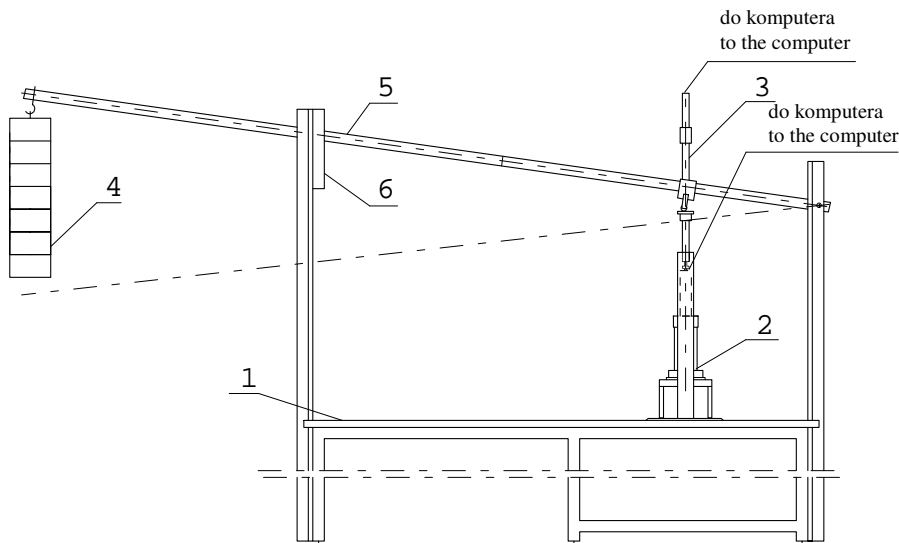
Doświadczenia, których wyniki przeanalizowano w niniejszej części pracy, prowadzono na stanowisku badawczym wyposażonym w testowy filtr ciśnieniowy [7,8]. Poza samym filtrem stanowisko wyposażone jest w obciążaną odważnikami dźwignię, wywołującą poprzez układ przeniesienia nacisku ciśnienie wewnątrz urządzenia testowego. Układ opomiarowany jest za pomocą czujnika przesuwu, mierzącego zmianę położenia tłoka w filtrze oraz czujnika ciśnienia mierzącego panujące w jego wnętrzu nadciśnienie względem ciśnienia otoczenia. Obydwa czujniki przekazują sygnały do komputera, który przetwarza je na zbiory odpowiednich danych. Schemat stanowiska badawczego przedstawiony jest na rys. 2.1.

Zasada działania stanowiska do badania filtracji ciśnieniowej polega na ofiltrowaniu porcji zawiesiny umieszczonej w filtrze ciśnieniowym zamocowanym w statywie poprzez wywołanie odpowiednio obciążoną dźwignią naciśku na tłok. Schemat użytego w badaniach filtru testowego przedstawia rys. 2.2.

Przemieszczenie się tłoka wewnątrz cylindra urządzenia testowego mierzone jest za pomocą czujnika przesuwu. Znając przesunięcie tłoka h względem punktu startowego i wiedząc, że przekrój poprzeczny filtru ciśnieniowego jest stały, można łatwo obliczyć ilość filtratu V uzyskanego w danym czasie τ .

$$V = h \cdot F \quad (2.1)$$

Sygnały elektryczne pochodzące z czujników przesuwu oraz ciśnienia przekazywane są przewodami do karty przetwornika analogowo-cyfrowego, zamontowanej w komputerze.



Rys. 2.1. Stanowisko doświadczalne: 1 – blat, 2 – filtr ciśnieniowy z czujnikiem ciśnienia, 3 – czujnik przesuwu, 4 – odważniki, 5 – ramię dźwigni, 6 – zamek

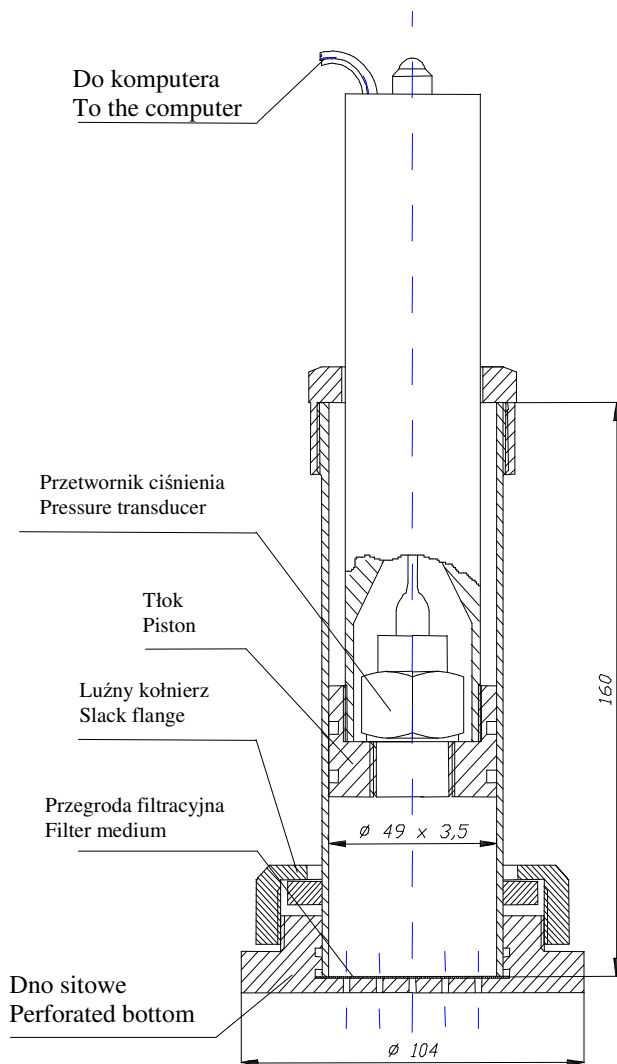
Fig. 2.1. Experimental stand: 1 – table top, 2 – pressure filter including pressure sensor, 3 – linear displacement transducer, 4 – weight, 5 – lever, 6 – lock

3. Przykładowe wyniki

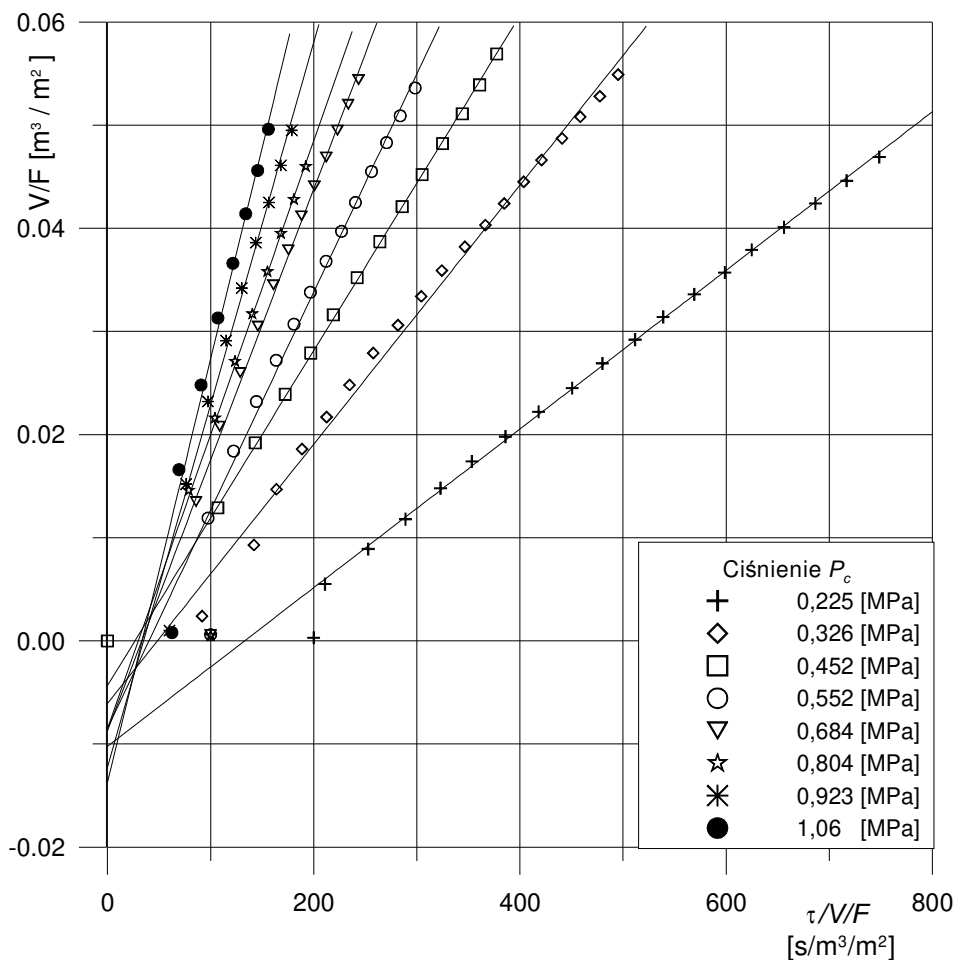
Zaprezentowany model zweryfikowano dla 3 zawieszin różniących się znacznie właściwościami fizykochemicznymi [9]. Dwie zawiesziny: gipsu niedotlenionego i dotlenionego z przerwą podczas absorpcji [10], pochodzące z instalacji odsiarczania gazów spalinowych metodą wapniakową, trzecia pochodzi z instalacji produkcji sody z Inowrocławskich Zakładów Chemicznych. Osady tworzone przez zawiesziny cechowała różna podatność na ciśnienie: od niewielkiej (jak w przypadku dotlenionego gipsu z odsiarczania) – po bardzo dużą, występującą dla zawiesziny z produkcji sody.

Pierwszy etap opracowania wyników polegał zastosowaniu klasycznej teorii filtracji i wyznaczeniu stałych K oraz C równania (1.14), które umożliwiły oszacowanie oporu osadu α oraz obliczenie oporu przegrody R_p . Rysunki 3.1÷3.3 przedstawiają punkty pomiarowe z zakresu filtracji oraz przebieg prostych opisanych równaniem 1.14.

Wyznaczone parametry równania (1.14) oraz obliczone wartości oporu przegrody zestawiono w tabeli 3.1

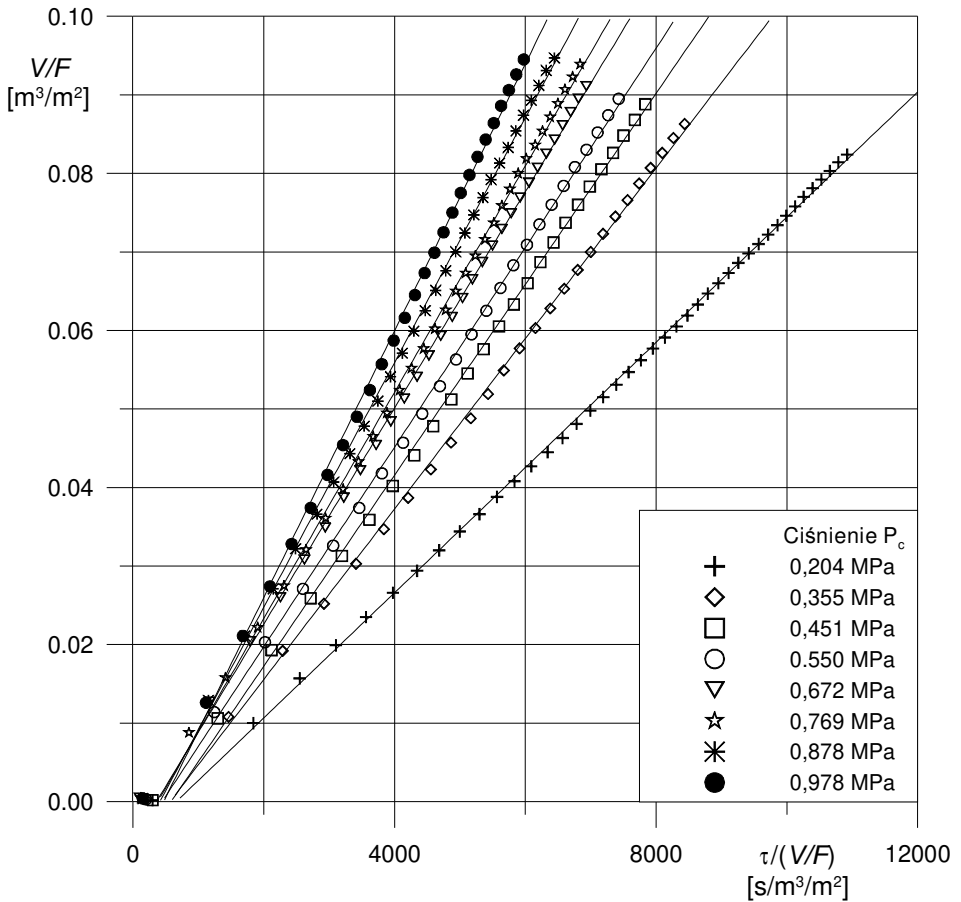


Rys. 2.2. Urządzenie testowe do filtracji ciśnieniowej
Fig. 2.2. Test pressure filter



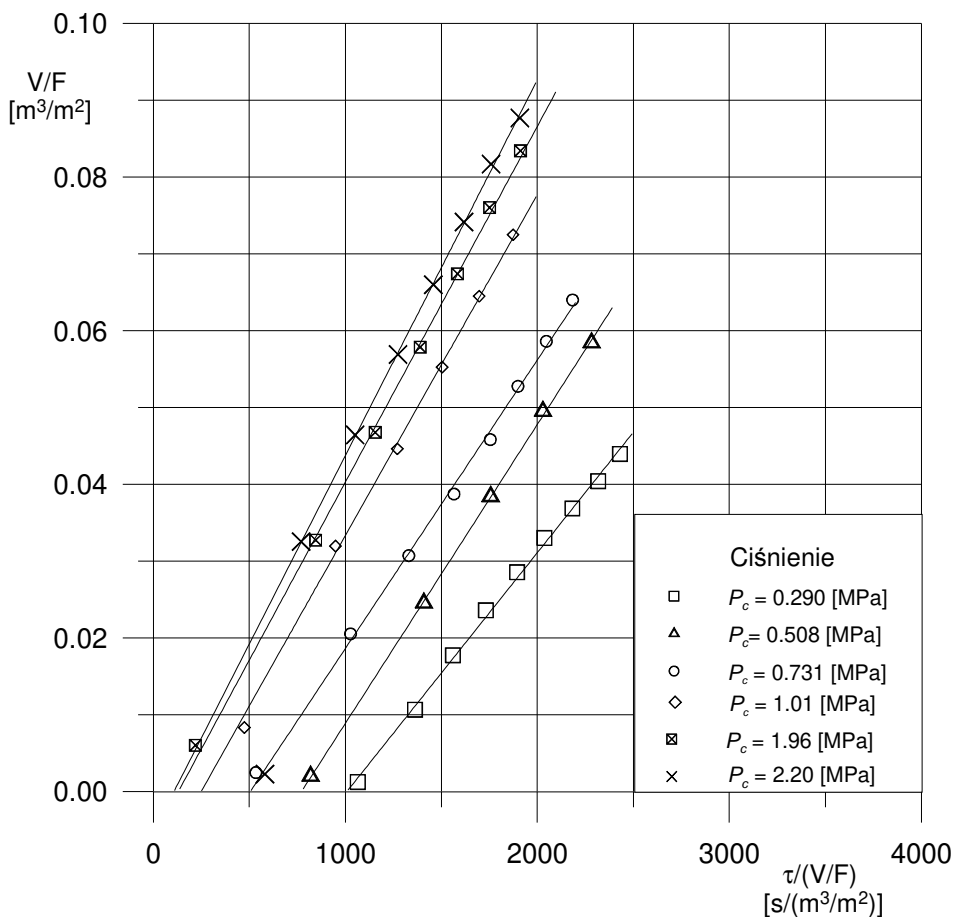
Rys. 3.1. Charakterystyka klasycznej filtracji z tworzeniem osadu zawiesiny gipsu dołenionego z odsiarczania gazów spalinowych

Fig. 3.1. Classical characteristic of cake filtration obtained from oxidized gypsum suspension from flue gas desulphuration



Rys. 3.2. Charakterystyka klasycznej filtracji z tworzeniem osadu zawiesiny niedotlenionego gipsu z odsiarczania gazów spalinowych

Fig. 3.2. Classical characteristic of cake filtration obtained from non-oxidized gypsum suspension from flue gas desulphuration



Rys. 3.3. Charakterystyka klasycznej filtracji z tworzeniem osadu zawiesiny szlamu z produkcji sody

Fig. 3.2. Classical characteristic of cake filtration obtained from soda production slurry

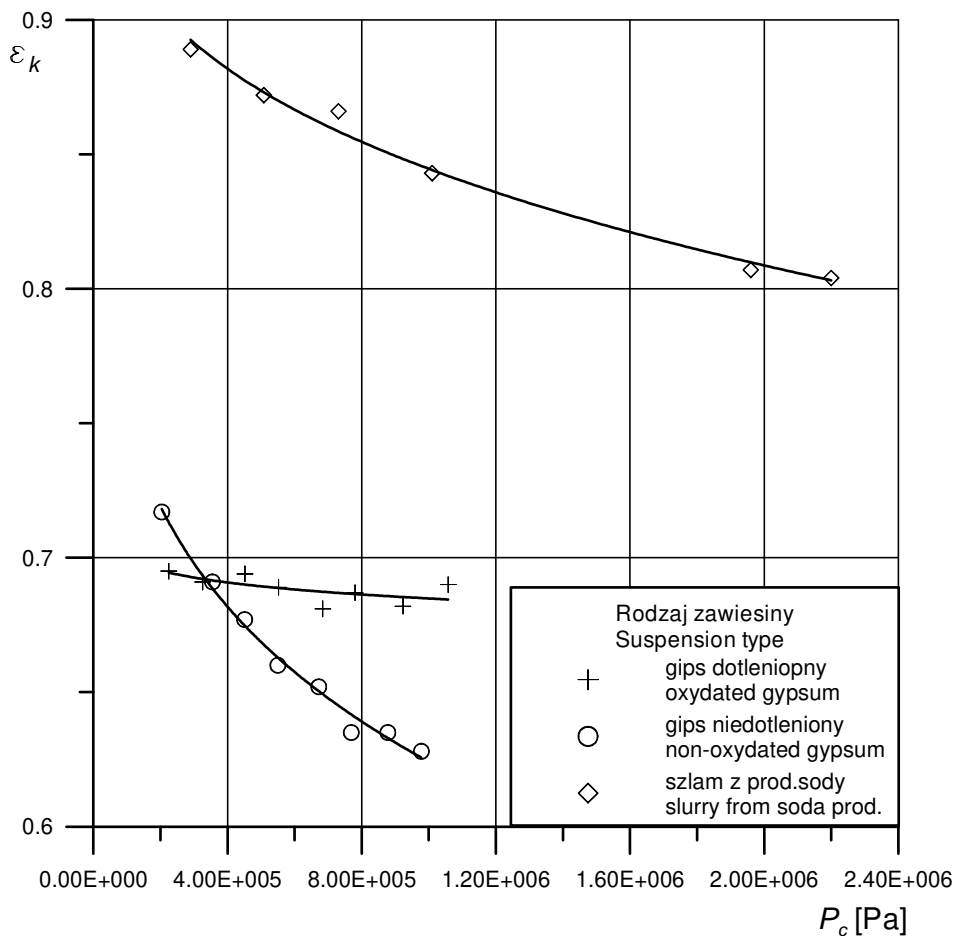
Tabela 3.1. Stałe równania filtracji i opór przegrody.

Table 3.1. Filtration equation constants and filter medium resistance

Zawiesina gipsu dotlenionego z odsiarczania gazów spalinowych				Zawiesina gipsu niedotlenionego z odsiarczania gazów spalinowych				Zawiesina szlamu z produkcji sody			
P_c [MPa]	$K \cdot 10^{-3}$ [s/m ²]	C [s/m]	$R_p \cdot 10^{-10}$ [1/m]	P_c [MPa]	$K \cdot 10^{-3}$ [s/m ²]	C [s/m]	$R_p \cdot 10^{-10}$ [1/m]	P_c [MPa]	K [s/m ²]	C [s/m]	$R_p \cdot 10^{-10}$ [1/m]
0,225	12,9	40,1	0,901	0,204	125	1017	20,8	0,290	31,8	1006	29,2
0,326	7,94	49,3	1,61	0,355	92,1	566	20,1				
0,452	6,17	26,7	1,21	0,451	82,2	570	25,7				
0,552	4,72	40,2	2,22	0,550	78,6	452	24,9	0,508	25,7	771	39,2
0,684	3,80	33,2	2,27	0,672	726,7	3355	23,9				
0,780	3,51	29,9	2,33	0,769	69,35	3383	29,4	0,731	26,6	478	35,0
0,923	2,85	35,0	3,23	0,878	64,18	3392	34,4				
1,058	2,44	33,4	3,53	0,978	58,82	3354	34,6	1,01	22,5	248	25,0
								1,96	21,6	130	25,4
								2,20	20,4	107	23,5

Tabela 3.2. Zawartość ciała stałego w osadzie i porowatość osadu po zakończeniu kompresji**Table 3.2.** Solids content in filter cake and final cake porosity

Zawiesina gipsu dotlenionego z odsiarczania gazów spalinowych			Zawiesina gipsu niedotlenionego z odsiarczania gazów spalinowych			Zawiesina szlamu z produkcji sody		
P_c [MPa]	w_k	ϵ_k	P_c [MPa]	w_k	ϵ_k	P_c [MPa]	w_k	ϵ_k
0,225	0,598	0,695	0,204	0,415	0,717	0,290	0,328	0,889
0,326	0,604	0,691	0,355	0,440	0,691			
0,452	0,600	0,694	0,451	0,462	0,677			
0,552	0,605	0,689	0,550	0,472	0,660	0,508	0,360	0,872
0,684	0,615	0,681	0,672	0,477	0,652			
0,780	0,607	0,687	0,769	0,485	0,635	0,731	0,370	0,866
0,923	0,613	0,682	0,878	0,490	0,635			
1,058	0,605	0,690	0,978	0,502	0,628	1,01	0,411	0,843
						1,96	0,466	0,807
						2,20	0,470	0,804



Rys. 3.4. Wyznaczone eksperymentalnie porowatości końcowe osadów przy różnych ciśnieniach oraz przebiegi zależności danych równaniem (3.7) z I cz. opracowania [1]

Fig. 3.4. Experimentally determined final cakes porosity at different pressures and function curves given by eq. (3.7) presented in the first part of the elaboration [1]

Rozrzut wartości oporu przegrody R_p w poszczególnych testach (tab. 3.1) można tłumaczyć dwiema przyczynami:

- użyciem do kolejnych pomiarów tej samej tkaniny filtracyjnej, której pory, mimo płukania, stopniowo z testu na test ulegały zatykaniu drobinami ciała stałego
- wpływem ciśnienia kompresji, powodującego zgniatanie struktury tkaniny, przez co wraz ze wzrostem ciśnienia rósł jej opór (można tutaj mówić o ścisłości tkaniny filtracyjnej).

Ostatecznie postanowiono nie używać w symulacjach numerycznych uśrednionej wartości oporu osadu, tylko wyznaczone indywidualnie wielkości R_p dla każdego z pomiarów.

W otrzymanych z testów plackach filtracyjnych mierzono zawartość ciała stałego w_k i na tej podstawie obliczano średnią porowatość po kompresji zgodnie z równaniem (1.7). Obliczone wartości przedstawia tabela 3.2.

Obliczone wartości ε dla poszczególnych ciśnień aproksymowano równaniem (3.6) przedstawionym w pierwszej części niniejszego opracowania [1] zaproponowanym przez Tiller i Leu. Dane doświadczalne i funkcje aproksymujące przedstawia rys. 3.4, a wyznaczone parametry równania tabela 3.3.

Tabela 3.3. Parametry równania aproksymującego zmianę porowatości osadu z ciśnieniem kompresji

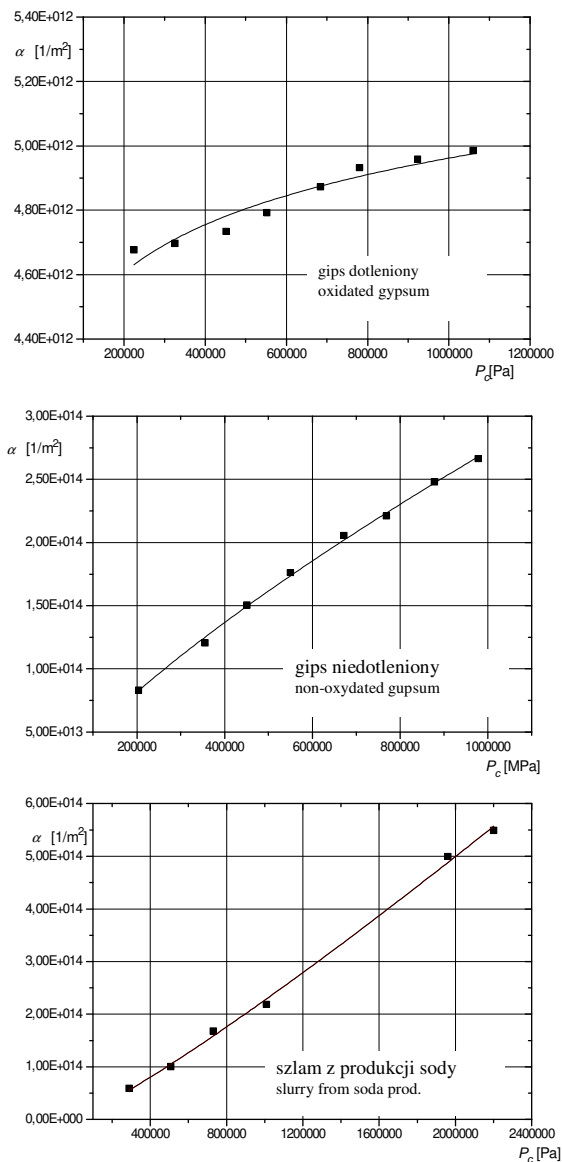
Table 3.3. Parameters of the equation approximating the cake porosity change vs. compression pressure

	Porowatość graniczna ε_0	Podatność porowatości na ciśnienie β
Zawiesina gipsu dotlenionego z odsiarczania gazów spalinowych	0,718	0,021
Zawiesina gipsu niedotlenionego z odsiarczania gazów spalinowych	0,858	0,183
Zawiesina szlamu z produkcji sody	0,968	0,300

Tabela 3.4. Szacunkowe parametry osadu podczas filtracji i opór osadu obliczony w oparciu o stałą filtracji K

Table 3.4. Parameters of filter cake during filtration and filter cake resistance estimated basing on the filtration constant K

Zawiesina gipsu dotlenionego z odsiarczania gazów spalinowych				Zawiesina gipsu niedotlenionego z odsiarczania gazów spalinowych				Zawiesina szlamu z produkcji sody			
P_c [MPa]	$\bar{\epsilon}$	c_A	$\alpha \cdot 10^{-12}$ [1/m ²]	P_c [MPa]	$\bar{\epsilon}$	c_A	$\alpha \cdot 10^{-14}$ [1/m ²]	P_c [MPa]	$\bar{\epsilon}$	c_A	$\alpha \cdot 10^{-14}$ [1/m ²]
0,225	0,696	1,13	4,68	0,204	0,728	0,616	0,831	0,290	0,899	0,314	0,589
0,326	0,693	1,10	4,70	0,355	0,699	0,542	1,21				
0,452	0,691	1,09	4,73	0,451	0,686	0,492	1,51				
0,552	0,690	1,09	4,79	0,550	0,675	0,491	1,76	0,508	0,881	0,260	1,00
0,684	0,689	1,07	4,87	0,672	0,663	0,475	2,06				
0,780	0,688	1,07	4,93	0,769	0,654	0,483	2,21	0,731	0,868	0,232	1,68
0,923	0,687	1,06	4,96	0,878	0,646	0,455	2,48				
1,058	0,686	1,05	4,98	0,978	0,639	0,432	2,66	1,01	0,854	0,208	2,19
								1,96	0,822	0,169	5,00
								2,20	0,816	0,164	5,49



Rys. 3.5. Oszacowany opór osadu α dla prezentowanych zawiesin przy różnych ciśnieniach filtracji oraz przebieg funkcji aproksymującej

Fig. 3.5. Estimated filter cake resistance α for presented suspensions at different filtration pressures and approximating function curve

Dysponując powyższymi zależnościami oraz stałymi K i C równania filtracji oszacowano opory osadów α utworzonych przy poszczególnych ciśnieniach procesowych, posługując się szacunkową średnią porowatością osadu przy ciśnieniu kompresji równym 80% ciśnienia całkowitego. Wyniki zestawiono w tab. 3.4. Zależność α od ciśnienia procesowego aproksymowano funkcją analogiczną do $\varepsilon = f(\Delta P_c)$ zaproponowaną przez Tiller i Leu, a zamieszczoną w pierwszej części opracowania [1] pod numerem (3.6). Obliczone punkty z tabeli i przebieg funkcji aproksymującej pokazano na wykresach na rys. 3.5.

Tabela 3.5. zawiera wyznaczone parametry zależności opisującej zmianę oporu osadu z ciśnieniem kompresji. Wartości te, jak wspomniano, są wartościami startowymi i uściśla się je za pomocą aproksymacji wyników doświadczeń uzyskanych dla skrajnych ciśnień procesowych przedstawionym modelem.

Tabela 3.5. Parametry równania opisującego zmianę oporu osadu z ciśnieniem kompresji obliczone na podstawie oporu osadu wyznaczonego ze stałej filtracji K

Table 3.5. Parameters of the equation describing filter cake resistance changes with compression pressure estimated basing on cake resistance calculated from the filtration constant K

	Graniczny opór osadu $\alpha_0 \cdot 10^{-12}$ [1/m ²]	Współczynnik ściśliwości osadu s
Zawiesina gipsu dotlenionego z odsiarczania gazów spalinowych	3,87	0,0469
Zawiesina gipsu niedotlenionego z odsiarczania gazów spalinowych	4,87	0,759
Szlam z produkcji sody	0,526	1,14

Ostatnim krokiem prowadzącym do wyznaczenia parametrów filtracyjnych potrzebnych do przeprowadzenia modelowania procesu rozdziału jest aproksymacja za pomocą modelu danych zebranych dla najmniejszego i największego ciśnienia procesowego obejmujących jedynie filtrację. Ostatecznie wyznaczone: graniczny opór osadu i współczynnik ściśliwości zebrano w tab. 3.6.

Mając do dyspozycji wszystkie parametry potrzebne do przeprowadzenia modelowania przeprowadzono symulację pełnego procesu rozdziału zawiesin (obejmującą zarówno filtrację jak i kompresję, czyli mechaniczne zginiatanie osadu tłokiem). Wyniki modelowania porównano z danymi eksperymentalnymi na rysunkach 3.6÷3.8.

Tabela 3.6. Parametry równania opisującego zmianę oporu osadu z ciśnieniem kompresji wyznaczone na drodze estymacji danych doświadczalnych modelem

Table 3.6. Parameters of the equation describing filter cake resistance changes o with compression pressure using estimation of experimental data with model

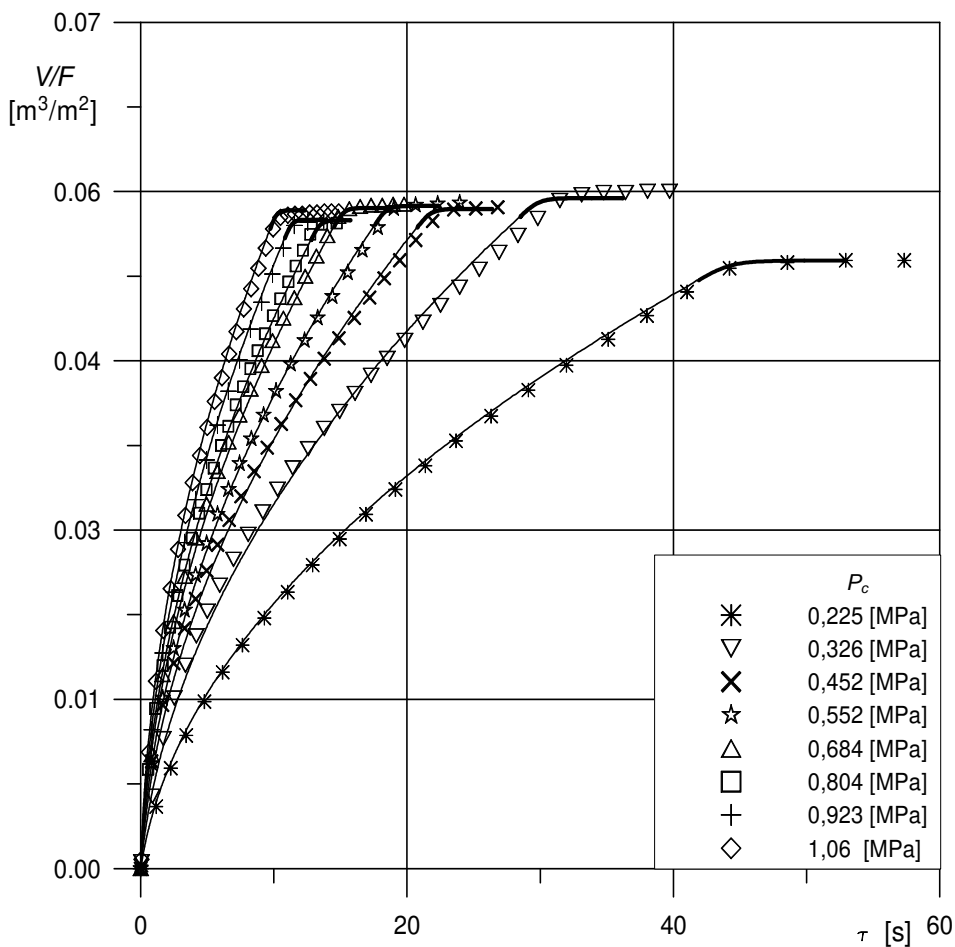
	Graniczny opór osadu $\alpha_0 \cdot 10^{-12}$ [1/m ²]	Współczynnik ściśliwości osadu s
Zawiesina gipsu dotlenionego z odsiarczania gazów spalinowych	2,16	0,202
Zawiesina gipsu niedotlenionego z odsiarczania gazów spalinowych	9,07	0,948
Zawiesina szlamu z produkcji sody	1,15	1,25

Ponieważ zastosowanie modelu umożliwia łatwe znalezienie punktu rozpoczęcia kompresji właściwej osadu filtracyjnego, strefę kompresji wyróżniono na wykresach pogrubieniem linii. Dokładna znajomość szerokości strefy kompresji pozwala na precyzyjne określenie dodatkowego odwodnienia w tej fazie procesu, a co za tym idzie, ekonomicznej zasadności jego przeprowadzenia. Dodatkowe odwodnienie w strefie kompresji zdefiniowane jest tu jako stosunek objętości filtratu uzyskanego podczas właściwej kompresji osadu do uzyskanego podczas filtracji:

$$\phi = \frac{V_{\text{kompresji}}}{V_{\text{filtracji}}} \cdot 100\% \quad (3.1)$$

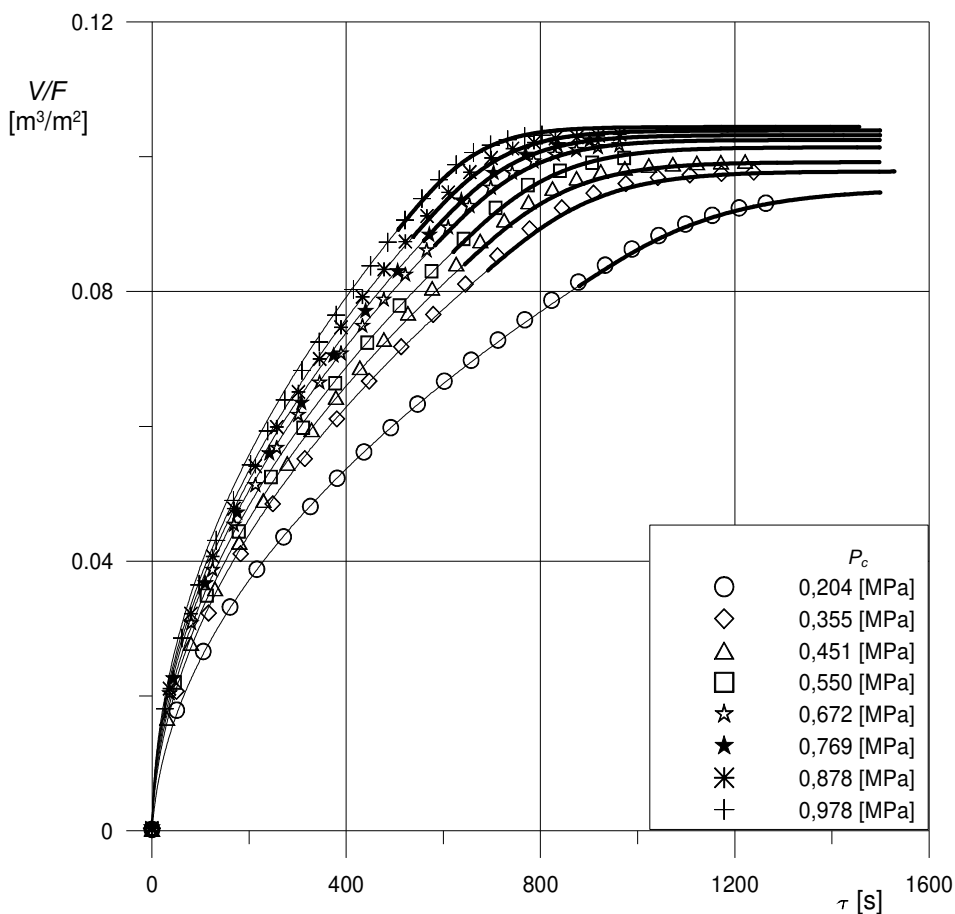
Pierwsza z zaprezentowanych zawiesin - gips dotleniony - mimo bardzo dużej koncentracji ciała stałego charakteryzuje się bardzo wąską strefą kompresji. Dodatkowe odwodnienie ϕ wynosi około 3% dla wszystkich ciśnień procesowych [9]. Z ekonomicznego punktu widzenia zastosowanie kompresji osadu do zmniejszenia jego wilgotności jest nieuzasadnione. O wiele lepsze rezultaty dla tej zawiesiny przyniesie przedmuch placka filtracyjnego powietrzem.

Druga zawiesina – gips niedotleniony z odsiarczania gazów spalinowych - tworzy placki bardziej podatne na ciśnienie i mimo znacznie mniejszej zawartości ciała stałego w zawieszynie strefa kompresji jest dla niej znacząco szersza. Dodatkowe odwodnienie ϕ przekracza tu 17% [9]. Dodatkowe osuszenie na drodze kompresji osadu tego typu może być ekonomicznie opłacalne.



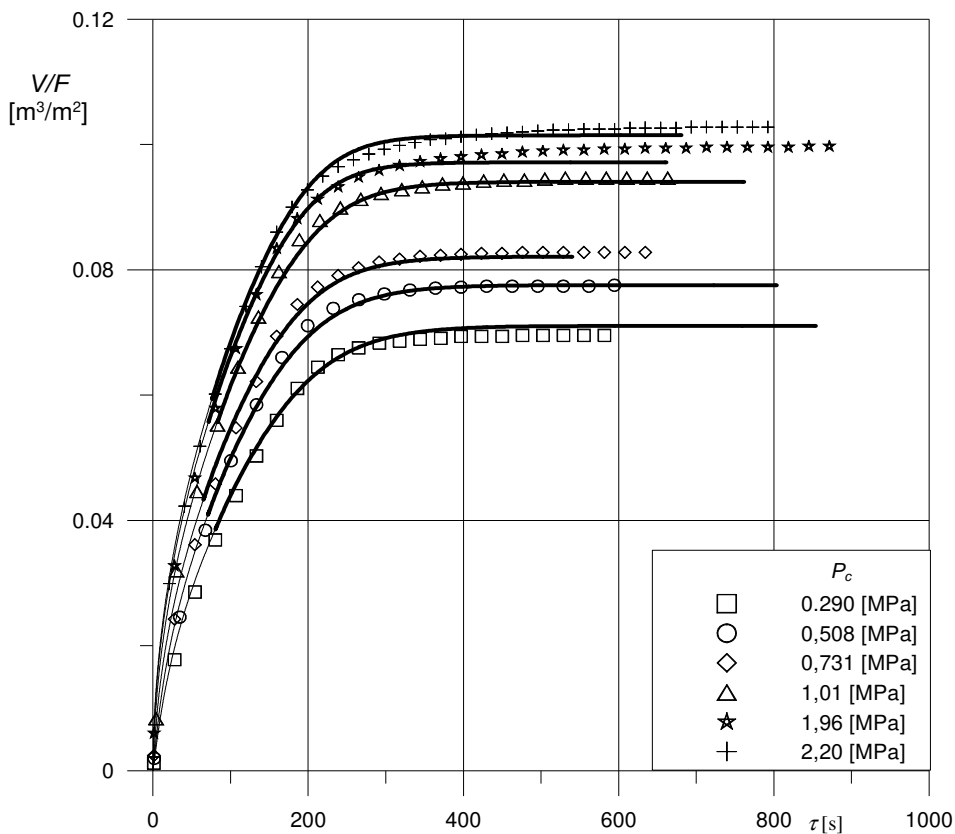
Rys. 3.6. Przebieg procesu rozdzielenia zawiesiny gipsu dotlenionego z odsiarczania spalin. Punkty odpowiadają danym doświadczalnym, linie ciągłe wynikiem modelowania

Fig. 3.6. Separation process of the oxidized gypsum suspension from flue gas desulfurisation; points – experimental data, solid lines – modelling results



Rys. 3.7. Przebieg procesu rozdzielenia zawiesiny gipsu niedotlenionego z odsiarczania spalin. Punkty odpowiadają danym doświadczalnym, linie ciągłe wynikiem modelowania

Fig. 3.7. Separation process of the non-oxidized gypsum suspension from flue gas desulphurisation; points – experimental data, solid lines – modelling results



Rys. 3.8. Przebieg procesu rozdziału szlamu z produkcji sody. Punkty odpowiadają danym doświadczalnym, linie ciągłe wynikiem modelowania

Fig. 3.8. Separation process of the slurry from soda production; points – experimental data, solid lines – modelling results

Ostatnia z zaprezentowanych zawiesin – szlam z produkcji sody – jest w znacznym stopniu rozdzielany na drodze kompresji osadu, gdyż dodatkowe odwodnienie ϕ osiąga tu od 70%÷90% w zależności od ciśnienia procesowego [9]. Kompresja osadu wydaje się tu być bardzo dobrze ekonomicznie uzasadnionym sposobem separacji faz.

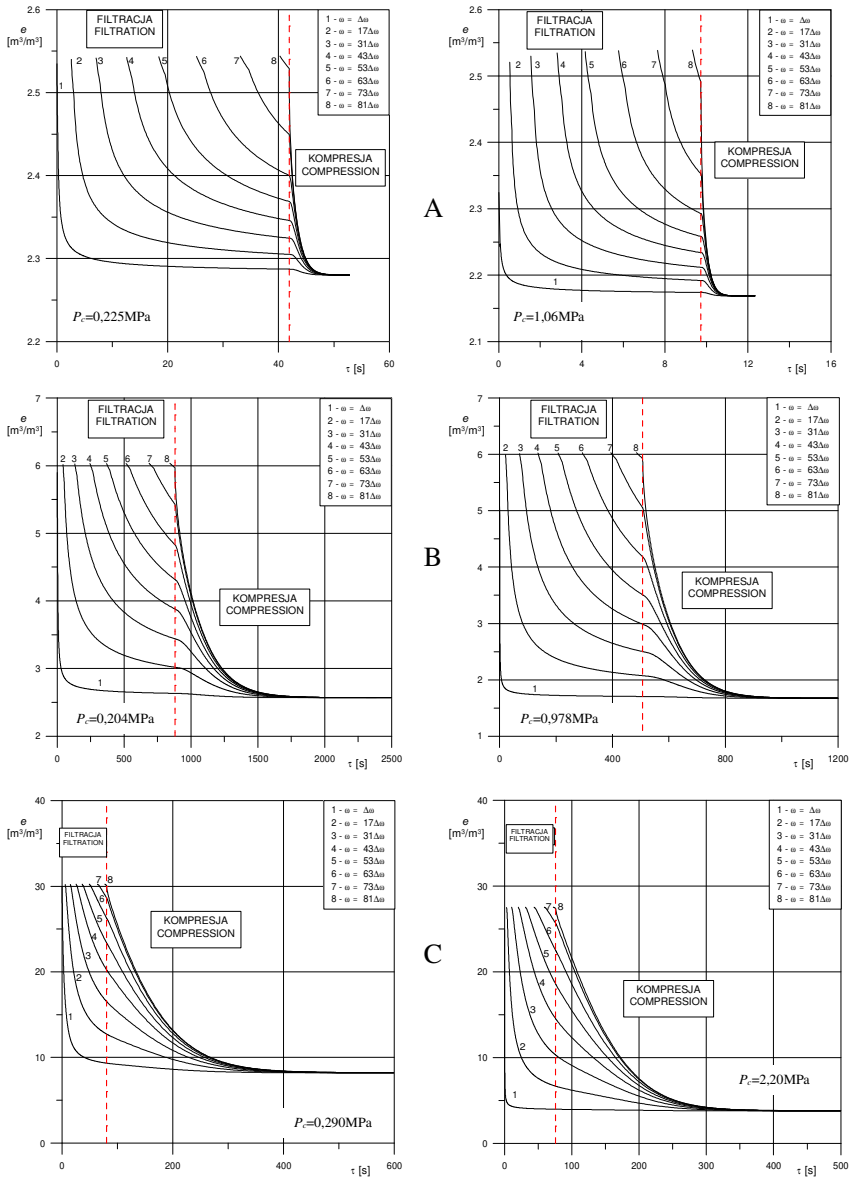
4. Profile prędkości względnej i przestrzeni swobodnej w osadzie

Dane uzyskane z modelowania procesu rozdziału zawiesin za pomocą przedstawionego układu równań pozwalają na określenie stanu placka w różnych odległościach od przegrody w dowolnym momencie procesu. Stan ten opisują dwa parametry zmienne w czasie: przestrzeń swobodna e oraz prędkość przepływu cieczy względem ciała stałego u . W zawieszynie, jeżeli pominąć sedymentację, przestrzeń swobodna nie zmienia się i wynosi e_z . Podobnie, przy pominięciu sedymentacji, względna prędkość cieczy w zawieszynie względem ciała stałego jest stała i wynosi 0. W placku wielkości te zmieniają się wraz z postępem procesu filtracji i kompresji osadu. Przestrzeń swobodna maleje w kierunku przegrody oraz z czasem, natomiast prędkość względna w kierunku przegrody rośnie, a z czasem maleje. Zjawiska te dobrze ilustrują graficznie wykresy profili prędkości względnej i przestrzeni swobodnej.

Na rys. 4.1. przedstawione są wykresy profili przestrzeni swobodnej przy niskim i wysokim ciśnieniu procesowym dla badanych zawiesin.

Każda z krzywych przedstawionych na rys. 4.1 pokazuje zmianę przestrzeni swobodnej w pewnej odległości od przegrody ω , będącej całkowitą wielokrotnością kroku $\Delta\omega$. Pionowa linia przerywana odpowiada momentowi rozpoczęcia kompresji właściwej osadu utworzonego podczas filtracji. Kolejne linie pojawiają się na wykresie w miarę narastania osadu. Krzywa nr 1 występuje przez cały czas trwania procesu rozdziału, a krzywa nr 8 pojawia się tuż przed rozpoczęciem kompresji.

Można zauważyć, że w każdym przypadku warstwa znajdująca się najbliżej przegrody bardzo szybko zmniejsza swoją porowatość i jeszcze przed rozpoczęciem właściwej kompresji osadu osiąga przestrzeń swobodną zbliżoną do wartości końcowej. Zjawisko to jest bardziej zauważalne przy wyższych ciśnieniach procesowych.



