



ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE  
OCHRONY ŚRODOWISKA

---

Rocznik  
Ochrona Środowiska  
Tom 7. Rok 2005

---

Koszalin 2005



ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE  
OCHRONY ŚRODOWISKA

---

Rocznik  
Ochrona Środowiska  
Tom 7. Rok 2005

---

Koszalin 2005

**Komitet Naukowy – Wydawniczy – Rada Programowa**

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

**Recenzenci**

*Anna M. Anielak Politechnika Koszalińska, Stanisław Biedugnis Politechnika Warszawska, Ryszard Błażejowski Akademia Rolnicza, Poznań, Tadeusz Bohdal Politechnika Koszalińska, Włodzimierz Deluga Politechnika Koszalińska, Józef Domagała Uniwersytet Szczeciński, Lech Dzienis Politechnika Białostocka, Janusz Jeżowiecki Politechnika Wrocławska, Bożenna Kawalec-Pietrenko Politechnika Gdańska, Halina Kolenda Akademia Morska, Gdynia, Andrzej Królikowski Politechnika Białostocka, Jerzy Madej Politechnika Koszalińska, Józef Malej Politechnika Koszalińska, Hanna Obarska-Pempkowiak Politechnika Gdańska, Lucjan Pawłowski Politechnika Lubelska, Janusz Pempkowiak PAN, Sopot, Franciszek Piontek Akademia Techniczno-Humanistyczna, Bielsko-Biała, Krystyna Pomorska Politechnika Lubelska, Mikołaj Protasowicki Akademia Rolnicza, Szczecin, Janusz Rak Politechnika Rzeszowska, Czesław Rzekanowski Akademia Techniczno-Rolnicza, Bydgoszcz, Jerzy Siepak Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Poznań, Leszek Styszko Politechnika Koszalińska, Ziemowit Suligowski Politechnika Gdańska, Aleksander Szkarowski Politechnika Koszalińska, Mirostaw Szklarczyk Politechnika Wrocławska, Kazimierz Szymański Politechnika Koszalińska, Krystian Wilk Politechnika Śląska, Katowice, Waldemar Żuchowicki Politechnika Koszalińska*

**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



MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY  
OF THE ENVIRONMENT PROTECTION

---

Annual Set  
The Environment Protection  
Volume 7. Year 2005

---

Koszalin 2005

**Scientific Committee – Editorial – Programming Board**

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

**Reviewers**

*Anna M. Anielak Koszalin University of Technology, Stanisław Biedugnis Warsaw University of Technology, Ryszard Błażejowski Agricultural University of Poznan, Tadeusz Bohdal Koszalin University of Technology, Włodzimierz Deluga Koszalin University of Technology, Józef Domagała Szczecin University, Lech Dzienis Bialystok Technical University, Janusz Jeżowiecki Wroclaw University of Technology, Bożenna Kawalec-Pietrenko Gdansk University of Technology, Halina Kolenda Gdynia Maritime University, Andrzej Królikowski Bialystok Technical University, Jerzy Madej Koszalin University of Technology, Józef Malej Koszalin University of Technology, Hanna Obarska-Pempkowiak Gdansk University of Technology, Lucjan Pawłowski Lublin University of Technology, Janusz Pempkowiak PAS, Sopot, Franciszek Piontek University of Bielsko-Biala, Krystyna Pomorska Lublin University of Technology, Mikołaj Protasowicki Agricultural University of Szczecin, Janusz Rak Rzeszow University of Technology, Czesław Rzekanowski University of Technology and Agriculture, Bydgoszcz, Jerzy Siepak Adam Mickiewicz University, Poznan, Leszek Styszko Koszalin University of Technology, Ziemowit Suligowski Gdansk University of Technology, Aleksander Szkarowski Koszalin University of Technology, Mirostaw Szklarczyk Wroclaw University of Technology, Kazimierz Szymański Koszalin University of Technology, Krystian Wilk Silesian University of Technology, Katowice, Waldemar Żuchowicki Koszalin University of Technology*

**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

Nagroda Bertebosa – „Nobel Rolniczy” dla profesora Piotra Kowalika, członka korespondenta PAN	9
Słowo Laureata – profesora Piotra Kowalika	10
1. <b>Mitali Sarkar, Mridula Das</b> <i>Ekstrakcja SPE Cu(II) i Zn(II) przy zastosowaniu liganda immobilizującego silikażelu do usunięcia, odzysku, koncentracji przy separacji z mieszaniny</i>	15
2. <b>George Metaxas, George Karantounias</b> <i>Badania nad wykorzystaniem danych z satelity IKONOS do szacowania zapotrzebowania na wodę upraw w średniej wielkości basenie hydrologicznym położonym na półwyspie Peloponeskim</i>	29
3. <b>Stanisław Jołkin</b> <i>Procedury programowo-obliczeniowe dla ciepłownictwa na podstawie technologii geoinformacyjnych</i>	35
4. <b>Mitali Sarkar, Mahadeb Das</b> <i>Alkaliczna degradacja wybranego zasadowego barwnika przez zastosowanie podchlorynu sodowego oraz pozostałość ChZT w środowisku wodnym</i>	43
5. <b>Hanna Obarska-Pempkowiak, Katarzyna KołECKA</b> <i>Doświadczenia związane z wykorzystaniem wikliny Salix viminalis w usuwaniu zanieczyszczeń z wód i ścieków</i>	55
6. <b>Tomasz Dąbrowski, Tadeusz Piecuch</b> <i>Matematyczny opis technologii podczyszczania ścieków z zakładu przetwórstwa ryb</i>	71
7. <b>Mirosław Krzemieniewski, Marcin Dębowski, Joanna Sikora</b> <i>Możliwość zastosowania reakcji Fentona w procesach kondycjonowania i stabilizacji osadów pochodzących z ośrodków intensywnej hodowli ryb</i>	99
8. <b>Marcin Baran, Tadeusz Bohdal</b> <i>Dynamika pęcherzyków parowych podczas wrzenia proekologicznych czynników chłodniczych</i>	117
9. <b>Klaudia Chmiel, Michał Palica</b> <i>Modelowanie procesu biofiltracji</i>	143
10. <b>Anna M. Anielak, Mariusz Wojnicz</b> <i>Gospodarka wodno-ściekowa w ośrodkach uzdrowiskowych</i>	173
11. <b>Urszula Filipkowska</b> <i>Adsorpcja Czerni DN na chitynie modyfikowanej w reaktorze air-lift: izotermy adsorpcji i krzywe przebiecia</i>	189
12. <b>Aleksander Szkarowski</b> <i>Analiza ekonomiczna w zagadnieniach ochrony środowiska</i>	205
13. <b>Gorzysław Poleszczuk, Anna Bucior, Ewa Nowicka, Krzysztof Grzegorzczak</b> <i>O jakości wód powierzchniowych jezior Czajczego i Domysłowskiego w Wolińskim Parku Narodowym w różnych porach roku</i>	219

14. <b>Magdalena Grudzińska, Kazimiera Zgórska</b> <i>Wpływ obróbki wstępnej oraz metod gotowania na zawartość azotanów w warzywach</i> _____	233
15. <b>Katarzyna Ignatowicz</b> <i>Wykorzystanie nowych rodzajów węgla aktywnych w procesie usuwania mikrozanieczyszczeń pestycydowych z wody</i> _____	243
16. <b>Piotr Stachowski, Beata Bergandy</b> <i>Ocena systemów deszczownianych i kierunki ich modernizacji w regionie Wielkopolski</i> _____	251
17. <b>Marcin Dębowski, Marcin Zieliński, Mirosław Krzemieniewski</b> <i>Metoda oczyszczania ścieków o wysokim stężeniu krwi z wykorzystaniem odczynnika Fentona</i> _____	267
18. <b>Piotr Krzysztof Tuz</b> <i>Analiza metod określania natężenia przepływów maksymalnych w budynkach wielorodzinnych</i> _____	279
Adresy kontaktowe członków Komitetu Redakcyjnego, Redaktorzy Działowi _____	294
Wykaz Instytucji – Bibliotek, do których zawsze przekazywano wydawnictwo _____	298

## Table of contents

Bertebos Prize – „Agricultural Nobel Prize” for Professor Piotr Kowalik, corespondent member of PAS	9
A Few Words From the Prize Winner – Professor Piotr Kowalik	10
1. <b>Mitali Sarkar, Mridula Das</b> <i>Solid Phase Extraction of Cu(II) and Zn(II) using Ligand Immobilized Silica Gel for the Removal, Recovery, Preconcentration vis-à-vis Separation from mixture</i>	15
2. <b>George Metaxas, George Karantounias</b> <i>Investigation of the use of IKONOS data to estimate the irrigation needs for crops in a medium size Mediterranean hydrological basin</i>	29
3. <b>Stanisław Jolkin</b> <i>Software and Calculation Procedures for the Heat Supply on the Basis of the Geoinformation Technologies</i>	35
4. <b>Mitali Sarkar, Mahadeb Das</b> <i>Alkaline Degradation of some Basic Dye due to Sodium Hypochlorite and the Fate of COD Load in Aqueous Environment</i>	43
5. <b>Hanna Obarska-Pempkowiak, Katarzyna KołECKA</b> <i>Experiences from Application of Salix viminalis for Water and Sewage Treatment</i>	55
6. <b>Tomasz Dąbrowski, Tadeusz Piecuch</b> <i>Mathematical Description of Wastewater from Fish Processing Treatment Technology</i>	71
7. <b>Mirosław Krzemieniewski, Marcin Dębowski, Joanna Sikora</b> <i>Possibility of Fenton’s Reaction Application for Processes of Conditioning and Stabilization of Sludge Coming from Intensive Pisciculture Plants</i>	99
8. <b>Marcin Baran, Tadeusz Bohdal</b> <i>Dynamics of Vapour Bubbles While the Environmentally Friendly Refrigerating Medium Boiling</i>	117
9. <b>Klaudia Chmiel, Michał Palica</b> <i>Modelling of Biofiltration Process</i>	143
10. <b>Anna M. Anielak, Mariusz Wojnicz</b> <i>Water and Sewage Management in Health Resorts</i>	173
11. <b>Urszula Filipkowska</b> <i>Adsorption of Black DN on Modified Chitin in Air-lift Reactors: Isotherms and Breakthrough Curves</i>	189
12. <b>Aleksander Szkarowski</b> <i>Economic Analysis in Environmental Protection Issues</i>	205
13. <b>Gorzysław Poleszczuk, Anna Bucior, Ewa Nowicka, Krzysztof Grzegorzczak</b> <i>Quality of Water in Czajcze and Domysłowskie Lakes in Different Seasons of the Year</i>	219



14. <b>Magdalena Grudzińska, Kazimiera Zgórska</b> <i>Effect of Preliminary and Thermal Processing on the Content of Nitrate in Vegetables</i> _____	233
15. <b>Katarzyna Ignatowicz</b> <i>Application of New Kinds of Active Carbons in the Process of Pesticide Microcontamination Removal from Water</i> _____	243
16. <b>Piotr Stachowski, Beata Bergandy</b> <i>The Analysis of Irrigation Systems and the Direction of Their Modernisation in the Wielkopolska Region</i> _____	251
17. <b>Marcin Dębowski, Marcin Zieliński, Mirosław Krzemieniewski</b> <i>Method of Wastewater with Large Blood Concentration Treatment with Application of Fenton Reagent</i> _____	267
18. <b>Piotr Krzysztof Tuz</b> <i>The Size of a Maximum Flow for Multi-occupied Buildings – the Analysis of Applied Methods</i> _____	279
Adresses of Editorial Committee members, Section's editors _____	296
The list of Institutions – Libraries where this publication has been always passed on _____	299

## **Nagroda Bertebosa – „Nobel Rolniczy” dla profesora Piotra Kowalika, członka korespondenta PAN**



Prof. zw. dr hab. inż. Piotr Kowalik z Politechniki Gdańskiej, członek korespondent PAN, w dniu 9 grudnia 2004 roku został laureatem Nagrody Bertebosa, przyznawanej raz na dwa lata przez Królewską Szwedzką Akademię Nauk Rolniczych i Leśnych. Jest to tzw. „Nobel Rolniczy”, przyznawany od roku 1996. Wysokość nagrody wynosi 300 000 koron szwedzkich.

Dyplom został wręczony 28 stycznia 2005 roku na posiedzeniu Akademii w Sztokholmie z udziałem Króla Szwecji i Szwedzkiej Rodziny Królewskiej. W uzasadnieniu swojej decyzji Szwedzka Akademia podała, że przyznaje nagrodę „za wybitne międzydyscyplinarne badania naukowe dotyczące gospodarowania wodą w rolnictwie oraz za pionierskie badania i wdrożenia dotyczące oczyszczania ścieków na złożach trzcinowych oraz na temat energetycznego wykorzystania plantacji wierzbowych jako odnawialnych źródeł energii”.

Wniosek o nagrodę wysunął Rektor Politechniki Gdańskiej Profesor Janusz Rachoń. Przed wręczeniem dyplomu odbyło się w Sztokholmie 27 stycznia 2005 r. Sesja Szwedzkiej Akademii Nauk na temat Bezpieczeństwa Żywnościowego na Świecie w perspektywie globalnych zmian klimatycznych, podnoszącej się temperatury i obniżającego się poziomu wód gruntowych. Profesor Piotr Kowalik został zaproszony do przedstawienia tam referatu i swojego stanowiska. Planowana jest też ponadto dwudniowa międzynarodowa konferencja Szwedzkiej Akademii Nauk Rolniczych i Leśnych w Falkenberg (Szwecja) na temat badań Profesora Kowalika, ich wymiaru międzynarodowego i konsekwencji praktycznych. Konferencja ta odbędzie się w połowie roku 2006 w Szwecji w licznej obsadzie międzynarodowej. Informacja prasowa została przedstawiona przez Królewską Szwedzką Akademię Nauk Rolniczych i jest dostępna w Internecie pod adresem [www.ksla.se](http://www.ksla.se).

Prezes Środkowo-Pomorskiego Towarzystwa  
Naukowego Ochrony Środowiska  
prof. dr hab. inż. Tadeusz Piecuch

## **Słowo Laureata – profesora Piotra Kowalika**

*Decyzja o przyznaniu mojej osobie nagrody Bertebosa podjęta została przez Szwedzką Królewską Akademię Nauk Rolniczych i Leśnych w Sztokholmie w dniu 9 grudnia 2004 roku i przekazana do mnie e-mailem w dniu 10 grudnia 2004 roku.*

*Nagroda przyznana została za badania nad dynamiką uwilgotnienia gleb i roślin, oczyszczaniem ścieków z udziałem roślin oraz plantacjami wiklinowymi do celów energetycznych. Ogólnie można powiedzieć, że jest to nagroda za badania nad wodą w rolnictwie, za rozwijanie dyscypliny naukowej zwanej agrohydrologią.*

*Badania te były już wcześniej dostrzeżone i nagradzane. W roku 1988 uzyskałem nominację na profesora zwyczajnego z wręczeniem dyplomu w Belwederze. W roku 1993 uzyskałem światową nagrodę edukacji ekologicznej na Światowym Kongresie Ekochemii i Ekotoksykologii w Lizbonie (Portugalia). W roku 2002 wybrany zostałem do Polskiej Akademii Nauk do Wydziału VII Nauk o Ziemi i Nauk Górniczych w zakresie hydrologii i gospodarki wodnej.*

*Szwedzka Akademia Nauk Rolniczych i Leśnych istnieje od roku 1811 i skupia najlepszych naukowców w tej dziedzinie ze Szwecji i innych krajów. W roku 1995 zapadła decyzja, że Akademia ta przyznawać będzie raz na dwa lata swoją nagrodę, analogiczną do Nagrody Nobla. Środki na nagrodę zgromadzono w Fundacji Bertebosa i pochodziły one głównie od donatorów reprezentujących przemysł spożywczy w Skandynawii. Znaczne środki przekazała tu rodzina Storström, właściciele wszystkich młynów w Skandynawii, wytwórni pasz i wytwórni lodów. Nazwa Fundacji i Nagrody pochodzi podobno od największego młyna w Południowej Szwecji – młyna Bertebos.*

*Nagrody Bertebosa przyznawane były od roku 1996 co dwa lata i obejmowały różne zagadnienia rolnicze i ekologiczne. Laureatami byli specjaliści od wirusów, bakterii, genetyki roślin i zdrowotności zwierząt z Wielkiej Brytanii, Niemiec i Danii. W roku 2003 zapadły decyzje, że następna nagroda powinna obejmować szeroko rozumiane zagadnienia wody w rolnictwie. Wiadomość ta dotarła do polskich profesorów będących zagranicznymi członkami Szwedzkiej Królewskiej Akademii Nauk Rolniczych i Leśnych. Profesorowie ci zawiadomili mnie, że byłoby wskazane, aby do nagrody kandydował ktoś z Polski i żebym się tam zgłosił. Należało opisać mój dorobek naukowy obejmujący około 300 publikacji i 15 książek. Wniosek do Akademii wysłała Politechnika Gdańska z podpisem JM Rektora PG profesora Janusza Rachonia. Miało to miejsce w maju 2004 r.*

*Procedura przyznawania nagrody jest tajna. Wiadomo tylko, że wniosków było kilkadziesiąt, a komisja ds. nagrody głosowała eliminacyjnie, co również było tajne.*

*W nagrodzie Bertebosa mieści się kilka punktów. Są to zarówno konferencje naukowe na koszt Szwedów, ceremonia wręczenia nagrody z udziałem szwedzkiej rodziny królewskiej oraz 300 000 koron. Dnia 27 stycznia 2005 r. odbyła się w Sztokholmie międzynarodowa konferencja dotycząca bezpieczeństwa żywnościowego świata. Tam moim obowiązkiem jako laureata nagrody Bertebosa było wygłoszenie referatu na temat znaczenia wody w produkcji żywności. Szczególne zainteresowanie budzą tu prognozy globalnych zmian klimatycznych dających znacznie obniżenie się poziomu wód gruntowych w wielu regionach świata, m.in. w USA, Chinach i na Bliskim Wschodzie. Staje się tu coraz bardziej aktualne powiedzenie Leonardo da Vinci, że „woda jest krwią ziemi” i że bez wody nie ma życia.*

*Dnia 28 stycznia 2005 r. miały miejsce dwa wydarzenia: wręczenie nagrody oraz bankiet. O godzinie 16:00 w Sali Szwedzkiej Akademii Muzycznej odbyło się wręczenie nagrody Bertebosa z udziałem władz Szwedzkiej Królewskiej Akademii Nauk Rolniczych i Leśnych oraz szwedzkiej rodziny królewskiej. Nagrodę wręczali Prezydent Akademii oraz Księżna Lilliana, ciotka króla Karola*

*XVI Gustawa, który niestety musiał pojechać na południe Szwecji, gdzie huragany wiatrowe powaliły dziesiątki tysięcy hektarów lasów świerkowych i król tego dnia wizytował obszary klęski. Księżna Lilliana często występuje w imieniu króla i pomimo wieku 85 lat czyni to z wielkim wdziękiem i godnością.*



*Obok wręczanej mi nagrody Bertebosa było jeszcze wielu innych laureatów, na przykład wręczano dyplomy nowym członkom Akademii, dyplomy nowych członków honorowych, jak też dyplomy za najlepsze prace doktorskie w dziedzinie rolnictwa i leśnictwa zakończone w Szwecji w roku 2004. Wszyscy obecni mieli obowiązek występować w strojach wieczorowych, panie w sukniach do ziemi i pantoflach na wysokim obcasie, a panowie we frakach i białych kamizelkach. W uroczystości uczestniczyło 400 osób. Sala Akademii Muzycznej w latach 1901÷1923 służyła do ogłaszania zagrody Nobla. Obecnie nagrody Nobla wręczane są w Domu Muzyki, a nagrody Bertebosa w Akademii Muzycznej. Ceremonia obejmo-*

wała też wstawki muzyczne orkiestry kameralnej, która na początku odegrała utwór pt. „Polska”, zapewne w związku z moją nagrodą.

Po ceremonii wręczenia dyplomów wszyscy uczestnicy uroczystości przewiezieni zostali autokarami do ratusza w Sztokholmie, gdzie serwowany był obiad, zwany noblowskim, bo odbywał się on w salach i układzie, jak obiady dedykowane laureatom nagrody Nobla.

Szczególnie miło było tu spotkać Ambasadora Polski w Szwecji Pana Marka Prawdę z małżonką, którzy również uczestniczyli w obiedzie, przewidzianym od godziny 18:00 do 24:00. Wszystko w Szwecji musi być starannie zaplanowane i przeprowadzone punktualnie.

Obiad odbywał się w sali złotej. Goście rozmieszczeni byli przy stolikach 10-osobowych, których było 40. Każdy uczestnik uroczystości otrzymał książeczkę ze szczegółowym opisem, gdzie kto siedzi i nie do pomyślenia było pomylenie miejsc. Nie było też możliwości, aby małżeństwo siedziało razem, wszystkie pary były rozdzielone, co leży w szwedzkiej tradycji. Tak więc siedziałem oddzielony od mojej żony Barbary.

Potrawy serwowane były przez 80 kelnerów, którzy razem wchodzili na sale z potrawami i razem wychodzili po sprzątnięciu stołów. Serwowano cztery dania: zupę z borowików z mięsem renifera, pieczoną rybę ze szwedzkich jezior, sery owcze i kozie z produkcji szwedzkiej oraz deser zawierający maliny bagienne ze szwedzkiej Laponii. Na koniec podana była kawa serwowana na stojąco w sąsiedniej sali niebieskiej. W czasie obiadu miały miejsce oficjalne przemówienia. Przemawiała m.in. Pani Minister Rolnictwa Szwecji, wskazując na więź Szwecji z Unią Europejską i nowymi członkami Unii. Przemawiała też Pani będąca Wiceprzewodniczącą ONZ, wskazując na problemy afrykańskie, jako że pochodzi z Kenii. Ja również miałem obowiązek przemówić jako laureat. Złożyłem podziękowanie Szwedzkiej Akademii za nagrodę i szwedzkim współpracownikom za efektywne działania w przeszłości, współpracuję bowiem z Uppsalą od roku 1983. Podziękowałem też mojej żonie. Moje przemówienie było ciepło przyjęte przez audytorium, które było w sumie niezwykle.



Wśród uczestników zasiadało wiele osób związanych z dworem królewskim i z rządem. Szczególnie interesujące było obserwowanie starej biżuterii

*męskiej u arystokracji szwedzkiej, różnych krzyży, orderów i gwiazd z rubinów, brylantów i kości słoniowej, co na tle fraków prezentowało się naprawdę pięknie, jak na filmie „Lampart” Luigi Viscontiego.*

*Ostatnim punktem obchodów nagrody Bertebosa ma być międzynarodowe seminarium naukowe w maju 2006 roku, organizowane na koszt Szwedzkiej Akademii. Seminarium ma dotyczyć problematyki wody w rolnictwie i agrohydrologii. Mam tam przygotować referat generalny oraz zaprosić kilkunastu referentów z całego świata. Materiały mają być wydane w formie książkowej i dedykowane mojej nagrodzie Bertebosa.*

*Seminarium zaplanowane na rok 2006 będzie zapewne dużym wydarzeniem naukowym. Będzie to promocja mojej osoby, ale również Politechniki Gdańskiej i nauki polskiej.*

*Na pewno nie byłoby nagrody Bertebosa dla Polaka bez wsparcia mojej uczelni, gdzie studiowałem w okresie 1956÷1961 i gdzie pracuję już prawie 45 lat.*

Prof. dr hab. inż. Piotr Kowalik  
Politechnika Gdańska

# Solid Phase Extraction of Cu(II) and Zn(II) Using Ligand Immobilized Silica Gel for the Removal, Recovery, Preconcentration vis-à-vis Separation from Mixture

*Mitali Sarkar, Mridula Das  
University of Kalyani, India*

## 1. Introduction

In any component of an ecosystem, the occurrence and concentration of heavy metals depend largely on their sources. Generally seven major categories of sources of metal contamination of the terrestrial environment can be identified. These are (i) natural sources, such as surface weathering, volcanic out gassings, spontaneous combustion or forest fires, (ii) the use of metal containing agricultural sprays, soil amendments like sewage, active sludge and garbage (iii) the disposal of wastes from mines or mills, (iv) emissions from large industrial sources such as metal smelters and refineries, (v) emissions from moving sources, principally auto mobiles, (vi) emissions from municipal utilities, such as coal or oil fired electricity generating stations or municipal incinerators and (vii) other relatively minor sources of terrestrial contamination, such as smaller scale industries that process metals.

An ecosystem which has developed on a substrate rich in heavy metals the primary route of heavy metals to the ecosystem components is either via soil/water or water/soil system. As the contamination continues metal uptake by plants both from soil and water system occurs, but in different extent. Further, from environment point of view removal as well as recovery of heavy metals is of great significance considering the ever-increasing demand of water of high quality. Sometimes mutual separation of metal ions from bisolute composition becomes evident for precise analytical determinations.

Both copper and zinc find wide use in various industries and as a result huge amount of such metals are discharged into the environment destroying the

natural balance of the ecosystem in various ways [1]. Copper is largely used in electrical machinery and for electroplating. The main use of zinc is for the manufacturing of several useful alloys and as the anode material in galvanic cells. Discharge of wastes from such industries increase the load of metal contamination, which in turn enter the different components of the ecosystem.

Copper is known to affect plant growth and may induce changes in metabolism. In human beings copper accumulates in liver, brain, kidney and cornea. Ingestion of excessive amounts of oral copper salts, most frequently copper sulphate, may produce death. Copper poisoning producing hemolytic anemia has been reported in case of burn treatment with copper compounds or as the result of using copper containing dialysis equipment. Zinc toxicity from excessive ingestion is uncommon but gastrointestinal distress and diarrhea has been known following ingestion of beverages standing in galvanized cans or from use of galvanized utensils. With regard to industrial exposure, metal fume fever resulting from inhalation of freshly formed fumes of zinc presents the most significant effect. In view of the load and degree of toxicity of Cu(II) and Zn(II) the minimization of toxicity becomes a prime requirement [2, 3]. Removal of metal toxicants from aqueous environment becomes critical as well as a challenging task to the chemists and environmentalists as they are non biodegradable and have long residence time in the environment. Sometimes the preconcentration from a large volume of aqueous samples becomes a primary step. Recent progress in chemical analysis of trace metal ions is mainly connected with the evaluation and improvement of various separation and trace concentration methods.

Liquid-liquid extraction has long been used for the removal of metal ions from aqueous samples but the large volume of solvent, tedious process and large through output led the scientists in search of alternative techniques. Solid phase extraction method using some solid extractants, as have some advantages over liquid-liquid extraction, is now gaining the popularity. The solid extractants range from the natural materials to synthetic materials as well as the biomaterials [4]. Ion exchange materials [5, 6], activated carbon [7, 8] and activated slag [9] are widely used for the purpose of metal ion separation and recovery. Chelate polymer impregnated over solid substances like polyurethane foam and cellulose [10÷12] show their marked potential. In our laboratory ligand immobilized over silica gel was successfully used for the enrichment of metal ions and decontamination or purification of alkali metal, alkaline earth metal and ammonium salts [13÷15]. Silica gel, as a solid support for ligand immobilization, has some special advantages like less swelling property, high resistance towards heat and acid treatment. For the synthesis of solid phase extractant silica gel surface can be modified with chelating ligands either via



physical treatment [14], chemical reaction [16÷20]. The present communication deals with solid phase extraction of Cu(II) and Zn(II) using ligand immobilized silica gel for the removal, recovery, preconcentration vis-à-vis separation from bisolute composition.

## 2. Experimental

### 2.1. Apparatus

Batch experiment was performed in glass container with 1g of the solid extractant. A glass column (160 x 6 mm i.d) with a coarse sintered glass disc and a tap at the bottom was used for the column study.

The absorbance spectra of the solution were registered with a UV-VIS Spectrophotometer (Shimadzu PC 1401). The IR spectra were registered with an IR spectrophotometer (Perkin Elmer L120-000A), samples being prepared as thin films between KBr windows. A Systronics pH meter (Model 324) with glass electrode was used for pH measurements. Voltammetric experiments of the metal solutions were performed with an electrochemistry apparatus (PAR Model 173). Atomic absorption measurement was recorded on an atomic absorption spectrometer (Perkin Elmer AA 1407) equipped with a standard burner with an air-acetylene flame. Standard hollow cathode lamps were used as a line source. The operating characteristics of the instrument for the metal ion estimation are as follows:

Metal ion	Lamp current (mA)	Wavelength (nm)	Slit width (mm)
Cu(II)	4.0	324.8	0.5
Zn(II)	5.0	213.9	1.0

### 2.2. Materials

All chemicals were of analytical reagent grade. Silica gel H 4267 of particle size 60  $\mu\text{m}$ , specific surface area 420  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  and pore size 120 $^{\circ}\text{A}$  was obtained from Sigma. Stock solutions of copper and zinc (200  $\text{mgdm}^{-3}$ ) were prepared by dissolving respective metal chloride in doubly distilled water. pH of the experimental solution in the range 3.5÷6.0 was maintained by acetate buffer by mixing the required volumes of 0.2  $\text{mol dm}^{-3}$  acetic acid and sodium acetate. pH below 3.5 was maintained by HCl while pH above 6.0 was maintained by NaOH solution.

For the preparation of the solid extractant silica gel was first refluxed with 6.0  $\text{mol dm}^{-3}$  HCl for about 3 hours to remove contaminating metals such as iron. It was then washed with deionised water and dried under reduced pressure at 150 $^{\circ}\text{C}$ . The dried silica gel was refluxed with salicylaldehyde in ethanol

(10% w/w) at 70±80°C for 4 hours. The solid thus obtained was filtered and dried under vacuum.

### 2.3. Retention procedure

#### 2.3.1 Batch Experiment

Batch experiments were performed to obtain rate and equilibrium data. The flask containing 20 cm<sup>3</sup> of metal solution (20±200 mgdm<sup>-3</sup>) maintained at definite pH was agitated with 1.0 g of prepared extractant in a mechanical shaker for the attainment of the equilibrium. The remaining metal ion in the supernatant was determined by atomic absorption spectrometry. The amount of metal ion retained by the extractant was determined by the equation,

$$N_f = (X-Y)/Z$$

where, X is the initial amount of metal ion added (µg), Y the equilibrium amount of metal ion remained in supernatant (µg), Z the mass of the extractant (g) and N<sub>f</sub> the equilibrium amount of metal ion (µg) retained per gram of the extractant.

#### 2.3.2. Column Experiment

Column experiment was performed for elution of the metal. A funnel type glass tube was used as chromatographic column. The column was fitted with cotton at the end and packed with the extractant [21]. Respective metal ion solution at a definite pH (2.0 to 8.0) was percolated at a definite flow rate of 5.0 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>. After washing the column with about 20 cm<sup>3</sup> of deionised water, an eluting solution of definite composition (HNO<sub>3</sub> or HClO<sub>4</sub>) was passed through at a flow rate of 3.0 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>. The metal ion concentration in the eluate, after diluting to the desired volume, was determined by AAS. Wet digestion of the samples with HNO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was performed prior to estimate copper concentration by AAS following the standard procedure [22]. An air-acetylene flame was used with the observation at 10 mm above the burner at the respective wavelength of the metal ion.

## 3. Results and Discussion

### 3.1. Characterization of the solid phase extractant

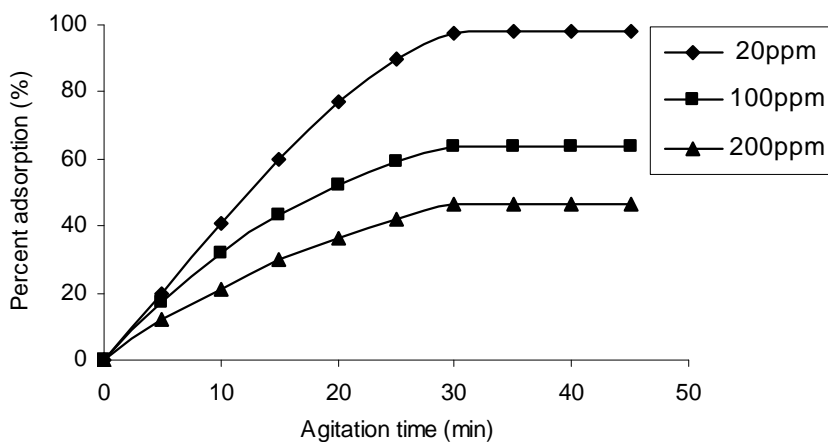
The IR spectrum of the extractant show characteristic peaks of salicylaldoxime [23] suggesting that the ligand was immobilized as such without any structural change on the silica gel. In another experiment ethanol was passed through the column packed with a weighed quantity of the

extractant to remove all the ligand immobilized with silica gel. The eluate gave identical absorption band of salicylaldoxime. Quantitative determination showed that the amount of salicylaldoxime in the extractant was  $0.2 \text{ mmol g}^{-1}$  of silica gel.

### 3.2. Retention behavior of metal ions on the extractant

#### 3.2.1 Batch experiment

Effect of initial metal ion concentration and shaking time: The retention of metal ion on the extractant in a batch process is found to depend on both initial metal concentration and the agitation period. The time at which equilibrium is attained is considered as the equilibrium time and the corresponding concentration in the solution is the equilibrium concentration. The dependence of the Cu(II) retention (with different initial concentrations) on agitation time is shown in Fig.1. It is evident from the figure that the uptake of Cu(II) increases with lapse of time and reaches the saturation time in 30 minutes for each initial Cu(II) concentration. The maximum retention of 98% Cu(II) was observed at an initial concentration of  $20 \text{ mg dm}^{-3}$  which decreases to 63.5% for an initial concentration  $100 \text{ mg dm}^{-3}$  and further decreases to 46.7% when the initial concentration increases to  $200 \text{ mg dm}^{-3}$ . Similar nature of retention behavior was observed for Zn(II) but with different extent. A maximum retention of 96.0% was observed at 45 minutes for Zn(II) at an initial concentration  $20 \text{ mg dm}^{-3}$  that decreases to 78.0% for an initial concentration  $100 \text{ mg dm}^{-3}$  and further decreases to 60.9% when the initial concentration increases to  $200 \text{ mg dm}^{-3}$ .



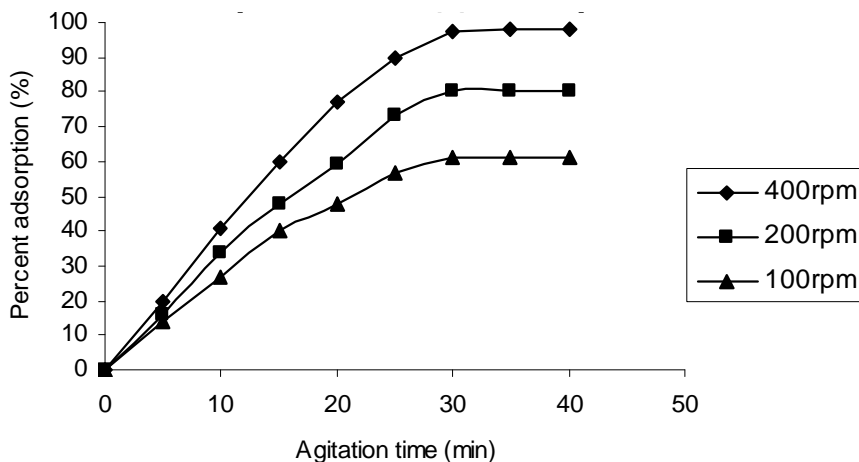
**Fig. 1.** Influence of agitation time and initial Cu(II) concentration on adsorption

**Rys. 1.** Wpływ czasu mieszania i początkowego stężenia Cu(II) na adsorpcję



The percent retention of each metal ion is thus increases as the initial metal ion concentration decreased. It may be thought that with higher metal ion concentration for a fixed amount of extractant, the available retention sites relative to the metal ions load becomes fewer. A comparison of adsorption behavior indicates that both the equilibrium time and the extent of metal retention follow the order Cu(II) > Zn(II).

Effect of agitation speed: The agitation rate was varied from 100 to 400 rpm keeping the initial metal concentration  $20 \text{ mg dm}^{-3}$ . The effect of agitation speed on the retention of Cu(II) ion on the extractant is presented in Fig. 2. The results indicate that the uptake increases from 61 to 98% with increase in agitation speed. For a similar situation the uptake of Zn(II) increases from 56.0 to 96.0%. As the agitation speed increases, resistance to mass transfer in the bulk solution decreases resulting in the increased driving force and hence the increased retention of metal ion on the extractant [24].

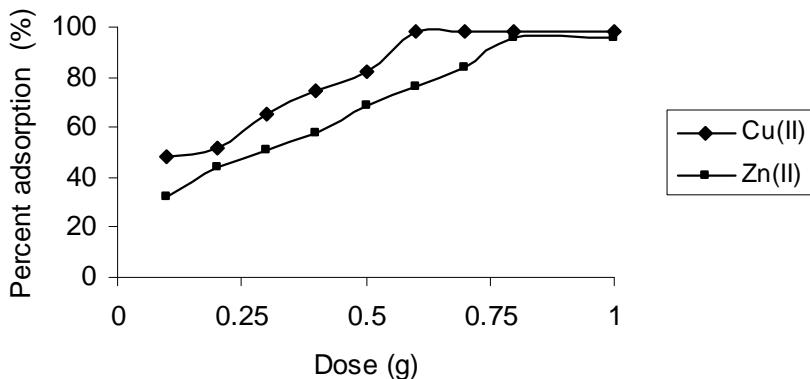


**Fig. 2.** Influence of agitation time and speed on Cu(II) adsorption

**Rys. 2.** Wpływ czasu oraz prędkości mieszania na adsorpcję Cu(II)

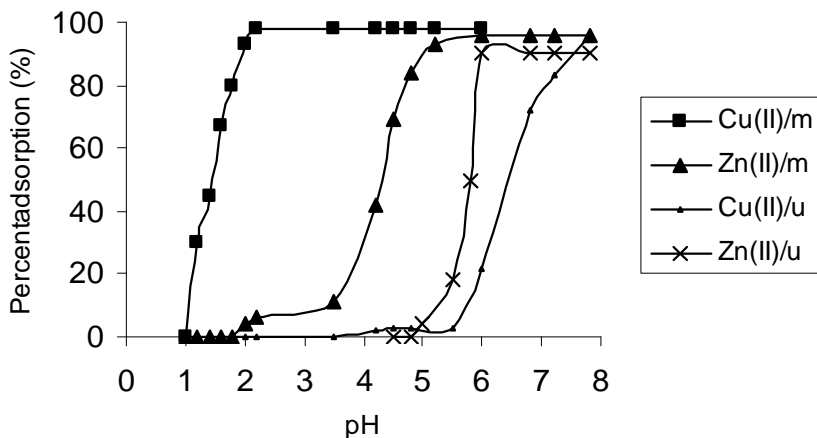
Effect of the amount of the extractant: The effect of the amount of the extractant on the percent retention of metal ions was studied (Fig. 3) varying the amount of extractant from 0.1 to 1.0 g for  $20 \text{ cm}^3$  metal solution at pH 2.2 for Cu(II) and at pH 5.5 for Zn(II).

Effect of pH: The retention behavior of the metal ions on the modified silica gel (m), the extractant, at different pH values was investigated and compared with the unmodified silica gel (u). It is found that Cu(II) retains quantitatively at pH 2.2 and Zn(II) at pH 5.5 (Fig 4). However, for the control measurement with unmodified silica gel, different behavior for each metal was observed.



**Fig. 3.** Influence of dose on adsorption of metals

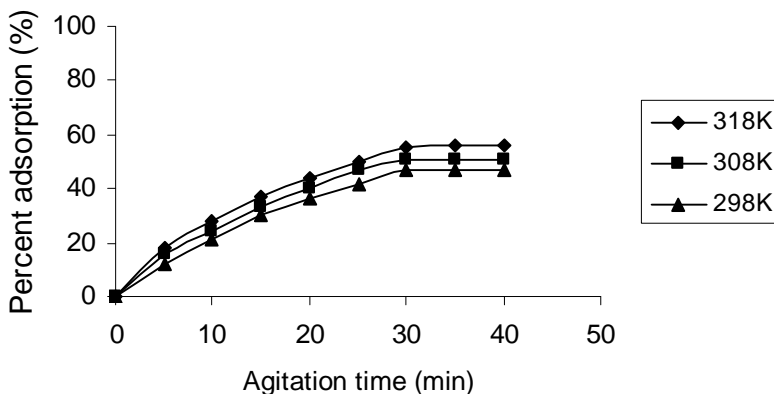
**Rys. 3.** Wpływ dawki na adsorpcję metali



**Fig. 4.** Influence of pH on adsorption of metals

**Rys. 4.** Wpływ pH na adsorpcję metali

Effect of temperature: The temperature has an influence on the metal retention. It is found that retention of both Cu(II) and Zn(II) on the extractant increases with increase in temperature. Figure 5 represents the retention behavior of Cu(II) ion at different temperatures. The retention pattern of Zn(II) is found similar; although the extent of increase is different. It is found that for an initial metal concentration of  $200 \text{ mgdm}^{-3}$  and temperature increase from 298 to 318 K, the percent retention of Cu(II) increases from 46.7 to 56% and that of Zn(II) from 60.9 to 78%.



**Fig. 5.** Influence of agitation time and temperature on Cu(II) adsorption

**Rys. 5.** Wpływ czasu mieszania i temperatury na adsorpcję Cu(II)

Retention of metal ions on the solid extractants is generally decreases with increased temperature, although there are reports for increased retention with increase in temperature. Solid phase extraction of metal ions, in fact, is a complex process consisting of surface interactions like ion exchange, adsorption, surface complexation as well as the pore diffusion. The relative contribution of each of the interaction to the equilibrium determines the overall situation. In fact the overall equilibrium constant increases with temperature and as a result the retention of metal on the present extractant increases. Detailed mechanistic study using surface complexation model may be helpful in predicting the exact behavior. The equilibrium retention data when fitted to the Langmuir adsorption isotherm model, gives the adsorption capacity of respectively for Cu(II) and Zn(II). The process is favorable from thermodynamic view point, as evidenced from the negative  $G$  values of respectively for Cu(II) and Zn(II).

The metal ion retention, as studied above, varying the operational variables determines the conditions for highest retention. The optimum conditions for highest Cu(II) retention ( $6.17 \mu\text{molg}^{-1}$ ) are; agitation time: 30 minutes, agitation speed: 400 rpm, extractant dose: 1.0 g, pH: 2.2, temperature: 318 K. The optimum conditions for highest Zn(II) retention ( $5.91 \mu\text{molg}^{-1}$ ) are; agitation time: 45 minutes, agitation speed: 400 rpm, extractant dose: 1.0 g, pH: 5.5, temperature: 318 K.

Tolerance level of electrolytes, foreign ions: Different electrolytes such as sodium chloride, potassium nitrate and potassium chloride possess higher tolerance during metal retention. Other ions and salts show different levels of tolerance (Table 1). The efficiency of the extraction is evaluated with the synthetic and spiked samples and is presented in Table 2.