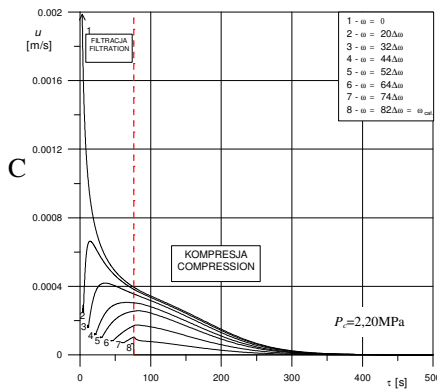
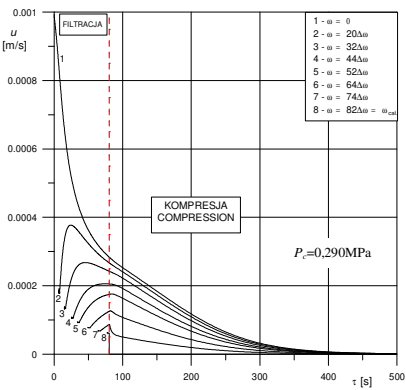
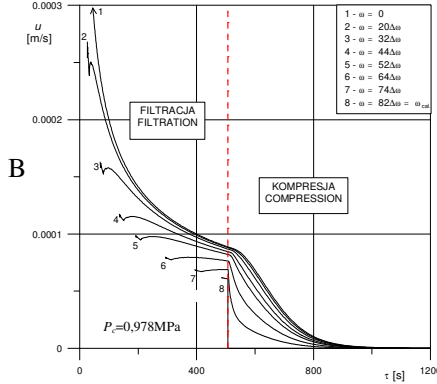
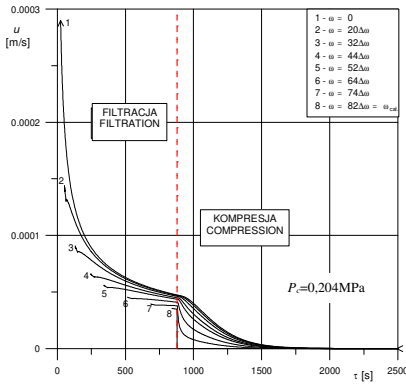
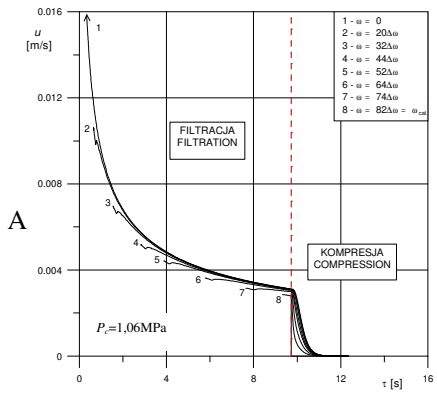
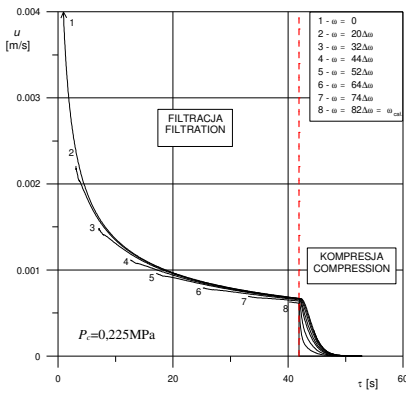
Rys. 4.1. Profile przestrzeni swobodnej w osadzie w różnych odległościach od przegrody: A – gips dotleniony, B – gips niedotleniony, C – szlam z produkcji sody
Fig. 4.1. Profiles of the free space in the cake at the different distances from the filter medium: A – oxidized gypsum, B – non-oxidized gypsum, C – slurry from soda production

Porównując przebieg krzywych dla badanych zawiesin daje się zauważyć wyraźne różnice w ich przebiegu. Osad powstały z gipsu niedotlenionego o bardzo małej podatności na ciśnienie po rozpoczęciu kompresji bardzo szybko osiąga końcową przestrzeń swobodną. Zmniejszenie przestrzeni swobodnej warstw po rozpoczęciu kompresji właściwej jest bardzo gwałtowne i trwa względnie krótko. Wszystkie krzywe (za wyjątkiem linii 1) w chwili zakończenia filtracji gwałtownie załamują się. Końcowa przestrzeń swobodna, do której asymptotycznie dążą wszystkie krzywe, jest zbliżona na wykresach dla niskich i wysokich ciśnień procesowych.

Gips niedotleniony z odsiarczania gazów spalinowych, tworzący osad bardziej podatny na ciśnienie kompresji, osiąga porowatość końcową po kompresji właściwej trwającej w przybliżeniu tak samo długo, jak filtracja. Zmiana charakteru krzywych w chwili rozpoczęcia kompresji jest łagodna już dla warstw znajdujących się niezbyt głęboko w osadzie.

Szlam z produkcji sody rozdzielany jest poprzez filtrację przez znacznie krótszy czas, aniżeli poprzez kompresję. Zatrzymanie procesu w chwili zakończenia filtracji powoduje pozostawienie znacznych ilości wilgoci w strukturze. Jego duża podatność na ciśnienie kompresji objawia się łagodnym przejściem praktycznie wszystkich linii przez moment rozpoczęcia kompresji. Przy dużych ciśnieniach warstwa znajdująca się najbliższej przegrody bardzo szybko osiąga przestrzeń swobodną zbliżoną do końcowej, co znacząco spowalnia rozdział, gdyż stanowi ona duży opór przepływu dla cieczy migrującej przez osad. Osady o jeszcze większych współczynnikach ściśliwości będą jeszcze wyraźniej wykazywać zjawisko tworzenia się cienkiej, nawet całkowicie blokującej przepływ warstwy, tzw. „skóry”, powstałej ze sprasowanych drobin osadu. Zwiększenie ciśnienia wpływa istotnie na porowatość, czyli zawartość wilgoci w osadzie po kompresji zmniejszając ją niemal dwukrotnie przy wzroście ciśnienia procesowego z 0,290 MPa na 2,20 MPa.

Podobnego rodzaju charakterystyki można wykreślić dla prędkości cieczy względem ciała stałego. Dla badanych zawiesin pokazano je na rys. 4.2 dla wysokich i niskich ciśnień procesowych. W większości przypadków z krzywej dotyczącej prędkości przepływu przez przegrodę odcięto fragment początkowy, by zwiększyć czytelność wykresu, jako że prędkość względna w początkowej fazie procesu rozdziału była bardzo duża.



Rys. 4.2. Profile prędkości względnej w osadzie w różnych odległościach od przegrody: A – gips dotleniony, B – gips niedotleniony, C – szlam z produkcji sody
Fig. 4.2. Profiles of the relative velocity in the cake at the different distance from the filter medium: A – oxidized gypsum, B – non-oxidized gypsum, C – slurry from soda production

Wykresy dla tworzącej niskościśliwe osady zawiesiny gipsu dotlenionego charakteryzują się bliskim przebiegiem krzywych prędkości od czasu dla poszczególnych warstw, co oznacza zbliżone wartości natężenia przepływu we wszystkich warstwach osadu. Krzywe zmieniają swój charakter w chwili zakończenia filtracji z wklęsłego na wypukły i po pewnym czasie ponownie na wklęsły. Po osiągnięciu punktu rozpoczynającego kompresję prędkość względna we wszystkich warstwach bardzo gwałtownie spada do 0 po kilkunastu (niskie P_c) czy kilku sekundach (wysokie P_c). Rozdział w strefie kompresji trwa tu bardzo krótko.

Zawiesina gipsu niedotlenionego z odsiarczania gazów spalinowych wykazuje znacznie większe różnice w przebiegach krzywych dla poszczególnych warstw. Szczególnie widoczne jest to przy wysokim ciśnieniu procesowym. Po rozpoczęciu mechanicznej kompresji osadu krzywe zmieniają swój charakter o wiele wolniej, niż w przypadku gipsu dotlenionego. Można także zauważyć, że w przegrodzie (krzywe nr 1) miejsce przegięcia krzywej jest odsunięte względem początku kompresji, czego efektem jest zjawisko pozornego wydłużenia filtracji, jeżeli brać pod uwagę charakter wypływu przez przegrodę, a nie rzeczywisty zanik zawiesiny pierwotnej w filtrze.

Ostatnia zawiesina – szlam z produkcji sody – tworząca osady o bardzo dużej podatności na ciśnienie, charakteryzuje się znacznymi różnicami we względnej prędkości przepływu cieczy. Rozpoczęcie kompresji osadu wpływa łagodnie na zmianę charakteru krzywych odpowiadających warstwom znajdującym się blisko przegrody, a także tym głębiej w osadzie. Pierwszy punkt przegięcia krzywej prędkości przepływu przez przegrodę znajduje się dość daleko za linią oddzielającą filtrację od kompresji właściwej osadu i trudno jest go jednoznacznie wskazać.

Dla zawiesiny gipsu niedotlenionego poddanej rozdziałowi przy dużym ciśnieniu procesowym oraz na obydwu wykresach dotyczących szlamu z produkcji sody można zauważyć, że w trakcie filtracji krzywe w początkowej fazie rosną, osiągają pewne maksimum, po czym maleją. Wzrost szybkości przepływu cieczy względem ciała stałego można wytłumaczyć, jeśli weźmie się pod uwagę, że w osadzie obydwie te fazy przesuwają się ku przegrodzie. Filtrat, na skutek różnicy ciśnień, przemieszcza się przez osad, przegrodę i w końcu opuszcza filtr. Prędkość przepływu cieczy q_c względem przegrody maleje z czasem na skutek wzrostu grubości i oporu osadu. Ciało stałe zbliża się do przegrody na skutek wywołanej ciśnieniem kontaktowym kompresji struktury osadu znajdującego się między daną warstwą, a przegrodą. Prędkość, z jaką w danej warstwie ciało stałe przemieszcza się ku przegrodzie q_s , maleje na skutek coraz bliższej maksymalnej kompresji warstw znajdujących się między

przegrodą a rozpatrywaną warstwą. Względną prędkość cieczy i ciała stałego w danym momencie τ można wyrazić jako różnicę:

$$u(\tau) = q_c(\tau) - q_s(\tau) \quad (4.1)$$

Jeżeli prędkość $q_s(\tau)$ będzie zmniejszać się szybciej, niż $q_c(\tau)$, to względna szybkość v będzie rosła, co można zapisać następująco:

$$\frac{\partial u(\tau)}{\partial \tau} = \frac{\partial q_c(\tau)}{\partial \tau} - \frac{\partial q_s(\tau)}{\partial \tau} > 0 \quad (4.2)$$

dla

$$\left| \frac{\partial q_c(\tau)}{\partial \tau} \right| < \left| \frac{\partial q_s(\tau)}{\partial \tau} \right| \quad (4.3)$$

przy czym

$$\frac{\partial q_c(\tau)}{\partial \tau} < 0 \text{ i } \frac{\partial q_s(\tau)}{\partial \tau} < 0 \quad (4.4)$$

Szybki spadek prędkości q_s powoduje także to, że po stosunkowo niedługim czasie ciało stałe praktycznie już się nie przemieszcza, a prędkość przepływu cieczy jest jeszcze spora i nadal spada na skutek wzrostu oporu hydraulicznego placka, przez co względna prędkość cieczy maleje.

5. Podsumowanie

Zaproponowany w niniejszym opracowaniu sposób badań i obliczeń filtracji i kompresji osadów pozwala przewidzieć końcową wilgotność placka. Ponieważ oparty jest na podstawowych zależnościach dotyczących przepływu przez złożę porowate, interpretacja przebiegu procesu odwadniania zawieszin jest poprawna z fizykalnego punktu widzenia. Podstawą do uzyskania poprawnych wyników są testy filtracji ciśnieniowej i kompresji prowadzone na stanowisku laboratoryjnym, np. takim, jak zaprezentowane w tej pracy. Charakteryzują się one dużą prostotą, niezawodnością, niskimi kosztami i wymagają niewielkiej ilości zawieszin. Bazą obliczeń jest sposób zaproponowany przez Sørensen i wsp. [2], rozwinięty w [3,9] i przedstawiony w skrócie w pierwszej części

niejszego opracowania. Najważniejszą jego zaletą jest to, że pozwala on traktować łącznie proces filtracji i następującej po nim kompresji osadu. Oprócz tego umożliwia on znalezienie momentu zakończenia filtracji i precyzyjną ocenę dodatkowego odwodnienia w strefie kompresji.

Literatura

1. **Kocurek J., Palica M.:** *Rozdzielanie zawiesin ciał stałych w cieczach na drodze filtracji z kompresją tworzonego osadu. I. Teoretyczny opis filtracji z równoczesną kompresją osadu* Rocznik Ochrony Środowiska, t. 4, Koszalin 2002.
2. **Sørensen P.B., Moldrup P., Hansen J.:** *Filtration and Expression of Compressible Cakes* Chem. Engng Sci. 51, 967÷978, 1996.
3. **Palica M., Kocurek J.:** *Wybrane zagadnienia teorii filtracji i kompresji osadów* Wyd. Pol. Śl., Gliwice 2001.
4. **Palica M., Kocurek J.:** *Badanie strefy kompresji ściśliwych osadów filtracyjnych* Raport merytoryczny pracy BW 528/RCh-5/97, Instytut Inżynierii Chemicznej i Budowy Aparatury Pol. Śl., praca niepublikowana, Gliwice 1997.
5. **Ruth B.F., Montillon G.H., Montonna R.A.:** *Studies in Filtration* Ind. Engng Chem., 25, 75, 1933.
6. **Moldrup P., Yamaguchi T., Hansen J. Aa., Rolston D. E.:** *An Accurate And Numerically Stable Model for One-dimensional Solute transport in Soil* Soil Sci., 153, 261, 1992.
7. **Mróz W., Zabłocki J.:** Wzór Użytkowy W - 98256
8. **Mróz W., Palica M., Zabłocki J.:** Patent P – 298268
9. **Kocurek J.:** *Badanie strefy kompresji ściśliwych placków filtracyjnych* Rozprawa doktorska, praca niepublikowana, Gliwice 2000.
10. **Palica M., Jaschik M., Waluś J., Buzek J.:** *Odwadnianie zawiesin gipsów noneutralizacyjnych otrzymanych w różnych stanach technologicznych procesu, cz. I: Filtracja ciśnieniowa* Ochr. Pow. i Probl. Odp., 3, 75, 1998.

Spis ważniejszych oznaczeń

C	$[m^3/m^2]$	stała równania filtracji constant in filtration equation
c_A	$[kg/m^3]$	masa suchego placka otrzymanego wraz z jednostką objętości osadu dry solid mass in a cake with reference to the filtrate capacity
e	$[m^3/m^3]$	przestrzeń swobodna, stosunek objętości cieczy do ciała stałego void ratio, volume of liquid per volume of solid
e_0	$[m^3/m^3]$	przestrzeń swobodna w osadzie przy ciśnieniu kompresji 0 [Pa] void ratio at zero compression pressure
e_z	$[m^3/m^3]$	przestrzeń swobodna w zawieszinie void ratio of suspension

F	[m ²]	powierzchnia przegrody filter medium area
K	[m ² /s]	stała równania filtracji constant in filtration equation
l	[m]	wysokość słupa zawiesiny w filtrze testowym na początku procesu thickness of the filtration cell load
l_{pl}	[m]	grubość osadu cake thickness
m_c	[kg]	masa cieczy mass of liquid
m_s	[kg]	masa ciała stałego mass of solid
n		ilość warstw na które podzielony jest ładunek filtra number of cake layers in numerical calculations
P_a	[Pa]	przelicznik skali dla ciśnienia kompresji pressure scale factor
P_c	[Pa]	ciśnienie całkowite total pressure
P_k	[Pa]	ciśnienie kompresji (ciśnienie kontaktowe) compression pressure (contact pressure)
q_c	[m/s]	liniowa prędkość przepływu cieczy względem przegrody liquid velocity in a cake with respect to the filter medium
q_s	[m/s]	liniowa prędkość przemieszczania się ciała stałego względem przegrody solid velocity in a cake relatively to the filter medium
R_p	[1/m]	opór przegrody filter medium resistance
s		współczynnik ściśliwości placka cake compression coefficient
u	[m/s]	prędkość przepływu cieczy względem ciała stałego filtrate velocity with respect to the solid in a cake or filter medium
V	[m ³]	objętość filtratu filtrate volume
V_c	[m ³]	objętość cieczy liquid volume
V_s	[m ³]	objętość ciała stałego solid volume
V_z	[m ³]	objętość zawiesiny suspension volume
w	[kg/kg]	udział masowy ciała stałego solid mass fraction
w_{pl}	[kg/kg]	udział masowy ciała stałego w plačku solid mass fraction in the cake
w_z	[kg/kg]	udział masowy ciała stałego w zawieszynie solid mass fraction in the suspension

Litery greckie

α	[1/m ²]	opór osadu filter cake resistance
α_0	[1/m ²]	graniczny opór osadu przy ciśnieniu kompresji 0 [Pa] filter cake resistance at zero compression pressure
α_m	[m/kg]	masowy opór osadu filter cake resistance corresponding to cake mass
β		współczynnik podatności porowatości osadu na ciśnienie form factor for compressibility with respect to the porosity
ε	[m ³ /m ³]	porowatość, objętość cieczy do objętości całkowitej filter cake porosity
ε_0	[m ³ /m ³]	porowatość osadu przy ciśnieniu kompresji 0 [Pa] filter cake porosity at zero compression pressure
η	[Pas]	współczynnik dynamiczny lepkości filtratu dynamic viscosity of liquid
ρ_s	[kg/m ³]	gęstość ciała stałego solid density
ρ_f	[kg/m ³]	gęstość filtratu filtrate density
ρ_z	[kg/m ³]	gęstość zawiesiny suspension density
τ	[s]	czas time
$\Delta\tau$	[s]	krok czasu time step
ϕ		dodatkowe odwodnienie osadu additional filter cake dewatering
ω	[m]	wymiar liniowy we współrzędnych materiałowych linear dimension in material co-ordinates
ω_{cal}	[m]	całkowita grubość zawartości filtru we współrzędnych materiałowych filter load thickness in material co-ordinates
$\Delta\omega$	[m]	krok w przestrzeni współrzędnych materiałowych space step in material co-ordinates

Separation Of Solid-Liquid Suspension Using Filtration with Cake Compression II. Determination of Filtration Parameters of Suspensions and the Experimental Verification of the Model

Abstract

The method of investigations and calculations of filtration and compression of sediments, which allows to predict final moisture content of the filter cake. Since it is based on the basic relationships (dependences) concerning the flow through the porous bed, the interpretation of the process of suspensions dewatering is correct from the physical point of view. The basis for obtainment of correct results are tests of pressure filtration and compression guided on laboratory experimental stand, for example as the one presented in this paper. The tests guided on this stand are characterized with large simplicity, reliability, low costs and they require small amounts of suspensions.

The tests described in this paper were guided on a experimental stand equipped with test pressure filter [7,8]. Apart from the pressure filter the experimental stand is equipped with weighted lever by weights, producing through the system of the stress transfer pressure the test device. The system is measured by linear displacement transducer, measuring the change of placement of the piston in the filter as well as the pressure sensor, measuring overpressure inside the filter in relation to the ambient pressure. Both sensors pass on the signals to the computer, which processes them into sets of suitable data. The diagram of experimental stand is shown in Fig. 2.1.

The basis of calculations is method proposed by Sørensen and co-workers [2], developed in [3,9] and introduced in short in first part of this study. The most important advantage of this method is, that it allows to treat adjunctly process of filtration and the following after it compression of the sediments. Moreover it makes possible to find moment of filtration end and to estimate precisely additional dewatering in the compression zone.

Presented model was verified using three differing suspensions differing considerably by physicochemical properties [9]. Two suspensions: of non-oxidized gypsum and oxidized with pause during absorption [10], coming from the installation of desulphurization of the flue gas using the lime method. The third suspension comes from the installation of soda production in Inowrocław Chemical Works. Sediments created by those suspensions were characterized by compliance to pressure: from small (like the case of the oxidized gypsum from the desulphurization) – up to very big, for suspension from production of soda.

Cause, Effect and Remedial Options for Fluoride in Drinking Water

Mitali Sarkar, Aparna Banerjee
University of Kalyani, India

1. Introduction

Increasing population in developing countries and high industrialization of the advanced countries are creating environmental problems of enormous dimensions. Fluoride contamination of drinking water is one of such problems worldwide. At present, twenty nine countries, are reported to be affected with fluorosis, the fluoride related disease. The problem in India, too is known for quite a long time. Recently the fluoride concentration in the ground water of Rampurhat and Nalhati block of Birbhum district, West Bengal, is found much above the safe limit.

In the present communication the fluoride level in the drinking water of different parts of India with special emphasis on West Bengal is highlighted. The cause of elevated fluoride level in the ground water, its effect on the health status of the people in the affected area is presented. Moreover, the remedial options for reduction of fluoride from drinking water are discussed.

2. Status of fluoride in the ground water of India

Endemic fluorosis related to the presence of fluoride in water is a public health problem in most of the Indian states. More than 90% of the rural population uses ground water for domestic purposes. Major problems are being faced by the country due to the presence of excess fluoride, arsenic and nitrate in ground water in certain parts of India. Seventeen of fifteen states and the Union Territory of Delhi are reported with dental, skeletal and skeletal forms of fluorosis and associated health complaints [1÷3]. Keeping in view the fact that fluorosis is an emerging public health problem in India, and in order to mitigate the fluorosis problem, the ground water study indicates the occurrence of fluoride [4] in the different states of India (Table 1).

Table 1. Ground water fluoride pollution in India

Tabela 1. Zanieczyszczenie wód gruntowych fluorem w Indiach

State	Places of occurrence
Kerala	Palaghat Krishna, Ananipur, Nellor, Chittoor
Andhra Pradesh	Cuddapah, Guntur and Nalgonda
Gujrat	Banskanta, Kachch & Amreli
Haryana	Hissar, Kaithan & Gurgaon
Orissa	Bolangir, Bijapur, Bhubaneswar and Kalahandi
Punjab	Amiritsar, Bhatinda, Faridkot, Ludhina & Sangrur
Rajasthan	Nagaur, Pali, sirohi, Ajmir & Bikaner
Tamil Nadu	Chengalput, Madurai
Uttar Pradesh	Unnao, Agra, Aligraph, Mathura, Ghazibad, Meerut & Rai Barrali

In order to predict the pattern or distribution of fluoride in the ground water the fluoride levels are categorized as, below 1.0 ppm, between 1.0 to 1.5 ppm and over 1.5 ppm together with the maximum fluoride concentration found (Table 2).

Table 2. Categorized distribution of fluoride

Tabela 2. Skategoryzowany rozkład fluoru

States	Amount of water samples	Fluoride	Fluoride	Fluoride	Max. Fluoride
		mg/l < 1.0	mg/l 1.0 ÷ 1.5	mg/l > 1.5	value, mg/l
Uttar Pradesh	502	95.7%	2.4%	1.9%	7.9 mg/l (Nalgonda district)
Rajasthan	780	51.7%	14.6%	33.7%	22.0 mg/l (Nagaur district)
Haryana	306	43.8%	15.7%	40.5%	21.0 mg/l (Hissar district)
Orissa	83	83.1%	6%	10.8%	11.0 mg/l (Balashar&Bolangir)
Tamil Nadu	464	85.8%	11.4%	2.8%	6.8 mg/l (Maduri district)
Gujrat	589	94.1%	2.5%	3.4%	11.0 mg/l (Amreli district)
Kerala	669	99.0%	0.4%	0.6%	4.6 mg/l (Trichur district)
Punjab	332	69.9%	13.9%	16.2%	11.7 mg/l (Bhandia District)

2. Toxicity of fluoride and health status of the people in Birbhum

The people continuously consuming fluoride-rich drinking water have several complaints bearing health and social implications. The health status of the people in the present study revealed a significant incidence of dental fluorosis among the children between age group of 5 to 16 years while skeletal fluorosis is prevailing among adults. The harmful effect of fluoride on health is believed to be cumulative with respect to duration, level of exposure to fluoride ions as well as the maturity stage of the teeth enamel [5]. Depending on the

extent of quality degradation several gradation from G0÷G4 are made as follows:

- G0: normal, translucent, smooth and glossy,
- G1: white opacities, faint yellow line,
- G2: Brown stain,
- G3: Pitting and chipped off edges,
- G4: Brown black and falling.

About 90% of the children in Nashipur show prevailing symptom of dental fluorosis, in some form or other, among which 60% are severely affected with G2, G3 and G4 type and rest with G1 type lesion. Only 10% of subjects are detected free from dental problem.

Interestingly, we noted that the number of female child suffering from G2, G3 and G4 problem are more compared to male child. This is in accordance with the report of Mizuno et al [6], that there is a sex related difference in salivary volumes in male and female; males having salivary volumes lesser than female. This eventually causes a difference in the retention time in the mouth and leads to more fluoride absorption by females. In contrast, there are also reports [7] which indicate more fluoride concentration in the teeth enamel of male children than the female. Further, it is found that the lesion is more pronounced in the age group of 11÷16 years for both male and female compared to the lower age group of 1÷10 years. Stanely and Pillai [8] claimed that number of victims due to fluoride toxicity in India is higher than in any other country and nearly 45% of drinking water source contain high level of fluoride, with a high probability of harmful, adverse effect on the habitats.

Other than prolonged intake of fluoride through drinking water fluorosis also results due to intake through food or use of fluoridated dental products like mouth rinse or toothpaste. But the rural people residing in Nashipur and suffering from fluorosis are very poor, and according to the data available from the questioners, supplied to them, shows that they do not use such fluoridated dental product. Other than dental fluorosis, fluoride damages the body system in many ways. Excess fluoride affects calcium functioning, which is most essential for bone formation, muscle movement, blood clotting and every muscular contraction. Constant disfunction leads to the typical knock knee system, excessive accumulation of calcium fluoride in the renal system and leading to stones formation in the kidney and eventual renal failure. Skeletal fluorosis involves excessive quantities of fluoride which, when deposited in the skeleton, increases bone densities and bone mass, causing pain. This is associated with rigidity and restricted movement of cervical and lumber joints, pelvis and shoulder. In severe cases there is complete rigidity resulting in a stiff spin. Moreover, fluoride is found to destroy the living mucosa of the gastrointestinal

system. Such health problems are known in fluoride prone areas also [9]. Research correlating health problem and fluoride is at very important stage. Complaints of the male infertility with an abnormality in sperm morphology and low testosterone levels are said to involve fluoride toxicity [10]. Recent reports also indicate an early development of cataract in human eyes due to excess consumption of fluoride [11]. Apart from the health aspect, the villagers are facing some aesthetic and social problem. No one is ready to make matrimonial relationship with the females (no symptom of fluorosis) of this area.

In Nashipur, almost 90% of the adults have identified to suffer from skeletal fluorosis and in sometimes severe osteosclerosis (abnormal increase bone density), spondylosis (degeneration of intervertebral disks), osteopertosis (bones become abnormally dense, splinter and fracture), arthritis. In early stage patient have shown symptoms of nausea, vomiting, abdominal cramps, muscular fibrillation and numbness of mouth. There are cases of allergic reactions in some individual with variations in susceptibility from patient to patient. The picture in Nashipur is really tragic. Many people become crippled, knock-kneed, fingers crumpled, teeth mottled. People at advanced stage of fluorosis even cannot pass urine and clean themselves. We identified a large number of cattle here consuming fluoride through water and cattle feed showing abnormality both in teeth and spine. The X-ray pictures revealed that at an early stage of fluorosis the lowest rib cannot be seen in the X-ray picture plate. This early detection method may save many from suffering from horrifying disfiguration afterwards.

3. Background of fluoride occurrence in some parts of India with special emphasis on Birbhum

There are various sources through which fluoride enters the groundwater. Mainly the anthropogenic activities (industrial operations, atmospheric deposition during coal burning or mining) or the natural sources (the dissolution of fluoride bearing minerals) are responsible for occurrence of fluoride in drinking water. During weathering and circulation of water in rocks and soil, fluorine is leached out and dissolved in ground water. The fluoride content of ground water varies greatly depending on the type of rocks from which they originate. Among the various minerals fluorapatite $\text{Ca}_3(\text{PO}_3)_2$, CaF_2 ; Sellaite MgF_2 and Fluorite CaF_2 are important. Fluorite is, however, most important and the leaching of fluoride for the metamorphic rocks hornblende gneiss of proterozoic age. An attempt has been made to trace the state wise geological reasons for high fluoride in ground water. In the state of Himachal Pradesh, geologically three district belts separated by major tectonic features are identified. The southern belt essentially consists of gneiss, schist, granite, lensoid of proterozoic age and represents the Indian subducted plate. Several

phases of igneous intrusions have been identified in these rocks. Therefore, in all probabilities, the high concentration of fluoride could be due to the presence of metamorphic gneiss present in the region. The presence of Bundel gneiss complex appears to be the cause of high fluoride in ground water from the Bhilwara region in Rajasthan. Sohna, in the state of Haryana, the main rock types are quartzite, schist, siliceous limestone, slate and phyllite. In absence of hornblende gneiss in the region, fluoride concentration in groundwater is not high. In Bihar and West Bengal high fluoride in groundwater is supposed to be due to leaching of fluoride for the hornblende gneiss and granelites. The state Chattisgarh is covered by proterozoic and Gondwana group of rocks. The proterozoic comprises grey, pink gneiss and hornblende gneiss. Therefore, the leaching of fluoride from the hornblende gneiss of proteozoic age appears to be main source of fluoride in thermal water at Tattapari. In the state of Orissa, and Maharashtra volcanic rocks like Basal, Andesite and Dacite are present and high content of fluoride result due to the reaction of volcanic rocks and water and high temperature .

The village Nashipur lies on the Rajmahal trap consisting of volcanic eruption of basaltic composition. The basaltic rocks are exposed to surface. They are highly weathered, fractured and jointed. Fresh basalt exists at a depth about 20 to 30 m and is found in a nearby quarry. They are fine grained, hard and compact. Due to its interaction the fluoride is released into soil and ground water.

4. Remedial Options for Fluoride Reduction in Water

The widespread incidence of fluorosis in India bearing both health and social problem has now become a great concern nowadays. The experts and researchers working with fluoride problem in drinking water agree to overcome the problem of the need of fluoride free drinking water. As an immediate solution, to alleviate the human sufferings defluoridation of ground water and supply of safe drinking water is the only option. Although many attempts have been made still it remains a problem. The available defluoridation processes have their own limitations in terms of either the cost or technofeasibility.

Among the acceptable methods Nalgonda technique [12] is quite common. It is based on, in sequence addition of bleaching powder, lime and alum to water. The excess fluoride gets precipitated as AlF_6^{-3} and CaF_2 . The technique is simple and can be adopted at domestic level. But the dangers of excess use of lime and problem of storage of bleaching powder (leakage of chlorine) can not be neglected. Ion exchange method [13] is proved to be a very effective removal process. Combination of cation and anion exchanger deionise the water completely. Then the required amount of desired salts are added to raise the quality of drinking water. The method is easy but high cost of installation, operation and handling of addition of external salts limit its use by

common people. Alumina based filters are suggested by the society affiliated to Research and Improvement of Tribal Area, Udaipur (SARITA), India. Venkatraman et al. developed a technique using paddy husk carbon impregnated with alum. The process involved autoclaving paddy husk carbon by 1% sodium hydroxide and soaking overnight in 1% alum solution. Both the above techniques suggest the success but details are awaited. Reverse osmosis is another technique for large scale fluoride reduction in water. At high pressure, solvent is allowed to pass through a semi permeable membrane from concentrated solution to a dilute solute. The operation cost of the technique is very high and beyond the reach of rural people. Fluoride can be reduced from water by precipitation using CaSO_4 or $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ solution. But elimination of excess of calcium is difficult and if iron is taken regularly, it will have adverse effect to the body because it does not have any metabolic exit (14). Distillation of water can effectively remove salts and hence fluoride from water. The later on requisite amount of salt is added as per mineral water standard. The advantage of the method is that it also disinfects the water simultaneously. But the method is the costlier even than ion exchange.

Considering the limitations and difficulties of the above processes we develop a simple, low cost and technofeasible method in our laboratory for removal of fluoride in drinking water. The locally available natural material Laterite (or red soil) is used as an adsorbent. The fluoride partitioning between Laterite-solution phases is determined by clay type and dominant cations of Laterite, total amount of fluoride in the solution and the pH and temperature of operation. The quick attainment (1 hr) of equilibrium makes the process technofeasible. The adsorption isotherm follows a favourable L-type nature. Either Langmuir or Freundlich adsorption isotherm can be applied changing particular range of fluoride concentration. The process is energetically favourable as indicated by negative free energy change of process. The process is aided by higher temperature and higher dose of Laterite. The kinetic consideration indicates that both surface adsorption and pore diffusion are operative and the process is favorable kinetically. The local abundance of Laterite as well as its easy regeneration makes the process quite cheap and acceptable by rural people.

References

1. The Guardian UK July 9, 1995.
2. Report of UNICEF, 1999.
3. Fluoride Research and Development Foundation Report, Ministry of Rural Development, Govt. of India, 1999.
4. **Sarkar M., Chakraborty S., Banerjee A.:** *Cause, Effect and Removal of High fluoride from Ground water.* 88th Ind. Sci. Congress, 2001.

5. **Weatherell J.A., Deutsch A.D., Robinsor C., Hallswarth A.S.:** *Fluoride concentration in developing enamel.* Nature 356, 230, 1995.
6. **Mizuno T., Nakagaki H., Weatherell J.A., Robinson C.:** *Difference in fluoride concentrations in the enamel surfaces of lower first premolars for young human males and females.* Arh. Oral. Biol. 35, 977, 1990.
7. **Ibrahein Y.E., Affan A.A., Bjorvatn K.:** *Prevalence of dental fluorosis in Sudanese children from two villages with 0.25 and 0.56 ppm fluoride in drinking water.* Int. J. Pedia. Dent. 5, 223, 1995.
8. **Stanly V.A., Pillai K.S.:** *Dental fluorosis in an industrial area contaminated with fluoride in drinking water.* Poll. Res. 18, 305, 1999.
9. Indian Council of Medical Research, special report series no. 44, 1975.
10. **Lappenbusch W.L.:** *Contaminated drinking water and your health.* In: Lappenbusch Environmental Health Inc. Alexandria VA, ed. 55, 1986.
11. **Sukla N., Poddar R.K., Moitra J.K.:** *Fluoride level in human cataract lences.* I. J. Env. Health 35, 268, 1993.
12. **Venkatramanan K., Krishnaswamy N., Ramkrishnan T.** Ind. J. Med. Res. 39,211, 1951.
13. **Sharma S., Vora J., Joshi J.D.:** *Fluoride reduction in water.* Res, J. Chem. Env. 4, 69, 2000.
14. **Bullen J.J., Griffith G.:** *Iron and Infection.* Wiley N.Y. 1987.

Przyczyna, skutek i opcje zaradcze dla fluoru w wodzie pitnej

Streszczenie

Celem obecnych badań przedstawionych w tym artykule jest przegląd miejsc występowania fluoru w różnych częściach Indii. Pomiary jakości wody wskazują, że niektóre części dzielnicy Birbhum w West Bengal są również dotknięte wysokim stężeniem fluoru w wodzie do picia. Mieszkańcy wsi, którzy są biedni i ze stosunkowo niską świadomością zdrowia, bardzo cierpią na fluorozę zębową, szkieletową i nie szkieletową.

Powaga problemu we wsi Nashipur w Birbhum jest taka, że zamieniła się ona teraz w wioskę „niepełnosprawnych”. Ludzie spożywają wodę do picia o wysokiej zawartości fluoru (19 mg/l), gdy górna granica określana przez WHO wynosi 1,5 mg/l. Wysokie zawartość fluoru spowodowana jest budową geologiczną terenu. Możliwość pojawienia się fluoru w wodzie gruntowej w pobliskich dzielnicach jak Bankura i Purulia, mających podobną geologiczną budowę, nie może zostać odrzucona.

Aby złagodzić cierpienia miejscowych ludzi i dostarczyć bezpieczną wodę do picia zaproponowano prostą, taną i wykonalną technicznie metodę oczyszczania wody. Lokalnie dostępny, naturalny minerał laterit (albo czerwona ziemia) został zastosowany jako substancja adsorbująca. Miejscowa obfitość lateritu, jak również jego łatwa regeneracja czyni proces całkiem tanim i do przyjęcia przez mieszkańców wsi.

Zdolności retencyjne gruntów pogórnicznych po rekultywacji technicznej

*Piotr Stachowski, Czesław Szafrąński, Paweł Kozaczyk
Akademia Rolnicza im. Augusta Cieszkowskiego w Poznaniu*

1. Wstęp

Odkrywkowa eksploatacja węgla brunatnego wywołuje przekształcenia głównie geomechaniczne w otaczającym środowisku przyrodniczym. Szczególny wpływ wywiera na podstawowy element biotypu jakim jest gleba [1]. W miejsce gleb, najczęściej niskich klas bonitacyjnych, powstają grunty pogórniczne, które są utworami powstałymi w wyniku urabiania, transportowania i zwałowania nadkładu. Grunty pogórniczne są mieszaniną wszystkich skał występujących w nadkładzie. W nadkładzie złóż węgla brunatnego, eksploatowanego w Konińsko-Tureckim Zagłębiu Węglowym, zalegają utwory czwartorzędowe-gliny zwałowe zlodowacenia środkowopolskiego i bałtyckiego oraz piaski, a także skały trzeciorzędowe-iły poznańskie i sporadycznie piaski mioceńskie. Dominującą skałą osadową jest glina zwałowa szara [3]. Powstające z gruntów pogórnicznych zwałowiska zmieniają architekturę krajobrazu i jednocześnie tworzą nowe układy ekologiczne, które wymagają odpowiednio długiego okresu czasu na odtworzenie właściwych struktur [4]. Są one włączane, w wyniku różnorodnych zabiegów rekultywacyjnych oraz wieloletniego użytkowania do rolniczej bądź leśnej przestrzeni produkcyjnej.

Celem pracy była ocena zdolności retencyjnych gruntów pogórnicznych zwałowiska wewnętrznego odkrywki „Kazimierz Północ”, na którym w 1998 roku przeprowadzono rekultywację techniczną i rozpoczęto rekultywację rolniczą.

2. Materiały i metody badań

Pracę oparto o wyniki badań i obserwacji terenowych przeprowadzonych na 9 powierzchniach doświadczalnych zlokalizowanych na zwałowisku wewnętrznym odkrywki „Kazimierz Północ”, położonej na Pojezierzu Kujawskim (szerokość 52°20' N, długość 18°05' E). Zwałowisko, na którym prowadzono badania jest zrównane z rzędnymi otaczającego terenu i zalicza się do typu zwałowisk, o wierzchowinie dostosowanej do poziomu terenów przyległych. Po zakończonej w 1998 roku rekultywacji technicznej na badanych powierzchniach rozpoczęto rekultywację rolniczą. Szczegółowe badania terenowe obejmowały wykonanie wierceń i odkrywek glebowych, w trzech transektach, przecinających wytypowane powierzchnie ze wschodu na zachód. Na podstawie wykonanych w każdym transekcie 27 wierceń (łącznie około 80) do głębokości 3 m, wyznaczono na każdej powierzchni zasięgi gruntów o podobnej budowie profilu. Wytypowane profile, na podstawie selekcji celowej [7] są reprezentatywne w 70÷80% dla analizowanych powierzchni doświadczalnych. Właściwości fizyczne i chemiczne badanych profili oznaczono w laboratorium Katedry Melioracji i Kształtowania Środowiska ogólnie znanymi metodami:

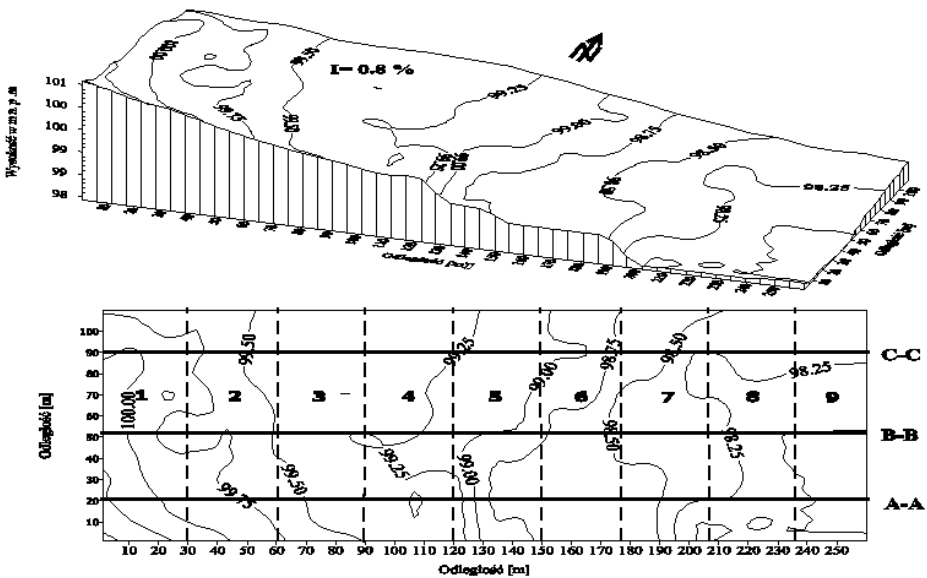
- skład granulometryczny badanych profili oznaczono metodą aerometryczną Casagrande'a w modyfikacji Prószyńskiego.
- gęstość objętościową określono na podstawie pobranych w 4 powtórzeniach z każdego poziomu próbek objętościowych o nienaruszonej strukturze, cylindrami o pojemności $V=100\text{ cm}^3$,
- gęstość stałej fazy gleby (właściwa) oznaczono piknometrem,
- porowatość (pełną pojemność wodną) obliczono na podstawie gęstości właściwej i objętościowej,
- zawartość materii organicznej oznaczono przez wyżarzanie w piecu elektrycznym w temperaturze 550°C.

Podstawowe właściwości wodne badanych profili gruntów pogórnicznych określono z otrzymanych krzywych sorpcji wody. Ilość wody łatwo dostępnej dla roślin (WŁD) obliczono jako 2/3 różnicy pomiędzy zawartością wody przy polowej pojemności wodnej ($pF=2,5$) a wilgotnością trwałego wędnięcia ($pF=4,2$). Jedną trzecią tej różnicy określono jako wodę trudno dostępną [6].

W pracy poddano szczegółowej analizie transekt B-B, przecinający centralnie, ze wschodu na zachód, analizowane powierzchnie doświadczalne. W każdym reprezentatywnym profilu wykonywano systematyczne pomiary wilgotności gruntu, za pomocą sondy neutronowej z częstotliwością co dwa tygodnie oraz pomiary infiltracji wierzchnich i perkolacji głębszych warstw gruntów, w czterech powtórzeniach, metodą podwójnych cylindrów.

3. Wyniki i dyskusja

Szczegółowe pomiary geodezyjne wykazały, że na etapie rekultywacji technicznej, powierzchnia zwałowiska została ukształtowana właściwie. Możliwe jest zastosowanie na niej ogólnie przyjętych technologii uprawy i innych czynności agrotechnicznych, przewidzianych przy rolniczym użytkowaniu. Względne wysokości wzniesień w badanym transekcie B-B wynoszą 0,5 m na 10 m długości (rys. 1.). Zgodnie z „Ustawą o ochronie gruntów rolnych i leśnych” (1995), przy stopniu deniwelacji do 0,7 m na 10 m długości, dopuszczalne jest przeznaczenie takiej powierzchni pogórnicych pod użytkowanie rolnicze.



Legenda

A-A, B-B, C-C - Transekty wierceń

1,2,... - powierzchnie doświadczalne i badane profile

Rys. 1. Plan sytuacyjno-wysokościowy powierzchni doświadczalnych

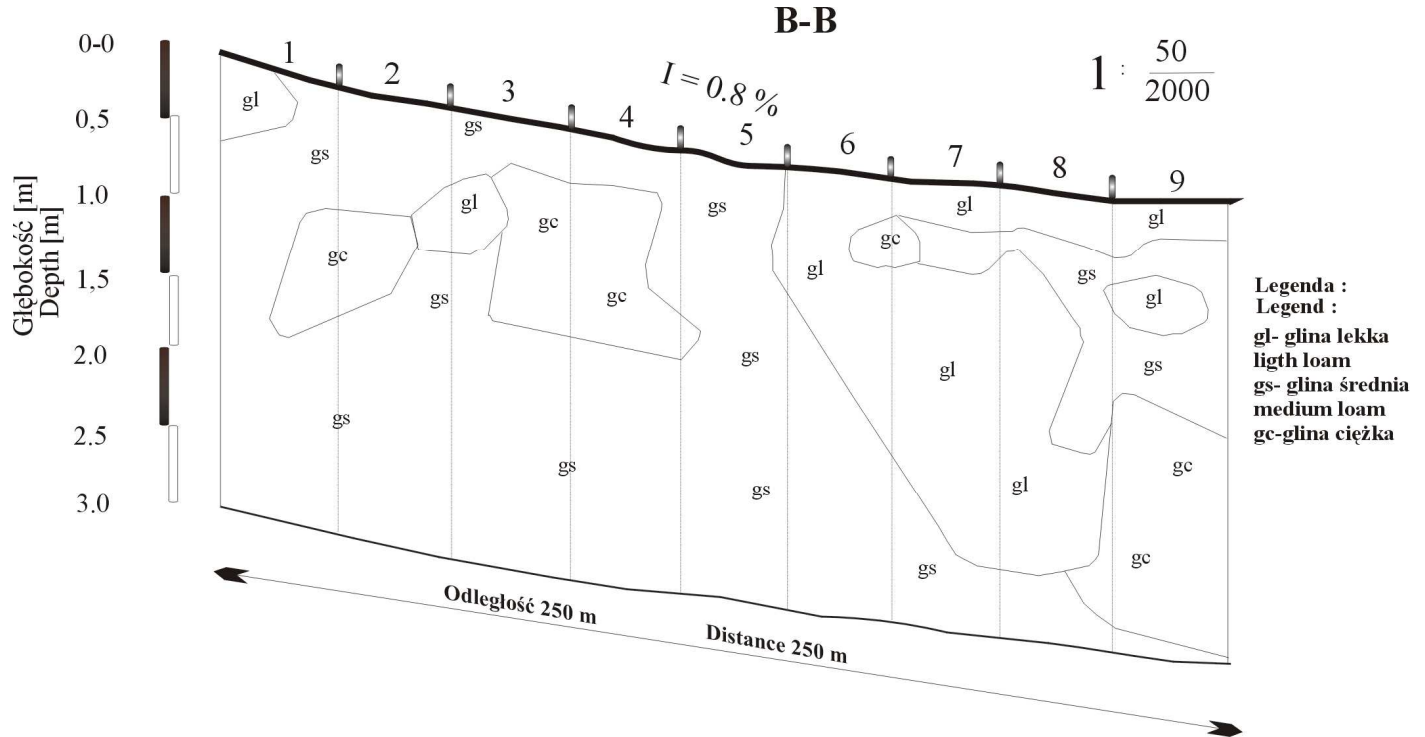
Fig. 1. Height-location plan of experimental areas

Dominującym utworem, tworzącym wierzchnią warstwę badanych powierzchni doświadczalnych, jest glina zwałowa szara zlodowacenia środkowopolskiego. Jest to utwór spoisty, zbliżony składem granulometrycznym do grupy glin lekkich i średnich, determinujący szereg cech fizycznych gruntów pogórnich tworzących zwałowisko. Na podstawie przeprowadzonych szczegółowych badań gleboznawczych można stwierdzić, że pokrywa gruntowa badanych powierzchni doświadczalnych wykazuje niewielką zmienność tak w układzie przestrzennym, jak i profilowym. Potwierdziło to szczegółowe rozpoznanie wierzchniej warstwy gruntów w analizowanym transekcie B-B, o długości 250 m i spadku 0,8% (rys. 2).

W wierzchniej jednometrowej warstwie powierzchni od nr 2 do nr 5 przeważają gliny średnie, przechodzące na głębokości 50 cm i 80 cm w glinę lekką (powierzchnie nr 2 i 3) i glinę ciężką. Pozostałe analizowane powierzchnie zbudowane są z gliny lekkiej, przechodzącej w glinę średnią bądź glinę ciężką. Powierzchnia nr 5, zbudowana jest z gliny średniej. W utworach zalegających poniżej jednometrowej warstwy dominują grunty o uziarnieniu glin średnich z wkładkami glin ciężkich (powierzchnie od nr 2 do nr 4) oraz glin lekkich (powierzchnie od nr 6 do nr 8). Większość typowych dla analizowanych powierzchni profili glebowych zbudowanych jest z gliny lekkiej i gliny średniej (tabela 1). Jedyne w dwóch profilach występują przewarstwienia gliny ciężkiej. Gęstość stałej fazy wierzchnich warstw (0÷150 cm) badanych gruntów nie wykazywała istotnych zmian i osiągała wartość od 2,66 do 2,68 Mg·m⁻³. Gęstość objętościowa w warstwie 0÷60 cm wynosi średnio 1,90 Mg·m⁻³. Natomiast głębsze warstwy wykazują większe zagęszczenie, gdyż średnia gęstość objętościowa osiąga wartość 1,96 Mg·m⁻³.

Doniosłą rolę w ocenie przydatności gruntów pogórnich do zagospodarowania rolniczego odgrywają ich właściwości chemiczne. Przeprowadzone badania wykazały, że na analizowanych powierzchniach doświadczalnych zawartość materii organicznej była niewielka. Najmniejszą zawartością próchnicy, w warstwie 0÷60 cm, charakteryzowały się profile 1 i 4, średnio 0,44%. W pozostałych analizowanych profilach zawartość materii organicznej w wierzchniej warstwie była wyższa i wynosiła średnio 0,58%.

Zaspokojenie potrzeb wodnych roślin uprawianych na gruntach pogórnich, stwarza konieczność poznania właściwości wodnych tych gruntów, a także możliwości regulowania ich stosunków wodnych. Małe zróżnicowanie w uziarnieniu badanych powierzchni, wpłynęło także na niewielkie różnice we właściwościach wodnych analizowanych profili gruntów pogórnich.

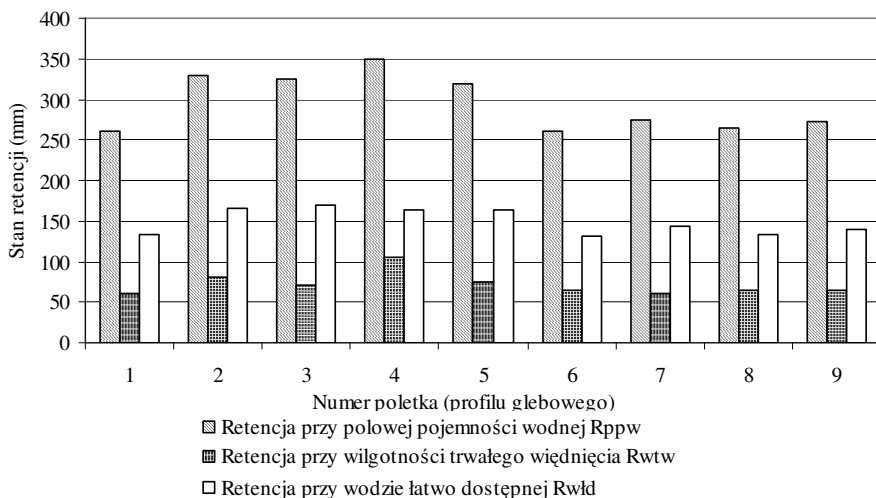


Rys. 2. Podłużny przekrój pedologiczny badanych powierzchni doświadczalnych transektu B-B
Fig. 2. Pedogenetical section of investigated experimental areas B-B trans-section

Tabela 1. Właściwości fizyczne i chemiczne profili gruntów pogórnicznych
Table 1. Physical and chemical properties of investigated soil profiles

Nr profilu	Poziom oznaczenia [cm]	Symbol składu granul.	Zawartość materii.org. %	Gęstość		Porowatość ogóln. %
				fazy stałej Mg·m ³	objętość. Mg·m ³	
1	2	3	4	5	6	7
1	0÷60	gl	0,31	2,68	1,89	29,48
	60÷100	gs	0,29	2,67	1,96	26,59
	100÷150	gs	0,41	2,66	1,98	25,56
2	0÷30	gs	0,76	2,67	1,87	29,96
	30÷60	gs	0,52	2,68	1,93	27,99
	60÷100	gs	0,64	2,68	1,95	27,24
	100÷150	gc	0,62	2,68	1,98	26,12
3	0÷60	gs	0,57	2,69	1,93	28,25
	60÷100	gl	0,52	2,68	1,97	26,49
	100÷150	gs	0,58	2,68	1,99	25,75
4	0÷30	gs	0,31	2,68	1,87	30,22
	30÷60	gc	0,69	2,67	1,95	26,97
	60÷150	gc	0,41	2,66	1,98	25,56
5	0÷60	gs	0,59	2,67	1,87	29,96
	60÷150	gs	0,53	2,67	1,92	28,09
6	0÷30	gl	0,6	2,68	1,86	30,60
	30÷60	gl	0,64	2,68	1,90	29,10
	60÷150	gs	0,52	2,67	1,94	27,34
7	0÷30	gl	0,53	2,68	1,89	29,48
	30÷60	gl	0,5	2,68	1,9	29,10
	60÷150	gl	0,67	2,67	1,96	26,59
8	0÷30	gl	0,53	2,67	1,9	28,84
	30÷60	gs	0,55	2,67	1,92	28,09
	60÷150	gl	0,6	2,67	1,96	26,59
9	0÷60	gl	0,52	2,67	1,89	29,21
	60÷150	gs	0,43	2,67	1,96	26,59

Stan retencji odpowiadający połowej pojemności wodnej (R_{PPW}), jest najmniejszy w profilach zbudowanych przeważnie z glin lekkich i w warstwie 0÷100 cm osiąga wartość od 260 mm (profil 1) do 275 mm (profil 7). W pozostałych profilach, zbudowanych z glin średnich, stan retencji przy PPW jest większy i wynosi średnio 331 mm (rys. 3). Przeprowadzone badania wykazały także istotne różnice w zawartości wody łatwo dostępnej dla roślin (WŁD).



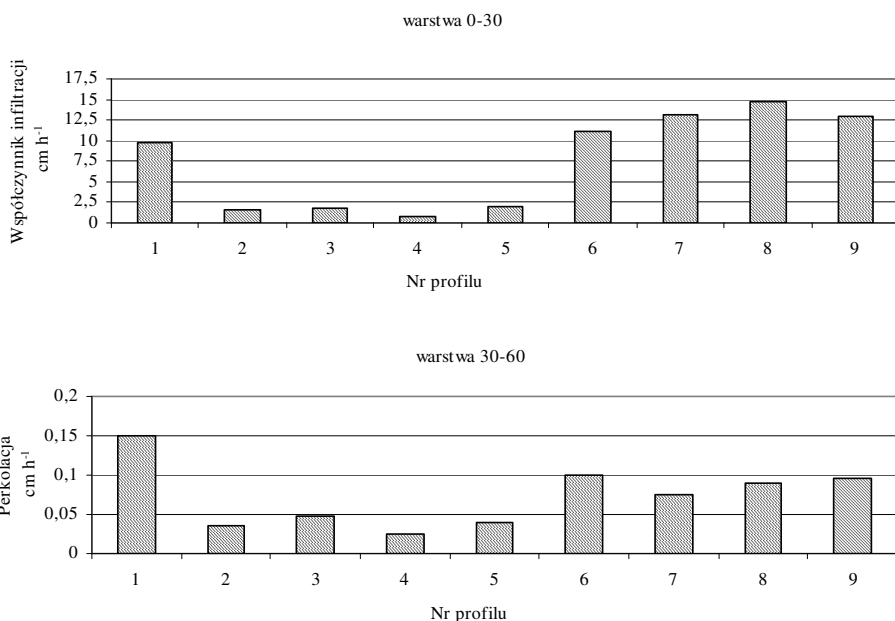
Rys 3. Wybrane właściwości wodne badanych profili gruntów pogórnich
Fig. 3. Selected water properties of investigated soil profiles of former mining areas

W analizowanych profilach glebowych, zawartość WŁD w warstwie 0÷100 cm waha się od 131 mm (profil 6) do 143 mm (profil 7). Natomiast w pozostałych badanych profilach, zawartość wody łatwo dostępnej jest w jednometrowej warstwie większa i kształtuje się od 163 mm (profil 5) do 170 mm (profil 3), średnio 165 mm. Podobne zróżnicowanie istnieje w stanie retencji przy wilgotności trwałego wędnięcia.

Woda opadowa, która nie została zatrzymana przez szatę roślinną spada na powierzchnię gruntu i zaczyna wsiąkać. Zdolność powierzchni gruntu do wchłaniania wody opadowej decyduje o jej zdolności do odbudowania retencji. Szybkość infiltracji wody w gruncie zależy między innymi od jego uziarnienia, który ma duży wpływ na wielkość jego przepuszczalności. Przeprowadzone badania terenowe wykazały pewne różnice w przepuszczalności wierzchnich warstw badanych typowych dla powierzchni doświadczalnych profili gruntów pogórnich.

W profilach typowych dla powierzchni nr 2,3,4 i 5, w których wierzchnia warstwa (0÷30 cm) wytworzona jest z gliny średniej, współczynniki infiltracji ustalonej wahają się od 0,86 (profil nr 4) do 1,95 $\text{cm}\cdot\text{h}^{-1}$ (profil nr 5), średnio 1,57 $\text{cm}\cdot\text{h}^{-1}$ (rys. 4). Według FAO [2], grunty te można zaliczyć do klasy średnio małej lub średniej klasy infiltracji według Riddera [5]. Lepszymi zdolnościami infiltracyjnymi charakteryzują się pozostałe profile gruntów pogórnich. Na powierzchniach tych, zbudowanych z glin lekkich, współczynniki infiltracji ustalonej wynoszą się od 9,8 (profil nr 1) do 14,8 $\text{cm}\cdot\text{h}^{-1}$ (profil nr 8),

średnio $12,4 \text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$. Otrzymane wartości pozwalają zaliczyć te powierzchnie do klasy infiltracji bardzo wysokiej [5], lub klasy średnio dużej według FAO, [2]. Kilkakrotnie mniejsze wielkości uzyskano w warstwie 30÷60 cm badanych gruntów pogórnich. Szybkość przesiąkania wody w tej warstwie jest najmniejsza także w profilach zbudowanych z glin średnich. Pomierzone współczynniki perkolacji w tych profilach osiągają wartość od $0,024 \text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$ (profil nr 4) do $0,048 \text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$ (profil nr 3), średnio $0,038 \text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$. Natomiast w pozostałych profilach zbudowanych z glin lekkich, szybkość wsiąkania wody w tej warstwie była większa i wynosiła średnio $0,10 \text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$. Otrzymane wartości pozwalają zaliczyć te powierzchnie do klasy infiltracji bardzo słabej [5].

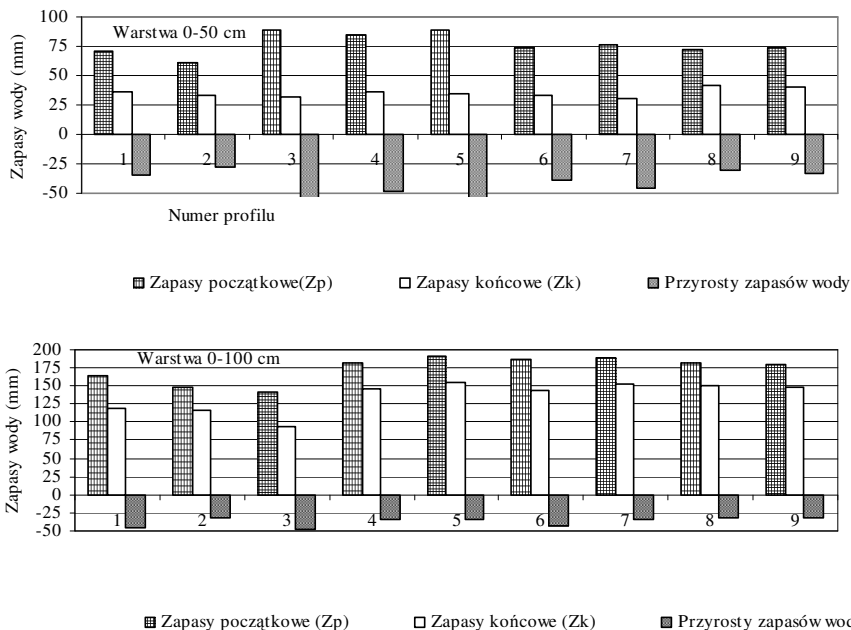


Rys. 4. Współczynniki infiltracji ustalonej w warstwie 0÷30 cm i współczynniki perkolacji w warstwie 30÷60 cm w badanych profilach gruntów pogórnich

Fig. 4. Coefficients of vertical percolation in layer 0÷30 cm and coefficients of vertical percolation in layer 30÷60 cm in experimental post-mining grounds profiles

Zróznicowanie zdolności infiltracyjnych badanych powierzchni miało również wpływ na uwilgotnienie wierzchnich warstw gruntów pogórnich. Na rys. 5 i 6 przedstawiono zapasy wody, w warstwach 0÷50 cm i 0÷100 cm, w dwóch wybranych okresach opadowych: od 2.08 do 23.08.2001 roku, o sumie opadów wynoszącej 20 mm i w okresie od 23.08. do 20.09.2001 roku,

gdzie suma opadów wynosiła 134 mm. W okresie z sumą wynoszącą 20 mm w profilach gruntów pogórnicznych, w warstwie 0÷50 cm, wielkości zapasów wody zmniejszyły się średnio o 41 mm. Również w warstwie jednometrowej zapasy wody w dniu 23.08.2001 roku zmniejszyły się średnio o 37 mm.

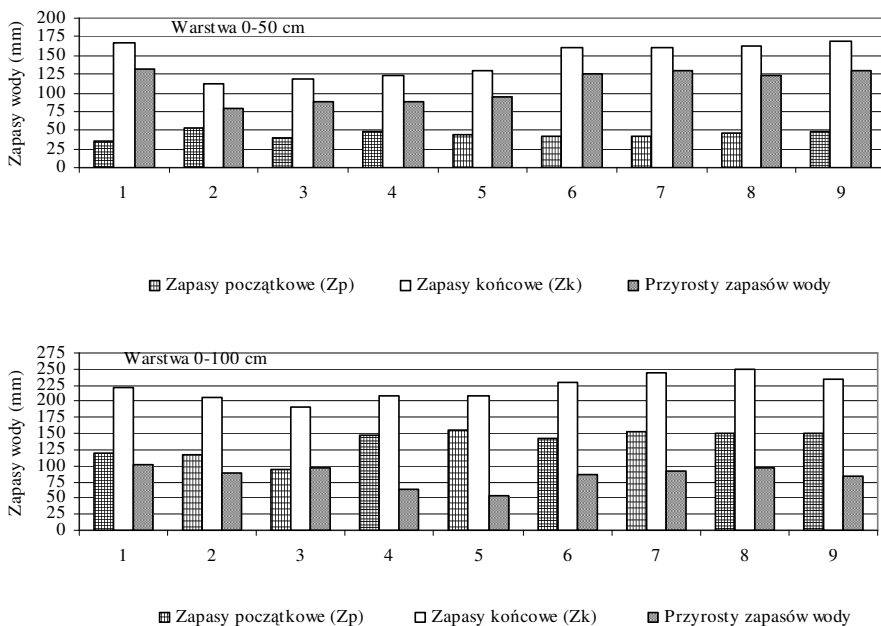


Rys. 5. Zapasy wody w mm przed (Zp) i po (Zk) okresie o niskiej sumie opadów oraz przyrosty zapasów wody w profilach gruntów pogórnicznych w roku 2001

Fig. 5. Water contents (mm) before (Zp) and after (Zk) period of low precipitation sums and increases of water contents in post-mining grounds profiles in the year 2001

W czasie występowania opadów o większej wysokości (134 mm), największe przyrosty zapasów wody zaobserwowano w warstwie 0÷50 cm. W profilach gruntów pogórnicznych, zbudowanych przeważnie z glin lekkich (profile nr 1,6,7,8 i 9), średnia wielkość przyrostów wynosiła 128 mm, co stanowiło około 95% sumy opadu w tym okresie. Natomiast w profilach zbudowanych w wierzchniej warstwie z glin średnich (profile nr 2,3,4 i 5), średnia wielkość przyrostów zapasów wody w tym okresie wynosiła 87 mm, co stanowiło około 65% sumy opadu w tym czasie. Podobne różnice zaobserwowano w warstwie jednometrowej, gdzie przyrosty zapasów wody w profilach zbudowanych z gliny lekkiej wynosiły średnio 92 mm i były o około 17 mm większe od śred-

nich przyrostów zapasów wody w profilach o przewodze w uziarnieniu gliny średniej. Przeprowadzone testem t-studenta obliczenia istotności różnic wykazały, że otrzymane różnice w przyrostach zapasów wody w warstwie 0÷100 cm były istotne na poziomie $\alpha = 0,05$.



Rys. 6. Zapasy wody w mm przed (Zp) i po (Zk) okresie o wysokiej sumie opadów oraz przyrosty zapasów wody w profilach gruntów pogórnich w roku 2001

Fig. 6. Water contents (mm) before (Zp) and after (Zk) period of high precipitation sums and increases of water contents in post-mining grounds profiles in the year 2001

Wyniki badań uwilgotnienia w wierzchniej warstwie profili gruntów pogórnich, w czasie występowania opadów o sumie 134 mm wykazały, że jest ono większe o 41 mm, w profilach o przewodze w uziarnieniu glin lekkich, w porównaniu z profilami zbudowanymi z glin średnich, co stanowiło około 30% sumy opadu w tym okresie. Przeprowadzona analiza dotyczyła tylko wybranych okresów o różnej sumie opadów, które mogą występować kilkakrotnie w okresie wegetacyjnym, w zależności od przebiegu warunków meteorologicznych. Pokazała ona jednak, jak ważnym zagadnieniem jest zastosowanie selektywnej gospodarki nakładem na etapie rekultywacji technicznej zwałowisk. Im

mniej zmiennosc gruntów pogórnicych, tak w układzie przestrzennym jak i profilowym, tym mniejsze zróżnicowanie w uziarnieniu i właściwościach fizycznych, chemicznych oraz wodnych tych gruntów, co ma istotny wpływ na zdolności infiltracyjne i retencyjne wierzchnich warstw utworów tworzących zwałowisko.

4. Wnioski

1. Na podstawie szczegółowych badań gleboznawczych stwierdzono, że pokrywa gruntowa badanych powierzchni doświadczalnych wykazuje niewielką zmienność, tak w układzie przestrzennym, jak i profilowym w uziarnieniu oraz podstawowych właściwościach fizycznych i chemicznych badanego obszaru zwałowiska wewnętrznego.
2. Stwierdzono, że stan retencji odpowiadający połowej pojemności wodnej (R_{PPW}), jest najmniejszy w profilach zbudowanych przeważnie z glin lekkich i w warstwie 0÷100 cm osiąga wartość od 260 mm do 275 mm. W pozostałych profilach, zbudowanych z glin średnich, stan retencji przy PPW jest większy i wynosi średnio 331 mm. Przeprowadzone badania wykazały także istotne różnice w zawartości wody łatwo dostępnej dla roślin.
3. Przeprowadzone badania terenowe wykazały również istotne różnice w przepuszczalności wierzchnich warstw badanych gruntów. Najmniejsze zdolności infiltracyjne stwierdzono na powierzchniach zbudowanych z gliny średniej. Wartości współczynników infiltracji ustalonej w warstwie 0÷30 cm tych glin wynosiły średnio $1,57 \text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$ i były ponad 10-krotnie mniejsze niż na powierzchniach zbudowanych z glin lekkich.
4. Zróżnicowanie zdolności infiltracyjnych wierzchnich warstw omawianych gruntów pogórnicych wpłynęło na kształtowanie się ich uwilgotnienia. W okresie o dużej sumie opadów, zapasy wody w profilach o uziarnieniu glin lekkich były średnio o 41 mm większe w porównaniu z profilami zbudowanymi z glin średnich.

Literatura

1. **Boroń K., Klatka S.:** *Use of the soil productivity index for evaluation of farmland influenced by coal mining*. International. Symp. Green 2. Contaminated and derelict land. AR Kraków: 157÷160. 1997.
2. **FAO.** *Land and Water Development Division*. Rome, Bull. 1971.
3. **Gilewska M., Otremba K.:** *Zmienność przestrzenna wybranych właściwości gruntów pogórnicych*. Roczn. AR Poznań. CCCXLII, Melior. Inż. Środ. 23:83÷93. 2002.
4. **Lyle E.S.:** *Surface mine reclamation manual*. Elsevier Science Publishing Co. N. Y., USA. 1986.
5. **Ridder N.:** *Drainage principles and applications*. Wageningen. 1974.

6. **Smedema I., Rycroft D.:** *Land drainage: planning and desing of agricultural drainage systems.* Basford Academic and Educational Ltd London, 29÷34. 1983.
7. **Zajac K.:** *Zarys metod statystycznych.* Państw. Wyd. Ekon. Warszawa: 57÷60. 1994.
8. **USTAWA z dn.3 lutego 1995 r. o ochronie gruntów rolnych i leśnych** Dz. U. Nr 16, poz.78 z późniejszymi zmianami. 1995.

Retention Capabilities of Post-mining Grounds After Technical Reclamation

Abstract

The paper presents the results of field research and observation carried out on nine experimental areas located at inner waste heap of the “Kazimierz Północ” open pit. The open pit is located in the Kujawskie Lakeland (52°20' N, 18°05'E). The results of detailed analyses of field and laboratory investigations allow to draw following conclusions:

- Basing on the detailed pedological investigations it was noted, that the ground cover of the studied experimental areas shows small variation, so in spatial arrangement, as well as in the profiles in granulation and basic physical and chemical proprieties of the investigated area of internal heap.
- It was affirmed, that the retention state corresponding to the field water capacity (R_{PPW}), it is the smallest in the profiles built from light clays and in layer 0÷100 cm achieves values from 260 mm to 275 mm. In remaining profiles, built from average clays, the state of retention by PPW is larger and amounts on average to 331 mm. The conducted investigations showed also essential differences in the content of water easily available the for plants.
- Conducted field investigations also showed essential differences in the penetrability of top layers of studied soils. The smallest infiltrative abilities were affirmed on the areas built from average clays. The values of coefficients of vertical percolation in layer 0÷30 cm of these clays carried out the average 1,57 $\text{cm}\cdot\text{h}^{-1}$ and they were over ten times smaller than on areas built from light clays.
- Differentiation of the infiltrative abilities of top layers of described post-mining soils influenced on the shaping of their water content. In the period with high sum of precipitations, water content in the profiles with granulation of light clays cycle were on average about 41 mm bigger in comparison with profiles built from average clays.
- The investigation shows high usefulness of analysed post-mining grounds for agricultural reclamation.

Udoskonalenie spalania paliw węglowodorowych za pomocą katalizatorów

*Witalij N. Skobielew, Denis W. Serdiuk, Lew A. Aszkinazi
Międzynarodowa Akademia Nauk Stosowanych,
Sankt-Petersburg, Rosja*

1. Wstęp

Najważniejszym wyzwaniem dla naukowców staje się obecnie rozwiązywanie problemów ekologicznych związanych nawet z możliwością samego istnienia ludzkości jako gatunku biologicznego. Według oszacowań ekspertów Międzynarodowej Organizacji Zdrowia (WHO) trzy czwarte wszystkich chorób człowieka związane jest ze złym stanem środowiska naturalnego, naruszeniem powiązań naturalnych w przyrodzie wskutek jej zanieczyszczenia produktami działalności cywilizacji.

Najbardziej rozpowszechnione są tak zwane ekologicznie uzależnione zachorowania, gdy zanieczyszczenie środowiska wyraźnie sprzyja zaistnieniu lub komplikacji choroby której bezpośrednim powodem jest inny czynnik. Do takich zachorowań zalicza się nowotwory złośliwe, astma oskrzelowa, niektóre patologie odpornościowe i wewnątrzwydzielnicze, naruszenia zdrowia reprodukcyjnego (bezpłodność, poronienia, upośledzenia wrodzone i wady rozwoju) itp.

Duże zagrożenie ekologiczne stanowi funkcjonowanie transportu kołowego, którego udział w zanieczyszczeniu atmosfery dużych miast wynosi 80÷90%, czyli 4÷5 razy więcej niż zanieczyszczenia powietrza przez zakłady przemysłowe. Szczególnie ostro ma się ten problem w metropoliach takich jak Sankt-Petersburg lub Warszawa. Wielkie miasto tworzy wielkie problemy. Jeden z najaktualniejszych z nich to problem ochrony zdrowia w obliczu czynników środowiska miejskiego. Za niewątpliwy priorytet powszechnie uznaje się zanieczyszczenie powietrza [1].

Roczne straty ekonomiczne spowodowane funkcjonowaniem transportu samochodowego w Federacji Rosyjskiej (zanieczyszczenie atmosfery, hałas, długoterminowy wpływ na klimat) sięga 2÷3% WNP państwa, co wynosi około \$3,7 miliardów. Przeważająca jego część – około 78% – związana jest z zanieczyszczeniem powietrza szkodliwymi składnikami spalin silników samochodowych.

2. Ogólne wiadomości o stosowaniu katalizatorów spalania

Znane są różne sposoby obniżenia toksyczności spalin silników spalinowych: ulepszenie właściwości paliwa, doskonalenie konstrukcji silników, stosowanie wtórnych środków oczyszczania spalin. Najprostszą i jednocześnie najtańszą drogą jest stosowanie paliw o ulepszonych charakterystykach ekologicznych [2].

Można na dwa sposoby oddziaływać na spalanie paliwa w silniku: przez zmianę składu paliwa i przez oddziaływanie na sam proces spalania. Pierwszy sposób realizuje się przez dodanie do paliwa odpowiednich **składników palnych** polepszających jego charakterystyki ekologiczne. Drugi sposób polega na stosowaniu **dotyków nie biorących bezpośredniego udziału w spalaniu**, czyli katalizatorów spalania.

Zespół autorów [3÷7] opracował kompleksowe dodatki katalityczne do oleju napędowego „0010” i do benzyny „0011”. Przed dokonaniem prób kwalifikacyjnych w celu dopuszczenia dotyków do komercyjnego stosowania w paliwach były przeprowadzone liczne badania laboratoryjne i eksploatacyjne.

Użycie oleju napędowego z dodatkiem „0010” charakteryzuje się zmniejszeniem zawartości produktów niezupełnego spalania w spalinach: tlenku węgla (CO) o 13÷25%, węglowodorów (CH) o 8÷30% oraz ich dymności o 17÷52%. Zmiana zawartości tlenków azotu (NO_x) w spalinach, przy użyciu paliwa z dodatkiem, znajduje się w przedziałach błędów pomiarów. Średnie oszczędzanie paliwa stanowi 3,1%.

Średnie wyniki obróbki pomiarów według Reguł Nr 49 Komisji Europejskiej przedstawiono w tabeli 1.

Ustalono również, iż oczyszcza się aparatura paliwowa i wtrysk paliwa odbywa się w obliczeniowym konstrukcyjnym trybie (jak przez nowy sprawny wtryskiwacz). Dla silnika Diesla wirowo-komorowego to oznacza, że paliwo w komorze spalania zapala się jeszcze przed ukończeniem wtryskiwania [9]. W takim przypadku w przestrzeni nad tłokiem paliwo pali się najpierw przy wzroście ciśnienia a potem z jego obniżeniem. Przy spalaniu zwykłego oleju maksymalna prędkość wzrostu ciśnienia odpowiada początkowi spalania.

Tabela 1. Emisja substancji szkodliwych przy spalaniu ON
Table 1. Emission of harmful substances during combustion of diesel oil

Substancja szkodliwa	Emisja jednostkowa, g/(kW·h)		Względne obniżenie emisji, %
	Olej napędowy	ON + 0,01% dodatku „0010”	
Tlenek węgla	1,43	1,23	16,3
Węglowodory	0,49	0,47	4,2
Tlenek azotu	11,33	10,76	5,3

Poza tym czas spalania całego paliwa zmniejsza się wówczas, gdy czas spalania połowy masy paliwa rośnie. To znaczy, że paliwo na ogół spala się lepiej, mimo że zmniejsza się maksymalna prędkość spalania. W stadium początkowym spalania dodatek „0010” hamuje nieco prędkość utleniania się paliwa a w drugim stadium, czyli podczas dopalania się za frontem płomienia, przyspiesza proces spalania i czyni go bardziej kompletnym. Na skutek tego silnik pracuje bardziej „miętko” (w wyniku zmniejszenia prędkości wzrostu ciśnienia), co obniża obciążenie części składowych centralnej grupy tłokowej i zwiększa trwałość silnika w całości.

3. Teoretyczne podstawy działania katalizatorów

Spalanie mieszaniny komponentów gazowych jest bardzo skomplikowanym procesem łączącym przekształcenia czysto chemiczne i przemiany termodynamiczne z procesami przenoszenia składników palnych i utleniacza do strefy płomienia przebiegających z różną prędkością. W tej sytuacji nawet proste jedno- i dwuskładnikowe układy z trudem poddają się analizie ilościowej. Definicja zagadnień i ich rozwiązywanie mogą się opierać o najbardziej tradycyjnie przyjmowane zależności pozwalające posuwać się ku rozwiązaniu tylko w bezpośrednim kontakcie z konkretnymi danymi doświadczalnymi otrzymanymi dla rzeczywistych warunków.

Analiza wyników eksperymentów pozwala wnioskować, że obecność dodatku w dość ogrzanej mieszaninie paliwowej powoduje wyraźny kraking-proces molekuł paliwa już podczas wtryskiwania. W tym momencie temperatura w komorze spalania wynosi 800÷1100 K a ciśnienie około 4,5 MPa [12]. To powinno doprowadzać do termicznej destrukcji molekuł z towarzyszącym temu zmniejszeniem masy molowej i ich rozmiarów.

Proces pirolizy można w pierwszym przybliżeniu traktować jako przebiegający według mechanizmu łańcuchowego. Ze wzrostem ciśnienia w komorze spalania procesy rekombinacji przebiegają szybciej od procesów destrukcji, co można określić zależnością:

$$\beta - \delta > 0, \quad (1)$$

gdzie:

- β – prawdopodobieństwo rekombinacji;
- δ – prawdopodobieństwo rozgałęzienia łańcucha.

Dlatego rozwój procesu destrukcji i odpowiednio liczby cząstek należy opisywać przez znane równanie spokojnego rozwoju reakcji łańcuchowej:

$$n = \frac{n_0}{\beta - \delta} (1 - e^{-(\delta - \beta)t}), \quad (2)$$

w którym: n_0 – początkowa liczba cząstek w ładunku paliwowym;

n – liczba cząstek po upływie czasu t ;

t – czas od początku wtryskiwania paliwa.

Jak wynika ze wzoru (2) równowagowa prędkość krakingu zwiększając się powinna osiągać swoją ograniczoną wartość:

$$n = \frac{n_0}{\beta - \delta}. \quad (3)$$

Uwzględniając, że z równania stanu gazu doskonałego, ciśnienie przy temperaturze absolutnej T i stałej Boltzmanna k można określić jako:

$$P = nkT, \quad (4)$$

względny wzrost ciśnienia w odpowiedniej strefie wykresu indykatorowego w obecności dodatku katalitycznego można wyjaśnić tylko przez ogólne zwiększenie liczby cząstek n nad tłokiem. Ciśnienie P w procesie pirolizy jest większe od wartości P_0 a ich stosunek wynosi:

$$\frac{P}{P_0} = \frac{n}{n_0}, \quad (5)$$

gdzie:

- P_0 – ciśnienie w komorze spalania w górnym martwym punkcie przy pracy silnika Diesla z czystym olejem bez dodatku.

Za drugą przyczynę nadmiaru ciśnienia można byłoby w zasadzie uznać pewien wzrost temperatury w wyniku dodatkowego wydzielenia ciepła. Jednak autorzy uważają to za mało prawdopodobne, ponieważ dla początku rozwoju procesu łańcuchowego istotne wydzielenie się ciepła nie jest właściwe wskutek niskich wartości progów aktywacyjnych. Właśnie dlatego tradycyjne metody obróbki wykresów indykatorowych zawierają następującą krytyczną wadę: wszystkie zmiany ciśnienia przypisywane są wzrostowi temperatury, bez uwzględnienia procesów przebiegających wskutek zwiększenia liczby cząstek bez wydzielenia ciepła.

4. Wyniki badań teoretycznych

Dla wyjaśnienia dalszych szczegółów należało przeanalizować zmianę stałej prędkości reakcji w wyniku termicznej destrukcji molekuł. Należy tu wymienić dwa aspekty:

- 1 – bezpośredni wpływ rozdrobnienia molekuł na przebieg reakcji;
- 2 – pośredni wpływ zmniejszenia rozmiarów molekuł na wartość energii aktywacji reakcji chemicznej.

Jak wiadomo, prędkość bimolekularnej reakcji chemicznej równa się liczbie pomyślnych zderzeń między molekułami A i B w ciągu sekundy w jednostce objętości:

$$W(T) = A(T)e^{-\frac{E}{kT}} n_A n_B = Z_{AB} e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (6)$$

gdzie:

- E – energia aktywacji;
- Z_{AB} – liczba zderzeń;
- n_A – ilość molekuł A;
- n_B – ilość molekuł B;
- A – mnożnik.

Ogólna liczba zderzeń w jednostkę czasu i w jednostce objętości wynosi:

$$Z_{AB} = A(T)n_A n_B, \quad (7)$$

zaś udział pomyślnych zderzeń doprowadzających do przebiegu reakcji wyniesie:

$$Z_{AB} = \sigma_{AB} V_{AB} n_A n_B, \quad (8)$$

gdzie:

σ_{AB} – efektywny przekrój zderzenia molekuł A i B o rozmiarach odpowiednio r_A i r_B .

Średnią względną prędkość molekuł określa się jako:

$$V_{AB} = \left(\frac{8kT}{\pi m_{AB}} \right)^{1/2}, \quad (9)$$

gdzie zredukowaną masę m_{AB} wyznacza się przez masę molekuł reagentów ze wzoru:

$$\frac{1}{m_{AB}} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}. \quad (10)$$

Stałą prędkości reakcji chemicznej przyjmuje się tradycyjnie według Arreniusa:

$$k(T) = A(T) e^{-\frac{E}{kT}} = \frac{Z_{AB}}{n_A n_B} e^{-\frac{E}{kT}}. \quad (11)$$

Mnożnik określamy jako:

$$A(T) = \sigma_{AB} V_{AB}, \quad (12)$$

Po przejściu ładunku paliwowego przez fazę destrukcji, zmniejsza się średni rozmiar molekuł, na skutek czego również przekrój σ_{AB} we wzorze (8), a więc i sama stała prędkości reakcji gwałtownie zmniejsza się według wzorów (11), (12).

Wartość tego zmniejszenia można oszacować orientacyjnie w poniższy sposób. Jak pokazuje równanie (12) mnożnik $A(T)$ stałej prędkości reakcji chemicznej zależy od rozmiarów molekuł. Przyjmuje się, iż średni rozmiar molekuł zmniejsza się o udział $1/q$, wtedy przekrój zgodnie z (8) wyniesie:

$$\sigma_{AB} = \pi \left[\left(1 - \frac{1}{q} \right) d_{AB} \right]^2. \quad (13)$$

Z tego wynika, że przekrój σ_{AB} po destrukcji molekuly w porównaniu z początkowym przekrojem σ_0 wyniesie:

$$\text{przy } q = 2: \quad \sigma = \frac{\sigma_0}{4} = 0,25\sigma_0 \quad (14)$$

$$\text{a przy } q = 10: \quad \sigma = 0,81 \cdot \sigma_0. \quad (15)$$

Towarzyszące temu zjawisku zwiększenie liniowej prędkości ruchu molekuł (powiększenie to wynika z pominiętych tu dość prostych przesłanek) nie może kompensować zmniejszenia stałej prędkości.

Rzeczywiście, jeśli w pierwszym przybliżeniu przyjmując, że zmniejszenie masy molowej będzie analogiczne, to:

$$m = \left(1 - \frac{1}{q}\right) m_{AB}. \quad (16)$$

Stosując wzór (9) przez proste przekształcenia dojdziemy do poniższych wniosków.

Wzrost względnej prędkości V po destrukcji w porównaniu z początkową wartością V_0 wyniesie:

$$\text{przy } q = 2 \quad V = \sqrt{2V_0} = (1 + 0,41)V_0 \quad (17)$$

$$\text{a przy } q = 10 \quad V = \left(1 + \frac{1}{20}\right) V_0. \quad (18)$$

To wszystko razem powinno doprowadzić do odpowiedniego sumarycznego zmniejszenia mnożnika stałej prędkości reakcji zgodnie ze wzorem (12):

$$\text{dla } q = 2 \quad A(T) = \sigma V = \frac{\sigma_0 V_0}{2\sqrt{2}} \quad (19)$$

zmniejszenie wyniesie ponad 100%

$$\text{a dla } q = 10 \quad A(T) = \sigma V = 0,85\sigma_0 V_0 \quad (20)$$

będzie wynosić około 15%.

Powyższe wnioski będą miały miejsce, jeśli następne reakcje również będą przebiegać według mechanizmu łańcuchowego. Jeśli zaś równoległe czy szeregowo z tym mechanizmem będą przebiegać reakcje według mechanizmu cieplnego, to stała prędkości reakcji (11) będzie się zmniejszała wskutek wzrostu energii aktywacji. Jak pokazano wcześniej w [13], w tym przypadku zmniejszenie masy molowej też będzie skutkowało wzrostem E , czyli jeszcze większym inhibitowaniem następnych reakcji.

Dlatego przemieszczenie tak zwanego punktu zerwania na wykresie indykatorowym do bardziej spóźnionych momentów czasu i odpowiednio kątów obrotu wału korbowego można wyjaśnić przez zwiększenie okresu indukcji zapłonu mieszaniny paliwowej zachodzącej wskutek serii reakcji przedpłomieniowych. Jak udowodniono w pracy Todesa [10], tak zwany adiabatyczny okres indukcji zapłonu τ jest równy:

$$\frac{1}{\tau} = B'(\sigma V e^{-\frac{E}{RT}}), \quad (21)$$

gdzie B' jest parametrem związanym z charakterystykami reakcji za pomocą cieplno-fizycznych właściwości substancji i warunków odprowadzenia ciepła.

Stąd widać, że ze wzrostem E i ze zmniejszeniem iloczynu σV powinna odpowiednio zwiększać się wartość τ [14]. W ten sposób można wyjaśnić zachodzące zmiany na wykresach indykatorowych.

Po zapłonie (za wspomnianym punktem zerwania) w ładunku paliwowym kształtuje się front płomienia, którego prędkość rozprzestrzenienia się według Zeldowicza [10] jest równa:

$$U = \sqrt{\frac{4\lambda(\sigma V e^{-\frac{E}{RT}})n_1 \left(\frac{RT_1}{E}\right)^3}{\rho Q(T_1 - T_0)}}, \quad (22)$$

gdzie:

- λ – współczynnik przewodzenia ciepła,
- n_1 – rząd reakcji,
- ρ – gęstość mieszaniny gazów,
- T_0 – początkowa temperatura w górnym martwym punkcie,
- T_1 – temperatura spalania,
- Q – wartość opałowa paliwa.

Jak widać ze wzoru (22), prędkość spalania zależy bezpośrednio od stałej prędkości reakcji chemicznej:

$$U \approx \left(\sigma V e^{-\frac{E}{RT}} \right)^{\frac{1}{2}} \sim \frac{1}{\tau^{1/2}}, \quad (23)$$

która z wyżej wspomnianych przyczyn przy spalaniu paliwa z dodatkiem katalitycznym zmniejsza się.

To skutkuje zmniejszeniem mocy źródeł ciepła w polu temperaturowym przy zachowaniu odprowadzenia ciepła na dotychczasowym poziomie. W sposób naturalny powoduje to przeciąganie procesu przekształcenia ładunku paliwowego i zmniejszenie wszystkich lokalnych gradientów temperatury. W ten sposób można wyjaśnić wspomniane wyżej cechy wykresów indykatorowych, a mianowicie bardziej łagodna praca silnika i zmniejszenie maksymalnego ciśnienia w komorze spalania.

Zmniejszenie prędkości wydzielania ciepła, przy zachowaniu intensywności jego odprowadzenia warunkuje obniżenie zarówno maksymalnej jak i średniej temperatury nad tłokiem.

Można przypuszczać również, iż w końcowym stadium spalania po wyrównaniu wszystkich potencjałów (chemicznych, koncentracyjnych i cieplnych) w ładunku paliwowym pozostaje jeszcze niewykorzystany potencjał chemiczny (tak zwany niedopał). Według prawa zachowania energii i spinu ta resztkowa energia nie może nie wydzielić się i nie skompensować resztkowych spinów (procesów rodnikowych).

Jeśli założyć, że w pierwszym przybliżeniu przemiana przebiega według mechanizmu wybuchu cieplnego, to po upływie okresu indukcji τ_2 odpowiadającego kinetycznym parametrom produktów niezupełnego spalania rozpoczyna się zapłon końcowy. Jednak w warunkach rozszerzenia i ogólnego spadku ciśnienia w komorze spalania, zapłon ten nie będzie miał charakteru wybuchu z gwałtownym wzrostem ciśnienia, jak to zachodzi w naczyniu zamkniętym lub przy ogólnym wzroście ciśnienia, lecz będzie miał bardziej spokojny charakter monotonicznego podwyższenia ciśnienia.

Chociaż wykresy indykatorowe wykazują zmniejszenie sprawności indykatorowej, to sprawność mechaniczna przy tym rośnie. Przewaga wzrostu mechanicznej sprawności nad spadkiem sprawności indykatorowej skutkuje ogólnym podwyższeniem efektywnej sprawności silnika [8,26]. Wraz ze zwiększeniem efektywnej sprawności zastosowanie dodatku prowadzi do zmniejszenia jednostkowego zużycia paliwa o 4÷5%.

Bardziej równomierne spalanie powoduje osłabienie fluktuacji lokalnego maksimum temperatury i obniżenie średniej temperatury oraz eliminuje strefy przegrzania i zmniejsza emisję tlenków azotu o 50÷70% [11]. Zwiększenie średniego czasu spalania ładunku paliwowego, odnotowane w [8], stwarza warunki dla bardziej pełnego utleniania CO do CO₂. Gwałtownie, bo aż o 60÷80% zmniejsza się emisja sadzy.

4. Katalizatory jako rozwiązanie problemu biopaliw

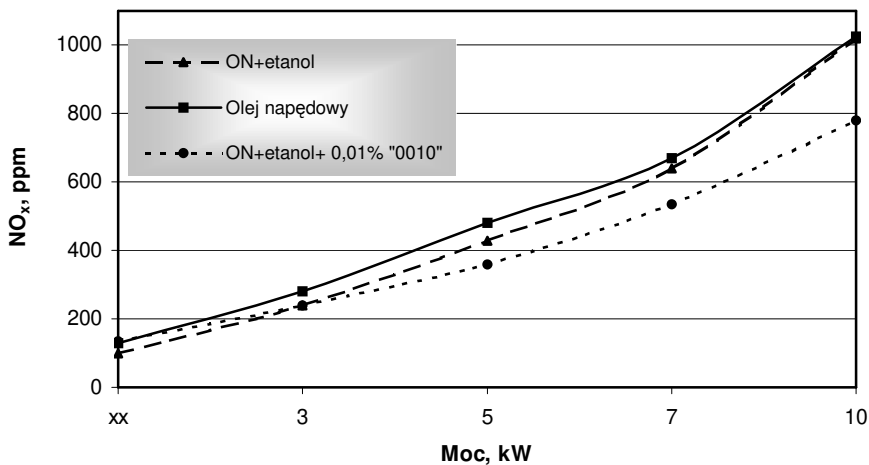
Ostatnio dużą uwagę zwraca się na paliwa oksygenatne (zawierające lub wydzielające tlen). Dodawanie takich komponentów do paliwa przewiduje zarówno Światowa Karta Paliwowa (World-wide Fuel Charter) [15], jak i Norma Europejska EN 228. Przy tym szczególną uwagę zwraca się na zużycie komponentów otrzymanych z odnawialnych źródeł, potocznie zwanych biopaliwem. Stosowanie takich komponentów w składzie paliwa pozwala zmniejszyć negatywne oddziaływanie na środowisko naturalne.

Komisja Europejska zaproponowała w roku 2001 dyrektywę [16], która sugeruje państwom – członkom UE stosować 2% biopaliwa we wszystkich paliwach silnikowych począwszy od roku 2005. Dalej przewiduje się zwiększać udział biopaliw o 0,75% rocznie i osiągnąć wskaźnik 5,75% ogólnego zużycia paliwa silnikowego w roku 2010 a w roku 2020 osiągnąć poziom zużycia biopaliw wynoszący aż 20%.

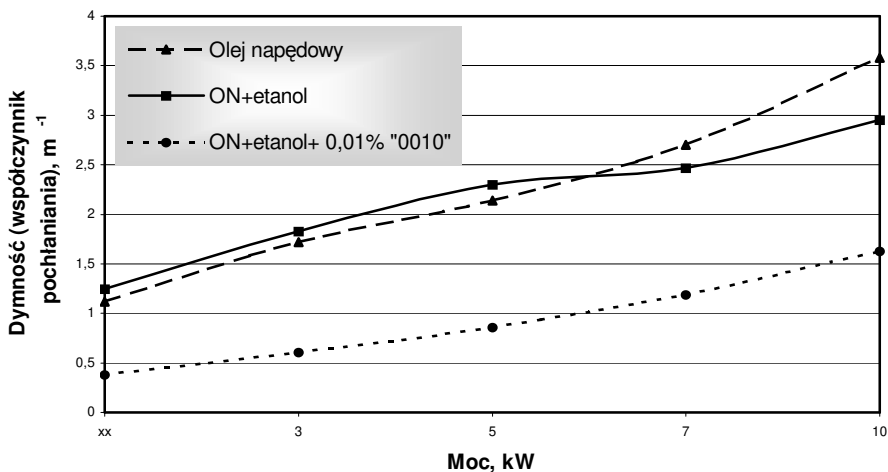
Stosowanie biopaliw przewiduje przede wszystkim zmniejszenie emisji do atmosfery dwutlenku węgla. Jednak należy pamiętać, że Komisja Europejska ustaliła również normy zawartości w spalinach silników spalinowych szkodliwych składników takich jak SO_x, NO_x i twardych cząstek. W tabeli 2 przedstawiono wymagania UE stawiane paliwom silnikowym w perspektywie do roku 2020.

Jak widać, zaostrzenie wymagań ekologicznych osiągnie już w roku 2010 taki poziom, że wymagać to będzie od producentów paliw silnikowych znacznych inwestycji w celu przestrzegania tych wymagań [17].

Powyższe przesłanki uwarunkowały konieczność badania wpływu katalizatorów na spalanie paliw zawierających składniki oksygenatne, zarówno olej jak i benzynę. Dodanie do oleju napędowego etanolu otrzymanego z surowców pochodzenia roślinnego powoduje istotne obniżenie zawartości szkodliwych składników w spalinach, a wprowadzenie katalizatora "0010" zwiększa ten efekt, jak to wyraźnie widać na rysunkach 1 i 2. Testy silnika Peugeot 405 według metody ECE 15-04 wykonane w warunkach wysokogórskich (ciśnienie 640÷650 mm sł. Hg) na benzynie AI-92 również udowodniły pozytywny wpływ dodania etanolu i katalizatora spalania „0011” na ekologiczne wskaźniki spalin. Wyniki testów przedstawiono na rysunkach 3 i 4 [18].



Rys. 1. Emisja NO_x w zależności od mocy silnika
 Fig. 1. NO_x emission depending on engine power



Rys. 2. Poziom dymności w zależności od mocy
 Fig. 2. Opacity level depending on engine power

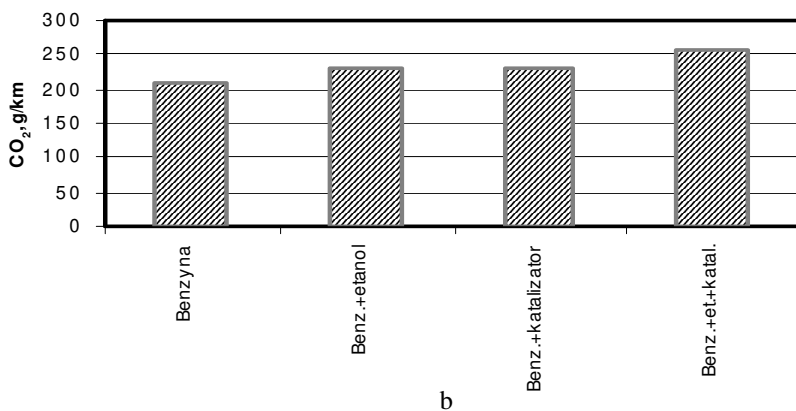
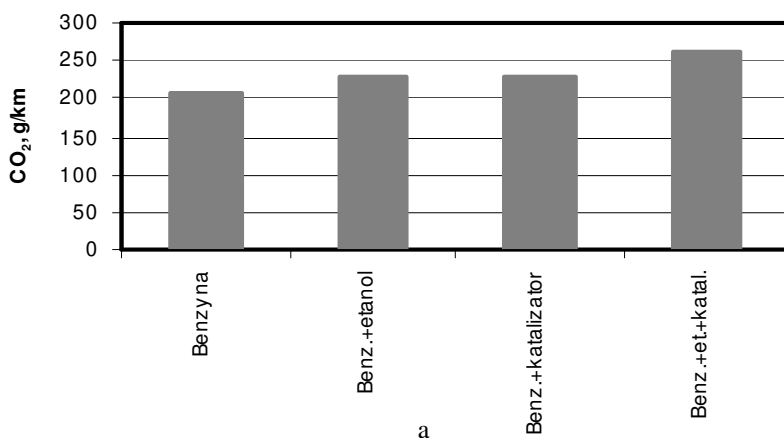
Tabela 2. Wymagania UE stawiane paliwom silnikowym
Table 2. EU requirements concerning engine fuels

Wskaźniki	Lata			
	2002	2005	2010	2020
Udział biopaliw,%	–	2	5,75	20
(HC+NO _x), g/kW·h	6	4	2,5	2,25
SO _x , ppm	350	50	10	>2
PM, g/kW·h	0,1	0,02	0,02	0,02

Należy zwrócić uwagę na fakt, że wspólne stosowanie etanolu i katalizatora spalania „0011” powoduje lepsze spalanie paliwa: zawartość CO i CH w testach z dodaniem etanolu i katalizatora zmniejszyła się o około 40% w porównaniu z czystą benzyną.

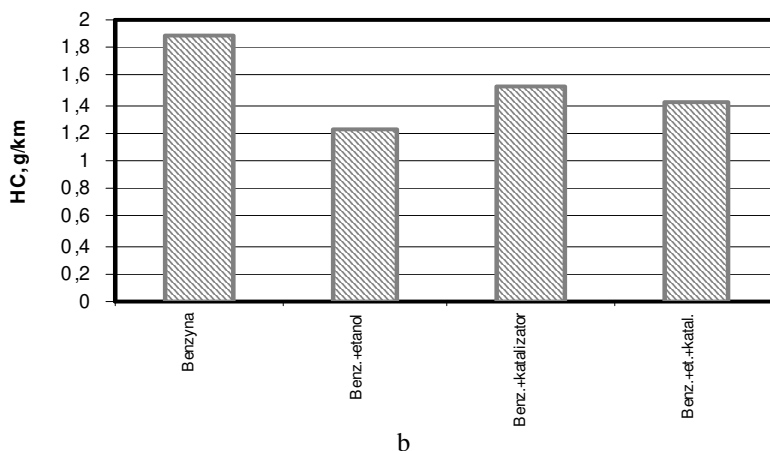
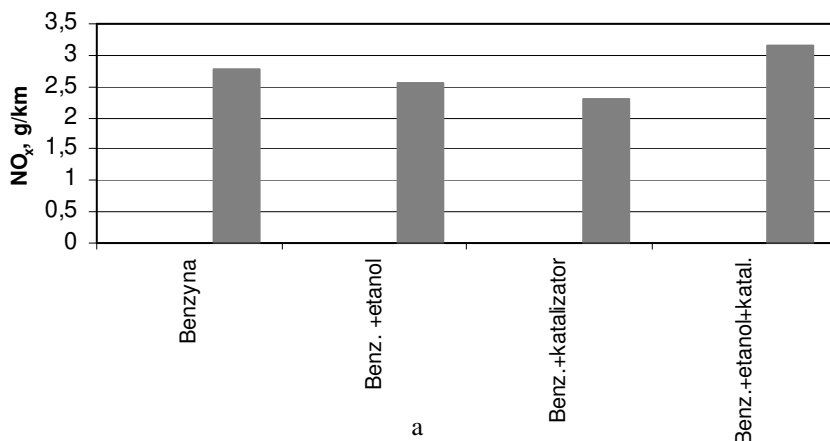
Badania na benzynie AI-92 z dodatkiem „0011” na samochodzie VAZ-211020 według Reguł Komisji Europejskiej 83-02 (A) na stanowisku badawczym CD-60 firmy Froude (Wielka Brytania) z zastosowaniem układu pobrania próbek spalin CFV/ CVS firmy Beckman (USA) i analizatora gazów SAE 8539 firmy Yanaco (Japonia) pokazały, iż stosowanie dodatku „0011” w stężeniu 0,01% powoduje obniżenie zawartości CO i CH w spalinach o 4÷4,5%, NO_x o 3%, przy czym zużycie paliwa zmniejsza się o 2÷3%.