**Table 1.** Tolerance limit of different diverse ions**Tabela 1.** Granice tolerancji dla różnorodnych jonów

Ion	Tolerance limit	
	Cu(II)	Zn(II)
KNO <sub>3</sub> , NaCl, NH <sub>4</sub> Cl, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , KCl	1 g	1 g
NaClO <sub>4</sub>	500 mg	500 mg
NH <sub>4</sub> F	100 mg	150 mg
K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·NaSCN	200 mg	200 mg
KI, KCN	100 µg	200 µg
EDTA	5 µg	5 µg
Mg(II), Ca(II), Mn(II), Al(III)	1 g	1 g

Cu(II): 20 µgcm<sup>-3</sup>, pH 2.2; Zn(II): 20 µgcm<sup>-3</sup>, pH 5.5

**Table 2.** Recovery of metal ions from synthetic and spiked samples**Tabela 2.** Odzysk jonów metali z próbek syntetycznych wzorców wewnętrznych

Sample No.	Metal added		Cu(II)		Zn(II)	
	Mean	Spiked	Found (µgcm <sup>-3</sup> )	Recovery (%)	Found (µgcm <sup>-3</sup> )	Recovery (%)
	(µgcm <sup>-3</sup> )					
1	1.0	0.0	0.92±0.04	98.0	0.92±0.04	95.8
2	1.0	0.5	1.38±0.04	98.0	1.38±0.04	96.0
3	1.0	1.0	1.84±0.05	98.5	1.84±0.05	96.1
4	1.0	5.0	5.53±0.06	98.2	5.53±0.06	95.7
5	1.0	10.0	10.16±0.05	98.4	10.16±0.05	96.2
6	1.0	20.0	19.32±0.04	98.0	19.32 ±0.04	95.8

(n = 5; Standard deviation < 0.06; 95% confidence level)

### 3.2.2. Column experiment

The effect of flow rate of the solution through the column on the retention behavior of metal ion solution was studied over the range 1.0 to 10.0 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>. The extent of metal retention was found to remain unchanged up to the flow rate of 10.0 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup> for Cu(II) and 8.0 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup> for Zn(II). In the present study flow rate for metal ion retention was maintained at 5.0 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>. Again when the volume of the sample solution was varied no change in the extent of metal retention was observed up to a volume of 1000 cm<sup>3</sup>.

#### 3.2.2.1. Electroanalytical study

Voltammetric study was performed to characterize as well as to determine the metal concentration in the effluent from the column. Thus the effectiveness of removal in extractant column can be judged from the constructed voltammogram. The blank sample solution of Cu(II) and Zn(II) mixture put to the voltammetric determination shows the analytical peaks at -0.29 and -0.98 V



corresponding to Cu(II) and Zn(II) respectively [13]. The same mixture of metals solution after passing through the extractant bed shows only the base line peak in the voltammogram. This indicates that the metal ions has retained in the column bed, effective quantitative removal of Cu(II) and Zn(II).

**Table 3.** Column behavior of metal ions

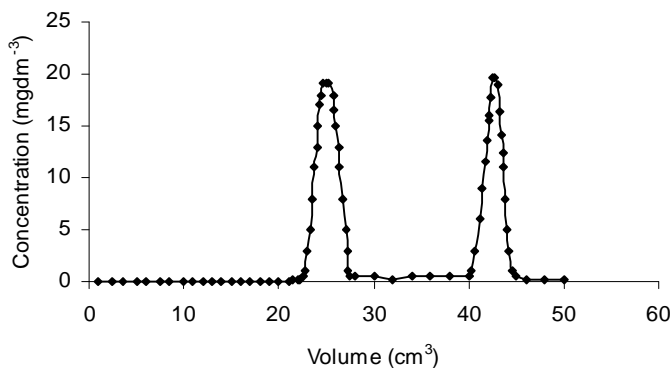
**Tabela 3.** Zachowanie się jonów metali w teście kolumnowym

Metal ion	Highest flow rate during retention ( $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ )	Eluent strength ( $\text{mol dm}^{-3}$ )		Elution Volume ( $\text{cm}^3$ )	Recovery (%)	P.F	Lower limit of detection ( $\mu\text{g dm}^{-3}$ )
		$\text{HNO}_3$	$\text{HClO}_4$				
Cu(II)	10.0	1.4	0.4	15	98	66	1.0
Zn(II)	8.0	0.4	0.01	25	96	40	2.0

Influent sample volume:  $1000 \text{ cm}^3$ ; P.F: Preconcentration factor;

### 3.2.2.2. Elution of the retained metals from mixture

In an aim to recover, preconcentrate or separate metal ions from aqueous samples elution of retained metals from the extractant was studied. Metal loaded extractant was subjected to interaction with a varying concentration of  $\text{HNO}_3$  or  $\text{HClO}_4$ . The flow rate during elution was maintained at  $3.0 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$ . About 98.0% of retained Cu(II) was recovered when treated with either  $1.4 \text{ mol dm}^{-3} \text{HNO}_3$  or  $0.4 \text{ mol dm}^{-3} \text{HClO}_4$  within a small volume of  $15 \text{ cm}^3$ . The elution was found effective with either  $\text{HNO}_3$  ( $0.4 \text{ mol dm}^{-3}$ ) or  $\text{HClO}_4$  ( $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ ) and about 96.0% of the added Zn(II) was recovered within  $25 \text{ cm}^3$  of the eluent. The preconcentration factor for Cu(II) and Zn(II) were evaluated as 66 and 40 respectively.



**Fig. 6.** Elution curve for metals

**Rys. 6.** Krzywe elucji metali

The separation of individual metal ions from their bisolute composition (each metal with 20 mgdm<sup>-3</sup>) is done with gradient elution with HNO<sub>3</sub> (0.4 moldm<sup>-3</sup> followed by 1.4 moldm<sup>-3</sup>). Zn(II) appears first and Cu(II) the next (Fig 6). The band width corresponds to about 5.0 cm<sup>3</sup> and the resolution factor 2.0.

#### 4. Conclusion

The present investigation shows that salicylaldoxime immobilized silica gel as a solid phase extractant can be employed for the removal, recovery, preconcentration vis-à-vis separation of Cu(II) and Zn(II) from bisolute composition. The removal was found to depend on time of contact, initial metal concentration, agitation speed, temperature and pH of the medium. The equilibrium data fits well the Langmuir adsorption isotherm model. The process is favorable both from kinetic and thermodynamic points. The high uptake rate represents significant advantage over those of conventional resin based ion exchange. In column extraction the quantitative recoveries of Cu(II) and Zn(II) (98 and 96%) makes the process comparable with other known methods viz., solvent extraction and ion exchange [25]. The lower detection limit calculated as the concentration of metal with a signal to noise ratio equal to 2 makes the process much effective. Considering the enrichment factor of 66 and 40 corresponding to Cu(II) and Zn(II) at least 1.0 and 2.0 μgdm<sup>-3</sup> of Cu(II) and Zn(II) respectively can be detected by the proposed method. Moreover the separation of Cu(II) and Zn(II) from the mixture with high resolution makes the process viable for analytical work.

#### References

1. **Frostner U, Wittman GTW.:** *Metal pollution in the aquatic environment* Springer verlag, Berlin, Germany 1981.
2. **Horwarth, D. J.:** *The substances and health – a handbook.* Marcel Dekker. Inc, N.Y 1996.
3. *Application of guidelines for drinking water Document. EHC/EHC, World Health Organisation,* Geneva. 1982.
4. **Sarvanan R., Sundararjan T., Sivamurthy Reddy S.:** *Efficiency of Chemically Modified Low Cost Adsorbent for Removal of Many Metals from Waste Water: A Comparative Study.* Indian J. Environ HLTH., 44(2), 78÷87. 2002.
5. **Guo Y., Din B., Liu Y., Chang X., Meng S., Liu J.:** *Preconcentration and Determination of Trace Elements with 2-Aminoacetylthiophenol Functionalized Amberlite XAD-2 by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry.* Talanta., 62, 209÷215. 2004.
6. **Kumar M., Rathore D. P. S., Singh A. K.:** *Amberlite XAD-2 functionalised with o-aminophenol: synthesis and applications as extractant for copper(II), cobalt(II), cadmium(II), nickel(II), zinc(II) and lead(II).* Talanta., 51, 1187÷1193. 2000.

7. **Juwadee S., Khuanjit B, Atitaya A.:** *Determination of Cd, Co, Hg, and Ni in Seawater After Enrichment on Activated Carbon by Slurry Sampling Electrothermal AAS.* *Atom. Spec.*, 21(5), 1656÷1661. 2000.
8. **Murty D. S. R., Mohanta P. L., Radhamani, R.:** *Determination of Rare Earth Elements in Different Geological Matrices by ICP-AES after Solid Phase Micro Extraction on Activated Charcoal.* *Atom. Spec.*, 23(2), 959÷964. 2002.
9. **Gupta V. K.:** *Equilibria uptake, Sorption Dynamics, Process Development, and column operations for the removal of copper and nickel from aqueous solutions and waste water using activated slag, a low cost adsorbent.* *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37,192÷197. 1998.
10. **Carvalho M. S., Fraga I. C. S., Neto, K. C. M., Filho E. Q. S.:** *Selective determination of cobalt using polyurethane foam and 2-(2-benzothiazolylazo)-2-p-cresol as a spectrophotometric reagent.* *Talanta.*, 43, 1675÷1681.1996.
11. **Perenyi K. Z., Laszicity A., Horvath Z., Levai A.:** *Use of a new type of 8-hydroxyquinoline-5-sulphonic acid cellulose (sulphoxime cellulose) for the preconcentration of trace metals from highly mineralised water prior their GFAAS determination.* *Talanta.*, 47, 673÷681.1998.
12. **Prabhakaran D., Subramanian M. S.:** *Enhanced Metal Extraction Behavior Using Dual Mechanism Bifunctional Polymer: An Effective Metal Chelatogen.* *Talanta.*, 61, 431÷437. 2003.
13. **Sarkar M., Datta P. K.:** *Solid Phase Extraction For The Decontamination Of Alkali Metal. Alkaline Earth Metal And Ammonium Salts From Heavy Metal Ions.* *J. Colloid, Interface Sci.*, 246, 263÷267. 2002.
14. **Sarkar M., Datta P. K.:** *Sorption aided process for thr removal and recovery of Zinc(II) using salicylaldoxime immobilized silica gel.* *I. J. Chem Technol.*, 9, 245÷250. 2002.
15. **Sarkar M., Datta P. K.:** *Sorption recovery of copper ion in aq solution using salicylaldoxime immobilized silica gel.* *J. Industrial. Poll. Cont.*, 17(1), 179÷190. 2001.
16. **Sato K., Monden M., Goto T.:** *Preconcentration of trace cadmium from water samples using 4-(2-pyridylago)-resorcinol / capriquat-loaded silica gel.* *Bunseki Kagaku.*, 48, 261÷268.1999.
17. **Ravindran V., Stevens M. R., Badriyha B. N., Pirabazari M.:** *Modeling the sorption of toxic metals on chelant-impregnated adsorbent.* *AICHE.*, 45, 1135÷1141. 1999.
18. **Ghiasvand A.R., Ghaderi R., Kakanejadifard A.:** *Selective Preconcentration of ultra trace Copper (II) Using Octadecyl Silica Membrane Disks Modified By A Recently Synthesized Glyoxime Derivative.* *Talanta.*, 62, 287÷292. 2004.
19. **Luiz da Silva E., Ganzarolli E.M., Carasek E.:** *Use of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> In An Automated On-Line Preconcentration System For Determination of Copper and Cadmium by FAAS.* *Talanta.*, 62, 727÷733. 2004.
20. **Hou J., Du X.Z., Deng H.L., Gao J.Z.:** *Inorganic/organic Mesoporous Silica as a Novel Fiber Coating of Solid-Phase Microextraction.* *Talanta.*, 62, 241÷246. 2004.
21. **Fornwalt, H. J., Hutchins, R. A.:** *Purifying liquids with activated carbon.* *Chem. Eng.*, 73, 179÷184. 1966.

22. **APHA, AWWA and WPCF.:** *Standard methods for examination of water and waste water*, APHA, 19<sup>th</sup> edn., New York 1999.
23. **Natamoto, K.** *Infrared spectra of Inorganic and co-ordination compounds*, 2<sup>nd</sup> edn, Wiley Interscience, New York 1970.
24. **Sarkar M., Datta P. K., Das, M.:** *Equilibrium studies on the optimisation of solid phase extraction using modified silica gel*. Ind. Eng. Chem. Res., 41, 6745÷6750. 2002.
25. **Sarkar A. R., Datta P. K., Sarkar M.:** *Sorption recovery of metal ions using silica gel modified with salicyladoxime*. Talanta., 43, 1857÷1862. 1996.

## **Ekstrakcja SPE Cu(II) i Zn(II) przy zastosowaniu liganda immobilizującego silikażelu do usunięcia, odzysku, koncentracji przy separacji z mieszaniny**

### **Streszczenie**

Ekstrakcja ciecz-ciecz jest od dawna stosowana do usuwania jonów metali z próbek wodnych lecz duże objętości rozpuszczalników, długi proces i duży przerób zmusiła naukowców do poszukiwania alternatywnych metod. Metoda Solid Phase Extraction (SPE), używająca stałych ekstrahentów, posiadająca wiele zalet w porównaniu metodą ciecz-ciecz, zyskuje popularność. W laboratorium autorów ligand immobilizujący silikażelu z powodzeniem został zastosowany do wzbogacania jonów metali i oczyszczenia metali alkalicznych, metali ziem alkalicznych i soli amonowych. Silikażel, jako stały szkielet ligandu immobilizującego, posiada szczególne zalety, takie jak: mniejsze pęcznienie, duża odporność na działanie temperatury i kwasów. Do syntezy stałego ekstrahentu powierzchnia silikażelu może być modyfikowana ligandami chelatującymi albo poprzez obróbkę fizyczną jak i chemiczną.

Przedstawione wyniki badań pokazują, że aldoksym salicylowy immobilizujący silikażel jako stały ekstrahent może być stosowanym do usuwania, odzysku, koncentracji przy separacji Cu(II) i Zn(II) z roztworu dwuskładnikowego. Usunięcie zależy od czasu kontaktu, początkowego stężenia metalu, prędkości mieszania, temperatury i pH ośrodka. Dane równowagi dobrze pasują do modelu Langmuira izotermi adsorpcji. Proces jest korzystny zarówno z kinetycznego jak i termodynamicznego punktu widzenia. Wysoka szybkość adsorpcji stanowi znaczną przewagę nad konwencjonalnymi żywicami jonowymiennymi. W teście kolumnowym ilościowy odzysk Cu(II) i Zn(II) (98 i 96%) stawia ten proces na równi z innymi znanymi metodami, mianowicie: ekstrakcją rozpuszczalnikami i wymianą jonową. Niższy limit detekcji obliczony jako stężenie metalu ze stosunkiem sygnałem do tła równego 2 poprawia efektywność procesu. Biorąc po uwagę współczynniki wzbogacenia 66 dla Cu(II) i 40 dla Zn(II) co najmniej  $1,0 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  Cu(II) i  $2,0 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  Zn(II) może być oznaczony za pomocą proponowanej metody. Ponadto oddzielenie Cu(II) i Zn(II) z mieszaniny z wysoką rozdzielczością sprawia, że proces jest przydatny do pracy analitycznej.

# Investigation on the Use of IKONOS Data to Estimate the Irrigation Needs for Crops in a Medium size Mediterranean Hydrological Basin

*George Metaxas*

*Technological Education Institute of Piraeus*

*George Karantounias*

*Agricultural University of Athens*

## 1. Introduction

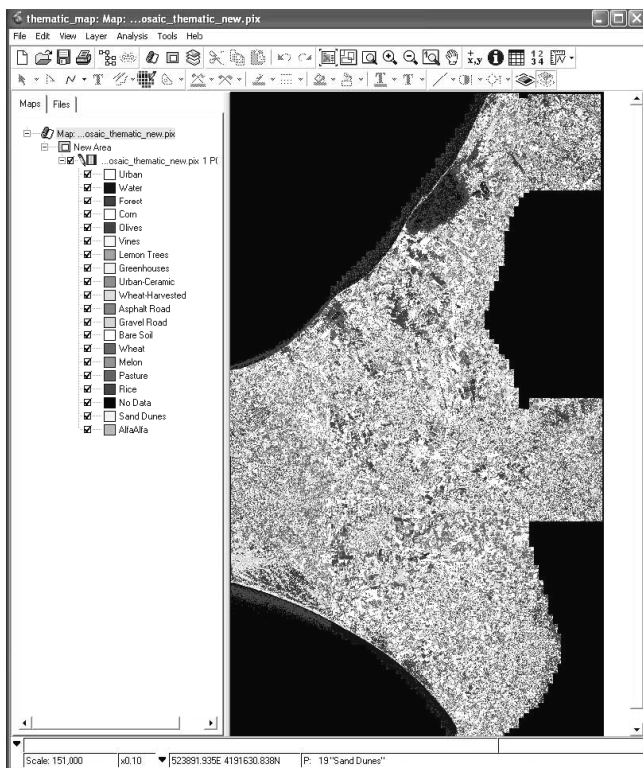
The IKONOS 2 satellite launched in September 1999 by Space Imaging Inc. is the world's 1 commercial satellite offering high spatial resolution imagery. The IKONOS sensor suite is capable of generating 1m panchromatic images with off-nadir viewing up to 60° in any azimuth for a frequent revisit rate and stereo capabilities. The idea of the approach stems from the hypothesis that IKONOS-2 data can produce very high resolution map products such as crop thematic maps and thus discriminating and mapping the crop area with a considerable accuracy of  $\pm 2$  meters. By extracting the different type and the various crop areas it is possible to estimate the water needs for each crop type using also other parameters such as statistical and meteorological data and calculation of the evapotranspiration for each crop type.

## 2. Methodology

For the purpose of this study only one IKONOS data set (pan-sharpened all four bands) was acquired during the maximum stage of the crops' phenological cycle (June 2002). This data set was referred to the downstream valley which hosts all the crop types (figure 1). This data set was geometrically corrected using more than 20 GCPs and 20 m digital elevation model (DEM). The root mean square error of the GCPs was less than 0.8 pixels, while the same

error at the checkpoints was less than 1 pixel. This shows that in areas where elevation changes are not large, the necessity for large-scale DEMs is diminished. The working team also demonstrated that users can process IKONOS GEO data to the same standards of accuracy available from the Precision IKONOS data all at a lower cost and in less time.

Twenty classes were selected and processed such as urban, water, forest, corn, olives, vines, lemon tress, greenhouses, urban-ceramic, asphalt, gravels, bare soil, wheat, melon, rice, pastures, alfa alfa and sand dunes.



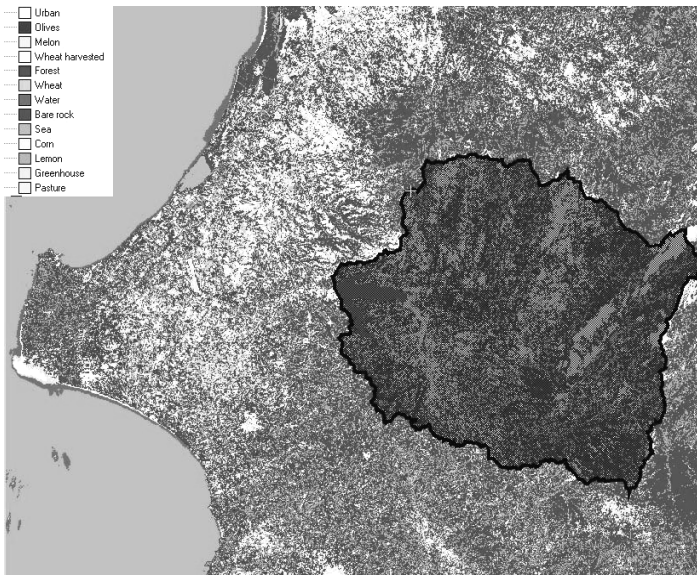
**Fig. 1.** IKONOS-2 classified image of the downstream valley

**Rys. 1.** Obraz programu IKONOS-2 zlewni dolnego biegu rzeki z podziałem na sposób użytkowania

Additionally, a Landsat ETM (figure 2) image was acquired on the same date to provide the overview land-cover and land-use of the area and also to help to extract the land-use of the upper stream basin where most of the water quantity is generated and flown to the downstream valley.

An incorporated ARC/INFO spatial model was used to estimate the water quantity of the area at the upper stream basin. Data such as land-use,

digital elevation model, slope and aspect, drainage patterns, geology and weather data from the surrounded meteorological stations were used to estimate that water quantity.



**Fig. 2.** Landsat ETM image showing as shadowed area the upper stream basin

**Rys. 2.** Obraz satelitarny pokazujący zlewnię górnego biegu rzeki (obszar zaciemniony)

**Table 1.** Comparison of water quantity from the upper stream basin and calculated water needs

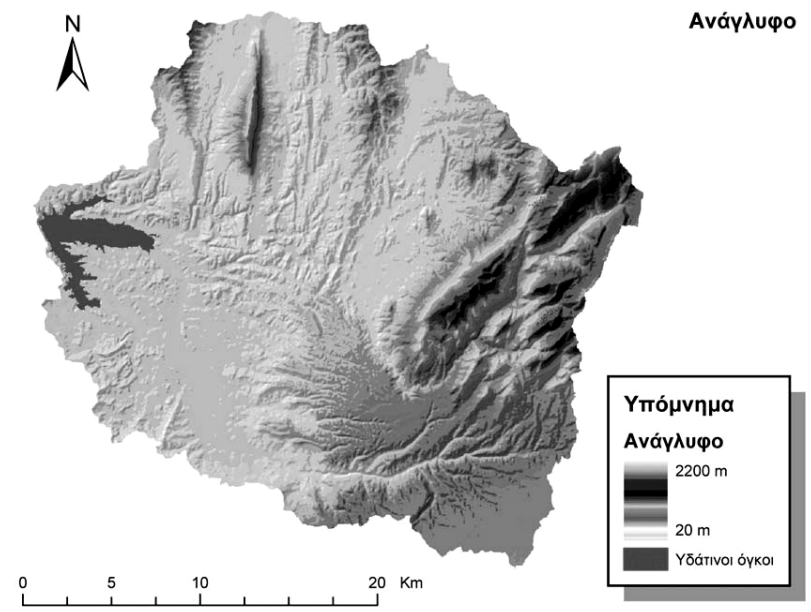
**Tabela 1.** Porównanie ilości wody spływającej z basenu górnego biegu ciekui obliczonego zapotrzebowania na wodę

Available water		Demanding water	
Hydrological Years	Run-off m <sup>3</sup>	Years	Real demands m <sup>3</sup>
1995÷1996	169,373,520	1996	100,900,273
1996÷1997	136,317,240	1997	102,970,930
1997÷1998	102,764,520	1998	105,143,505
1998÷1999	177,183,360	1999	93,883,574
Mean / Year	146,409,660	Mean / Year	99,268,032
MAX	177,183,360	MAX	105,143,505
MIN	102,764,520	MIN	93,441,880

The crop area extracted from the IKONOS images were used to estimate the crop water needs. A program was built based on Windows XP, Excel environment and Visual Basic programming language. The program made a use of the Penman Monteith equation plus other parameters such as crop area, Kc and meteorological data. The calculated water needs for the crop types were then compared against with the water quantity that is flowing from the upper stream basin.

### 3. Data sets and tools

In this study an IKONOS data set (pan-sharpened all four bands figure 3) was procured together with a Landsat ETM data (July 2002). Moreover, general land-use topo maps (1/50.000) were acquired from the Hellenic Army Geographical Service (HAGS) and also Geological Maps of the same scale from the Institute of Geology and Mineral Exploration (IGME), Athens. The field work was featured with a CANON 5-megapixel digital camera (figure 4) and a GARMIN 12 XL personal navigator GPS system. The entire image processing was done on GEOMATICA v9.1 and the spatial modelling on ARC/INFO v8.3.



**Fig. 3.** The landscape of the upper stream basin

**Rys. 3.** Ukształtowanie terenu zlewni górnego biegu rzeki





**Fig. 4.** Vineyards as depicted by the digital camera on ground (left) and by IKONOS 3,2,1 (RGB) pan-sharpened imagery (right)

**Rys. 4.** Winnice sfotografowane na ziemi (po lewej) i przez satelitę IKONOS 3,2,1 (RGB) – po wyostrzeniu (po prawej)

## 4. Results

The mixed and multiple land-use and the different practises over the same crop created some problems in the classification process. The need of an object based classification algorithm rather than a pixel based classification algorithm might be the ideal tool for this kind of landscapes. The average run-off which was estimated for the years (1995÷1999) for the upper-stream basin was about 146 millions m<sup>3</sup> while the corresponding average of the water demands of the downstream valley was 95 millions m<sup>3</sup>. This difference happened simply because the water losses, the other use of water and the water consumption by the greenhouses were not considered in the total water demands of the downstream valley.

## Selected References

1. **Bailey R.J. and Minhinick R.:** *The agricultural requirements for water with particular reference to irrigation.* Irrigation News 15: 19÷30. 1989.
2. **Ganas A., Lagios E. and Tzannetos N.:** *An investigation on the spatial accuracy of the IKONOS 2 orthoimagery within an urban environment.* International Journal of Remote Sensing, 23 (17), 3513÷3519. 2002.
3. **Gitas Z.I., Khaldoun N.R.:** *Comparative study of the use of satellites of low, medium and high resolution for the mapping of burned land.* Geotechnical Scientific Issues, Volume 14. 2003.

4. **Kalivas D.P., Kollias V.J. and Karantounias G.:** *A GIS for the Assessment of the Spatio-Temporal Changes of the Kotychi Lagoon. Western Peloponnese, Greece.* Water Resources Management, 00: 1÷18. 2003.
5. **Karakatsoulis G.:** *Preliminary study for a complete management of waters from the drainage basin of the river Nestos/Mesta: existing situation- general specifications.* Interreg II Program, Ministry of National Economics. 1999.
6. **Karantounias G.:** *Study on the resolution of problems of operation- maintenance-management of irrigation projects in Pineio- Alfeio Elias, EResearch Program.* National Agricultural University of Athens, Department of Development of Natural Resources and Agricultural Mechanics. 1997.
7. **Knox J.W. and Weatherhead E.K.:** *The application of GIS to irrigation water resource management in England and Wales.* Geographical Journal 165 (1): 90÷98. 1999.
8. **Kreuger J.:** *Pesticides in stream water within an agricultural catchment in southern Sweden.* 1990÷1996. The Science of the Total Environment 216: 227- 1998.
9. **Loucas A., Vasiliades L., Dalezios N.:** *A hydrologic modelling procedure using watershed model and artificial neural networks.* 5<sup>th</sup> International Conference. Water Resources Management in the Era of Transition. Athens, 4÷8 September 2002.
10. **Luijten J.C.:** *Dynamic Hydrological Modelling Using ArcView GIS.* ArcUser vol. 3, no 3, July-September 2000, pp. 21÷23.
11. **Tsakiris G., Todorovic V., Vzangelis H.:** *Naias-A practical multi-criteria tool for strategic water system management.* 5<sup>th</sup> International Conference. Water resources Management in the Era of Transition. Athens, 4÷8 September 2002.
12. **Tsiligirides A.T.:** *Remote Sensing as a tool for agricultural statistics: a case study of area frame sampling methodology in Hellas.* Elsevier, Computers and Electronics in Agriculture 20, 45÷77. 1998.

## **Badania nad wykorzystaniem danych z satelity IKONOS do szacowania zapotrzebowania na wodę upraw w średniej wielkości basenie hydrologicznym położonym na półwyspie Peloponeskim**

### **Streszczenie**

Artykuł przedstawia wyniki badań nad wykorzystaniem obrazów wysokiej rozdzielczości z satelity IKONOS-2 do szacowania ilości wody potrzebnej do nawadniania pól uprawnych znajdujących się w basenie hydrologicznym rzeki Pinios w Elii w północno-wschodniej części półwyspu Peloponeskiego w Grecji. Dane z IKONOS-2 pozwalają uzyskać takie produkty, jak wysokiej rozdzielczości mapy z rozmieszczeniem poszczególnych upraw z dokładnością do  $\pm 2$  metrów. Oszacowanie zapotrzebowanie na wodę do nawadniania dla każdego rodzaju upraw oparto na wyznaczeniu ich obszaru. Jednakże do oceny zapotrzebowania na wodę w cyklu fenologicznym poszczególnych upraw potrzebne są długookresowe badania.

# Procedury programowo-obliczeniowe dla ciepłownictwa na podstawie technologii geoinformacyjnych

*Stanisław Jołkin*

*Politerm, St.Petersburg State University of Architecture  
and Civil Engineering, Sankt-Petersburg, Rosja*

## 1. Wstęp

Projektowanie i eksploatacja złożonych układów ciepłowniczych potrzebują narzędzi do obliczenia z niezbędną dokładnością i do wystarczająco szybkiej analizy stanów pracy rozgałęzionych sieci ciepłych. Tradycyjne metody opracowania obliczeniowych schematów sieci inżynierskich oparte są na tabelarycznym kodowaniu topologii sieci, czyli na wprowadzeniu informacji dotyczącej poszczególnych węzłów macierzy danych i połączeń między nimi. Taki proces utworzenia schematu jest bardzo skomplikowany, trudny pod względem kontroli, obciążony nieuniknionymi błędami i na ogół nie odpowiada współczesnym tendencjom w działalności inżynierskiej.

Powszechna orientacja na optymalizacyjne metody obliczeń wymaga opracowania specjalistycznych wysokoefektywnych algorytmów. Geograficzny informacyjny system (GIS) jest nowoczesnym wygodnym narzędziem do opracowania i dynamicznego redagowania cyfrowych map, planów i schematów o różnym przeznaczeniu i następnego rozwiązania na ich podstawie różnego rodzaju zagadnień inżynierskich, naukowych i eksploatacyjnych [1].

Należy podkreślić, iż GIS łączy w sobie możliwości obróbki informacji zarówno graficznej jak i semantycznej oraz podtrzymuje topologię liniowo-węzłową. Dane opracowane na podstawie GIS pozwalają stwarzać modele matematyczne sieci inżynierskich i badać procesy niestacjonarne, co daje im wyraźną przewagę w porównaniu z innymi aplikacjami.

## 2. Ogólne wiadomości o systemach geoinformacyjnych

Wśród najbardziej rozpowszechnionych narzędzi do opracowania GIS należy wymienić programy „MapInfo” (USA), „ArcInfo” (USA), „InGEO” (Rosja) i inne. Możliwości takich aplikacji są dość szerokie, jednak ich wykorzystanie do rozwiązywania niektórych zagadnień stosowanych napotyka na istotne trudności. Owe trudności polegają na tym, że nawet najbardziej uniwersalne pakiety programowe nie mogą uwzględnić wszystkich szczegółów konkretnego rozwiązywanego zagadnienia inżynierskiego. Dlatego, mimo dużej ilości ofert na rynku środków programowych, trwa intensywne opracowanie narzędzi obliczeniowych wyspecjalizowanych w wybranych działach techniki w tym do obliczeń i projektowania sieci ciepłych. Takimi opracowaniami w Rosji są GIS „Zulu” oraz system informacyjno-geograficzny „CityCom”. Niniejszy artykuł przedstawia atuty specjalistycznego systemu geoinformacyjnego „Zulu” przystosowanego dla rozwiązywania sieciowych zagadnień inżynierskich, od 12 lat produkowanego i skutecznie rozpowszechnianego przez firmę naukowo-produkcyjną „Politerm” (Sankt-Petersburg, Rosja) [2].

Czym się różnią technologie geoinformacyjne od licznych innych programów? Główną zaletą jest wizualizacja (wiadomo, że człowiek lepiej postrzega i zapamiętuje informację w sposób wizualny). Cały proces wytyczania przebiegu sieci ciepłej na mapie miasta jest maksymalnie zautomatyzowany. Wymaga, bowiem prostego rysowania kształtu sieci za pomocą myszki w podręcznym edytorze graficznym. Przy tym blok bazy danych odpowiadający każdemu elementowi wytyczanej sieci natychmiast stwarza się automatycznie.

Bezpośrednio po trasowaniu sieci, nawet przed wprowadzeniem danych wyjściowych, system „Zulu” już pozwala rozwiązywać zagadnienia o charakterze topologicznym: ujawnić odcinki sieci inżynierskich stanowiące pierścienie, odnaleźć najkrótszą drogę między dwoma punktami itp. Do podobnych zagadnień można odnieść również analizę ewentualnych przełączeń na sieciach pierścieniowych.

Drugi niewątpliwy atut GIS – łatwość wprowadzenia danych programowych. Przy czym na życzenie projektanta do bazy danych zawsze mogą być dodane nowe wymagane bloki lub pola. Po wydzieleniu myszką jakiegokolwiek obiektu na mapie system natychmiast wyświetla jego bazę danych. W celu szybszego wprowadzenia informacji dla jednakowych obiektów GIS „Zulu” przewiduje możliwość wprowadzania danych wspólnym SQL-zapotrzebowaniem. Na przykład, w przypadku zabudowy szeregowej składającej się z jednakowych budynków jednorodzinnych. Tylko dane unikatowe takie, jak numer budynku należy wprowadzać osobno.

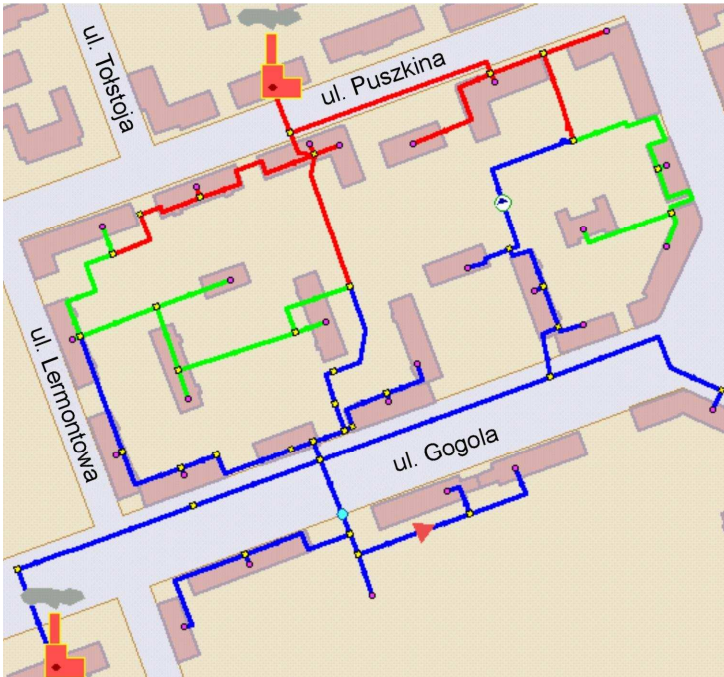
W podobny sposób ta aplikacja pozwala uporządkować bądź inwentaryzować elementy sieci cieplnej i całego układu ciepłowniczego. Już sama informacja o dokładnym miejscu usytuowania przewodów sieci pozwala uniknąć istotnych wydatków związanych z wykonaniem prac remontowych i awaryjnych, jak również z naprawą uszkodzonych innych miejskich sieci inżynierskich (komunikacja, kable elektryczne, gazociągi itp.).

### 3. Środki programowo-obliczeniowe na podstawie GIS

Na platformie uniwersalnego GIS „Zulu” został opracowany specjalistyczny kompleks programowo-obliczeniowy o nazwie „ZuluThermo” dla obliczeń sieci cieplnych. Po uruchomieniu program najpierw wykonuje weryfikację topologii sieci i sprawdza spójność informacji baz danych wyjściowych. W przypadku popełnienia błędu przez użytkownika program zwraca na to jego uwagę i podpowiada, na czym ten błąd polega. Stosując tę aplikację technolog zakładu ciepłowniczego może samodzielnie badać właściwości i zachowanie się układu w warunkach, których symulacja podczas prób nie jest celowa lub jest niemożliwa (w tym w sytuacjach awaryjnych). Tak samo łatwe jest modelowanie różnego rodzaju zaburzeń w celu oszacowania ich wpływu na wskaźniki niezawodności i jakości zaopatrzenia w ciepło (przykładowo – przy podłączeniu nowego odbiorcy do istniejącej sieci).

Po wykonaniu obliczeń użytkownik ma bezpośredni wgląd do wyników bilansu cieplnego. Podobnie do procesu wprowadzenia danych wyjściowych, wydzielenie myszką dowolnego obiektu bądź elementu sieci na życzenie użytkownika wywołuje wyświetlanie wyników obliczeń dla każdego z nich. W przypadku potrzeby przedstawienia wyników w postaci dynamiki zmian parametrów program pozwala sporządzać wykresy. Podczas obliczeń dobierane są również kryzy i zawory dławiące na przyłączach odbiorców bądź na magistrali z podaniem dokładnego miejsca ich usytuowania.

Dodatkowym atutem obrazowego przedstawienia wyników analizy jest tematyczne zabarwienie elementów sieci w zależności od dowolnego parametru bądź grupy parametrów (zarówno wyjściowych jak i wyników obliczeń). Charakterystycznym przykładem, pokazanym na rysunku 1, jest ustalenie stref odpowiedzialności poszczególnych źródeł ciepła przy ich pracy na wspólnej sieci. Przy takiej nadażnej analizie element sieci zaopatrywany tylko od danego źródła będzie mieć przypisaną do tego źródła barwę. Pojawienie się jakiegokolwiek pośredniej odcieni oznacza, że obiekty znajdujące się na danym odcinku zaopatrywane są od obu źródeł jednocześnie, przy czym stopień wpływu poszczególnych źródeł może być ustalony w skali odcieni.



**Rys. 1.** Zabarwienie odcinków sieci w zależności od wpływu źródeł ciepła  
**Fig. 1.** Colouring of network segments depending on heat sources influence

Innym przykładem analizy jest zabarwienie odcinków sieci w zależności od prędkości ruchu czynnika grzejącego w przewodach, jak pokazano na rysunku 2. Ustalone barwy przypisuje się do maksymalnej i minimalnej prędkości, odcienie zaś wskazują na pośrednie prędkości ruchu czynnika.

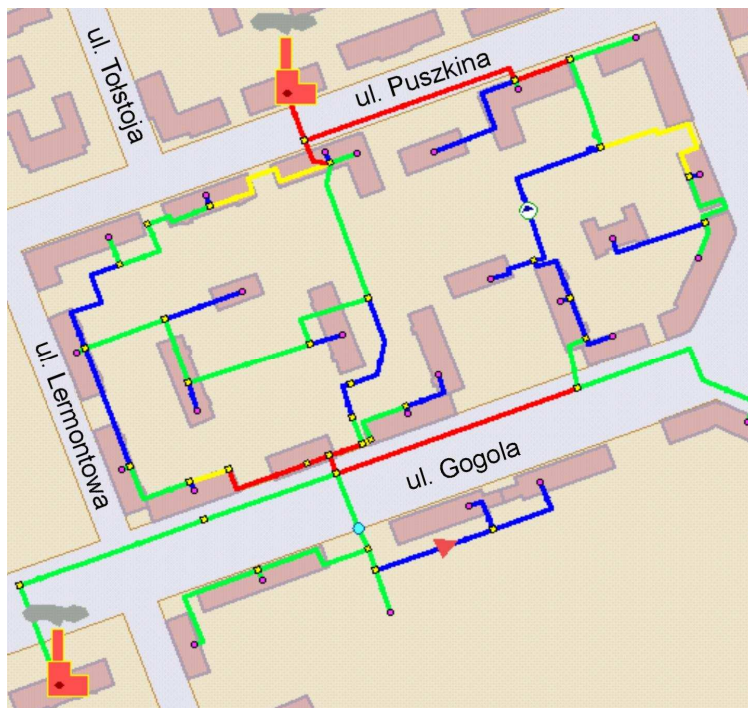
W celu odnalezienia odcinków zastających bądź krytycznych pod względem prędkości przepływu wystarczy „zamówić” wyróżniającą barwę.

#### **4. Perspektywy rozwoju zastosowania systemów geoinformacyjnych**

Każdy przypadek rozregulowania zcentralizowanych układów ciepłowniczych skutkuje skargami użytkowników na niedogrzanie pomieszczeń lub niewystarczającą temperaturę ciepłej wody, powoduje wzrost przepływów czynnika grzejącego w sieci i obniżenie sprawności zużycia paliwa oraz może doprowadzić do poważnych awarii w sieci. Takie fakty rozregulowania związane są z brakiem bądź nieskutecznością odpowiednich zabiegów z zakresu doboru parametrów sieci.

Kwalifikowana wiarygodna analiza wyników obliczeń sieci pozwala, nie obniżając jakości zaopatrzenia w ciepło, zmniejszyć zużycie paliwa, energii

elektrycznej i odczynników chemicznych na potrzeby uzdatniania wody. Wykonanie prac doboru parametrów sieci na podstawie tej analizy niczym nie różni się od zwykłego doboru parametrów i regulacji wykonywanych przez personel konserwacyjny zakładów ciepłowniczych, a osiągnięty długotrwały efekt jest nieporównywalnie większy od kosztów wykonania tych prac i wydatków na zakup aplikacji.



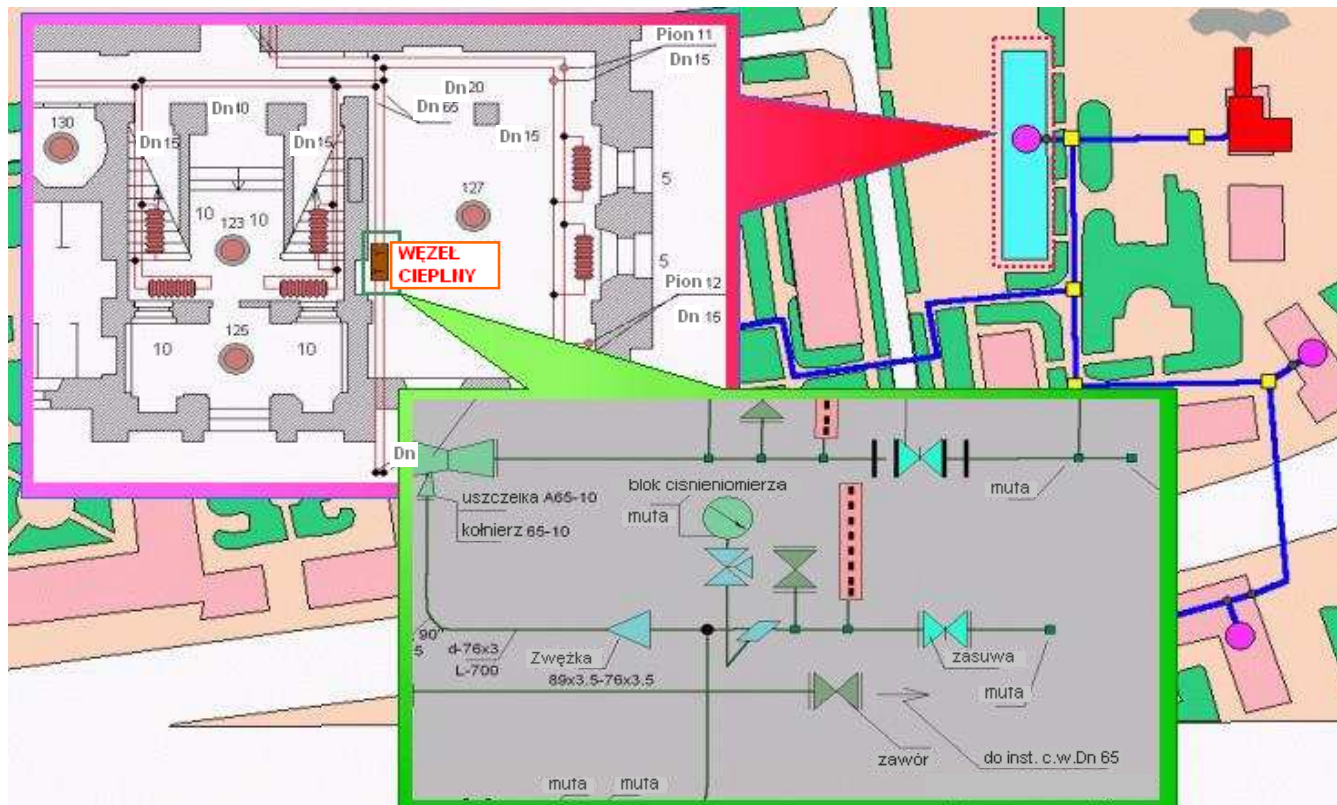
**Rys. 2.** Zabarwienie odcinków sieci w zależności od prędkości przepływu czynnika grzejnogo

**Fig. 2.** Colouring of network sections depending on the heating agent flow speed

GIS „Zulu” pozwala opracowywać projekty, które łączą dowolny skład map i schematów zespolonych pod wspólną nazwą. Taki projekt charakteryzuje system połączeń hierarchicznych między elementami stanowiącymi całość w ramach wspólnego tematu. To pozwala nie obciążając zbyt graficznie ogólnego widoku, przechodzić w miarę potrzeby do szczegółów elementu przedstawionego schematycznie na mapie o wyższej hierarchii. Na rysunku 3 pokazano przykładowo jak na mapie sieci ciepłnej najpierw „wchodzi się” do planu budynku, a potem otwiera się schemat węzła ciepłnego podanego na rzucie parteru w postaci prostokąta.