Otrzymane rezultaty potwierdzają efektywność stosowania katalizatorów spalania „0010” i „0011” w paliwach z dodatkami tlenków (biopaliw) oraz wiarygodność zaproponowanego wyżej mechanizmu działania katalizatorów przy spalaniu zarówno oleju napędowego jak i benzyny.



Rys. 3. Wpływ składu paliwa na zawartość składników spalin z silnika Peugeot-405: a – tlenek węgla; b – dwutlenek węgla

Fig. 3. Concentration of the exhaust components of engine Peugeot-405 depending on fuel composition: a – carbon monoxide; b – carbon dioxide



Rys. 4. Wpływ rodzaju paliwa na skład spalin z silnika Peugeot-405:

a – tlenek azotu; b – niedopalone węglowodory

Fig. 4. Influence of fuel on the composition of exhaust gases of the engine Peugeot-405:

a – nitrogen oxide; b – unburned hydrocarbons

5. Wdrożenia

Testy eksploatacyjne zostały przeprowadzone na szeroką skalę: w autobusach Przedsiębiorstwa Komunikacji Miejskiej Sankt-Petersburga, autocyster-nach Holdingu „Petersburska Kompania Paliwowa”, oraz w zakładowych środ-kach technologicznego transportu kołowego firmy „AutoVAZ” SA. Wyniki badań obniżenia toksyczności spalin zestawiono w tabeli 3 [22].

Tabela 3. Względne zmniejszenie zawartości szkodliwych składników w spalinach przy stosowaniu dodatków (%)

Table 3. The relative decrease of harmful components of exhaust gas when using additives (%)

Szkodliwe składniki spalin	Dodatek	
	„0010”	„0011”
Dymność	do 90	–
Tlenki azotu	do 50	do 55
Tlenek węgla	do 85	do 85
Węglowodory	do 65	do 80
Benz(a)piren	do 40	do 90
Aldehydy	do 60	do 16
Aerozole	do 20	–
Mgła olejowa	do 20	do 100

Na podstawie otrzymanych wyników laboratoryjnych i eksploatacyjnych badań na zlecenie Administracji Sankt-Petersburga były opracowane paliwa serii „EURO” z katalizatorami spalania „0010” i „0011”. Komisja Międzybranżowa do spraw paliw, olejów, smarów i płynów specjalnych po przeprowadzeniu testów kwalifikacyjnych, wydała zgodę na produkowanie i zużycie tych paliw [23,24].

6. Stosowanie katalizatorów przy spalaniu paliwa w kotłach

Nie mniej ważne było badanie działania katalizatorów przy spalaniu ciekłego, ciężkiego paliwa w kotłach. Badania spalania mazutu klasy 100 zostały wykonane w kotłach parowych DKVR-2,5-13 i DE-14-16 (o wydajności pary odpowiednio 2,5 i 14 t/h). Przy stężeniu dodatku katalitycznego „0010M” równym 0,01% masy mazutu i wstępnym zmieszaniu osiągnięte zostały następujące wyniki [19]:

- masowa emisja tlenków azotu wraz ze spalinami zmniejszyła się o 25÷30% w całym przedziale regulacji wydajności kotła,
- sprawność kotła zwiększa się o 0,5÷1,0% (większa wartość odpowiada mniejszemu obciążeniu kotła).

Nawet przy wymuszonym wprowadzeniu kotła w zakres pracy z niedopałem chemicznym dodatek „0010M” zapewnia całkowite wypalanie produktów niedopału przy stężeniu CO do 2%. Można stwierdzić, że w podobnym przedziale dodatek może gwarantować całkowite i zupełne spalanie również przy powstaniu niedopału na skutek przyczyn eksploatacyjnych. To pozwala przypuszczać możliwość oszczędzania średnio do 3% mazutu rocznie [20,21].

Drugim ważnym osiągnięciem jest samodzielne oczyszczanie ekranowych powierzchni wymiany ciepła kotła pod wpływem dodatku katalitycznego od osadów i zanieczyszczeń eksploatacyjnych. To zjawisko powiększa intensywność przejmowania ciepła ekranów i proporcjonalnie przyczynia się do wzrostu wydajności i sprawności kotła. Wstępne, ilościowe oszacowanie tego efektu wynosi około 1%. Poza tym usunięcie osadów o wysokim oporze termicznym na powierzchni rur ekranowych zmniejsza niebezpieczeństwo powstawania uszkodzeń termicznych w wyniku lokalnego przegrzania. To w sposób istotny podwyższa wskaźniki niezawodności i bezpieczeństwa eksploatacji kotłów.

Liczne testy laboratoryjne potwierdzające efektywność działania katalizatorów spalania w technice kotłowej pozwoliły przejść do obecnie wykonywanych badań w trybie eksploatacyjnym.

7. Podsumowanie

Katalizatory spalania „0010” i „0011” otwierają nową grupę dodatków do paliw o różnym przeznaczeniu (silnikowym, kotłowym i innym) [25,26].

Obecnie serię paliwa silnikowego „EURO” z katalizatorami spalania „0010” i „0011” wykorzystuje się w Sankt-Petersburgu, w obwodach Leningradzkim i Pskowskim oraz w Estonii.

Katalizatory spalania „0010” i „0011” dostarczane są do obwodów Moskiewskiego, Czelabińskiego, Pskowskiego i do Estonii.

Testy katalizatorów przeprowadza się w Moskwie, na Ukrainie, w Iranie, Chinach, Szwecji i Indiach.

Literatura

1. **Fridman K.B.:** *Materiały regionalnej konferencji naukowo-praktycznej*. Sankt-Petersburg, NIIH SpbGU, 2001.
2. Stabilizowanie stanu ekologicznego i zastosowanie nowoczesnych rodzajów paliwa silnikowego. Aspekty informacyjno-analityczne. Moskwa. SEB International Holding, 2001.
3. **Aszkinazi L.A.:** Wynalazca i racjonalizator. Nr 9, Moskwa, 1991.
4. **Dybok V.V., Drużynin P.V. Swirid V.A.:** *Ulepszenie eksploatacyjnych charakterystyk silników traktorów i samochodów*. Referaty stałego międzynarodowego seminarium naukowo-technicznego. Sankt-Petersburg, 1999.
5. **Liannoju B.V., Lawrow Ju.G. Sierdiuk D.W., Sierdiuk W.W., Aszkinazi L.A.:** *Ulepszenie eksploatacyjnych charakterystyk silników traktorów i samochodów*. Referaty stałego międzynarodowego seminarium naukowo-technicznego. Sankt-Petersburg, 1999.
6. **Kulcin D.A., Sierdiuk D.W., Pieriekałow W.S., Sierdiuk W.W., Aszkinazi L.A.:** *Ulepszenie eksploatacyjnych charakterystyk silników traktorów i samochodów*. Referaty stałego międzynarodowego seminarium naukowo-technicznego. Sankt-Petersburg, 1999.

7. **Dolgow V.V., Sierdiuk W.W., Aszkinazi L.A.:** *Ulepszenie eksploatacyjnych charakterystyk silników traktorów i samochodów*. Referaty stałego międzynarodowego seminarium naukowo-technicznego. Sankt-Petersburg, 2000.
8. **Sierdiuk D.W., Skobielew W.N., Lawrow Ju.G., Sierdiuk W.W., Kudian A.A., Aszkinazi L.A.:** *Nowe paliwa z dodatkami*. Materiały Międzynarodowej konferencji naukowo-technicznej. Sankt-Petersburg, Akademia badań stosowanych, 2000.
9. Silniki spalinowe. Teoria roboczych procesów silników tłokowych i kombinowanych. Wyd. 3. Moskwa, Maszynostrojenije, 1971.
10. **Zeldowicz Ja.B., Frank-Kamieniecki D.A.:** *Teoria spalania i wybuchu*. Moskwa, Nauka, 1981.
11. **Dybok V.V. i inni:** *Paliwa i smary*. Nr 1, Moskwa, 2000.
12. Silniki Diesla. Poradnik pod redakcją V.A.Wanszejtda. Leningrad, Maszynostrojenije, 1977.
13. **Szymonajew G.S.** *Ogólne regularności spalania. Teoretyczne podstawy chimmologii*. Pod.red. A.A. Bratkowa. Moskwa, Himija, 1985.
14. **Skobielew W.N. i inni:** *Nowe paliwa z dodatkami*. Materiały Międzynarodowej konferencji naukowo-technicznej. Sankt-Petersburg, Akademia badań stosowanych, 2000.
15. **Wiotter A.B., Jarmolajew M.V.:** *Przeróbka ropy naftowej i petrochemia*. Nr 6, Moskwa, 1999.
16. Dyrektywa Komisji Europejskiej: "Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council on the promotion of the use of biofuels for transport", Brussels, 7.11.2001, Nr COM(2001) 547 final.
17. **Hull A., Marandżewa T.A.:** *Nowe paliwa z dodatkami*. Materiały Międzynarodowej konferencji naukowo-technicznej. Sankt-Petersburg, Akademia badań stosowanych, 2002.
18. **Szpak V.S., Szapowalow O.I., Isakow V.B., Kartaszow Ju.I., Sierdiuk W.W., Aszkinazi L.A.:** *Nowe paliwa z dodatkami*. Materiały Międzynarodowej konferencji naukowo-technicznej. Sankt-Petersburg, Akademia badań stosowanych, 2002.
19. **Sierdiuk W.W., Sierdiuk W.W., Aszkinazi L.A., Szmialina A.Ju:** *Ulepszenie eksploatacyjnych charakterystyk silników traktorów i samochodów*. Referaty stałego międzynarodowego seminarium naukowo-technicznego. Sankt-Petersburg, 2000.
20. **Szmialina A.Ju:** *Nowe paliwa z dodatkami*. Materiały Międzynarodowej konferencji naukowo-technicznej. Sankt-Petersburg, Akademia badań stosowanych, 2000.
21. **Szkarowski A.:** *Nowe paliwa z dodatkami*. Materiały Międzynarodowej konferencji naukowo-technicznej. Sankt-Petersburg, Akademia badań stosowanych, 2002.
22. **Sierdiuk W.W., Sierdiuk D.W., Aszkinazi L.A., Danilow A.M.:** *Przemysł samochodowy*. Nr 5, Moskwa, 2001.
23. **Popov V.N., Dolgow V.V., Sierdiuk W.W., Aszkinazi L.A.:** *Nowe paliwa z dodatkami*. Materiały Międzynarodowej konferencji naukowo-technicznej. Sankt-Petersburg, Akademia badań stosowanych, 2000.
24. **Popov V.N., Dolgow V.V., Sierdiuk W.W., Aszkinazi L.A.:** *Nowe paliwa z dodatkami*. Materiały Międzynarodowej konferencji naukowo-technicznej. Sankt-Petersburg, Akademia badań stosowanych, 2000.

25. **Danilow A.M.:** *Zastosowanie dodatków do paliw dla samochodów: Poradnik.* Moskwa, Chemia, 2000.
26. **Sierdiuk W.W., Sierdiuk D.W., Aszkinazi L.A.:** *Przeróbka ropy naftowej i petrochemia.* Nr 1, Moskwa, 2001.

Improvement of the Hydrocarbon Fuels Combustion Using Catalysts

Abstract

Objectives of the presented work:

- Improvement of the environmental parameters of engines through decrease of detrimental substances concentration in exhaust, which occurs due to more complete combustion of fuel;
- Removal of carbon deposit from combustion chambers, injection jets and exhaust path;
- Preservation of the exhaust chamber design parameters and of the design condition for the fuel combustion;
- Stabilization of the engine operation under any load;
- Decrease of the engine cylinder-piston group parts deterioration by 70%;
- Amounting to 6% decrease of fuel consumption, 5÷7% increase of efficiency factor;
- Reduction of thermal and mechanical stresses and of deterioration rate of the cylinder-piston-group and crank-mechanism-group parts;
- Extension of the engine maintenance and repair cycle length accompanied by corresponding labour and cost reductions.

Application area:

Trucks, public transport, passenger cars, rail-road diesel installations, river and ship power installations, self-contained diesel installations, quarry transport.

Concentration of additives:

Concentration of the additive is 0,01% volume, i.e. 100 ml per 1000 liters of fuel, or 1 liter per 10 m³ of fuel, neither physical nor chemical properties of fuel are changed. Additive “0010” or “0011” decreases the harmful substances concentration in exhaust, as compared to the untreated fuel, by (percent):

Smoke	up to 90
Nitrogene oxides	12÷50
Carbon oxide	20÷85
Hydrocarbons	15÷65
Benz(a)pyrene	25÷40
Aldehydes	15÷60

Aerosol	up to 20
Oil mist	up to 20

Results tests of diesel fuels including the additive "0010"

Tested object and the organization conducting tests	Effects achieved using "0010" additive
Diesel 2Ch 10,5/11, St.Pb. GAU	Complete removal of carbon deposits from cylinder-piston-group parts
Diesel 2Ch 8,5/11, Navy Academy St.Pb.	Decrease of CH in exhaust by 35÷40%, NO _x by 30÷35%, noise decrease. Decrease of cylinder-piston group parts deterioration by 70%. Combustion chamber cleaning
G-66, G-72 diesel-generators, Yakutsk, "Yakutenergo"	Decrease of diesel fuel consumption by 2÷4 grams /(h.p.·hour)
Kamaz 5511, "Russian Diesel" St.Pb.	Three time decrease of CO, CH, NO _x and smoke concentration in exhaust
Kamaz 740 engines Academy of Rear Units and Transport, Sant-Petersburg	Smoke decrease by 62÷100%, NO _x up to 22%, fuel consumption up to 6,25%
Diesel 8Ch 9.5/10, Military Eng. University St.Pb	Smoke decrease up to 60÷90%, CH up to 66%, NO _x up to 60%
RABA MANN engines "Passazhiravto-trans" St.Petersburg	Smoke decrease up to 90%, CO up to 85%, CH up to 66%, NO _x by 30%, fuel consumption up to 6%. Combustion chamber cleaning

Techniques for introducing the additive into fuel:

The additive is introduced by fuel manufacturer and suppliers at the storage facilities, or by consumers into the fuel tank of the vehicle or into a fuel reservoir, into track rail -road cisterns, into filling stations' reservoirs.

Petersburg Fuel Company produces diesel fuel "DF EURO" using the "0010" additive The State Committee of Russian Federation for Standardization issued the necessary permissions and certificates of approval for diesel fuels "DF EURO", technical specifications TY 0251-002-46978376-99.

Analiza pracy spalarni odpadów Szpitala Wojewódzkiego w Koszalinie – spaliny, ścieki, wtórny odpad

*Tadeusz Piecuch, Tomasz Dąbrowski, Janusz Dąbrowski,
Marcin Lubierski, Barbara Juraszka,
Grażyna Kościerzyńska-Siekan, Katarzyna Jantos
Politechnika Koszalińska*

1. Wstęp

Każda spalarnia obok likwidacji odpadów stwarza zagrożenie dla środowiska. Głównie dotyczy to ochrony atmosfery. Stopień zagrożenia zależy od rodzaju wsadu do tej spalarni, który może być szczególnie niebezpieczny np. rtęć lub chlor usytuowany w strukturze materiału odpadowego.

W niniejszej publikacji podjęto próbę możliwie obiektywnej oceny pracy spalarni odpadów szpitalnych, w oparciu o materiały dostępne i badania własne. Spalarnia ta jest nową inwestycją i pracuje od stycznia 2001 roku.

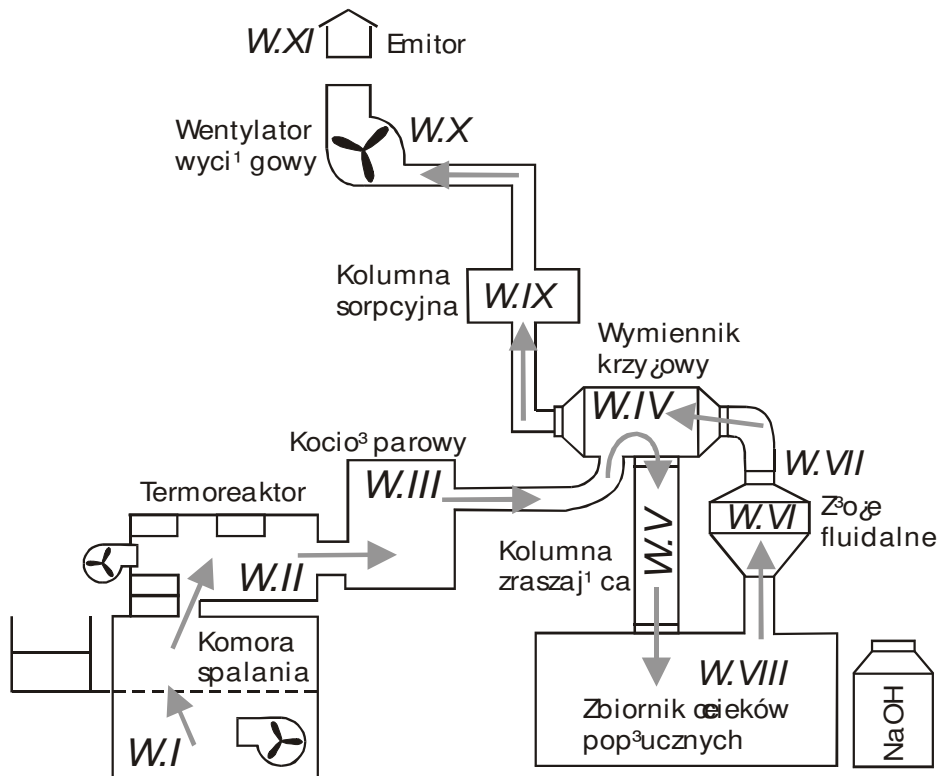
2. Opis techniczny i technologiczny pracy spalarni odpadów SP-100 Gdańskiego Przedsiębiorstwa Produkcyjno-Usługowego

Na terenie Szpitala Wojewódzkiego im. Mikołaja Kopernika w Koszalinie przy ul. Leśnej 29 zainstalowano pirolityczną spalarnię odpadów typu SP-100 (z załadunkiem półautomatycznym) – zaprojektowaną i wykonaną przez Gdańskie Przedsiębiorstwo Produkcyjno-Usługowe. Schemat operacyjny spalarni przedstawiono na rysunku 1.

Wydajność analizowanego urządzenia wynosi 100 kg spalanych odpadów w ciągu godziny (przy nominalnej gęstości usypowej odpadów – 200 kg/m³).

Spalarnia SP-100 zawiera w układzie technologicznym następujące urządzenia [1]:

- Układ automatycznego załadunku i odpopielania (rys. 2),
- Dwustopniowa komora spalania odpadów SP 100 A,
- Kocioł parowy KP 7 (rys. 3),
- Fluidalna stacja oczyszczania spalin FS- 300/3 (rys. 4),
- Filtr sorpcyjny z węglem aktywnym FWS 300/2 (rys. 5).



Rys. 1. Schemat operacyjny układu technologicznego Spalarni Odpadów typu SP-100
Fig. 1. Operational diagram of technological system of Waste Incineration Plant SP-100

Proces termicznego rozkładu odpadów odbywa się w dwustopniowej komorze z kontrolowanym przepływem powietrza.

W komorze I-go stopnia – rys. 1 (węzeł I) - następuje – cytując za opisem w projekcie – piroliza (zgazowanie) odpadów w temperaturze 700-900°C, to znaczy z kontrolowanym niedoborem powietrza, przy laminarnym przepływie spalin i przy niewielkim podciśnieniu. Komora ta wyposażona jest w system przestrzennego napowietrzania oraz palnik zapalający. Medium grzewczym jest

gaz ziemny GZ 35. W opinii Autorów projektu [1] kształt komory pirolitycznej jest tak skonstruowany, aby maksymalnie wyeliminować porywanie części stałych (pyłów) do dalszych stopni instalacji. Odnośna komora, co stwierdzono w czasie wizji lokalnej ma kształt prostopadłościanu z centralną rurą przekazującą spaliny do komory dopalania zwanej przez Autorów projektu termoreaktorem. Zatem nie bardzo wiadomo na czym polega specyfika konstrukcji tej komory taka, że w opinii Autorów eliminuje porywanie pyłów do dalszej części instalacji. Zatem spaliny z komory spalania, po wstępnym napowietrzaniu przechodzą do termoreaktora – rys. 1 (węzeł II), w którym są dopalane przy pomocy palnika w temperaturze 1000÷1200°C z regulowanym nadmiarem powietrza przy silnie turbulentnym przepływie i przy zachowaniu czasu retencji minimum 2 sekundy. Czterostopniowy, strefowy system napowietrzania termoreaktora, połączony z kontrolą długości płomienia, podciśnienia oraz strefowego rozkładu temperatury pozwala zapewnić równomierny rozkład temperatury w termoreaktorze, bez gwałtownych skoków temperatury w pierwszej strefie. Optymalizuje to – zdaniem Autorów projektu – warunki spalania z punktu widzenia likwidacji między innymi toksycznych węglowodorów.

Dopalane spaliny przechodzą do kotła parowego typu KP 7 – rys. 1 (węzeł III), gdzie następuje ich gwałtowne schłodzenie [2,3] – do temperatury około 300°C (co jest konieczne z uwagi na ograniczenia rekombinacji dioksyn), z jednoczesną produkcją pary wodnej o ciśnieniu roboczym 1,3 MPa.

Z kotła spaliny kierowane są do układu technologicznego – instalacji oczyszczania spalin.

W pierwszym etapie spaliny przechodzą przez wymiennik tzw. krzyżowy – rys. 1 (węzeł IV), gdzie następuje degradacja temperatury. Następnie spaliny o temperaturze około 160°C kierowane są do kolumny zraszającej – rys. 1 (węzeł V), gdzie napotykają na mgłę roztworu NaOH. Kolejnym etapem oczyszczania spalin jest trójfazowe złożo fluidalne, stanowiące VI węzeł technologiczny instalacji – rys. 1. Złożo fluidalne zbudowane jest z lekkich celuloidowych kuleczek o średnicy około 10 mm podobnych do piłeczek pingpongowych, o podobnej sprężystości w stosunku do odbicia z podłoża lecz mniejszych. Taka kuleczka celuloidowa, gdy jest nowa i niewypracowana ma kolor biały, natomiast zużyta czyli wypracowana ma kolor ciemnobrązowy przechodzący w szary, a nawet czarny.

Następnym procesem jest skraplanie schłodzonych spalin, co osiąga się przez zraszanie ich czystą wodą – rys. 1 (węzeł VII). Podczyszczone spaliny wychodzące ze stacji (niezależnym przewodem) ponownie przechodzą przez pojemnik tzw. wymiennik krzyżowy – rys. 1 (węzeł IV) celem ogrzania ich do temperatury około 120÷140°C i osuszenia przez ciepło oddawane przez gorące spaliny dochodzące z kotła parowego. W celu dodatkowego oczyszczenia spaliny przechodzą następnie do procesu sorpcji – rys. 1 (węzeł IX). Sorbentem wy-

pełniającym komory kolumn sorpcyjnych jest węgiel aktywny. Wymiary prostopadłościennej komory z wkładami tych kolumn sorpcyjnych są następujące: 3210x1580x2600 mm.

Producent spalarni stosuje węgiel aktywny o następujących parametrach:

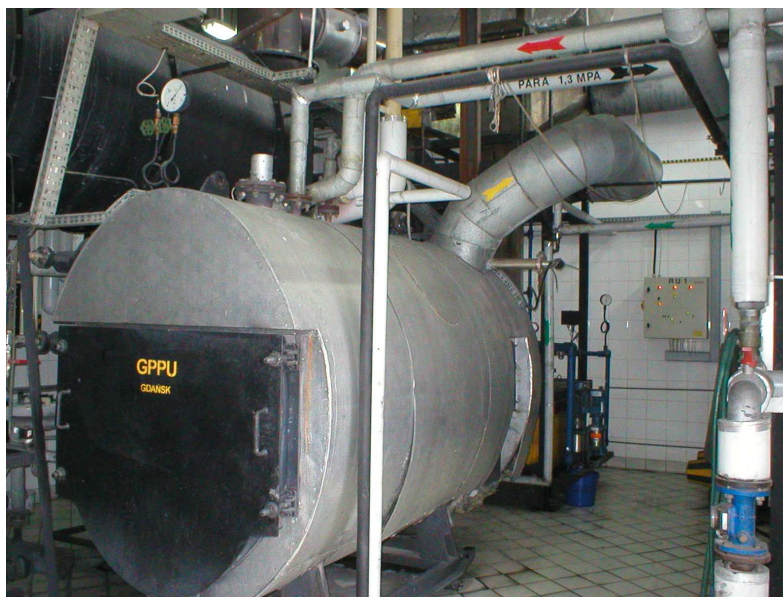
- liczba jodowa około 900 mg/g,
- zawartość wilgoci max 5%,
- gęstość nasypowa około 500 g/dm³,
- temperatura zapłonu > 400°C,
- średnica granulatu 3÷4,

Suche, dodatkowo oczyszczone spaliny w procesie sorpcji na węglu aktywnym przez wentylator wyciągowy – rys. 1 (węzeł X), kierowane są do emitora – rys. 1 (węzeł XI) – o wysokości $h = 20,0$ m i średnicy $d = 0,35$ m [1].



Rys. 2. Układ automatycznego załadunku odpadów szpitalnych

Fig. 2. System of automatic input of hospital waste



Rys. 3. Kocioł parowy
Fig 3. Steam boiler



Rys. 4. Fluidalna stacja
oczyszczania gazów
Fig. 4. Fluidal gas treatment plant

Rys. 5. Filtr sorpcyjny z węglem aktywnym

Fig. 5. Sorptional filter with active carbon



3. Analiza krytyczna układu technologicznego spalarni odpadów szpitalnych

Odnosząc się globalnie do wszelkich technologii termicznej utylizacji odpadów trzeba stwierdzić, że nie ma rozwiązań idealnych – nie tylko z technologicznego ale także, a może przede wszystkim z ekonomicznego punktu odniesienia.

W tym przypadku inwestorem wtórnym był Szpital Wojewódzki, a pierwotnym, który wyasygnował kwotę inwestycyjną 4.000.000 zł (instalacja 2.200.000 + budynki 1.800.000) był Urząd Marszałkowski Województwa Zachodniopomorskiego. Oczywiście kwota inwestycyjna w sposób zasadniczy determinowała jakościowe wyniki pracy spalarni, będące pochodną poniesionych kosztów.

Pierwszą uwagą krytyczną odnośnie wdrożonego projektu spalarni jest sposób termicznej likwidacji odpadów w węźle I czyli w komorze zwanej przez Autorów projektu – komorą pirolityczną, gdzie zachodzi proces pirolitycznego rozkładu odpadów – co w żadnym przypadku nie jest pirolizą – lecz co najwyżej quasi pirolizą i to bardziej zbliżoną do quasi spalania [5,6,7,8,13]. Otrzymany w wyniku takiego procesu gaz pirolityczny nie jest de facto w pełni gazem pirolitycznym o stosownej jakości determinującej własności użytkowe, lecz raczej są to po prostu niedopalone spaliny. Zachodzi więc pytanie – jaki sens

praktyczny ma taka quazi piroliza czy też niepełne spalanie? Przecież gdyby zastosować pełną pirolizę to spalanie potem gazu pirolitycznego daje absolutną pewność braku zanieczyszczeń atmosfery, co wiodły rozliczne badania [9,10,11,12] i cała reszta instalacji oczyszczania spalin jest niepotrzebna. Natomiast w takim przypadku – stosowania pełnej pirolizy – pozostałby otwarty – trudny do rozwiązania – problem wtórnej utylizacji stałych odpadów popirolitycznych tzw. koksiku [10,11].

Prawdopodobnie Autorom projektu chodziło o to, że łatwiej dopalić niepełnej jakości gaz pirolityczny niż dopalić spaliny po pełnym stechiometrycznym procesie spalania. Użyte tutaj słowo prawdopodobnie wynika z faktu, że producent odmawia podania wszelkich informacji dotyczących szczegółów pracy spalarni, w tym także np. informacji dotyczącej struktury chemicznej materiału stanowiącego wypełnienie złoża fluidalnego.

Oczywiście taki sposób dopalania niepełnego jakościowo gazu pirolitycznego przy konieczności zachowania doskonałej jakości spalin jest bardzo kosztowny – co musi rzutować na wskaźnik jednostkowych kosztów likwidacji odpadów w tej spalarni. Powstały w komorze spalania (rys. 1 węzeł I) wtórny odpad bardziej przypomina żużel niż koksik i najlepiej byłoby, gdyby w ramach tej technologii był on zagospodarowany na miejscu np. przez solidyfikację, aniżeli przekazywany firmie upoważnionej do odbioru tych odpadów. Należy tutaj zaznaczyć, że firma, o której mowa to firma EKOPAL Szczecin, która jest oddalona od Koszalina o około 200 km. Taki sposób pozbywania się odpadów wtórnych jest bardziej kosztowny niż gdyby solidyfikację tych odpadów przeprowadzono na miejscu, a to w konsekwencji także rzutuje na wartość kosztu jednostkowego przerobu odpadów.

Wydaje się, że zastosowanie metody Vortex [2,9] w komorze termoreaktora jest słuszne, gdyż turbulentny przepływ spalin przez komorę nie tylko powiększa efekt ich homogenizacji – co ułatwia dobre spalanie – ale także wydłuża czas pobytu spalin w termoreaktorze. Czas spalania jest tak ważnym czynnikiem pozostającym w interakcji z wartością temperatury, determinującym niszczenie związków organicznych w spalinach, w tym także polichlorowanych dibenzodioksyn oraz polichlorowanych dibenzofuranów [3].

Spaliny z komory termoreaktora przechodzą do węzła III (rys. 1) tzn. kotła parowego, w którym następuje degradacja temperatury i produkcja pary wodnej. Niestety para ta nie jest wykorzystywana i uchodzi do atmosfery. Są to w konsekwencji niepotrzebne straty finansowe, a wykorzystanie pary mogłoby obniżyć jednostkowy koszt pracy spalarni.

Przechodząc do analizy tej części technologii, która dotyczy instalacji bezpośredniego oczyszczania spalin w stosunku do pewnych standardów, a więc wdrożenia określonych procesów likwidujących główne i typowe zanieczyszczenia spalin należy zauważyć następujące braki:

1. Brak filtrów i elektrofiltrów dla przechwycenia (choćby wstępne) pyłów ze spalin.
2. Zastosowano tylko jeden stopień neutralizacji gazów występujących w spalinach (głównie HCl, HF, SO₂), stosując skrubier tylko z reagentem NaOH. W technologiach oczyszczania spalin powinno stosować się dwa stopnie neutralizacji gazów, przy czym na drugim stopniu najczęściej reagentem jest wodorotlenek wapnia Ca(OH)₂.
3. Brak jest lokalnej podczyszczalni ścieków pochodzących z V, VI i VII węzła (rys. 1), gdzie stosuje się wtrysk mgły wodnej z wodorotlenkiem sodu (węzeł V i VI) oraz płukanie czystą wodą (węzeł VII). Obecnie ścieki te odprowadzane są bezpośrednio do kanalizacji,
4. Brak węzła likwidującego tlenki azotu NO_x.
5. Brak węzła neutralizacji par rtęci.

Pomimo braku ww. węzłów technologicznych oczyszczania spalin, które znacznie zawyżają koszty inwestycyjne, a także koszty eksploatacyjne spalarni (amortyzacja, koszty odczynników itp.) – jednostkowy koszt pracy tej spalarni wynosi aż około 3890 zł/tonę utylizowanych odpadów (wg cen za rok 2001), przy czym odbiór odpadu wtórnego przez firmę EKOPAL to koszt około 1200 zł/tonę odpadów. Biorąc pod uwagę, że koszt jednostkowy spalania odpadów w dużych spalarniach pracujących w Europie Zachodniej w przeliczeniu na PLN jest dzisiaj w granicach 400÷500 zł/tonę, to ww. koszt jednostkowy likwidacji odpadów jest jednak bardzo duży – mimo uwzględnienia prawidłowości, iż im większa wydajność spalarni tym mniejszy koszt jednostkowy.

Zatem, jest to spalarnia bardzo droga eksploatacyjnie, a ewentualna opłacalność jej pracy może wynikać tylko z faktu, że spalanych odpadów własnych jest około 40%, a pozostałe 60% to odpady dostarczane z innych szpitali i przychodni za stosowną opłatą i to daje spalarni (szpitalowi) najprawdopodobniej lepszy ostateczny bilans ekonomiczny.

4. Stan dotychczasowych badań i ekspertyz dotyczących pracy spalarni Odpadów Szpitala Wojewódzkiego w Koszalinie

Badania w zakresie określenia wielkości emisji dwutlenku siarki, dwutlenku azotu, tlenku węgla, chlorowodoru oraz pyłów (w tym emisji węgla elementarnego, arsenu, kadmu i rtęci) wykonało Przedsiębiorstwo Wielobranżowe MADEX [14].

Wyniki badań podane przez zespół Roszkowskiego [14] – stężenie zanieczyszczeń pyłowych i gazowych zamieszczono w tabeli 1.

Skład spalanych odpadów przedstawia się następująco [1]:

- | | | |
|---------------------------------|---|----------------|
| a) zużyte materiały opatrunkowe | – | około 40% wag. |
| b) odpady papierowe | – | około 10% wag. |
| c) tworzywa sztuczne | – | około 45% wag. |
| d) pozostałe | – | około 5% wag. |

Tak podana morfologia niestety niewiele mówi o składzie chemicznym tych odpadów – (np. ile chloru było w opatrunkach, co to za tworzywa itp.).

Cytując za [14]: w gazach wylotowych nie wykryto obecności dwutlenku siarki (stężenie poniżej dolnej granicy wykrywalności metody, tj. poniżej 2,86 mg/m³), chlorowodoru (stężenie poniżej dolnej granicy wykrywalności metody, tj. poniżej 1,25 mg/m³), oraz arsenu (stężenie poniżej dolnej granicy wykrywalności metody, tj. poniżej 1 µg/m³).

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów zespół Roszkowskiego stwierdził [14], że cytując:

- brak jest przekroczenia dopuszczalnej emisji: dwutlenku siarki, dwutlenku azotu, tlenku węgla, chlorowodoru oraz arsenu, kadmu i rtęci w emitowanym pylu,
- są przekroczenia emisji dopuszczalnej pyłów o około 0,35 kg/godz,
- są przekroczenia emisji dopuszczalnej węgla elementarnego w emitowanym pylu o około 0,26 kg/godz.

Analiza przeprowadzonych badań spalin przez firmę EMPIRO Sp. z o. o. w Krakowie [4] wskazuje, że w gazach emitowanych do atmosfery wystąpiło niskie stężenie związków chemicznych oraz, że ich wartości są niższe od wartości dopuszczanych przez Unię Europejską, a także od dopuszczalnej emisji wydanej przez Wojewodę Zachodniopomorskiego. Stężenia PCDDs i PCDFs (polichlorowanych dibenzodioskyn oraz dibenzofuranów) [4] zanotowano na poziomie 0,089 ngTEQ/m³, gdy wartość dopuszczana przez UE (Dyrektywa 94/67/EC) wynosi poniżej 0,1 ngTEQ/m³. Stężenie SO₂ – cytując za [4] – było poniżej granicy wykrywalności przyrządów. Stężenie rtęci cytując za [4] wynosiło 0,00000046 kg/h, gdy wartość dopuszczalnej emisji wydanej przez Wojewodę wynosi 0,00014 kg/h. Poziom stężenia metali tj. Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn zanotowany przez firmę EMPIRO [4] był poniżej wartości dopuszczalnych przez Unię Europejską. Stężenie chlorowodoru HCl oraz fluorowodoru HF powołując się na badania zawarte w [4] wynosiło odpowiednio 4,9 mg/m³ i 0,3 mg/m³ w przeliczeniu na 11% O₂, gdy wartości dopuszczalne wynoszą 10 mg/m³ dla HCl i 1 mg/m³ dla HF. Stężenie pyłu całkowitego wynosiło – zgodnie z [4] – 8,1 mg/m³ w przeliczeniu na 11% O₂, a dopuszczalna wartość to 10 mg/m³.

Tabela 1. Wyniki pomiarów stężeń zanieczyszczeń pyłowych i gazowych ze spalarni odpadów w Koszalinie wg [14] 07.05.2002r.

Table 1. Results of measurements of dust and gas contaminants concentrations from waste incineration plant in Koszalin according to [14] May 5, 2002

Miejsce pomiaru	Jednostka	Kanał pionowy		
Ciśnienie atmosferyczne (Pb)	hPa	1014		
Temperatura otoczenia (To)	K	292		
Przekrój pomiarowy (A)	m ²	0,071		
Parametry gazu w przewodzie	Temperatura (T)	K	394	
	Stopień zawilżenia (X)	kg/kg	0,107	
	Skład chemiczny suchych spalin	CO ₂	%	3,4
		CO	%	0,0
		O ₂	%	15,0
N ₂		%	81,6	
Gęstość gazu suchego w warunkach umownych (ROsu)	kg/m ³	1,302		
Gęstość gazu wilgotnego w warunkach umownych (ROu)	kg/m ³	1,228		
Gęstość gazu wilgotnego w warunkach pomiarowych (RO)	kg/m ³	0,831		
Ciśnienie statyczne średnie (P)	hPa	-25		
Ciśnienie spiętrzenia średnie (dP)	Pa	117		
Prędkość średnia (w)	m/s	12,0		
Strumień objętości gazu wilgotnego w warunkach pomiarowych (V)	m ³ /h	3070		
Strumień objętości gazu wilgotnego w warunkach umownych (Vu)	m ³ /h	2080		
Strumień objętości gazu suchego w warunkach umownych (Vsu)	m ³ /h	1770		
Masa zatrzymanego pyłu - próba 1	g	0,394		
Masa zatrzymanego pyłu - próba 2	g	0,421		
Stężenie zapylenia - średnie (Ssu)	g/m ³	0,216		
Emisja pyłów	kg/h	0,38		
Stężenie dwutlenku siarki (Ssu)	mg/m ³	poniżej 2,86		
Emisja dwutlenku siarki	kg/h	-		
Stężenie tlenków azotu w przeliczeniu na dwutlenek azotu (Ssu)	mg/m ³	166		
Emisja dwutlenku azotu	kg/h	0,29		
Stężenie tlenku węgla (Ssu)	mg/m ³	76		
Emisja tlenku węgla	kg/h	0,13		
Stężenie węgla elementarnego (Ssu)	g/m ³	0,179		
Emisja węgla elementarnego	kg/h	0,32		
Stężenie chlorowodoru (Ssu)	mg/m ³	poniżej 1,25		
Emisja chlorowodoru	kg/h	-		
Stężenie arsenu As (Ssu)	mg/m ³	poniżej 0,0001		
Emisja arsenu (jako As)	kg/h	-		
Stężenie kadmu (jako Cd) (Ssu)	mg/m ³	0,056		
Emisja kadmu (jako Cd)	kg/h	0,0001		
Stężenie rtęci (jako Hg) (Ssu)	mg/m ³	0,048		
Emisja rtęci (jako Hg)	kg/h	0,00009		

W tabeli 2 przedstawiono wyniki pomiarów stężenia i emisji z emitora wykonane przez Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Szczecinie, Delegatura w Koszalinie z dnia 3 września 2002 [16].

Analizując wyniki badań podane w tabeli 2 [16] można zauważyć, że nie przekroczono dopuszczalnej emisji zanieczyszczeń.

Tabela 2. Wyniki pomiarów stężenia i emisji z emitora przyszpitalnej spalarni odpadów wg [17]

Table 2. Results of measurements of concentration and emission from emitter in the hospital waste incineration plant according to [17]

Parametry gazów	Jednostka	1 pomiar	2 pomiar	średnia	
Temperatura gazów:	K	391,14	395,14	393,14	
Gęstość gazu suchego:	kg/m ³	-	-	1,341	
Stopień zwilżenia gazu:	kg/kg	0,102	0,122	0,112	
Gęstość gazu wilgotnego:	kg/m ³	0,881	0,864	0,873	
Średnie ciśnienie spiętrzenia:	Pa	-	-	-	
Średnia prędkość przepływu gazu w kanale:	m/s	13,60	14,80	14,20	
Główny strumień objętości gazu w warunkach pomiaru:	m ³ /h	3014,7	3280,7	3147,7	
Gęstość gazu w warunkach umownych:	kg/m ³	1,263	1,250	1,256	
Główny strumień objętości gazu w war. umownych:	m ³ /h	2104,8	2267,4	2186,1	
Stężenie pyłu w głównym strumieniu gazu w war. pomiaru:	g/m ³	0,011	0,014	0,013	
Stężenie pyłu w głównym strumieniu gazu w war. umownych:	g/m ³	0,015	0,021	0,018	
Strumień masy pyłu:	kg/h	0,033	0,047	0,040	
Udział gazów					
tlen	%	-	-	11,00	
dwutlenek węgla	%	-	-	9,90	
tlenek węgla	%	-	-	0,00	
tlenek azotu	%	-	-	0,01	
dwutlenek azotu	%	-	-	0,00	
dwutlenek siarki	%	-	-	0,00	
azot	%	-	-	79,08	
Stężenie gazów					
tlenek węgla	mg/m ³	-	-	0,6	
dwutlenek azotu	mg/m ³	-	-	262,3	
dwutlenek siarki	mg/m ³	-	-	2,9	
formaldehyd	mg/m ³	-	-	0,0	
styren	mg/m ³	-	-	0,0	
aceton	mg/m ³	-	-	0,0	
Strumień masy					
pył	0,040	kg/h	-	0,011	g/s
tlenek węgla	0,001	kg/h	-	0,000	g/s
dwutlenek azotu	0,573	kg/h	-	0,159	g/s
dwutlenek siarki	0,006	kg/h	-	0,002	g/s
formaldehyd	-	kg/h	-	-	g/s
styren	-	kg/h	-	-	g/s
aceton	-	kg/h	-	-	g/s
Wskaźniki decyzji o dopuszczalnej emisji					
pył	0,086	kg/h	-	0,0240	g/s
tlenek węgla	0,144	kg/h	-	0,0400	g/s
dwutlenek azotu	0,576	kg/h	-	0,1600	g/s
dwutlenek siarki	0,144	kg/h	-	0,0400	g/s
formaldehyd	-	kg/h	-	-	g/s
styren	-	kg/h	-	-	g/s
aceton	-	kg/h	-	-	g/s

Brak charakterystyki odpadów użytych do termicznej utylizacji w tym przypadku [16] uniemożliwia w pełni wiarygodną ocenę przedstawionych w tabeli 2 (tak wysoce zadawalających) wyników, tym bardziej, że odnosząc się do analizy wcześniej badań przytoczonych za [14] pewne przekroczenia zostały jednak stwierdzone; dotyczy to emisji dopuszczalnej pyłów oraz emisji węgla elementarnego w emitowanym pyłe. Stąd analiza krytyczna przedstawiona w punkcie 3 okazała się słuszna i brak węzła odpylania jest tu błędem projektowym w tej technologii. Natomiast wdrożenie tu drugiego stopnia oczyszczania z zastosowaniem wodorotlenku wapnia nie jest konieczne, co wykazała analiza dotychczasowych badań i ekspertyz [14,16].

5. Badania własne

5.1. Badania nad ilością zanieczyszczeń wymywanych z wtórnego odpadu ze spalarni wraz z próbą ich zagospodarowania.

Zarówno w procesach kontrolowanego, jak i niekontrolowanego spalania powstają toksyczne pyły filtrowane ze strumienia spalin (dotyczy to spalania klasycznego, a więc w atmosferze tlenu) oraz popioły powstające w komorach spalania (co dotyczy zarówno spalania klasycznego w atmosferze tlenu jak i pirolizy).

Popioły te w większości przypadków są składowane na komunalnych wysypiskach odpadów. Wielokrotnie wysypiska te nie spełniają wymagań szczelności podłoża. Zatem materiały stałe pozostałe po spalaniu muszą być zabezpieczone i deponowane na specjalnie przygotowanych wysypiskach.

5.1.1. Metodyka badań

W pierwszym etapie w Katedrze Techniki Wodno-Mułowej i Utylizacji Odpadów Politechniki Koszalińskiej wykonano badania na określenie typowych, najważniejszych wskaźników zanieczyszczeń w eluacie wyptywającym z warstwy odpadów po spalaniu pobranych w dniu 06.12.2002 roku ze Spalarni Odpadów Szpitalnych w Koszalinie.

Na warstwę wtórnego odpadu, o wysokości 0,5 m, usypanych w kolumnie o średnicy 0,05 m, podawano wodę destylowaną, jako natrysk (mającą stanowić w pewnym przybliżeniu substytut deszczu) w ilości odpowiadającej wysokości 760 mm słupa wody (to jest rocznemu opadowi deszczu na terenie regionu koszalińskiego).

Wyniki badań przedstawiono w tabeli 3. Analiza wyników badań przedstawionych w tabeli 3, wykonanych w Katedrze Techniki Wodno-Mułowej i Utylizacji Odpadów, wskazuje na to, że wszystkie przebadane wskaźniki zanieczyszczeń w eluacie są znacznie wyższe od warunków, jakim powinny odpowiadać ścieki wprowadzane do wód lub do ziemi [15].

Tabela 3. Wyniki badań eluatu odpadów wtórnych ze Spalarni Odpadów w Koszalinie
Table 3. Results of eluate tests from secondary waste from Waste Incineration Plant in Koszalin

Lp.	Parametr - oznaczenie	Jednostka	Próba 1	Próba 2	Średnia	Wartość normatywna
1.	Odczyn, pH	-	12,79	12,59	12,69	6,5÷9,0
2.	Zawiesina ogólna	mg/l	440	439	439,5	50
3.	Substancje rozpuszczone	mg/l	22512	28279	25615	2000
4.	Sucha pozostałość	mg/l	22952	28718	25835	2050
5.	Ekstrakt eterowy	mg/l	185	180	182,50	50
6.	ChZT	mg O ₂ /l	1527	1516	1521,5	150
7.	BZT ₅	mg O ₂ /l	0	0	0	30
8.	Chrom Cr ⁺⁶	mg Cr ⁶⁺ /l	10	10	10	0,2
9.	Cynk Zn	mg Zn/l	9,75	10,75	10,25	2,0
10	Kadm Cd	mg Cd/l	0,000125	0,000125	0,000125	0,1

W etapie drugim prowadzono badania pod kątem określenia przydatności wtórnych odpadów jako uzupełnienia wsadu mieszanki betonowej do produkcji prefabrykatów budowlanych, zwanych potocznie polbrukiem. Wiadomo, iż na jakość kostek polbrukowych wpływ mają głównie proporcje składników: cementu, kruszywa oraz dosypywanego do mieszanki odpadu wtórnego.

Do wyrobu mieszanki betonowej użyto cementu portlandzkiego CP 45N z cementowni „Strzelce Opolskie”, natomiast kruszywo pochodziło z kopalni Kruszyw Podwilcze o charakterystyce składu ziarnowego podanego w tabeli 4.

Klasa ziarnowa	Suma wychodu klas ziarnowych %	Norma %
0÷0,125	1	1÷5
0,125÷0,25	3	2÷10
0,25÷0,5	9	8÷20
0,5÷1,0	32	18÷35
1,0÷2,0	46	25÷50
2,0÷4,0	57	30÷60
4,0÷8,0	75	50÷80
8,0÷16,0	100	100

Tabela 4. Charakterystyka

granulometryczna kruszywa

Table 4. Granulometric characteristics of gravel

Mieszanka betonowa do badań była preparowana według następującej receptury:

- cement: 0,45 Mg = 0,15 m³,
- piasek: 0,76 Mg = 0,45 m³,
- żwir: 1,06 Mg = 0,62 m³,
- woda: 0,3 Mg = 0,3 m³.

Badania prowadzono w ten sposób, że zmienną była ilość odpadów wtórnych i kruszywa, natomiast stała była ilość cementu i wody. Polegało one na tym, że kruszywo było zastępowane pewną ilością odpadów wtórnych po spalaniu. Wykonano trzy próby w których udział procentowy odpadów był następujący: 0%, 5%, 15% masy kruszywa z receptury wyjściowej.

Tabela 5. Udział procentowy komponentów

Table 5. Percentage share of components

Wagowy udział odpadów wtórnych zamiast kruszywa	0%	5%	15%
Cement	14,64%	14,64%	14,64%
Kruszywo	78,57%	74,64%	66,78%
Woda	6,79%	6,79%	6,79%
Odpad	0,00%	3,93%	11,79%
Razem	100,00%	100,00%	100,00%

Sposób przygotowania mieszanki betonowej

Składniki receptury odważane były na wadze z dokładnością do 1 dekagrama i przenoszone na stanowisko mieszania, na którym znajdował się duży pojemnik uprzednio opłukany wodą, tak by nie zawierał zbędnych zanieczyszczeń. Do tak przygotowanego pojemnika wsypywano cement i pozostałość ze spalania odpadów. Po wsypaniu tych komponentów następowało ręczne mieszanie przy pomocy szpachelki. Następnie dosypywane było kruszywo, a gdy mieszanka syпка stawała się jednolita dolewano odmierzoną ilość wody i mieszano w celu uzyskania jednolitej konsystencji. Do przygotowanych wcześniej form wlewano mieszankę betonową, a następnie zagęszczano na stole wibracyjnym. Po upływie doby następowało rozformowywanie kostek polbrukiu i przechowywanie zgodnie z wymaganiami normy PN-88/B-06250.

Otrzymane kostki polbrukiu poddano próbie wytrzymałościowej na ściskanie na prasie hydraulicznej EDZ 40. Badania przeprowadzono w Międzykatedrałnym Laboratorium Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej.