**Rys. 3.** Przykład działania połączeń hierarchicznych przy opracowaniu projektu  
**Fig. 3.** Example of hierarchical connections action by project development



Takie podejście pozwala, prawie bez ograniczeń, włączać do GIS wyniki dowolnych opracowań technologicznych – od rysunków wykonawczych budynków i instalacji do paszportów technicznych wszystkich elementów układu ciepłowniczego.

GIS dają wyjątkowe możliwości również w zakresie szkolenia kadr. Oczywistym jest fakt, iż ilość awarii związanych z eksploatacją systemów ciepłowniczych rośnie proporcjonalnie do ich złożoności i poziomu technicznego. Odpowiednio wzrasta też wartość szkód, wywieranych przez ewentualną awarię. Rosnąca na tym tle odpowiedzialność personelu niezmiernie zwiększa rolę tak zwanego czynnika ludzkiego w powstawianiu awarii. Człowiek nieuchronnie popełnia błędy, ale też uczy się i doskonali na własnych błędach. A zorganizować takie szkolenie za pomocą modelu imitacyjnego jest znacznie taniej, niż na realnym obiekcie.

Najbardziej wydajne i rozwinięte modele symulacyjne dla szkolenia personelu stosowane są w elektrowniach jądrowych. Treningi imitujące awarie na tych obiektach odbywają się regularnie i bez nich pracownik nie może być dopuszczony do pełnienia obowiązków. Coraz większa ilość dużych miejskich zakładów ciepłowniczych zamawia podobne środki programowe do szkolenia swoich pracowników.

Żaden pakiet obliczeniowy nie może być doskonały i nie jest w stanie dać użytkownikowi wszystkiego, czego on potrzebuje. Dlatego GIS „Zulu” zawsze jest otwarty do rozszerzenia swoich możliwości funkcjonalnych. System ma otwarty interfejs programowy w celu stworzenia i podłączenia modułów rozszerzenia oraz zespół komponentów niezbędnych do opracowania autonomicznych aplikacji. Przyjazny interfejs użytkownika podobny do interfejsu produktów rodziny Microsoft Office sprzyja łatwemu szkoleniu użytkowników i prostemu wdrażaniu systemu w nowych zakładach.

GIS stosuje się na szeroką skalę nie tylko w zakładach ciepłowniczych i wodociągowych, ale również w zakładach przemysłowych z dużą ilością sieci inżynierskich, urzędy miast i uczelnie wyższe, gdzie przyszły inżynier może się zapoznać z tak dobrym narzędziem wspomagającym przy opracowaniu prac laboratoryjnych, projektów i prac dyplomowych.

## Literatura

1. **DeMers Michael N.:** *Basics of Geographical Information Systems*. John Wiley & Sons Inc. NJ, 2000.
2. **Krickij G.G. A.:** *Nowoczesne technologie informacyjne dla branży ciepłowniczej*. Energospbierenije. Moskwa. Nr 6, 2003.

## Software and Calculation Procedures for the Heat Supply on the Basis of the Geoinformation Technologies

### Abstract

Uniting in itself ability of processing of the graphic and semantic information and, supporting linearly-central topology, GIS gives great opportunities for development of the specialized software which allows to count and analyze (quickly and with necessary accuracy) non-stationary operating modes of the complex branched out systems of a heat supply. Such development is GIS “Zulu”, let out by the company Polyterm (St.-Peterburg, Russia) and improved in cooperation with St.-Petersburg State University of Architecture and Civil Engineering and Technical University of Koszalin, Poland.

The process of tracing of a heating network in a city map by means of this system is automated as much as possible. The database corresponding to each object and a counted element is created at once. Directly after drawing a heating network the system allows to solve tasks of topological character: finding ring sites, shortest way between elements of the scheme, analysis of switching on a network.

The system allows to order and passport easily elements of heating networks and all the system of a heat supply, due to simplicity of input of the attributive information. It is always possible to add additional fields in a database.

Allocating with the mouse any object can open its data. Knowledge of the exact location of heating networks allows avoiding the essential expenses connected with carrying out repair and emergency works, and also damage of existing communications.

On platform GIS “Zulu” the software complex “ZuluThermo” for thermal networks is created. Applying this system, the technologist of the heat supplying company has an opportunity to investigate behavior of system in various conditions independently, and also to model a different kind of infringement when connecting new objects. The operative automated analysis of calculation and functioning of heating systems allows to reduce the charge of fuel, the electric power and reagents for water-treatment without worsening quality of a heat supply and also to lower amount of consumers complaints, and quite often to prevent serious failures

Side benefit of the system results analysis is the opportunity of thematic colouring of elements depending on any parameter or group of parameters (fig. 1, 2). The results of any technological development can be included in GIS - from drawings of buildings, branching chambers and user’s inputs up to the passport on each object of a heating system (fig. 3). The system gives great opportunities in the field of preparation and training of the operational personnel by means of modeling various situations, including emergency.

GIS “Zulu” is designed for expansion of its functionalities, it has the open program interface for creation of expansion system modules and a set of components for creation of independent appendices. Geoinformation system (GIS) is the convenient and highly effective means intended for creation and editing of digital maps, plans and schemes of various applicability and the subsequent solution on this base of a wide set of engineering and scientific tasks.

# Alkaline Degradation of Some Basic Dye Due to Sodium Hypochlorite and the Fate of COD Load in Aqueous Environment

*Mitali Sarkar, Mahadeb Das*  
*University of Kalyani, India*

## 1. Introduction

Textile industry is an important industry among the different industries in India. A variety of synthetic complex organic dyes is often used by textile industries as the coloring materials of the textile goods for their bright and attractive look. Subsequently due to discharge, the textile wastewater contains a huge amount of dye, causing a great extent of pollution [1]. Recent estimates indicate that approximately 12% of synthetic dyes used every year are lost during manufacture and processing operations and enters the aqueous environment [2]. Dyes include a broad spectrum of different chemical structures, primarily substituted aromatic compounds with heterocyclic groups. Most of these are the suspected carcinogens [3]. Due to their complex chemical structure the organic dyes remain fast for the lifetime of the fabric, do not breakdown on exposure to sunlight, water, soap, etc. and therefore the treatment of dye wastewater is very difficult [4÷9]. Color in wastewater is an obvious indicator of water pollution due to dye and pigment [10]. The characteristics of the wastewater from a dye house are highly variable from day to day, and even hour to hour, depending on the type of dye, the type of fabric and concentration of the fixing agents added. The discharge of dye house wastewater into the environment is aesthetically displeasing, impedes light penetration, damages the quality of the receiving stream and may be toxic to treatment process, to food chain organisms and to aquatic life. As the degradation of dye molecules in the environment by microorganisms is likely to be slow [11], it is possible for high levels of dye to persist, and potentially accumulate. Further, it is difficult to eliminate color from wastewater by conventional flocculation or biodegradation. The development of

ecologically and economically viable method for reactive dye removal is therefore a worthwhile task to meet the high specific water demand of the textile finishing industry.

Several techniques ranging from physico-chemical to biological methods for dye removal are available. The performance operation depends largely on the dye load, presence of other chemical components as well as the organic load. Post dyeing wastewater treatment following co precipitation and sorption processes are evaluated by Anielak in a recent review [12]. Other chemical processes are oxidative degradation using  $O_3$ ,  $H_2O_2$ , Peracids, Fenton's reagent as well as electrochemical oxidation, alum treatment and adsorption [13÷16]. Biodegradation potential of different dyes as well as their influence upon the work of activated sludge can be assessed from the work of Anielak [17]. Alkaline fading of some azo dyes are reported in the literature [18, 19]. The present study deals with alkaline fading of malachite green, a triphenylmethne dye, from aqueous solution using sodium hypochlorite solution and the fate of COD load for this operation.

## 2. Materials and methods

All the chemicals of the present investigation were of AnalR grade. The dye, malachite green (formula weight 364.9) or C.I. Basic green 4 (C.I. 42,000) was obtained from E. Merck Limited, India. The dye was further purified by recrystallisation. Solution of NaOCl (approximately 4% w/v available chlorine) was obtained from BDH, E. Merck Limited, India. The desired concentrations of NaOCl for the experiments were made subsequently. A Shimadzu UV-VIS recording spectrophotometer (model no. UV-2401PC) was used for the absorbance measurement.

## 3. Experimental procedure

With the pure malachite green, a stock solution ( $5.01 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) was made dissolving it in de-ionized water. An aliquot of  $20 \text{ cm}^3$  of MG solution is pipetted into test tube, kept in a water bath equipped with a contact thermometer. Sodium hypochlorite solution of desired concentration was added to it and the dye concentration at a regular interval of time was evaluated from the absorbance value at 617 nm. The volume of NaOCl is so maintained that the dilution effect is negligible. The blank experiment shows further that there is no adherence or adsorption of MG on the container walls. Three sets of experiments were performed as follows:

- varying dye concentration for a fixed concentration of NaOCl and the temperature,
- varying NaOCl concentration for a fixed concentration of dye and the temperature,

- varying temperature for a fixed concentration of dye and a fixed concentration of NaOCl and at each case the dye concentration in the solution is measured.

## 4. Results and discussion

Malachite green (MG), an important member of the triphenylmethane dyes shows the absorption maxima ( $\lambda_{\max}$ ) at 617 nm. The intense color of dye is caused by the extended conjugated system among three phenyl rings. The absorbance of malachite green is directly proportional to its concentration and follows the Lambert Beer's law in the concentration range  $2.0 \cdot 10^{-5}$  to  $1.0 \cdot 10^{-6}$   $\text{mol dm}^{-3}$ . Five replicate determinations of the dye absorbance value at 617 nm indicate the reproducibility with standard deviation 0.005. The modeling of fading of MG with time requires the optimization of operational variables like concentration of both the dye and NaOCl, time and temperature. The study involves variation of one variable at a time and keeping all other variables fixed.

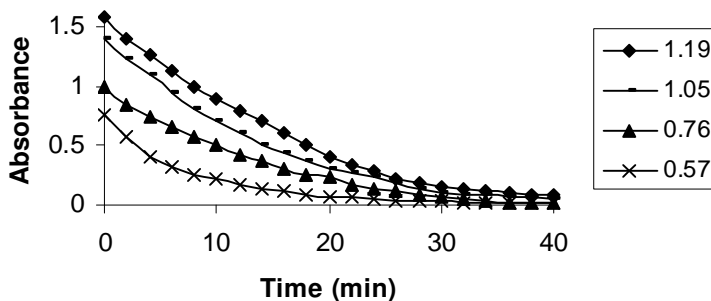
### 4.1. Effect of initial dye concentration on the fading pattern of MG

The fading behavior of MG in aqueous solution by NaOCl was studied by monitoring the change of dye absorption at 617 nm. With lapse of time, the absorbance value was found to decrease as shown in Fig 1. The data for the absorbance-time profile can well be fitted to a polynomial of 5<sup>th</sup> degree with a correlation factor of 0.9986 for dye concentration  $1.05 \cdot 10^{-5}$   $\text{mol dm}^{-3}$  and NaOCl concentration  $1.0 \cdot 10^{-4}$   $\text{mol dm}^{-3}$ . Similar nature of curves but with different absorbance values were observed for other dye concentrations ranging from  $1.19 \cdot 10^{-5}$  to  $5.7 \cdot 10^{-6}$   $\text{mol dm}^{-3}$ . The data corresponding to each curve was fitted in the 5<sup>th</sup> degree polynomial in a variable time (t) in the following equation (1),

$$\text{Abs} = a_0 + a_1 \cdot t + a_2 \cdot t^2 + a_3 \cdot t^3 + a_4 \cdot t^4 + a_5 \cdot t^5 \quad (1)$$

The corresponding coefficients  $a_0$ - $a_5$  for the polynomial were evaluated (Table 1) from the work spread sheet of Excel Microsoft computer programming.

The absorbance data from the figure 1 were utilized to calculate the percent decrease in dye concentration, correspond to fading or decolorization, which was plotted against time in Fig 2. It is observed that the extent of dye fading is different and depends on the initial dye concentration taken. For a fixed concentration of NaOCl, more the dye concentration less is the extent of fading. Further, it is evident from the figure that about 93.6% fading occurs in 30 minutes for  $1.05 \cdot 10^{-5}$   $\text{mol dm}^{-3}$  dye. Within the dye concentration range from  $1.19 \cdot 10^{-5}$  to  $5.7 \cdot 10^{-6}$   $\text{mol dm}^{-3}$  and fixed NaOCl concentration ( $1.0 \cdot 10^{-4}$   $\text{mol dm}^{-3}$ ) fading was however found to increase from 91.8 to 98.3%.



**Fig. 1.** Degradation pattern for variable dye and fixed hypochlorite concentration

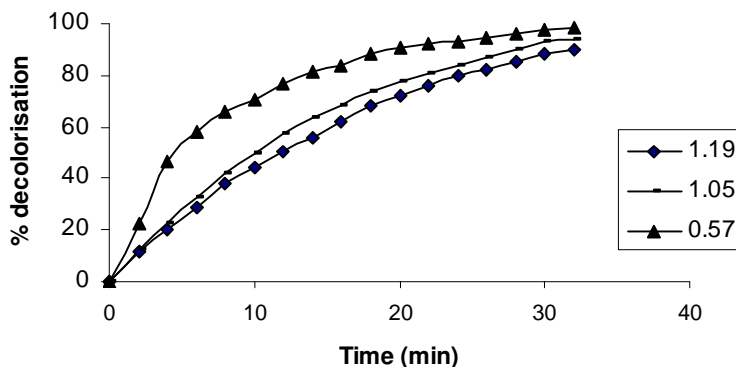
**Rys. 1.** Krzywe obniżki dla zmiennego stężenia barwnika i stałego stężenia podchlorynu

**Table 1.** Coefficient of the polynomial and correlation coefficient values for fixed  $[\text{OCl}^-]$  and variable  $[\text{MG}]$  at 303K

**Tabela 1.** Wartości współczynników wielomianu oraz współczynników korelacji dla stałego stężenia  $\text{OCl}^-$  i zmiennego stężenia zieleni malachitowej (ZM) w temperaturze 303K

$[\text{MG}].10^5$ ( $\text{mol dm}^{-3}$ )	$a_0$	$-a_1.10^2$	$a_2.10^3$	$-a_3.10^5$	$a_4.10^5$	$-a_5.10^8$	$R^2$
1.19	1.587	9.586	4.236	21.189	0.585	5.736	0.9982
1.05	1.401	8.759	1.728	-1.232	-0.104	-1.239	0.9988
0.76	0.993	7.213	3.180	11.900	0.264	2.291	0.9899
0.57	0.496	5.703	0.579	-1.622	-0.006	-0.545	0.9897

$$[\text{OCl}^-] = 1.0.10^4 \text{ mol dm}^{-3}$$



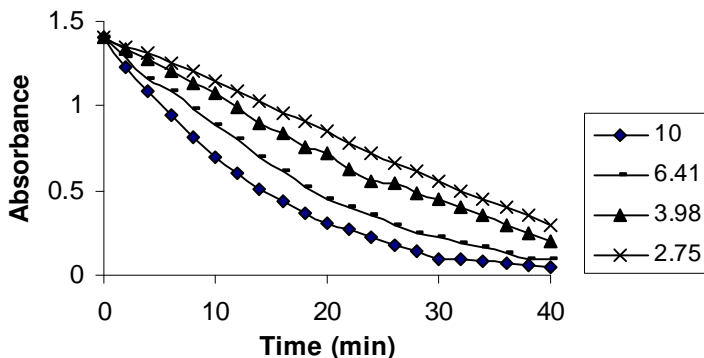
**Fig. 2.** Percent decolorisation for variable dye and fixed hypochlorite concentration

**Rys. 2.** Odbarwienie w % dla zmiennego stężenia barwnika i stałego stężenia podchlorynu



#### 4.2. Effect of NaOCl concentration on the fading of MG

The effect of NaOCl concentration on the fading of MG was investigated keeping the dye concentration fixed ( $1.05 \cdot 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$ ) and varying the NaOCl concentration ( $1.0 \cdot 10^{-4}$  to  $2.75 \cdot 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$ ). The corresponding absorbance–time profile is presented in figure 3. The absorbance data are fitted to a polynomial of degree 5, similar to equation (1). The polynomial coefficients ( $a'_1$ – $a'_5$ ) corresponding to each curve are presented in table 2. The correlation factors are found to be  $> 0.9897$ . This suggests that the data can be well fitted to the 5<sup>th</sup> degree polynomial. The percent decrease of dye concentration or the extent of dye fading for each NaOCl concentration is plotted against time in figure 4. A greater extent of dye fading is observed in case of NaOCl with higher concentration. In a typical experiment with a fixed dye concentration ( $1.05 \cdot 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$ ) as the NaOCl concentration increases from  $1.0 \cdot 10^{-4}$  to  $2.75 \cdot 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$ , extent of dye fading increases from 64.3 to 93.6%.



**Fig. 3.** Degradation pattern for fixed dye and variable hypochlorite concentration

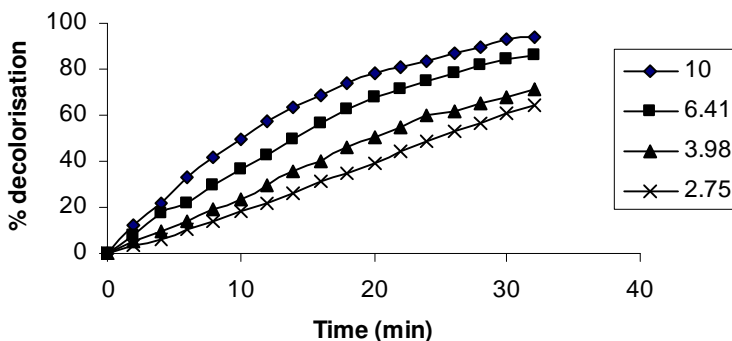
**Rys. 3.** Krzywe obniżki dla stałego stężenia barwnika i zmiennego stężenia podchlorynu

**Table 2.** Coefficient of the polynomial and correlation coefficient values for fixed [MG] and variable [OCl<sup>-</sup>] at 303K

**Tabela 2.** Wartości współczynników wielomianu oraz współczynników korelacji dla stałego stężenia ZM i zmiennego stężenia OCl<sup>-</sup> w temperaturze 303K

[OCl <sup>-</sup> ].10 <sup>5</sup> (moldm <sup>-3</sup> )	a' <sub>0</sub>	-a' <sub>1</sub> .10 <sup>2</sup>	a' <sub>2</sub> .10 <sup>3</sup>	-a' <sub>3</sub> .10 <sup>5</sup>	a' <sub>4</sub> .10 <sup>5</sup>	-a' <sub>5</sub> .10 <sup>8</sup>	R <sup>2</sup>
10.01	1.401	8.759	1.728	-1.232	-0.104	-1.239	0.9988
6.42	1.394	5.270	0.002	-8.041	0.005	1.085	0.9898
3.98	1.395	2.801	-0.752	-1.247	0.007	1.502	0.9977
2.75	1.400	2.388	0.002	2.878	0.115	1.253	0.9989

[MG] =  $1.05 \cdot 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$

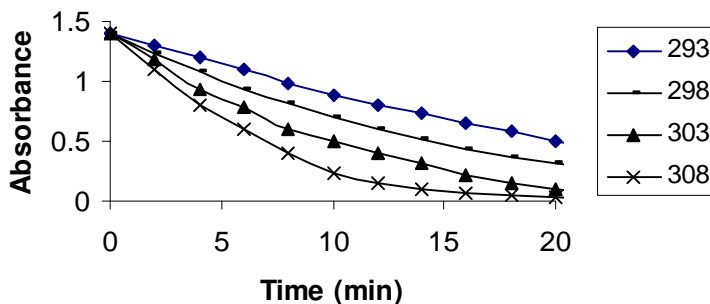


**Fig. 4.** Percent decolorisation for fixed dye and variable hypochlorite concentration

**Rys. 4.** Odbarwienie w % dla stałego stężenia barwnika i zmiennego stężenia podchlorynu

### 4.3. Effect of temperature

In order to investigate the effect of temperature on MG fading, the study was made for a fixed dye ( $1.05 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) and NaOCl ( $1.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) concentration at four different temperatures from 293 to 308 K. A blank experiment was performed for each temperature. This shows no change in dye concentration itself due to temperature variation. The absorbance-time profile curve for each temperature is presented in figure 5. The absorbance data were fitted to a polynomial of 5<sup>th</sup> degree, similar to equation (1). The corresponding polynomial coefficients ( $a''_1$ - $a''_5$ ) and the correlation factors are given in table 3. Higher values of correlation factors ( $> 0.9987$ ) were obtained. Figure 6 represents the extent of dye fading (the percent decrease in dye concentration) with lapse of time. It is observed that the extent of dye fading increases as the temperature increases. With temperature increase from 293 to 308 K the extent of dye fading increases from 69.3 to 98.6% within 22 minutes for the present MG ( $1.05 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) and NaOCl ( $1.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) system.



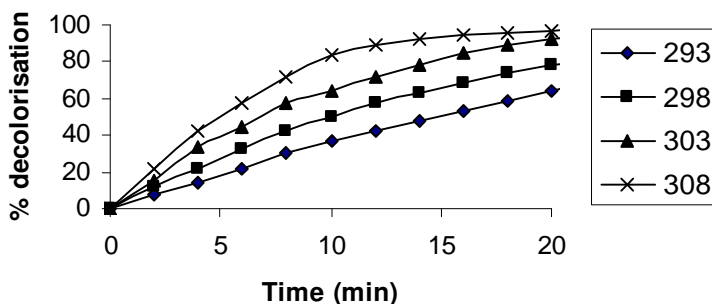
**Fig. 5.** Degradation pattern at different temperatures

**Rys. 5.** Krzywe obniżki przy różnych temperaturach

**Table 3.** Coefficient of the polynomial and correlation coefficient values for fixed  $[\text{OCl}^-]$  and  $[\text{MG}]$  at variable temperatures**Tabela 3.** Wartości współczynników wielomianu oraz współczynników korelacji dla stałego stężenia  $\text{OCl}^-$  i ZM w przy różnych temperaturach

Temp (K)	$a''_0$	$-a''_1 \cdot 10^2$	$a''_2 \cdot 10^3$	$-a''_3 \cdot 10^5$	$a''_4 \cdot 10^5$	$-a''_5 \cdot 10^8$	$R^2$
293	1.402	17.442	10.527	114.674	9.287	250.441	0.9994
298	1.403	11.805	- 1.426	-81.448	-4.986	-96.331	0.9987
303	1.401	8.759	1.728	-1.232	-0.104	-1.239	0.9988
308	1.406	5.484	0.213	-2.429	-0.007	-0.779	0.9989

$[\text{MG}] = 1.05 \cdot 10^5 \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $[\text{OCl}^-] = 1.0 \cdot 10^4 \text{ mol dm}^{-3}$

**Fig. 6.** Percent decolorisation at different temperatures**Rys. 6.** Odbarwienie w % przy różnych temperaturach

#### 4.4. Kinetics of fading

It is observed from figure 2 that the  $t_{1/2}$ , the time required for 50% of the total fading of  $1.05 \cdot 10^5 \text{ mol dm}^{-3}$  MG requires only 10 minutes and 80% degradation occurs in 22 minutes. This indicates that the process is fast and kinetically feasible. The rate of reaction was measured by monitoring the absorbance of the dye solution at 617 nm where all other substances including the reaction products are transparent and no attempts were made to detect any intermediates or reaction products. Only dye concentration was calculated at different times and not the NaOCl concentration. It is found that the decrease in dye absorbance was faster at the initial stage with respect to color intensity of pure dye. The dye decolorization was much sluggish at the subsequent stages. The 'initial rate' method was adopted in the present situation for fitting the absorbance time data in the rate equation.

The initial degradation rate of the dye by NaOCl could be obtained as the negative of the differential coefficient of each of the fitted equations at time zero i.e.  $-a_1$  from the polynomial (1) [as  $-d/dt(\text{absorbance})_{t \rightarrow 0} = a_1$ ]. The double logarithmic plot of  $-a_1$  against the dye concentration gives a straight line with a

slope 1.003 as shown in fig 7. This implies that the fading of MG by NaOCl is proportional to the first power of [MG] at the initial stage of reaction. The initial rate of fading of MG under the condition of an excess of  $[\text{NaOCl}]_0$  to  $[\text{MG}]_0$  and constant  $[\text{MG}]_0$  similarly can be obtained as  $-a'_1$  from polynomial equation [table 2]. The double logarithmic plot of  $-a'_1$  against  $[\text{NaOCl}]$  again yields a straight line with a slope of 0.9998 (Fig 8) indicating that the fading of dye is proportional to the first power of  $[\text{NaOCl}]$  at the initial stage of reaction.

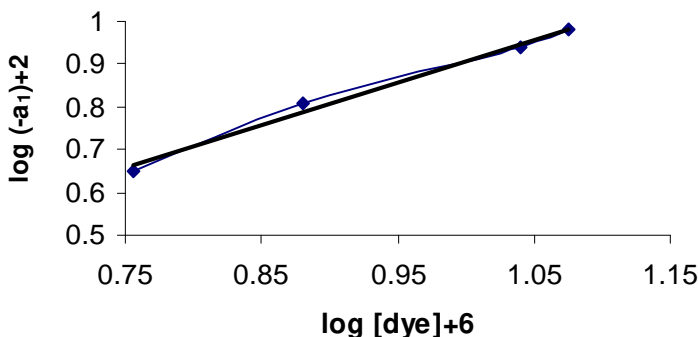


Fig. 7. Logarithmic plot between  $-a_1$  and initial dye concentration

Rys. 7. Wykres logarytmiczny  $-a_1$  w funkcji początkowego stężenia barwnika

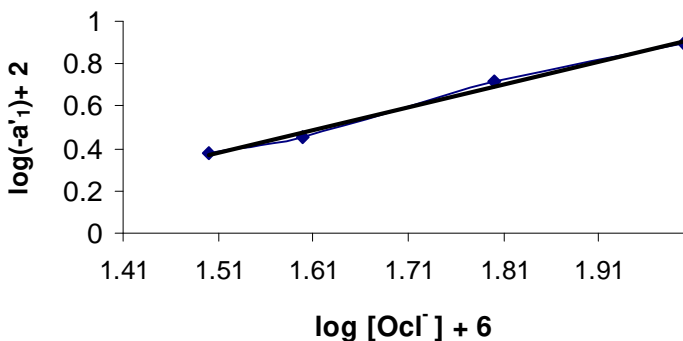


Fig. 8. Logarithmic plot between  $-a'_1$  and added hypochlorite concentration

Rys. 8. Wykres logarytmiczny  $-a'_1$  w funkcji stężenia dodanego podchlorynu

Thus, a kinetic model for fading of dye was assumed as being first order with respect to both  $[\text{dye}]$  and  $[\text{OCl}^-]$ .

$$\text{Rate} = -dC_D/dt = k_1 \cdot [\text{dye}] \cdot [\text{OCl}^-] \quad (2)$$

where  $k$  is the rate constant ( $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{sec}^{-1}$ );  $C_D$  is the dye concentration ( $\text{mol dm}^{-3}$ ).

Under the condition of large excess of NaOCl, integration of equation (2) yields,

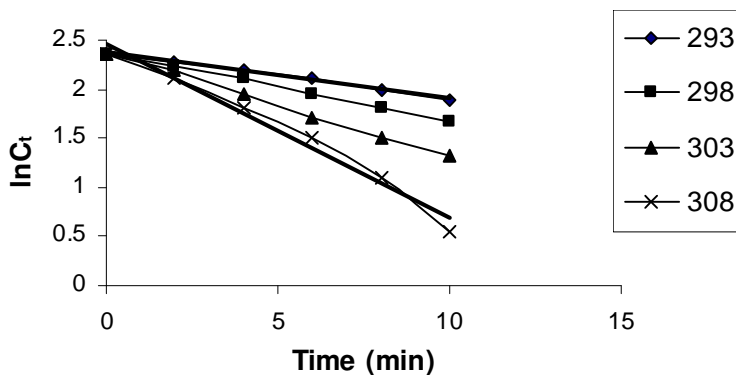
$$\ln C_t = \ln C_0 - k't \quad (3)$$

where  $k'$  is the observed rate constant ( $= k_1[\text{OCl}^-]$ )

A plot of  $\ln C_t$  vs time yields a straight line with a slope  $k'$  (Fig. 9) with high regression parameter ( $R^2 > 0.9984$ ). The rate constant value subsequently evaluated from  $k'$  is found to be  $17.76 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  at 303 K. The rate constant parameters for different temperatures were similarly evaluated from the corresponding rate equation. The rate constant value was found higher at the higher temperature. In order to find out the activation energy a plot of  $\ln k_1$  vs.  $1/T$  was made (Fig. 10) according to Arrhenius equation (4)

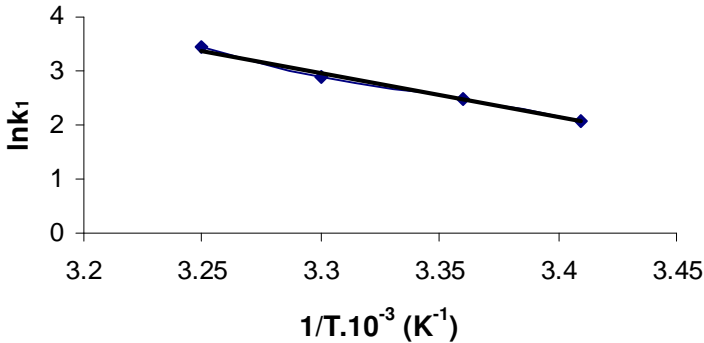
$$\ln k_1 = \ln A - E/RT \quad (4)$$

where  $A$  is the frequency parameter,  $T$  is the absolute temperature,  $R$  is the universal gas constant and  $E$  is the activation energy. The activation energy thus obtained from the slope of the Arrhenius plot was found to be  $16.48 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .



**Fig. 9.** Plot for evaluation of rate constant parameter

**Rys. 9.** Wykres do oceny stałej szybkości reakcji

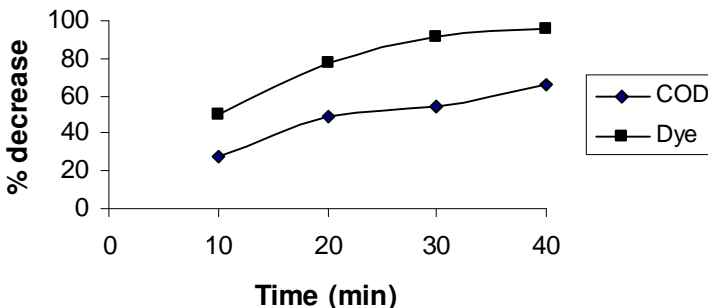


**Fig. 10.** Arrhenius plot for activation energy

**Rys. 10.** Wykres Arrheniusa dla energii aktywacji

#### 4.5. Comparison of dye decolorization and COD removal

All the results reported so far are based on the color decay at 617 nm. In order to find out the fate of organic load due to dye degradation by NaOCl the COD of the dye solution at different times were measured by dichromate sulphuric acid oxidation method [20]. Percent COD removal was calculated as a ratio of the difference in the COD values of the pure dye and that at any time during the reaction, and for the pure dye. It is expected that with progress of dye removal with lapse of time, COD should also decrease. A comparison between the COD removal and dye degradation is presented in figure 11. It is interesting to note that at each time the dye removal is more than the COD removal. The difference between the percent dye degradation and percent COD removal during alkaline degradation reaction is probably be due to generation of some colorless intermediate organic products that contribute to COD value. Such discrepancies have also been reported for the oxidative degradation of Methylene blue and phenol [21].



**Fig. 11.** Comparison between percent decrease of dye and COD

**Rys. 11.** Porównanie procentowej obniżki stężenia barwnika i ChZT

## References

1. **Sarkar M., Poddar S.:** *Study of the Adsorption of Methyl Violet onto Fly Ash*, Anal Proc Anal Commun. 31, 213÷215. 1994.
2. Ecological sub committee project E3016 *Ecological and Toxicological Association of the Dyestuffs manufacturing Industry*. 1984.
3. **Leonas K. K., Leonus M. L.:** *Textile Process Wastewater Permits: An Update and Strategies*, Am. Dyers Rep 83, 26÷34. 1994.
4. **Chern J., Wu C.:** *Desorption of dye from activated carbon beds: Effect of temperature, pH and alcohol*, Wat Res. 17, 4159÷4165. 2001.
5. **Ko D. C., Tsang D. H. K., Porter J. F., Mckay G.:** *Application of Multipore Model for the Mechanism Identification during the Adsorption on Activated Carbon and Bagasse Pith*, Langmuir. 19, 722÷730. 2003.
6. **Schoonheydt R. A., Jacobs K. Y.:** *Time dependence of the Spectra of Methylene Blue – Clay Mineral Suspensions*, Langmuir. 17, 5150÷5155. 2001.
7. **Sarikaya H. Z., Sevimli M. F.:** *Ozone Treatment of Textile Effluents and Dyes: Effect of Applied Ozone Dose, pH and Dye Concentration*, J. Chem. Technol. Biotechnol. 77, 842÷850. 2002.
8. **Yoo E. S.:** *Chemical Decolorisation of the Azo Dye CI Reactive Orange 96 by arious Organic/Inorganic Compounds*, J. Chem. Technol. Biotechnol. 77, 481÷485. 2002.
9. **Perez M., Torrades, F., Domenech X., Peral J.:** *Removal of Organic Contaminants in Paper Pulp Effluents by AOPs: An Economic Study*, J. Chem. Technol. Biotechnol. 77, 525÷532. 2002.
10. **ICI Watercare.:** Color in Textile Effluent, Environmental brief No.1.In: *Introduction to the Environmental Brief*. ICI Colors Textile Dyes Technology Group.
11. **Kapdan I. K., Kargi F.:** *Biological Decolorisation of Textile Dyestuff Containing Wastewater by Coriolus versicolor in a Rotating Biological Contactor*, Enzyme Microbiol. Technol. 39, 195÷199. 2002.
12. **Anielak A. M.:** *Post Dying Wastewater Treatment in Co-Precipitation and Sorption Process*, Technical University of Koszalin, 123. 1995.
13. **Al-Qodah Z.:** *Adsorption of Dyes using Shale Oil Ash*, Wat. Res. 17, 4295÷4303, 2000.
14. **Sarkar M., Das M.:** *Design and Performance of Fixed Bed Adsorber for the Treatment of Malachite Green as Single Solute as well as in Bisolute Composition*, The Env Prot. 3, 129÷137. 2001.
15. **Chu W.:** *Dye Removal from Textile Dye Wastewater using Recycled Alum Sludge*, Wat. Res. 35, 3147÷3152. 2001.
16. **Hawkyard C. J., Hassan M. M.:** *Decolorisation of Aqueous Dyes by Sequential Oxidation Treatment with Ozone and Fenton's Reagent*, J. Chem. Technol. Biotechnol. 77, 834÷841. 2002.
17. **Anielak A. M.:** *Phenomena Occurring on Phase Boundary in a Process of Coagulation and Co-Precipitation*, Environmental Science Research, Volume 51, 179÷192.1996, Serie Editor Herbert S. Rosenkranz. University of Pittsburg 130 De Soto Street, Pennsylvania. Plenum Press – New York and London.

18. **Oakes J., Gratton P.:** *Kinetic Investigations of the Oxidation of Arylazonaphthnol Dyes in Hypochlorite Solutions as function of pH*, J. Chem. Soc. Perkin Transc. 2, 2201÷2206. 1998.
19. **Oakes J., Gratton P.:** *Kinetic Investigations of Azo Dye Oxidation in Aqueous Media*, J. Chem. Soc. Perkin Transc. 2, 1857÷1864. 1998.
20. **APHA-AWWA-CPWF Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, Washington DC, 19<sup>th</sup> Ed., 1998.
21. **De A. K, Bhattacharya S., Chowdhuri B.:** *A Comparison Study of Phenol Degradation using Reagents*, J. Inst. Engg. (India). 29, 4÷11. 1998.

## **Alkaliczna degradacja wybranego zasadowego barwnika przez zastosowanie podchlorynu sodowego oraz pozostałość ChZT w środowisku wodnym**

### **Streszczenie**

Włókiennictwo jest ważnym przemysłem wśród innych gałęzi przemysłu w Indiach. Wiele różnych syntetycznych kompleksowych organicznych barwników jest często używana zakłady włókiennicze do barwienia towarów włókienniczych aby poprawić ich wygląd. Następnie z powodu zrzutu barwników, ścieki włókiennicze zawierają ogromną ilość barwników, powodując duży wzrost zanieczyszczenia. Niedawne szacunki wskazują, że około 12% barwników syntetycznych używanych co roku jest tracone podczas produkcji oraz procesów przetwarzania i trafia do środowiska wodnego.

Istnieje szereg dostępnych metod usuwania barwników od fizyko-chemicznych do biologicznych. Inne stosowane procesy chemiczne to: utlenianie przy zastosowaniu  $O_3$ ,  $H_2O_2$ , nadkwasów, odczynnika Fentona jak również elektrochemiczne utlenianie, stosowanie alunu i adsorpcja.

Przedstawione w artykule badania dotyczą alkalicznej degradacji zieleni nauka zadaje zasadowy spierając się z zieleni malachitowej, barwnika trifenylometanowego, z roztworu wodnego przy zastosowaniu roztworu podchlorynu sodowego a także zmiany ładunku ChZT w czasie reakcji. Wykonano trzy etapy badań, w których badano degradację barwnika przy: zmiennym stężeniu barwnika oraz stałym stężeniu NaOCl i stałej temperaturze, zmiennym stężeniu NaOCl przy stałym stężeniu barwnika i stałej temperaturze, zmiennej temperaturze przy stałych stężeniach barwnika i NaOCl. W każdym przypadku mierzono stężenie barwnika w roztworze.

Analizując wyniki można zauważyć, że wzrost usunięcia barwnika jest różny i zależy od jego początkowego stężenia. Zauważono również, że wraz ze wzrostem stężenia NaOCl wzrasta stopień usunięcia barwnika oraz, że wraz ze wzrostem temperatury wzrasta również stopień usunięcia barwnika. Interesujące jest spostrzeżenie, że w każdym badanym przypadku stopień usunięcia barwnika jest większe niż obniżka ChZT. Różnica pomiędzy procentowym usunięciem barwnika i procentową obniżką ChZT podczas reakcji zasadowej degradacji jest prawdopodobnie spowodowana powstawaniem bezbarwnych pośrednich produktów organicznych, które przyczyniają się do wzrostu wartości ChZT. Podobne zależności uzyskano również podczas utleniania błękitu metylenowego i fenolu.



# Doświadczenia związane z wykorzystaniem wikliny *Salix viminalis* w usuwaniu zanieczyszczeń z wód i ścieków

*Hanna Obarska-Pempkowiak, Katarzyna KołECKA  
Politechnika Gdańska*

## 1. Wstęp

Wierzba jest bardzo popularną rośliną w Polsce. Przez wieki jest postrzegana jako symbol polskiego krajobrazu. Wierzbę krzewiastą, czyli wiklinę (*Salix*) stosuje się w plecionkarstwie, a także jako surowiec do produkcji mebli oraz jako surowiec do wzmacniania brzegów rzek, jezior oraz morskich wybrzeży. Ma znaczenie jako pionierska roślina przy zagospodarowywaniu nieużytków (wydm, wyrobisk, dołów potorfowych i innych zdegradowanych obszarów).

Praktyczna przydatność wikliny przyczyniła się do koncepcji jej hodowli na plantacjach nawadnianych ściekami [12]. Ścieki komunalne zawierające duże stężenia przyswajalnych form azotu i fosforu mogłyby być stosowane do nawadniania i nawożenia plantacji wiklinowych. Możliwość tę dostrzeżono i udokumentowano w latach sześćdziesiątych i późniejszych [1÷11]. Przeprowadzone badania miały na celu przede wszystkim określenie optymalnych warunków przyrostu biomasy, a ścieki traktowano jako źródło substancji odżywczych i wody.

Białkiewicz [2, 6÷8] na podstawie wieloletnich badań wykazał, że nawadnianie ściekami miejskimi spowodowało wzrost plonu wszystkich gatunków wierzby w stosunku do biomasy uzyskiwanej z pól nie nawadnianych. Dodatkowo wykazał, że kulminacja plonów wierzby została przyspieszona z czwartego do drugiego roku wzrostu.

W omawianych badaniach uzyskano wysokie (wynoszące 41÷43%) wykorzystanie wartości nawozowych ścieków (głównie azotu i fosforu) oraz znaczną obniżkę BZT<sub>5</sub> (około 90%) Stwierdzono, że stosowanie mniejszej jed-

norazowej dawki nawadniającej pozwala na pełniejsze wykorzystanie wartości zwilżających i nawożących ścieków [1÷7].

Nowym zastosowaniem wikliny, jest jej wykorzystanie jako surowca energetycznego. W Szwecji na szeroką skalę drewno wiklinowe wytwarza się na „plantacjach energetycznych”, które są wysoko zmechanizowanymi uprawami rolnymi z genetyczną selekcją szybko rosnących roślin, odrastających po ścięciu i uprawianych metodami rolniczymi [23÷25]. Prawidłowe postępowanie umożliwiła średnią roczną produkcję biomasy na poziomie 12÷15 t/ha-rok w okresie 20÷30 lat. Gotowa, po 3÷5 latach do zbioru plantacja porośnięta jest drzewami o wysokości 5÷7 m i średnicy 3÷5 cm [23, 24].

Perttu [24] wykazał, że podczas spalania 1 tony drewna wiklinowego uzyskuje się 1,65 razy mniej energii, aniżeli podczas spalania 1 tony węgla kamiennego. Oznacza to, że przy produkcji drewna w ilości 20 t/ha w ciągu roku otrzymuje się biomasę równoważną energetycznie 12,1 ton węgla kamiennego.

Prowadzone w latach sześćdziesiątych i siedemdziesiątych terenowe badania wykorzystania ścieków miejskich do zasilania plantacji wiklinowych miały na celu określenie optymalnych warunków dla przyrostu biomasy roślin [12]. Ścieki traktowane tam były jako źródło substancji odżywczych i wody. Wykorzystanie wikliny do oczyszczania ścieków wymaga zmiany priorytetów. Najważniejsze jest uzyskanie możliwie dużej różnicy ładunków zanieczyszczeń doprowadzanych i odprowadzanych z obszaru porośniętego wikliną. Wartość tej różnicy uzależniona będzie od szeregu czynników biotycznych (np. typ wikliny, wiek) i abiotycznych (np. ładunek, częstotliwość nawodnień, typ ścieków, temperatura) wpływających na wzrost roślin.