Wszystkie kostki użyte do badań były jednakowe i posiadały wymiary 10x10x10 cm i poddane próbie wytrzymałości po 7 dniach od wykonania formy. Otrzymane wyniki zostały następnie przeliczone za pomocą współczynników przeliczeniowych na wytrzymałości polbrukiu po 28 dniach, co jest zgodne z normą PN-88/B-06250.

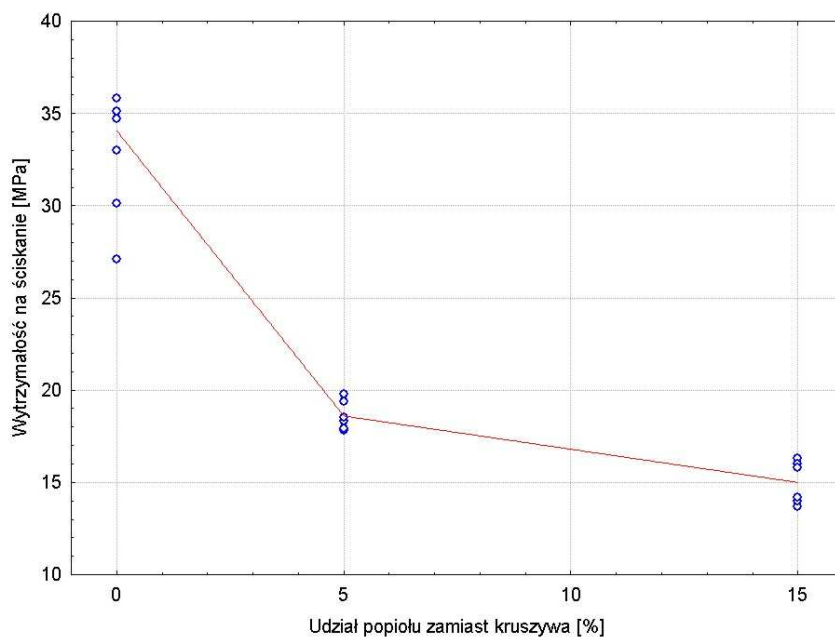
Normy dla kostek brukowych, chodnikowych wymagają wytrzymałości nie mniejszej niż 20 MPa (co najmniej takiej oczekuje się w badaniach), natomiast dla kostki drogowej, nie mniejszej niż 50 MPa.

W tabeli 6 oraz na wykresie 1 zostały przedstawione wyniki na ściskanie kostek betonowych typu polbruk.

Tabela 6. Wyniki badań wpływu odpadów wtórnych ze spalania odpadów szpitalnych na wytrzymałość kostek polbruku

Table 6. The results of tests of secondary wastes from hospital waste incineration influence on strength of polbruk cubes

Nr próby	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]		
	Udział pozostałości popirolitycznej zamiast kruszywa		
	0%	5%	15%
1	34,70	17,80	16,30
2	35,10	17,90	16,00
3	35,80	18,30	15,80
4	33,00	18,50	13,70
5	30,10	19,80	14,00
6	27,10	19,40	14,20
σ_{sr} [MPa]	32,63	18,62	15,00



Rys. 6. Wykres wpływu odpadów wtórnych ze spalania odpadów szpitalnych na wytrzymałość na ściskanie kostek polbruku

Fig. 6. The plot of secondary wastes from hospital waste incineration influence on compression strength of polbruk cubes

Analizując wyniki można zauważyć, że zakładany warunek wartości wytrzymałości danej próby na ściskanie – 20 MPa przy optymalnym (największym) udziale popiołu do cementu jest zachowana przy udziale pozostałości po spalaniu zamiast kruszywa w ilości 4% (tabela 6). Na podstawie tabeli 6 i rysunku 6 można stwierdzić, że wytrzymałość na ściskanie spada dosyć gwałtownie dla prób z coraz większym udziałem odpadu.

Badania trzeciego etapu były prowadzone pod kątem wpływu na środowisko naturalne utworzonych betonowych kostek polbruku, w których zastępowano kruszywo pozostałościami po spalaniu odpadów medycznych. Badaniom wyciągów wodnych poddawane były jednak tylko te kostki betonowe, w których procentowy udział pozostałości zamiast kruszywa był maksymalny i zachowana była normatywna wytrzymałość na ściskanie chodnikowych kostek polbruku – 20 MPa. Kostki betonowe umieszczane były oddzielnie w zlewkach i zalewane wodą destylowaną w ilości około 7 dm³, tak aby górna powierzchnia sześciennego bloczka cementowego była całkowicie zanurzona. Dno zlewki było tak skonstruowane, że dolna powierzchnia betonowego bloczka miała ciągły styk z wodą destylowaną. Cały cykl moczenia trwał 7 dni i bezpośrednio po nim wykonano badania dotyczące określenia podstawowych wskaźników zanieczyszczeń w wodzie po moczeniu.

W tabeli 7 zostały przedstawione wyniki badań podstawowych wskaźników zanieczyszczeń wypłukanych z kostek betonowych typu polbruk.

Tabela 7. Wyniki badań podstawowych wskaźników zanieczyszczeń wypłukiwanych z kostek betonowych polbruk moczonych w wodzie destylowanej o pH = 6,0 (przy optymalnym 4%-owym udziale wtórnego odpadu po spalaniu odpadów szpitalnych zamiast kruszywa)

Table 7. Values of basic pollution indicators in the eluate from polbruk cubes soaked in the distilled water with pH = 6.0 (cubes with optimal, 4% of secondary waste from incineration of hospital waste instead of gravel)

Wskaźnik	Jednostka	Próba			Średnia	Wartość normatywna
		1	2	3		
Odczyn, pH	-	12,07	11,96	12,02	12,02	6,5÷9,0
Zawiesina ogólna	mg/l	92	150	16	86,0	50
Substancje rozpuszczone	mg/l	455	483	506	481,3	2000
Sucha pozostałość	mg/l	547	633	522	567,3	2050
Ekstrakt eterowy	mg/l	983	1103	934	1006,7	50
ChZT	mg O ₂ /l	22	25	24	23,7	150
BZT ₅	mg O ₂ /l	0	0	0	0,0	30
Chrom Cr ⁺⁶	mg Cr ⁺⁶ /l	0,125	0,125	0,125	0,125	0,2
Cynk Zn	mg Zn/l	8	4,5	6	6,2	2,0
Kadm Cd	mg Cd/l	0	0	0	0,0	0,1

Analizując wyniki badań podstawowych wskaźników zanieczyszczeń wyplukanych z kostek polbruku można stwierdzić, iż nie są one satysfakcjonujące, gdyż nie wszystkie przebadane wskaźniki zanieczyszczeń spełniają wymagania rozporządzenia Ministra Środowiska w sprawie warunków, jakim powinny odpowiadać ścieki wprowadzane do wód lub do ziemi [15].

Wskaźnik odczynu pH przekracza wartość normatywną, która wynosi $6,5 \div 9,0$, a średni wynik przedstawiony w tabeli 7 ma wartość 12,02. Spowodowane jest to dużą zawartością pierwiastków alkalicznych (przede wszystkim wapnia) w samym cemencie, tak więc na ten wskaźnik nie mamy żadnego wpływu. Wskaźnik zawiesiny ogólnej odnotowano w granicach 86,0 mg/l, gdy norma dopuszcza wartość 50 mg/l. Lepsze wykończenie powierzchni kostki (jedna ze ścian kostki nie posiada gładkiej powierzchni jak pięć pozostałych, które mają styczność ze ścianami formy) powinna zapobiec powstawaniu zawiesin. Również stwierdzono w toku badań obecność niepożądanych substancji tłuszczowych ekstrahujących się eterem naftowym w ilości 1006,7 mg/l, gdy wartość dopuszczalna wynosi 50 mg/l. Wysoki ekstrakt spowodowany jest przez samą procedurę wykonywania kostek. Formy, w których następuje proces ich przygotowywania każdorazowo, przed zalaniem mieszkanką betonową smarowane są specjalnym olejem zapobiegającym przywieraniu betonu do ścianek formy. Tą niedogodność można wyeliminować zmieniając metodykę produkcji kostek. Widać również, przekroczenie stężenia cynku, który wymywany jest z odpadów znajdujących się w mieszance betonowej. Zmniejszenie wymywalności cynku można jedynie osiągnąć poprzez zmniejszenie ilości dodawanych popiołów.

Tak wyprodukowane kostki polbruku mogą więc być jedną z form utylizacji uciążliwych dla środowiska odpadów pod warunkiem wprowadzenia pewnych usprawnień w samym procesie przygotowania kostek. Może to być bezpieczna forma radzenia sobie z odpadami po spalaniu odpadów szpitalnych bez ingerencji w środowisko.

5.2. Gospodarka wodno-ściekowa na terenie Spalarni Odpadów Medycznych w Koszalinie

Podczas wizji lokalnej spalarni Kierownik obiektu Spalarni Odpadów Szpitalnych przekazał informacje, że ścieki z instalacji podczyszczania spalin odprowadzane są najpierw do osadników, a następnie do kanalizacji. Nie było jednak możliwości pobrania do analizy tego ścieku, który ostatecznie jest odprowadzany do kanalizacji, ponieważ osadniki, w których rzekomo następuje podczyszczanie ścieków, znajdują się pod podłogą. Nie ma możliwości wglądu do tych osadników, ani dostępu do żadnej dokumentacji.

Ścieki pobrano ze zbiornika ścieków popłucznych – rys. 1 (węzeł VIII) i wykonano badania podstawowych wskaźników zanieczyszczeń. W tabeli 8 przedstawiono wyniki badań ścieków pochodzących z instalacji podczyszczania spalin.

Tabela 8. Wyniki badań ścieków ze stacji podczyszczania spalin w Spalarni Odpadów w Koszalinie

Table 8. Test results of wastewater from gas treatment installation in the Waste Incineration Plant in Koszalin

Parametr – oznaczenie	Jednostka	Próba 1	Próba 2	Średnia	Wartość normatywna
Odczyn, pH	-	12,25	12,30	12,27	6,5÷9,5
Zawiesina og.	mg/l	311	256	283,50	–*
Substancje rozpuszczone	mg/l	11457	15278	13367,50	–
Sucha pozostałość	mg/l	11768	15534	13651	–
Ekstrakt eterowy	mg/l	52	61	56,50	100
ChZT	mg O ₂ /l	756	794	775,00	–*
BZT ₅	mg O ₂ /l	10	8	9,00	–*
Chrom Cr ⁺⁶	mg Cr ⁺⁶ /l	0	0	0,00	0,2
Cynk Zn	mg Zn/l	10	9,7	9,85	5,0
Kadm Cd	mg Cd/l	0,0005	0,0005	0,0005	0,4

- Wartości wskaźników należy ustalać na podstawie dopuszczalnego obciążenia oczyszczalni ładunkiem tych zanieczyszczeń

Analiza wyników przedstawionych w tabeli 8 wskazuje, że większość z przebadanych wskaźników zanieczyszczeń przekracza wartości dopuszczalne Rozporządzenia Ministra Środowiska w sprawie warunków, jakim powinny odpowiadać ścieki wprowadzane do wód lub do ziemi [16]. Również odprowadzanie tych ścieków bez wstępnego podczyszczania do kanalizacji nie jest możliwe ze względu na wysokie wartości wskaźników zanieczyszczeń.

Przykładowo wskaźnik odczynu przekracza wartość normatywną [16], która wynosi 6,5÷9,5 pH, a średni wynik przedstawiony w tabeli 8 ma wartość 12,72. Wskaźnik zawiesiny ogólnej odnotowano w granicach 283,50 mg/l. Również stwierdzono w toku badań niepożądaną obecność cynku, która przekracza wartość dopuszczalną [16], która wynosi 5,0 mg Zn/l. Również odnotowano wysoki wskaźnik chemicznego zapotrzebowania na tlen – w ilości 775 mg O₂/l.

Analiza badań podpowiada, że należałoby na terenie Spalarni wybudować układ technologiczny umożliwiający podczyszczanie ścieków popłucznych.

5.3. Oznaczanie zanieczyszczeń w spalinach przy użyciu analizatora typu GA-21 firmy ELJACK-ELECTRONICS

Pomiary stężeń analizowanych stężeń gazów wykonano mikroprocesorowym analizatorem spalin typu GA-21 plus, który przedstawiono na rys. 7.



Rys. 7. Przenośny analizator gazów spalania GA-21 plus

Fig. 7. Mobile incineration gas analyser GA-21 plus

Urządzenie wyposażone jest w sensory elektrochemiczne (O_2 , CO , NO , SO_2) oraz sensory pracujące w podczerwieni (CO_2 , C_xH_y , NO_x).

Oprócz pomiaru gazów spalania, mierzona jest temperatura otoczenia i temperatura spalin. W oparciu o pomierzone koncentracje gazów i temperatur, jak również znajomość parametrów paliw, obliczane są parametry spalania takie jak: strata kominowa, sprawność spalania, współczynnik nadmiaru powietrza, strata przez niedopalenie.

Urządzenie zapewnia również możliwość pomiaru ciśnienia różnicowego oraz możliwość ustalenia liczby sadzy w spalinach w oparciu o metodę Bacharacha.

Analizator jest wyposażony w akumulator, co umożliwia pracę bez konieczności podłączenia do sieci. Dzięki wyposażeniu w ekran LCD i klawiaturę zapewniona jest łatwa komunikacja między użytkownikiem i urządzeniem. Natychmiastową dokumentację wyników pomiarów umożliwia wbudowana drukarka. GA-21 plus może być podłączony do komputera w celu odczytania zapamiętanych wyników, względnie do pracy „on line”.

5.3.1 Metodyka badań

Próbki gazów pobierano z kanału spalin przy pomocy sondy. Sondę umieszczono w wentylatorze wyciągowym (rys. 8), przez który podczyszczone spaliny kierowane są do emitora. Pomiary wykonywano w ciągu 2 godzin, przy następujących parametrach pomiarowych:

- paliwo – gaz ziemny,
- czas uśredniania – 2 minuty,
- koncentracja tlenu odniesienia – 11% O₂.



Rys. 8. Punkt pomiarowy stężeń zanieczyszczeń – wentylator wyciągowy
Fig. 8. Measurements point of pollutants concentrations – outtake fan

Wyniki pomiarowe zapamiętywano w pamięci EEPROM w formie banków, która umożliwiła późniejszą ich obróbkę przy użyciu programu FGA.

Wykonano pomiary takich gazów jak:

- tlenek węgla – CO,
- tlenek azotu – NO,
- dwutlenek siarki – SO₂,
- dwutlenek azotu – NO₂,
- węglowodory – C_xH_y,
- tlenki azotu – NO_x.

Chwilowe odczyty wartości pomiarowych zanieczyszczeń chemicznych strumienia spalin zebrano w tabelach 9 i 10.

Tabela 9. Chwilowe stężenie zanieczyszczeń emitowanych przez Spalarnie Odpadów w Koszalinie. Pomiary wykonane w dniu 30 stycznia 2003

Table 9. Instantaneous concentrations of pollutants emitted by Waste Incineration Plant in Koszalin. Measurements conducted on January 30, 2003

Lp.	Czas [hh:mm:ss]	CO mg/m ³ na 11% O ₂	NO mg/m ³ na 11% O ₂	SO ₂ mg/m ³ na 11% O ₂	NO ₂ mg/m ³ na 11% O ₂	C _x H _y mg/m ³ na 11% O ₂	NO _x mg/m ³ na 11% O ₂
1	11:25:14	5,84	115,77	0,00	2,43	0,00	179,84
2	11:27:14	4,58	94,50	0,00	0,00	0,00	144,81
3	11:29:14	5,37	83,60	0,00	0,00	0,00	128,11
4	11:31:14	1,68	80,45	0,00	0,00	0,00	123,28
5	11:33:14	4,27	67,21	0,00	0,00	0,00	103,00
6	11:35:14	1,86	103,01	0,00	0,00	0,00	157,85
7	11:37:14	0,00	163,35	0,00	2,72	0,00	253,04
8	11:39:14	0,00	156,61	0,00	2,55	0,00	242,55
9	11:41:14	0,00	112,15	0,00	0,00	0,00	171,86
10	11:43:14	0,00	91,64	0,00	0,00	0,00	140,43
11	11:45:14	0,00	81,34	0,00	0,00	0,00	124,65
12	11:47:14	0,00	91,12	0,00	0,00	0,00	139,64
13	11:49:14	0,00	108,97	0,00	0,00	0,00	166,98
14	11:51:14	0,00	114,94	0,00	0,00	0,00	176,13
15	11:53:14	0,00	158,76	0,00	2,64	0,00	245,93
16	11:55:14	0,00	123,17	0,00	0,00	0,00	188,75
17	11:57:14	0,00	108,25	0,00	0,00	0,00	165,88
18	11:59:14	2,00	89,07	0,00	0,00	0,00	136,49
19	12:01:14	0,00	78,76	0,00	0,00	0,00	120,69
20	12:03:14	0,00	113,60	0,00	0,00	0,00	174,08
21	12:05:14	0,00	104,77	0,00	0,00	0,00	160,54
22	12:07:14	0,00	123,44	0,00	0,00	0,00	189,17
23	12:09:14	87,99	144,19	0,00	2,48	0,00	223,45
24	12:11:14	4,71	175,50	0,00	2,61	0,00	271,55
25	12:13:14	4,57	112,46	0,00	0,00	0,00	172,34
26	12:15:14	5,80	75,65	0,00	0,00	0,00	115,93
27	12:17:14	2,17	63,78	0,00	0,00	0,00	97,74
28	12:19:14	0,00	68,97	0,00	0,00	0,00	105,68
29	12:21:14	0,00	67,56	0,00	0,00	0,00	103,53
30	12:23:14	0,00	87,55	0,00	0,00	0,00	134,16
31	12:25:14	0,00	91,61	0,00	0,00	0,00	140,38
32	12:27:14	35,87	154,46	0,00	2,13	0,00	238,83
33	12:29:14	3,91	155,64	3,09	2,17	0,00	240,67
34	12:31:14	8,18	140,96	8,33	1,95	0,00	217,96
35	12:33:14	2,59	135,26	12,33	2,16	0,00	209,43
36	12:35:14	1,44	122,27	10,28	0,00	0,00	187,36
37	12:37:14	1,69	89,84	8,02	0,00	0,00	137,67
38	12:39:14	3,91	74,36	9,29	0,00	0,01	113,95
39	12:41:14	2,13	73,91	5,05	0,00	0,01	113,26
40	12:43:14	2,14	90,70	5,09	0,00	0,01	138,99
41	12:45:14	36,05	207,25	3,57	2,50	0,02	320,09
42	12:47:14	1,64	204,46	7,78	2,72	0,03	316,04
43	12:49:14	0,00	163,50	10,12	2,36	0,04	252,92
44	12:51:14	0,00	133,15	10,79	2,52	0,05	206,56
45	12:53:14	3,21	109,70	7,62	0,00	0,06	168,10

Tabela 9. cd.

Table 9. cont.

46	12:55:14	1,75	95,29	8,34	0,00	0,08	146,02
47	12:57:14	11,75	87,53	7,98	0,00	0,09	134,13
48	12:59:14	4,96	79,06	7,86	0,00	0,13	121,15
49	13:01:14	34,63	137,41	7,16	2,51	0,16	213,08
50	13:03:14	0,00	220,67	6,99	2,45	0,16	340,61
51	13:05:14	0,00	203,90	5,95	2,08	0,15	314,55
52	13:07:14	0,00	181,22	9,51	2,22	0,19	279,93
53	13:09:14	0,00	133,24	10,28	0,00	0,23	204,18
54	13:11:14	0,00	102,90	7,38	0,00	0,27	157,69
55	13:13:14	0,00	95,08	4,00	0,00	0,35	145,70
56	13:15:14	0,00	91,85	4,46	0,00	0,42	140,75
Wartości średnie		5,03	116,20	3,27	0,76	0,05	178,83
Wartości dopuszczalne w Unii Europejskiej [mg/m ³]		50	200	50	200	50	300

Tabela 10. Chwilowe stężenie zanieczyszczeń emitowanych przez Spalarnie Odpadów w Koszalinie. Pomiar wykonany w dniu 21 lutego 2003

Table 10. Instantaneous concentrations of pollutants emitted by Waste Incineration Plant in Koszalin. Measurements conducted on February 21, 2003

Lp.	Czas [hh:mm:ss]	CO mg/m ³ na 11% O ₂	NO mg/m ³ na 11% O ₂	SO ₂ mg/m ³ na 11% O ₂	NO ₂ mg/m ³ na 11% O ₂	C _x H _y mg/m ³ na 11% O ₂	NO _x mg/m ³ na 11% O ₂
1	11:19:54	40,24	118,67	27,32	3,19	0,01	185,05
2	11:21:54	0,00	109,96	18,50	0,00	0,01	168,50
3	11:23:54	0,00	118,85	16,00	0,00	0,01	182,12
4	11:25:54	1,36	106,32	35,53	0,00	0,02	162,93
5	11:27:54	2,75	83,80	45,82	0,00	0,02	128,41
6	11:29:54	2,75	70,17	58,78	0,00	0,02	107,53
7	11:31:54	6,12	69,80	25,44	0,00	0,03	106,97
8	11:33:54	167,83	91,16	19,12	0,00	0,04	139,70
9	11:35:54	531,49	85,11	17,18	0,00	0,08	130,42
10	11:37:54	39,64	105,87	19,62	0,00	0,06	162,24
11	11:39:54	10,86	94,41	8,60	0,00	0,06	144,67
12	11:41:54	5,27	78,25	8,35	0,00	0,07	119,91
13	11:43:54	3,73	72,93	8,86	0,00	0,07	111,76
14	11:45:54	3,56	83,24	8,47	0,00	0,07	127,56
15	11:47:54	1,84	84,08	8,76	0,00	0,07	128,84
16	11:49:54	0,00	79,48	13,72	0,00	0,07	121,80
17	11:51:54	0,00	74,58	19,19	0,00	0,08	114,29
18	11:53:54	0,00	69,77	15,26	0,00	0,08	106,92
19	11:55:54	1,62	86,32	19,26	0,00	0,06	132,28
20	11:57:54	1,68	111,23	19,94	0,00	0,06	170,45
21	11:59:54	0,00	114,73	11,95	0,00	0,05	175,81
22	12:01:54	1,50	112,60	10,71	0,00	0,06	172,55
23	12:03:54	4,99	94,06	11,87	0,00	0,06	144,14

Tabela 10. cd.
Table 10. cont.

24	12:05:54	5,53	88,08	13,13	0,00	0,07	134,97
25	12:07:54	1,97	85,66	14,05	0,00	0,07	131,26
26	12:09:54	2,03	86,11	14,49	0,00	0,08	131,95
27	12:11:54	0,00	89,94	18,73	0,00	0,07	137,82
28	12:13:54	0,00	81,70	18,33	0,00	0,07	125,20
29	12:15:54	0,00	74,71	14,01	0,00	0,07	114,49
30	12:17:54	0,00	67,45	9,83	0,00	0,08	103,36
31	12:19:54	4,83	85,65	7,65	2,68	0,05	133,93
32	12:21:54	1,79	99,30	12,77	0,00	0,06	152,16
33	12:23:54	0,00	109,96	8,15	2,86	0,05	171,36
34	12:25:54	0,00	102,19	7,10	0,00	0,05	156,60
35	12:27:54	1,61	90,90	7,65	0,00	0,06	139,29
36	12:29:54	1,60	90,20	7,59	0,00	0,06	138,22
37	12:31:54	0,00	89,96	8,20	0,00	0,06	137,85
38	12:33:54	0,00	93,81	8,73	0,00	0,08	143,75
39	12:35:54	0,00	96,23	8,77	0,00	0,08	147,46
40	12:37:54	0,00	97,80	8,73	0,00	0,07	149,87
41	12:39:54	0,00	95,84	8,22	0,00	0,08	146,87
42	12:41:54	0,00	89,45	8,32	0,00	0,08	137,07
43	12:43:54	1,54	80,37	7,32	0,00	0,07	123,16
44	12:45:54	0,00	82,26	11,48	0,00	0,09	126,06
45	12:47:54	0,00	79,71	21,26	0,00	0,11	122,15
46	12:49:54	0,00	73,89	18,47	0,00	0,15	113,24
47	12:51:54	0,00	72,22	15,29	0,00	0,17	110,67
48	12:53:54	0,00	66,55	8,82	0,00	0,16	101,98
49	12:55:54	0,00	68,05	10,63	0,00	0,20	104,27
50	12:57:54	0,00	68,36	9,97	0,00	0,21	104,75
51	12:59:54	3,21	118,56	11,44	2,67	0,17	184,35
52	13:01:54	0,00	132,91	14,91	2,61	0,17	206,28
53	13:03:54	1,34	117,56	28,57	2,22	0,14	182,37
54	13:05:54	1,43	100,84	33,93	0,00	0,16	154,52
55	13:07:54	1,48	89,76	28,04	0,00	0,17	137,55
56	13:09:54	1,59	84,88	26,52	0,00	0,18	130,08
Wartości średnie		15,07	90,33	16,20	0,28	0,08	138,71
Wartości dopuszczalne w Unii Europejskiej [mg/m ³]		50	200	50	200	50	300

W wyniku przeprowadzonych pomiarów i analiz spalin z procesu spalania odpadów medycznych przedstawionych w tabelach 9 i 10 wykazano, że w gazach emitowanych do atmosfery wystąpiło stężenie niektórych oznaczonych szkodliwych związków chemicznych, w większości pomiarów poniżej wartości dopuszczalnych określonych w Dyrektywie Unii Europejskiej 89/369/EEC z późniejszymi zmianami. Wartości te dla wykonanych oznaczeń wynoszą odpowiednio:

➤ tlenku węgla CO do 50 mg/m³,

- dwutlenku siarki SO_2 do 300 mg/m^3 ,
- dwutlenku azotu NO_2 200 mg/m^3 ,
- suma tlenków azotu NO_x 300 mg/m^3 ,
- suma węglowodorów C_xH_y do 50 mg/m^3 ,

przy czym normy te mogą być i najczęściej są obostrzone przez poszczególne państwa europejskie i przykładowo: w Austrii dopuszcza się tylko $50 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ (norma LRG-K/LRV-K 1988/89), a w Holandii tylko $40 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ (norma RV 89).

Równocześnie dopuszczalne stężenie dwutlenku azotu w spalinach w Austrii (norma LRG-K/LRV-K 1988/89) określono na $100 \text{ mg NO}_2/\text{m}^3$, w Szwajcarii (norma LRV 1992) $80 \text{ mg NO}_2/\text{m}^3$ oraz w Holandii (norma RV 89) $70 \text{ mg NO}_2/\text{m}^3$.

Odnośnie sumy węglowodorów można zauważyć, że o wiele częściej w normach państw europejskich podaje się inny wskaźnik, a mianowicie całkowity węgiel organiczny TOC, który określony jest jako dopuszczalny do wartości 10 mg/m^3 .

W Polsce wg Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 6 sierpnia 2002 dopuszczalne stężenia dwutlenku siarki wynosi $100 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ a pozostałe wartości odpowiadają wyżej wymienionemu wykazowi dla EEC.

Zatem stężenie zanieczyszczeń emitowanych przez Spalarnię Odpadów Szpitala Wojewódzkiego w Koszalinie w odniesieniu do niektórych wytycznych wynikających z norm poszczególnych państw Unii Europejskiej zbliżają się do granicy dopuszczalnej tymi normami a czasem nawet przekraczają je (np. tlenek węgla CO, czy też suma tlenków azotu NO_x). W związku z powyższym nie można wyciągnąć jednoznacznie pozytywnych wniosków odnośnie składu stężenia zanieczyszczeń emitowanych przez tą Spalarnię do atmosfery i o pracy zastosowanej tam technologii podczyszczania spalin przed ich emisją do atmosfery.

6. Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzona analiza pracy Spalarni Odpadów Medycznych, której charakterystyka technologiczna została przedstawiona w niniejszej publikacji – w oparciu o wizję lokalną, analizę studialną przeprowadzonych badań [4,14,16] oraz badania własne przeprowadzone w Katedrze Techniki Wodno-Mułowej i Utylizacji Odpadów – pozwala na wysunięcie ogólnych wniosków, które mogą być pomocne w przyszłości dla Inwestora, który pragnie zakupić i uruchomić tego typu spalarnię projektu i wykonawstwa Gdańskiego Przedsiębiorstwa Produkcyjno-Usługowego G.P.P.U.

1. Analiza zanieczyszczeń w spalinach jako prób losowych nie daje podstaw do jednoznacznie pozytywnej oceny pracy układu technologicznego oczyszczania spalin wobec norm Unii Europejskiej oraz pochodnych tych norm tj. obostrzeń obowiązujących w państwach Unii Europejskiej.

2. Analiza gospodarki wtórnymi odpadami powstającymi w tej Spalarni wskazuje na pewne wątpliwości natury ekonomicznej ze względu na odbiór tych odpadów przez Przedsiębiorstwo EKOPAL oddalone od Koszalina o około 200 km, za odpłatnością ponad 1000 zł/tonę, co rzutuje w sposób znaczący na całkowity koszt jednostkowy utylizacji tony odpadów pobierany przez Spalarnie od dostawców odpadów i wynoszący ponad 3000 zł/tonę (dane z roku 2002), co jest 6 a nawet 7 razy większą ceną od ceny przeciętnie typowej za dostawę odpadów przez zakłady termicznej utylizacji odpadów w krajach europejskich.
3. Wtórny odpad poeksploatacyjny z tej Spalarni nie ma charakteru typowego odpadu popirolitycznego tzw. koksiku, ani też w pełni wypalonego odpadu typu żužel (substancja mineralna) i nie może być składowany luzem, a to oznacza, że najłatwiej go solidyfikować. Jeżeli tak, to solidyfikację powinno się prowadzić na miejscu, co jest rozwiązaniem tańszym niż płacenie odbiorcy wtórnego odpadu oddalonego o około 200 km od Koszalina.
4. Technologia pracy tej Spalarni nie uwzględnia rozwiązania gospodarki wodno-ściekowej; niedopuszczalne jest odprowadzanie tych ścieków bezpośrednio do kanalizacji, co ma aktualnie miejsce.

Literatura

1. *Dokumentacja Techniczno-ruchowa procesu technologicznego utylizacji odpadów*. Gdańskie Przedsiębiorstwo Produkcyjno-usługowe G.P.P.U.
2. **Fleck E.:** *Technologia utylizacji odpadów niebezpiecznych*. Międzynarodowa Konferencja „Termiczna utylizacja odpadów”. Organizator SIITPCh Szczecin oraz KRderL – Düsseldorf – Międzyzdroje, 8/10 maj 1996.
3. **Funcke W.:** *PCBs, PCDFs, PCDDs in Mineral Oil-Based Insulation, Oils Correlation Between PCB Content i Accordance With German DIN/LAGA and PCDF/D Threshold Value Accordance with German GEFSTUFFV*. Chemosphere vol. 27, No 4/1993
4. **Grochowalski A., Chrząszcz R., Węgiel M., Cwiąkański W., Kulig J.:** *Pomiar stężeń i emisji zanieczyszczeń emitowanych do atmosfery przez Spalarnie Odpadów szpitalnych w Koszalinie*. Sprawozdanie z pomiarów nr 28/11/2000. badania wykonane EMPIRO Sp. z o.o. w Krakowie przy współpracy Instytutu Chemii i Technologii Nieorganicznej Politechniki Krakowskiej.
5. **Nowak E.:** *Termiczne metody unieszkodliwiania odpadów*. Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów nr 6/94 cz. I, nr 1/95 cz. II, nr 2/95 cz. III.
6. **Nowak E.:** *Termiczne metody unieszkodliwiania odpadów. Cz. I Piroliza i/lub zgazowanie odpadów*. Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów nr 6/94.
7. **Piecuch T.:** *Opinia n.t. występowania metali ciężkich w gazach powstających podczas termicznego (pełna piroliza) unieszkodliwiania odpadów medycznych w konwekcyjnych utylizatorach WPS*. Katedra Technologii Wody, Ścieków i Odpadów Politechniki Koszalińskiej. Zleceniodawca – EKOFORMA Szczecin. Praca BZ-501.01.30.98 – czerwiec 1998.

8. **Piecuch T.:** *Utylizacja odpadów przemysłowych*. Podręcznik. Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej, 1996.
9. **Piecuch T., Juraszka B., Dąbek L.:** *Spalanie i piroliza odpadów oraz ochrona powietrza przed szkodliwymi składnikami spalin*. Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 2002.
10. **Piecuch T., Rapacz A.:** *Analiza techniczno-ekonomiczna możliwości uruchomienia produkcji kostek typu POLBRUK przy wykorzystaniu pyłów lotnych z MEC Kołobrzeg*. Zeszyty Naukowe Politechniki Koszalińskiej Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska – Seria Inżynieria Środowiska nr 11/1996.
11. **Piecuch T., Szyroczyński R., Macieik L., Koszel B.:** *Wskazanie możliwości utylizacji pyłów lotnych MEC Kołobrzeg pochodzących z instalacji odpylania*. Zeszyty Naukowe Politechniki Koszalińskiej Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska – Seria Inżynieria Środowiska nr 11/1996.
12. **Piecuch T.:** *Ekonomiczne aspekty termicznej utylizacji odpadów*. Zeszyty Naukowe Politechniki Koszalińskiej Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska – Seria Inżynieria Środowiska Nr 20/2001.
13. **Piecuch T.:** *Termiczna utylizacja odpadów – wdrażać czy nie?* Wydawca Komisja Ekosfery, Polska Akademia Nauk, Oddział w Gdańsku, Szczecin 1999r.
14. **Roszkowski M.:** *Pomiary emisji zanieczyszczeń ze spalarni odpadów SP-100 w Szpitalu Wojewódzkim w Koszalinie*. Gdańsk 2002.
15. *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 29.11.2002 w sprawie warunków, jakie należy spełniać przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego*. Dz. U. Nr 212 z dn. 16.12.2002 roku, poz. 1799.
16. **Sawuk P., Gawel P., Jagiełło A.:** *Sprawozdanie z kontrolnego pomiaru emisji zanieczyszczeń Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska w Szczecinie, delegatura w Koszalinie*. Nr 43/2002.

Analysis of Hospital Waste Incineration Plant Work In Provincial Hospital in Koszalinie – Flue Gas, Wastewater, Secondary Waste

Abstract

This paper presents the try of possibly objective opinion of hospital waste incineration plant of type SP-100 (with semi-automatic loading) work basing on own investigations and accessible materials. This plant was designed and made by Gdańskie Przedsiębiorstwo Produkcyjno-Usługowe. Incineration plant is a new investment and has been working since January 2001. The operational diagram of the incineration plant is shown in the Fig. 1.

The efficiency of analysed device reaches 100 kg of incinerated waste during one hour (by nominal density of waste – 200 kg/m³).

The technical and the technological description of the incineration plant work with the critical analysis of technological arrangement of the incineration plant is presented in the paper. Also water and wastewater in the incineration plant was presented.

Authors also present the results of own investigations relating to quantities of pollutants washed out from the secondary waste from the incineration plant as well as test of that secondary waste utilization applying the method of solidification in concrete cubes of polbruk type. Own investigations also include measurements of pollutants concentrations in flue gas, using the mobile incineration gas analyser GA-21 plus. Measurements of the following gases were executed:

- carbon monoxide – CO,
- nitrogen oxide – NO,
- sulphur dioxide – SO₂,
- nitrogen dioxide – NO₂,
- hydrocarbons – C_XH_Y,
- nitrogen oxides – NO_X.

Conducted analysis Medical Waste Incineration Plant work, which technological description was introduced in this paper – basing on the visits in the incineration plant, the studial analysis of conducted investigations [4,14,17] as well as own investigations conducted in Department of Water-Sludge Technique and Utilization of Waste – allows to draw some general conclusions which may be helpful in the future for investors, which plan to buy and to start this the type of the incineration plant, designed and made by Gdańskie Przedsiębiorstwo Produkcyjno-Usługowe GPPU.

1. Analysis of pollutants in the flue gas (as random tests) does not give basis to have unambiguously positive opinion on work of technological installation of combustion gas cleaning running of the in the face of the European Union standards as well as derivatives of these standards i.e. of the greater rigours valid in countries of European Union.
2. Analysis secondary waste management which are produced in this incineration plant shows sure doubts of economical nature which regard to the collection of the waste by EKOPAL Company which is situated about 200 km from Koszalin, for payment over 1000 PLN per ton. This payment has a significant influence on the total unit cost of utilization of one ton of medical waste taken by Waste Incineration Plant from deliverers of waste and reaching over 3000 PLN per ton (data from year 2002). This is is 6 and even 7 times larger price than the average typical price for delivery of waste to the thermal waste utilization plants in European countries.
3. The secondary waste from the waste incineration plant is not the like the typical post-pirolitic waste (so called koksik). It is not also fully burned waste of the slag type (the mineral substance) and it cannot be stored loosely, and this means that the easiest method of its utilization is the solidification. If so – this solidification should be conducted on the terrain of the Waste Incineration Plant, which is the cheaper solution than paying receipt of secondary waste situated about 200 km from Koszalin.
4. The technology of the Waste Incineration Plant work does not include solution of water and wastewater management; invalid is piping of wastewater from the incineration plant directly to the sewage system, which at present takes place.

Impact of Plant Extracts on Vitality and Root Healthiness of Leguminous Plants Inoculated by *Fusarium oxysporum* (Schl.)

Bronisława Sas-Piotrowska, Wojciech Piotrowski
Technical University of Koszalin

1. Introduction

Among the factors negatively influencing yielding of leguminous plants are such pests as pathogens, insect pests and weeds. The losses caused by the pathogens and insect pests can reach 30%, a half of which can be ascribed to plant pathogens.

In the condition of light soils, at moisture insufficiency and in periods of high temperature a great harmfulness show root rot diseases caused by such soil pathogens as *Fusarium* sp., *Pythium* sp., *Phoma* sp., as well as *Aphanomyces* sp. The early infection of horse bean (*Vicia faba minor*) by the mentioned pathogens causes a yield loss of about 10%. On lupine plantations the root rot pathogens are more significant than those occurred on overground parts of the plants (Sadowski 1994, Krzysiak 1994).

These pathogens are transmitted most often with a seed material. They can also survive as saprotrophes in soil or parasite on different cultivated and wild plants (Filipowicz 1987, Sadowski and others 1993).

The most effective method of an occurrence limitation of these pathogens and of a restriction of their negative impact on plant sprouts is a seed dressing. But the sowing of healthy or dressed seeds gives not always satisfactory results. It protects the plants only for a short period, but does not secure the sprouts against soil-born pathogens (Sadowski, Piątek 1983). Besides that the intensive chemical treatments lead to an emerging of pesticides resistant pathogen populations (Łacicowa 1989).

One of the principles of integrated pest management is integration of agricultural, biological and chemical method. In the biological methods to the pathogens control may be used chemical substances formed by bacteria and

fungi, and as well as by plants. It is known that most of plants produces compounds with allelochemical, biocidal and biostatical effect (Achremowicz, Cież 1992). The biological activity of plant extracts depends however on several factors, and first of all on content of specific chemical compounds and on their ability to diffuse. Besides that some those compounds may stimulate a pathogen development and increase a degree of contamination and the others can act as inhibition factors (Sas-Piotrowska and others 1995b, 1996). The impact on protected plants is also of importance.

The aim of the investigations carried out was a laboratory evaluation of a fungicidal activity of extracts from polygonaceous plants against *Fusarium oxysporum*, root rot agents on Papilionaceae plants.

2. Material and methods

The material used in investigations was as follows :

- Polygonaceous plants (*Polygonaceae*) from which the extracts were prepared, and namely *Polygonum bistorta* L., *P. hydropiper* L., *P. convolvulus* L., *P. persicaria* L., *P. aviculare* L and *P. sachalinense* Schmidt. The investigated in vivo plant extracts were prepared in a form of water extracts (maceration and infusion) as well as alcohol and acetone solutions. The way of their preparation was given in earlier studies (Sas-Piotrowska, Piotrowski 1997).
- Seeds of following leguminous plants: horse bean (*Vicia faba* L. ssp. *minor*), white lupine (*Lupinus albus* L.), yellow lupine (*Lupinus luteus* L.)
- Fungus *Fusarium oxysporum* (Schl.) causing the root rot diseases of leguminous plants. Its culture was carried out on Petri dishes with a PDA nutrient medium. From one week old cultures of *F. oxysporum* overgrown with mycelium, agar discs with a diameter of 5 mm were cut and served as an infection material.

The experimental method was as follows: disinfected and rinsed in a sterile distilled water seeds were dressed in rotary seed dresser with one of the mentioned extracts (7 minutes), and then the seeds were left for 20 hours. The next day the seeds were put in suitably prepared glass tubes, the overgrown with fungus mycelium agar discs were put on and all was plugged with a cotton wool. After 2 weeks of incubation in conditions of natural lighting and ambient temperature the healthiness and vitality evaluation were made:

- as a criterion of healthiness a degree of root infection was taken, and a 9 - grade scale were applied, where 1^o - lack of infection symptoms , 9^o - dark browned and dead roots. The analysis of variance was carried out on the according to Townsend-Heuberger formula transformed values;
- as a criterion of vitality a root length in cm and their mass in g were taken.

The experiment was conducted in two periods and 4 replications for each of investigated factors performing altogether 14400 evaluations for each criterion. The research results were assessed using a single analysis of variance and a linear correlation.

3. Research results

The extracts made from the polygonaceous plants (regardless of the preparation way), as well as the extracts made according to other procedures (regardless of their origin) significantly differentiated the root infection of *Vicia faba minor*, *L. albus*, *L. luteus* by *F. oxysporum* (Fig. 1) and the vitality of these plants (Fig. 2 and 3).

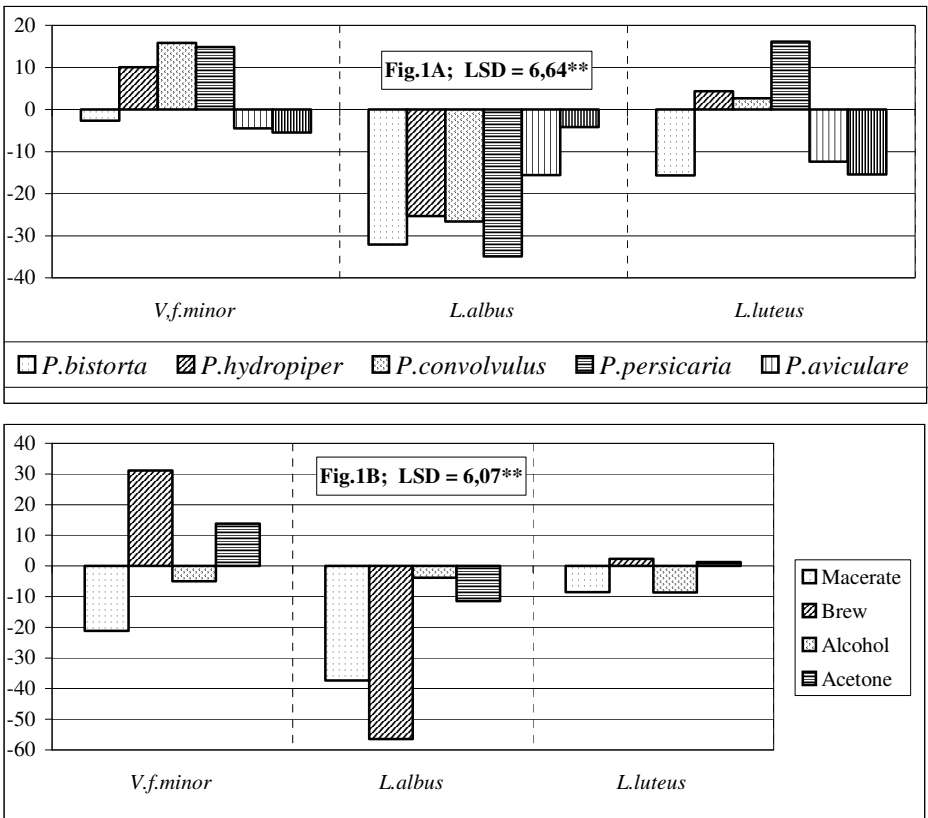


Fig. 1. The root infection by *F. oxysporum* depending on origin (A) and preparation way (B) of an extract (deviation from control, %)

Rys. 1. Porażenie korzeni przez *F.oxysporum* w zależności od pochodzenia (A) i sposobu (B) przygotowania wyciągu (odchylenie od kontroli, %)

The infection of *L. albus* roots by *F. oxysporum* was limited by the extracts made from all investigated *Polygonaceous* plants, and particularly from *P. persicaria* and *P. bistorta* (Fig. 1a). Similar effects were observed in relation to the way of their preparation (Fig. 1b). The most strong action was showed by the water extracts (maceration and infusion). The infection of *V.f. minor* and *L. luteus* roots was limited however by the extracts from *P. bistorta*, *P. aviculare* and *P. sachalinense*, and especially by maceration and alcohol extracts from *Polygonaceous* plants.

The performed statistical analysis proved furthermore a significant interaction between these factors (extract origin x preparation way) as well as between these ones and investigated leguminous plant species. They differed among themselves with response changeability in relation to the used extracts. It was the highest for *L. albus* ($V = 44,0\%$), and the lowest for *L. luteus* ($V = 15,5\%$). Furthermore, the impact of the extracts on the healthiness on plant species was sometimes different. A significant impact conformity was stated in comparison of the extracts on healthiness of *V.f. minor* and *L. luteus* ($r = 0,452^*$). In remaining cases a tendency to a negative correlation appeared. It found an reflection in final results showed in tables 1, 2 and 3. It results from there that:

- infection of *V.f. minor* by *F. oxysporum* was limited most strongly by macerated extracts from *P. bistorta* and *P. aviculare* and by alcohol extract from *P. aviculare*;
- in case of *L. albus* there were infusions from *P. persicaria* and *P. hydropiper* as well as acetone extract from *P. convolvulus*;
- in case of *L. luteus* there were alcohol extracts from *P. sachalinense* and *P. aviculare* and macerated extract from *P. sachalinense*.

In addition to root healthiness of leguminous plants those parameters as a root and shoot length and mass were measured. These parameters were considered as an information regarding a possible phytotoxic or stimulating action on plant vitality of compounds contained in the extracts.

It was found, that in most cases, the diminished infection by *F. oxysporum* was accompanied by an increasing of plant vitality. This correlation was however proved only for *V.f. minor* by the impact of the extracts on root infection and their interaction on sprouts length ($r = -0,610^{**}$) and on roots length ($r = -0,733^{**}$). When the roots healthiness of *V.f. minor* with a green mass and roots mass, as well as roots healthiness of *L. albus* with a mass and length of green parts were compared a tendency for a reverse phenomenon was observed - the more the extracts from *polygonaceous* plants limited the root infection by *F. oxysporum* the stronger was also the decreasing of plant vitality.

The results collected on diagrams 2a and 2b show that *L. albus* responded with a clear decrease of length and mass of green parts on extracts

made from *P. bistorta* and *P. hydropiper*. The sprout length was also reduced by extracts from *P. aviculare* and its mass by extracts from *P. persicaria*. The impact of the extracts on these features was significantly correlated ($r=0,905^{**}$) by *L. albus*, what however was not observed in a case of *V.f.minor*. The sprout length of this plant was limited solely by the extracts from *P. persicaria*. The extracts from *P. bistorta* have also reduced the sprouts length and their mass by *L. luteus* ($r = 0,537^{**}$). In remaining cases a stimulating action of the extract on sprouts length and mass was observed.

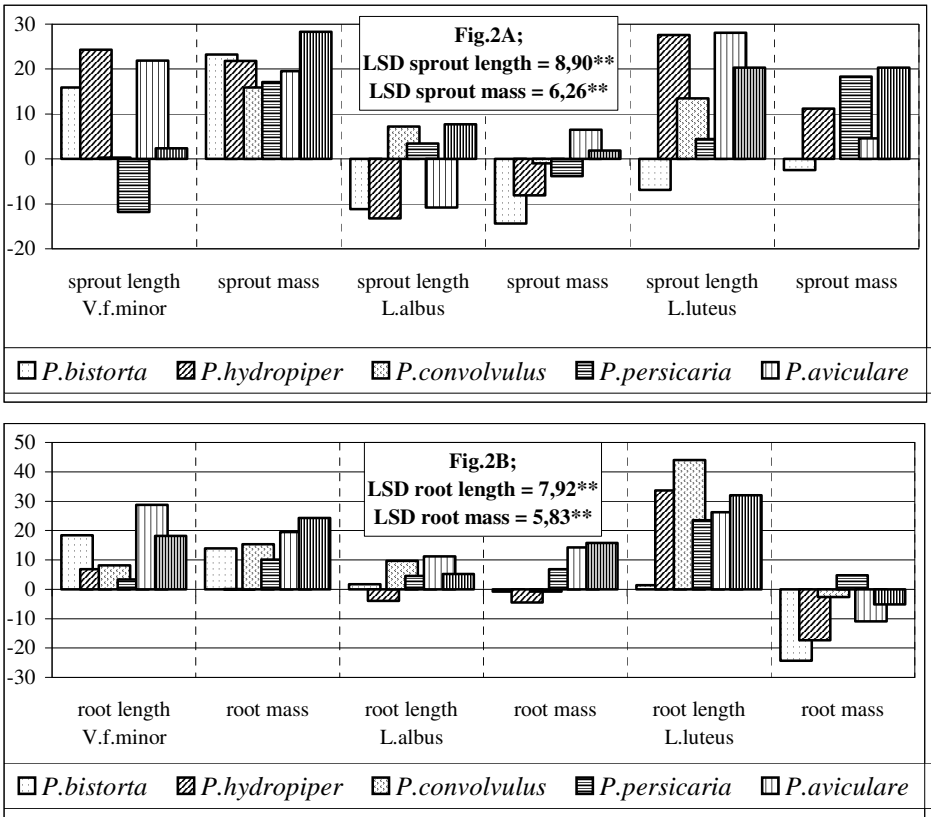


Fig. 2 (A, B). The vitality of leguminous plants depending on an extract origin (deviation from control, %)

Rys. 2 (A, B). Żywotność roślin strączkowych w zależności od pochodzenia wyciągu (odchylenie od kontroli, %)

The action of investigated extracts on green parts (length and mass of the sprouts) and on root system (length and mass of roots) was in a range of *L. albus* and *L. luteus* significantly positively correlated. The values of the correlation coefficients oscillated by *L. albus* from $r = 0,560^{**}$ to $r = 0,905^{**}$, and by

L. luteus from $r = 0,502^*$ to $0,618^{**}$. In a case of *V.f.minor* these relationships were proved solely for sprouts and roots length ($r = 0,726^{**}$) and for sprouts and roots mass ($r = 0,912^{**}$).