W pracy przedstawiono obecne doświadczenia związane z wykorzystaniem wikliny do usuwania zanieczyszczeń ze źródeł punktowych i obszarowych oraz do utylizacji osadów ściekowych.

## **2. Zabezpieczenie wód powierzchniowych przed splywem zanieczyszczeń obszarowych**

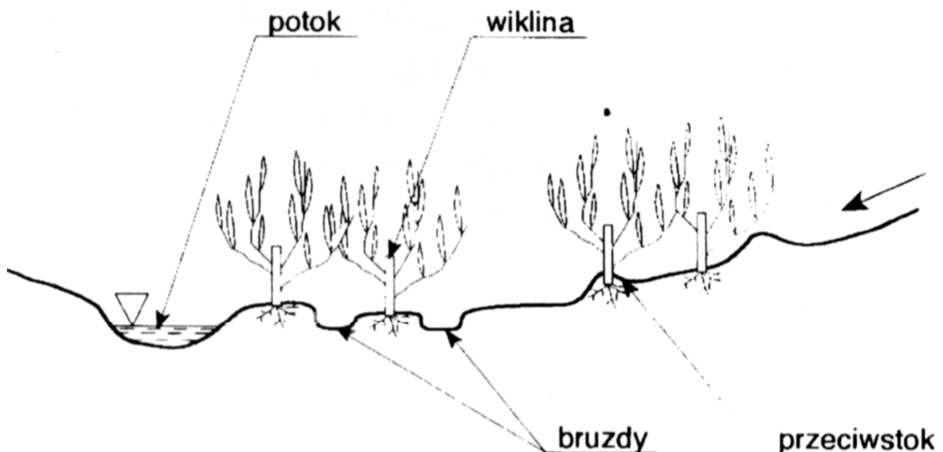
Jedną z sozologicznych funkcji wikliny jest tworzenie pasów buforowych zasiedlonych prętami wikliny celem zabezpieczenia wód powierzchniowych przed obszarowym splywem związków biogenych [14, 21]. Na terenie Miejskiego Ogrodu Zoologicznego w Oliwie zbudowano pięć buforowych stref wiklinowych o łącznej powierzchni 6650 m<sup>2</sup>, które zabezpieczają przed zanieczyszczeniami Potok Rynaszewski ( $Q_z \cong 701/s$ ), będący głównym dopływem Potoku Jelitkowskiego ( $Q_z \cong 250$  l/s) [18].

Strefy wiklinowe założono na obrzeżach stawów oraz wzdłuż koryta potoku. Są one wbudowane w naturalne koryto potoku ze względu na dostępność terenu oraz dla zminimalizowania kosztów. W celu zapewnienia lepszej

retencji wód opadowych strefy poprzecinano bruzdami i przeciwskokami równoległymi do nurtu (rysunek 1).

Zadaniem stref jest usuwanie zanieczyszczeń spływających z wybiegów i pomieszczeń dla zwierząt.

Analiza jakości wód Potoku Rynaszewkiego wykazała, że w okresie ośmiu lat po zastosowaniu opisanego systemu średni ładunek substancji niesionych przez potok uległ obniżeniu o 14,3% (1,1 t/rok) – dla BZT<sub>5</sub>, 45,9% (11,9 t/rok) – dla utlenialności oraz 85,2% (19 t/rok) – dla N<sub>og</sub> i 89,2% (1,2 t/rok) – dla P<sub>og</sub> [20].



Rys. 1. Strefa buforowa [18]

Fig. 1. Buffer zone [18]

### 3. Usuwanie zanieczyszczeń ze źródeł punktowych

#### Doświadczenia wazonowe

Badania laboratoryjne dotyczące oceny efektywności usuwania zanieczyszczeń ze ścieków prowadzono w wazonach. Wazonową hodowlę wikliny (*Salix viminalis*) założono w pojemnikach polietylenowych o średnicy 0,80 m, które były wypełnione piaskiem o średnicy  $0,25 \pm 0,5$  mm i porowatości gazowej  $n_g = 0,30$ . Objętość piasku w wazonach wynosiła  $55,00 \text{ dm}^3$ . Badano również pojemnik bez roślin, który stanowił tło. Sześć zrzędów wikliny *Salix viminalis* rozkrzewiono na podłożu piaszczystym, uprzednio wypłukanym w celu usunięcia szczątków organicznych. W pierwszym okresie stosowano pożywki bogate w mikroelementy oraz ścieki syntetyczne produkowane z peptonu. Następnie

stosowano i analizowano ścieki miejskie przed i po oczyszczeniu. Obciążenie hydrauliczne ściekami wynosiło 100 mm/2 tygodnie (w okresie wiosna-lato) oraz 50 mm/2 tygodnie (jesienią) [16].

Uzyskaną zależność skuteczności usuwania związków azotu, fosforu oraz substancji organicznej jako BZT i ChZT od doprowadzonego ładunku tych zanieczyszczeń podano w tabeli 1. Najwyższą efektywność uzyskano dla doświadczenia  $W_B$  (tzn. wazonów nawadnianych ściekami po biologicznym stopniu oczyszczania), natomiast najniższą dla wazonów bez wikliny (doświadczenie  $T_B$ ).

**Tabela 1.** Skuteczność usuwania zanieczyszczeń ze ścieków miejskich  $\eta^*$  (w procentach) oraz doprowadzony ładunek zanieczyszczeń  $\Sigma$  w  $g/m^2 \cdot rok$  [15]

**Table 1.** Efficiencies of pollutants removal  $\eta^*$  and the discharged load of pollutants  $[g/m^2 \cdot year]$  [15]

Wazon	$W_M$		$W_B$		$T_B$	
	$\Sigma$	$\eta$	$\Sigma$	$\eta$	$\Sigma$	$\eta$
$N_{og}$	31,7	67,5	44,3	82,1	41,7	35,4
$N_{org}$	9,3	70,2	8,9	91,1	8,3	57,7
$N-NH_4^+$	19,8	68,4	20,6	89,5	17,9	39,5
$P-PO_4^{3-}$	7,4	70,0	10,5	83,1	10,1	22,5
ChZT	125,1	61,1	104,6	81,1	113,4	39,0
BZT <sub>7</sub>	69,3	68,3	56,7	84,2	55,7	46,7

*\* $\eta$  skuteczność usuwania zanieczyszczeń jako iloraz różnicy ładunku na wejściu ( $\Sigma_0$ ) i wyjściu ( $\Sigma$ ) do ładunku na wejściu ( $\Sigma_0$ );  $W_M$  - wazon z wikliną nawadniany ściekami po mechanicznym stopniu oczyszczania,  $W_B$  - wazon z wikliną nawadniany ściekami po biologicznym stopniu oczyszczania,  $T_B$  - wazon bez wikliny nawadniany ściekami po biologicznym stopniu oczyszczania.*

Uzyskane wyniki skuteczności usuwania azotu ogólnego, fosforu fosforanowego i ChZT w zależności od stosowanych obciążeń powierzchniowych podano w tabeli 2.

Usuwanie substancji odżywczych ze ścieków miejskich powiązane było z produkcją biomasy. Największy udział w wytworzonej biomacie miały pręty wikliny. Średnie wartości przyrostu masy prętów wikliny uzyskane w dwuletnich badaniach wynosiły odpowiednio dla wazonu  $W_M$  183 g s.m./m<sup>2</sup>·rok, dla  $W_B$  248 g s.m./m<sup>2</sup>·rok.

**Tabela 2.** Efektywność usuwania fosforu fosforanowego, azotu ogólnego oraz ChZT w zależności od obciążenia powierzchniowego [15]**Table 2.** Efficiencies of total nitrogen, phosphate phosphorus and COD removal for different loads of pollutants [15]

P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>						
Ładunek [g/m <sup>2</sup> ·d]	0,02	0,03	0,03	0,07	0,08	0,09
Efektywność [%]	84,2	81,1	64,4	53,9	48,9	44,4
N <sub>og</sub>						
Ładunek [g/m <sup>2</sup> ·d]	0,12	0,13	0,15	0,21	0,23	0,25
Efektywność [%]	79,9	91,1	74,7	51,1	41,3	45,6
ChZT						
Ładunek [g/m <sup>2</sup> ·d]	0,26	0,31	0,36	0,4	0,48	0,52
Efektywność [%]	80,5	93,9	64,4	81,1	50,1	38,9

Średnie stężenie azotu i fosforu w biomase poszczególnych części wikliny *Salix viminalis* podano w tabeli 3.

**Tabela 3.** Średnia zawartość azotu i fosforu w biomase *Salix Viminalis* w [%] [16]**Table 3.** Average contents of nitrogen and phosphorus in the biomass of *Salix viminalis* [%] [16]

Część rośliny	Stężenie [%]	
	Azot	Fosfor
Liście	3,5	0,4
Pręty	0,4	0,1
Korzenie	0,9	0,1

Największą zawartość azotu i fosforu stwierdzono w liściach. Stwierdzono również znaczną ilość tych pierwiastków w korzeniach. Podział azotu i fosforu pomiędzy poszczególne komponenty układów pomiarowych w formie bilansu podano w tabeli 4.

**Tabela 4.** Bilans związków biogenych (azotu i fosforu) w doświadczeniach $W_M, W_B$  w  $g/m^2 \cdot rok$  [15]**Table 4.** The balance of nutrients (nitrogen and phosphorus) in the $W_M$  and  $W_B$  pots [ $g/m^2 \cdot year$ ] [15]

Wazon	$W_M$	$W_B$	$W_M$	$W_B$
	Azot		Fosfor	
Dopływ	+31,7	+44,3	+7,4	+10,5
Pręty	-0,7	-1,0	-0,2	-0,3
Liście	-0,4	-9,0	-0,5	-0,9
Korzenie	-1,2	-1,7	-0,2	-0,5
Grunt	-6,8	-9,6	-2,9	-7,3
Odciek	-10,3	-7,9	-2,2	-1,8
Różnica	+8,7	+15,1	+1,4	-0,3

Analiza bilansu związków azotu w poszczególnych wazonach wykazuje różnicę pomiędzy azotem doprowadzonym a odprowadzonym wynoszącą  $8,7 g/m^2 \cdot rok$  dla  $W_M$  oraz  $15,1 g/m^2 \cdot rok$  dla  $W_B$ , co stanowi odpowiednio 27,4% i 34,1%. Analogicznie obliczone różnice dla fosforu wynoszą  $1,4 g/m^2 \cdot rok$  dla  $W_M$  oraz  $-0,3 g/m^2 \cdot rok$  dla  $W_B$ . Stanowi to w stosunku do doprowadzonego ładunku fosforu odpowiednio 18,9% i 2,9%.

### Oczyszczalnie przydomowe

Analizowano dziewięć obiektów przyzgodowych z poziomym przepływem ścieków (HF-CW) zasiedlonych wikliną *Salix viminalis*. Obiekty były zlokalizowane k. Ciechanowa, Lublina i w Lubiejewie k. Ostrołęki. Uzyskane wyniki trzyletniego monitoringu wykazały, że systemy hydrofitowe typu HF-CW, stanowiące drugi stopień oczyszczenia ścieków zapewniały skuteczne usuwanie substancji organicznej wyrażonej w BZT<sub>5</sub> i ChZT oraz zawiesiny ogólnej. Efektywność usuwania BZT<sub>5</sub> wynosiła od 45,6 do 99,1%, średnio 76,4% w zakresie obciążeń od 15 do 115 kg/ha·d. Natomiast skuteczność usuwania azotu ogólnego w tych obiektach była niższa i wynosiła od 22,4 do 84,2%, średnio 44,5% w zakresie obciążeń od 2,5 do 37,0 kg/ha·d. Wydajność jednostkowa usuwania substancji organicznej i azotu ogólnego zmieniała się w szerokim zakresie (tabela 5).

Wiele z analizowanych obiektów nie pracowało prawidłowo. Główną przyczyną była niewłaściwa eksploatacja osadników gnilnych, brak odpowiednich trójników umożliwiających przepływ ścieków bez tłuszczów i zawiesin do filtrów hydrofitowych. Dopływ tych zanieczyszczeń był przyczyną zmniejszenia przewodności hydraulicznej tych obiektów. Powodowało to niekiedy zmia-

nę ich charakteru z obiektów z podpowierzchniowym na obiekty z powierzchniowym przepływem ścieków, gdzie obowiązują odmienne zasady projektowania i eksploatacji.

**Tabela 5.** Wydajność usuwania substancji organicznej (w BZT<sub>5</sub>) z jednostkowej powierzchni (1 m<sup>2</sup>) analizowanych obiektów przyzagrodowych [19]

**Table 5.** BOD<sub>5</sub> and N<sub>tot</sub> removal efficiency per 1 m<sup>2</sup> for the analysed HF-CW individual household plants [19]

Obiekty przydomowe		
k. Ciechanowa	k. Lublina	Lubiejewo k. Ostrołęki
BZT <sub>5</sub> [g/m <sup>2</sup> d]		
I - 0,7	1 - 4,2	5 - 0,8
II - 3,4	2 - 8,2	
III - 2,3	3 - 10,8	
IV - 0,4	4 - 2,1	
N <sub>og</sub> [g/m <sup>2</sup> d]		
I - 2,2	1 - 0,6	5 - 0,8
II - 1,1	2 - 0,2	
III - 0,7	3 - 0,1	
IV - 0,6	4 - 0,1	

Dodatkowo w przypadku oczyszczalni przydomowej w Lubiejewie k. Ostrołęki przeprowadzono bilans doprowadzonego i odprowadzanego ładunku azotu i fosforu w okresie trzech lat eksploatacji (tabela 6).

Natomiast ilość suchej biomasy zebranej z powierzchni złoża (60 m<sup>2</sup>) w analizowanym okresie podano w tabeli 7.

**Tabela 6.** Doprowadzony i odprowadzany ładunek azotu i fosforu do oczyszczalni przydomowej zasiedlonej wikliną *Salix viminalis* w Lubiejewie w [kg] [17]  
**Table 6.** The inflowing and outflowing loads of nitrogen and phosphorus for the individual household WWTP in Lubiejewo near Ostrołęka [kg] [17]

		Miesiące											
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
I rok eksploatacji													
N <sub>og</sub> dopr.	nb*	nb	nb	1,442	1,543	2,170	2,047	1,978	1,747	1,695	1,858	2,082	16,562
N <sub>og</sub> odpr.	nb	nb	nb	0,517	0,0	0,0	0,0	0,0	0,561	1,479	0,975	1,415	4,947
Różnica													11,615
P <sub>og</sub> dopr.	nb	nb	nb	0,338	0,270	0,647	0,286	0,100	0,462	0,405	0,429	0,483	3,420
P <sub>og</sub> odpr.	nb	nb	nb	0,042	0,0	0,0	0,0	0,0	0,004	0,003	0,006	0,007	0,062
Różnica													3,358
II rok eksploatacji													
N <sub>og</sub> dopr.	1,801	1,943	1,175	1,061	1,859	1,683	1,415	2,410	2,086	2,246	2,030	1,830	21,539
N <sub>og</sub> odpr.	1,110	1,118	1,323	0,590	0,0	0,0	0,0	0,0	0,361	0,726	1,026	1,510	7,764
Różnica													13,775
P <sub>og</sub> dopr.	0,286	0,210	0,305	0,092	0,106	0,336	0,186	0,474	0,334	0,318	0,330	0,247	3,224
P <sub>og</sub> odpr.	0,004	0,004	0,004	0,003	0,0	0,0	0,0	0,0	0,001	0,003	0,003	0,006	0,028
Różnica													3,196
III rok eksploatacji													
N <sub>og</sub> dopr.	1,798	1,380	2,048	1,680	2,077	1,937	1,847	1,716	1,565	1,540	1,872	1,890	21,350
N <sub>og</sub> odpr.	0,716	0,855	1,051	0,863	0,0	0,0	0,0	0,0	0,411	0,563	0,690	0,871	6,020
Różnica													15,330
P <sub>og</sub> dopr.	0,210	0,232	0,281	0,190	0,257	0,204	0,194	0,221	0,342	0,302	0,222	0,273	2,928
P <sub>og</sub> odpr.	0,006	0,013	0,004	0,003	0,0	0,0	0,0	0,0	0,003	0,003	0,047	0,004	0,083
Różnica													2,845

\*) nb – nie badano



**Tabela 7.** Produkcja biomasy z powierzchni złoża w kg s.m./rok [17]**Table 7.** Biomass production of the hydrophite bed in Lubiejewo [kg d.m./year][17]

Rok eksploatacji	Produkcja biomasy (prętów)
I	88,8
II	89,1
III	90,3

Uzyskane wyniki oraz procentowa zawartość azotu i fosforu w suchej biomase umożliwiły obliczenie ilości azotu i fosforu w zebranej biomase. Uzyskane wartości stanowiły podstawę do przeprowadzenia szacunkowego bilansu tych pierwiastków dla ekosystemu oczyszczalni gruntowo-wiklinowej w Lubiejewie (tabela 8).

**Tabela 8.** Bilans azotu i fosforu w ekosystemie oczyszczalni gruntowo-wiklinowej w Lubiejewie w [kg] [17]**Table 8.** The balance of nitrogen and phosphorus for the hydrophite plant in Lubiejewo [kg] [17]

Pierwiastek	Dopływ	Wiklina	Odływ	Różnica
I rok eksploatacji				
N	16,562	0,541	4,930	11,091
P	3,415	0,121	0,060	3,234
II rok eksploatacji				
N	21,539	0,732	7,764	13,043
P	3,224	0,098	0,028	3,098
III rok eksploatacji				
N	21,350	0,786	6,020	14,544
P	2,928	0,132	0,083	2,713

Na podstawie zebranych w tabeli rezultatów można wykazać dużą skuteczność działania oczyszczalni. Skuteczność usuwania azotu wynosiła odpowiednio 70,4%, 63,7% i 71,8%, zaś fosforu odpowiednio: 98,2%, 90,6% i 97,2%. Odływ z oczyszczalni zawierał bardzo małe ilości tych niebezpiecznych dla środowiska przyrodniczego pierwiastków. Oczyszczalnia w Lubiejewie pracowała więc bardzo dobrze w ciągu analizowanych trzech lat pracy. Różnica pomiędzy dopływem a odpływem w przypadku fosforu jest spowodowana przede wszystkim procesami sorpcji jonów  $\text{PO}_4^{3-}$  w złożu wiklinowym i ewentualnymi błędami pomiarowymi, ponieważ akumulacja tego pierwiastka w biomase była mała i zmieniała się od 3,04 do 4,5%. W analizowanym okre-

się zwraca uwagę malejący udział tego procesu, co wskazywałoby na wyczerpywanie się zdolności sorpcyjnej złoża, chociaż nie można wykluczyć też błędów pomiarowych.

W przypadku azotu różnica pomiędzy dopływem a odpływem jest znacznie większa. Jest ona wynikiem procesów amonifikacji, denitryfikacji i sorpcji.

Przeprowadzona analiza wykazała, iż oczyszczalnia przydomowa charakteryzowała się małym odpływem azotu i fosforu do środowiska przyrodniczego – odpowiednio około 30% i około 10% doprowadzonego ładunku, czego nie zapewniają rozwiązania dotychczas stosowane w Polsce na terenach wiejskich.

#### 4. Unieszkodliwianie osadów ściekowych

Unieszkodliwianie osadów za pomocą plantacji wikliny w oczyszczalni ścieków w Swarzewie

Badania przeprowadzono na pilotowym poletku wikliny (o powierzchni 2400 m<sup>2</sup>) skonstruowanym w 1993 roku. Poletka zasiedlono zrzesami wikliny *Salix viminalis*. Przeprowadzono nawadnianie osadami ściekowymi. W ciągu kolejnych 3 lat plantacja została zasilona warstwą osadów o miąższości około 1 m. Nawadnianie plantacji odbywało się w sezonie wegetacyjnym.

**Tabela 9.** Zmiany jakości osadów ściekowych unieszkodliwianych w pilotowym poletku wiklinowym w Swarzewie [22]

**Table 9.** Changes of sewage sludge quality in the pilot willow bed in Swarzewo [22]

Parametr	Jednostka	Osad surowy	Plantacja wikliny po 3 miesiącach	Plantacja wikliny po 1 roku	Plantacja wikliny po 2 latach	Plantacja wikliny po 11 latach
Wilgotność	%	94,62	94,83	82,43	68,75	32,1
Substancja organiczna	% s.m.o.	65,0	60,82	48,2	35,0	32,5
Azot ogólny	% s.m.o.	5,45	4,1	4,67	3,19	2,79
Azot amonowy	% s.m.o.	0,11	n.b.	0,13	0,08	nb*
Fosfor ogólny	% s.m.o.	1,94	1,72	2,38	1,91	0,22

\*) nb – nie badano

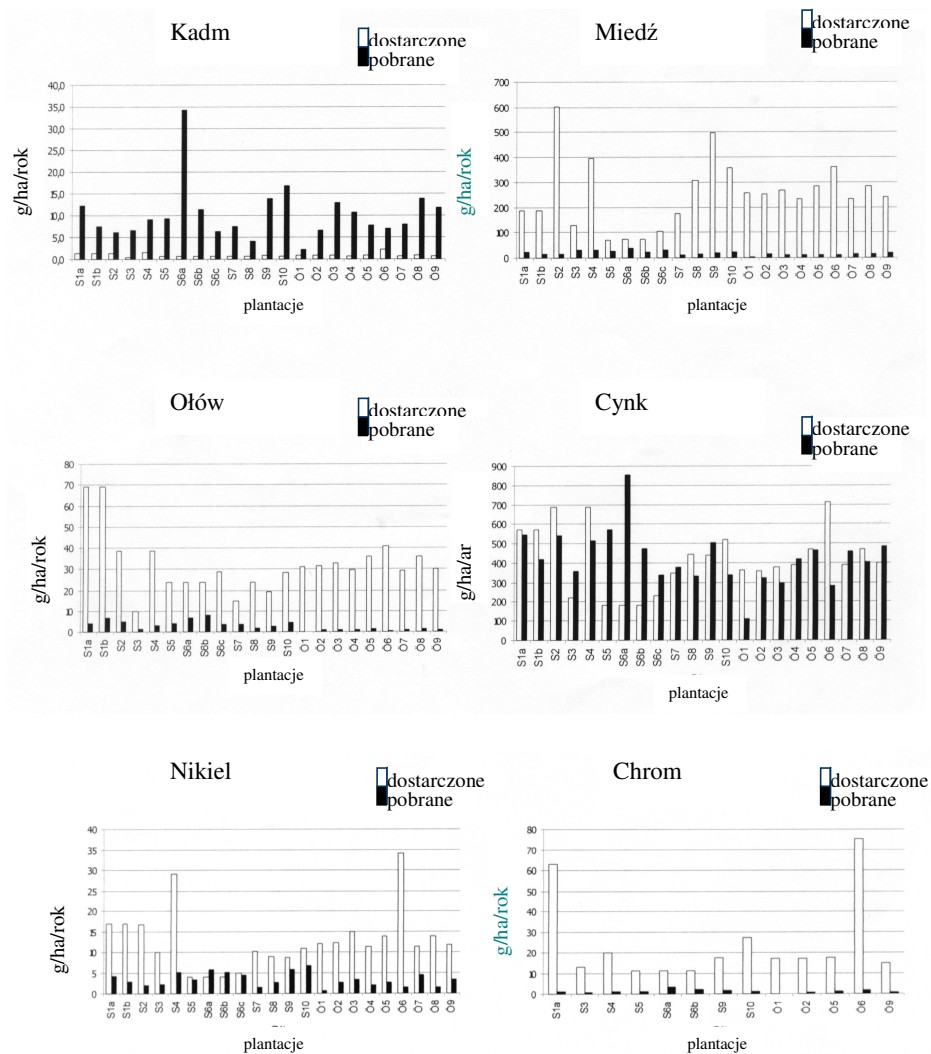
W początkowym okresie odwadnianie osadów z plantacji wikliny przebiegało stosunkowo wolno. W ciągu dwóch lat wilgotność zmalała jedynie o 27,3%. Brak systemu drenarskiego umożliwiającego odprowadzanie odcieków oraz brak substratu mineralnego w warstwie wylewanych osadów zapewniającego doprowadzenie tlenu do systemu korzeniowego wikliny był prawdo-

podobnie czynnikami odpowiedzialnymi za spowolnienie tego procesu. Pomimo to plantacja okazała się bardzo skuteczna w procesie stabilizacji unieszkodliwianych osadów. Świadczy o tym znaczny spadek ilości substancji organicznej: z 65,0 do 35,0% s.m.o. Stwierdzono również, że szybkość zmniejszania ilości substancji organicznej w unieszkodliwianych osadach była porównywalna dla pierwszego i drugiego roku unieszkodliwiania. Ilość azotu ogólnego uległa obniżeniu o 41,5%, a azotu amonowego o 27,3% w ciągu dwóch lat. W ciągu pierwszego roku stwierdzono wzrost ilości fosforu w osadach z 1,94 do 2,38% s.m.o [22]. Po 11 latach wilgotność zmalała o 66,1%, ilość substancji organicznej zmniejszyła się do 32,5%, natomiast ilość fosforu zmalała o 88,6%.

### Doświadczenia z plantacjami wikliny ze Szwecji

W południowej Szwecji w latach 2002/2003 przeprowadzono badania dotyczące zawartości metali w glebie i biomase w plantacjach wikliny *Salix viminalis*. Analizowano 20 plantacji, które były używane w przeszłości osadami ściekowymi. Większość plantacji powstało w latach 1990÷2000. Analizowano stopień przyswajania metali przez nadziemne części wikliny w odniesieniu do ilości metali dostarczonych w osadach [13]. Stwierdzono, że w przypadku kadmu pobór tego pierwiastka był 10-krotnie większy niż jego zawartość w osadach. W przypadku cynku, pobór przez rośliny bilansował się z ładunkiem dostarczonym w osadach. Natomiast w przypadku miedzi i ołowiu następowała akumulacja w glebie (choć w porównaniu do ilości dostarczonej gromadzenie miało znacznie mniejsze znaczenie). Roczne zawartość miedzi i ołowiu w górnej warstwie gleby wynosiło kolejno: 0,5% i 0,06%. Dla innych metali wartości te wynosiły odpowiednio: 0,04% – dla niklu, 0,2% – dla cynku oraz 0,1% – dla kadmu. Zależności pomiędzy ilością dostarczonych metali a ich poborem przez pręty wikliny przedstawiono na rysunku 2.

Na podstawie przeprowadzonych badań oraz analizy statystycznej udokumentowano możliwość stosowania dawek 9÷10 t s.m. osadu/ha-rok wykluczającą akumulację Cd w glebie. Wykazano również, że w mniejszym stopniu następowało usuwanie Zn, Ni, Cu i Pb. Stwierdzone właściwości wikliny *Salix viminalis* potwierdzają więc możliwość jej wykorzystania do rekultywacji zdegradowanych obszarów [13].



Rys. 2. Zależności pomiędzy ilością dostarczonych metali (kadmu, miedzi, ołowiu, cynku, niklu i chromu) a ich poborem przez pręty wikliny[13]

Fig. 2. The relationships between the discharged load of metals (cadmium, copper, lead, zinc, nickel and chromium) and their uptake by willow shoots [13]

## 5. Wnioski

1. Buforowe strefy wiklinowe mogą być wykorzystywane do usuwania zanieczyszczeń obszarowych w warunkach lokalnych.
2. Na podstawie badań laboratoryjnych oraz terenowych wykazano, że wiklina *Salix viminalis* może być stosowana do oczyszczania ścieków w przydomowych oczyszczalniach. Wykazano, że zastosowanie wikliny powoduje wzrost efektywności oczyszczania ścieków w porównaniu z filtrami gruntowymi.
3. Niewłaściwa eksploatacja osadników gnilnych jest częstą przyczyną kolmatacji złóż i spadku skuteczności usuwania zanieczyszczeń w przydomowych oczyszczalniach ścieków zasiedlanych wikliną.
4. Na podstawie wstępnych wyników badań wykazano, że plantacje wikliny mogą być stosowane w procesie utylizacji osadów.
5. Wykazano, że pręty wikliny mogą pełnić rolę filtra eliminującego kadm z rekultywowanego podłoża nawadnianego osadami ściekowymi. Akumulacja Cd w prętach wikliny dziesięciokrotnie przewyższała ilość kadmu dostarczonego z osadami ściekowymi.

## Literatura

1. **Białkiewicz F.:** *Możliwość wykorzystania ścieków miejskich w produkcji wierzby krzewiastej*. Sylwan, 113(4). 1969.
2. **Białkiewicz F.:** *Możliwości wykorzystania ścieków miejskich w gospodarstwie leśnym (doświadczenia lizymetryczne)*. Prace Instytutu Badawczego Leśnictwa, 487. 1974.
3. **Białkiewicz F.:** *Leśne oczyszczanie i wykorzystanie ścieków miejskich*. Zeszyty Problemów Postępów Nauk Rolniczych. „Leśne oczyszczanie i wykorzystanie ścieków w aspekcie ochrony środowiska przyrodniczego”, 204. 1978a.
4. **Białkiewicz F.:** *Niektóre aspekty oczyszczania i wykorzystania ścieków miejskich pod uprawami leśnymi i plantacyjnymi*. Sylwan, 9. 1978b.
5. **Białkiewicz F.:** *Badania nad możliwością wykorzystania ścieków miejskich w uprawach leśnych i plantacyjnych*. Prace Instytutu Badawczego Leśnictwa, 574. 1980.
6. **Białkiewicz F., Kermen J.:** *Środowisko leśne jako naturalna oczyszczalnia ścieków*. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Inżynieria Sanitarna, 18. 1975.
7. **Białkiewicz F., Nowiński D.:** *Wpływ nawodnień nawożących ściekami miejskimi na wysokość i jakość plonu wierzb krzewiastych*. Prace Instytutu Badawczego Leśnictwa, 342. 1968.
8. **Białkiewicz F., Boćko J., Nowiński S.:** *Oczyszczanie i wykorzystanie ścieków w środowisku gleb leśnych*. Zesz. Probl. Postępów Nauk Rol. z. 204. 1978.
9. **Białkiewicz F., Kieruzal M., Wawrzoniak T.:** *Badania nad utylizacją ścieków Łódzkiej Aglomeracji Miejskiej w warunkach drzew i krzewów (wyniki doświadczeń lizymetrycznych)*. Prace Instytutu Badawczego Leśnictwa, 702. 1989.

10. **Hasselgren K.:** *Municipal wastewater reuse and treatment in energy cultivation*. In: Water Reuse Symposium III, San Diego, 26-31 VIII 1984, American Waterworks Association Research Foundation, Denver, Colorado. 1984.
11. **Hazuk A., Mazur Z.:** *Nawadnianie ściekami miejskimi plantacji wikliny*. Post. Nauk Rol. 1. 1969.
12. **Kutera J.:** *Wykorzystanie ścieków w rolnictwie*. Warszawa: PWRiL 1988.
13. **Lundstrom I., Haseelgren K.:** *Uptake of metals in willow biomass plantations fertilised with sewage sludge*. KALMAR ECO-TECH 2003. Bioremediation and Leachate Treatment. 25÷27.X.2003.
14. **Mander U., Matt O., Nugn U.:** *Perspectives on vegetated shoals, ponds, and ditches as extensive outdoor system of wastewater treatment in Estonia*. In.: C. Et-nier, B. Guterstam (Eds.). Ecological Engineering for Wastewater Treatment, Bok-skogen, Sweden. 1991.
15. **Obarska-Pempkowiak H.:** *Oczyszczanie ścieków metodą hydrobotaniczną z wy-korzystaniem filtrów gruntowych i stawów ściekowych*. Zeszyty Naukowe Politech-niki Gdańskiej Nr 38, Gdańsk 1992.
16. **Obarska-Pempkowiak H.:** *Removal of nitrogen and phosphorus from municipal wastewater by willow – laboratory approach*. Materiały z konferencji „Willow ve-getation filters for municipal wastewaters and sludges. A biological purification system”, Szwecja 5÷10. IV. 1994.
17. **Obarska-Pempkowiak H., Gajewska M.:** *Czy oczyszczalnie hydrofitowe spraw-dzają się w Polsce*. Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna „Kanalizacja wsi – stan obecny – perspektywy rozwoju”. Puszczykowo, Poznań: PZITS, Akad. 18÷20.II.2004.
18. **Obarska-Pempkowiak H., Kowalik P.:** *Ograniczenia dopływu zanieczyszczeń do Zatoki Gdańskiej w rejonie Trójmiasta*. Inżynieria Morska i Geotechnika nr 4. 1997.
19. **Obarska-Pempkowiak H., Kowalik P., Tuszyńska A., Gajewska M.:** *Doświad-czenia z eksploatacji oczyszczalni hydrofitowych*. Instal nr 5. 2004.
20. **Obarska-Pempkowiak H., Ozimek T., Chmiel W.:** *Protection of surface water against contamination by wetland systems*. Water Science and Technology vol. 44, no 11÷12, 2001
21. **Obarska-Pempkowiak H., Pempkowiak J., Falkowski W.:** *Propozycje poprawy czystości wód potoku przepływającego przez Ogród Zoologiczny*. Seminarium Na-ukowe Fundacji Ochrony Środowiska EKO. „Ochrona Wód”, Rybnik 1992.
22. **Obarska-Pempkowiak H., Zwara W., Cytawa S.:** *Utilisation of sewage sludge in reed beds and willow plantation*. In: Wastewater sludge: waste or resource? Bień J.,(Ed.), vol. 2, Tech. Univ. of Czestochowa, Poland, 1997.
23. **Perttu K.L.:** *Production of energy carries in short-rotation forestry in Sweden*. In: W.H. Bloss, F.Pfirterer (Eds.) Advances in solar energy technology, Pergamon Press, Oxford 1987.
24. **Perttu K.L.:** *Intensive short rotation forestry for energy purposes in Sweden*. Swe-dish University of Agricultural Sciences, Uppsala 1988, unpublished manuscript.
25. **Perttu K.L.:** *Filtry roślinne - połączenie produkcji energii oraz detoksykacji ście-ków i osadów ściekowych*. Aura, 1991.

## Experiences from Application of *Salix viminalis* for Water and Sewage Treatment

### Abstract

Willow (*Salix*) is a very popular plant in Poland, a symbol of Polish countryside. It is used for weaving baskets, for production of wicker furniture and for reinforcement of river and lake embankments. It is also a pioneer plant in land reclamation process (dunes, excavations etc.). These practical applications of *Salix* were taken into account when a conception of willow plantations watered with sewage was developed. New application of *Salix* is using it as an energy resource. In the article the up to date experiences with application of willow for removal of pollutants from point and aerial sources and for sewage sludge utilization are described.

At the zoo in Oliwa, along the bed of the Rynaszewski Stream, the main inflow of the Jelitkowski Stream, a set of 5 hygrophite facilities was constructed for decreasing the load of organic nitrogen and elimination of faecal coli bacteria. The willow buffer zones were located at the edges of the ponds and along the stream bed. The experiences show the buffer willow zones can be used for removal of pollutants from aerial sources.

Laboratory experiments were carried out in order to evaluate the effectiveness of pollutants removal from sewage. The seedlings of willow (*Salix viminalis*) were grown in PE pots, filled with sand. The highest removal efficiency of pollutants (nitrogen, phosphorus, BOD<sub>5</sub> and COD) was observed in the pots irrigated with biologically treated sewage and the lowest removal efficiency was observed for the pot without plants.

Nine individual household WWTPs with horizontal flow of sewage (HF-CW), inhabited with *Salix viminalis*, working as the second stage of treatment were analysed. The plants were located near Ciechanow, Lublin and in Lubiejewo near Ostrołęka.

On the basis of laboratory and field experiments it was proved that *Salix viminalis* can be applied for treatment of sewage in individual household treatment plants. Application of willow results in the increase of treatment efficiency in comparison to soil filters.

Sewage sludge utilization in a willow plantation in the WWTP Swarzewo. The investigations were carried out at the pilot willow bed (2400 m<sup>2</sup> area), planted with *Salix viminalis*. Sewage sludge from the WWTP Swarzewo was then discharged to the bed – in 3 years time the thickness of discharged sludge layer reached 1 m. Studies show willow plantations can be applied for sewage sludge utilization.

In the years 2002÷2003 in southern Sweden the content of heavy metals in soil and biomass in several willow plantations was analysed. All analysed plantations had been irrigated with sewage sludge in the past. The assimilability of metals by the above-ground tissues of willow was analysed with regard to the content of metals in discharged sludge. It was found out that in case of cadmium the uptake by plants was 10 times higher than the content in sludge. On the basis of investigation results and statistical analyses it was postulated that the yearly doses of 9÷10 t d.m. of sludge/ha will exclude potential cadmium accumulation in soil.

# Matematyczny opis technologii podczyszczania ścieków z zakładu przetwórstwa ryb

*Tomasz Dąbrowski, Tadeusz Piecuch*  
*Politechnika Koszalińska*

## 1. Wstęp

Woda jest jednym z najważniejszych składników środowiska, bez niej życie w obecnej formie nie może istnieć. Wodę można byłoby zaliczyć do zasobów odnawialnych w cyklu hydrologicznym. Jednak obecność zanieczyszczeń w wodach powierzchniowych i gruntowych może zniweczyć tę cykliczność, co prowadzi do degradacji wód w przyrodzie i deficytu wody o odpowiedniej jakości, nie tylko dla zaopatrzenia ludności do celów bytowych, ale także jako niezbędnego surowca dla przemysłu i rolnictwa [11, 12]. Dlatego ważne jest skuteczne oczyszczanie ścieków powstających w procesach produkcyjnych, zanim trafią one do odbiorników, do obiegu w przyrodzie [12]. Okazuje się, że w Polsce pomimo wielu przemian problem oczyszczania ścieków w nadal istniejących zakładach przemysłowych nie jest do końca rozwiązany. Wciąż nie oczyszcza się 376,4 hm<sup>3</sup> ścieków rocznie, a 850,1 hm<sup>3</sup>/rok oczyszcza się tylko mechanicznie [2].

W przypadku przemysłu spożywczego nierzadko mamy do czynienia ze ściekami, których oczyszczanie stwarza szereg problemów. Do takich należą ścieki pochodzące z przetwórstwa ryb. Trudności w oczyszczaniu ścieków rybnych spowodowane są ogromnym zróżnicowaniem składu chemicznego i ładunku zanieczyszczeń w ściekach. Ścieki swym składem różnią się w zależności od rodzaju stosowanej technologii przetwarzania i rodzaju surowców używanych w procesie produkcyjnym. W procesie przetwarzania ryb powstaje szereg odpadów, które przechodzą do ścieków zarówno w postaci stałej (strzępki mięsa, skór, kawałki kostne) jak i rozpuszczonej (białka, tłuszcze) [9].

Wprawdzie ścieki przemysłu rybnego (jak i innych gałęzi przemysłu spożywczego) nie zawierają substancji toksycznych, ale niosą one ze sobą znaczny ładunek substancji organicznych, które odprowadzane bezpośrednio do zbiorników wodnych powodują niekorzystne zjawiska [20].



Również odprowadzanie ścieków rybnych do kanalizacji miejskiej nie powinno mieć miejsca. Tłuszcz i duża ilość zawieszin w nich zawartych prowadzi do niedrożności sieci kanalizacyjnej. Tłuszcze oraz zasolenie mogą prowadzić do dezaktywowania osadu czynnego w biologicznej oczyszczalni ścieków. W ściekach z przetwórnicy ryb w bardzo krótkim czasie zachodzą procesy gnilne, które prowadzą do powstania bardzo uciążliwych dla środowiska odorów [9, 20].

Tak więc ścieki z przemysłu rybnego wymagają oczyszczania (w przypadku odprowadzania ich do odbiorników otwartych) lub przynajmniej podczyszczania (w przypadku gdy odprowadzane są do systemu kanalizacyjnego).

## **2. Propozycja układu technologicznego podczyszczania ścieków z zakładu przetwórstwa ryb**

Ustronie Morskie położone w odległości 3 km wzdłuż linii brzegowej od Kołobrzegu stanowi jedno z najpiękniejszych miejscowości letniskowych w obrębie basenu Morza Bałtyckiego. Ludność zamieszkała w Ustroniu Morskim żyje głównie z turystyki i częściowo z rybactwa. Jedynym większym zakładem przemysłowym na terenie gminy Ustronie Morskie jest Zakład Przetwórstwa Ryb SUPERFISH w Kukince/k Ustronia Morskiego [5, 7].

W Zakładzie Przetwórstwa Ryb SUPERFISH produkowany jest szeroki asortyment przetworów rybnych. Produkcja opiera się na obróbce morskich i słodkowodnych ryb świeżych oraz, gdy wymaga tego sytuacja, produkcja bazuje na surowcu mrożonym. Zakład przerabia około 60 000 ton ryby rocznie. Większość (około 46 000 ton) stanowi półprodukt, czyli ryba mrożona, która jest magazynowana w mroźni. Pozostałe 14 000 ton stanowi produkt przetworzony.

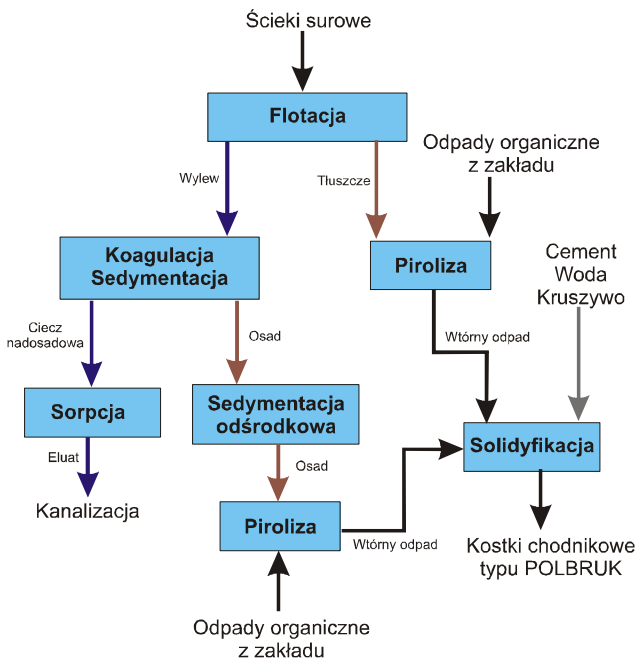
W Zakładzie produkowane są różnorodne wyroby, m.in.: sałatki rybne, filety, kostka rybna, kotlety, paluszki panierowane, koreczki rybne, pasty rybne, wędzonki, marynaty.

Podobnie jak wszystkie zakłady przetwórstwa ryb, również SUPERFISH jest „producentem” ścieków. Ilość tych ścieków jest dosyć duża, gdyż wynosi około 24 m<sup>3</sup>/h [5, 7].

W przeszłości, przez wiele lat SUPERFISH odprowadzał te ścieki przy pomocy wozów asenizacyjnych na wylewisko w Kukince, obok wysypiska śmieci dla gminy Ustronie Morskie. Jednak zostało ono wypełnione ściekami i coraz częściej dochodziło do przecieków w obwałowaniach. W związku z tym władze gminy cofnęły zgodę dla zakładu SUPERFISH na dalsze użytkowanie wylewiska. Wybudowano rurociąg o średnicy 100 mm (prowadzony w ziemi) i długości około 1,5 km łączący Zakład SUPERFISH z głównym kolektorem ściekowym. Inwestycja ta pochłonęła znaczne środki i niestety okazała się chybiona. Duża zawartość tłuszczu oraz zawieszin w ściekach doprowadziła do zarastania rurociągu łączącego Zakład z głównym kolektorem ściekowym.

Począwszy od roku 1998 Katedra Techniki Wodno-Mułowej i Utylizacji Odpadów (wcześniej Katedra Technologii Wody, Ścieków i Odpadów Politechniki Koszalińskiej) nawiązała współpracę z Zakładem Przetwórstwa Ryb SUPERFISH w sprawie opracowania technologii podczyszczania ścieków z tego zakładu. Wykonano szereg ekspertyz oraz badań wstępnych nad sposobem oczyszczania ścieków pochodzących z zakładu tak, aby mogły trafić do kanalizacji i oczyszczalni ścieków w Grzybowie.

Biorąc pod uwagę badania procesowe wstępne i rozpoznawcze zaproponowano i zrealizowano układ technologiczny podczyszczania zaprezentowany na rysunku 1 [6, 8].



**Rys.1.** Schemat układu technologicznego podczyszczania ścieków z zakładu SUPERFISH

**Fig. 1.** Diagram of the technological installation for pre-treatment of wastewater from the SUPERFISH company

Ścieki surowe pochodzące z produkcji doprowadzane są do mechanicznej kraty pionowej. Następnie ścieki trafiają do zbiornika uśredniająco-retencyjnego o pojemności 60 m<sup>3</sup>. Dalej ścieki tłoczone są pompą do flotatora pneumatycznego o pojemności 6 m<sup>3</sup>. Ścieki napowietrzane są w komorze dopływowej przy pomocy sprężonego powietrza. Przed flotatorem znajduje się

komora mieszania, do której doprowadzane są pompą odczynniki flotacyjne: siarczan żelaza (II) w ilości  $150 \text{ g/m}^3$  oraz wodorotlenek wapniowy jako regulator pH (korekta do pH  $8 \div 8,5$ ). Flotat jest zbierany do pojemnika.

Ścieki poflotacyjne trafiają do procesu koagulacji, a następnie sedymentacji grawitacyjnej w sześciu osadnikach typu Dorra. Objętość czterech z nich wynosi po  $12 \text{ m}^3$  każdy, dwóch pozostałych po  $10 \text{ m}^3$ . Do koagulacji wraz sedymentacją dawkowane jest wapno w ilości  $250 \div 500 \text{ g/m}^3$ .

Ciecz nadosadowa odprowadzana jest do zbiornika przelewu, a następnie kierowana na 4 kolumny sorpcyjne o średnicy 1m i wysokości 0,7 m każda. Wylew natomiast trafia do zbiornika osadu, skąd podawany jest pompą szlamową na wirówkę sedymentacyjną. Osad oraz tłuszcze poflotacyjne trafiają do pirolizera typu WPS.

### 3. Aproksymacja metodą punktu centralnego

Większość badań doświadczalnych można zaliczyć do jednej z dwóch kategorii: korelacyjnych lub eksperymentalnych. W badaniu korelacyjnym badacz nie wpływa (albo przynajmniej stara się nie wpływać) na żadną ze zmiennych rejestrując je jedynie i obserwując relacje (korelacje) między pewnymi podzbiórami zmiennych. W badaniach eksperymentalnych badacz manipuluje niektórymi zmiennymi, a następnie mierzy wpływ tych manipulacji na inne zmienne. W trakcie analizy danych, będących wynikiem badania eksperymentalnego, zdarza się również obliczać korelacje między zmiennymi, w szczególności pomiędzy tymi, którymi manipulujemy a tymi, na które ta manipulacja wpłynęła. Jedynie badania typu eksperymentalnego mogą efektywnie dowieść relacji przyczynowej między zmiennymi. Dane z badań korelacyjnych mogą być jedynie interpretowane w sposób przyczynowy w świetle pewnych teorii, lecz nigdy nie pozwalają na ostateczne udowodnienie istnienia związku przyczynowego [3, 4, 10, 19].

Zmiennymi niezależnymi nazywa się te spośród zmiennych, których wartość można zmieniać (zmienne manipulowane), podczas gdy zmienne zależne są jedynie mierzone lub rejestrowane. Terminy: zależny i niezależny mają zastosowanie głównie w badaniach typu eksperymentalnego, gdzie pewne zmienne są manipulowane i w tym sensie są one niezależne od początkowych wzorców zachowania, intencji itp. cech obiektów. Zmienne różnią się ilością mierzalnej informacji jaką można uzyskać w trakcie ich pomiaru. Oczywiście powyższe stwierdzenie musi być rozważane w świetle tego, że każdy pomiar dokonywany jest z błędem, który ogranicza ilość informacji dostępnej w trakcie pomiaru [3, 4, 10, 19].

Badanie związków pomiędzy wieloma zmiennymi niezależnymi a zmienną zależną dokonano stosując aproksymacyjną metodę punktu centralnego [1, 13÷18]. Metodę tą opracował i zastosował w swej pracy habilitacyjnej

T. Piecuch w roku 1975. Następnie A.M. Anielak rozwinęła ją do aproksymacji wobec prostej, którą zastosowała w swej pracy doktorskiej [1] – potem opublikowaną we fragmentach razem z promotorem [13, 14].

W niniejszej pracy modyfikacja polegała na zastosowaniu równań wykładniczych, logarytmicznych lub prostej do aproksymacji. Po pierwszym stopniu aproksymacji uzyskiwano więc równania w postaci:

$$y = a_1 + \exp(b_1 + c_1 \cdot x_1)$$

lub

$$y = a_1 + b_1 \cdot \log(c_1 + x_1)$$

lub

$$y = a_1 + b_1 \cdot x_1$$

gdzie:

y – parametr wyjściowy,

$a_1$ ,  $b_1$ ,  $c_1$  – współczynniki funkcji aproksymującej,

$x_1$  – wielkość wejściowa niezależna.

Następnie wyliczono wartość funkcji aproksymowanej po pierwszym stopniu dla punktu centralnego, np.:

$$C_1 = a_1 + \exp(b_1 + c_1 \cdot X_{1,c})$$

gdzie:

$C_1$  – stała aproksymacji w punkcie centralnym,

$X_{1,c}$  – wartość  $x_1$  w punkcie centralnym.

Dysponując wartością  $C_1$ , wzorem aproksymującym przebieg drugiej zmiennej (wykładniczym, logarytmicznym lub liniowym) oraz konkretnymi wartościami zmiennej wynikowej ( $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Y_3$ ) uzyskanymi w wyniku badań dla konkretnych wartości zmiennej zależnej  $x_2$  ( $X_{2,1}$ ,  $X_{2,2}$ ,  $X_{2,3}$ ), wyliczono współczynniki funkcji aproksymującej na drugim stopniu z układu równań, np.:

$$\begin{cases} C_1 + a_2 + b_2 \cdot \log(c_2 + X_{2,1}) = Y_1 \\ C_1 + a_2 + b_2 \cdot \log(c_2 + X_{2,2}) = Y_2 \\ C_1 + a_2 + b_2 \cdot \log(c_2 + X_{2,3}) = Y_3 \end{cases}$$

ostatecznie uzyskując po drugim stopniu aproksymacji wzór w postaci:

$$y = a_1 + \exp(b_1 + c_1 \cdot x_1) + a_2 + b_2 \cdot \log(c_2 + x_2)$$

Wzory po kolejnych stopniach aproksymacji uzyskiwano analogicznie.

Charakterystyczną cechą metody punktu centralnego jest to, że wszystkie krzywe aproksymacyjne przebiegają zawsze przez jeden wspólny punkt. Oczywiście poszczególne krzywe mają swój początek i koniec ograniczony przedziałami zmian (od ÷ do), w których poszczególne zmienne niezależne  $x_1, x_2, \dots, x_n$  były zadawane. Można zatem przyjąć, że te poszczególne przebiegi tworzą między sobą pewną przestrzeń, w której otrzymane w konsekwencji takiej aproksymacji równania są często wystarczająco dokładne [1, 15÷17].

Trzeba też zaznaczyć, że w zastosowanej tu metodzie aproksymacji wobec centralnego punktu, przyjęto upraszczające założenie, że badane parametry zmienne niezależne  $x_1, x_2, \dots, x_n$  nie posiadają między sobą interakcji, bądź też ewentualne ich interakcje między sobą są tak dalece mało istotne w stosunku do efektu zmian na wynik procesu pojedynczego czynnika  $x_i$  – iż nie popełniając dużego błędu można te ewentualne interakcje pominąć.

## 4. Wyniki badań

W tej części przedstawiono przykładowe dane i uzyskane na ich podstawie równania w poszczególnych węzłach technologii podczyszczania ścieków z Zakładu SUPERFISH (rysunek 1).

### 4.1. Flotacja

Parametrami niezależnymi w procesie flotacji były:

$x_1$  – dawka  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$   $D_{\text{FeSO}_4}$  [ $\text{g}/\text{m}^3$ ]

$x_2$  – czas flotacji  $t$  [min],

$x_3$  – wartość wskaźnika zanieczyszczenia w ściekach nadawanych do procesu  $X_w$ .

Parametry wynikowe to:

$y_1$  – zawiesina ogólna  $Z$  [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ],

$y_2$  – chemiczne zapotrzebowanie na tlen  $\text{ChZT}$  [ $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$ ],

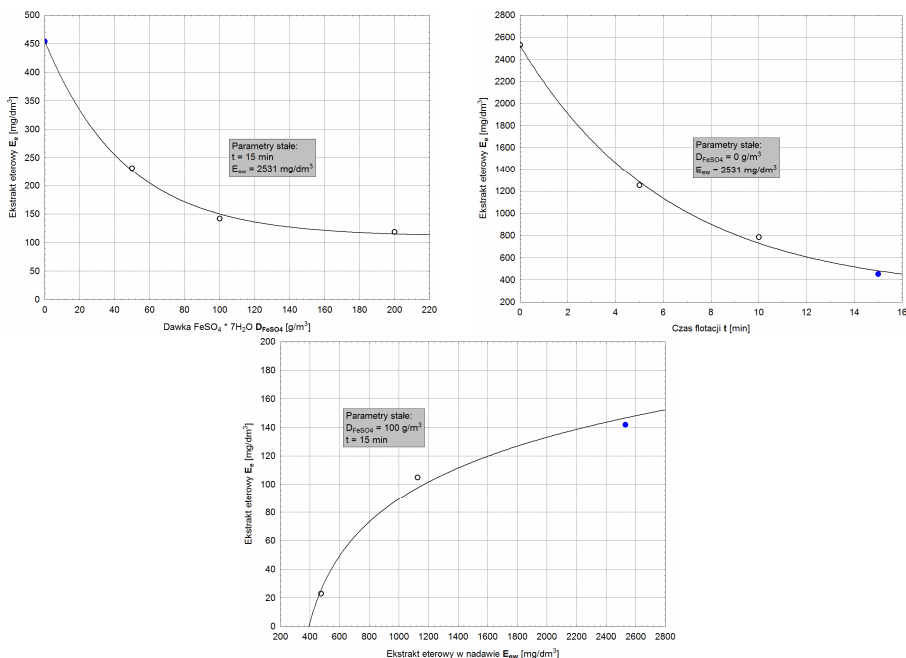
$y_3$  – pięciodniowe biochemiczne zapotrzebowanie na tlen  $\text{BZT}_5$  [ $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$ ],

$y_4$  – ekstrakt eterowy  $E_e$  [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ],

$y_5$  – azot ogólny Kjeldahla  $N_{\text{og}}$  [ $\text{mg TKN}/\text{dm}^3$ ],

$y_6$  – fosfor ogólny  $P_{\text{og}}$  [ $\text{mg P}/\text{dm}^3$ ].

Na wykresach (rysunek 2) zestawiono wyniki badań wpływu dawki  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , czasu flotacji oraz stopnia zanieczyszczenia ścieków nadawanych do procesu na wartość ekstraktu eterowego w ściekach poflotacyjnych.



**Rys. 2.** Wpływ dawki  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$   $D_{\text{FeSO}_4}$ , czasu flotacji  $t$  oraz wartości ekstraktu eterowego w ściekach nadawanych do procesu  $E_{ew}$  na wartość ekstraktu eterowego  $E_e$  w ściekach poflotacyjnych

**Fig. 2.** Influence of  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$   $D_{\text{FeSO}_4}$ , flotation time  $t$  and ether extract value in wastewater before process  $E_{ew}$  on ether extract value after process  $E_e$

Równanie aproksymacyjne po kolejnych stopniach aproksymacji przyjmowało następujące postacie:

$$E_c(D_{\text{FeSO}_4}) = 110,50 + \exp(5,841 - 0,0216 \cdot D_{\text{FeSO}_4}) \quad (1)$$

$$E_c(D_{\text{FeSO}_4}, t) = -78,254 + \exp(5,841 - 0,0216 \cdot D_{\text{FeSO}_4}) + \exp(7,725 - 0,166 \cdot t) \quad (2)$$

$$E_c(D_{\text{FeSO}_4}, t, E_{ew}) = -346,67 + \exp(5,841 - 0,0216 \cdot D_{\text{FeSO}_4}) + \exp(7,725 - 0,166 \cdot t) + 78,536 \cdot \log(E_{ew} - 410,25) \quad (3)$$

gdzie:

$E_e$  – parametr wynikowy – ekstrakt eterowy [ $\text{mg/dm}^3$ ],

$D_{\text{FeSO}_4}$  – dawka  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  [ $\text{g/m}^3$ ],

$t$  – czas flotacji [min],

$E_{ew}$  – ekstrakt eterowy w ściekach nadawanych do procesu [ $\text{mg/dm}^3$ ].

## 4.2. Koagulacja i sedymentacja

Parametrami niezależnymi w procesie koagulacji i sedymentacji były:

- $x_1$  – czas sedymentacji  $t_s$  [min],
- $x_2$  – dawka  $\text{Ca}(\text{OH})_2$   $D_{\text{Ca}}$  [ $\text{g}/\text{m}^3$ ],
- $x_3$  – dawka bentonitu  $D_{\text{B}}$  [ $\text{g}/\text{m}^3$ ],
- $x_4$  – wartość wskaźnika zanieczyszczenia w ściekach nadawanych do procesu  $X_w$ .

Parametry wynikowe to:

- $y_1$  – zawiesina ogólna  $Z$  [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ],
- $y_2$  – chemiczne zapotrzebowanie na tlen  $\text{ChZT}$  [ $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$ ],
- $y_3$  – pięciodniowe biochemiczne zapotrzebowanie na tlen  $\text{BZT}_5$  [ $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$ ],
- $y_4$  – ekstrakt eterowy  $E_e$  [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ],
- $y_5$  – azot ogólny Kjeldahla  $N_{\text{og}}$  [ $\text{mg TKN}/\text{dm}^3$ ],
- $y_6$  – fosfor ogólny  $P_{\text{og}}$  [ $\text{mg P}/\text{dm}^3$ ].

Na wykresach (rysunek 3) zestawiono wyniki badań wpływu czasu sedymentacji, dawki  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , dawki bentonitu oraz wielkości ekstraktu eterowego w ściekach nadawanych do procesu na wartość ekstraktu eterowego w cieczy nadosadowej po procesie sedymentacji.

Równanie aproksymacyjne po kolejnych stopniach aproksymacji przyjmowało następujące postacie:

$$E_e(t_s) = 3,740 + \exp(4,829 - 0,02737 \cdot t_s) \quad (4)$$

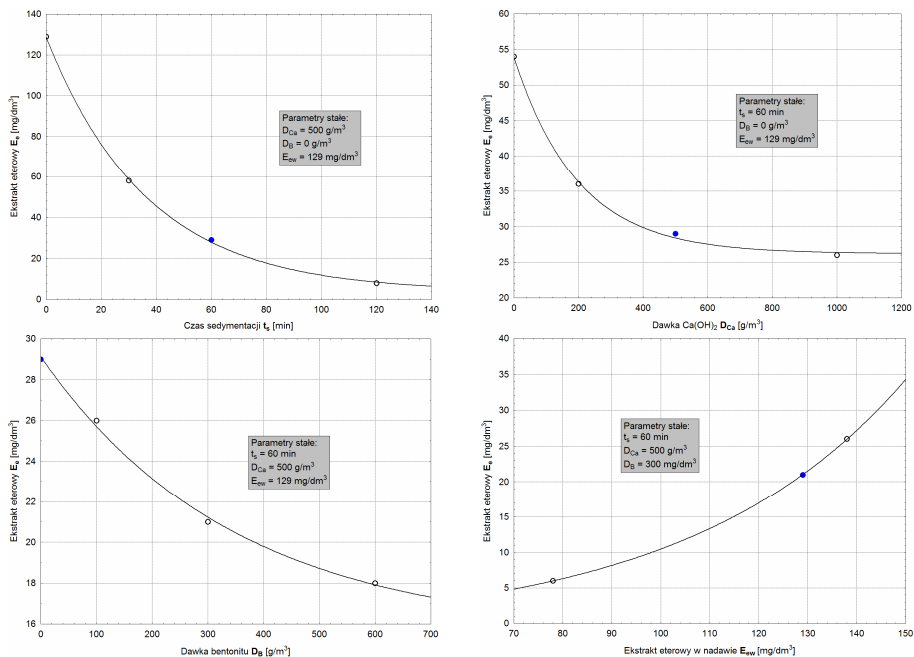
$$E_e(t_s, D_{\text{Ca}}) = 1,613 + \exp(4,829 - 0,02737 \cdot t_s) + \exp(3,338 - 0,005093 \cdot D_{\text{Ca}}) \quad (5)$$

$$E_e(t_s, D_{\text{Ca}}, D_{\text{B}}) = -9,839 + \exp(4,829 - 0,02737 \cdot t_s) + \exp(3,338 - 0,005093 \cdot D_{\text{Ca}}) + \exp(2,621 - 0,003783 \cdot D_{\text{B}}) \quad (6)$$

$$E_e(t_s, D_{\text{Ca}}, D_{\text{B}}, E_{\text{ew}}) = -31,541 + \exp(4,829 - 0,02737 \cdot t_s) + \exp(3,338 - 0,005093 \cdot D_{\text{Ca}}) + \exp(2,621 - 0,003783 \cdot D_{\text{B}}) + \exp(0,1060 + 0,02304 \cdot E_{\text{ew}}) \quad (7)$$

gdzie:

- $E_e$  – parametr wynikowy – ekstrakt eterowy [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ],
- $t_s$  – czas sedymentacji [min],
- $D_{\text{Ca}}$  – dawka  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [ $\text{g}/\text{m}^3$ ],
- $D_{\text{B}}$  – dawka bentonitu [ $\text{g}/\text{m}^3$ ],
- $E_{\text{ew}}$  – ekstrakt eterowy w ściekach nadawanych do procesu [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ].



**Rys. 3.** Wpływ czasu sedimentacji  $t_s$ , dawki  $\text{Ca(OH)}_2$   $D_{Ca}$ , dawki bentonitu  $D_B$  oraz wartości ekstraktu eterowego w ściekach nadawanych do procesu  $E_{ew}$  na wartość ekstraktu eterowego  $E_e$  po procesie

**Fig. 3.** Influence of sedimentation time  $t_s$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$  dose  $D_{Ca}$ , bentonite dose  $D_B$  and ether extract value in wastewater before process  $E_{ew}$  on ether extract value after process  $E_e$

### 4.3. Sorpcja

Parametrami niezależnymi w badaniach procesu sorpcji były:

$x_1$  – wysokość złoża  $H$  [m],

$x_2$  – reprezentatywna średnica węgla ( $d_{60}$ )  $\phi$  [mm],

$x_3$  – wartość wskaźnika zanieczyszczenia w ściekach nadawanych do procesu  $X_w$ .

Parametry wynikowe to:

$y_1$  – zawiesina ogólna  $Z$  [ $\text{mg/dm}^3$ ],

$y_2$  – substancje rozpuszczone  $S_r$  [ $\text{mg/dm}^3$ ],

$y_3$  – chemiczne zapotrzebowanie na tlen  $\text{ChZT}$  [ $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$ ],

$y_4$  – pięciodniowe biochemiczne zapotrzebowanie na tlen  $\text{BZT}_5$  [ $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$ ],

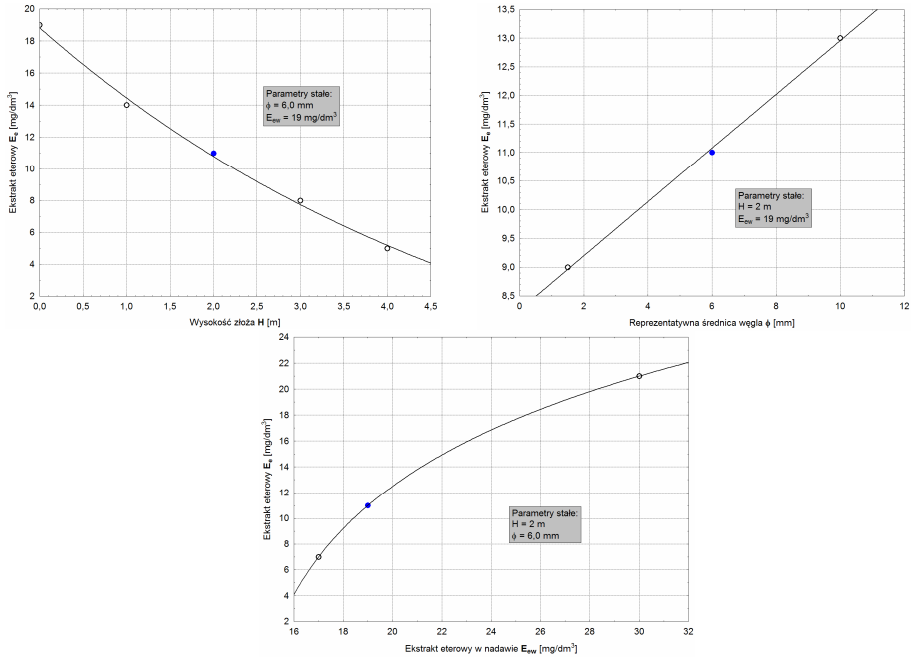
$y_5$  – ekstrakt eterowy  $E_e$  [ $\text{mg/dm}^3$ ],

$y_6$  – azot ogólny Kjeldahla  $N_{og}$  [ $\text{mg TKN/dm}^3$ ],

$y_7$  – fosfor ogólny  $P_{og}$  [ $\text{mg P/dm}^3$ ].



Na wykresach (rysunek 4) zestawiono wyniki badań wpływu wysokości złoża, reprezentatywnej średnicy ziaren węgla aktywnego oraz wielkości ekstraktu eterowego w ściekach nadawanych do procesu na wartość ekstraktu eterowego w eluacie po nadosadowej po procesie sorpcji.



**Rys. 4.** Wpływ wysokości złoża  $H$ , wielkości reprezentatywnej średnicy ziaren  $\phi$  oraz wartości ekstraktu eterowego w ściekach nadawanych do procesu  $E_{ew}$  na ekstrakt eterowy  $E_e$  w eluacie

**Fig. 4.** Influence of bed height  $H$ , carbon grains representative diameter  $\phi$  and ether extract value in wastewater before process  $E_{ew}$  on ether extract value in eluate  $E_e$

Równanie aproksymacyjne po kolejnych stopniach aproksymacji przyjmowało następującą postać:

$$E_c(H) = -7,716 + \exp(3,279 - 0,18029 \cdot H) \quad (8)$$

$$E_c(H, \phi) = -10,218 + \exp(3,279 - 0,18029 \cdot H) + 0,4706 \cdot \phi \quad (9)$$

$$E_c(H, \phi, E_{ew}) = -26,679 + \exp(3,279 - 0,18029 \cdot H) + 0,4706 \cdot \phi + 21,524 \cdot \log(E_{ew} - 13,255) \quad (10)$$

gdzie:

$E_e$  – parametr wynikowy – ekstrakt eterowy [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ],

$H$  – wysokość złoża węgla aktywnego [m],

$\phi$  – reprezentatywna średnica ziaren węgla aktywnego [mm],

$E_{ew}$  – ekstrakt eterowy w ściekach nadawanych do procesu [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ].

#### 4.4. Sedymentacja odśrodkowa

Parametrami niezależnymi w procesie sedymentacji odśrodkowej były:

$x_1$  – czas wirowania  $t_w$  [min],

$x_2$  – prędkość wirowania  $n$  [obr/min],

$x_3$  – dawka flokulanta  $D_x$  [ $\text{cm}^3/\text{dm}^3$ ],

$x_4$  – wartość wskaźnika w osadzie trafiającym do procesu  $X_w$ .

Parametry wynikowe to:

$y_1$  – wilgotność osadu  $W$  [%],

$y_2$  – zagęszczenie odcieku  $\beta$  [ $\text{g}/\text{dm}^3$ ].

Na wykresach (rysunek 5) zestawiono wyniki badań wpływu czasu wirowania, prędkości wirowania, dawki flokulanta F52M oraz wilgotności osadu wejściowego na wilgotność osadu po procesie sedymentacji odśrodkowej.

Równanie aproksymacyjne po kolejnych stopniach aproksymacji przyjmowało następujące postacie:

$$W(t_w) = 86,887 + \exp(2,473 - 0,42463 \cdot t_w) \quad (11)$$

$$W(t_w, n) = 86,733 + \exp(2,473 - 0,42463 \cdot t_w) + \exp(2,917 - 0,002526 \cdot n) \quad (12)$$

$$W(t_w, n, D_F) = 84,242 + \exp(2,473 - 0,42463 \cdot t_w) + \exp(2,917 - 0,002526 \cdot n) + \exp(1,319 - 5,132 \cdot D_F) \quad (13)$$

$$W(t_w, n, D_F, W_w) = -1192,3 + \exp(2,473 - 0,42463 \cdot t_w) + \exp(2,917 - 0,002526 \cdot n) + \exp(1,319 - 5,132 \cdot D_F) + 12,935 \cdot W_w \quad (14)$$

gdzie:

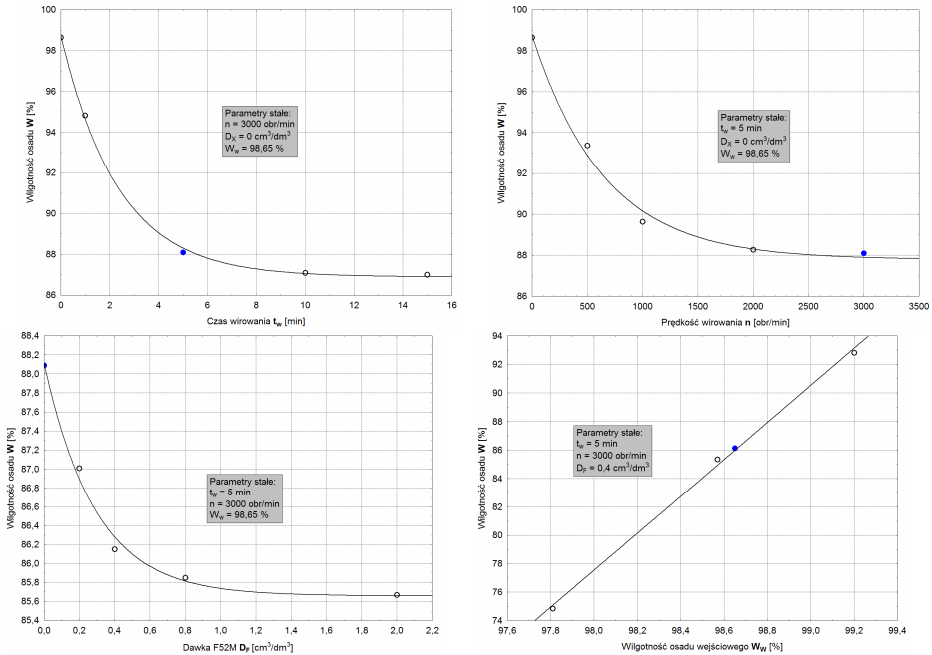
$W$  – parametr wynikowy – zawartość wilgoci w osadzie [%],

$t_w$  – czas wirowania [min],

$n$  – prędkość wirowania [obr/min],

$D_F$  – dawka flokulanta F52M [ $\text{cm}^3/\text{dm}^3$ ],

$W_w$  – zawartość wilgoci w osadzie wejściowym [%].



**Rys. 5.** Wpływ czasu wirowania  $t_w$ , prędkości wirowania  $n$ , dawki flokulanta F52M  $D_F$ , wilgotności osadu wejściowego  $W_w$  na wilgotność osadu po procesie sedymentacji odśrodkowej  $W$

**Fig. 5.** Influence of rotation time  $t_w$ , rotation speed  $n$ , flocculent F52M dose  $D_F$ , moisture content in sludge before process  $W_w$  on moisture content in sludge after process  $W$

#### 4.5. Piroliza

Badania procesu pirolizy składały się z czterech etapów:

1. Badania wpływu dodatku odpadów powstających w czasie pracy układu podczyszczania ścieków z Zakładu SUPERFISH (odwodnione osady posedymentacyjne i tłuszcze poflotacyjne) na przebieg procesu pirolizy odpadów foliowych z zakładu.
2. Badania wymywania zanieczyszczeń z wtórnych odpadów powstających w procesie pirolizy.
3. Badania wytrzymałości na ściskanie kostek polbruku utworzonych z mieszanki betonowej z dodatkiem wtórnych odpadów z procesu pirolizy.
4. Badania wymywalności zanieczyszczeń z kostek polbruku utworzonych z optymalnymi dodatkami wtórnych odpadów popirolitycznych.

Zmienną niezależną w I etapie badań procesu pirolizy był:

$x_1$  – procentowy udział odpadu z układu podczyszczania ścieków we wsadzie do utylizatora pirolitycznego  $U_x$  [%].

Parametry wynikowe to:

$y_1$  – czas odparowywania  $t_o$  [h],

$y_2$  – czas osiągnięcia maksymalnej temperatury  $t_{max}$  [h],

$y_3$  – czas pracy bez czasu schładzania  $t_p$  [h],

$y_4$  – ilość wtórnych odpadów w stosunku do objętości wsadu  $k_w$  [%].

Zmienną niezależną w II etapie badań procesu pirolizy był:

$x_1$  – procentowy udział odpadu z układu podczyszczania ścieków we wsadzie do utylizatora pirolitycznego  $U_x$  [%].

Parametry wynikowe to:

$y_1$  – odczyn **pH**,

$y_2$  – zawiesina ogólna **Z** [mg/dm<sup>3</sup>],

$y_3$  – substancje rozpuszczone **S<sub>r</sub>** [mg/dm<sup>3</sup>],

$y_4$  – chemiczne zapotrzebowanie na tlen **ChZT** [mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>],

$y_5$  – pięciodniowe biochemiczne zapotrzebowanie na tlen **BZT<sub>5</sub>** [mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>],

$y_6$  – ekstrakt eterowy **E<sub>e</sub>** [mg/dm<sup>3</sup>],

$y_7$  – cynk **Zn** [mg Zn/dm<sup>3</sup>],

$y_8$  – chrom (VI) **Cr** [mg Cr<sup>+6</sup>/dm<sup>3</sup>].

Zmiennymi niezależnymi w III etapie badań procesu pirolizy były:

$x_1$  – procentowy udział odpadu z układu podczyszczania ścieków we wsadzie do utylizatora pirolitycznego  $U_x$  [%],

$x_2$  – procentowy udział odpadów wtórnych z procesu pirolizy zastępujących kruszywo w mieszance betonowej  $U_k$  [%].

Parametrem wynikowym w tym etapie była:

$y_1$  – wytrzymałość na ściskanie kostek  $\sigma$  [MPa],

Parametry wynikowe w IV etapie to:

$y_1$  – odczyn **pH**,

$y_2$  – zawiesina ogólna **Z** [mg/dm<sup>3</sup>],

$y_3$  – substancje rozpuszczone **S<sub>r</sub>** [mg/dm<sup>3</sup>],

$y_4$  – chemiczne zapotrzebowanie na tlen **ChZT** [mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>],

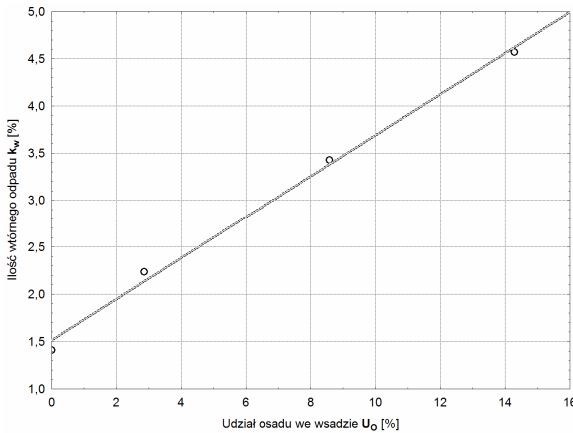
$y_5$  – pięciodniowe biochemiczne zapotrzebowanie na tlen **BZT<sub>5</sub>** [mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>],

$y_6$  – ekstrakt eterowy **E<sub>e</sub>** [mg/dm<sup>3</sup>],

$y_7$  – cynk **Zn** [mg Zn/dm<sup>3</sup>],

$y_8$  – chrom (VI) **Cr** [mg Cr<sup>+6</sup>/dm<sup>3</sup>].

Na wykresie (rysunek 6) przedstawiono wyniki badań wpływu dodatku odwirowanego osadu do wsadu do utylizatora typu WPS na ilość powstających po procesie wtórnych odpadów.



**Rys. 6.** Wpływ udziału osadu we wsadzie  $U_O$  na ilość pozostających po procesie odpadów wtórnych  $k_w$

**Fig. 6.** Influence of portion of sludge in the input material for pyrolysis  $U_O$  on amount of secondary waste after the process  $k_w$

Wykres na rysunku 6 aproksymowano następującym równaniem:

$$k_w(U_O) = 1,5136 + 0,2176 \cdot U_O \quad (15)$$

gdzie:

$k_w$  – ilość wtórnych odpadów w stosunku do objętości wsadu [%],

$U_O$  – procentowy udział osadu we wsadzie do utylizatora pirolitycznego [%].

Na wykresie (rysunek 7) przedstawiono wyniki badań wpływ dodatku odwirowanego osadu do wsadu do procesu pirolizy w utylizatorze typu WPS na ilość ekstraktu eterowego wymywanego z wtórnych odpadów, powstających w procesie pirolizy.

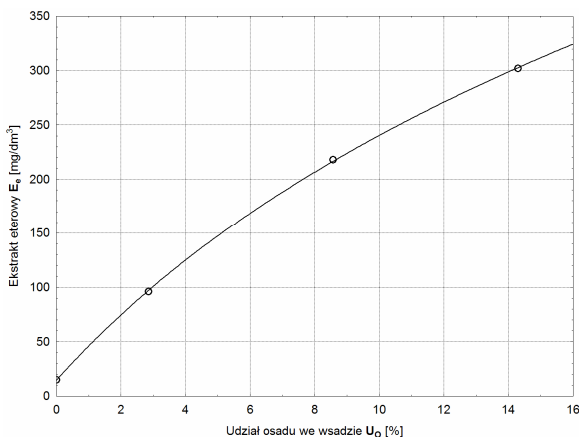
Wykres na rysunku 7 aproksymowano równaniem:

$$E_e(U_O) = -682,93 + 717,17 \cdot \log(U_O + 9,3863) \quad (16)$$

gdzie:

$E_e$  – ekstrakt eterowy [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ],

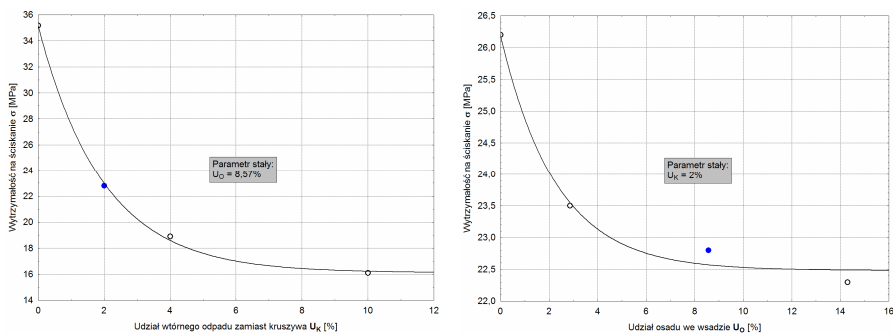
$U_O$  – procentowy udział osadu we wsadzie do utylizatora pirolitycznego [%].



**Rys. 7.** Wpływ udziału osadu we wsadzie  $U_O$  na wartość ekstraktu eterowego w eluacie z odpadów wtórnych  $E_e$

**Fig. 7.** Influence of portion of sludge in the input material for pyrolysis  $U_O$  on value of ether extract in eluate from secondary waste after pyrolysis  $E_e$

Na wykresach (rysunek 8) przedstawiono wyniki badań wpływu dodatku odpadów wtórnych z procesu pirolizy mieszaniny folii i odwirowanych osadów posedymentacyjnych w mieszance betonowej na wytrzymałość na ściskanie kostek polbruk.



**Rys. 8.** Wpływ dodatku odpadów wtórnych z procesu pirolizy  $U_K$  i dodatku osadu do procesu pirolizy  $U_O$  na wytrzymałość na ściskanie kostek polbruk  $\sigma$

**Fig. 8.** Influence of secondary waste from pyrolysis addition replacing gravel  $U_K$  and portion of sludge in the input material for pyrolysis  $U_O$  on compression strength of concrete cobbles  $\sigma$

Równanie aproksymacyjne po kolejnych stopniach aproksymacji przyjmowało następującą postać:

$$\sigma(U_K) = 16,110 + \exp(2,9473 - 0,5084 \cdot U_K) \quad (17)$$

$$\sigma(U_K, U_O) = 15,396 + \exp(2,9473 - 0,5084 \cdot U_K) + \exp(1,3638 - 0,4099 \cdot U_O) \quad (18)$$

gdzie:

$\sigma$  – wytrzymałość na ściskanie kostek polbruku [MPa],

$U_K$  – procentowy udział odpadów wtórnych z procesu pirolizy zamiast kruszywa [%],

$U_O$  – procentowy udział osadu we wsadzie do utylizatora pirolitycznego [%].

## 5. Kompleksowy zapis modelu matematycznego analityczno-empirycznego pracy układu podczyszczania ścieków z zakładu przetwórstwa ryb

Na podstawie wszystkich wyników badań laboratoryjnych uzyskano zestaw równań opisujących wpływ poszczególnych parametrów niezależnych na wartości parametrów wynikowych we wszystkich węzłach technologii podczyszczania ścieków w Zakładzie SUPERFISH.