A significant conformity was stated also for the response of a root system of *V.f.minor* ($r = 0,407^*$), *L. albus* ($r = 0,709^{**}$) and *L. luteus* ($r = 0,502^*$), which was measured by its length and mass. However *L. luteus* has responded on substances contained in most extracts from polygonaceous plants with a clear decrease of roots mass, by a simultaneous increase of their length (Fig.2a and 2b). A slight reducing of a development of a root system of *L. albus* was caused by the extract from *P. hydropiper*. An increasing of a length and mass of *V.f. minor* roots was stimulated by all extracts from those polygonaceous plants investigated.

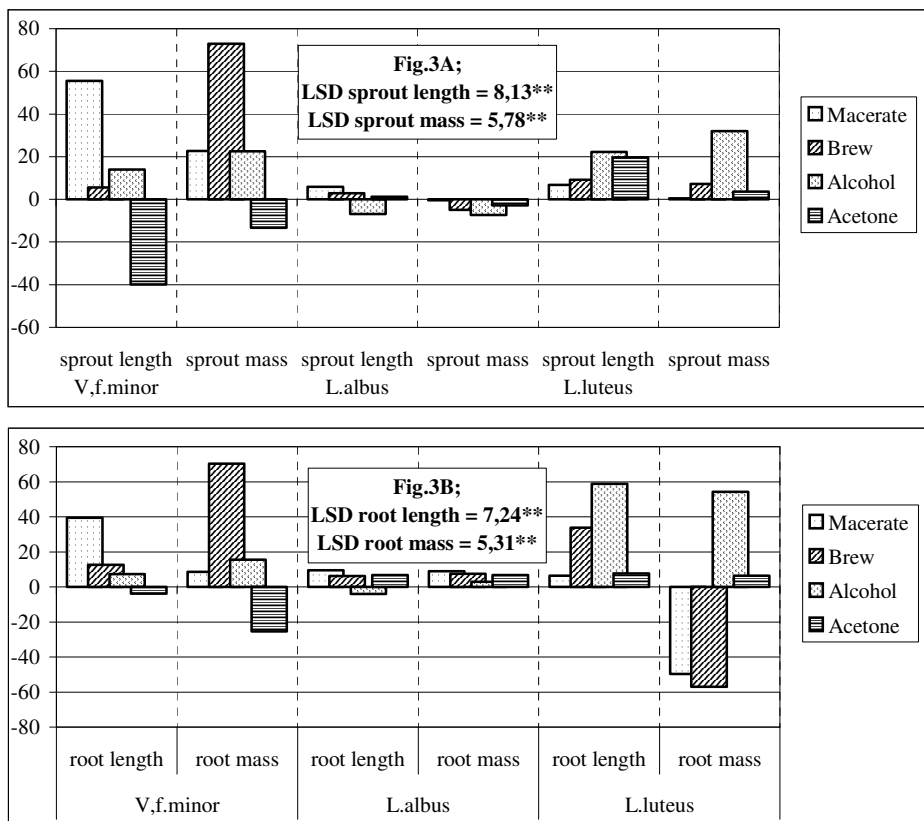


Fig. 3 (A i B). The vitality of leguminous plants depending on a preparation way of an extract (deviation from control, %)

Rys. 3 (A i B). Żywność roślin strączkowych w zależności od sposobu przygotowania wyciągu (odchylenie od kontroli, %)

A significant influence on plant vitality exerted also the way of extracts preparing (Fig. 3a and 3b). The development of underground and aboveground parts of *V.f.minor* was reduced by acetone extracts, and of *L. albus* – by alcohol extracts. In a case of *L. luteus* a negative impact on root mass exerted maceration and infusion extracts, which however caused the increase of their length.

Furthermore a significant interaction was found between an extract origin and a way of its preparation as well as between these factors and investigated leguminous plant species. They differed between themselves with a reaction variability on used extracts. The variability coefficients (V%) oscillated by *V. faba minor* from 21,02 (root length) to 38,16 (sprout length), by *L. albus* from 10,21 (root mass) to 14,56 (sprout length), by *L. luteus* from 17,35 (sprout length) to 58,84 (root mass).

An extract influence on a vitality of investigated leguminous plant species, which was evaluated with different criteria was not significantly correlated. It indicates that a direction and intensity of *V.f.minor*, *L. albus* and *L. luteus* reaction on used plant extracts for seed dressing were different (Tables 1,2,3).

Table 1. The healthiness and vitality of *Vicia faba ssp. minor* depending on an extract (deviation from control, %)

Tabela 1. Zdrowotność i żywotność *Vicia faba ssp. minor* w zależności od wyciągu (odchylenie od kontroli, %)

Mean	Range	Inhibition	Stimulation
ROOT INFECTION			
3,8	-38,0÷44,9	P.bistorta; macerate (-38,0) P.aviculare; macerate (-37,1) P.aviculare; alcohol (-28,1)	P.convulvulus; acetone (44,9) P.aviculare; brew (42,6) P.hydropiper, brew (36,9)
ROOT LENGTH			
11,1	-40,1÷67,1	P.bistorta; acetone (-40,1) P.convulvulus; acetone (-20,9) P.persicaria; alcohol (-20,5)	P.aviculare; macerate (67,1) P.bistorta; macerate (47,4) P.sachalinense; acetone (42,5)
ROOT MASS			
13,9	-53,0÷97,6	P.bistorta; acetone (-53,0) P.convulvulus; acetone (-51,0) P.aviculare; acetone (-26,6)	P.bistorta; brew (97,6) P.persicaria; brew (91,9) P.convulvulus; brew (83,2)
SPROUT LENGTH			
7,1	-70,6÷78,4	P.convulvulus; acetone (-70,6) P.hydropiper, acetone (-46,9) P.bistorta, acetone (-43,4)	P.convulvulus; macerate (78,4) P.aviculare; macerate (75,0) P.bistorta; macerate (73,6)
SPROUT MASS			
20,9	-43,6÷86,3	P.convulvulus; acetone (-43,6) P.persicaria; acetone (-15,8) P.aviculare; acetone (-15,4)	P.convulvulus; brew (86,3) P.bistorta; brew (83,9) P.hydropiper: brew (71,4)

Table 2. The healthiness and vitality of *Lupinus albus* depending on an extract (deviation from control, %)**Tabela 2.** Zdrowotność i żywotność *Lupinus albus* w zależności od wyciągu (odchylenie od kontroli, %)

Mean	Range	Inhibition	Stimulation
ROOT INFECTION			
-19,7	-68,7÷74,9	P.persicaria; brew (-68,7) P.hydropiper; brew(-57,6) P.convolvulus; acetone (-57,4)	P.sachalinense; acetone (74,9) P.aviculare; acetone (40,1) P.hydropiper; alcohol (-23,2)
ROOT LENGTH			
3,8	-30,8÷38,1	P.hydropiper; alcohol (-30,8) P.persicaria; alcohol (-7,7) P.aviculare; macerate (-5,3)	P.aviculare; acetone (38,1) P.convolvulus; macerate (21,1) P.bistorta; macerate (17,7)
ROOT MASS			
5,3	-17,3÷29,3	P.hydropiper; alcohol (-17,3) P.bistorta; acetone (-12,0) P.hydropiper; acetone (-6,0)	P.aviculare; acetone (29,3) P.persicaria; brew (18,0) P.hydropiper; brew (18,0)
SPROUT LENGTH			
0,6	-36,0÷30,8	P.bistorta; alcohol (-36,0) P.hydropiper; alcohol (-29,9) P.bistorta; acetone (-20,4)	P.aviculare; acetone (30,8) P.bistorta; macerate (16,0) P.convolvulus; alcohol (13,3)
SPROUT MASS			
-3,1	-38,7÷21,3	P.bistorta; alcohol (-38,7) P.bistorta; acetone (-25,9) P.bistorta; brew (-17,0)	P.aviculare; acetone (21,3) P.bistorta; macerate (10,6) P.convolvulus; alcohol (7,3)

Table 3. The healthiness and vitality of *Lupinus luteus* depending on an extract (deviation from control, %)

Tabela 3. Zdrowotność i żywotność *Lupinus luteus* w zależności od wyciągu (odchylenie od kontroli, %)

Mean	Range	Inhibition	Stimulation
ROOT INFECTION			
-2,7	-27,6÷23,0	P.sachalinense; alcohol (-27,6) P.aviculare; alcohol (-21,8) P.sachalinense; macerate (-20,1)	P.hdropiper; acetone (23,0) P.persicaria; brew (22,6) P.persicaria; acetone (20,6)
ROOT LENGTH			
21,4	-42,7÷102,2	P.persicaria; brew (-42,7) P.bistorta; acetone (-18,9) P.persicaria; brew (-18,2)	P.persicaria; alcohol (102,2) P.hdropiper; brew (72,0) P.sachalinense; alcohol (66,7)
ROOT MASS			
-9,1	-73,9÷119,6	P.persicaria; brew (-73,9) P.sachalinense; brew (-62,2) P.bistorta; brew (-58,7)	P.persicaria; alcohol (119,6) P.sachalinense; alcohol (90,0) P.convolvulus; alcohol (80,4)
SPROUT LENGTH			
11,6	-29,0÷48,9	P.persicaria; brew (-29,0) P.aviculare; macerate (-9,1) P.bistorta; acetone (-8,2)	P.aviculare; acetone (48,9) P.aviculare; alcohol (43,4) P.sachalinense; alcohol (42,3)
SPROUT MASS			
8,6	-16,9÷106,8	P.bistorta; alcohol (-16,9) P.persicaria; brew (-9,9) P.aviculare; macerate (-9,9)	P.sachalinense; alcohol (106,8) P.persicaria; alcohol (91,2) P.hdropiper; brew (24,9)

4. Discussion

The occurrence in a soil of pathogenic factors with differentiated susceptibility towards fungicides causes that the chemical control of pathogenic fungi causing root rot is not easy (Jańczak 1992). For seed dressing there are used besides of fungicides also antibiotic substances, and lately a fungicidal compounds produced by plant are searched (Piotrowski, Sas-Piotrowska 1995). With these compounds contained in plant tissue there is connected their resistancy against pathogens and pests (Trzebiński 1970). These compounds are known under the name of antibiotics or phytoncides.

Receiving of new plant varieties with high yielding possibilities and good economic properties is negatively connected with a content of these compounds. Decreasing of phenoles in maize was strongly correlated with intensity of attack by *Ostrinia nubilalis* (Dąbrowski 1988).

In investigations of Piotrowski and others (1995) it was proved that among 100 tested maceration extracts only some of these have hampered ger-

mination of spores and caused deformation of hyphae. It was first of all a maceration extract made from *P. bistorta*, which hampered germination of *Ascochyta fabae*, *Botrytis fabae*, *Fusarium culmorum* and *Alternaria alternata*. In other papers (Sas-Piotrowska, Piotrowski 1995a, b) where an impact of extracts from polygonaceous plants on pathogens causing spot diseases by *V.f.minor* was analyzed, a high activity have shown also alcohol and acetone extracts from *P. bistorta*. In present investigations it was found however, that a maceration extract from *P. bistorta* is active also in relation to *F. oxysporum*. An application of this extract for seed dressing have reduced an infection of *V.f.minor* by this pathogene.

A favorable action of an extract from *P. bistorta* on plant healthiness depends on its chemical composition, and particularly the content of almost 25% of vegetable tannines, as well as gallic and ellagic acids (Ożarowski 1980). Gallic acid inhibited flowering of a plant *Kalanchoe sp.* where it was discovered in bound form. Ellagic acid was however isolated in a free or bound form as tannines from an oak and spruce bark as well as from roots of pomegranate (Kączkowski 1993).

Besides extracts from *P. bistorta* a high activity in relation to *F. oxysporum* have shown in carried out researches following extracts :

- maceration extracts from *P. aviculare* in relation to *V.f.minor* and from *P. persicaria* in relation to *L. albus*. The activity of extracts from these plants is probably connected with a synthesis by *P. aviculare* tannine compounds and chlorogenic acid, and by *P. persicaria* with flavonoids and volatile oils;
- a maceration and alcohol extract from green parts of *P. sachalinense* thanks to content of numerous alkaloids, and particularly quercetin (up to 2,5%) has reduced a root infection of *L. luteus*.

It results from investigations carried out by Sas-Piotrowska and Piotrowski (1995 c, 1997) that from among examined extracts, which were differentiated in relation to their origin and a way of preparation, the most effective against pathogens of spot diseases, and root rot were alcohol extracts from *P. bistorta* and *P. persicaria*. Present research does not confirm these results fully. As a matter of fact both *P. bistorta* and *P. persicaria* distinguished with high activity, but it took place in case of maceration extracts and not of alcohol extracts.

Some differences in results received in investigation carried out may follow from a different nature of these investigations (in vitro and in vivo), from environment conditions at a given vegetational season, which can modify the development of polygonaceous plants and their content of active substances, as well as from age of these plants in a moment of harvest time (Łakota and others 1993).

References

1. **Achremowicz J., Cież W.:** *Ekstrakty roślinne jako naturalne pestycydy do zwalczania mszyc.* Materiały XXXII Sesji Naukowej IOR, II, 242÷248. 1992.
2. **Dąbrowski Z.T.:** *Podstawy odporności roślin na szkodniki.* PWRiL W-wa. 1988.
3. **Filipowicz A.:** *Mikroflora materiału siewnego bobiku uprawianego w Polsce.* Ochrona Roślin, 11, 5÷7. 1987.
4. **Jańczak C.:** *Zwalczanie chorób bobiku.* Ochrona Roślin, 4, 4÷6. 1992.
5. **Kączkowski J.:** *Biochemia roślin. II Metabolizm wtórny.* PWN W-wa. 1993.
6. **Krzysiak A.:** *Obserwacja nad występowaniem i patogenizacją grzybów z rodzaju Fusarium i Rhizoctonia solani na łubinie białym (Lupinus albus L) odmiany „Wat”.* Materiały I Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej „Łubin, Białko, Ekologia”, Poznań 1993, 214÷218. 1994.
7. **Łacicowa B.:** *Systemy ochrony roślin rolniczych przed chorobami.* Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych, 374, 21÷29. 1989.
8. **Łakota S., Kwiatkowski M., Czerwiński Z.:** *Możliwości wykorzystania związków pochodzenia roślinnego do zwalczania szkodliwych owadów i patogenów roślin.* Pestycydy, 1, 29÷33. 1993.
9. **Ożarowski A.:** *Ziotolecznictwo – poradnik dla lekarzy.* PZWL W-wa. 1980.
10. **Piotrowski W., Sas-Piotrowska B., Wyrostkiewicz K., Czajkowski P.:** *Wpływ wyciągów roślinnych na kiełkowanie zarodników niektórych gatunków grzybów patogennych dla roślin.* Zeszyty Naukowe ATR 190, Rolnictwo (36), 139÷145. 1995.
11. **Sadowski S.:** *Zdrowotność łubinu i próby zapobiegania zgorzelom korzeniowym.* Materiały I Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej „Łubin, Białko, Ekologia”, Poznań 1993, 65÷74. 1994.
12. **Sadowski S., Piątek M.:** *Próby chemicznej ochrony bobiku przed chorobami grzybowymi.* Ochrona Roślin, 11/12, 16÷17. 1983.
13. **Sadowski S., Sowa A., Krzysiak A.:** *Obserwacje nad zdrowotnością nasion bobiku (Vicia faba L.var.minor Harz) uprawianego w różnych rejonach Polski.* Zeszyty Naukowe ATR Bydgoszcz 183, Rolnictwo (34), 119÷125. 1993.
14. **Sas-Piotrowska B., Piotrowski W.:** *Oddziaływanie wyciągów roślinnych na zdrowotność wybranych roślin uprawnych.* Materiały XXXV Sesji Naukowej IOR, II, 256÷259. 1995a.
15. **Sas-Piotrowska B., Piotrowski W.:** *Ocena przeciwgrzybowej aktywności wyciągów roślinnych.* Biuletyn IPO – Pestycydy, 4, 13÷20. 1995b.
16. **Sas-Piotrowska B., Piotrowski W.:** *Activity of extracts from Polygonaceae plants toward Fusarium species.* VI Conf. of the Phytopathological Sc. “Biological control of Soil-Borne and Post-Harvest Pathogens”, Skierniewice, 149÷153. 1995c.
17. **Sas-Piotrowska B., Piotrowski W.:** *Ocena fungicydalnego działania wyciągów roślinnych na grzyby powodujące zgorzel siewek buraka.* Biuletyn IHAR, 202, 253÷258. 1997.
18. **Sas-Piotrowska B., Piotrowski W., Misiak M.:** *The growth and development of potato pathogens on the media with extracts from Polygonaceae plants.* Phytopathologia Polonica, 11, 103÷109. 1996.
19. **Trzebiński J.:** *Biochemiczne podstawy odporności roślin na choroby.* Postępy Nauk Rolniczych, 6, 63÷80. 1970.

Wpływ wyciągów roślinnych na żywotność i zdrowie korzeni roślin strączkowych zarażonych przez *Fusarium oxysporum* (Schl.)

Streszczenie

Zgodnie ze znowelizowaną Ustawą o Ochronie Roślin, obowiązującą od 2001 roku „środki ochrony roślin można stosować wyłącznie do celów określonych w etykiecie uwzględniając w pierwszej kolejności biologiczne, hodowlane i agrotechniczne metody ochrony roślin, które pozwalają ograniczyć stosowanie chemicznych środków ochrony roślin do niezbędnego minimum”.

Jednym z elementów biologicznej metody ochrony roślin może być wykorzystanie zjawiska allelopatii, określanego jako: oddziaływanie jednych organizmów na drugie za pomocą wytwarzanych substancji biologicznie czynnych. Substancje takie, zwane „antybiotykami roślinnymi” wytwarzane są także przez rośliny.

Celem przedstawionej pracy była ocena *in vivo* oddziaływanie substancji aktywnych zawartych w wyciągach wodnych (macerat, napar) oraz alkoholowych i acetonowych, sporządzonych z *Polygonum bistorta*, *P. hydropiper*, *P. convolvulus*, *P.persicaria*, *P.aviculare*, *P.sachalinense*, na żywotność (długość i masę pędów oraz korzeni) oraz porażenie korzeni trzech gatunków roślin strączkowych (*Vicia faba* ssp. *minor*, *Lupinus albus*, *Lupinus luteus*) przez grzyb *Fusarium oxysporum*. Doświadczenia te przeprowadzono w dwóch terminach i 4 powtórzeniach dla każdego z badanych czynników, dokonując łącznie 14400 obserwacji dla każdego z 5 kryteriów oceny.

W doświadczeniach wykazano, że wyciągi sporządzone z poszczególnych roślin rdestowatych, a także wyciągi przygotowane wg odmiennych procedur istotnie różnicowały porażenie korzeni *V.f.minor*, *L.albus* i *L.luteus* przez *F. oxysporum* oraz żywotność tych roślin. Badane rośliny różniły się między sobą zmiennością reakcji na zastosowane wyciągi (była ona najwyższa u *L.albus*, a najniższa u *L.luteus*) oraz zgodnością reakcji (istotnie zgodnie zarażały *V.f. minor* i *L. luteus*. Porażenie korzeni *V.f. minor* przez *F.oxysporum* ograniczały najsilniej maceraty z *P.bistorta* i *P. aviculare* oraz wyciąg alkoholowy z *P. aviculare*; *L.albus* - napary z *P.persicaria* i *P. hydropiper* oraz wyciąg acetonowy z *P.convolvulus*; *L.luteus* - wyciągi alkoholowe z *P. sachalinense* i *P. aviculare* oraz macerat z *P.sachalinense*.

Stwierdzono także, że w większości przypadków zmniejszeniu porażenia roślin przez *F.oxysporum* towarzyszył wzrost ich żywotności. Korelacja ta została jednak uwodniona jedynie w przypadku *V.f.minor* dla porównania wpływu wyciągów na porażenie korzeni z ich oddziaływaniem na długość pędów i długość korzeni. Gdy porównywano zdrowotność korzeni *V.f. minor* z masą części zielonych i masą korzeni, a także zdrowotność korzeni *L.albus* z długością i masą części zielonych obserwowano tendencje do zjawiska odwrotnego.

Oddziaływanie badanych wyciągów na części zielone (długość i masę pędów) oraz na system korzeniowy (długość i masę korzeni) było w obrębie *L. albus* i *L.luteus* istotnie pozytywnie skorelowane. W przypadku *V.f.minor* zależności te udowodniono jedynie dla długości pędów i korzeni oraz masy pędów i korzeni.

Jakie zbiorniki wodne wybierają żaby i ropuchy na miejsce rozrodu?

(Wyniki badań wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników jakości wód zbiorników wodnych na terenie Szczecińskiego Parku Krajobrazowego)

*Gorzysław Poleszczuk, Małgorzata Pilecka-Rapacz, Józef Domagała
Uniwersytet Szczeciński*

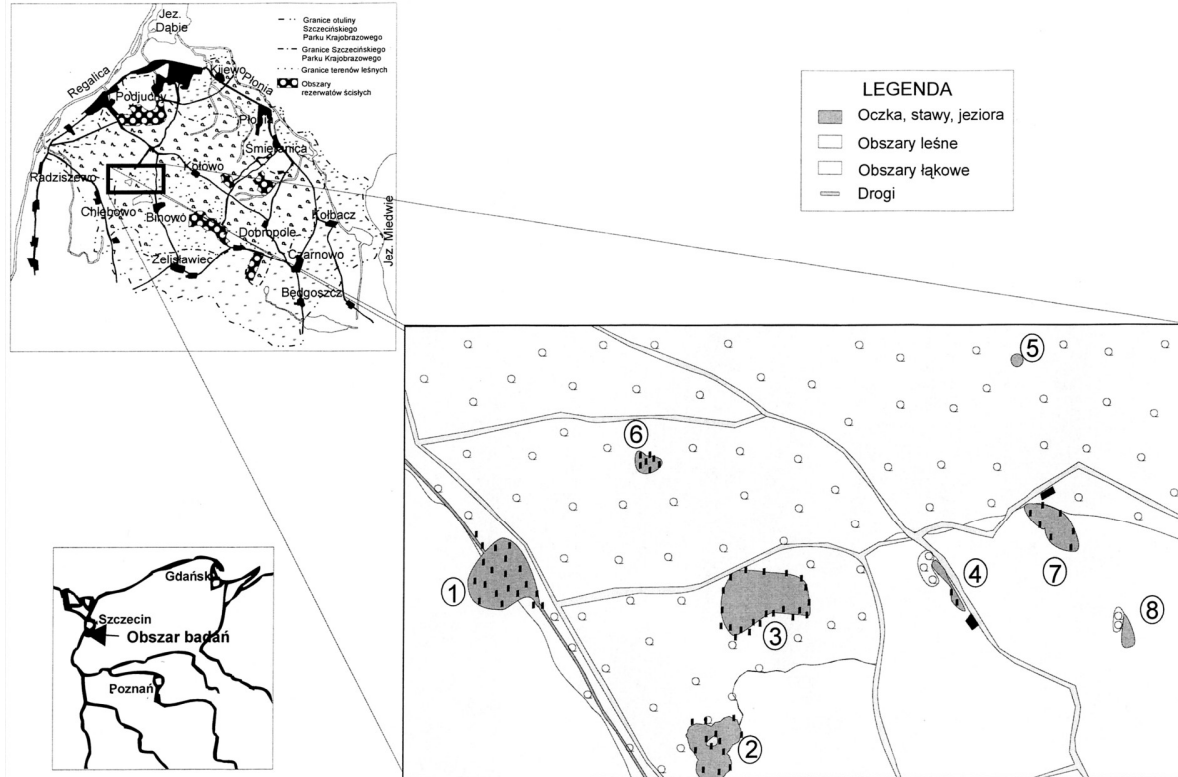
1. Wstęp

Sprawa wyboru przez żaby i ropuchy zbiorników wodnych na miejsce godów, nieustannie frapuje przyrodników. Można się domyślać, że dokonując wyboru tego, a nie innego zbiornika wodnego na miejsce godów i później bytowania przez pewien czas swego potomstwa, płazy dokonują wyboru na podstawie instynktownej oceny jakości wód w zbiorniku.

Badania, których wyniki niniejszym przedstawiamy miały na celu wstępne rozeznanie, na podstawie niedużej liczby podstawowych fizycznych i chemicznych wskaźników jakości wód, czy i czym różniły się wody zbiorników, w których odbywały się gody żab i ropuch na wybranym obszarze Szczecińskiego Parku Krajobrazowego, od wód innych zbiorników leżących w sąsiedztwie, które nie zostały uznane przez płazy za stosowne – nadające się do rozrodu.

2. Obszar i obiekty badań

Szczeciński Park Krajobrazowy (SPK) został utworzony dla ochrony zasobów przyrodniczych Puszczy Bukowej, porastającej pasmo wzniesień morenowych zwanych Górami Bukowymi (rys. 1). W granicach administracyjnych SPK pozostaje 9 064 ha lasów bukowych oraz enklawy łąk i pól uprawnych.



Rys. 1. Szczeciński Park Krajobrazowy – obszar badań i lokalizacja 8 zbiorników wodnych badanych jako możliwe miejsca rozrodu żab i ropuch w okresie przedwiośnia i wczesnej wiosny 2002 roku

Fig. 1. The Szczecin Landscape Park – the area of investigations and location of 8 water reservoir as possible places of the frogs and toads' reproduction in period of early spring, year 2002

W granicach otuliny SPK – kolejnych 12 842 ha lasów i terenów nie zalesionych. Góry Bukowe tworzą na terenie Niziny Szczecińskiej wypiętrzenie o wysokości do około 150 m n.p.m., o długości około 15 km i szerokości 15 km. Są zbudowane z przemieszanych piasków gliniastych, warstwowych (budowa łuskowa), z glinami zwałowymi i iłami. Wały morenowe są bogato ukształtowane, wzniesienia ostro zarysowane i rozczłonkowane, z głęboko wciętymi dolinami. W niektórych głębokich jarach i wąwozach spotyka się źródła i strumienie. Siedliska leśne Puszczy Bukowej są bardzo zróżnicowane. Poza suchymi glebami brunatnymi i piaszczystymi duże powierzchnie zajmują gleby wilgotne i podmokłe szczególnie w południowej części SPK (Borowiec 1993).

Jeden z takich właśnie obszarów o podmokłych glebach z licznymi oczkami wodnymi, jeziorkami i rozlewiskami jest położony na północ od jeziora Binowo i na północny wschód od miejscowości Chlebowo (rys. 1). W rejonie tym znajduje się 8 różnych zbiorników wodnych. Na podstawie informacji zebranych w latach wcześniejszych wiadomym było, że w wodach niektórych z tych zbiorników każdego roku w okresie przedwiośnia i wczesnej wiosny odbywały się żabie i ropusze gody.

Wybrane do badań zbiorniki można scharakteryzować:

- Nr 1. Szerokie rozlewisko wodne (około 0,30 ha) utworzone przez przepływający strumień, bardzo płytkie (około 0,5 m głębokości) o brzegach porośniętych krzewami i drzewami, z jednej strony przylegające do lasu, a z drugiej do pola. Toń wodną rozlewiska pokrywały w kilkunastu procentach skupiska roślinności pływającej. Na całej powierzchni rozlewiska rosły kępy roślinności wodnej wynurzonej. Dno grząskie – muliste o barwie ciemnej.
- Nr 2. Oczko wodne (około 0,20 ha) położone na skraju lasu. W wodzie oczka znajdują się liczne martwe drzewa. Brzegi oczka są dostępne, porośnięte wysoką trawą i krzewami. Na dnie zbiornika – dużo szczątków roślinnych (głównie opadłe liście drzew). W środku oczka znajduje się niewielka wysepka porośnięta niskimi drzewami i krzewami. Toń wodna w kilku procentach pokryta pływającą roślinnością wodną, przy brzegach powierzchnię jeziora porasta roślinność wodna wynurzona.
- Nr 3. Leśne jezioro (około 0,35 ha) o brzegach porośniętych trzciną oraz licznymi krzewami i drzewami. Woda bardzo przejrzysta (widać ciemne dno). Zbiornik bardzo płytki (0,5 m głębokości). Znaczną część (30÷40%) powierzchni jeziora porasta roślinność wodna wynurzona. W toni wodnej liczne zatopione drzewa.
- Nr 4. Dwa oczka wodne połączone wąskim przesmykiem (około 0,04 ha), położone przy drodze w pobliżu gospodarstwa rolnego. Na brzegach nieliczne krzewy i drzewa. Zbiornik bardzo płytki (0,5 m głębokości). W wodzie rozmaite liczne śmieci (puszki, opakowania plastikowe, itp.). Od strony pola brzegi zbiornika są łatwo dostępne. Znaczną część powierzchni

zbiornika (60÷70%) porasta roślinność wodna wynurzona. Na dnie dużo szczątków roślinnych.

- Nr 5. Oczko wodne (około 0,01 ha) śródleśne (las brzoźowy), leżące w obniżeniu terenu, głębokie (głębokość około 1,0 m), o ciemnym dnie, brak roślinności wodnej pływającej i wynurzonej. W pobliżu brzegów na dnie liczne gałęzie i opadłe liście.
- Nr 6. Oczko wodne (około 0,04 ha) leśne, bardzo płytkie (około 0,3÷0,5 m głębokości), z tonią wodną porośniętą kępami roślinności wodnej wynurzonej i traw. W zbiorniku dużo martwych drzew, dno muliste o ciemnej barwie.
- Nr 7. Staw (około 0,10 ha) o przejrzystej wodzie (widać ciemne dno – głębokość około 1m), na granicy lasu i polnych nieużytków rolnych, położony blisko zabudowań (leśniczówka), o brzegach porośniętych trzciną, krzewami i drzewami. Roślinność wodna pokrywa lustro wody w 20÷30%. Dno muliste.
- Nr 8. Oczko wodne (około 0,03 ha) śródpolne. Część brzegu na odcinku (około 1/5 obwodu oczka) porośnięta krzewami i drzewami. Reszta brzegów – dostępna, porośnięta trawą. Zbiornik płytki (do 0,8 m głębokości). Brak roślinności wodnej.

3. Metody badań

Próbki wód powierzchniowych do badań pobierano w miejscach łatwego dostępu do toni wodnej z głębokości 25÷30 cm poniżej lustra wody w dniach: 01.03., 09.03., 15.03., 29.03. i 05.04.2002.

Badania obejmowały wskaźniki ogólne jakości wód (temperatura, pH, Eh, stężenie $O_{2(r)}$ i wskaźniki charakteryzujące zawartość substancji mineralnej i materii organicznej w wodach, tj. ilość substancji rozpuszczonych i pozostałość po prażeniu, a także ChZT-Mn oraz stężenie substancji biogenicznych (NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} rozpr., oraz P_{og}). Oznaczano także kolejne wskaźniki mineralizacji wód (twardość ogólna, stężenie ogólne wapnia, magnezu, chlorków, siarczanów, wodorowęglanów jako zasadowość ogólną oraz stężenie żelaza ogólnego i stężenie żelaza rozpuszczonego w wodzie, a także stężenie manganu ogólnego).

Wszystkie oznaczenia, oprócz pomiaru potencjału redoks Eh, wykonywano według procedur opisanych w Polskich Normach (Polskie Normy), zaś Eh – według procedury zalecanej przez PIOŚ (Witczak i Adamczyk 1995).

Część analiz wykonywano w miejscu pobierania prób (temperatura, pH, Eh, i zasadowość ogólna). próbki utrwalano i analizowano w laboratorium przed upływem dopuszczalnego okresu ich przechowywania (Polskie Normy).

Większość badanych wskaźników jakości wód i metod ich oznaczania była analogiczna do rodzaju wskaźników i procedur analitycznych zalecanych do stosowania w badaniach wód naturalnych przez EWG (Dyrektywa 1978/1990) i UE (Dyrektywa 1999).

Wartości wskaźników pE i rH obliczano według formuł przytoczonych w pracach Hermanowicza i in. (1976) i Dojlido (1987). Stopień utlenienia wód obliczano odnosząc wyniki oznaczeń stężeń $O_{2(r)}$ do stężeń nasycenia tlenem czystej wody (Nemerow 1985).

Jakość wody oceniano na podstawie kryteriów oceny jakości wód śródlądowych (Rozporządzenie 1991), tj. według obowiązującej prawnie w Polsce procedury.

W związku z tym, że badano tylko 15 spośród 53 fizycznych, chemicznych i biologicznych wskaźników jakości wód, jakie zaleca do badań Rozporządzenie (1991), przedstawioną w niniejszej pracy ocenę jakości wód badanych zbiorników należy traktować jako ocenę dokonaną na podstawie procedury skróconej. Celem uzupełnienia, ze względu na konieczność poszerzenia możliwości wnioskowania, badano i określano (obliczano) wartości 9 dodatkowych wskaźników jakości wód przydatnych przy sporządzaniu charakterystyki biotopu toni wodnej różnych ekosystemów, a w szczególności: wskaźniki redoks Eh, pH i rH, stopień natlenienia wód, pozostałość po prażeniu, stężenia ogólne wapnia i magnezu oraz zasadowość ogólną (Poleszczuk 1997).

4. Wyniki badań

Wyniki badań terenowych oraz część wyników oznaczeń wybranych fizykochemicznych wskaźników jakości wód powierzchniowych pobranych z 8 wytypowanych do badań zbiorników wodnych przedstawiono w tabelach 1÷5. W tabeli 1. zamieszczono wyniki obserwacji terenowych dotyczących występowania i aktywności życiowej żab i ropuch. W tabelach 2÷5 przedstawiono wybrane wyniki badawcze ilustrujące najistotniejsze ustalenia wynikające z analizy zebranego materiału doświadczalnego, tj. wyników badań 40 prób wód powierzchniowych pobranych z 8 zbiorników w 5 różnych terminach, po określeniu każdorazowo wartości 24 wskaźników jakości wód. W tabelach tych oprócz wyników oznaczeń i obliczeń wartości badanych wskaźników jakości wód, zamieszczano także dane o klasyfikacji klasowości poszczególnych badanych parametrów według obowiązujących prawnie kryteriów oceny jakości wód śródlądowych.

Zwraca uwagę zróżnicowanie jakości wód poszczególnych zbiorników oraz znaczna zmienność jakości wód w czasie. Ilustrują to dane zebrane w tabeli 2 i następnie w tabelach 3÷5.

W tabeli 2 zamieszczono wyniki badań prób wody pobranych w dniu 9.03.2002 ze wszystkich 8 badanych zbiorników wodnych, co umożliwia dokonanie bezpośredniego porównania biotopów ich toni wodnych.

W tab. 3÷5 przedstawiono wyniki kolejnych badań w czasie wód zbiorników Nr 1, Nr 2 i Nr 3, tj. tych, których wody miały najwyższą jakościową ocenę i które były zbiornikami, jak wykazały badania terenowe, w których zaobserwowano odbywanie się godów żab i ropuch.

Tabela 1. Wyniki obserwacji terenowych wybranych zbiorników wodnych w Szczecińskim Parku Krajobrazowym
Table 1. The results of field observations of selected water reservoirs in Szczecin Landscape Park

Termin i warunki meteorologiczne obserwacji	Nr zbiornika wodnego							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Data: 01.03.2002 Godz. 11:05÷14:25 Temp. powietrza: 3,1÷7,1°C Zachmurzenie duże z przejaśnieniami Przelotne opady deszczu Wiatr słaby, zmienny	*	*	*	*	*	*	*	*
Data: 09.03.2002 Godz. 13:35÷17:28 Temp. powietrza: 6,0÷11,0°C Zachmurzenie duże z przejaśnieniami Brak opadów Bezwietrznie	1 żaba brunatna i 1 żaba zielona	*	1 żaba zielona	*	*	*	*	1 para w <i>amplexus</i>
Data: 15.03.2002 Godz. 12:30÷16:00 Temp. powietrza: 1,0÷2,8°C Zachmurzenie duże Niewielkie opady śniegu Wiatr zmienny, chwilami porywisty	*	*	*	*	*	*	*	*
Data: 29.03.2002 Godz. 12:30÷16:00 Temp. powietrza: 2,6÷4,8°C Zachmurzenie umiarkowane Brak opadów Wiatr słaby ze zmiennych kierunków	Liczne żaby brunatne (ok. 60 sztuk) w <i>amplexus</i> , 1 żaba zielona	**	**	**	1 żaba brunatna	**	6 ropuch szarych (<i>Bufo bufo</i> L.) w <i>amplexus</i>	**
Data: 05.04.2002 Godz. 9:00÷12:10 Temp. powietrza: 4,5÷6,8°C Zachmurzenie umiarkowane Brak opadów Wiatr zmienny, chwilami porywisty	*	2 żaby brunatne, skrzek żab brunatnych	Około 100 samców ropuchy szarej i 8 par w <i>amplexus</i> oraz 8 żab zielonych i 3 żaby brunatne	*	*	7 żab zielonych	*	*

* – nie stwierdzono obecności płazów w zbiorniku, tzn. nie spostrzeżono skrzeku, kijanek, czy też dorosłych osobników, a także nie usłyszano odgłosów wydawanych przez dorosłe osobniki

** – nie prowadzono obserwacji zbiornika

Tabela 2. Wyniki badań jakości wód powierzchniowych 8 zbiorników wodnych (oczka wodne, rozlewiska) w Szczecińskim Parku Krajobrazowym (09.03.2002)
Table 2. The results of investigations on quality of surface water in 8 water reservoirs (aquatic lacing holes, flood water) in Szczecin Landscape Park (2002-03-09)

Lp.	Wskaźnik	Jednostka	Nr zbiornika							
			1	2	3	4	5	6	7	8
I. Parametry ogólne										
1.1	Temperatura ¹⁾	°C	6,0	8,0	8,0	8,0	5,8	7,8	7,0	7,0
1.2	pH ¹⁾	jedn. pH	8,29	8,08	8,02	7,36	6,45	3,84	7,78	8,13
1.3	Eh ²⁾	mV	116	113	108	118	158	231	180	162
1.4	pE ²⁾	jedn. pE	2,10	2,10	2,00	2,20	3,00	4,30	3,40	3,00
1.5	rH ²⁾	jedn. rH	20,90	20,40	20,00	19,10	18,80	16,30	22,30	22,30
1.6	ChZT _{Mn} ¹⁾	mg O ₂ /dm ³	17,0	16,6	15,8	16,6	17,4	17,8	8,0	10,6
1.7	Stężenie O ₂ (r) ¹⁾	mg O ₂ /dm ³	7,8	13,0	12,2	7,8	5,2	12,6	8,6	10,2
1.8	Stopień natlen. wód ²⁾	%	62,5	109,3	102,6	65,6	41,4	105,4	70,6	83,7
1.9	Substancje rozp. ¹⁾	mg/dm ³	311,8	195,2	175,0	493,2	217,0	273,0	416,0	344,4
1.10	Pozostałość po prażeniu ²⁾	mg/dm ³	184,4	100,0	58,6	280,0	24,8	213,0	334,4	173,4
II. Zasobność wód w substancje biogenne										
II. 1	Azot azotanowy ¹⁾	mg N/dm ³	0,34	0,17	0,10	0,38	0,42	0,98	0,14	0,24
II.2	Azot azotynowy ¹⁾	mg N/dm ³	0,042	0,021	0,009	0,031	0,053	0,035	0,023	0,031
II.3	Azot amonowy ¹⁾	mg N/dm ³	0,36	0,30	0,18	0,70	0,63	0,94	0,14	0,18
II.4	Ortofosforany rozp. ¹⁾	mg PO ₄ /dm ³	0,03	0,01	0,02	0,04	0,27	0,02	0,05	0,01
II.5	Fosfor ogólny ¹⁾	mg P/dm ³	0,12	0,13	0,10	0,10	0,11	0,13	0,18	0,18
III. Wskaźniki mineralizacji										
III.1	Twardość ogólna ¹⁾	mg CaCO ₃ /dm ³	273	112	150	301	<26	130	256	247
III.2	Stężenie ogólne wapnia ²⁾	mg/dm ³	78	30	32	112	<2	<2	84	82
III.3	Stężenie ogólne magnezu ²⁾	mg/dm ³	18	10	17	<5	<5	30	11	10
III.4	Stężenie chlorków ¹⁾	mg/dm ³	56	47	66	101	107	47	53	54
III.5	Stężenie siarczanów ¹⁾	mg/dm ³	33	65	62	164	49	116	68	128
III.6	Zasadowość og. ²⁾	mmoli HCl/dm ³	3,60	2,90	2,00	2,10	0,70	0,50	3,70	4,30
III.7	Stężenie ogólne żelaza ¹⁾	mg/dm ³	0,24	0,34	0,25	0,56	0,14	0,36	0,32	0,29
III.8	Stężenie żelaza rozpuszczonego ²⁾	mg/dm ³	0,11	0,03	0,18	0,03	0,08	0,03	0,16	0,16
III.9	Stężenie ogólne manganu ¹⁾	mg/dm ³	0,12	0,80	0,15	0,05	0,07	0,04	0,13	0,10

Oznaczenia:

- wartość wskaźnika odpowiadająca I lub II klasie czystości wód wg Rozporządzenia (1991)
- wartość wskaźnika odpowiadająca III klasie czystości wód wg Rozporządzenia (1991)
- pozaklasowa wartość wskaźnika wg Rozporządzenia (1991)

Objaśnienia:

- ¹⁾ - wskaźnik służący do oceny jakości wód wg Rozporządzenia (1991)
- ²⁾ - wskaźnik spoza listy wskaźników służących do oceny jakości wód wg Rozporządzenia (1991)

Tabela 3. Wyniki badań wybranych własności fizycznych i chemicznych wód powierzchniowych zbiornika nr 1 w Szczecińskim Parku Krajobrazowym (w nawiasach ocena klasowości wód wg badanych wskaźników jakości wód – za Rozporządzeniem 1991)

Table 3. Values of selected physical and chemical properties of water in reservoir No. 1 in Szczecin Landscape Park (water quality classification, following Directive 1991, indicated in parentheses)

Lp.	Wskaźnik	Jednostka	Data poboru prób wody				
			01.03.2002	09.03.2002	15.03.2002	29.03.2002	05.04.2002
I. Parametry ogólne							
1.1	Temperatura	°C	3,5 (I)	6,0 (I)	4,2 (I)	7,4 (I)	4,5 (I)
1.2	pH	jedn. pH	8,20 (I)	8,29 (I)	8,12 (I)	8,04 (I)	7,92 (I)
1.3	Eh	mV	343 (nd)	116 (nd)	379 (nd)	138 (nd)	97 (nd)
1.4	pE	jedn. pE	6,50 (nd)	2,10 (nd)	7,10 (nd)	3,87 (nd)	1,80 (nd)
1.5	rH	jedn. rH	29,30 (nd)	20,90 (nd)	30,50 (nd)	23,82 (nd)	19,50 (nd)
1.6	ChZT _{Mn}	mg O ₂ /dm ³	18,5 (II)	17,0 (II)	19,0 (II)	16,0 (II)	12,8 (II)
1.7	Stężenie O ₂ (r)	mg O ₂ /dm ³	13,0 (I)	7,8 (I)	13,4 d)	10,7 (I)	7,4 (I)
1.8	Stopień natlenienia wód	%	97,7 (nd)	62,5 (nd)	102,5 (nd)	88,7 (nd)	57,1 (nd)
1.9	Substancje rozpuszczone	mg/dm ³	297,2 (I)	311,8 (I)	309,6 (I)	330,0 (I)	348,0 (I)
1.10	Pozostałość po prażeniu	mg/dm ³	157,2 (nd)	184,4 (nd)	260,0 (nd)	267,0 (nd)	279,2 (nd)
II. Zasobność wód w substancje biogenne							
II. 1	Azot azotanowy	mg N/dm ³	0,20 (I)	0,34 (I)	0,28 (I)	0,25 (I)	0,20 (I)
II.2	Azot azotynowy	mg N/dm ³	0,005 (I)	0,042 (III)	0,007 (I)	0,010 (I)	0,019 (I)
II.3	Azot amonowy	mg N/dm ³	0,25 (I)	0,36 (I)	0,18 (I)	0,30 (I)	0,59 (I)
II.4	Ortofosforany rozp.	mg PO ₄ /dm ³	0,10 d)	0,03 (I)	0,72 (III)	0,50 (II)	0,29 (II)
II.5	Fosfor ogólny	mg P/dm ³	0,08 (I)	0,12 (II)	0,25 (II)	0,20 (II)	0,12 (II)
III. Wskaźniki mineralizacji							
III.1	Twardość ogólna	mg CaCO ₃ /dm ³	150 (I)	270 (I)	200 (I)	208 (I)	198 (I)
III.2	Stężenie ogólne wapnia	mg/dm ³	60 (nd)	78 (nd)	80 (nd)	75 (nd)	71 (nd)
III.3	Stężenie ogólne magnezu	mg/dm ³	<5 (nd)	18 (nd)	<5 (nd)	5 (nd)	5 (nd)
III.4	Stężenie chlorków	mg/dm ³	21 (I)	56 (I)	36 (I)	20 (I)	3 (I)
III.5	Stężenie siarczanów	mg/dm ³	15 (I)	33 (I)	29 (I)	28 (I)	27 (I)
III.6	Zasadowość ogólna	mmoli HCl/dm ³	2,50 (nd)	3,60 (nd)	3,80 (nd)	3,80 (nd)	3,91 (nd)
III.7	Stężenie ogólne żelaza	mg/dm ³	0,08 (I)	0,24 (I)	0,24 (I)	0,12 (I)	0,08 (I)
III.8	Stężenie żelaza rozpuszczonego	mg/dm ³	0,04 (nd)	0,11 (nd)	0,16 (nd)	0,10 (nd)	0,07 (nd)
III.9	Stężenie ogólne manganu	mg/dm ³	0,44 (III)	0,12 (II)	0,14 (II)	0,10 (I)	0,05 (I)

(nd) - not determined - nie określone przez Rozporządzenie 1991

Tabela 4. Wyniki badań wybranych własności fizycznych i chemicznych wód powierzchniowych zbiornika nr 2 w Szczecińskim Parku Krajobrazowym (w nawiasach ocena klasowości wód wg badanych wskaźników jakości wód – za Rozporządzeniem 1991)

Table 4. Values of selected physical and chemical properties of water in reservoir No. 2 in Szczecin Landscape Park (water quality classification, following Directive 1991, indicated in parentheses)

Lp.	Wskaźnik	Jednostka	Data poboru prób wody				
			01.03.2002	09.03.2002	15.03.2002	29.03.2002	05.04.2002
I. Parametry ogólne							
1.1	Temperatura	°C	4,0 (I)	8,0 (I)	5,8 (I)	9,7 (I)	9,5 (I)
1.2	pH	jedn. pH	7,43 (I)	8,08 (I)	7,80 (I)	7,88 (I)	7,95 (I)
1.3	Eh	mV	335 (nd)	113 (nd)	373 (nd)	227 (nd)	80 (nd)
1.4	pE	jedn. pE	6,30 (nd)	2,10 (nd)	7,00 (nd)	4,05 (nd)	1,50 (nd)
1.5	rH	jedn. rH	27,50 (nd)	20,40 (nd)	29,60 (nd)	23,86 (nd)	18,90 (nd)
1.6	ChZT _{Mn}	mg O ₂ /dm ³	11,4 (II)	16,6 (II)	17,8 (II)	14,7 (II)	12,8 (II)
1.7	Stężenie O ₂ (r)	mg O ₂ /dm ³	6,8 (I)	13,0 (I)	13,0 (I)	9,9 (I)	10,1 (I)
1.8	Stopień natlenienia wód	%	51,8 (nd)	109,3 (nd)	103,6 (nd)	88,6 (nd)	87,6 (nd)
1.9	Substancje rozpuszczone	mg/dm ³	240,0 (I)	195,2 (I)	188,4 (I)	195,0 (I)	200,8 (I)
1.10	Pozostałość po prażeniu	mg/dm ³	104,2 (nd)	100,0 (nd)	87,0 (nd)	78,3 (nd)	63,4 (nd)
II. Zasobność wód w substancje biogenne							
II. 1	Azot azotanowy	mg N/dm ³	0,29 (I)	0,17 (I)	0,14 (I)	0,12 (I)	0,15 (I)
II.2	Azot azotynowy	mg N/dm ³	0,003 (I)	0,021 (II)	0,007 (I)	0,007 (I)	0,009 (I)
II.3	Azot amonowy	mg N/dm ³	0,40 (I)	0,30 (I)	0,14 (I)	0,48 (I)	0,83 (I)
II.4	Ortofosforany rozp.	mg PO ₄ /dm ³	0,02 (I)	0,01 (I)	0,74 (III)	0,71 (III)	0,26 (II)
II.5	Fosfor ogólny	mg P/dm ³	0,01 (I)	0,15 (II)	0,25 (II)	0,30 (UI)	0,16 (II)
III. Wskaźniki mineralizacji							
III.1	Twardość ogólna	mg CaCO ₃ /dm ³	84 (I)	117 (I)	126 (I)	98 (I)	86 (I)
III.2	Stężenie ogólne wapnia	mg/dm ³	22 (nd)	30 (nd)	42 (nd)	31 (nd)	26 (nd)
III.3	Stężenie ogólne magnezu	mg/dm ³	7 (nd)	10 (nd)	5 (nd)	<5(nd)	5 (nd)
III.4	Stężenie chlorków	mg/dm ³	9(I)	47 (I)	11 (I)	67 (I)	2 (I)
III.5	Stężenie siarczanów	mg/dm ³	<10 (I)	65 (I)	21 (I)	16 (I)	14 (I)
III.6	Zasadowość ogólna	mmoli HCl/dm ³	3,40 (nd)	2,90 (nd)	1,40 (nd)	1,70 (nd)	1,81 (nd)
III.7	Stężenie ogólne żelaza	mg/dm ³	0,15 (I)	0,34 (I)	0,12 (I)	0,08 (I)	0,06 (I)
III.8	Stężenie żelaza rozpuszczonego	mg/dm ³	0,07 (nd)	0,03 (nd)	0,12 (nd)	0,06 (nd)	0,01 (nd)
III.9	Stężenie ogólne manganu	mg/dm ³	0,07 (I)	0,80 (III)	0,22 (II)	0,10 (I)	0,08 (I)

(nd) - not determined - nie określone przez Rozporządzenie 1991

Tabela 5. Wyniki badań wybranych własności fizycznych i chemicznych wód powierzchniowych zbiornika nr 3 w Szczecińskim Parku Krajobrazowym (w nawiasach ocena klasowości wód wg badanych wskaźników jakości wód – za Rozporządzeniem 1991)

Table 5. Values of selected physical and chemical properties of water in reservoir No. 3 in Szczecin Landscape Park (water quality classification, following Directive 1991, indicated in parentheses)

Lp.	Wskaźnik	Jednostka	Data poboru prób wody				
			01.03.2002	09.03.2002	15.03.2002	29.03.2002	05.04.2002
I. Parametry ogólne							
1.1	Temperatura	°C	5,0 (I)	8,0 (I)	5,5 (I)	8,6 (I)	12,8 (I)
1.2	pH	jedn. pH	8,19 (I)	8,02 (I)	7,73 (I)	7,80 (I)	8,12 (I)
1.3	Eh	mV	339 (nd)	108 (nd)	371 (nd)	126 (nd)	75 (nd)
1.4	pE	jedn. pE	6,40 (nd)	2,00 (nd)	6,90 (nd)	2,26 (nd)	1,40 (nd)
1.5	rH	jedn. rH	29,10 (nd)	20,00 (nd)	29,40 (nd)	20,10 (nd)	19,00 (nd)
1.6	ChZT _{Mn}	mg O ₂ /dm ³	10,6 (II)	15,8 (II)	21,2 (III)	12,8 (II)	11,6 (II)
1.7	Stężenie O ₂ (r)	mg O ₂ /dm ³	11,2 (I)	12,2 (I)	12,2 (I)	12,0 (I)	12,0 (I)
1.8	Stopień natlenienia wód	%	87,43 (nd)	102,6 (nd)	96,5 (nd)	102,3 (nd)	112,5 (nd)
1.9	Substancje rozpuszczone	mg/dm ³	286,0 (I)	175,0 (I)	239,0 (I)	209,8 (I)	206,2 (I)
1.10	Pozostałość po prażeniu	mg/dm ³	140,0 (nd)	58,6 (nd)	136,8 (nd)	121,3 (nd)	60,6 (nd)
II. Zasobność wód w substancje biogenne							
II. 1	Azot azotanowy	mg N/dm ³	0,11 (I)	0,10 (I)	0,14 (I)	0,12 (I)	0,13 (I)
II.2	Azot azotynowy	mg N/dm ³	0,019 (I)	0,009 (I)	0,010 (I)	0,008 (I)	0,005 (I)
II.3	Azot amonowy	mg N/dm ³	0,21 d)	0,18 (I)	0,16 (I)	0,04 d)	0,88 (I)
II.4	Ortofosforany rozp.	mg PO ₄ /dm ³	<0,01 (I)	0,02 (I)	0,74 (III)	0,41 (II)	0,31 (II)
II.5	Fosfor ogólny	mg P/dm ³	0,08 (I)	0,10 (I)	0,14 (II)	0,15 (II)	0,18 (II)
III. Wskaźniki mineralizacji							
III.1	Twardość ogólna	mg CaCO ₃ /dm ³	80 (I)	151 (I)	149 (I)	124 (I)	93 (I)
III.2	Stężenie ogólne wapnia	mg/dm ³	32 (nd)	32 (nd)	38 (nd)	33 (nd)	29 (nd)
III.3	Stężenie ogólne magnezu	mg/dm ³	<5 (nd)	17 (nd)	13 (nd)	10 (nd)	5 (nd)
III.4	Stężenie chlorków	mg/dm ³	11 (I)	66 (I)	14 (I)	8 (I)	2 (I)
III.5	Stężenie siarczanów	mg/dm ³	11 (I)	62 (I)	19 (I)	14 (I)	10 (I)
III.6	Zasadowość ogólna	mmoli HCl/dm ³	2,20 (nd)	2,00 (nd)	1,10 (nd)	1,70 (nd)	1,80 (nd)
III.7	Stężenie ogólne żelaza	mg/dm ³	0,08 (I)	0,25 (I)	0,23 (I)	0,10 (I)	0,06 (I)
III.8	Stężenie żelaza rozpuszczonego	mg/dm ³	0,05 (nd)	0,18 (nd)	0,14 (nd)	0,06 (nd)	0,04 (nd)
III.9	Stężenie ogólne manganu	mg/dm ³	0,06 (I)	0,15 (II)	0,16 (II)	0,07 (I)	0,06 (I)

(nd) - not determined - nie określone przez Rozporządzenie 1991

5. Dyskusja

Podczas prowadzonych w okresie przedwiośnia i wczesnej wiosny obserwacji terenowych i badań wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników jakości wód powierzchniowych wybranych 8 zbiorników wodnych, stwierdzono, że gody żab brunatnych odbywały się – oceniając na podstawie obserwacji we wszystkich badanych zbiornikach oprócz zbiornika Nr 4, przy czym najliczniej w zbiorniku Nr 1, zaś gody ropuchy szarej (*Bufo bufo* L.) przebiegające z udziałem dużej liczby osobników (około 100 sztuk) w zbiorniku Nr 3.