### 5.1. Flotacja z dodatkiem $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$

Zawiesina ogólna

$$Z(D_{Al_2(SO_4)_3}, t, Z_w) = -17407 + \exp(9,883 - 3,0 \cdot 10^{-4} \cdot D_{Al_2(SO_4)_3}) + \exp(7,249 - 0,158 \cdot t) + \exp(3,438 + 9,5 \cdot 10^{-4} \cdot Z_w)$$

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu

$$ChZT(D_{Al_2(SO_4)_3}, t, ChZT_w) = -302,70 + \exp(9,883 - 3,0 \cdot 10^{-4} \cdot D_{Al_2(SO_4)_3}) + \exp(7,249 - 0,158 \cdot t) + 1607,0 \cdot \log(ChZT_w - 7189,0)$$

Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu

$$BZT_5(D_{Al_2(SO_4)_3}, t, BZT_{5w}) = 1837,3 + \exp(6,794 - 0,00574 \cdot D_{Al_2(SO_4)_3}) + \exp(7,869 - 0,246 \cdot t) + \exp(5,054 + 2,6 \cdot 10^{-4} \cdot BZT_{5w})$$

Ekstrakt eterowy

$$E_c(D_{Al_2(SO_4)_3}, t, E_{ew}) = -247,05 + \exp(5,598 - 0,0137 \cdot D_{Al_2(SO_4)_3}) + \exp(7,725 - 0,166 \cdot t) + 78,076 \cdot \log(E_{ew} - 417,12)$$

Azot ogólny Kjeldahla

$$N_{og}(D_{Al_2(SO_4)_3}, t, N_{ogw}) = -957,73 + \exp(4,155 - 0,0099 \cdot D_{Al_2(SO_4)_3}) + \exp(4,983 - 0,088 \cdot t) + 501,70 \cdot \log(N_{ogw} - 157,69)$$

Fosfor ogólny

$$P_{og}(D_{Al_2(SO_4)_3}, t, P_{ogw}) = -28,284 + \exp(3,442 - 0,00755 \cdot D_{Al_2(SO_4)_3}) + \exp(2,754 - 0,0960 \cdot t) + 0,8125 \cdot P_{ogw}$$

## 5.2. Flotacja z dodatkiem $FeSO_4 \cdot 7H_2O$

Zawiesina ogólna

$$Z(D_{FeSO_4}, t, Z_w) = -14406 + \exp(9,632 - 3,3 \cdot 10^{-4} \cdot D_{FeSO_4}) + \exp(7,249 - 0,158 \cdot t) + \exp(5,144 + 5,8 \cdot 10^{-4} \cdot Z_w)$$

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu

$$ChZT(D_{FeSO_4}, t, ChZT_w) = 3184,9 + \exp(8,049 - 0,0117 \cdot D_{FeSO_4}) + \exp(7,852 - 0,183 \cdot t) + \exp(-1,485 + 8,4 \cdot 10^{-4} \cdot ChZT_w)$$

Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu

$$BZT_5(D_{FeSO_4}, t, BZT_{5w}) = 2236,2 + \exp(7,127 - 0,0164 \cdot D_{FeSO_4}) + \exp(7,869 - 0,246 \cdot t) + \exp(-1,669 + 0,00103 \cdot BZT_{5w})$$

Ekstrakt eterowy

$$E_c(D_{FeSO_4}, t, E_{ew}) = -346,67 + \exp(5,841 - 0,0216 \cdot D_{FeSO_4}) + \exp(7,725 - 0,166 \cdot t) + 78,536 \cdot \log(E_{ew} - 410,25)$$

Azot ogólny Kjeldahla

$$N_{og}(D_{FeSO_4}, t, N_{ogw}) = -803,09 + \exp(4,809 - 0,00907 \cdot D_{FeSO_4}) + \exp(4,983 - 0,088 \cdot t) + 425,53 \cdot \log(N_{ogw} - 183,41)$$

Fosfor ogólny

$$P_{og}(D_{FeSO_4}, t, P_{ogw}) = -25,733 + \exp(3,723 - 0,00837 \cdot D_{FeSO_4}) + \exp(2,754 - 0,096 \cdot t) + 0,697 \cdot P_{ogw}$$

## 5.3. Flotacja z dodatkiem $FeCl_3 \cdot 6H_2O$

Zawiesina ogólna

$$Z(D_{FeCl_3}, t, Z_w) = -1016,0 + \exp(7,047 - 0,0040 \cdot D_{FeCl_3}) + \exp(7,249 - 0,158 \cdot t) + \exp(6,494 + 3,1 \cdot 10^{-4} \cdot Z_w)$$

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu

$$ChZT(D_{FeCl_3}, t, ChZT_w) = 4784,7 + \exp(7,310 - 0,0089) \cdot D_{FeCl_3} + \exp(7,852 - 0,183 \cdot t) + \exp(3,221 + 3,6 \cdot 10^{-4} \cdot ChZT_w)$$

Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu

$$BZT_5(D_{FeCl_3}, t, BZT_{5w}) = 2119,6 + \exp(6,346 - 0,0100 \cdot D_{FeCl_3}) + \exp(7,869 - 0,246 \cdot t) + 249,67 \cdot \log(BZT_{5w} - 0,00348)$$



Ekstrakt eterowy

$$E_e(\mathbf{D}_{\text{FeCl}_3}, \mathbf{t}, \mathbf{E}_{\text{ew}}) = -138,20 + \exp(5,320 - 0,0141 \cdot \mathbf{D}_{\text{FeCl}_3}) + \\ + \exp(7,725 - 0,166 \cdot \mathbf{t}) + 59,535 \cdot \log(\mathbf{E}_{\text{ew}} - 448,67)$$

Azot ogólny Kjeldahla

$$N_{\text{og}}(\mathbf{D}_{\text{FeCl}_3}, \mathbf{t}, \mathbf{N}_{\text{ogw}}) = -2347,2 + \exp(3,741 - 0,00893 \cdot \mathbf{D}_{\text{FeCl}_3}) + \\ + \exp(4,983 - 0,088 \cdot \mathbf{t}) + 972,81 \cdot \log(\mathbf{N}_{\text{ogw}} + 62,296)$$

Fosfor ogólny

$$P_{\text{og}}(\mathbf{D}_{\text{FeCl}_3}, \mathbf{t}, \mathbf{P}_{\text{ogw}}) = -38,575 + \exp(3,192 - 0,00802 \cdot \mathbf{D}_{\text{FeCl}_3}) + \\ + \exp(2,754 - 0,096 \cdot \mathbf{t}) + 0,9798 \cdot \mathbf{P}_{\text{ogw}}$$

#### 5.4. Koagulacja i sedymentacja z dodatkiem Ca(OH)<sub>2</sub> i bentonitu

Zawiesina ogólna

$$Z(\mathbf{t}_s, \mathbf{D}_{\text{Ca}}, \mathbf{D}_B, \mathbf{Z}_w) = -176,24 + \exp(6,515 - 0,05442 \cdot \mathbf{t}_s) + \\ + \exp(5,840 - 0,00479 \cdot \mathbf{D}_{\text{Ca}}) + \\ + \exp(3,954 - 0,00502 \cdot \mathbf{D}_B) + 89,262 \cdot \log(\mathbf{Z}_w - 357,54)$$

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu

$$\text{ChZT}(\mathbf{t}_s, \mathbf{D}_{\text{Ca}}, \mathbf{D}_B, \text{ChZT}_w) = -10726 + \exp(7,527 - 0,1058 \cdot \mathbf{t}_s) + \\ + \exp(6,820 - 0,002634 \cdot \mathbf{D}_{\text{Ca}}) + \exp(5,247 - 0,003176 \cdot \mathbf{D}_B) + \\ + 3785,0 \cdot \log(\text{ChZT}_w - 2067,0)$$

Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu

$$\text{BZT}_5(\mathbf{t}_s, \mathbf{D}_{\text{Ca}}, \mathbf{D}_B, \text{BZT}_{5w}) = -883,22 + \exp(6,992 - 0,02653 \cdot \mathbf{t}_s) + \\ + \exp(7,103 - 0,001934 \cdot \mathbf{D}_{\text{Ca}}) + \exp(5,979 - 0,003489 \cdot \mathbf{D}_B) + 0,5340 \cdot \text{BZT}_{5w}$$

Ekstrakt eterowy

$$E_e(\mathbf{t}_s, \mathbf{D}_{\text{Ca}}, \mathbf{D}_B, \mathbf{E}_{\text{ew}}) = -31,541 + \exp(4,829 - 0,02737 \cdot \mathbf{t}_s) + \\ + \exp(3,338 - 0,005093 \cdot \mathbf{D}_{\text{Ca}}) + \\ + \exp(2,621 - 0,003783 \cdot \mathbf{D}_B) + \exp(0,1060 + 0,02304 \cdot \mathbf{E}_{\text{ew}})$$

Azot ogólny Kjeldahla

$$N_{\text{og}}(\mathbf{t}_s, \mathbf{D}_{\text{Ca}}, \mathbf{D}_B, \mathbf{N}_{\text{ogw}}) = -566,06 + \exp(5,365 - 0,02062 \cdot \mathbf{t}_s) + \\ + \exp(4,457 - 0,005951 \cdot \mathbf{D}_{\text{Ca}}) + \\ + \exp(6,126 - 0,0001232 \cdot \mathbf{D}_B) + 74,188 \cdot \log(\mathbf{N}_{\text{ogw}} - 85,551)$$

Fosfor ogólny

$$P_{\text{og}}(\mathbf{t}_s, \mathbf{D}_{\text{Ca}}, \mathbf{D}_B, \mathbf{P}_{\text{ogw}}) = -41,876 + \exp(4,595 - 0,03859 \cdot \mathbf{t}_s) + \\ + \exp(4,030 - 0,00325 \cdot \mathbf{D}_{\text{Ca}}) + \\ + \exp(1,218 - 0,005706 \cdot \mathbf{D}_B) + 16,083 \cdot \log(\mathbf{P}_{\text{ogw}} - 4,317)$$

## 5.5. Sorpcja

Zawiesina ogólna

$$Z(\mathbf{H}, \phi, \mathbf{Z}_w) = -232,862 + \exp(4,604 - 0,6128 \cdot \mathbf{H}) + \\ + 15,395 \cdot \log(\phi - 1,116) + 135,802 \cdot \log(\mathbf{Z}_w - 55,549)$$

Substancje rozpuszczone

$$S_r(\mathbf{H}, \phi, \mathbf{S}_{rw}) = -9640,3 + \exp(9,334 - 0,15521 \cdot \mathbf{H}) + \\ + 2166,4 \cdot \log(\phi - 1,496) + 0,7995 \cdot \mathbf{S}_{rw}$$

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu

$$\text{ChZT}(\mathbf{H}, \phi, \text{ChZT}_w) = -6160,8 + \exp(7,753 - 0,23579 \cdot \mathbf{H}) + \\ + 3534,1 \cdot \log(\phi + 12,875) + 0,66714 \cdot \text{ChZT}_w$$

Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu

$$\text{BZT}_5(\mathbf{H}, \phi, \text{BZT}_{5w}) = -24217 + \exp(10,115 - 0,00894 \cdot \mathbf{H}) + \\ + 325,96 \cdot \log(\phi + 0,2536) + 0,41935 \cdot \text{BZT}_{5w}$$

Ekstrakt eterowy

$$E_c(\mathbf{H}, \phi, \mathbf{E}_{ew}) = -26,679 + \exp(3,279 - 0,18029 \cdot \mathbf{H}) + \\ + 0,4706 \cdot \phi + 21,524 \cdot \log(\mathbf{E}_{ew} - 13,255)$$

Azot ogólny Kjeldahla

$$\text{N}_{og}(\mathbf{H}, \phi, \text{N}_{ogw}) = -71,550 + \exp(4,065 - 0,29491 \cdot \mathbf{H}) + \\ + 30,851 \cdot \log(\phi + 3,0590) + 0,70976 \cdot \text{N}_{ogw}$$

Fosfor ogólny

$$\text{P}_{og}(\mathbf{H}, \phi, \text{P}_{ogw}) = -5,0709 + \exp(2,473 - 0,23134 \cdot \mathbf{H}) + \\ + 2,999 \cdot \log(\phi - 0,37906) + 3,056 \cdot \log(\text{P}_{ogw} - 4,213)$$

## 5.6. Sedymentacja odśrodkowa z dodatkiem flokulanta F52M

Wilgotność osadu

$$W(\mathbf{t}_w, \mathbf{n}, \mathbf{D}_F, \mathbf{W}_w) = -1192,3 + \exp(2,473 - 0,42463 \cdot \mathbf{t}_w) + \\ + \exp(2,917 - 0,002526 \cdot \mathbf{n}) + \\ + \exp(1,319 - 5,132 \cdot \mathbf{D}_F) + 12,935 \cdot \mathbf{W}_w$$

Zagęszczenie odcieku

$$\beta(\mathbf{t}_w, \mathbf{n}, \mathbf{D}_F, \beta_w) = -7,658 + \exp(2,5066 - 0,16397 \cdot \mathbf{t}_w) + \\ + \exp(1,9193 - 0,002744 \cdot \mathbf{n}) + \\ + \exp(1,0810 - 3,9752 \cdot \mathbf{D}_F) + 0,3133 \cdot \beta_w$$

### 5.7. Sedymentacja odśrodkowa z dodatkiem flokulanta Zetag 66

Wilgotność osadu

$$W(t_w, n, D_Z, W_W) = -1196,4 + \exp(2,473 - 0,42463 \cdot t) + \exp(2,917 - 0,002526 \cdot n) + \exp(-0,37101 - 1,663 \cdot D_Z) + 12,986 \cdot W_W$$

Zagęszczenie odcieku

$$\beta(t_w, n, D_Z, \beta_W) = -6,7189 + \exp(2,5066 - 0,16397 \cdot t) + \exp(1,9193 - 0,002744 \cdot n) + \exp(1,7822 - 7,6380 \cdot D_Z) + 0,2939 \cdot \beta_W$$

### 5.8. Piroliza w utylizatorze typu WPS z dodatkiem odwirowanego osadu

Czas odparowywania

$$t_o(U_O) = 0,2458 + 0,5004 \cdot U_O$$

Czas osiągnięcia maksymalnej temperatury

$$t_{\max}(U_O) = 10,7627 + 0,4064 \cdot U_O$$

Czas pracy bez czasu schładzania

$$t_p(U_O) = 11,7288 + 0,6644 \cdot U_O$$

Ilość wtórnego odpadu w stosunku do objętości wsadu

$$k_w(U_O) = 1,5136 + 0,2176 \cdot U_O$$

### 5.9. Piroliza w utylizatorze typu WPS z dodatkiem tłuszczów poflotacyjnych

Czas odparowywania

$$t_o(U_T) = 0,2506 + 0,2121 \cdot U_T$$

Czas osiągnięcia maksymalnej temperatury

$$t_{\max}(U_T) = 9,8854 + 0,4938 \cdot U_T$$

Czas pracy bez czasu schładzania

$$t_p(U_T) = 9,8694 + 0,7908 \cdot U_T$$

Ilość wtórnego odpadu w stosunku do objętości wsadu

$$k_w(U_T) = 1,2284 + 0,2094 \cdot U_T$$

### 5.10. Wymywanie zanieczyszczeń z wtórnego odpadu po pirolizie odpadów foliowych z dodatkiem odwirowanego osadu

Odczyn

$$\text{pH}(\mathbf{U}_O) = 9,1551 + 2,3939 \cdot \log(\mathbf{U}_O + 1,0497)$$

Zawiesina ogólna

$$\mathbf{Z}(\mathbf{U}_O) = -2376,0 + 2858,7 \cdot \log(\mathbf{U}_O + 7,1901)$$

Substancje rozpuszczone

$$\mathbf{S}_r(\mathbf{U}_O) = -1133,7 + 1558,26 \cdot \log(\mathbf{U}_O + 7,4774)$$

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu

$$\text{ChZT}(\mathbf{U}_O) = 44,520 + 266,02 \cdot \log(\mathbf{U}_O + 0,96398)$$

Ekstrakt eterowy

$$\mathbf{E}_e(\mathbf{U}_O) = -682,93 + 717,17 \cdot \log(\mathbf{U}_O + 9,3863)$$

Cynk

$$\mathbf{Zn}(\mathbf{U}_O) = 2,1755 + \exp(0,19392 - 0,23248 \cdot \mathbf{U}_O)$$

Chrom (VI)

$$\mathbf{Cr}(\mathbf{U}_O) = 0,003764 + \exp(-2,5725 - 0,17776 \cdot \mathbf{U}_O)$$

### 5.11. Wymywanie zanieczyszczeń z wtórnego odpadu po pirolizie odpadów foliowych z dodatkiem tłuszczów poflotacyjnych

Odczyn

$$\text{pH}(\mathbf{U}_T) = 11,282 + 0,61487 \cdot \log(\mathbf{U}_T + 0,00420)$$

Zawiesina ogólna

$$\mathbf{Z}(\mathbf{U}_T) = 53,622 + 71,541 \cdot \log(\mathbf{U}_T + 2,633)$$

Substancje rozpuszczone

$$\mathbf{S}_r(\mathbf{U}_T) = -4446,3 + 6376,6 \cdot \log(\mathbf{U}_T + 5,363)$$

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu

$$\text{ChZT}(\mathbf{U}_T) = -174,02 + 226,34 \cdot \log(\mathbf{U}_T + 8,498)$$

Ekstrakt eterowy

$$\mathbf{E}_e(\mathbf{U}_T) = -723,54 + 555,53 \cdot \log(\mathbf{U}_T + 20,988)$$

Cynk

$$Zn(U_T) = 1,374 + \exp(0,68711 - 0,17416 \cdot U_T)$$

Chrom (VI)

$$Cr(U_T) = -0,00176 + \exp(-2,3954 - 0,13091 \cdot U_T)$$

### 5.12. Kostki polbruku utworzone z dodatkiem odpadu wtórnego z pirolizy z dodatkiem odwirowanego osadu zamiast kruszywa

Wytrzymałość na ściskanie kostek polbruku

$$\sigma(U_K, U_O) = 15,396 + \exp(2,9473 - 0,5084 \cdot U_K) + \\ + \exp(1,3638 - 0,4099 \cdot U_O)$$

### 5.13. Kostki polbruku utworzone z dodatkiem odpadu wtórnego z pirolizy z dodatkiem tłuszczów poflotacyjnych zamiast kruszywa

Wytrzymałość na ściskanie kostek polbruku

$$\sigma(U_K, U_T) = 13,490 + \exp(3,002 - 0,6667 \cdot U_K) + \\ + \exp(2,002 - 0,2517 \cdot U_T)$$

## 6. Weryfikacja równań

Równania opisujące poszczególne parametry kolejnych węzłów technologii podczyszczania ścieków z Zakładu Przetwórstwa Ryb SUPERFISH zostały poddane weryfikacji w warunkach rzeczywistych, w czasie pracy uruchomionej podczyszczalni ścieków. Weryfikacja polegała na wykonaniu serii siedmiu prób w warunkach pracy zakładu przy różnych wartościach parametrów zmiennych niezależnych w odpowiednich procesach jednostkowych:

- flotacja z dodatkiem  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ; weryfikacji poddano wzory na:
  - zawiesinę ogólną  $Z$ ,
  - chemiczne zapotrzebowanie na tlen  $ChZT$ ,
  - ekstrakt eterowy  $E_e$ .
- Koagulacja i sedymentacja z dodatkiem  $Ca(OH)_2$ ; weryfikacji poddano wzory na:
  - zawiesinę ogólną  $Z$ ,
  - chemiczne zapotrzebowanie na tlen  $ChZT$ ,
  - ekstrakt eterowy  $E_e$ .
- Sorpcja na złożu węgla aktywnego o wysokości  $H$ ; weryfikacji poddano wzory na:
  - zawiesinę ogólną  $Z$ ,
  - substancje rozpuszczone  $S_r$ ,
  - chemiczne zapotrzebowanie na tlen  $ChZT$ ,
  - ekstrakt eterowy  $E_e$ .

- Sedymentacja odśrodkowa; weryfikacji poddano wzory na:
  - wilgotność osadu **W**,
  - zagęszczenie osadu  **$\beta$** .
- Proces pirolizy; weryfikacji poddano wzory na:
  - czas pracy utylizatora bez czasu schładzania  **$t_p$** ,
  - ilość wtórnych odpadów powstających w procesie pirolizy w stosunku do objętości wsadu  **$k_w$** ,
  - ekstrakt eterowy w eluacie z wtórnego odpadu powstałego w procesie pirolizy odpadów foliowych z dodatkiem tłuszczów poflotacyjnych  **$E_e$** ,
  - cynk w eluacie z wtórnego odpadu powstałego w procesie pirolizy odpadów foliowych z dodatkiem tłuszczu poflotacyjnego  **$Z_n$** ,
  - wytrzymałość na ściskanie kostek polbruku utworzonych z mieszanki betonowej z dodatkiem wtórnego odpadu z procesu pirolizy odpadów foliowych z dodatkiem tłuszczu poflotacyjnego  **$\sigma$** .

Parametry zmienne niezależne nie były wartościami punktu centralnego (jeśli było to tylko możliwe) i należały do zakresów, na podstawie których wyznaczono testowane równania.

W tabelach 1÷5 przedstawiono wyniki weryfikacji uzyskanych wzorów.

Różnice między wartościami uzyskanymi w badaniach a wartościami otrzymanymi na podstawie wzorów, przedstawione w tabelach 1÷5, są niewielkie, rzędu kilku, kilkunastu procent. Wskazują one, że wzory otrzymane w czasie badań procesu dają wyniki zgodne z rzeczywistością również w przypadku podstawienia innych wartości parametrów niezależnych (w ramach badanych zakresów).

**Tabela 1.** Zestawienie wyników doświadczeń i obliczeń przy pomocy równań w procesie flotacji, koagulacji i sedymentacji oraz sorpcji

**Table 1.** Comparison of experimental results and calculation results in the processes of flotation, coagulation and sedimentation as well as sorption

Wskaźnik	Flotacja			Koagulacja i sedymentacja			Sorpcja		
	Wzór	Pomiar	Różnica	Wzór	Pomiar	Różnica	Wzór	Pomiar	Różnica
Z <sub>o</sub>	1635,3	1348	17,6%	143,5	138	3,8%	55,9	54	3,5%
	977,3	878	10,2%	223,7	236	5,2%	126,5	164	29,6%
	1038,7	1060	2,0%	161,2	172	6,3%	123,4	125	1,3%
	990,43	1028	3,7%	298,0	228	23,5%	103,5	94	9,1%
	1789,1	1893	5,5%	227,8	207	9,1%	142,9	114	20,2%
	2543,2	2893	12,1%	273,2	303	9,8%	124,7	124	0,6%
	1187,5	1169	1,6%	114,8	110	4,2%	55,9	61	9,2%
ChZT	4668,7	5190	10,0%	2715,2	2420	10,9%	1166,1	1120	3,9%
	5059,9	4180	17,4%	2516,6	2470	1,9%	1670,0	1720	3,0%
	4629,1	4730	2,1%	2614,0	2520	3,6%	2003,8	2120	5,8%
	4683,1	4730	1,0%	2988,1	3070	2,7%	1894,7	1970	4,0%
	4700,7	4800	2,1%	2840,7	3060	7,2%	2659,0	2560	3,7%
	5710,9	6700	14,8%	3374,1	4110	17,9%	2588,5	3110	20,1%
	3935	3840	2,4%	1663,4	1560	6,2%	1062,9	1340	26,1%
E <sub>e</sub>	123,07	148	16,8%	33,3	34	2,2%	20,5	19	7,4%
	129,86	134	3,1%	15,5	15	3,1%	2,0	2	1,0%
	104,89	106	1,0%	12,2	21	42,1%	18,7	18	3,6%
	91,66	91	0,7%	23,6	27	12,7%	18,6	20	7,8%
	130,62	143	8,7%	16,4	16	2,1%	9,0	7	22,1%
	158,9	156	1,8%	67,9	56	17,5%	29,2	34	16,6%
	108,76	131	17,0%	17,3	19	9,2%	13,1	13	0,8%
S <sub>r</sub>	-	-	-	-	-	-	16482,9	16724	1,5%
	-	-	-	-	-	-	13106,2	12887	1,7%
	-	-	-	-	-	-	19220,1	18223	5,2%
	-	-	-	-	-	-	22818,8	23511	3,0%
	-	-	-	-	-	-	22284,5	21216	4,8%
	-	-	-	-	-	-	9926,1	9191	7,4%
	-	-	-	-	-	-	27043,1	22837	15,6%

Wskaźnik	Wzór	Pomiar	Różnica
W	75,99	73,01	3,9%
	85,23	85,12	0,1%
	77,07	76,12	1,2%
	80,04	74,03	7,5%
	77,02	76,18	1,1%
	75,61	75,39	0,3%
β	80,17	80,29	0,1%
	4,16	5,04	21,2%
	0,98	1,04	6,1%
	2,37	2,66	12,2%
	2,21	2,1	5,0%
	2,56	2,59	1,2%
	4,24	5,14	21,2%
	1,61	1,62	0,6%

**Tabela 2.** Zestawienie wyników doświadczeń i obliczeń przy pomocy równań w procesie sedymentacji odśrodkowej

**Table 2.** Comparison of experimental results and calculation results in the processes centrifugal sedimentation

Wskaźnik	Wzór	Pomiar	Różnica
t <sub>p</sub>	16,66	15,2	8,8%
	13,04	13,5	3,5%
	17,94	14,9	16,9%
	14,52	15,1	4,0%
	22,92	23,2	1,2%
	11,77	11,29	4,1%
	26,48	32,1	21,2%
k <sub>w</sub>	3,03	2,95	2,6%
	2,07	2,14	3,4%
	3,36	3,2	4,8%
	2,46	2,65	7,7%
	4,68	4,58	2,1%
	1,73	1,98	14,5%
	5,63	6,95	23,4%

**Tabela 3.** Zestawienie wyników doświadczeń i obliczeń przy pomocy równań w procesie pirolizy etap I

**Table 3.** Comparison of experimental results and calculation results in the processes pyrolysis stage I



Wskaźnik	Wzór	Pomiar	Różnica
$E_e$	93,63	92	1,7%
	53,04	55	3,7%
	106,42	103	3,2%
	70,45	72	2,2%
	150,81	138	8,5%
	36,98	36	2,7%
$Zn$	178,16	182	2,2%
	1,82	1,87	2,7%
	2,36	2,34	0,8%
	1,71	1,75	2,3%
	2,09	2,03	2,9%
	1,49	1,38	7,4%
	2,68	3,05	13,8%
	1,43	1,52	6,3%

**Tabela 4.** Zestawienie wyników doświadczeń i obliczeń przy pomocy równań w procesie pirolizy etap II

**Table 4.** Comparison of experimental results and calculation results in the processes pyrolysis stage II

Wskaźnik	Wzór	Pomiar	Różnica
$b$	24,67	24,3	1,5%
	18,91	17,6	6,9%
	15,46	15,2	1,7%
	15,54	15,6	0,4%
	13,8	14	1,4%
	17,59	17,5	0,5%
	13,55	12,7	6,3%

**Tabela 5.** Zestawienie wyników doświadczeń i obliczeń przy pomocy równań w procesie pirolizy etap III

**Table 5.** Comparison of experimental results and calculation results in the processes pyrolysis stage III

## 7. Podsumowanie

Przedstawiony opis matematyczno-analityczno-empiryczny układu podczyszczania ścieków uruchomionego i pracującego w zakładzie SUPERFISH w Kukince koło Ustronia Morskiego, sprawdza się w rzeczywistych warunkach pracy układu podczyszczania ścieków. Zatem istnieje możliwość matematycznego opisu procesów zastosowanych w ramach tego układu, a co za tym idzie, ich symulowania i prognozowania otrzymanych rezultatów. Opis matematyczno-empiryczno-analityczny układu może być poszerzany poprzez wprowadzenie nowych parametrów (odczynników chemicznych, flokulantów czy sorbentów), powiększając zakres jego stosowania, a także umożliwiając prognozowanie wyników w innych układach podczyszczania podobnych ścieków w analogicznych zakładach przetwórstwa ryb.

## Literatura

1. **Anielak A.M.:** *Analityczno-empiryczne kryterium filtracji ciśnieniowej i rotacyjnej*. Praca doktorska, promotor prof. dr hab. inż. Tadeusz Piecuch, Politechnika Śląska 1983.
2. **Bartkiewicz B., Królikowski A., Lebedowski M.:** *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN Nr 10, Lublin 2002. ss.187÷243.
3. **Czerwiński J.B., Iwasiewicz A., Paszek Z., Sikorski A.:** *Metody statystyczne dla chemików*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1992.
4. **Dąbkowski J.:** *Statistica for Windows*. StatSoft Polska, Kraków 1997.
5. **Dąbrowski T., Piecuch T.:** *Badania podczyszczania poprodukcyjnego ścieku z zakładu przetwórstwa ryb w procesie flotacji*. Zeszyty Naukowe Politechniki Białostockiej, Inżynieria Środowiska Zeszyt 15, Białystok 2001. ss.235÷244.
6. **Dąbrowski T., Piecuch T.:** *Badania podczyszczania ścieków poprodukcyjnych z przetwórstwa ryb w procesie sorpcji*. II Kongres Inżynierii Środowiska, Materiały tom 1, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN vol. 32, Lublin 2005. ss.679÷687.
7. **Dąbrowski T., Piecuch T.:** *Badania podczyszczania ścieków z zakładu przetwórstwa ryb w procesie flotacji z zastosowaniem wybranych odczynników*. Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej nr 21, Koszalin 2003. ss.385÷404.
8. **Dąbrowski T., Piecuch T.:** *Podczyszczanie ścieków z zakładu przetwórstwa ryb w procesie koagulacji i sedymentacji*. „Problemy gospodarki wodościekowej w regionach rolniczo-przemysłowych” Materiały, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN vol. 30, Białowieża 2005. ss.519÷547.
9. **Haba A., Szopik D.:** *Skuteczność oczyszczania ścieków z przetwórstwa ryb w procesach mikroflotacji i elektroflotacji*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna Nr 4, 1994. ss.109÷110.
10. **Oktaba W.:** *Elementy statystyki matematycznej i metodyka doświadczalnictwa*. PWN, Warszawa 1966.
11. **Pawłowski L.:** *Inżynieria środowiska w wydobywaniu, przekształcaniu i użytkowaniu zasobów ziemi*. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN Nr 10, Lublin 2002. ss.69÷83.
12. **Pawłowski L.:** *Metody separacji w recyrkulacji składników ściekowych*. Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej nr 21, Koszalin 2003. ss.41÷54.
13. **Piecuch T., Anielak A.M.:** *Analityczno-empiryczne kryterium filtracji ciśnieniowej i odśrodkowej zawiesiny poflotacyjnych odpadów cynku i ołowiu*. Archiwum Górnictwa Tom 29, Zeszyt 3, 1984. ss.405÷432.
14. **Piecuch T., Anielak A.M.:** *Vergleich der Entwässerung bei Druck und Zentrifugalfiltration mit Statistischen Modellen*. Chemische Technik, Leipzig 1987.
15. **Piecuch T., Piekarski J.:** *Analysis of centrifugal sedimentation process of post-production suspension from timber processing plant using Floccel type flocculant*. Env. Prot. Eng. Vol. 28, No 2, , 2002. pp.105÷117.

16. **Piecuch T., Piekarski J.:** *Badania procesu odwirowania zawiesiny poprodukcyjnej zakładu przetwórstwa drewna POLSPAN-KRONOSPAN*. Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska nr 15, Koszalin-Ustronie Morskie 1999. ss.323÷344.
17. **Piecuch T., Piekarski J.:** *Metodyka określania zanieczyszczeń w odciekach ze składowisk wiórów i pyłów drzewnych*. Ogólnopolskie Sympozjum nt.: „Metody badań powietrza, wody i gleby wokół składowisk odpadów”, Kraków 1996. ss.97÷126.
18. **Piekarski J.:** *Opracowanie technologii oczyszczania ścieków przemysłowych pochodzących z produkcji płyt wiórowych*. Praca doktorska, promotor prof. dr hab. inż. Tadeusz Piecuch, Politechnika Warszawska 2000.
19. **Stanisz A.:** *Przystępny kurs statystyki*. StatSoft Polska, Kraków 1998.
20. **Zimińska H.:** *Ścieki przemysłu rybnego – charakterystyka, oczyszczanie i wykorzystanie*. Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej nr 390, Chemia XXVII, Gdańsk 1986. ss.127÷152.

## Mathematical Description of Wastewater from Fish Processing Treatment Technology

### Abstract

The paper presents results of mathematical analysis of laboratory research results on wastewater from fish processing treatment technology which includes following unit processes: flotation, coagulation and sedimentation, sorption, centrifugal sedimentation, pyrolysis and utilization of secondary wastes from pyrolysis. Each node of technology presented in figure 1 was researched in laboratory scale. Results of this research were mathematically analyzed using central point method, developed by Prof. Tadeusz Piecuch. After analysis set of mathematical equations describing influence of tested independent parameters on resulting parameters was gained, presented in chapter 5 of this paper. Next some of these results were tested in real conditions, in the wastewater treatment plant built in SUPERFISH fish processing plant on the basis of diagram presented in the figure 1. Results of analysis of treated wastewater in the installation were compared with results of mathematical calculations using equations from chapter 5.

Analysis of differences between test results and mathematical results allows to state that presented mathematical analytical and empirical description of wastewater from fish processing established and working in SUPERFISH plant in Kukinka near Ustronie Morskie, is precise enough after transferring it from laboratory scale into real conditions of wastewater treatment plant work. Therefore it is possible to describe mathematically processes used in this installation, and what follows, it is possible to simulate these processes and predict results of their work. This mathematical analytical and empirical description may be extended by introduction of New parameters (chemical reagents, flocculants or sorbents) broadening its usage range, as well as prediction of results in other treatment installations of similar wastewater in similar fish processing plants.

# Możliwość zastosowania reakcji Fentona w procesach kondycjonowania i stabilizacji osadów pochodzących z ośrodków intensywnej hodowli ryb

*Mirostaw Krzemieniewski, Marcin Dębowski, Joanna Sikora  
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn*

## 1. Wstęp

Kultury wodne postrzegane są często jako produkcja czysta i ekologiczna. Szybkie tempo ich rozwoju sprawiło jednak, że poglądy takie są nieadekwatne do obecnej sytuacji. Intensywne akwakultury, generują duże ilości substancji organicznych i biogennych, które odprowadzane są bezpośrednio do akwenów, przy których są zlokalizowane [1]. W wodach tych zanieczyszczenia ulegają degradacji, naruszając bilans tlenowy oraz negatywnie modyfikują inne czynniki charakterystyczne dla naturalnych ekosystemów wodnych.

Ilość zanieczyszczeń wprowadzanych do wód naturalnych oraz skala zmian, jakim podlegają akweny zależy głównie od wielkości produkcji, ilości i jakości podawanej paszy oraz stosowanych systemów oczyszczania [2, 3]. Ocenia się, że w gospodarstwach łososiowych, wyprodukowanie 1 tony ryb, generuje około 1 kg suchej masy osadów [4]. Inni szacują, że od każdego wyprodukowanego kilograma ryby powstaje około 303÷383 g suchej masy osadów [5]. Masa oraz jakość powstających zawiesin jest ściśle związana z rodzajem karmy wykorzystywanej podczas produkcji ryb. Zastosowanie pasz paletyzowanych generuje około 173 kg do 212 kg suchej masy osadów przypadających na 1 tonę wyprodukowanej biomasy ryb. Natomiast zastosowanie pasz ekstrudowanych pozwala zmniejszyć ilość osadów do około 87 kg suchej masy/1 tonę ryb [6]. Ze względu na skład, charakterystykę oraz ładunek zanieczyszczeń zanieczyszczenia stałe gromadzące się na dnie basenów tuczeniowych są określane jako gnojowica rybia [7].

Z ekologicznego punktu widzenia najbardziej uzasadnionym kierunkiem zagospodarowania osadów jest ich recykling i powtórne wykorzystanie. W większości przypadków ich charakterystyka i skład umożliwiają wprowadzenie tego odpadu do gleby z pozytywnym skutkiem dla tego środowiska. Należy jednak zapewnić warunki określone w normach prawnych dotyczące stopnia uwodnienia, zawartości substancji organicznych, uciążliwości dla środowiska, zawartości metali ciężkich czy organizmów chorobotwórczych. Stan obecny wymaga wdrożenia nowych technologii, pozwalających na kształtowanie i ograniczenie, negatywnych z punktu widzenia ochrony środowiska, wskaźników fizyko – chemicznych i mikrobiologicznych. Dodatkową przesłanką skłaniającą do podjęcia badań nad unieszkodliwianiem osadów z pstragowych gospodarstw rybackich jest konieczność przestrzegania przepisów Wspólnoty Europejskiej w tym zakresie [8]. Również międzynarodowe programy realizowane w ramach Konwencji Helsińskiej, zobowiązały nasz kraj do ograniczenia ilości odpływających zanieczyszczeń z gospodarstw rybackich [9].

Alternatywą, dla obecnie stosowanych metod, mogą stać się nowatorskie techniki, wykorzystywane z powodzeniem w technologii oczyszczania wody, ścieków oraz stabilizacji osadów ściekowych. Zaliczyć tu można wydajne metody chemiczne, oparte głównie na intensywnym utlenianiu zanieczyszczeń. Jedną z metod pogłębionego utleniania jest tzw. reakcja Fentona zachodząca przy wykorzystaniu nadtlenu wodoru i jonów żelaza, jako katalizatora procesu. Mechanizm reakcji prowadzi do katalitycznego rozkładu nadtlenu wodoru w obecności jonów  $Fe^{2+}$  lub  $Fe^{3+}$ , w wyniku którego generowane są reaktywne rodniki hydroksylowe  $OH^{\bullet}$  o bardzo wysokim potencjale utleniającym wynoszącym 2,8 V [10].

Celem eksperymentu było określenie możliwości zastosowania techniki pogłębionego utleniania z wykorzystaniem odczynnika Fentona w procesie stabilizacji i kondycjonowania osadów pochodzących z intensywnej hodowli pstrąga tęczowego.

## 2. Metodyka badań

Do badań wykorzystano osady pochodzące z ośrodka intensywnej hodowli pstrąga tęczowego w Rusi k. Olsztyna. Obiekt ten zasilany jest wodą z rzeki Łyna w ilości około 121000 m<sup>3</sup>/d. Gospodarstwo użytkuje 15 basenów tuczeniowych o łącznej powierzchni 3360 m<sup>2</sup>, zbudowanych z koryt przepływowych oraz wydzielonej części osadowej. Wydzielone osady odprowadzane są do odstojnika, spełniającej funkcje magazynujące. Materiał wykorzystywany w eksperymencie pobierano każdorazowo z osadowej części basenów tuczeniowych. Parametry fizyko-chemiczne testowanego osadu przedstawia tabela 1.

**Tabela 1.** Charakterystyka osadów wykorzystywanych w doświadczeniu  
**Table 1.** Characteristics of the sludge used in the experiment

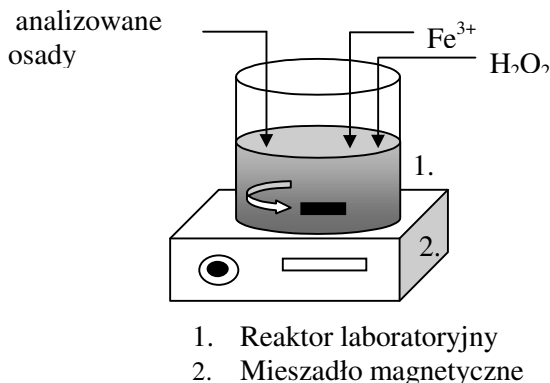
Parametr	Jednostka	Wartość min.	Wartość max.	Średnia
CSK (czas ssania kapilarnego)	[s]	320	530	425
Sucha masa	[g/dm <sup>3</sup> ]	35,73	54,85	43,02
Substancje mineralne	[g/dm <sup>3</sup> ]	15,81	26,96	21,38
Substancje lotne	[g/dm <sup>3</sup> ]	19,92	27,89	23,90
ChZT filtratu (Cr)	[mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	432,9	508,5	470,7
Odczyn	[pH]	5,84	6,06	5,95

Doświadczenie przebiegało w skali laboratoryjnej, w temperaturze otoczenia, mieszczącej się w zakresie od 20°C do 25°C. Przeprowadzono je w czterech seriach badawczych różniących się od siebie dawkami wykorzystywanych reagentów chemicznych (tabela 2). Testowane w trakcie eksperymentu ilości jonów Fe<sup>3+</sup> oraz H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zostały określone na podstawie danych literaturowych oraz doświadczeń własnych autorów [12, 13]. Źródłem jonów żelaza (III) był 40% roztwór Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, nadtlenek wodoru wprowadzono do układu technologicznego w postaci 30% roztworu perhydrołu.

**Tabela 2.** Dawki reagentów chemicznych wykorzystywanych w badaniach  
**Table 2.** Doses of the reacting substances applied in the experiment

SERIA	REAGENT CHEMICZNY	
	Fe <sup>3+</sup> [g/dm <sup>3</sup> ]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [g/dm <sup>3</sup> ]
I	0,50	2,00
II	0,75	3,00
III	1,00	4,00
IV	2,00	8,00

Badania przeprowadzono przy wykorzystaniu modelowych reaktorów laboratoryjnych o objętości czynnej 1,0 dm<sup>3</sup> wyposażonych w mieszadła magnetyczne (rysunek 1). Testowane osady ściekowe wprowadzano do reaktora w ilości 0,5 dm<sup>3</sup>, na początku cyklu doświadczalnego, a następnie dozowano reagenty chemiczne. Jako pierwsze do masy osadowej wprowadzano założone dawki żelaza, a następnie po 10 minutach nadtlenek wodoru w stałym stosunku wagowym żelaza do nadtlenku wodoru wynoszącym 1:4. Przez pierwsze 30 minut trwania eksperymentu osady ściekowe mieszano z wydajnością 200 obrotów/min. przy wykorzystaniu mieszadeł magnetycznych, w celu równomiernego rozprowadzenia wykorzystanych reagentów chemicznych, a następnie pozostawiano nieruchomo do przereagowania na okres 24 h. Tak dobrany czas reakcji mierzał do zapewnienia całkowitego wykorzystania odczynnika Fentona.



**Rys. 1.** Schemat stanowiska badawczego wykorzystywanego w eksperymencie  
**Fig 1.** Diagram of the experimental stand used in the experiment

W celu określenia wpływu reakcji pogłębionego utleniania na procesy stabilizacji i kondycjonowania osadów pochodzących z intensywnej hodowli pstrąga tęczowego w trakcie eksperymentu kontrolowano stężenie substancji organicznych w odcieku określonych wskaźnikiem ChZT (metoda dwuchromianowa), koncentrację suchej masy, zawartość frakcji organicznej i mineralnej osadu, czas ssania kapilarnego oraz odczyn. Jakość osadów poddanych chemicznej obróbce odnoszono do parametrów osadów surowych, do których nie wprowadzano żadnych środków stabilizujących i kondycjonujących.

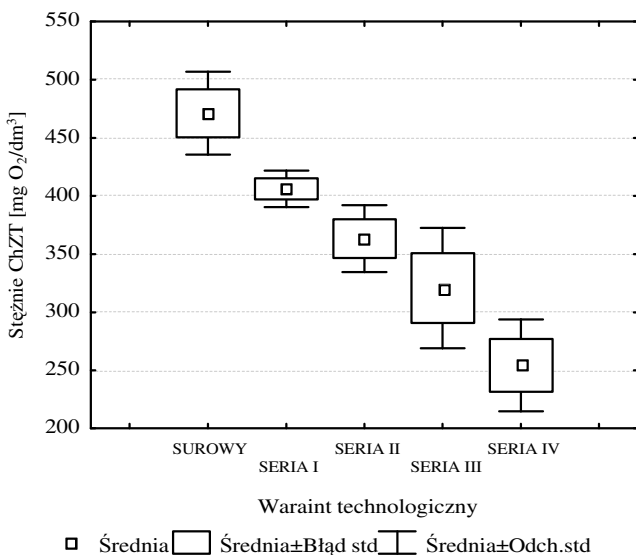
Analizę statystyczną uzyskanych wyników przeprowadzono z zastosowaniem jednoczynnikowej analizy wariancji, przy założonym poziomie istotności ( $p < 0,05$ ). Normalność rozkładu została potwierdzona testem Szapiro-Wilka, natomiast hipotezę o jednorodności wariancji w grupach weryfikowano na podstawie testu Leveney'a. Badania różnic między średnimi z poszczególnych grup przeprowadzono stosując test RIR (rozsądnych istotnych różnic).

### 3. Omówienie wyników

W trakcie eksperymentu kontrolowano przebieg zmian stężenia związków organicznych wyrażonych jako ChZT w odcieku po filtracji próżniowej osadu. Wartość tego wskaźnika zanieczyszczeń w filtracie pozyskiwanym z osadu surowego przed wprowadzeniem reagentów chemicznych, wynosiła średnio  $470,7 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$  (rysunek 2).

Istotnie statystycznie ( $p < 0,05$ ) zmiany wartości ChZT w odcieku zależały bezpośrednio od wykorzystywanych w eksperymencie ilości reagentów che-

micznych. Stwierdzono, iż skuteczność usunięcia substancji węglowych rośnie wraz z kolejnymi, testowanymi w doświadczeniu dawkami układu  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ . Zastosowanie  $0,50 \text{ g Fe}^{3+}/\text{dm}^3$  oraz  $2,00 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$  pozwoliło na uzyskanie 13,6% sprawności zmniejszenia ChZT. W tej serii eksperymentu na koniec cyklu zanotowano  $406,0 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$  (rysunek 2). Po wprowadzeniu do masy stabilizowanych osadów kolejnej dawki odczynnika Fentona uzyskana wartość ChZT wyniosła  $363,2 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ , co stanowiło 22,9% skuteczności. Najwyższy efekt technologiczny zanotowano w serii czwartej, w której do reaktorów dozowano  $2,00 \text{ g Fe}^{3+}/\text{dm}^3$  oraz  $8,00 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ . W tej części eksperymentu ChZT po 24 h zatrzymania w układzie wynosiło  $254,4 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ , a sprawność 45,95% (rysunek 2).



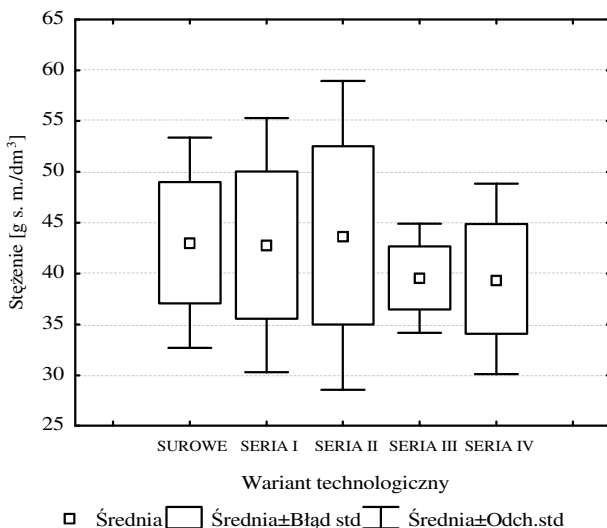
**Rys. 2.** Zmiany stężenia ChZT w filtracie po 24 h zatrzymania osadów w układzie technologicznym

**Fig. 2.** Changes of COD concentration in the effluent after 24 h sludge retention in the technological system

Przez cały okres trwania doświadczenia analizowano stężenie suchej masy zawartej w osadzie ściekowym przefermentowanym oraz jej poszczególnych frakcji, pozostałości mineralnej oraz substancji lotnych. Miało to na celu stwierdzenie, w jakim stopniu zastosowana technologia pogłębionego utleniania modyfikowała będzie wartości tych parametrów oraz czy bezpośrednio wpłynie na zmianę stosunku formy mineralnej do substancji lotnych w suchej masie osadu.

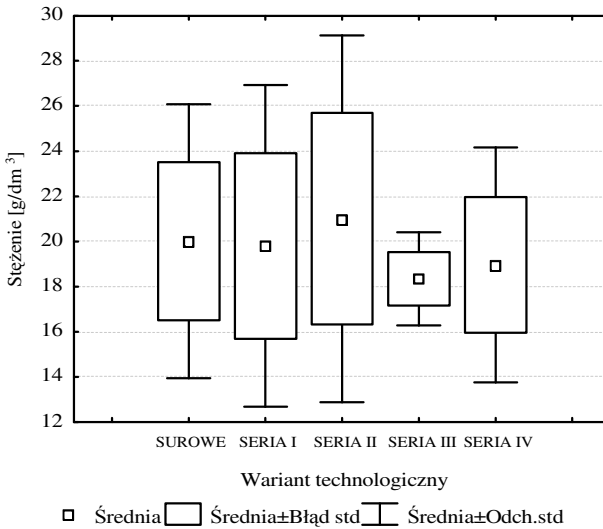


Stężenie suchej masy w testowanym osadzie ściekowym pochodzącym z produkcji rybackiej wynosiło średnio  $43,020 \text{ g s.m.o./dm}^3$ , substancji mineralnych  $20,010 \text{ g/dm}^3$  oraz substancji lotnych  $23,010 \text{ g/dm}^3$  (rysunki 3÷5). We wszystkich przypadkach substancje lotne stanowiły ponad 50% suchej masy wykorzystywanego w badaniach osadu. Należy stwierdzić, iż analiza statystyczna uzyskanych wyników nie pozwala stwierdzić, że stosowana technika pogłębionego utleniania modyfikuje skład suchej masy osadu przefermentowanego. W żadnym z testowanych wariantów technologicznych nie stwierdzono istotnych ( $p < 0,05$ ) zmian poszczególnych frakcji suchej masy osadu. W serii pierwszej, gdy do układu technologicznego wprowadzono  $0,50 \text{ g Fe}^{3+}/\text{dm}^3$  oraz  $2,00 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$  zanotowane stężenie suchej masy wynosiło  $42,790 \text{ g s. m. o./dm}^3$ , substancji mineralnych  $19,800 \text{ g/dm}^3$ , a substancji lotnych  $22,980 \text{ g/dm}^3$  (rysunki 3÷5). Analogiczne wartości tych parametrów uzyskano w serii czwartej, w której do masy osadowej dozowano najwyższe, testowane w eksperymencie dawki reagentów chemicznych. Sucha masa charakteryzowała się koncentracją  $39,470 \text{ g s. m. o./dm}^3$ , substancje mineralne  $18,970 \text{ g/dm}^3$ , substancje lotne  $20,500 \text{ g/dm}^3$ . Analiza statystyczna uzyskanych wyników pozwala stwierdzić, iż w żadnym z testowanych wariantów technologicznych nie uzyskano istotnych zmian w składzie suchej masy osadów pochodzących z gospodarstwa rybackiego (rysunki 3÷5).



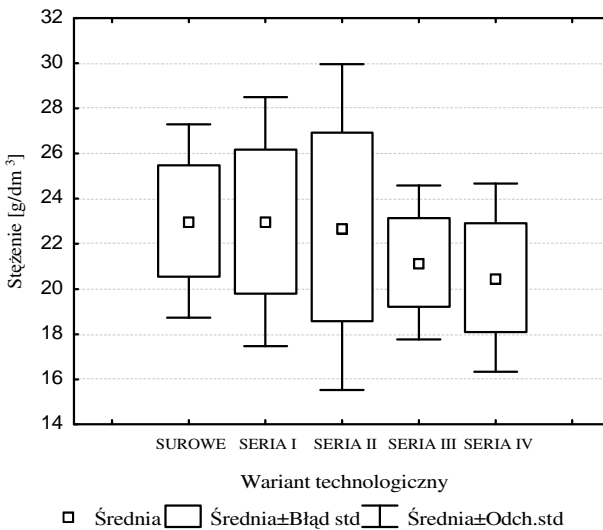
**Rys. 3.** Zmiany stężenia suchej masy po 24 h zatrzymania osadów w układzie technologicznym

**Fig. 3.** Changes of dry mass concentration after 24 h sludge retention in the technological system



**Rys. 4.** Zmiany stężenia substancji mineralnych po 24 h zatrzymania osadów w układzie technologicznym

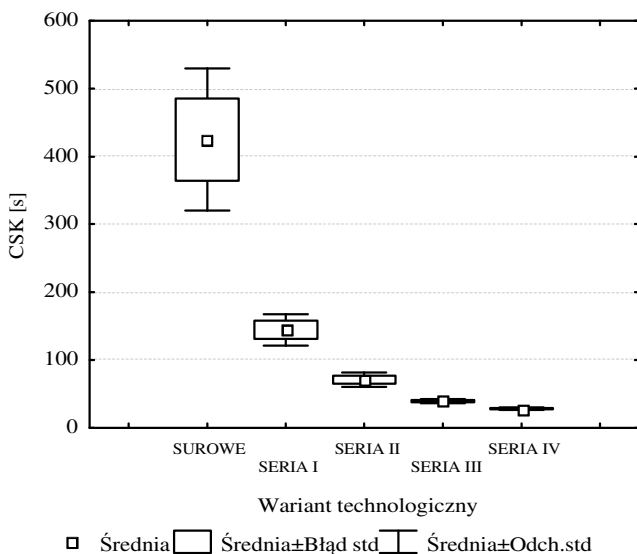
**Fig. 4.** Changes of mineral substances concentration after 24 h sludge retention in the technological system



**Rys. 5.** Zmiany stężenia substancji lotnych po 24 h zatrzymania osadów w układzie technologicznym

**Fig. 5.** Changes of volatile substances concentration after 24 h sludge retention in the technological system

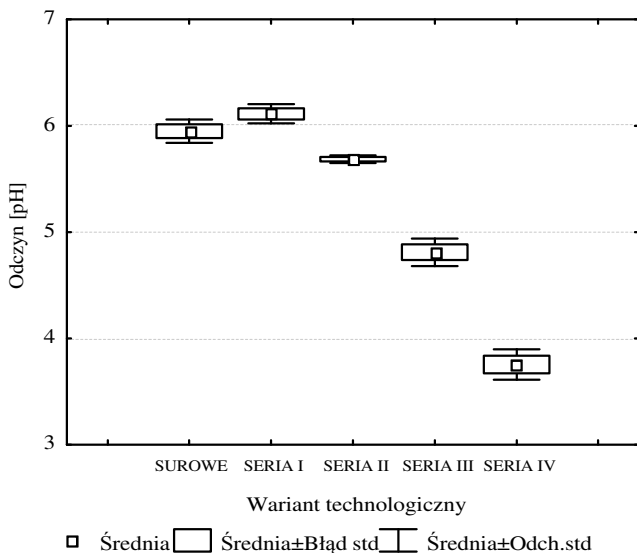
Podatność analizowanych osadów na procesy odwadniania określano na podstawie czasu ssania kapilarnego (CSK). Średnia wartość CSK osadu, do którego nie wprowadzano żadnych środków kondycjonujących wynosiła 425 s. (rysunek 6). Stwierdzono, iż istotnie statystycznie ( $p < 0,05$ ) ograniczanie tego parametru technologicznego związane było z dawkami układu utleniającego  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ . Wprowadzenie do masy osadowej  $0,25 \text{ g Fe}^{3+}/\text{dm}^3$  oraz  $2,0 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$  pozwoliło na ograniczenia CSK o 66,1% i uzyskanie na koniec cyklu technologicznego wartość wynoszącą 144 s. (rysunek 6). Zastosowanie kolejnej, testowanej w eksperymencie dawki reagentów chemicznych, pozwoliło na uzyskanie znacznie wydajniejszych efektów procesu kondycjonowania. W tej serii doświadczenia po 24 h zatrzymania osadu w układzie zanotowano 83,3% sprawność ograniczenia CSK. Uzyskana wartość tego parametru wynosiła 71 s. Kolejne wykorzystywane w badaniach dawki odczynnika Fentona powodowały już mniej wyraźne, choć istotnie statystycznie ( $p < 0,05$ ) zmiany czasu ssania kapilarnego. Wykorzystanie w procesie kondycjonowania  $2,00 \text{ g Fe}^{3+}/\text{dm}^3$  oraz  $8,00 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$  doprowadziło do uzyskania 93,7% ograniczenia CSK na koniec cyklu badawczego.



**Rys. 6.** Zmiany czasu ssania kapilarnego (CSK) po 24 h zatrzymania osadów w układzie technologicznym

**Fig. 6.** Changes of capillary suction time (CST) after 24 h sludge retention in the technological system

Podczas trwania eksperymentu kontrolowano również przebieg zmian odczynu osadów ściekowych pochodzących z hodowli pstrąga tęczowego. Jedynie przy zastosowaniu najniższej dawki odczynnika Fentona nie stwierdzono statystycznie istotnych zmian tego parametru (rysunek 7). W pozostałych seriach doświadczenia wartość odczynu spadała wraz z wprowadzaniem do układu kolejnych dawek reagentów chemicznych. Uzyskane wartości odczynu mieściły się w zakresie od pH 5,69 do pH 3,75 na koniec cyklu technologicznego (rysunek 7).



**Rys. 7.** Zmiany odczynu po 24 h zatrzymania osadów w układzie technologicznym  
**Fig. 7.** Changes of reaction after 24 h sludge retention in the technological system

#### 4. Dyskusja

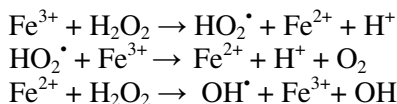
Celem eksperymentu było określenie możliwości zastosowania techniki pogłębionego utleniania z wykorzystaniem odczynnika Fenrona w procesie stabilizacji i kondycjonowania osadów pochodzących z intensywnej hodowli pstrąga tęczowego. W literaturze fachowej opisującej wpływ intensywnej produkcji ryb na zanieczyszczenie wód, mało jest informacji na temat charakterystyki zawieszin zbierających się w osadowej części basenów tuczeniowych. Podkreśla się natomiast, iż ichtiofauna generuje więcej zanieczyszczeń niż inne zwierzęta hodowlane [14].

Wydaje się, iż najwłaściwszą formą wyrażania ilości powstających osadów jest ich stosunek do ilości wprowadzanej paszy. Wprowadzana z pożywieniem materia organiczna jest przyswajana przez ryby jedynie w 21÷23%. Pozostała ilość węgla ogólnego odprowadzana jest do środowiska w formie rozpuszczonej lub w postaci zawiesiny. Mimo, rozbieżności w ocenie proporcji pomiędzy ilością węgla organicznego gromadzącego się w osadzie a ilością pozostającą w formie rozpuszczonej są znaczne, to jednoznacznie można stwierdzić, iż podstawowym elementem wpływającym na ilość powstających osadów jest technika żywienia i rodzaj stosowanej paszy. Ocenia się, iż w basenach tuczeniowych do osadów może trafić od 25% do 66% węgla organicznego [2]. Natomiast w osadach pod sadzami zawartość węgla organicznego pochodzącego od ryb hodowlanych szacowana jest na 75% [15].

Ze względu intensywny rozwój akwakultury istnieje uzasadniona potrzeba poszukiwania metod przeróbki i ostatecznego unieszkodliwienia generowanych w hodowli osadów. Wydaje się, iż stosowana technika powinna zapewnić degradację zanieczyszczeń organicznych, poprawienie parametrów higienicznych osadów, poprawienie podatności na odwadnianie, usunięcie odorów, redukcję substancji biogenych w odcieku, wyeliminowanie lub ograniczenie toksyczności.

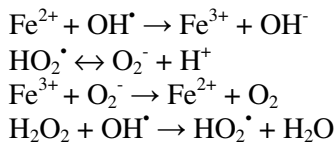
Uzasadnione wydaje się, zatem podjęcie prób z wykorzystaniem odczynnika Fentona, jako techniki stabilizacji i kondycjonowania osadów pochodzących z produkcji rybackiej. Dane literaturowe potwierdzają przydatność stosowania procesów pogłębionego utleniania, w tym również reakcji Fentona, oraz reaktywnych form rodnikowych do intensywnej redukcji związków organicznych, rozkładu substancji toksycznych, usuwania zapachu, barwy oraz higienizacji [16]. Najczęściej zjawiska przebiegające podczas reakcji generujących reaktywne formy tlenowe wykorzystywane są jako samodzielne systemy powodujące wydajne oczyszczanie wody i ścieków, lub jako część zintegrowanych technologii prowadzących do uzyskania wydajnego efektu końcowego [11, 17]. Stwierdzono, iż zastosowanie metod utleniania chemicznego może być też zasadne w przypadku wspomagania procesów przeróbki osadów ściekowych [12, 18, 19].

W prezentowanym eksperymencie w celu generowania wolnych rodników hydroksylowych do masy osadowej jony żelaza  $Fe^{3+}$  oraz  $H_2O_2$ . W tym przypadku mamy do czynienia z reakcjami chemicznymi przebiegającymi dwustopniowo lub trzystopniowo [20, 21]. Jako pierwsza zachodzi powolna reakcja pomiędzy jonami  $Fe^{3+}$  i  $H_2O_2$ , a dopiero następnie typowa reakcja Fentona pomiędzy wytworzonymi jonami żelazowymi i  $H_2O_2$ .



Na ogół tempo reakcji z udziałem jonów  $\text{Fe}^{3+}$  jest znacznie niższe, w stosunku do klasycznej reakcji Fentona ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), chociaż brak w tej kwestii pełnej zgodności wśród badaczy [12, 22]. Z pewnością jednak w przypadku stosowania jonów  $\text{Fe}^{3+}$  szybkość reakcji limitowana jest prędkością powstawania jonów  $\text{Fe}^{2+}$ . Zastosowanie układu  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  podyktowane zostało faktem, iż żelazo (III) charakteryzuje się lepszymi właściwościami koagulacyjnymi. Ma to bezpośrednie przełożenie na technologiczną efektywność kondycjonowania osadów, a co za tym idzie wydajne poprawienie podatności na odwadnianie.

Oczywiście na efektywność przebiegu reakcji Fentona ma również wpływ wiele innych czynników związanych głównie ze środowiskiem reakcji. Stwierdzono, iż do efektywnego przebiegu reakcji Fentona wymagany jest kwaśny odczyn środowiska [19]. Najczęściej przyjmuje się, iż optymalny zakres odczynu mieści się w przedziale od pH 3,0 do pH 6,0. Przypuszcza się, że przy wyższych odczynach może zachodzić szybki rozkład nadtlenku wodoru prawdopodobnie na kłaczkach powstałego wodorotlenku żelazawego, w wyniku czego nie może wytworzyć się odpowiednia ilość rodników hydroksylowych. Natomiast poniżej pH 3,0 w środowisku reakcji pozostaje nadmiar uwodnionych jonów żelazowych, które nie tylko powodują szybki rozkład  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ale również przyspieszają reakcje prowadzące do ograniczania ilości rodników hydroksylowych biorących udział w utlenianiu substratów [18]:



W prezentowanych badaniach dotyczących przeróbki osadów rybackich metodą pogłębionego utleniania z zastosowaniem odczynnika Fentona zrezygnowano z korekty odczynu środowiska reakcji przed wprowadzeniem reagentów chemicznych. Decyzja związana z przeprowadzeniem reakcji pogłębionego utleniania przy pH charakterystycznym dla testowanych osadów podyktowana została głównie względami wdrożeniowo-technologicznymi oraz ekonomicznymi. Na podstawie dostępnej literatury można było przypuszczać, iż przeprowadzenie reakcji pogłębionego utleniania w środowisku o odczynie reakcji nie mieszczącym się w zakresie optymalnym może ograniczyć uzyskanie wydajnych efektów technologicznych. Natomiast zmniejszanie wartości odczynu przerabianych osa-

dów ściekowych poprzez dozowanie kwasów, a następnie ich neutralizacja do pH obojętnego pociągnęłaby za sobą znaczne podwyższenie kosztów eksploatacyjnych i doprowadziła do skomplikowania procesu technologicznego.

Innym czynnikiem decydującym o zaniechaniu zakwaszania masy testowanych osadów był fakt, iż odczyn osadów w stronę wartości optymalnych dla przebiegu reakcji rodnikowania korygowany był poprzez wprowadzenie do masy osadowej katalizatorów procesu w formie soli żelaza, szczególnie  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2$ . Stopień obniżenia odczynu masy osadowej rósł proporcjonalnie do dozowanych porcji soli żelaza. Spadek wartości odczynu zachodził głównie w wyniku tworzonych w pierwszej i drugiej fazie rozkładu  $\text{H}_2\text{O}_2$  jonów  $\text{H}^+$ . Tworzone w dalszej części jony  $\text{OH}^-$  prowadziły do powstania wodorotlenku żelaza (III), który brał udział w procesie koagulacji i był strącany do osadu w formie nierozpuszczalnej, nie wpływał więc bezpośrednio na wzrost wartości tego parametru w osadzie i cieczy nadosadowej.

Optymalny zakres odczynu może jednak w niektórych przypadkach przyjmować szerokie wartości brzegowe np.: pH 2,0÷4,0, a nawet pH 5,0÷7,0 [23, 24]. W niektórych przypadkach efektywność reakcji Fentona jest taka sama w dość dużym przedziale pH. Zależność taką zaobserwowano w technice wykorzystującej układ pogłębianego utleniania do odbarwiania kilku rodzajów syntetycznych barwników. Niezmienną szybkość reakcji oraz wydajne efekty końcowe stwierdzono w szerokim zakresie odczynu środowiska reakcji mieszczącym się w granicach od pH 3,0 do pH 9,0 [25].

Czynnikiem znacznie istotniejszym z punktu widzenia sprawnego i wydajnego przebiegu reakcji Fentona są dawki stosowanych reagentów chemicznych. Powszechnie twierdzi się, iż wzrost dawki nadtlenu wodoru powoduje zwiększenie efektów procesu utleniania zanieczyszczeń [26, 27]. Wymagane dawki tego utleniacza mieszczą się w szerokich granicach i są bezpośrednio zależne od rodzaju zanieczyszczeń oraz zakładanego stopnia ich redukcji. Przykładowo dla rozkładu toluenu, p-toluenu, aniliny i p-nitrofenolu należało zużyć od 1,9 do 2,3 mola  $\text{H}_2\text{O}_2$  na 1 mol rozłożonych związków aromatycznych. Natomiast dla utlenienia fenoli optymalny stosunek  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ /fonolu wynosił 3 : 1 : 1 [28].

W eksperymencie wykorzystującym reakcję pogłębianego utleniania stosowane dawki nadtlenu wodoru zawierały się w granicach 1,0÷8,0 g  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$  analizowanych osadów ściekowych. Testowane dawki utleniacza zostały ustalone na podstawie danych literaturowych dotyczących oczyszczania ścieków oraz podyktowane względami ekonomicznymi. Stwierdzono, iż zastosowanie wyższych porcji nadtlenu wodoru prowadziłoby do nieuzasadnionych, wysokich kosztów eksploatacyjnych, niewspółmiernych w stosunku do uzyskiwanych końcowych efektów technologicznych oraz w odniesieniu do innych systemów przeróbki osadów ściekowych.

Mimo wydajnego zmniejszenia wartości ChZT w filtracji testowanych osadów ściekowych, w żadnym z wariantów technologicznych nie stwierdzono widocznej degradacji substancji lotnych zawartych w suchej masie osadu. Można przypuszczać, iż zjawisko to było spowodowane faktem, iż wolne rodniki generowane podczas reakcji Fentona jako formy bardzo reaktywne w pierwszej kolejności powodowały utlenienie organicznych substancji rozpuszczonych w cieczy nadosadowej. Substrat ten występował w środowisku w wysokim stężeniu i prawdopodobnie stanowił podstawę utlenianych związków organicznych podczas reakcji pogłębionego utleniania. Poza tym istotne ograniczenie substancji lotnych w suchej masie analizowanych osadów musiałyby się wiązać ze zniszczeniem struktur komórkowych osadów biologicznych.

Zaobserwowane zależności potwierdzają również inne badania dotyczące wpływu reakcji pogłębionego utleniania na stosunek poszczególnych frakcji suchej masy osadu ściekowego. Badania dotyczące stabilizacji osadów ściekowych odczynnikiem Fentona, gdzie katalizatorem procesu był  $\text{FeCl}_3$  pozwoliły na uzyskanie po 24 h zatrzymania w układzie technologicznym, wartości substancji lotnych mieszczące się w granicach od  $12,988 \text{ g/dm}^3$  do  $12,142 \text{ g/dm}^3$  w zależności od stosowanej dawki reagentów, w stosunku do stężenia początkowego  $15,228 \text{ g/dm}^3$ . Nawet wprowadzenie dodatkowego katalizatora procesu rodnikowania nie przyniosło wydajnych, końcowych efektów technologicznych [12].

Odmienne obserwacje, dotyczące przemian substancji organicznych w suchej masie osadu stwierdzono w przypadku, gdy reakcje pogłębionego utleniania kojarzono z typową stabilizacją tlenową wykorzystującą sprężone powietrze [Barbusiński 2004]. W tej kombinowanej technologii przeróbki osadów ściekowych czas zatrzymania osadów ściekowych w reaktorach był jednak stosunkowo długi i wynosił 20 dni. Reagenty chemiczne dozowano do układu przez pierwsze osiem dni trwania doświadczenia, w ilości  $2,5 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$  oraz  $0,6 \text{ g Fe}^{2+}/\text{dm}^3$ , co w sumie dało  $20 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$  oraz  $5,0 \text{ g Fe}^{2+}/\text{dm}^3$ . Na koniec cyklu badawczego w reaktorze, do którego wprowadzono sprężone powietrze oraz  $\text{H}_2\text{O}_2$  uzyskano 58,2% redukcję substancji lotnych, natomiast w reaktorze  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  stwierdzono 80,6% stopień usunięcia tej frakcji suchej masy badanego osadu ściekowego [18].

Prawdopodobnie zastosowanie dłuższego czasu zatrzymania w reaktorach oraz wprowadzenie do masy osadowej znacznie wyższych dawek reagentów chemicznych pozwoliłoby również na uzyskanie znacznie lepszych rezultatów w doświadczeniu dotyczącym czterech typów osadów o odmiennej charakterystyce. Autorzy uznali jednak, iż znaczne podwyższanie kosztów eksploatacyjnych, bezpośrednio łączące się z wykorzystywaniem znacznych ilości reagentów chemicznych zdyskwalifikuje proponowaną technologię jako metodę kosztowną i nie uzasadnioną ekonomicznie. Prowadzone wówczas doświadczenia



przyniosłyby jedynie efekt poznawczy, nie dawałyby jednak szans na zastosowanie proponowanej technologii w praktyce.

W trakcie doświadczenia kontrolowano czas ssania kapilarnego. Wykorzystanie w procesach kondycjonowania odczynnika Fentona powodowało wydajne poprawienie tego parametrów technologicznego osadu. Dane literaturowe donoszą o możliwości stosowania odczynnika Fentona w procesach kondycjonowania osadów ściekowych. W doświadczeniu wykorzystano dwa układy pogłębionego utleniania  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  oraz  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ . Reagenty chemiczne dozowano do układu w ilościach 6,0 g  $\text{Fe}/\text{dm}^3$  oraz 3,0 g  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ . Eksperymenty przebiegały w zakresie odczynu od pH 2,5 do pH 7,0. Stwierdzono, iż opór właściwy filtracji wyraźnie ograniczany był w całym zakresie pH w przypadku wykorzystania klasycznej reakcji Fentona. Gdy do masy osadowej dozowano układ  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  procent redukcji tego parametru wyraźnie spadł, gdy odczyn środowiska reakcji wzrósł do pH 5,5. Zanotowano, iż podczas całego doświadczenia klasyczna reakcja Fentona była skuteczniejszym systemem kondycjonującym. Przejawiało się to zarówno w przypadku procentowej redukcji oporu właściwego filtracji, jak i końcowego uwodnienia placka osadu [19].

W stosunku do ilości metod i technologii opisujących wykorzystanie nadtlenu wodoru oraz reakcji Fentona do oczyszczania ścieków o różnej charakterystyce niewiele miejsca w literaturze światowej poświęcono zastosowaniu tej techniki w procesach stabilizacji i kondycjonowania osadów pochodzących z produkcji rybackiej. Być może fakt ten spowodowany jest względami ekonomicznymi oraz istniejącymi już obecnie wydajnymi technikami przeróbki tego typu osadów. Z pewnością na ograniczenie możliwości skutecznego wykorzystania reakcji pogłębionego utleniania mają wpływ parametry fizyko-chemiczne oraz charakterystyka osadów. Ich właściwości w dużym stopniu ograniczają zastosowanie wielu katalizatorów wspomagających wydajne efekty reakcji rodnikowania, jak na przykład promieniowanie UV.

Wydaje się, iż potencjalne możliwości wykorzystania odczynnika Fentona predestynują ten sposób przeróbki jako jedną ze skutecznych, alternatywnych metod unieszkodliwiania i dezaktywacji tego odpadu [12, 19]. Twierdzenie to związane jest z faktem, iż w celu zainicjowania reakcji rodnikowania do układu należy wprowadzić sole żelaza oraz nadtlenek wodoru. Ta kombinacja odczynników chemicznych zapewnia nie tylko stabilizację przerabianych osadów ściekowych, lecz również, dzięki procesom koagulacji, poprawić ich podatność na procesy odwadniania, co w jest niezmiernie istotnym elementem w skutecznej dezaktywacji tego ubocznego produktu gospodarstw rybackich.

## 5. Wnioski

Zastosowanie procesu pogłębionego utleniania z wykorzystaniem reakcji Fentona pozwoliło na wydajne usunięcie substancji węglowych z odcieku oraz poprawienie podatności osadów ściekowych na odwadnianie. Sprawność obniżenia wartości ChZT w filtracji rosła wraz z kolejnymi testowanymi w eksperymencie dawkami reagentów chemicznych, a w wariancie najskuteczniejszym wynosiła ona 45,95%.

Podobne zależności stwierdzono w przypadku CSK, którego wartość uzależniona była bezpośrednio od wielkości dawek odczynnika Fentona. Czas ssania kapilarnego kondycjonowanego osadu był w zakresie od 144 s. do 27 s., natomiast dla osadów niekondycjonowanych wynosił 425 s.

Nie stwierdzono natomiast wpływu techniki pogłębionego utleniania na zmiany koncentracji, substancji lotnych i pozostałości mineralnej w suchej masie osadu. Wartości tych parametrów pozostawały na niezmiennym poziomie, niezależnie od stosowanego wariantu eksperymentalnego.

## Literatura

1. **Rynkiewicz M.:** *Proces kondycjonowania i odwadniania osadów powstających w ośrodkach intensywnej hodowli ryb*. Rozprawa doktorska, Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, 2001.
2. **Ackefors H., Enell M.:** *The release of nutrients and organic matter from aquaculture systems in Nordic countries*. J. Appl. Ichthyol., 10, 225÷241, 1994.
3. **Cripps S. J., Bergheim A.:** *Solids management and removal for intensive land-based aquaculture production systems*. Aquaculture Engineering, 22, 33÷56, 2000.
4. **Kristiansen R., Cripps S. J.:** *Treatment of fish farm wastewater using sand filtration*. J. Environ. Qual., 25, 545÷551, 1996.
5. **Nijhof M.:** *Theoretical effects of feed composition, feed conversion and feed spillage on waste discharge in fish culture*. J. Appl. Ichthyol., 10, 274÷283, 1994.
6. **Seymour E. A., Bergheim A.:** *Towards a reduction of pollution from intensive aquaculture with reference to the farming of salmonids in Norway.*, Aquacultural Engineering, 10, 73÷88, 1991.
7. **Koc J., Mazur T., Tucholski S.:** *Wstępne badania nad zawartością składników nawozowych w gnojowicy z sadzowego chowu pstrąga tęczowego oraz jej wpływem na plon roślin.*, Zesz. Nauk. ART Olsztyn, 20, 137÷145, 1977.
8. Directive 1986/31/EEC – Council Directive 86/278/EEC on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture. Official Journal of the European Communities 1986, L181, p. 6, (4. 7. 1986).
9. Helsinki Commission, Baltic Marine Environment Protection Commission TC 9/98, 12/2, Annex 7.
10. **Casero I., Sicilia D., Rubio S., Perez - Bendito D.:** *Chemical degradation of aromatic amines by Fenton's reagent.*, Wat. Res., 31, 8, 1985÷1995, 1997.

11. **Barbusiński K., Filipek K.:** *Aerobic sludge digestion in the presence of chemical oxidizing agents Part II. Fenton's reagent.*, Pol. J. Environ. Stud., 9, 3, 145÷149, 2000.
12. **Krzemieniewski M., Dębowski M., Janczukowicz W., Pesta J.:** *Effect of sludge conditioning by chemical methods with magnetic field application.*, Pol. J. Environ. Stud., 12 (5), 595÷605, 2003.
13. **Dębowski M., Krzemieniewski M., Płodzień T.:** *Możliwości zastosowania reakcji Fentona w procesach przeróbki osadów ściekowych pochodzących z oczyszczalni ścieków przemysłu mleczarskiego.* Mat. XXIII Krajowej Konferencji Naukowo-Technicznej pt.: Problemy Gospodarki Energią i Środowiskiem w Mleczarstwie. Rytyro 1÷3.09, 76÷84, 2004.
14. **Chen S., Coffin D. E., Malone R. F.:** *Sludge production and management for recirculating aquacultural systems.*, J. World Aquacultural Soc., 28 (4), 303÷314, 1997.
15. **Li – Xun Y., Ritz D. A., Fenton G. E., Lewis M. E.:** *Tracing the influence on sediments of organic waste from a salmonid farm using stable isotope analysis.*, J. Exp. Mar. Biol. Ecol., 145, 161÷174, 1991.
16. **Huang Y. – H., Chen C. – C., Huang G. – H., Chou S. – S.:** *Comparison of a novel electro – Fenton method with Fenton's reagent in creating a highly contaminated waste – water.* Wat. Sci. Tech., 43, 2, 17÷24, 2001.
17. **Beltran – Heredia J., Torregrosa J., Garcia J., Dominquez J. R., Tierno J. C.:** *Degradation of olive mill wastewater by the combination of Fenton's reagent and ozonation processes with an aerobic biological treatment.* Wat. Sci. Tech., 44, 5, 103÷108, 2001.
18. **Barbusiński K.:** *Intensyfikacja procesu oczyszczania ścieków i stabilizacji osadów nadmiernych z wykorzystaniem odczynnika Fentona.* Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej 1603. Gliwice 2004.
19. **Lu M. – C., Lin C. – J., Liao C. – H., Ting W. – P., Huang R. – Y.:** *Influence of pH on the dewatering of activated sludge by Fenton's reagent.* Wat. Sci. Technol., 44 (10), 327÷332, 2001.
20. **Herrera F., Kiwi J., Lopez A., Nadtochenko V.:** *Photochemical decoloration of remazol brilliant blue and uniblue A in the presence of  $Fe^{3+}$  and  $H_2O_2$ .* Environ. Sci. Technol., 33, 18, 3145÷3151, 1999.
21. **Aplin R., Feitz A. J., Waite T. D.,** *Effect of Fe (III) – ligand a properties on effectiveness of modified photo – Fenton processes.* Wat. Sci. Tech., 44, 5, 23÷30, 2001.
22. **Murphy A. P., Boegli E. J., Price M. K., Moody C. D.:** *A Fenton-like reaction to neutralize formaldehyde waste solutions.* Environ. Sci. Technol., 23, 166÷169, 1989.
23. **Preis S., Kamenev S., Kallas J.:** *Oxidative purification of wastewaters containing phenolic compounds from oil shale treatment.* Environ. Technol. 15, 2, 135÷144, 1994.
24. **Miller Ch. M., Valentine R. L., Roehl M. E., Alvarez P. J. J.:** *Chemical and microbiological assessment of pendimethalin-contaminated soil after treatment with Fenton reagent.* Wat. Res., 30, 11, 2579÷2586, 1996.
25. **Nerud F., Baldrian P., Gabriel J., Ogbeifun D.:** *Decolorization of synthetic dyes by the Fenton reagent and the Cu/pyridine/ $H_2O_2$  system.* Chemosphere, 44, 5, 957÷961, 2001.

26. **Kwon B. G., Lee D. S., Kang N., Yoon J.:** *Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent.* Wat. Res., 33, 9, 2110÷2118, 1999.
27. **Kang Y. W., Hwang K. – Y.:** *Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process.* Wat. Res., 34 (10), 2786÷2790, 2000.
28. **Arana J., Rendón E. T., Doiguez J. M. D., Melian J. A. H., Diaz O. G., Peña J. P.:** *Highly concentrated phenolic wastewater treatment by the photo-Fenton reaction, mechanism study by FTIR-ATR.* Chemosphere, 44, 5, 1017÷1023, 2001.

## **Possibility of Fenton's Reaction Application for Processes of Conditioning and Stabilization of Sludge Coming from Intensive Pisciculture Plants**

### **Abstract**

Intensive fish farming is closely related with the sludge production. The sources of sludge in intensive fish farming are products of metabolic transformation including fish faeces, unused fish feed, mineral fertilizers and chemical compounds with antibacterial operation. Sludge generated in aquaculture must be subjected to processing and afterwards reused or disposed of. An alternative to the now practiced methods may become the techniques used with much success in water and wastewater treatment, such as the efficient chemical methods based mainly on intensive oxidation of contaminants. Effectiveness of Fenton reaction has been confirmed also in the case of sludge conditioning of domestic and industrial origin. This technique has enabled reduction of specific filtration resistance, increased the dewatering rate and dry weight of sludge.

The aim of the experiment was to investigate a possibility of Fenton's reaction ( $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) application for conditioning and stabilization of sludge coming from rainbow trout intensive farm. The experiment was run in four phases with various doses of the reacting substances applied to the technological system. They were performed on a laboratory scale at the ambient temperature of 20÷25°C. Analyses regarded the impact of the Fenton reagent doses on the properties of tested sludge. Tested in the experiment doses of  $\text{Fe}^{3+}$  ions and  $\text{H}_2\text{O}_2$  were determined on the basis of data from literature as well as authors' own researches.

Statistical significant differences ( $p < 0.05$ ) were found between dosage of the reagents and physical and chemical parameters of the prepared sludge. The applied method of sludge conditioning mainly impact the sludge dewatering properties (CST) and COD concentration in the effluent. The capillary suction times, depending on the applied dose of the Fenton reagent, were contained in the range between 425÷27 s. The COD concentration in the effluent varied from 470.7 mg  $\text{O}_2/\text{dm}^3$  to 254.4 mg  $\text{O}_2/\text{dm}^3$ . Statistical significant effect was not found between technological system used and sludge composition (dry mass, mineral substances, volatile substances).

# Dynamika pęcherzyków parowych podczas wrzenia proekologicznych czynników chłodniczych

*Marcin Baran, Tadeusz Bohdal*  
*Politechnika Koszalińska*

## 1. Wstęp

Wrzenie pęcherzykowe charakteryzuje się stosunkowo dużą intensywnością wymiany ciepła co jest często wykorzystywane w zastosowaniach technicznych [1, 3, 15, 16]. Powoduje to duże znaczenie tego rodzaju wrzenia pozwalając zmniejszyć wymiary wymienników ciepła lub zwiększyć ich wydajność. Podstawową przyczynę intensyfikacji wymiany ciepła upatruje się w charakterystycznym oddziaływaniu powstających pęcherzyków pary na otaczającą ciecz. Powoduje to szereg zjawisk o charakterze dynamicznym. Znajomość tych zjawisk jest istotna w przypadku budowy modeli matematycznych opisujących wymianę ciepła i pędu we wrzącym ośrodku dwufazowym o strukturze pęcherzykowej [4, 12, 14]. Mając powyższe na uwadze autorzy podjęli próbę opisu dynamiki pęcherzyków parowych podczas procesu wrzenia. W tym celu wykorzystano dostępną literaturę dotyczącą tematu oraz wyniki własnych badań eksperymentalnych i obserwacji wrzenia pęcherzykowego w przepływie nowych proekologicznych czynników chłodniczych.

## 2. Zarodki pary i ich nukleacja

Podstawową cechą wrzenia pęcherzykowego jest fakt istnienia w lokalnie przegrzanej cieczy pęcherzyków pary [8, 9]. Kompletna informacja o tym rodzaju wrzenia wymaga podania:

- warunków tworzenia się pęcherzyków,
- ich wzrostu na powierzchni grzejnej,
- późniejszego zaniku w przypadku wrzenia lokalnego,

- warunków oderwania się pęcherzyka od powierzchni grzejnej,
- warunków koalescencji (łączenia się sąsiadujących pęcherzyków),
- częstotliwości produkcji pęcherzyków.

W warunkach równowagi metastabilnej ( $T > T_S$ ) następuje tworzenie się pęcherzyków pary, gdy w cieczy istnieją obszary zajęte przez nową fazę (gaz), zwane zarodkami. Pojęcie zarodka pary jest pojęciem hipotetycznym [10]. Mogą one istnieć w cieczy w różnych okolicznościach, przy czym zewnętrzne bodźce powodują – zależnie od warunków – ich zanik lub wzrost, który oznacza tworzenie się pęcherzyka parowego. Zarodki mogą być wynikiem fluktuacji gęstości cieczy, obecności w niej zanieczyszczeń lub pary własnej cieczy. Ich występowaniu sprzyja również mikrogeometria powierzchni grzejnej.

Można wyróżnić trzy typy zarodków pary:

- fluktuacyjne,
- zanieczyszczeniowe,
- związane z mikrogeometrią powierzchni elementu grzejnego.

Zarodki typu fluktuacyjnego są wynikiem lokalnego zróżnicowania gęstości substancji względem średniej statystycznej jej wartości. Prawdopodobieństwo ich istnienia jest jednak niewielkie, co potwierdzono eksperymentalnie. Zanieczyszczenia w cieczy, które mogą stać się zarodkami pary to przede wszystkim pęcherzyki obcego gazu; pylinki, czyli ciała stałe znajdujące się w cieczy oraz cząsteczki elementarne. Mikrogeometria powierzchni grzejnej sprzyja występowaniu zarodków. Im mniejsza jest chropowatość powierzchni, tym skuteczniej są one „wiązane”. Pokrycia porowate powierzchni intensyfikują proces nukleacji, to znaczy powstawania pęcherzyków pary z zarodków.

Zarodki, ze względu na mały wpływ pola grawitacyjnego wynikający z małych wymiarów tych mikrosystemów można w przybliżeniu uważać za kule o promieniu –  $R$ , które zawierają parę. W określonych warunkach istnieje pewna charakterystyczna wartość promienia –  $R_e$ , taka, że przy  $R < R_e$  zarodek podlega likwidacji (kondensuje się), a przy  $R > R_e$  wzrasta, tj. uaktywnia się. Dla  $R = R_e$  zarodek znajduje się w stanie równowagi niestabilnej. Zaburzenia wytrącające system z równowagi niestabilnej polegają na fluktuacjach potencjału termodynamicznego (entalpia swobodna) określonego funkcją *Gibbsa*:

$$\phi = H - TS + \sigma A = F + pV \quad (1)$$

gdzie:

$H$  – entalpia,

- $S$  – entropia,
- $A$  – powierzchnia rozdziału faz,
- $\sigma$  – napięcie powierzchniowe,
- $F$  – energia swobodna (funkcja *Helmholtza*).

W miarę podwyższania temperatury ścianki wzrasta przegrzanie cieczy przy ściance, wskutek czego następuje aktywizacja dotychczas biernych zarodków. Stwierdzono, że aktywizacja i dezaktywizacja zarodków nie następuje przy tym samym przegrzaniu. W pewnych warunkach istnieć mogą opóźnienia, zarówno podczas aktywizacji (przy rosnącym przegrzaniu) jak i podczas dezaktywizacji (przy malejącym przegrzaniu). Zjawisko to nosi nazwę *histerezy aktywizacji zarodków* lub *histerezy nukleacji* [2, 6].

### 3. Dynamika wzrostu pęcherzyka parowego

Zachowanie się pęcherzyków w cieczy jest problemem studiowanym od przeszło stu lat. Prace teoretyczne z tej dziedziny m.in. *Jakoba, Plesseta, Westwatera, Zuber* oraz *Hsu* i *Grahama* opierały się na dwóch głównych założeniach upraszczających a dotyczących [9]:

- kształtu pęcherzyka,
- pola temperatury cieczy.

Z zasady rozpatruje się pęcherzyki o kształcie kulistym a pole temperatury cieczy zakłada się jako stacjonarne. Zachowanie się pęcherzyka w cieczy należy do klasy problemów matematycznych z tzw. swobodnym brzegiem, w których część warunków brzegowych dotyczy przemieszczającej się granicy faz. Granica faz oddziela dwie fazy jednorodne, przy czym z zewnątrz pęcherzyka znajduje się ciecz z rozpuszczonym gazem, a wewnątrz pęcherzyka mieszanina pary i gazu, której jednorodność jest zakładana „a priori” i opisana za pomocą równomiernego ciśnienia, równomiernej temperatury, równomiernego rozkładu w przestrzeni itp.

Na ruch promieniowy granicy faz, czyli „ścianki” pęcherzyka, wpływają trzy czynniki, a mianowicie:

- działania mechaniczne (przyśpieszenia, siły pochodzące od ciśnienia i napięcia powierzchniowego),
- działania termiczne (wymiana ciepła, odparowanie i kondensacja),
- zjawiska dyfuzyjne (dyfuzja gazów w cieczy).

W analizie pęcherzyków parowych ostatni czynnik bywa pomijany. W stadium początkowym wzrostu pęcherzyka główną rolę odgrywa pierwszy

czynnik, natomiast zjawiska termiczne można pominąć nadając procesowi charakter izotermiczny. W końcowym stadium wzrostu pęcherzyka względy mechaniczne przestają odgrywać rolę. Prędkość pęcherzyka jest znacznie mniejsza i zależy głównie od procesu odparowania na granicy faz oraz od przewodzenia ciepła w cieczy. W związku z tym można uważać pęcherzyk i otaczającą go ciecz jako system izobaryczny.

Podstawę wyjściową do analizy stadium izotermicznego stanowi równanie *Rayleigh'a*, które otrzymuje się z równania ruchu cieczy nielepkiej przy symetrii sferycznej:

$$\frac{\partial v_r}{\partial \tau} + v_r \cdot \frac{\partial v_r}{\partial r} = -\frac{1}{\rho'} \frac{\partial p}{\partial r} \quad (2)$$

przy czym  $v_r = v_r(r, \tau)$  jest prędkością cieczy o gęstości  $\rho'$  w miejscu odległym o  $r > R$  od środka pęcherzyka.

Pierwsze obserwacje doświadczalne dotyczące procesu wzrostu pojedynczych pęcherzyków poczynił *Jakob* [9]. Z jego pomiarów wynikało, że pęcherzyk rośnie najpierw dość szybko, a później coraz wolniej. Spostrzeżenia te potwierdziły późniejsze badania *Staniszewskiego*, który poszukiwał zależności wzrostu pęcherzyka w czasie, w formie:

$$R \sim t^m$$

Autor określił, że  $m = 0,5 \div 1$  w początkowym okresie wzrostu pęcherzyka, oraz  $m = 0,33$  w okresie końcowym [9].

*Han* i *Griffith* opracowali własną teorię wzrostu pęcherzyka i wykonali szereg pomiarów pęcherzyków, powstających w destylowanej wodzie pod ciśnieniem atmosferycznym na polerowanej połączanej powierzchni [10]. Natomiast *Cole* i *Shulman* przeprowadzili obszerne badania doświadczalne wrzenia pęcherzykowego na poziomej taśmie cyrkonowej dla następujących substancji: toluen, aceton, n- pentan, woda [8].