Obserwacje terenowe (tab. 1) bardzo charakterystycznie „przystawały” do wyników badań jakości wód (tab. 2). Z zestawienia danych zawartych w tabelach 1 i 2 wynika, że gody odbywały się w zbiornikach o wodach najwyższej czystości (w porównaniu z pozostałymi zbiornikami), spośród których czystością wód wyróżniały się zbiorniki Nr 1 i Nr 3. Wody w zbiorniku Nr 2 oraz w jeszcze większym stopniu wody zbiorników Nr 4, 5, 6 i 8 cechowały się wartościami niektórych wskaźników jakości wód nakazującymi zakwalifikować je do III klasy czystości wód. Zbiorniki Nr 1, 3 i 7 wyróżniały się wodami o wartościach badanych wskaźników odpowiadających I i II klasie czystości wód. Przy czym zbiornik Nr 7 dyskwalifikowały niskie wartości stężenia rozpuszczonego tlenu, co prawda odpowiadające I i II klasie jakości wód, niemniej będącymi wyraźnie gorszymi (niższymi) od wartości tychże wskaźników dla wód zbiorników Nr 1 i 3. Wysokie stężenie rozpuszczonego tlenu, podobnie jak w przypadku ryb (Opuszyński 1983) jest prawdopodobnie niezbędne dla właściwego rozwoju zarodków płazów, kiedy to tlen dociera do zarodka na drodze dyfuzji wzdłuż gradientu stężenia O_2 rozp., a także kijanek, kiedy to po wykształceniu się skrzelii, przyswajanie tlenu zależy od różnicy prężności parcyjnych O_2 rozpuszczonego w wodzie i we krwi do skrzelii dopływającej.

Chemizm wód badanych zbiorników był w okresie badawczym w dużym stopniu zmienny, co jest cechą małych zbiorników o niewielkiej ilości wody, zmieniający się wskutek dopływu wód pochodzących z opadów i w wyniku zachodzenia procesów biohydrogeochemicznych w ekosystemie zbiornika. W związku z powyższym, po przyjęciu założenia, że wody zbiornika Nr 1 w dniu 29.03.2002 i zbiornika Nr 3 w dniu 05.04.2002 były wodami najbardziej zbliżonymi jakościowo (w porównaniu z innymi badanymi zbiornikami) do wód idealnego siedliska – miejsca godów, złożenia skrzelu i rozwoju kijanek, można było podjąć próbę dokonania wstępnej charakterystyki takiego idealnego siedliska – miejsca rozmnażania się żab brunatnych i ropuchy szarej (*Bufo bufo* L.):

Po pierwsze – byłyby to bardzo mały zbiornik śródlądowy (około 0,30 ha), leżący na skraju lasu lub otoczony lasem, bardzo płytki (0,5 metra głębokości), o części powierzchni (30÷40%) porośniętej roślinnością wodną wynurzoną, o wodzie przezroczystej (bez zawiesiny) i o ciemnym dnie, dzięki

czemu wody tego zbiornika mogą szybko nagrzewać się podczas słonecznych dni tak, że ich temperatura może osiągać kilkunastu stopni Celsjusza i w okresie godowym często bywa wyższa od temperatury powietrza.

Po drugie – wody tego zbiornika muszą być czyste, o jakości odpowiadającej I klasie czystości wód śródlądowych (Rozporządzenie 1991). Winny cechować się wysokim natlenieniem (100% i więcej), znikomą zawartością mineralnych związków azotowych i względnie wysoką zawartością mineralnych i organicznych związków fosforowych (mogą posiadać wartości wskaźników PO_4^{3-} rozp. i P_{og} , odpowiadające II klasie czystości wód). Nie jest wykluczone, że zasobność ekosystemu zbiornika w związki fosforu jest w tym przypadku cechą biotopu bardzo istotną, wszak wody te będą siedliskiem kijanek, zaś odpowiednio wysokie stężenie fosforu mineralnego w wodach będących siedliskiem ichtiofauny jest niezbędne dla prawidłowego rozwoju larw i narybku (Opuszyński 1983).

Po trzecie – wody tego zbiornika mimo wysokiego natlenienia powinny cechować się stosunkowo niskimi wartościami Eh (oceniając wg Garrelsa i Christa 1968). Prawdopodobnie związane jest to ze stałą w czasie wysoką zasobnością wód takiego zbiornika w substancje organiczne. W wodach zbiorników Nr 1 i 3 ogólną ilość rozpuszczonych substancji organicznych określano wg Macioszczyk (1987), tj. na podstawie różnicy pomiędzy ilością substancji rozpuszczonych a suchą pozostałością z poprawką na wodorowęglany. Zaś – substancji organicznych o charakterze reduktorów wg ChZT-Mn w ilości klasyfikujących badane wody jako wody II klasy. Potencjał redoks Eh oraz pE i rH pozwalają określić status redoks badanych wód jako przejściowy, tj. pomiędzy utleniającym a redukującym, gdy $15 < rH < 25$ – oceniając wg Hermanowicza i in. (1976). Najprawdopodobniej, w zbiorniku tym są rozpuszczone w wodzie substancje organiczne redoks tworzące pary redoksove w ilościach tak znacznych, że wywołuje to przesunięcie równowagi redoks w stronę stanu redukującego mimo wysokiego natlenienia wód. Równocześnie stężenia typowych substancji redoks tworzących pary redoksove mogące kształtować wartości wskaźnika Eh mierzonego metodami elektrochemicznymi, a w szczególności: NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , czy też kationy Fe i Mn na różnych stopniach utlenienia winny być, tak jak w zbiorniku Nr 3, tak małe, że raczej nie powinny mieć wpływu na wartość mierzonego potencjału redoks Eh (Kölling 1986). Nie można wykluczyć, że w zbiorniku w okresie godów pojawiły się substancje organiczne (wydzieliny płazów) tworzące pary redoksove, które ukształtowały odpowiednio niskie wartości Eh wód.

Po czwarte – wydaje się, że w toni wodnej takiego zbiornika nie powinno być substancji sprzyjających tworzeniu się reaktywnych form tlenu (RFT), a więc rozpuszczonych w toni wodnej kwasów humusowych, związków żelaza i manganu, itp., których obecność w oczywisty sposób wpływałaby na wartość Eh wód (Poleszczuk 1995), a także, co ważniejsze – na hydrobionty.

Po piąte – powinien być to zbiornik, w którym natlenienie toni wodnej wskutek zachodzenia napowietrzania tlenem z powietrza i tlenem wytwarzanym podczas fotosyntezy (wiosenny rozwój roślinności wodnej), jest wyższe niż zużycie tlenu w przemianach dysymilacyjnych, co bardzo dobrze rokuje dla biocenozy zbiornika.

Po szóste – wydaje się, że zbiornik taki będzie najpewniej porośnięty wyłącznie roślinnością wynurzoną, mogącą pobierać substancje biogenne z podłoża. W zbiornikach Nr 1 i 3 nie obserwowano bowiem występowania fitoplanktonu.

Po siódme – wody zbiornika – idealnego siedliska wodnego jako miejsce godów żab brunatnych i ropuchy szarej – powinny cechować się śladową mineralizacją wód (vide – wyniki oznaczeń chlorków, siarczanów, magnezu i obliczanych z bilansu – stężeń sodu i potasu dla zbiorników Nr 1 i 3), dzięki czemu wody zbiornika miałyby niską gęstość. W tych warunkach skrzek nie byłby unoszony siłą wyporu i równocześnie roztwory substancji organicznych w zbiorniku nie ulegałyby koagulacji.

Po ósme – wody tego zbiornika powinny być, tak jak wody zbiornika Nr 1, zasobne w wodorowęglan wapnia (stężenie Ca^{2+} i alkaliczność ogólna), w ilości zbliżonej do zasobności w jony Ca^{2+} i HCO_3^- wód naturalnych, mających kontakt z osadami bogatymi w CaCO_3 (Poleszczuk 1998), dzięki czemu wody miałyby odpowiednio wysoką zdolność buforowania kwasowo-zasadowego (Stumm i Morgan 1970).

6. Wnioski

Wyniki wstępnych badań wód, które żaby brunatne i ropuchy szare wybrały na miejsce rozrodu dają podstawę do następujących wniosków:

1. Żaby i ropuchy wybrały wody bardzo czyste, I klasy jakości, za wyjątkiem ChZT-Mn i stężeń związków fosforu, które były wyższe (II klasa jakości wód).
2. Dogodne do rozmnażania były wody zbiorników płytkich o ciemnym dnie, o toni wodnej bez zawiesin, łatwo nagrzewającej się w słoneczne dni nawet do kilkunastu oC, (tak, że wody są wtedy cieplejsze niż powietrze), o wysokim natlenieniu, wysokiej pojemności buforowej i znikomych stężeniach żelaza i manganu, a także o niskich wartościach wskaźników redoks przy umiarkowanej zawartości materii organicznej o charakterze reduktorów.

3. Gody ropuch szarych wypadły w momencie, gdy wody tego zbiornika osiągnęły specyficzny stan zasobności w utleniacze i reduktory, a w szczególności, gdy wystąpiły duże stężenia rozpuszczonego tlenu. oraz posiadała bardzo niski potencjał redoks.

Literatura

1. **Borowiec S.:** *Gleby Puszczy Bukowej, Chrońmy Przyrodę Ojczystą* 49: 101÷104 s. 1993.
2. **Dojlido J.:** *Chemia wody* Wyd. Arkady, Warszawa, 323 ss. 1987.
3. Dyrektywa 78/659/EEC z 18.07.1978 (ze zmianami wg Dyrektywy 90/656/EEC z 04.12.1990) w sprawie jakości wód śródlądowych jako środowiska bytowania ryb, w: Żurek J., 1993, Standardy EWG w dziedzinie ochrony wód i powietrza, Wyd. Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa, s.7÷14.
4. Dyrektywa 99/9085/EU z 30.07.1999 w sprawie zarządzania i ochrony zasobów wód (z XI aneksami), 156 ss.
5. **Garrels R.M., Christ C. L.:** *Solutions, Minerals and Equilibria*, Harper and Row, New York. 1968.
6. **Hermanowicz W., Dożańska W., Dojlido J., Koziorowski B.:** *Fizyko-chemiczne badania wody i ścieków* Wyd. Arkady, Warszawa, 848 ss. 1976.
7. **Kölling M.:** *Verglich verschiedener Methoden zur Bestimmung des Redoxpotentials natürlicher Wässer* Meyniana 38: 1÷19. 1986.
8. **Macioszyk A.:** *Hydrogeochemia* Wyd. Geologiczne, Warszawa, 475 ss. 1987.
9. **Nemerow N. L.:** *Stream, Lake, Estuary and Ocean pollution* Van Nostand Reinhold Comp., New York, 444 pp. 1985.
10. **Opuszyński K.:** *Podstawy biologii ryb* PWRiL, Warszawa. 1983.
11. **Poleszczuk G.:** *Aktywne formy tlenu w procesach chemicznego utleniania materii organicznej w wodach naturalnych*. Mat. Konf. Uniwersytetu Szczecińskiego, 19: 101÷115. 1996.
12. **Poleszczuk G.:** *Charakterystyka toni wodnej Zalewu Szczecińskiego (Zalewu Wielkiego) jako siedliska ichtiofauny* Rozpr. AR w Szczecinie, 179: 1÷102. 1997.
13. **Poleszczuk G.:** *Środowisko abiotyczne toni wodnej Zalewu Szczecińskiego* Rozpr. Stud. Uniw. Szczecińskiego, 292: 1÷207. 1998.
14. Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska z dn. 5 listopada 1991 r. w sprawie klasyfikacji wód oraz warunków jakim powinny odpowiadać ścieki wprowadzane do wód lub do ziemi, Dz.U., 1991, nr 116, poz.503.
15. **Stumm W., Morgan J. J.:** *Aquatic Chemistry* Wiley-Interscience, New York. 1970.
16. **Witczak S., Adamczyk A.:** *Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania*, Bibl. Monitoringu Środowiska, Warszawa, s. 155÷159. 1995.

Polskie Normy

Dział: Woda i Ścieki

- PN/C – 04537.02 Badania rozpuszczonych ortofosforanów kolorymetryczną metoda molibdenianową z chlorkiem cynawym jako reduktorem.
- PN/C-04537.09. Badania zawartości związków fosforu. Oznaczanie fosforanów ogólnych metodą kolorymetryczną lub ekstrakcyjno-kolorymetryczną.
- PN/C – 04540.03 Badania wartości pH, kwasowości i zasadowości. Oznaczanie kwasowości i zasadowości mineralnej i ogólnej metodą miareczkowania wobec wskaźników.
- PN/C – 04541 Oznaczanie suchej pozostałości, pozostałości po prażeniu, straty przy prażeniu oraz substancji rozpuszczonych, substancji rozpuszczonych mineralnych i substancji rozpuszczonych lotnych.
- PN/C – 04545.03 Oznaczanie rozpuszczonego tlenu metodą Winklera w modyfikacji azydkowej.
- PN/C – 04551.01 Badanie zawartości wapnia.
- PN/C – 04554.02 Oznaczanie twardości ogólnej powyżej 0,357 mval/dm³ metodą wersenianową.
- PN/C – 04562.01 Badanie zawartości magnezu.
- PN/C – 04566.09 Badanie zawartości siarki i jej związków. Oznaczanie siarczanów metodą wagową.
- PN/C – 04576.01 Badania zawartości związków azotu. Oznaczanie azotu amonowego metodą kolorymetryczną i indofenolową.
- PN/C – 04576.06 Oznaczanie azotu azotynowego metodą kolorymetryczną z kwasem sulfanilowym i 1-naftyloaminą.
- PN-87/C-04576.07. Woda i ścieki. Oznaczanie azotu azotanowego po redukcji w kolumnie kadmowej.
- PN/C – 04576.09 Badanie zawartości związków azotu. Oznaczanie azotu azotanowego metodą kolorymetryczną z kwasem fenolodwusulfonowym.
- PN/C – 04578.02 Badania zapotrzebowania tlenu i zawartości węgla organicznego. Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) metodą nadmanganianową.
- PN/C – 04584 Pomiar temperatury.
- PN/C – 04586.03 Badania zawartości żelaza. Oznaczanie żelaza ogólnego i rozpuszczonego w zakresie 0,02÷10 mg/dm³ metodą kolorymetryczną z 1,10-fenantroliną lub 2,2'-dwupirydylem.
- PN/C – 04590.01 Badania zawartości manganu metodą kolorymetryczną nadmanganianową.
- PN/C – 04617.02 Badania zawartości chlorków. Oznaczanie chlorków w wodzie i ściekach metodą argentometrycznego miareczkowania.
- PN/C – 04632.03 Ogólne zasady pobierania próbek do badań fizycznych, chemicznych i biologicznych. Technika pobierania próbek.

PN/C – 04632.04 Ogólne zasady pobierania próbek do badań fizycznych, chemicznych i biologicznych. Utrwalanie i przechowywanie próbek.
Polska Norma PN-77/C-04537.09. Woda i ścieki. Badania zawartości związków fosforu. Oznaczanie fosforanów ogólnych metodą kolorymetryczną lub ekstrakcyjno-kolorymetryczną.

Dział: Analiza Chemiczna

PN/C – 06504 Przygotowanie roztworów buforowych.

Which Water Reservoirs Frogs and Toads Prefer as Procreation Place? (Investigation Results of Selected Physical and Chemical Quality Indexes in Szczecin Landscape Park Water Reservoirs)

Abstract

A preliminary attempt to find out which of many similar water reservoirs are chosen by frogs and toads as breeding areas was made. In early spring and spring (1 March – 5 April 2002) field observations were made and selected physical and chemical parameters of water quality were determined in 8 water bodies in the Szczecin Landscape Park north of Lake Binowo. Brown frogs and common toads (*Bufo bufo* L.) were found to have selected for breeding a water body adjoining to a forest and a mid-forest one. Both water bodies were shallow (0.5 m depth), with clear water and dark bottom, vegetated in 30-40% by emergent plants. Compared to the six remaining water bodies, those selected by the amphibians were cleanest (most water quality parameters corresponded to water quality class I in Polish classification). They were also the fastest to warm by the sun.

The issue of choice by frogs and toads of water reservoirs as the spot of the mating, it is the matter fascinating the naturalists unceasingly. It is possible to conjecture, that choosing this, and not the other water reservoir for the spot of mating and later existence for some time of their offspring, amphibians act using some premises (instinct), and it blind hazard. Maybe decisions of choice are connected with quality of waters of chosen reservoir.

The aim of investigation which results are presented in this paper was the preliminary cognition, on the basis of small number of basic physical and chemical indexes of water quality, if and with what differed waters of reservoirs in which frogs and toads mating took place on selected area of Szczecin Landscape Park, from water of other

water reservoirs lying in neighbourhood which were not recognized by amphibians for appropriate – likely to reproduction.

During early spring of year 2002 the field observations and selected physical (temperature) and chemical (pH, Eh, pE and rH, COD_{Mn}, concentration of O_{2dissolved}, grade of water oxidation, concentration solutes, remainder after roasting, concentration of NO₃⁻, NO₂⁻, NH₄⁺, PO₄³⁻, P_{total}, general hardness, concentration of Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, general alkalinity, concentration of Fe_{total}, Fe_{dissolved} as well as Mn_{total}) indexes of water quality were carried out in 8 water reservoir (forest lacing holes and flood water, field and placed on the boundary of forests and fields) in Szczecin Landscape Park on the area placed north from Binowo lake.

Thanks to field observations, which permitted to establish, that on March 29 2002 in reservoir Nr. 1 about 60 brown frogs had mating and on April 5 2002 in reservoir Nr. 3 about 100 grey toad's (*Bufo bufo* L.) individuals had mating, and therefore waters of those reservoirs at this particular time made up a suitable environment to perform mating as well as in the perspective convenient temporary habitation for young generation of frogs and toads, it is possible basing on results of investigations of water in reservoirs Nr. 1 and 3 at this time, to try to give the preliminary characteristics of water which is suitable for reproduction of brown frogs and grey toad:

On the basis of results of investigation of 15 indexes of water quality which were evaluated according to criterions of water quality used in Poland for determination of cleanness (class division) of the inland water, it was established that water was very clean – values of 12 studied indexes of water quality were in the I class of quality, except for COD_{Mn} and concentration phosphorus compounds which were higher (the II class of water quality), which in case of the amphibians, ma be the desirable circumstance (the presence of orthophosphates in water is indispensable for correct development of organisms of some water animals).

Water convenient for reproduction is the water of shallow reservoirs with dark bottom, with no suspensions in the water, easily becoming warm even up to more than ten degrees centigrade during sunny days, that water is then warmer than air, with high oxidation, high acid-alkaline buffer capacity and low concentrations of iron and manganese, and also with low values of redox indexes by reasonable content of organic matter with character of reducers.

On the basis of changes of chemism of reservoir Nr 3 water during investigation period establish, that moment of grey toads' mating fell out in the moment, when water of this reservoir reached specific state of oxidants and reducers amount, and particularly when the concentrations of dissolved oxygen were high (water was even overoxidized, which was connected with the temperature rise as a result of warming by solar radiation) as well as had measured electrochemically very low redox potential, which may occur in reservoir when the processes of water oxygen enhancement (absorption from air as well as development of water vegetation) start to overweigh over using O₂ in dissimilation processes, which augurs well for the biocenosis.

Wpływ parametrów procesowych na usuwanie związków biogenych w laboratoryjnym reaktorze typu SBR

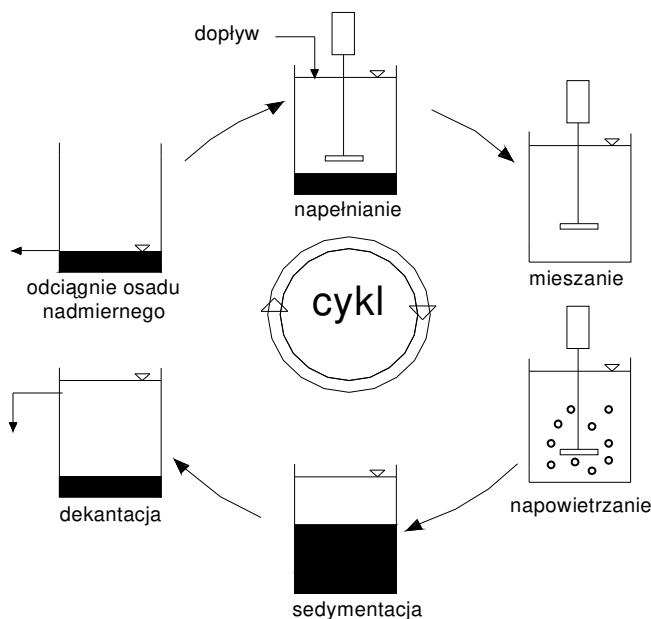
*Krzysztof Piaskowski
Politechnika Koszalińska*

1. Wstęp

Technologia sekwencyjnych biologicznych reaktorów, w której jako pierwszej wdrożono proces osadu czynnego na długi okres czasu została wyparta przez systemy przepływowe [1]. W ostatnich latach oczyszczanie ścieków systemem SBR zdobywa jednak coraz większe uznanie, szczególnie od momentu wprowadzania w poszczególnych krajach wymagań dotyczących intensywniejszego usuwania ze ścieków związków biogenych. Sekwencyjne reaktory mogą być już stosowane nie tylko do oczyszczania niewielkich ilości ścieków z terenów turystycznych czy zakładów przetwórczych, ale również pochodzących z większych miast (np. dla 19 tys. m³/d w Chełmnie). Stosując w jednym urządzeniu wszystkie podstawowe procesy oczyszczania ścieków, tj. napowietrzanie, sedymentację i dekantację (rys. 1), reaktor sekwencyjny (SBR) daje duże możliwości prowadzenia zintegrowanego nie tylko biologicznego utlenienia organicznych związków węgla i amonifikacji, ale także procesów nitryfikacji, denitryfikacji oraz zwiększonego wewnątrz komórkowego magazynowania ortofosforanów [2,3]. Praca reaktorów sekwencyjnych jest na tyle elastyczna, iż pozwala na dokonywanie szybkich zmian parametrów operacyjnych w sposób prosty, w zależności od ilości i składu dopływających ścieków.

Analizując wyniki badań zawarte w raporcie EPA [4] dotyczące eksploatacji kilkunastu amerykańskich oczyszczalni wykorzystujących technologię SBR w zakresie usuwania azotu oraz fosforu, można potwierdzić możliwość zainicjowania denitryfikacji oraz defosfatacji do poziomu poniżej 1 mg P/dm³ bez stosowania chemicznego strącania. Warunkiem jest prawidłowe zaprojektowanie cyklu pracy reaktora, gdyż sam proces biologicznego usuwania związków biogenych w reaktorach sekwencyjnych polega głównie na optymalizacji czasu trwania zmiennych warunków anaerobowych, anoksycznych i aerobowych [5]. Układ, kolejność i czas trwania poszczególnych faz cyklu pracy reaktora sekwencyjnego

oraz współczynnik dekantacji mogą być zróżnicowane, co ostatecznie wpływa na efekty oczyszczania ścieków i stabilność procesu osadu czynnego.



Rys. 1. Przebieg sekwencji faz procesowych podczas cyklu pracy reaktora sekwencyjnego (SBR)

Fig. 1. The course of sequent process phases of the working cycle of the Sequencing Batch Reactor (SBR)

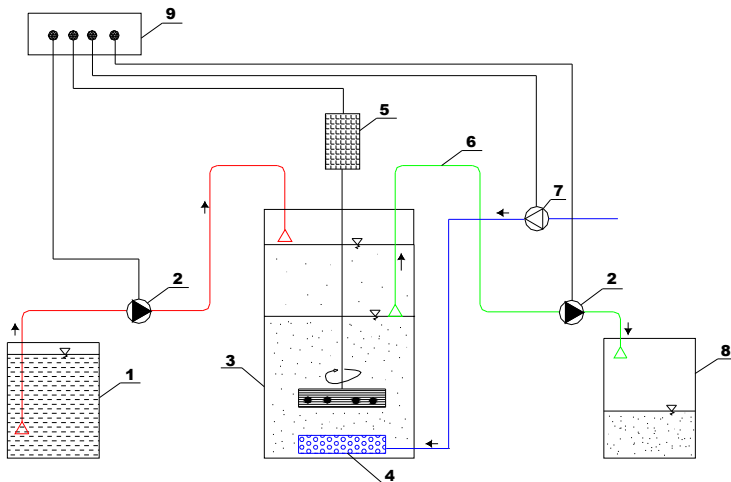
Bogate doświadczenia w zakresie eksploatacji oraz projektowania reaktorów sekwencyjnych (np. zbiór niemieckich wytycznych ATV-M 210 P) ułatwiają rozwiązywanie większości napotykaných trudności w optymalizacji ich pracy. Reaktory te są często stosowane w warunkach laboratoryjnych do badań oczyszczania ścieków w procesie osadu czynnego. Jednakże wieloletnia praktyka eksploatacji reaktorów typu SBR wykazuje, że obowiązujące zasady projektowania reaktorów sekwencyjnych nie zawsze umożliwiają optymalizację ich pracy. Na końcowy efekt oczyszczania wpływa wiele czynników technicznych i technologicznych, jakość oczyszczanych ścieków i wymagany stopień ich czystości. Reaktory mogą pracować w różnych układach faz procesowych i o zmiennym czasie ich trwania. Duża ilość czynników wpływających na końcowy efekt oczyszczania ścieków zmusza technologa do prowadzenia oprócz typowych obliczeń projektowych także badań procesowych lub korzystania z doświadczeń różnych zespołów badawczych.

Dlatego celem pracy jest przeprowadzenie oceny efektywności oczyszczania ścieków o stałym składzie w reaktorach sekwencyjnych, przy różnych wartościach wybranych parametrów procesowych oraz zobrazowanie zmian skuteczności jego pracy w ściśle określonych warunkach techniczno-technologicznych.

2. Metodyka badań

Badania procesowe prowadzono w reaktorach typu SBR zbudowanych ze szkła organicznego w kształcie walca o średnicy 144 mm, wysokości 300 mm oraz pojemności czynnej 3,0 dm³ każdy, pracujących w systemie trzech ośmiogodzinnych cykli na dobę. W sekwencji jednego cyklu przewidziano kolejno następujące po sobie fazy procesowe:

- napełnianie,
- napowietrzanie,
- sedymentacja,
- dekantacja.



Rys. 2. Schemat stanowiska badawczego: 1 – zbiornik ścieków surowych, 2 – pompa perystaltyczna, 3 – SBR, 4 – dyfuzor, 5 – mieszadło, 6 – system dekantacyjny, 7 – aerator, 8 – zbiornik ścieków oczyszczonych, 9 – elektroniczny układ sterujący

Fig. 2. Diagram of investigation stand: 1 – raw sewage tank, 2 – peristaltic pump, 3 – SBR, 4 – diffuser, 5 – stirrer, 6 – decantation system, 7 – aerator, 8 – treated sewage tank, 9 – electronic controlling system

Ścieki syntetyczne tłoczone były do reaktorów za pomocą pompy perystaltycznej Ecoline VC-Ms/CA8-6. Każdy reaktor posiadał oddzielny system napełniania, mieszania, napowietrzania i dekantacji. Zawartość każdego zbiornika przez cały okres trwania faz anoksydacyjno-anaerobowej i aerobowej mieszana była z prędkością około 60 obr/min mieszadłami mechanicznymi typu CAT R-50. Sprężone powietrze w tlenowych fazach doprowadzano aeratorami Aqua El przez dyfuzory drobno pęcherzykowe umieszczone centralnie na dnie każdego zbiornika. Oczyszczone ścieki odprowadzano pompą perystaltyczną Ecoline VC-Ms/CA8-6 przewodami dekantacyjnymi, usytuowanymi na wysokości zapewniającej przyjętą w danym etapie badań wartość współczynnika dekantacji f (33, 50, 67%). Czas pracy poszczególnych operacji technologicznych regulowany był programatorami czasowymi PCm.08 firmy Metron.

W celu kontroli procesu osadu czynnego zastosowano niemieckie wycieczne ATV-M 210 P dotyczące sekwencyjnych reaktorów porcjowych. Ze względu na skrajnie różne wymagania dotyczące wieku osadu dla procesów nityfikacji, denityfikacji oraz defosfatacji, przyjęto prowadzenie procesu dla wieku osadu $WO = 10$ d. Parametr ten odniesiono do faz, podczas których zachodzą reakcje biologiczne, a mianowicie do czasu fazy reakcji (WO) lub też do czasu trwania fazy napowietrzania (aerobowy wiek osadu WO_A). Czas trwania fazy reakcji przyjęto jako czas trwania cyklu pomniejszony o czas sedymentacji i dekantacji. Kontrola wieku osadu polegała na usuwaniu z reaktora raz na dobę pod koniec fazy napowietrzania, mieszaniny ścieków i osadu czynnego w ilościach określonych poniższym wzorem:

$$Q_n = \frac{V}{WO} \cdot \frac{t_R}{t_Z} \text{ [dm}^3/\text{d]}$$

gdzie:

V – objętość reaktora, dm^3

t_Z – czas trwania cyklu, h

t_R – czas trwania fazy reakcji biologicznej, h

W badaniach zastosowano ścieki syntetyczne przygotowywane z wody wodociągowej oraz składników wyszczególnionych w tabeli 1 (na podstawie normy PN-72/C-04550.09), dzięki czemu wyeliminowano zakłócenia spowodowane zbyt zróżnicowaną jakością ścieków miejskich oraz umożliwiono modelowanie ich składu, w celu zachowania odpowiednich proporcji między związkami C, N i P.

Charakterystykę jakościową przedstawiono w tabeli 2, natomiast uzyskane proporcje między C, N i P wyniosły:

$$\begin{aligned} \text{ChZT/BZT}_5 &= 1,2 && \text{(zalecane poniżej 2)} \\ \text{BZT}_5/\text{N}_{\text{og}} &= 6,1 && \text{(zalecane powyżej 3 - 4)} \\ \text{BZT}_5/\text{P}_{\text{og}} &= 29,6 && \text{(zalecane powyżej 20)} \end{aligned}$$

Przed badaniami oczyszczania ścieków przeprowadzono hodowlę i adaptację osadu czynnego do pracy wg technologii SBR. Zaszczepem był osad czynny pobrany z komory napowietrzania konwencjonalnej oczyszczalni ścieków „Jamno” miasta Koszalin. Czas hodowli z adaptacją przyjęto do ustalenia się stałych warunków i wynosił 4 tygodnie.

Tabela 1. Składniki ścieków syntetycznych

Table 1. Components of synthetic sewage

Składnik	Ilość, mg/dm ³
Pepton kazeinowy	226,0
Bulion suchy odżywczy	152,0
Chlorek amonu	20,0
Chlorek sodu	7,0
Chlorek wapnia	7,5
Siarczan magnezu	2,0
Fosforan potasu jednozasadowy	16,0
Fosforan potasu dwuzasadowy	40,0

Tabela 2. Parametry jakościowe ścieków syntetycznych

Table 2. Qualitative parameters of synthetic sewage

Parametr	Jednostka	Wartość
pH	-	7,2
Zasadowość ogólna	mval/dm ³	3,2
ChZTcr	mg O ₂ /dm ³	387
BZT ₅	mg O ₂ /dm ³	320
Azot organiczny	mg/dm ³	44,96
Azot ogólny	mg/dm ³	52,2
Azot amonowy	mg/dm ³	7,29
Fosfor ogólny	mg/dm ³	10,80
Ortofosforany	mg/dm ³	33,07

Zmiennymi procesowymi parametrami założonymi w badaniach był współczynnik dekantacji $f = 33\%$, 50% i 67% oraz czas trwania faz procesowych, których układ w zależności od etapu badań przedstawiono w tabeli 3. Współczynnik f zdefiniowany został jako procentowy stosunek objętości ścieków odprowadzanych z reaktora porcjowego w ciągu cyklu do objętości tego reaktora przy pełnym jego napełnieniu.

Tabela 3. Układ pracy SBR podczas trwania poszczególnych faz procesowych
Table 3. System of SBR work during individual process phases

Faza procesu	Czas trwania fazy [h]		
	Etap 1	Etap 2	Etap 3
Napełnianie i mieszanie	3,0	2,0	1,0
Napowietrzanie	3,5	4,5	5,5
Sedymentacja	1,0	1,0	1,0
Dekantacja	0,5	0,5	0,5

Dla każdej przyjętej wartości współczynnika f wykonano w 3 etapach badania wpływ zmian czasu trwania napełniania w zakresie 1÷3 h. Po każdej zmianie wartości parametru technologicznego osad czynny był adaptowany do nowych warunków pracy. Poszczególne parametry technologiczne pracy reaktora przy zmiennym współczynniku f oraz różnych czasach faz procesowych podano w tabeli 4.

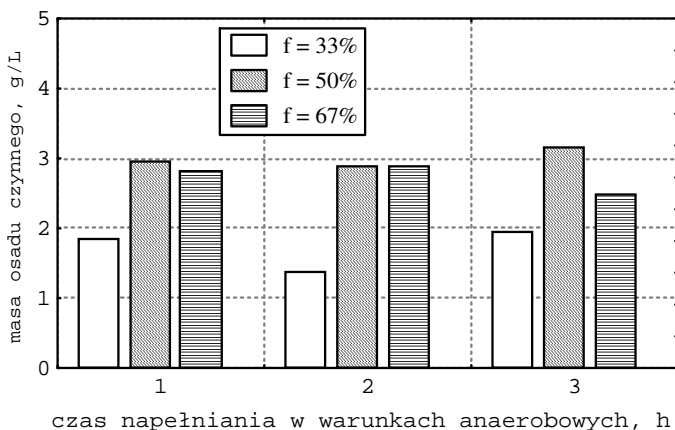
Tabela 4. Parametry technologiczne pracy SBR dla poszczególnych wartości współczynnika dekantacji oraz zmiennych czasów trwania faz procesowych
Table 4. Technological parameters of SBR work for individual values of decantation coefficient as well as durations of process phases

Parametr	Jednostka	Współczynnik dekantacji f , [%]								
		33			50			67		
		Etap 1	Etap 2	Etap 3	Etap 1	Etap 2	Etap 3	Etap 1	Etap 2	Etap 3
Obc. reaktora ładunkiem na cykl	g BZT ₅ /dm ³	0,13			0,20			0,26		
Przepływ	dm ³ /d	3,0			4,5			6,0		
Czas trwania cyklu	h	8,0								
Czas trwania fazy reakcji	h	6,5								
Czas trwania fazy aerobowej	h	3,5	4,5	5,5	3,5	4,5	5,5	3,5	4,5	5,5
Hydrauliczny czas zatrzymania ścieków	h	24			16			12		
Wiek osadu całkowity	d	10,0								
Wiek osadu aerobowy	d	5,4	6,9	8,4	5,4	6,9	8,4	5,4	6,9	8,4

3. Opis wyników badań

3.1. Wpływ zmian procesowych na osad czynny

W biologicznym oczyszczaniu ścieków zasadniczą rolę w procesach usuwania zanieczyszczeń mają mikroorganizmy występujące w postaci skupisk zooglealnych tworzących osad czynny. Ponieważ ich stan, forma, charakterystyka składu i ilości oraz zdolności sedimentacyjnej odgrywają kluczową rolę, stąd w badaniach określono dla wszystkich etapów masę osadu czynnego (rys. 3), indeks objętościowy osadu IO (rys. 4) oraz przeprowadzono obserwacje mikroskopowe określające morfologię oraz skład kłaczków.

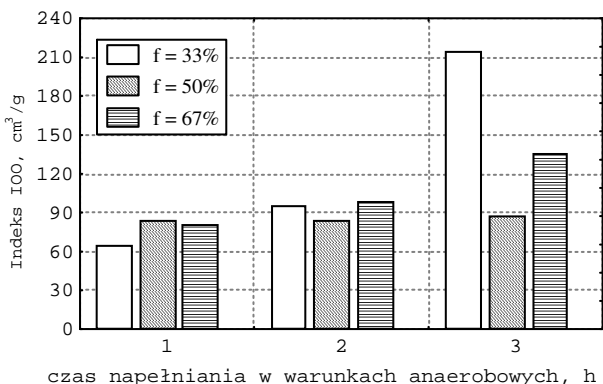


Rys. 3. Wpływ czasu trwania napełniania i mieszania ścieków w SBR na wartość masy osadu czynnego w zależności od współczynnika dekantacji

Fig. 3. Influence of filling and mixing duration of SBR on value of activated sludge mass depending on decantation coefficient

Przeprowadzone badania wykazały wpływ przeprowadzanych zmian w pracy reaktora na charakterystykę osadu czynnego. Zdecydowanie niższe wartości masy osadu występowały przy $f = 33\%$, co wynikało bezpośrednio z niższego ładunku doprowadzanego do reaktora. Wysoki poziom natleniania ścieków (powyżej $6 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$) i ilość dostępnej substancji organicznej limitował wzrost mikroorganizmów, który w sekwencyjnych biologicznych reaktorach kształtuje się zgodnie ze zmianami zachodzącymi w zamkniętym zbiorniku. Po początkowym dynamicznym przyroście osadu następuje faza stagnacji, a następnie wraz ze zmniejszaniem się pożywienia obumieranie mikroorganizmów. W reaktorach pracujących przy współczynniku $f = 50$ i 67% różnice

w ilości masy osadu w zależności od czasu napełniania nie były znaczące, a średnie stężenie osadu wyniosło około 3 g/dm^3 .



Rys. 4. Wpływ czasu trwania beztlenowego napełniania i mieszania w 8-godzinny cykl pracy SBR na wartość indeksu IO w zależności od poziomu dekantacji
Fig. 4. Influence of filling and mixing duration in the 8 hour working cycle of SBR on the value of sludge index in dependence on decantation level

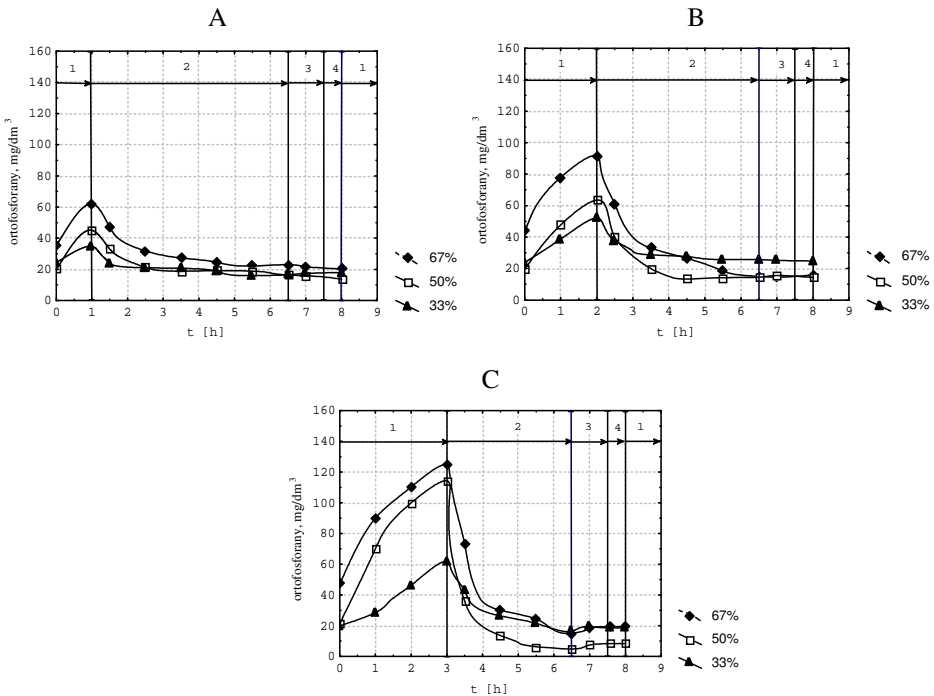
Wydłużanie czasu napełniania wpływało bezpośrednio na sedimentację osadu, powodując wzrost wartości indeksu IO. Przy dekantacji 50% zmiany te były minimalne – wartość indeksu wzrastała od 84 do $87 \text{ cm}^3/\text{g}$, wykazując bardzo stabilne warunki pracy reaktora. Największy wzrost wartości tego parametru zaobserwowano w reaktorze przy $f = 33\%$. Po fazie napełniania wynoszącej 3 godziny indeks osadu przekraczał wartość $210 \text{ cm}^3/\text{g}$, co spowodowane było masowym rozwojem bakterii nitkowatych. Pogorszenie sedimentacji wynikało również ze zdyspergowania kłaczków (deflokulacji) w wyniku doprowadzania małej ilości substancji organicznej do reaktora w ciągu jego cyklu [6]. Zaobserwowano również przetlenienie osadu, które pomimo występowania podczas wszystkich etapów badań, w reaktorze przy 33% poziomie dekantacji negatywnie wpływało na sedimentację. W przypadku osadu pobranego z reaktorów pracujących przy $f = 50$ i 60% bakterie nitkowate występujące w ilościach równoważnych zapewniały stabilizację kłaczków oraz polepszały ich konglomerację.

Przeprowadzone obserwacje mikroskopowe wykazały, iż w reaktorze przy 33% dekantacji uzyskano bardzo dobre warunki do rozwoju mikroorganizmów charakteryzujących się dużymi wymaganiami tlenowymi i niską ilością substancji organicznej. Były to wrotki z rodzaju *Habrotrocha bidens* oraz *Philodina sp.* Przy współczynniku dekantacji 67% osad wykazywał obecność organi-

zmów wskaźnikowych charakterystycznych dla układów przeciążonych (orzęski pęłające *Aspidisca costata*, wolnopływaką *Paramaecium sp.*, *Lionotus sp.*), choć występowały również w dużej ilości wrotki, natomiast przy $f = 50\%$ organizmami dominującymi były orzęski osiadłe *Vorticella sp.* oraz *Epistylis sp.*, które z punktu widzenia pracy osadu czynnego są wskaźnikiem stabilności osadu oraz zapewniając efektywne usuwanie zanieczyszczeń.

3.2. Dynamika przemian azotu i fosforu podczas cyklu pracy SBR

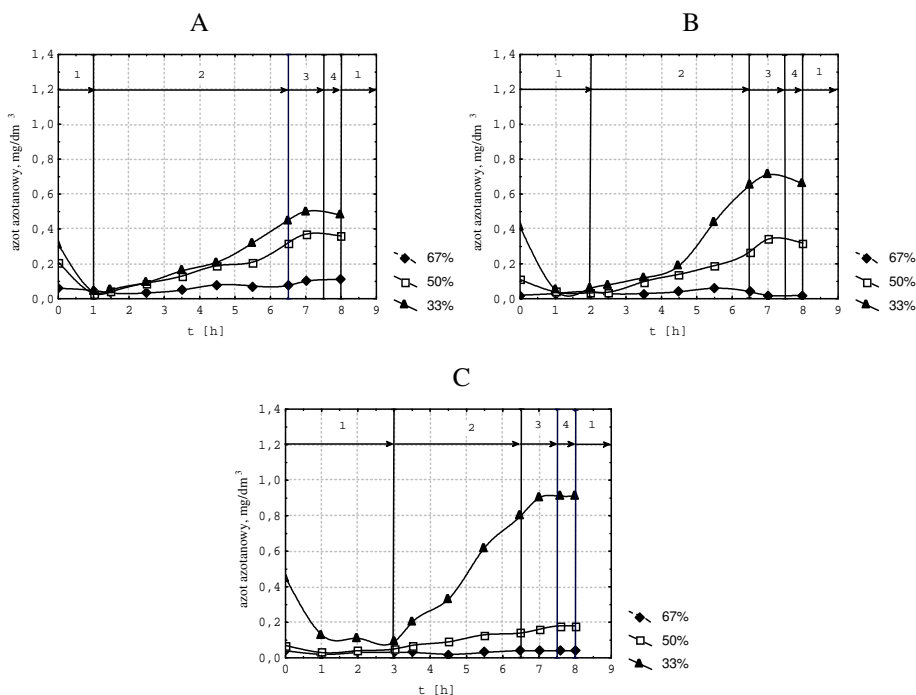
Specyfiką reaktorów porcjowych jest zmienność procesów w każdym cyklu oczyszczania. Dlatego istotne było określenie dynamiki zmian wartości parametrów w poszczególnych fazach procesowych reaktora, w przyjętym układzie badań.



Rys. 5A-C. Dynamika zmian stężenia ortofosforanów podczas pełnego cyklu pracy SBR przy zmiennym współczynniku dekantacji oraz czasu trwania faz procesowych: 1 – napełnianie, 2 – aeracja, 3 – sedimentacja, 4 – dekantacja

Fig. 5A-C. Changes of value of orthophosphates during full cycle of SBR work by changing decantation coefficient as well as duration of process phases: 1 – filling, 2 – aeration, 3 – sedimentation, 4 – decantation

Zestawione wyniki badań na rysunkach 5÷7 wskazują na wartości parametrów operacyjnych SBR na przebieg procesu biologicznej defosfatacji, nityfikacji, oraz denityfikacji. Wraz ze zwiększaniem współczynnika dekantacji z 33% do 67% oraz wydłużaniem czasu trwania fazy anoksyczo-anaerobowej od 1 do 3 godzin następował wzrost uwalniania przez bakterie ortofosforanów w ilościach kilkukrotnie przekraczających wartość mierzoną na początku fazy (rys. 5A-C).



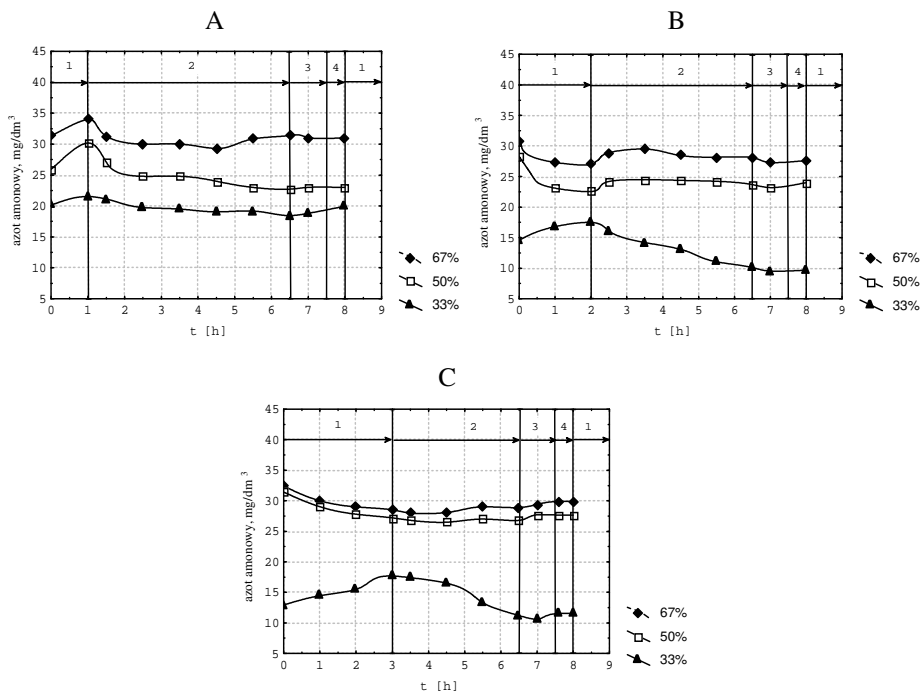
Rys. 6A-C. Dynamika zmian stężenia azotanów podczas pełnego cyklu pracy SBR przy zmiennym współczynniku dekantacji oraz czasu trwania faz procesowych
Fig. 6A-C. Changes of value of nitrates transformations during full cycle of SBR work by changing decantation coefficient as well as duration of process phases

Analizując uzyskane wyniki można stwierdzić, że nie tylko ilość dopływającego ładunku organicznego była stymulatorem mechanizmu uwalniania ortofosforanów, ale czas trwania fazy beztlenowej. Bakterie pobierają bowiem substancje łatwo rozkładalne w postaci LKT szybciej niż zostaną one wytworzone. Dostarczenie podczas kolejnej fazy (napowietrzania) tlenu do reaktora zainicjowało intensywny pobór przez bakterie ortofosforanów i akumulowanie

ich w postaci polifosforanów. We wszystkich analizowanych przypadkach najbardziej dynamiczny spadek stężenia ortofosforanów notowano w ciągu pierwszej godziny napowietrzania. Trzeba jednak zauważyć, że nie potwierdziła się zależność wzrostu defosfatacji wraz ze wzrostem stężenia ortofosforanów w fazie anaerobowej. Na zjawisko takie zwracali uwagę Komorowska i Majcherek [7], podkreślając, że zbyt duże stężenie LKT w fazie anaerobowej zmniejsza efektywność poboru ortofosforanów. Dokładna analiza tej zależności przeprowadzona zostanie jednak przy omawianiu parametrów ścieków oczyszczonych w dalszej części artykułu.

Proces defosfatacji nie był zakłócany w znaczącym stopniu wysokim stężeniem azotu azotanowego, ze względu na niską efektywność nityfikacji. W większości analizowanych przypadków w ciągu 1 godziny trwania warunków anoksyczo-anaerobowych następowała całkowita redukcja azotu azotanowego do azotu gazowego w procesie denityfikacji (rys. 6A-C). Nityfikację z kolei można określić dwoma zależnościami. Wzrostu intensywności utleniania azotu wraz ze zmniejszeniem wartości współczynnika dekantacji oraz ze wzrostem czasu fazy beztlenowej, jednakże tylko dla przypadku $f = 50$ i 67% . Dla reaktora z $f = 33\%$ obserwowano wzrost stężenia azotanów wraz z wydłużaniem czasu fazy anaerobowej.

Dynamika przemian azotanów wiązała się ze stężeniem azotu amonowego (rys. 7A-C), charakteryzując się jego spadkiem ze wzrostem stężenia azotanów. Przy najniższej dekantacji obserwowano typowe zmiany, wynikające ze wzrostu NH_4 w fazie beztlenowej (amonifikacja) oraz spadku podczas napowietrzania (nityfikacja). Dla reaktorów pracujących przy 50 i 67% dekantacji przebieg zmian stężenia azotu amonowego był bardzo zbliżony. Różnica zmniejszała się wraz ze wzrostem czasu napełniania beztlenowego, podczas trwania którego następował spadek stężenia azotu amonowego (dla 2 i 3h), co mogło świadczyć o przewadze asymilacji nad prędkością amonifikacji.



Rys. 7A-C. Dynamika zmian stężenia azotu amonowego podczas pełnego cyklu pracy SBR przy zmiennym współczynniku dekantacji oraz czasu trwania faz procesowych

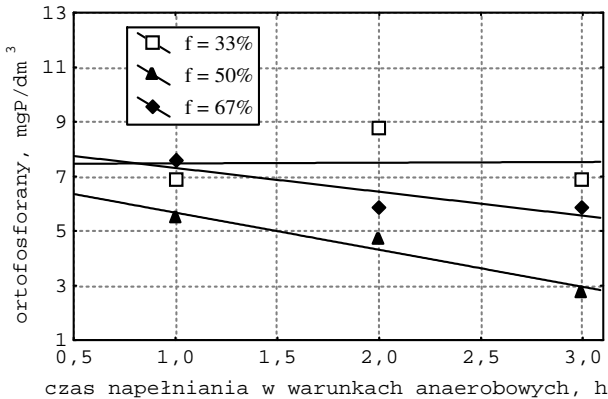
Fig. 7A-C. Changes of value of ammonia nitrogen transformations during full cycle of SBR work by changing decantation coefficient as well as duration of process phases

3.3. Charakterystyka jakościowa ścieków oczyszczonych

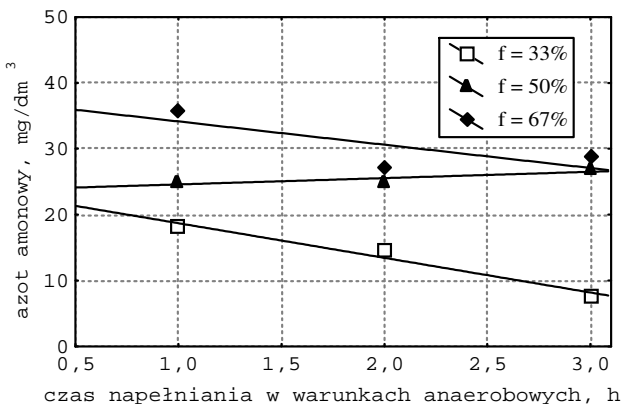
Wprowadzane zmiany operacyjne w SBR wpływające na pracę osadu czynnego oraz dynamikę przemian zachodzących w ściekach podczas trwania faz procesowych, jako efekt ostateczny określały jakość oczyszczonych ścieków, mierzoną ilością zawartych w nich związków biogennych.

Usuwanie ortofosforanów ze ścieków (rys. 8) przebiegało najbardziej efektywnie przy $f = 50\%$, wówczas występowały korzystne właściwości osadu czynnego. Uzyskano zmniejszenie stężenia ortofosforanów z $5,47$ do $2,75$ mg/dm^3 ze wzrostem czasu trwania napełniania odpowiednio od 1 h do 3 h. Podobna zależność wystąpiła przy 67% dekantacji, jednakże poziom usunięcia analizowanych jonów był zdecydowanie mniejszy, uzyskując stężenie w granicach od $5,83$ do $7,58$ $\text{mg P}/\text{dm}^3$ dla podanych powyżej przedziałów czasowych. Przy najniższych wartościach współczynnika dekantacji stężenie ortofosforanów w ściekach było największe, bez zależ-

ności wpływu czasu napełniania. Wynika to ze zbyt niskiego ładunku organicznego doprowadzanego do reaktora charakteryzującego się brakiem wystarczającej ilości łatwo przyswajalnych substratów (LKT) oraz przebiegających procesów nityfikacji, mogących zakłócać biologiczną defosfatację.

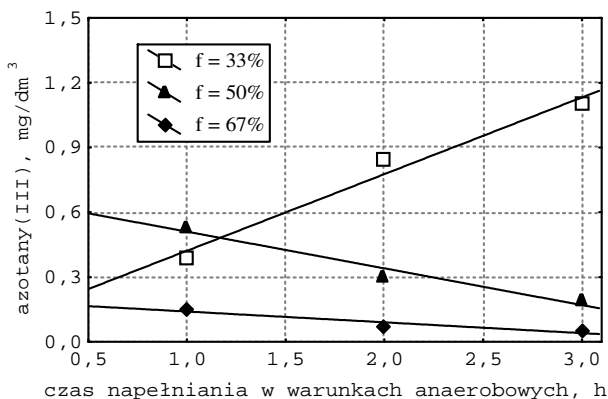


Rys. 8. Wpływ czasu trwania napełniania na średnią wartość stężenia ortofosforanów w ściekach oczyszczonych w zależności od współczynnika f
Fig. 8. Influence of filling duration on average value of orthophosphates concentration in treated sewage depending on f coefficient



Rys. 9. Wpływ czasu trwania napełniania i współczynnika f na średnią wartość stężenia azotu amonowego w ściekach oczyszczonych.
Fig. 9. Influence of filling duration and f coefficient on average value of ammonia concentration in treated sewage.

Stężenie azotu amonowego w ściekach oczyszczonych było w dużej mierze pochodną efektywności zachodzącego procesu nityfikacji (rys. 9). Wraz ze wzrostem poziomu dekantacji następował wzrost średniego stężenia jonów amonowych wskazując na wpływ obciążenia ładunkiem organicznym na intensywność procesu. W przypadku $f = 33\%$ uzyskano najniższe wartości analizowanego jonu, a obciążenie reaktora wyniosło $0,13 \text{ g BZT}_5/\text{dm}^3$. Natomiast przy najwyższym poziomie dekantacji (67%) wartość ta była dwukrotnie większa, dlatego uzyskano również odpowiednio wyższe stężenie azotu amonowego. Wpływ czasu trwania napełniania realizowanego w warunkach anoksydacyjno-anaerobowych stwierdzono przy dekantacji 33 i 67%. Wydłużanie czasu wpływało na obniżenie stężenia NH_4^+ głównie poprzez asymilację przez mikroorganizmy osadu czynnego oraz utlenienie jonów amonowych do azotanów. Przy $f = 50\%$ wartość azotu amonowego utrzymywała się na stałym poziomie.



Rys. 10. Wpływ czasu trwania napełniania i współczynnika f na średnią wartość stężenia azotanów w ściekach oczyszczonych.

Fig. 10. Influence of filling duration and f coefficient on average value of nitrates concentration in treated sewage.

Stężenie azotanów w ściekach oczyszczonych było niewielkie, co wynikało z mało intensywnej nityfikacji zachodzącej w reaktorach. W badaniach nad dekantacją przy $f = 50$ i 67% stwierdzono zmniejszenie stężenia azotu azotanowego wraz ze wzrostem czasu napełniania, czyli zmniejszania czasu trwania fazy napowietrzania. Jedynie przy 33% dekantacji obserwowano zależność odwrotną, a więc wzrost stężenia azotanów (III) wraz ze wzrostem czasu trwania napełniania. W przypadku najwyższego poziomu dekantacji (67%) proces nityfikacji praktycznie nie zachodził, a uzyskane wartości stężenia azotanów (III) były bliskie zeru.

4. Podsumowanie i wnioski

W laboratoryjnych badaniach procesu biologicznego oczyszczania ścieków, które często są badaniami rozpoznawczymi poprzedzającymi wprowadzanie nowych rozwiązań na skalę techniczną istotne jest określenie stabilnych warunków pracy układu, w celu zmniejszenia wpływu czynników zakłócających zdefiniowanie zachodzących procesów. Reaktor sekwencyjny ze względu na łatwość obsługi oraz kontroli najważniejszych parametrów technologicznych jest bardzo często wykorzystywany w tych badaniach, jednakże uzyskanie stabilnej pracy osadu czynnego wymaga wielu tygodni adaptacji oraz optymalizacji parametrów operacyjnych. Przeprowadzone badania wpływu zmian współczynnika dekantacji oraz czasu trwania napełniania na efektywność usuwania związków azotu oraz fosforu ze ścieków syntetycznych nie stanowią nowości w szeroko poznanej i przebadanej problematyce technologii SBR, jednakże mogą ułatwić dochodzenie do wymaganej efektywności pracy reaktora. Dlatego też w oparciu o uzyskane wyniki badań sformułowano najistotniejsze wnioski:

- reaktor pracujący przy 33% i 67% dekantacji wykazywał tendencje do puchnięcia osadu ze wzrostem czasu fazy anaerobowej,
- najkorzystniejsze i stabilne właściwości sedymentacyjne osadu czynnego uzyskano dla $f = 50\%$,
- skrócenie fazy beztlenowej zwiększyło intensywność nityfikacji dla $f = 50$ i 60% dekantacji (wzrasta wiek aerobowy osadu), dla 33% zależność określona została odwrotnie,
- ze wzrostem wartości dekantacji oraz czasu trwania fazy anoksyczno-anaerobowej rosło stężenie ortofosforanów uwalnianych przez bakterie w warunkach beztlenowych,
- przy 30% dekantacji nie nastąpiło uruchomienie mechanizmu biologicznej defosfatacji,
- w reaktorze o wartości $f = 50$ i 67% ze wzrostem czasu fazy anoksyczno-anaerobowej od 1h do 3h malało stężenie ortofosforanów w ściekach oczyszczonych,
- największe usunięcie ortofosforanów uzyskano przy 50% dekantacji oraz 3-godzinnej fazie beztlenowego napełniania.

Literatura

1. **Styka W., Banaś J.** *Rozwój technologii SBR w ostatnim 20-leciu*, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, vol.12, 2002.
2. **Wilderer P., Irvine R., Goronszy M.** *Sequencing batch reactor technology*, Scientific and Technical Report No. 10, IWA Publishing, 2001.
3. **Danesh S., Sears K.J., Oleszkiewicz J. A., Barnard J. L.** *Biologiczne usuwanie związków biogenych w cyklicznych systemach SBR*, Mat. Konf. Usuwanie związków biogenych ze ścieków. Kraków, 1997.
4. **EPA** *Sequencing batch reactors for nitrification and nutrient removal*. EPA 832-R-92-002. Office of Water Enforcement and Compliance, Waszyngton, USA, 1992.
5. **Rim Y., Yang H., Yoon C., i in.** *A full scale test of a biological nutrients removal system using the sequencing batch reactor activated sludge process*, Wat. Sci. Technology, vol. 35, No. 1, 1997.
6. **Eikelboom D.H., van Buijsen H.J.J.** *Podręcznik mikroskopowego badania osadu czynnego*, Wyd. Seidel-Przywecki, Warszawa, 1999.
7. **Komorowska M., Majcherek H.** *Wpływ zewnętrznego źródła węgla na proces biologicznego usuwania fosforu ze ścieków*, Gaz, Woda i Technika Sanitarna nr 6, 2003.

The Influence of Operating Parameters on Biogenic Compounds Removal in the Laboratory Sequencing Batch Reactors

Abstract

The sequencing batch reactors (SBR) allow executing integrated process of carbon, nitrogen and phosphorus compounds removal on the basis of optimal planning of SBR duty cycle. Obtaining high effects of biological removal of biogenic compounds is practically only a matter of optimization the duration time of variable oxygen conditions: anaerobic, anoxic and aerobic, in which result the process of denitrification and dephosphatation happens on the level of efficiency required by the standards which determine the quality of treated sewage.

The rich experience in the range of exploitation as well as designing of SBR, which results for example as the set of German guidelines ATV-M 210 P, makes easier resolving the majority of encountered difficulties in optimization of SBR work. These reactors however are often used under laboratory conditions to investigate sewage treatment in the process of activated sludge. For the sake of long culture, adaptation and optimization periods of SBR work, which can last even several months, large facilitation of conducting investigations may be experience in the range of influence of selected operating parameters on efficiency of the biological removal of nitrogen and phosphorus compounds from synthetic sewage, which make up the aim of this paper.

In the paper author introduced possibilities of SBR work optimization in range of operating parameters: decantation coefficient f and duration of individual process phases – the anaerobic filling and aeration on possibilities of biological removal of biogenic compounds. The tests were conducted on laboratory SBR system stand working in 8 hour cycle in range of $f = 33, 50$ and 67% and filling phases from 1 to 3 hours for each decantation coefficient. The dynamics of course of nitrogen and phosphorus compounds changes for all variables was also determined in sequential process phases of the full SBR cycle.

During laboratory investigations of biological sewage treatment, which often are diagnostic tests preceding application of new solutions on technical scale it is essential to determine stable conditions of system's work, to decrease the influence of factors disturbing defining of processes. SBR for the sake of operation and control of the most important technological parameters easiness is very often used in these investigations, but to obtain the stable work of activated sludge requires many weeks of adaptation and optimization of operating parameters. Conducted investigations on influence of decantation coefficient changes and filling duration on efficiency of nitrogen and phosphorus compounds removal from synthetic sewage are not new in widely known and tested problems of SBR technology, but they can facilitate reaching required efficiency of reactor work. Therefore basing on obtained results of investigations most essential conclusions are:

- the sludge index increases along with increase of anaerobic filling phase duration, particularly above 2 hours,
- reactor with 33% and 67% of decantation shows tendencies for sludge swelling by longer times of anaerobic phase than by 50% of decantation, the most stable on that score,
- shortening anaerobic phase enlarges intensity of nitrification for $f = 50$ and 60% of decantation (aerobic age sludge increases), for 33% dependence was determined inversely,
- along with increase of decantation level and the anaerobic phase time increases the quantity of orthophosphates freed by phosphorous bacteria,
- mechanism of biological dephosphatation does not activate by 30% of decantation,
- in systems with $f = 50$ and 67% along with increase of time of anaerobic phase decreases concentration of orthophosphates in treated sewage,
- the biggest removal of orthophosphates was obtained by 50% of decantation and 3 hours of anaerobic filling phase.

Obtained results show, that the most optimal conditions for tested system with regard on parameters of the activated sludge and results of dephosphatation were gained for reactor with 50% of decantation and 3 hours of anaerobic filling phase. During conducted investigations integrated C, N and P was not obtained, but gained results allow to guide further investigations in the direction of laboratory SBR work cycle optimization.

Środowisko we współczesnych teoriach socjologicznych (Anthony Giddens i Ulrich Beck)

*Agnieszka Kołodziej-Durnaś
Uniwersytet Szczeciński*

1. Wstęp

Zagadnienia ekologiczne są we współczesnej nauce bardzo popularne. Jako że jest to tematyka ze wszech miar interdyscyplinarna już nie tylko nauki przyrodnicze mają swój wkład w badaniach nad środowiskiem i jego ochroną. Coraz częściej nauki humanistyczne, a w szczególności społeczne dociekają istoty zjawisk związanych z ekologią.

Teorie socjologiczne odzwierciedlają rozwój społeczeństwa, diagnozują jego stan, często są też podstawą prognozowania przyszłych zjawisk społecznych, zarysowują rodzące się tendencje, a zdarzało się w historii, że służyły indoktrynacji politycznej czy dostarczały dyrektyw socjotechnicznych, które miały być zastosowane w makroskali. Współczesne ogólne teorie socjologiczne zwykle dotyczą przemian cywilizacyjnych, mechanizmów globalizacji; mają przedstawiać spójną wizję nowoczesności (czy jak chcą niektórzy, np. Zygmunt Bauman, ponowoczesności) i stawiać raczej pytania niż dostarczać gotowych odpowiedzi.

W tym krótkim tekście chciałabym zasygnalizować zjawisko jakie występuje we współczesnych teoriach socjologicznych, a mianowicie nasilenie pojawiania się w ich obrębie zagadnień ekologicznych, a szczególnie relacji środowisko-społeczeństwo i świadomości ekologicznej. Oczywiście w klasycznych teoriach społecznych ta tematyka także występowała (już Marks, Weber i Durkheim 'ojcowie' socjologii pisali o wzajemnych powiązaniach społeczeństwa i środowiska naturalnego,¹ ale wzrost zainteresowania nimi jest wyraźnie widoczny dopiero od jakiegoś czasu.

Tematykę ekologiczną będą na użytek tego szkicu rozumiała bardzo szeroko jako wszelkie kwestie związane z postrzeganiem środowiska naturalnego jako czynnika współdeterminującego życie społeczne, z ruchami ekologicznymi, kontestacją niszczenia ekosystemu, ale także przemiany świadomościowe związane z nowym sposobem patrzenia na środowisko i jego definiowania, etc.

Z uwagi na ograniczoną objętość tego artykułu przedstawię w kontekście społecznego pojmowania środowiska tylko niektóre wątki z dorobku naukowego jedynie dwóch współczesnych socjologów – Anthony’ego Giddensa i Ulricha Becka. Są oni wiodącymi i najbardziej popularnymi uczonymi z zakresu badań społecznych w tej chwili na świecie. Podejście, które reprezentują może się w przyszłości okazać reprezentatywnym dla całego pokolenia, a także na tyle wpływowym, by wytyczać nowe kierunki poszukiwań teoretycznych i badawczych.

2. A. Giddens – środowisko rozszerzone i wytworzone, refleksyjność i polityka życia

W swojej książce „Nowoczesność i tożsamość” A. Giddens wprowadza kilka znaczących pojęć na których buduje swoją koncepcję współczesnego człowieka. W kontekście kwestii ekologicznych najistotniejsze z nich to:

Doświadczenie zapośredniczone (*mediated experience*) – włączenie w obszar zmysłowego doświadczenia człowieka czasowo i przestrzennie oddalonych zdarzeń²; wykorzenianie (*disembedding*) – wysadzanie relacji społecznych z kontekstów lokalnych i ich rekombinacja na nieograniczonych obszarach czasu i przestrzeni³; otwarte ludzkie panowanie nad rzeczywistością (*open human control*) – ukierunkowana na przyszłość interwencja w środowisko naturalne, w którym procesem kolonizacji reguluje szacunek ryzyka.⁴

A. Giddens ukazuje przemiany w obu sferach: środowiska i świadomości. Środowisko życia poszczególnych jednostek zmienia swoją istotę – jest to w coraz większym stopniu otoczenie „wytworzone” (sztuczne) lub przetworzone; jednocześnie środowisko to ulega znacznemu poszerzeniu właśnie przez wspomniane wyżej mechanizmy wykorzenienia i doświadczenia zapośredniczonego. Przestrzeń kurczy się niewiarygodnie w epoce formowania wiedzy i opinii przez media. Dzięki nim nie tylko mamy informacje o tym, co dzieje się na przysłowiowym drugim końcu świata, ale i zaczynamy pojmować środowisko globalnie, identyfikować się z dążeniami na rzecz np. zahamowania procesów dotyczących całej kuli ziemskiej – np. efektu cieplarnianego. Czasami prowadzi to do paradoksów – niektórzy bardziej angażują się w sprzątanie świata niż sprzątanie na własnym podwórku. Jednak generalnie wpajanie dorosłym, a szczególnie dzieciom i młodzieży tej globalnej perspektywy wiąże się ze

zmianą całej mentalności w kontekście środowiska, zmianą której efektem jest większa wiara w to, że coś zależy od jednostki.

Świadomość współczesnego człowieka uległa zdaniem A. Giddensa istotnej transformacji. Najpierw człowiek przez bardzo długi czas był od przyrody zupełnie zależny. Potem ludzie coraz bardziej chcieli kontrolować przyrodę, a szczyt tego zuchwałego przeświadczenia o wyższości cywilizacji nad przyrodą przypadł na okres wczesnego kapitalizmu i fazy intensywnej industrializacji. Dopiero od niedawna otwarcie mówi się do jakiej degradacji środowiska doprowadziło takie myślenie. A. Giddens twierdzi, że ruchy polityczne i społeczne związane z ochroną środowiska powstały i zyskują na znaczeniu z dwóch powodów: po pierwsze z poczucia kulturowej alienacji i pustki duchowej jakie generuje współczesny obraz miasta, a po drugie są one przede wszystkim odpowiedzią na zwiększoną obecność i postrzeganie zagrożenia i ryzyka jakie niesie ze sobą industrializacja.⁵

Kluczem do tych rozważań A. Giddensa wydaje się koncepcja refleksyjności, którą rozwijał przede wszystkim w swoich pracach związanych z budową teorii strukturacji. W epoce późnej nowoczesności (bo tak ten socjolog określa współczesność) refleksyjność zachowania ludzi staje się najważniejszą cechą ich działania. Właściwość tę można określić jako samoświadome wykorzystywanie bodźców na przykład w formie informacji zwrotnych do kształtowania swojego przyszłego funkcjonowania, ale też nieustanne autoodniesienie do swoich czynności, zamierzeń, pewna samozwrotność działania.⁶ Człowiek współczesny, więc refleksyjny wiąże swoje przyszłe funkcjonowanie z ciągłym monitorowaniem reakcji szeroko pojętego środowiska na wcześniejsze swoje działania. Środowisko więc staje się interaktywną częścią całego procesu „wytwarzania rzeczywistości społecznej”.

Z tym pojęciem i mechanizmem wiąże się także koncepcja polityki życia. Polityka życia (*life politics*) to polityka samorealizacji w warunkach dialektyki lokalności i globalności oraz pojawienia się samozwrotnych systemów nowoczesności.⁷ Polityka życia jest pochodną polityki emancypacji. W warunkach, kiedy odcinamy się od wpływu tradycji, klasycznych drogowskazów moralnych, sami musimy sobie stworzyć swoją politykę życia, wyznaczać życiową ścieżkę. Musimy w coraz pełniejszy sposób brać za siebie odpowiedzialność, kreować swój świat, swoje środowisko, a przede wszystkim – swoje relacje z nim.

Refleksyjność i traktowanie istnienia jako własnego projektu do zrealizowania to cechy nie tylko współczesnego człowieka w sensie życia jednostki, ale także cechy funkcjonowania makrosocjalnego. Zarówno jednostki jak i społeczeństwa prowadzą coraz bardziej samoświadomą politykę życia i działają coraz bardziej refleksyjnie – coraz częściej biorą pod uwagę informacje zwrotne z otoczenia do projektowania swojego dalszego zachowania. Dzięki różnym kampa-

niom i akcjom ruchów ekologicznych jednostki dodatkowo uświadamiają sobie ważność swoich działań (słynne powiedzenie feministek ‘prywatne jest polityczne’ odnosi się także do zachowań proekologicznych), zyskują poczucie sprawstwa w działaniu w odniesieniu do środowiska, poznając mechanizmy rządzące przyrodą i środowiskiem wytworzonym przekonują się, że są ich częścią.

Inną kwestią podejmowaną przez A. Giddensa, a związaną z problemem świadomości ekologicznej jest ryzyko. Wprawdzie o ryzyku najwięcej i najbardziej kompleksowo wypowiada się Ulrich Beck, ale A. Giddens również nie stroni od ujęcia kwestii późnej nowoczesności z tej perspektywy.

Rozkład ryzyka (*risk profiling*) – zarys rodzajów ryzyka w danym środowisku działania w świetle aktualnych okoliczności i wiedzy technicznej i ryzyko na wielką skalę (*high-consequence risk*) – poważne ryzyko dotyczące wielkiej liczby ludzi⁸ to podstawowe pojęcia A. Giddensa w odniesieniu do tego zagadnienia.

Ryzyko na wielką skalę uległo już globalizacji. Szacowanie ryzyka jest ważnym aspektem kreowania przyszłości. Jedną z najważniejszych, bo najbardziej groźnych grup ryzyka są zagrożenia wynikające z degradacji środowiska naturalnego i ekspansywnego „wytwarzania” sztucznego środowiska. „Problem, (...) nie polega na tym, że życie stało się samo w sobie bardziej ryzykowne niż w minionych epokach. Rzecz polega na tym, że w warunkach nowoczesności myślenie w kategoriach ryzyka i szacunek ryzyka jest na dobrą sprawę zajęciem, któremu nieustannie, choć może niedostrzegalnie, oddają się zarówno laicy, jak i eksperci”.⁹ W pewnym sensie więc ryzyko jest naszym nowym środowiskiem. „Nowoczesny rozwój techniki i ekspertyzy umożliwiają lepszą kontrolę warunków pogodowych, a skuteczniejsza kontrola środowiska naturalnego pozwala przezwyciężyć lub zminimalizować oddziaływanie czynników naturalnych. Jednakże pod wieloma względami środowisko człowieka jest bardziej nieobliczalne niż „dawna natura”, bo nie możemy być pewni jak nowy porządek naturalny będzie się zachowywał”.¹⁰

3. U. Beck – społeczeństwo ryzyka

Ulrich Beck wydał w 1986 roku książkę pod tytułem *Risikogesellschaft* (*Społeczeństwo ryzyka*). Był to już zbiektywizowany sygnał, że w naukach społecznych coraz większą wagę przykłada się do ryzyka (zresztą jego najróżniejszych rodzajów) jako do – w nowy sposób ujętego – środowiska człowieka. Ryzyko jest tym, w czym zanurzony jest współczesny człowiek, od czego nie ma ucieczki, co więcej, od czego uzależniony jest cały przyszły rozwój światowej gospodarki kapitalistycznej. Wszechobecne ryzyko jest czymś, od czego współcześni ludzie są uzależnieni, pozostają z nim w toksycznym związku.

Duża grupa tych różnych rodzajów ryzyka opisywanych przez U. Becka to zagrożenia wynikające z relacji człowieka i jego środowiska naturalnego, przyrody, a w szczególności z mechanizmów ingerencji cywilizacji w naturę.

Era społeczeństwa ryzyka przyniosła wielki potencjał samozagrożenia. Globalizacja ryzyka to zagrożenie samozniszczeniem życia na ziemi.¹¹ Tego mechanizmu uniwersalizowania się nie należy jednak mylić ze zjawiskiem równego „przydziału” ryzyka każdej jednostce. U. Beck wskazuje na zafałszowanie analizy ryzyka ekologicznego prowadzonej w naukach przyrodniczych. „Dyskusja o szkodliwych substancjach prowadzona w kategoriach nauk przyrodniczych oscyluje między błędnym przenoszeniem skutków biologicznych na społeczne odczucia a taką analizą natury i środowiska, która pomija fakt, że ludzie w selektywny sposób są nimi dotknięci, oraz zapomina o znaczeniach społecznych i kulturowych, które są z nimi związane. Równocześnie nie uwzględnia się, że *te same szkodliwe substancje* mogą mieć w zależności od wieku, płci, zwyczajów odżywiania się, rodzaju pracy, wykształcenia itd. Zupełnie *inne* znaczenie dla *różnych* ludzi.”¹² Widać tu wyraźnie jak bardzo potrzebna jest w zakresie tematyki ryzyka związanego ze środowiskiem współpraca zarówno ekspertów-przyrodników jak i przedstawicieli nauk społecznych. Goldblatt pisze, że wyróżniającą cechą *Spółczeństwa ryzyka* jest umieszczenie początków powstania i skutków degradacji środowiska w centrum teorii nowoczesnego społeczeństwa, a nie jako peryferyjny element teoretycznych późniejszych przemysłów; społeczeństwo jakie opisuje Beck jest zdominowane przez istnienie zagrożeń wynikających ze zdegradowanego środowiska i sposobów w jaki je rozumiemy i na nie reagujemy.¹³

W swoich innych książkach dotyczących relacji między światem przyrodniczym a światem społecznym przedstawił Ulrich Beck kilka kolejnych kwestii związanych z problemami wynikającymi właśnie z owych styczności, czy nachodzenia na siebie tych sfer.

Nieodwracalnie zniknęła możliwość przewidywania wielkości i skutków ryzyka. Jednocześnie ryzyko stało się produktem cywilizacji, który jest towarem na rynku światowym. Wzrosła zdecydowanie rola tych, którzy tworzą, rozprzestrzeniają i interpretują wiedzę o wszelkich rodzajach ryzyka. Ponieważ, jak zostało wspomniane, nie jest możliwa do osiągnięcia ścisła wiedza na jego temat, ryzyko stało się prawie niewyczerpywalnym źródłem, wręcz paliwem do napędzania gospodarki. Uruchomienie zagrożeń cywilizacyjnych to jak uruchomienie perpetuum mobile; perpetuum mobile, którego nie sposób już kontrolować. Można tylko próbować opisywać jego działanie.

Degradacja środowiska stała się nowym czynnikiem podziału społecznego – o tym Beck szeroko pisze w *Spółczeństwie ryzyka*. Kryterium już nie jest kapitał ani praca, tylko stopień zagrożenia (położenia zagrożenia) danym ryzykiem. Przemiany w obrębie środowiska naturalnego w dobie gwałtownej industrializacji miały wpływ nie tylko na strukturę rynku pracy, ale również na wydawałoby się tak odległe kwestie jak tradycyjne role związane z płcią.

W *Ecological Politics in an Age of Risk* Beck pisze o zorganizowanej nieodpowiedzialności (*organized irresponsibility*) czyli instytucjonalnie i kulturowo skonsolidowanych wysiłkach elit na rzecz maskowania przyczyn i skutków ryzyka i zagrożeń w epoce późnej industrializacji. Jednocześnie pisze o takiej właściwości ryzyka, które powoduje, że katastrofy ekologiczne powodują delegitymizację instytucji państwowych (*social explosiveness of hazard* – społeczna wybuchowość ryzyka).¹⁴ Oba pojęcia i kryjące się za nimi odczytanie rzeczywistości świadczą o tym, że środowisko odgrywa obecnie bardzo ważną rolę w życiu politycznym poszczególnych krajów. W tej samej książce U. Beck przypomina o metaforę tortu (do podziału pomiędzy przedstawicielei władzy) ale w zupełnie nowym kontekście – jeśli tort jest zatruty/skażony, wtedy podstawowa logika politycznego konfliktu i produkcji gospodarczej zostaje podważona czy zakwestionowana.¹⁵

Ryzyko, a szczególnie zagrożenia ekologiczne stają się już nie tylko dodatkową kartą przetargową, ale właściwie głównym argumentem w grze politycznej. Beck szkicuje nawet dwa scenariusze rozwoju systemów politycznych i oba mają duże związki właśnie z czynnikiem środowiska. Są to autorytarna technokracja i ekologiczna demokracja, ale ta druga określona jest jako utopijna.¹⁶ Giddens opisuje natomiast adaptywne reakcje na środowisko ryzyka – pragmatyczna akceptacja, podtrzymany optymizm i cyniczny fatalizm i wskazuje na przewagę tej ostatniej. Goldblatt twierdzi, że jego zdaniem zarówno Giddens jak i Beck przeceniają negatywne i patologiczne cechy życia w świecie zagrożenia i niepewności.¹⁷ Trudno ocenić to obiektywnie. Każdy autor jest stwórcą własnej wizji rzeczywistości. Nawet dane empiryczne można odczytywać do pewnego stopnia różnie w zależności od przyjętej teorii. Na pewno prawdą jest, że kwestia środowiska naturalnego wdziera się we wszystkie sfery życia społecznego. Stosunek do niego nie jest już sprawą indywidualną ani całkowicie dowolną. Najlepszym przykładem niech będzie tutaj powszechna już opinia, że to co firmy, czy nawet jednostki robią ze śmieciami – stało się kwestią polityczną.

A. Giddens i U. Beck poruszają mnóstwo problemów związanych ze środowiskiem w odniesieniu do teorii współczesnego społeczeństwa. Wiele z nich zostało tu zasygnalizowanych, wiele jeszcze nie nazwanych. Jest to jednak próbka tego, co dzieje się obecnie w żywej materii tworzenia teorii spo-

tecznej na świecie. Wyraźnie coraz więcej poszczególnych koncepcji wskazuje na środowisko, zarówno to naturalne jak i wytworzone jako na konstytutywny czynnik całej rzeczywistości społecznej. Dlatego też tak ważnym wydaje się propagowanie w tej sferze szerokiego podejścia interdyscyplinarnego, w którym zarówno przedstawiciele nauk społecznych, ekonomicznych jak i przyrodniczych mogliby kreować wspólne projekty badań nad relacją środowisko-społeczeństwo.

¹ por. D. Goldblatt, *Social Theory and the Environment*, Cambridge, 1996, s. 2,3

² A. Giddens, *Nowoczesność i tożsamość*, Warszawa, 2001, s. 314

³ ibidem, s. 318

⁴ ibidem, s. 315

⁵ D. Goldblatt, op. cit., s. 68

⁶ por. A. Giddens, *The Constitution of Society*, Cambridge 1984, s. 376

⁷ A. Giddens, *Nowoczesność i tożsamość*, s. 316

⁸ ibidem, s. 317

⁹ ibidem, s. 170

¹⁰ ibidem, s. 189

¹¹ Ulrich Beck, *Społeczeństwo ryzyka*, Warszawa, 2002, s. 30÷31

¹² ibidem, s. 35

¹³ por. D. Goldblatt, op. cit., s. 155

¹⁴ por. ibidem, s. 166÷167

¹⁵ por., ibidem, s. 169

¹⁶ por., ibidem, s. 172

¹⁷ por., ibidem, s. 174÷175

Environment in Contemporary Sociological Theories (Anthony Giddens and Ulrich Beck)

Abstract

In the article the issue of environment in modern sociological theories are addressed. Mainly the views of two most popular and most influential sociologists were discussed – Anthony Giddens and Ulrich Beck. In case of Anthony Giddens his terms of *mediated experience*, *disembedding*, *open human control*, *reflexive monitoring of action*, *life politics* were analysed. In the second part the Ulrich Beck's theory of risk society in reference to environment was described.

Ecological issues are in contemporary science very popular. As this subject is a interdisciplinary of not only natural sciences have their input in investigations on environment and its protection. More and more often humane sciences, and especially social investigate essence of phenomena connected with ecology.

Sociological theories reflect the development of society, they diagnose its state, often they are also the basis of forecasting future social phenomena, they sketch nascent tendencies, and it happened in history that they had served political indoctrination or delivered sociotechnical directives which they had to be applied in macroscale. Contemporary general sociological theories usually concern changes of civilization, mechanisms of globalization; they have to represent the connected picture of modernity (or how some want to say, for example Zygmunt Bauman, post-modernity) and to ask rather question than to give ready answers.

In this short paper author signals phenomenon which occurs in contemporary sociological theories, that is the intensification of appearing in their grounds of ecological issues, and particularly the relationships between the environment and the society and ecological consciousness. Obviously in classic social theories this subject also stepped out (already Marks, Weber and Durkheim the 'fathers' of sociology wrote about interrelationships between society and natural environment, but now the growth of interest with them is clearly visible really for some time.

The ecological issues author understands in this paper very widely as every matters connected with perception of the natural environment as factor co-determining the social life, with ecological movements, the protest of ecosystem devastation, but also consciousness transformations connected with new way of looking at the environment and its defining, etc.

Author also presents in context of social comprehensions of the environment only some plots from scientific attainments of only two contemporary sociologists – Anthony Giddens and Ulricha Becka. They are leaders and the most popular scientists in the range of social investigations, at this moment in the world. The approach which they represent may be in the future appear to be representative for whole generation, and also enough influential to create new directions of theoretical and investigative searching.

A. Giddens and U. Beck propel lots of problems connected with environment in reference to the theory of contemporary society. Many from them are presented in this paper, many yet unnamed. This is however the sample of this, what happens at contemporary in a live matter of creating the social theory in the world. Clearly more and more individual conceptions point at the environment, both the natural one as well as produced as a constitutional factor of the whole social reality. Therefore also so important it seems to propagate in this range the wide interdisciplinary approach, in which both the representatives of social, economical as well as natural sciences could create the common projects of investigations on relationship between environment and the society.

Adresy kontaktowe członków Komitetu Redakcyjnego Redaktorzy Działowi

1. Przewodniczący *prof. dr hab. inż. Tadeusz Piecuch* – Kierownik Katedry Techniki Wodno-Mułowej i Utylizacji Odpadów Politechniki Koszalińskiej, ul. Śniadeckich 2, 75-453 Koszalin, tel. służbowy (49) 3478525 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 (49) 3478301
Redaktor działu – rolnictwo ekologiczne
3. Z-ca Przewodniczącego *prof. dr hab. inż. Zdzisław Harabin* – Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN Zabrze, ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze tel. prywatny Warszawa (22) 8414478
Redaktor działu – ochrona powierzchni ziemi i przyrody
4. *Prof. dr hab. inż. Anna M. Anielak* – Kierownik Katedry Technologii Wody i Ścieków Politechniki Koszalińskiej ul. Śniadeckich 2, 75-453 Koszalin, tel. służbowy (49) 3478540
Redaktor działu – technologia wody i ścieków
5. *Prof. dr hab. Włodzimierz Deluga* – Kierownik Katedry Marketingu i Badań Rynkowych Politechniki Koszalińskiej, ul. Kwiatkowskiego 6e, 75-343 Koszalin tel. służbowy (49) 3439149
Redaktor działu – ekonomika ochrony środowiska
6. *lek. med. Seweryn Jurgielaniec* – Z-ca Głównego Inspektora Sanitarnego, b. Poseł I, II, III, IV Kadencji Sejmu RP, ul. Długa 38/40, 00-238 Warszawa tel. służbowy (22) 6357014
Redaktor działu – ochrona zdrowia

7. *Prof. dr hab. inż. Andrzej Mianowski* – Katedra Technologii Chemicznej Węgla i Ropy Naftowej Politechniki Śląskiej, ul. Bolesława Krzywoustego 8, 44-101 Gliwice tel. służbowy (32) 2371818
Redaktor działu – chemia
8. *Prof. dr hab. inż. Michał Palica* – Instytut Inżynierii Chemicznej i Budowy Aparatury Politechniki Śląskiej, ul. W. Kuczewskiego 7, 44-100 Gliwice, tel. służbowy (32) 2372832
Redaktor działu – inżynieria i aparatura chemiczna
9. *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 (58) 5517281
Redaktor działu – chemia i biochemia morza, jezior i rzek
10. *Prof. dr hab. inż. Hanna Obarska-Pempkowiak* – Katedra Technologii Wody i Ścieków Politechniki Gdańskiej, ul. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk, tel. służbowy (58) 3472319, 3449669
Redaktor działu – biotechnologia
11. *Prof. dr hab. inż. Aleksander Szkarowski* – Katedra Sieci i Instalacji Sanitarnych Politechniki Koszalińskiej, ul. Śniadeckich 2, 75-453 Koszalin, tel. służbowy (49) 3478588
Redaktor działu – energetyka, sieci i instalacje
12. *Prof. dr hab. inż. Mirosław Szklarczyk* – Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Zakład Ochrony Atmosfery, Politechnika Wrocławska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław tel. (71) 3202555
Redaktor działu – ochrona powietrza, neutralizacja i odpylanie gazów
13. *Prof. dr hab. inż. Tadeusz Hryniewicz* – Kierownik Katedry Elektrochemii i Technologii Powierzchni Politechniki Koszalińskiej, ul. Raclawicka 15-17, 75-620 Koszalin, tel. służbowy (94) 3478244, e-mail: thdhr@tu.koszalin.pl
Redaktor działu – współpraca z zagranicą

Addresses of Editorial Committee members Section's editors

1. *Professor Tadeusz Piecuch*, Chairman, Head of the Division of Water-Sludge Technology and Waste Utilization Technical University of Koszalin, Śniadeckich 2, 75-453 Koszalin, Tel. +48 94 3478525, mobile 0603 658 573, Editor-in-Chief, Water-Sludge Technology and Waste Utilization
2. *Professor Wojciech Piotrowski*, Vice-Chairman, Head of the Division of Biological Agriculture Fundamentals, Technical University of Koszalin, Raławicka 15-17, 75-620 Koszalin, Tel. +48 94 3478301 Associate Editor, Ecological Agriculture
3. *Professor Zdzisław Harabin*, Vice-Chairman, Institute of Fundamentals of Environmental Engineering, Polish Academy of Sciences, M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze, Tel. +48 22 8414478 Associate Editor, Earth's Surface and Environment Protection
4. *Professor Anna M. Anielak*, Head of the Division of Water and Sewage Technology, Technical University of Koszalin, Śniadeckich 2, 75-453 Koszalin, Tel. +48 94 3478540 Associate Editor, Water and Sewage Technology
5. *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
6. *MD Seweryn Jurgielaniec*, Assistant of the Main Sanitary Inspector, ex MoP of The Seym of the Republic of Poland, Main Sanitary Inspectorate, Długa 38/40, 00-238 Warszawa, Tel. +48 22 6357014 Associate Editor, Health Protection

7. *Professor Andrzej Mianowski*, Division of Coal and Crude Oil Chemical Technology, Silesian University of Technology, Bolesława Krzywoustego 8, 44-101 Gliwice, Tel. +48 32 2371818
Associate Editor,
Minerals Chemistry
8. *Professor Michał Palica*, Institute of Chemical Engineering and Equipment Design, Silesian University of Technology, W. Kuczewskiego 7, 44-101 Gliwice, Tel. +48 32 2372832
Associate Editor,
Chemical Engineering and Equipment
9. *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 and
Biochemistry
10. *Prof. dr hab. inż. Hanna Obarska-Pempkowiak* – Division of Water and Sewage Technology, Technical University of Gdańsk, Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk, Tel. +48 58 3472319, 3449669
Associate Editor,
Biotechnology
11. *Professor Aleksander Szkarowski*, Division of Networks and Sanitary Installations, Technical University of Koszalin, Śniadeckich 2, 75-453 Koszalin, Tel. +48 94 3478588
Associate Editor,
Power Industry, Networks
and Installations
12. *Professor Mirosław Szklarczyk* – Institute Environment Protection Engineering, Division of Atmosphere Protection, Technical University of Wrocław, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Tel. +48 71 3202555
Associate Editor,
Air Protection, Gas
Neutralization and De-
Dusting
13. *Professor Tadeusz Hryniewicz*, Head of the Division of Electrochemistry and Surface Technology, Technical University of Koszalin, Raclawicka 15-17, 75-620 Koszalin, Tel./Fax: +48 94 3478244, e-mail: thdhr@tu.koszalin.pl
Associate Editor,
Surface Electrochemistry,
Foreign Affairs and
International Co-operation

Wykaz Instytucji – Bibliotek, do których zawsze przekazywano wydawnictwo

Institute for Scientific Information
Jeffrey Dougherty
Philadelphia, 3501 Market Street, PA 19104, USA

St. Petersburg State University of Architecture
and Civil Engineering
2nd Krasnoarmeiskaya 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 has been always passed on

- Institute for Scientific Information
Jeffrey Dougherty
Philadelphia, 3501 Market Street, PA 19104, USA
- St. Petersburg State University of Architecture
and Civil Engineering
2nd Krasnoarmeiskaya 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, M. Curie Skłodowskiej 34.
- Biblioteka Politechniki Białostockiej
15-251 Białystok, Wiejska 45a.
- Biblioteka Politechniki Częstochowskiej
42-200 Częstochowa, Armii Krajowej 36.
- Biblioteka Politechniki Gdańskiej
80-952 Gdańsk, G. Narutowicza 11/12.
- Biblioteka Politechniki Koszalińskiej
75-620 Koszalin, Raławicka 15/17.
- Biblioteka Politechniki Krakowskiej
30-960 Kraków, Warszawska 24.
- Biblioteka Politechniki Lubelskiej
20-950 Lublin, Bernardyńska 13.
- Biblioteka Politechniki Łódzkiej
90-924 Łódź, ks. I. Skorupki 6/8.
- Biblioteka Politechniki Poznańskiej
60-965 Poznań, pl. M. Skłodowskiej-Curie 5.
- Biblioteka Politechniki Szczecińskiej
70-310 Szczecin, K. Puławskiego 10.
- Biblioteka Politechniki Śląskiej
44-101 Gliwice, Pstrowskiego 2.
- Biblioteka Politechniki Śląskiej
44-101 Katowice, Krasińskiego 8b.
- Biblioteka Politechniki Warszawskiej
00-661 Warszawa, pl. Politechniki 1.
- Biblioteka Politechniki Wrocławskiej
50-370 Wrocław, Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27.