#### 4. Cyrkulacja cieczy w pobliżu pęcherza pary we wrzeniu pęcherzykowym

*Forster* i *Greif* [9] zaobserwowali, że proces powstawania pęcherzyka pary wywołuje ruch cieczy w warstwie przyściennej – zjawisko to nazywane jest *mikrokonwekcją*. Badania eksperymentalne fluktuacji temperatury powierzchni grzejnej pod pęcherzykiem pary przeprowadzone przez *Stralena*

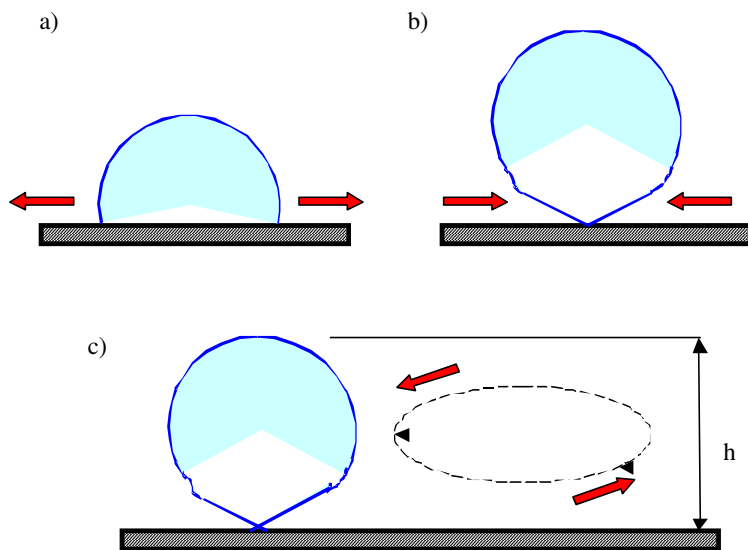


i *Sluytera* umożliwiły podział procesu wzrostu pęcherzyka pary na dwa okresy:

- czas wzrostu, w którym wzrasta pęcherz pary ( $\tau_1$ ),
- czas oczekiwania na powstanie nowego zarodka pęcherza pary ( $\tau_2$ ).

W pierwszym okresie –  $\tau_1$  ciepło zmagazynowane w cieczy zajmującej obszar tzw. mikrowarstwy relaksacyjnej przekazywane jest do powstającego pęcherzyka pary powodując odparowanie cieczy. Rosnący pęcherz pary wypycha początkowo ciecz z sąsiadującego z nim obszaru. Następnie, na skutek zmiany swojej geometrii „wciąga” chłodną ciecz w kierunku centrum nukleacji.

W drugim okresie –  $\tau_2$  odbudowywana jest struktura termicznej warstwy przyściennej. Procesowi temu towarzyszy przepływ cieczy związany z napływem cieczy w miejsce powstałe po pęcherzyku pary oraz przepływ cieczy związany z procesem formowania się termicznej warstwy przyściennej. Rysunek 1 ilustruje schematycznie mechanizm powstania cyrkulacji cieczy w pobliżu pęcherza pary [10].



**Rys. 1.** Schemat przepływu cieczy w czasie wzrostu pęcherza pary:

- a) przepływ cieczy w laminarnej warstwie przyściennej w fazie wzrostu pęcherza,
- b) przepływ cieczy w laminarnej warstwie przyściennej w fazie oderwania się pęcherza,
- c) cyrkulacja cieczy w sąsiedztwie ściany pęcherza [10]

**Fig. 1.** Diagram of fluid flow while the vapour bubble is growing:

- a) fluid flow in a laminar boundary layer in a phase of bubble growth,
- b) fluid flow in a laminar boundary layer in a phase of bubble breaking off,
- c) fluid circulation in the vicinity of a bubble wall [10]



Przyjmuje się, że:

- zmiany kierunku przepływu cieczy w pobliżu pęcherza pary zaburzają cyrkulację cieczy w pokazanym na rysunku 1c) obszarze o wysokości  $h$ ,
- proces generacji pęcherzy pary jest zjawiskiem periodycznym.

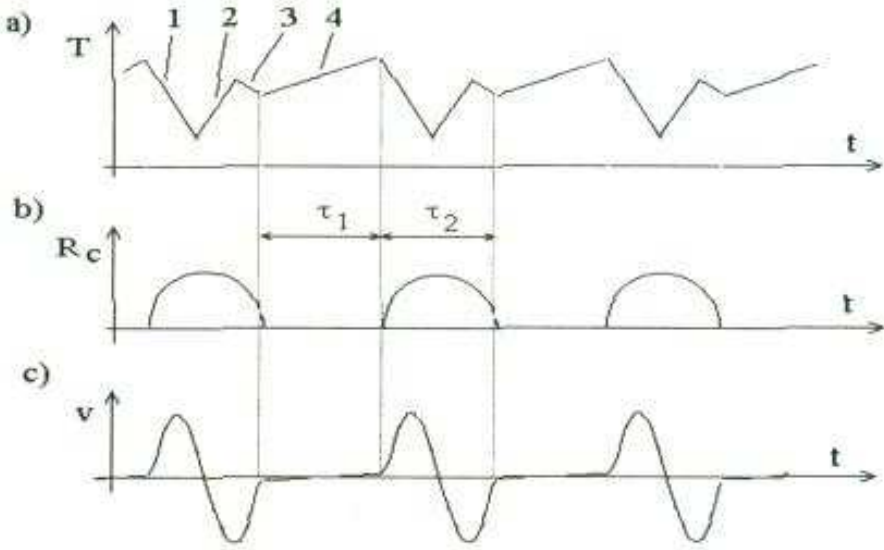
Zjawisko dotyczy przypadku, w którym główną przyczyną zaburzeń cyrkulacji cieczy jest ruch ścianki pęcherza pary u jego podstawy wewnątrz laminarnej warstwy przyściennej.

Na rysunku 2a) pokazano charakter zmiany temperatury powierzchni grzejnej pod pęcherzem pary. Poszczególным fazom wzrostu pęcherza pary odpowiadają następujące zjawiska:

- nukleacja,
- nagrzewanie obszaru suchego pod pęcherzem pary,
- zalewanie cieczą obszaru suchego,
- odbudowywanie struktury termicznej warstwy przyściennej po oderwaniu się pęcherza pary.

Na rysunku 2b) pokazano zmiany promienia obszaru suchego pod pęcherzem pary w funkcji czasu. Jakościowy przebieg funkcji  $v(t)$  przedstawia wykres na rysunku 2c). Wykresy podane na rysunku 2 sporządzono opierając się na danych eksperymentalnych *Coopera* i *Lloyda* [13].

Początek nukleacji wywołuje gwałtowny wzrost prędkości przemieszczania się ścianki pęcherza pary, która następnie spada do zera. W kolejnej fazie wzrostu pęcherza zmiana jego geometrii wywołuje gwałtowny wzrost prędkości przemieszczania się ścianki pęcherza w kierunku do centrum nukleacji. Istotne znaczenie dla omawianego zjawiska ma występujący w pobliżu powierzchni grzejnej gradient temperatury. Zarówno przepływ cieczy nad laminarną warstwą przyścinną, jak i ruchy ścianek pęcherza pary mają bardzo skomplikowany charakter, co potwierdzają liczne wyniki obliczeń numerycznych i badań eksperymentalnych [7,14,19]. Dlatego dokładne rozwiązanie zagadnienia cyrkulacji cieczy w pobliżu pęcherza pary na obecnym poziomie wiedzy wydaje niedostatecznie zbadane.



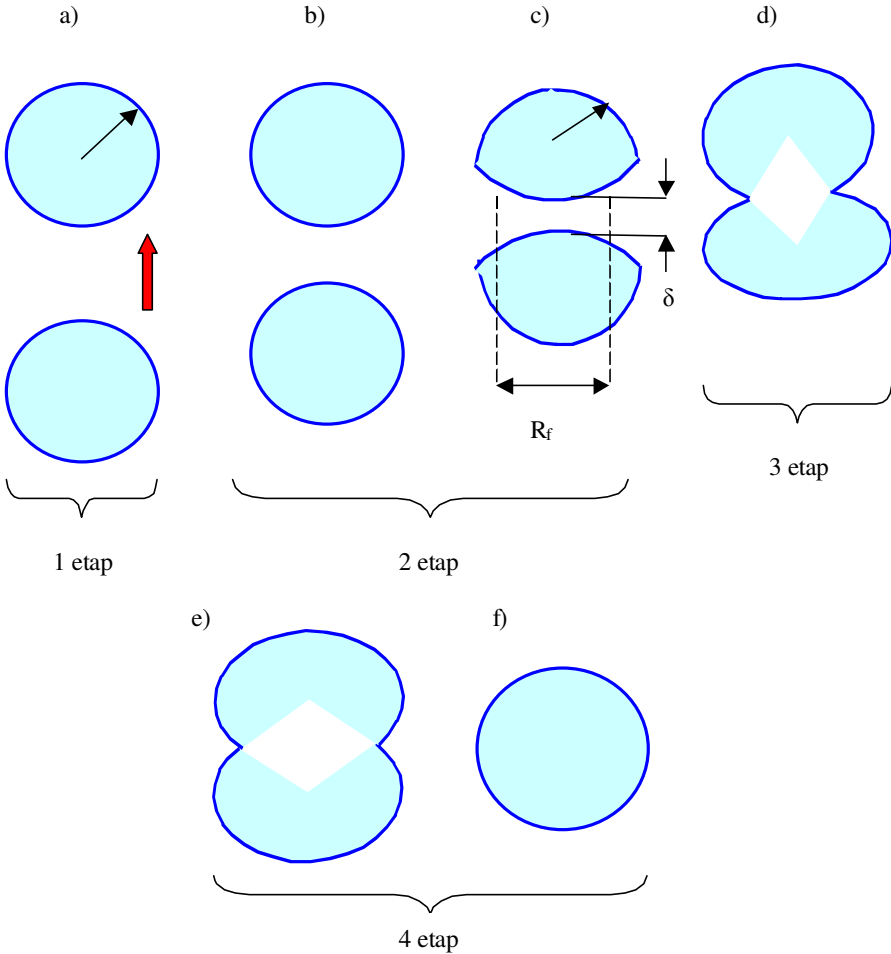
**Rys. 2.** Dynamika wzrostu pęcherza pary: a) fluktuacje temperatury w powierzchni grzejnej pod miejscem generowania się pęcherza pary: 1 – nukleacja, 2 – nagrzewanie suchego obszaru pod pęcherzem pary, 3 – zalewanie cieczą obszaru suchego, 4 – odbudowywanie struktury termicznej warstwy przyściennej po oderwaniu się pęcherza; b) promień obszaru suchego pod pęcherzem pary; c) periodyczne zmiany funkcji  $v(\tau)$  w czasie

**Fig. 2.** Dynamics of vapour bubble growth: a) temperature fluctuation on the heating surface on the spot where vapour bubble are generated: 1 – nucleation, 2 – heating the dry region under a vapour bubble, 3 – flooding the dry region with fluid, 4 – reconstruction of the thermal structure of a boundary layer after breaking off the bubble; b) radius of the dry region under a vapour bubble; c) periodic changes of the function  $v(\tau)$  in time

## 5. Koalescencja pęcherzyków na powierzchni grzejnej

Koalescencja pęcherzyków [11] następuje, gdy grubość –  $\delta$  ciekłego filmu, rozgraniczającego pęcherzyki spada do zera, bądź zmniejsza się do takiej wartości, że film pęka. Niektórzy autorzy sądzą, że minimalna grubość  $\delta$  jest wprawdzie niezerowa, ale tak mała, że model ośrodka ciągłego może być za mało dokładny. Lee i Hodgson oszacowali minimalną grubość filmu  $\delta = 10 \div 100 \mu\text{m}$  [11]. Zmniejszanie grubości filmu spowodowane jest odparowaniem z jego powierzchni oraz wytłaczaniem cieczy z filmu przez zbliżające się do siebie pęche-

rzyki. Podstawowym elementem koalescencji jest łączenie się co najmniej dwóch pęcherzyków otoczonych cieczą. Zjawisko to można podzielić na kilka etapów, jak na rysunku 3.



**Rys. 3.** Poszczególne etapy koalescencji pęcherzyków parowych  
**Fig. 3.** Respective stages of vapour bubble coalescence

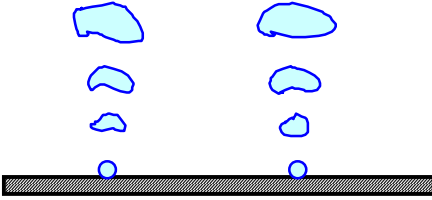
W pierwszym etapie występuje ruch zbliżenia. Odbywa się on wskutek różnic prędkości obu pęcherzyków. Podczas wrzenia na powierzchni poziomej małe pęcherzyki poruszają się w kierunku pionowym z prędkością:

$$w_b = 1,18\sqrt{gl} \quad (3)$$

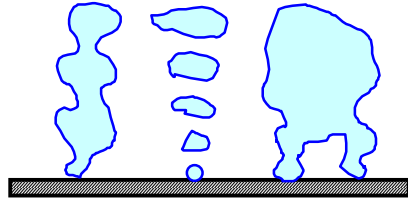
Podczas „lotu” przez przegrzaną ciecz wymiary pęcherzyków rosną, ale prędkość nie ulega zmianie tak długo, dopóki promień pęcherzyka nie przekroczy granicznej wartości. W takich warunkach trudno jest, aby jeden pęcherzyk „dogonił” drugi wytworzony na tym samym zarodku. Jeśli promień pęcherzyka przekroczy wartość graniczną, wówczas pęcherzyk deformuje się przybierając kształt kapelusza grzyba i wtedy prędkość „lotu” zwiększa się wraz ze wzrostem promienia. Powstają wtedy warunki powodujące, że większe pęcherzyki mogą dogonić mniejsze, znajdujące się powyżej (które z jakichś powodów nie zdołały powiększyć swojej objętości). Następuje wtedy kontakt (rysunek 3b,c) charakteryzujący się odkształceniem pęcherzyków i stopniowym spłaszczeniem filmu. Płaski styk pęcherzyków następuje przez tarczowy film o grubości  $\delta$  i promieniu  $R_b$ , którego wartość dąży (wraz z odparowaniem do wnętrza pęcherzyka) do promienia  $R$  odcinka kuli. Podczas drugiego etapu koalescencji mamy do czynienia z dwoma zjawiskami. Pierwszym jest wytłaczanie cieczy z obszaru filmu, a drugim odparowanie z powierzchni filmu, które w przypadku systemu jednoskładnikowego wynika z przegrzania cieczy otaczającej pęcherzyk. Film odparowując staje się coraz cieńszy, natomiast zwiększa się objętość pęcherzyków. W etapie trzecim następuje pęknięcie filmu. W etapie czwartym na skutek sił powierzchniowych następuje zmiana kształtu pęcherzyka, powodując jego oscylacje [17].

Pojedyncze pęcherzyki, które po osiągnięciu dostatecznie dużych wymiarów odrywają się od powierzchni i odbywają lot przez ciecz tworząc łańcuchy pęcherzyków (rysunek 4). Ustrój taki zaobserwować można przy małych populacjach zarodków. W miarę wzrostu populacji rośnie prawdopodobieństwo łączenia się, czyli koalescencji pęcherzyków jeszcze przed oderwaniem. W ten sposób powstają większe pęcherzyki, oparte na dwóch lub więcej zarodkach. Przy dużych populacjach koalescencja prowadzi do bąbli – grzybów, powstałych z kilkunastu, czy kilkudziesięciu zarodków. Tego typu bąble zawierają wewnątrz na powierzchni grzejnej szereg kropli cieczy.

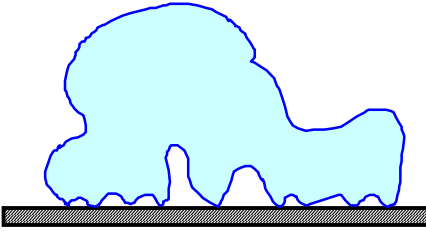
Ustrój pęcherzyków pokazany na rysunku 5 charakteryzuje się powstawaniem słupów (kolumn) pary w miejscach, gdzie dawniej były łańcuchy pęcherzyków. Słupy pary powstają wskutek koalescencji wzdłużnej – w kierunku ruchu pęcherzyków. Oprócz słupów obserwuje się w tym ustroju niewielkie bąble – grzyby, powstałe przez koalescencję poprzeczną (łączenie sąsiednich pęcherzyków na powierzchni grzejnej).



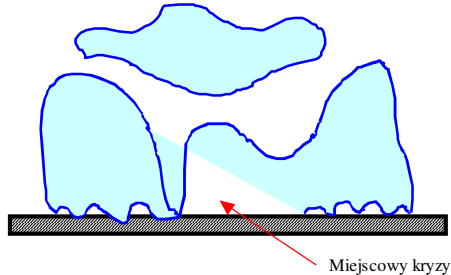
**Rys. 4.** Ustrój pojedynczych pęcherzyków  
**Fig. 4.** Structure of individual bubbles



**Rys. 5.** Ustrój zwany pierwszym przejściowym ustrojem wrzenia pęcherzykowego  
**Fig. 5.** Structure called as the first transient structure of bubble boiling



**Rys. 6.** Ustrój bąbli – grzybów  
**Fig. 6.** Structure of bubbles – mushrooms



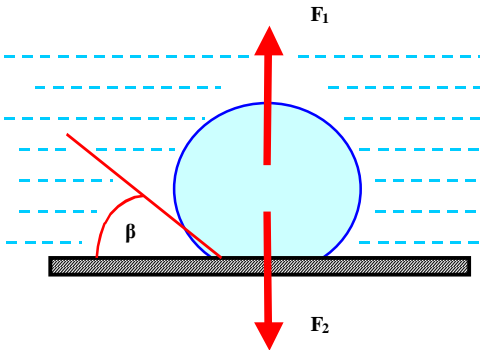
**Rys. 7.** Ustrój zwany drugim ustrojem przejściowym wrzenia pęcherzykowego  
**Fig. 7.** Structure called as the second transient structure of bubble boiling

Kolejny ustrój wrzenia zwany jest ustrojem bąbli – grzybów (rysunek 6). W tym ustroju występują głównie duże bąble – grzyby, powstałe przez koalescencję poprzeczną większej liczby pęcherzyków. Przy wyższych gęstościach strumienia ciepła na powierzchni grzejnej występuje tzw. drugi ustrój przejściowy wrzenia pęcherzykowego. Istnienie jego jest hipotetyczne, ponieważ stanowi on wypadkową ustroju poprzedniego oraz miejscowych i chwilowych (podlegających likwidacji) kryzysów wrzenia pęcherzykowego, objawiających się przez powstawanie i zanik „łat” parowych na powierzchni grzejnej. Występują tutaj zjawiska koalescencji wzdłużnej oraz poprzecznej, które mają istotny wpływ na mechanizm wrzenia pęcherzykowego.

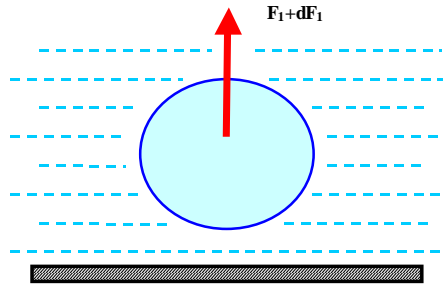
## 6. Oderwanie się pęcherzyka od powierzchni grzejnej

Na swobodny pęcherzyk, osadzony na poziomej ścianie [14] działają dwie siły:

- siła wyporu  $F_1 = gV(\rho' - \rho'')$  – skierowana ku górze i starająca się oderwać pęcherzyk od ścianki,
- siła napięcia powierzchniowego  $F_2 = f(\beta)\pi D\sigma$ .



**Rys. 8.** Siły działające na pęcherzyk  
**Fig. 8.** Forces acting on a bubble

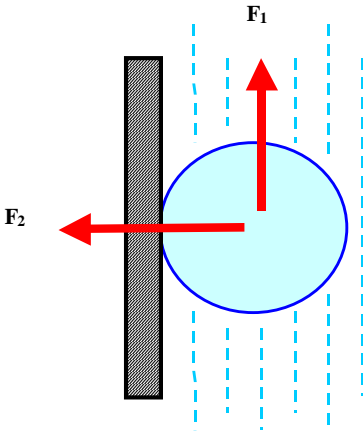


**Rys. 9.** Oderwanie pęcherzyka od ścianki  
**Fig. 9.** Breaking the bubble off the wall

Gdy siła napięcia powierzchniowego  $F_2$  jest większa od siły wyporu  $F_1$ , to pęcherzyk trzyma się ścianki, a para w nim zawarta styka się ze ścianką. Po osiągnięciu równowagi sił  $F_2 = F_1$  następuje oderwanie pęcherzyka a ciecz „odcina” pęcherzyk od ścianki (rysunek 9), a następnie odlot pęcherzyka (jako początek ruchu pionowego uwolnionego pęcherzyka). Gdy ścianka grzejna jest pionowa (rysunek 10) wówczas siła napięcia powierzchniowego  $F_2$  jest prostopadła do ścianki, a więc działa w kierunku poziomym (gdy kierunek działania siły wyporu  $F_1$  jest pionowy). Ponadto występują tam jeszcze inne siły związane z ruchem konwekcyjnym cieczy, ale żadna z nich nie równoważy siły napięcia powierzchniowego, działającej na przyczepiony do ścianki pęcherzyk, a więc nie może spowodować oderwania.

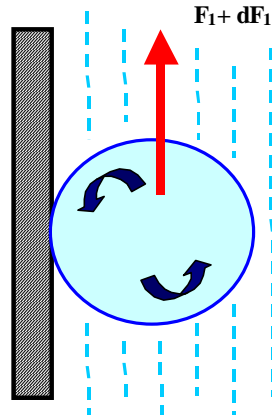
Można przyjąć, że w chwili oderwania pęcherzyka momenty sił, działających na pęcherzyk są w równowadze. Jak długo wypadkowa sił składowych w kierunku normalnym do powierzchni  $F_n$  jest ujemna, czyli dociska pęcherzyk do ścianki, pęcherzyk może się poruszać jedynie ruchem ślizgowym wzdłuż ścianki (rysunek 11). W trakcie tego pęcherzyk będzie się obracał wraz z masą towarzyszącą cieczy, co praktycznie spowoduje toczenie się pęcherzyka i powstanie siły *Magnusa*. Siła ta wywoła ruch pęcherzyka w głąb cieczy, czyli spowoduje jego odlot (rysunek 12).





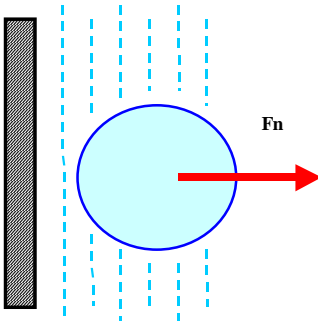
Rys. 10. Siły działające na pęcherzyk osadzony na pionowej ścianie

Fig. 10. Forces acting on a bubble deposited on a vertical wall



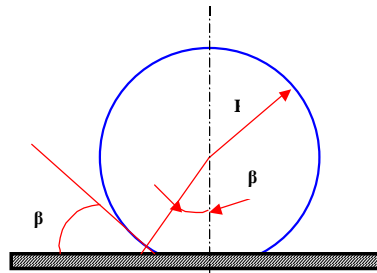
Rys. 11. Ruch pęcherzyka przy ogrzewanej ścianie

Fig. 11. Motion of a bubble at a heated wall



Rys. 12. Odłot pęcherzyka w głąb cieczy

Fig. 12. Departure of a bubble into fluid



Rys. 13. Rysunek poglądowy pęcherzyka parowego

Fig. 13. Diagram of a vapour bubble

Pęcherzyk w chwili oderwania od ścianki ma promień –  $R$  i objętość  $V$  równą (rysunek 13):

$$V = \frac{\pi}{3} R^3 (1 + \cos \beta)^2 (2 - \cos \beta). \quad (4)$$

Zakłada się, że po oderwaniu od ścianki pęcherzyk zachowa kształt kulisty, a jego średnica wyniesie  $D_0$ , przy czym:

$$D_0 = \left( \frac{6V}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (5)$$

Składowa siły pochodzącej z napięcia powierzchniowego wynosi  $-2\pi R \sin \beta \delta$ .

W stanie równowagi sił będzie:

$$2\pi R \sin \beta \cdot \delta = g \cdot V(\rho' - \rho''), \quad (6)$$

gdzie:

- $R$  – promień pęcherzyka,
- $V$  – objętość pęcherzyka,
- $\rho'$  – gęstość wrzącej cieczy,
- $\rho''$  – gęstość pary,
- $\delta$  – grubość laminarnej podwarstwy przyściennej.

Po rozwiązaniu równania (6) z wykorzystaniem zależności (4) i (5) otrzymuje się:

$$D_0 = l \cdot \left[ 6 \sin \beta \left( \frac{4}{(1 + \cos \beta)^2 (2 - \cos \beta)} \right)^{\frac{1}{3}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

gdzie:

$$l = \left( \frac{\delta}{g(\rho' - \rho'')} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (8)$$

Wielkość  $l$  o wymiarze liniowym opisana wzorem (8) jest przyjmowana bardzo często w analizie kryterialnej procesu wrzenia jako wymiar charakterystyczny pęcherzyka parowego.

Przytoczony problem jest bardzo uproszczony; nie bierze się w nim pod uwagę, np.: rzeczywistego kształtu pęcherzyka, zależnego od kąta przylegania –  $\beta$ . Jednak z analizy tej wynika istotny wniosek, który można streścić równaniem:

$$D_0 = l \cdot f(\beta). \quad (9)$$

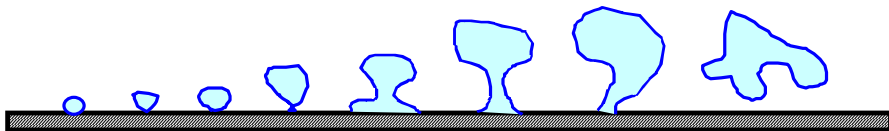
Funkcja –  $f(\beta)$  zależy od kształtu pęcherzyka. Dla pęcherzyków osiowo – symetrycznych i kropeł zwisających zaleca stosować się wzór *Fritza*:

$$D_0 = 0,0209 \beta \cdot l \quad (10)$$

gdzie kąt  $\beta$  wyrażony jest w stopniach.

## 7. Wpływ pola grawitacyjnego na średnicę pęcherzyka przy oderwaniu

W doświadczeniach obserwuje się często zupełnie inny kształt pęcherzyków niż zakładany kulisty. Przed oderwaniem od ścianki pęcherzyk przypomina grzybek na dość długiej nóżce. Na rysunku 14 przedstawiono kolejne fazy wzrostu pęcherzyka.



**Rys. 14.** Kolejne fazy wzrostu pęcherzyka

**Fig. 14.** Consecutive phases of bubble growth

Z powyższego wynika, że należy mówić o procesie niż o momencie oderwania. Można również zauważyć, że siły napięcia powierzchniowego działają na linii styku, która może mieć niewiele wspólnego ze średnicą oderwania –  $D_0$ . Jeżeli średnicę koła styku pęcherzyka ze ścianką oznaczymy przez  $D_c$ , to bilans sił wyporu i napięć powierzchniowych przybierze postać:

$$V_0(\rho' - \rho'') = \frac{\pi}{6} D_0^3 g(\rho' - \rho'') = \pi D_c \cdot \sigma. \quad (12)$$

Skąd wynika wzór na średnicę oderwania pęcherzyka podany przez *Zuber* [18] w postaci:

$$D_0 = \left( \frac{6 \cdot \sigma \cdot D_c}{g(\rho' - \rho'')} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (13)$$

## 8. Częstotliwość produkcji pęcherzyków i czas jałowcy

Doświadczenia wskazują, że w chwili oderwania zarówno średnica pęcherzyków –  $D_0$ , jak i częstotliwość ich produkcji –  $f$  są zmiennymi losowymi. Częstotliwość, czyli średnia częstość produkcji pęcherzyków (jej rozkład statystyczny) była mierzona przez *Kutateladzego* [9]. *Jakob* stwierdził, że częstotliwość –  $f$  jest tym większa im mniejsza jest średnica –  $D_0$  [9]. Na podstawie pomiarów wrzenia wody i czterochloru metylu ustalił on, że zależność  $f(D_0)$  może być określona za pomocą hiperboli:

$$fD_0 \approx 0,078 \text{ m/s}. \quad (14)$$

Bardziej precyzyjną zależność ustalili *Mc Fadden* i *Grassmann*, wykorzystując wyniki badań *Jakoba* oraz własnych (ciekły azot), a także innych autorów: *Yamagata* i *Nishikawa* – (woda), *Westwater'a* i *Perkins'a* (metanol) [9]. Zależność ta jest następująca:

$$fD_0^{\frac{1}{2}} = 0,56 \left( g \frac{\rho' - \rho''}{\rho'} \right)^{\frac{1}{2}} \approx g^{\frac{1}{2}}. \quad (15)$$

Teoretyczne uzasadnienie powyższego wzoru wynika z *II Prawa Newtona*, co oznacza, że siłę wyporu równoważy siła bezwładności:

$$g(\rho' - \rho'')V = \frac{d}{d\tau}(m \cdot w), \quad (16)$$

gdzie:

$V$  – objętość pęcherzyka,

$m$  – masa bezwładna,

$w$  – prędkość.

Przyjmując, że w chwili oderwania prędkość wzrostu pęcherzyka jest nieznaczną, a masę bezwładną stanowi ciecz otaczająca pęcherzyk, można zapisać:

$$\frac{dw}{d\tau} \approx g \frac{\rho' - \rho''}{\rho'}, \quad (17)$$

Przyspieszenie pęcherzyka jest wielkością o wymiarze:  $f^2 D_0$ . Przyjmując zatem:

$$f^2 D_0 \approx \frac{dw}{d\tau}. \quad (18)$$

uzyskuje się wzór:

$$f D_0^{\frac{1}{2}} = 0,56 \left( g \frac{\rho' - \rho''}{\rho'} \right)^{\frac{1}{2}} \approx g^{\frac{1}{2}}. \quad (19)$$

Podobne, oparte też na analizie wymiarowej rozumowanie zaproponował *Zuber* [18]. Przyjmuje on mianowicie, że:

$$f D_0 \approx w. \quad (20)$$

gdzie  $w$  jest prędkością pęcherzyka podczas lotu przez ciecz. Prędkość tę określa następujący wzór:

$$w = 1,18 \left[ \frac{g(\rho' - \rho'')\sigma}{\rho'^2} \right]^{\frac{1}{4}}. \quad (21)$$

opracowany przez *Peebles'a* i *Gerbera* na podstawie gruntownych badań nad przepływem pęcherzyków w cieczy. Stąd według *Zubera* [18]:

$$f D_0 = 0,59 \left[ \frac{g(\rho' - \rho'')\sigma}{\rho'^2} \right]^{\frac{1}{4}}, \quad (22)$$

przy czym współczynnik liczbowy wynika z korelacji danych doświadczalnych.

W istocie wzory (21) i (22) dają te same wyniki, co można sprawdzić, budując liczbę *Reynolds'a*, opartą na wymiarze charakterystycznym –  $l$  i prędkości  $fD_0$ . Korzystając ze wzoru *Fritza* w postaci:

$$D_0 = C_\beta \cdot l, \quad (23)$$

otrzymamy:

$$\text{Re}_0 = \frac{fD_0 \cdot l}{\nu} = C_0 (\text{Ar})^{\frac{1}{2}}, \quad (24)$$

gdzie:

$$\text{Ar} = \frac{gl^3}{\nu^2} \cdot \frac{\rho' - \rho''}{\rho'}, \quad (25)$$

stanowi liczbę Archimedes. Stała  $C_0$  w równaniu (24) wynosi w oparciu o teorię *Zubera* – 0,59; w oparciu o teorię *Mc Faddena* i *Grassmanna* –  $0,56\sqrt{C_\beta}$ , przy czym dla  $\beta = 50^\circ$  (np. woda na stali) otrzymuje się  $C_0 = 0,572$ .

Znając zasadę wzrostu pęcherzyka, można określić czas –  $\tau_0$ , po którym jego wymiary wzrosną do średnicy oderwania –  $D_0$ . Gdyby natychmiast po oderwaniu organizował się nowy pęcherzyk, to byłoby po prostu  $f = 1 / \tau_0$ . Jednakże już z badań *Jakoba* wynika, że po okresie wzrostu pęcherzyka następuje przez okres –  $\tau_w$  przerwa w aktywności zarodka. Na przykład przy wrzuceniu wody pod ciśnieniem atmosferycznym *Jacob* zaobserwował  $\tau_0 = 0,027 \text{ s} \rightarrow \tau_w = 0,023 \text{ s}$ . Czyli na wyprodukowanie jednego pęcherzyka przez zarodek potrzeba  $\tau_0 + \tau_w = 0,05 \text{ s}$ ; co daje  $f = 1 / (\tau_0 + \tau_w) = 20 \text{ s}^{-1}$ . Okres przerwy –  $\tau_w$  nazywany będzie czasem jałowym. Związany jest on z częstotliwością wzorem:

$$f = \frac{1}{\tau_0 + \tau_w}. \quad (26)$$

O ile to wynika z badań nad wzrostem pęcherzyka i jego średnicą w chwili oderwania, o tyle obliczenie  $\tau_w$  stanowi odrębny problem.

## 9. Badania eksperymentalne własne

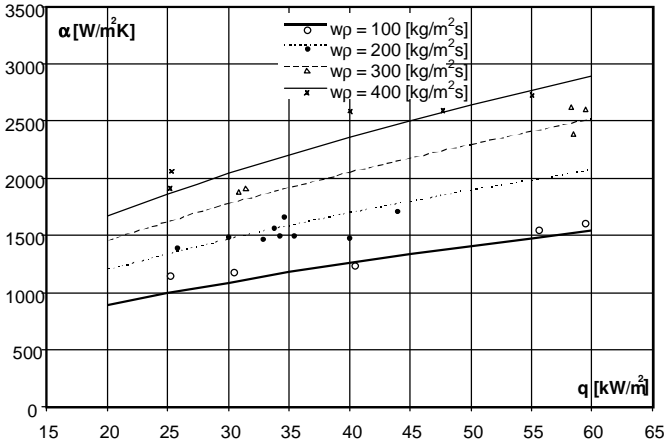
Autorzy przeprowadzili własne badania eksperymentalne wrzenia pęcherzykowego w kanale rurowym o przekroju szczeliny pierścieniowej. Proces wrzenia odbywał się na ściance wewnętrznej szczeliny, która była ogrzewana elektrycznie z możliwością regulacji gęstości strumienia ciepła  $q$ . Ściankę zewnętrzną szczeliny wykonano w oparciu o rurkę szklaną, co umożliwiała obserwację zjawiska wrzenia w kanale. Stanowisko laboratoryjne opisano szczegółowo w pracach [4,5]. Podczas badań prowadzono pomiary parametrów procesu wrzenia, co umożliwiło wyznaczenie wartości współczynnika przejmowania ciepła i oporów przepływu w szerokim zakresie zmian:

- gęstości strumienia masy ( $w\rho$ ) = 100 ÷ 600 kg/m<sup>2</sup>s,
- temperatury nasycenia  $T_s$  = +10°C ÷ +70°C,
- gęstości strumienia ciepła  $q$  = 0 ÷ 65 kW/m<sup>2</sup>.

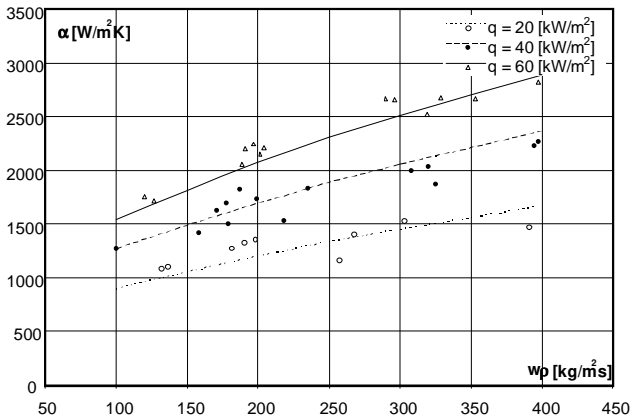
Pomiary przeprowadzono z zastosowaniem proekologicznego czynnika chłodniczego R123. Na rysunku 15 przedstawiono przykładowo wyniki pomiarów współczynnika przejmowania ciepła  $\alpha$  a na rysunku 16 oporów przepływu  $\Delta p$  podczas wrzenia pęcherzykowego czynnika chłodniczego R123 w pionowej szczelinie pierścieniowej.

Wykonując pomiary prowadzono również obserwację i rejestrację powstawania, wzrostu i odrywania się pęcherzyków parowych oraz rodzaje struktur przepływu dwufazowego w szczelinie pierścieniowej. Do rejestracji wykorzystano cyfrowy aparat fotograficzny oraz kamerę video. Na rysunku 17 przedstawiono przykładowe wyniki obserwacji wrzenia pęcherzykowego w pionowej szczelinie pierścieniowej. Prezentowane wyniki dotyczą praktycznie jednej serii pomiarowej, podczas której quasistatycznie zwiększano gęstość strumienia ciepła na ogrzewanej ściance wewnętrznej kanału pierścieniowego. Pozostałe parametry układu dwufazowego utrzymywano na stałym poziomie, w tym gęstość strumienia masy wynosiła ( $w\rho$ )  $\approx$  200 kg/m<sup>2</sup>s, ciśnienie  $p \approx$  0,14 MPa a gęstość strumienia ciepła podwyższano w zakresie  $q = 6\div 27$  kW/m<sup>2</sup>. Na podstawie prezentowanych fotografii można dokonać analizy wzrostu i rozwoju pęcherzyków pary, ocenić wzrost intensywności procesu wrzenia pęcherzykowego oraz wzrost stopnia zapełnienia  $\Phi$  będącego wynikiem podwyższania gęstości strumienia ciepła  $q$ . Analiza zapisu procesu wrzenia przy użyciu kamery video umożliwi analizę dynamiki pojedynczych pęcherzy pary, ich łączenia się, wzajemnego oddziaływania i tworzenia struktur.

a)



b)



**Rys. 15.** Wyniki pomiarów współczynnika przejmowania ciepła  $\alpha$  podczas rozwiniętego wrzenia pęcherzykowego w szczelinie pierścieniowej w postaci zależności:

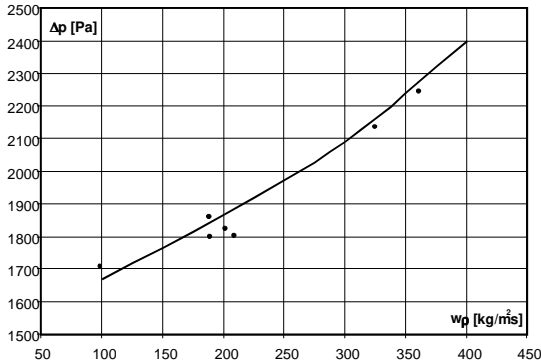
- $\alpha = f(q)$  przy  $(w\rho) = \text{const.}$ ,  $T_s = 40^\circ\text{C}$ ,  $y = 0,03$
- $\alpha = f(w\rho)$  przy  $q = \text{const.}$ ,  $T_s = 40^\circ\text{C}$ ,  $y = 0,03$

**Fig. 15.** Measurements of a surface film conductance  $\alpha$  during developed bubble boiling in a ring-shaped slot in the form of relation:

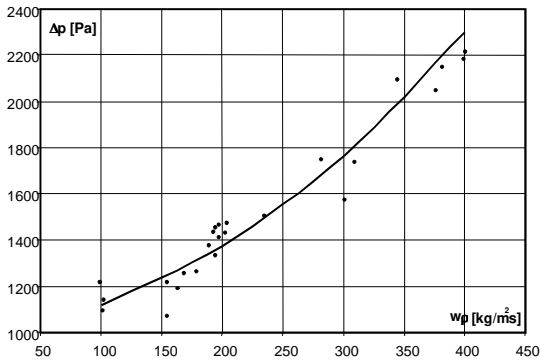
- $\alpha = f(q)$  at  $(w\rho) = \text{const.}$ ,  $T_s = 40^\circ\text{C}$ ,  $y = 0.03$
- $\alpha = f(w\rho)$  at  $q = \text{const.}$ ,  $T_s = 40^\circ\text{C}$ ,  $y = 0.03$



a)



b)



**Rys. 16.** Wyniki pomiarów całkowitego spadku ciśnienia podczas rozwiniętego wrzenia pęcherzykowego w szczelinie pierścieniowej w postaci zależności:

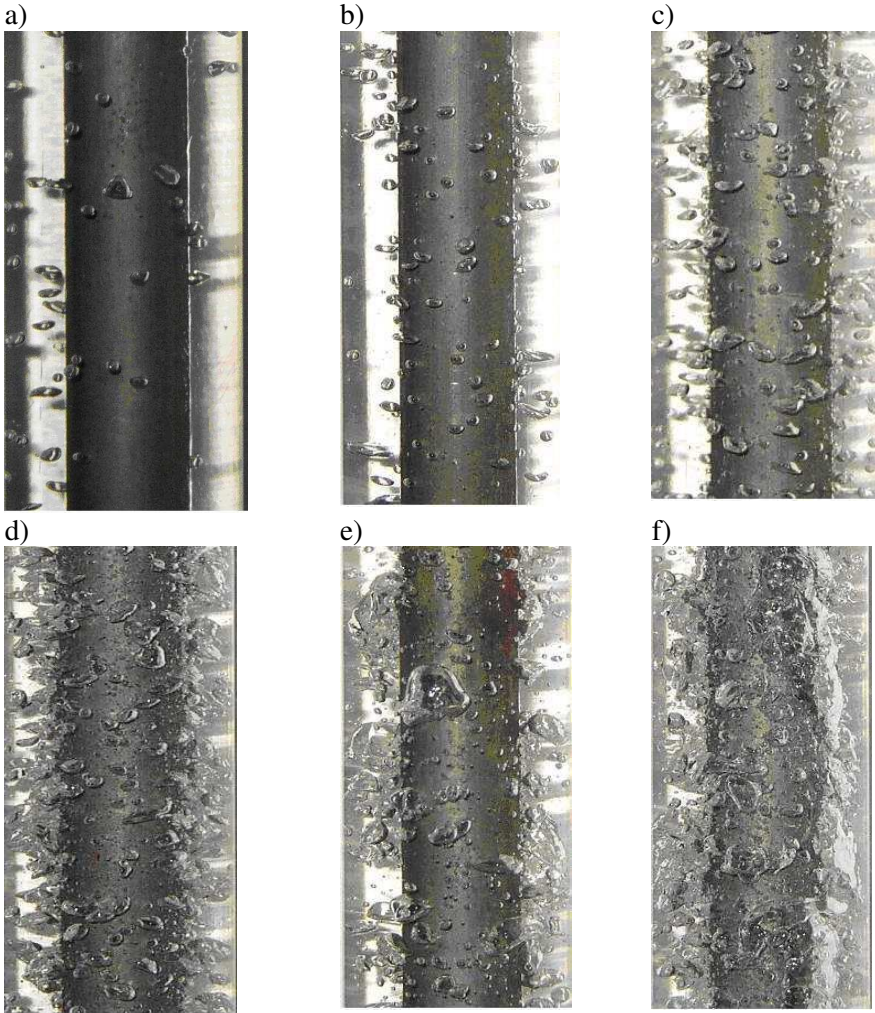
a)  $\Delta p = f(w\rho)$  przy  $q \approx 40 \text{ kW/m}^2$ ,  $T_s = 40^\circ\text{C}$ ,  $y = 0,03$ ;

b)  $\Delta p = f(w\rho)$  przy  $q \approx 40 \text{ kW/m}^2$ ,  $T_s = 40^\circ\text{C}$ ,  $y = 0,05$

**Fig. 16.** Measurements of a total pressure drop during developed bubble boiling in a ring-shaped slot in the form of relation:

a)  $\Delta p = f(w\rho)$  at  $q \approx 40 \text{ kW/m}^2$ ,  $T_s = 40^\circ\text{C}$ ,  $y = 0.03$ ;

b)  $\Delta p = f(w\rho)$  at  $q \approx 40 \text{ kW/m}^2$ ,  $T_s = 40^\circ\text{C}$ ,  $y = 0.05$



**Rys. 17.** Wyniki obserwacji wrzenia pęcherzykowego w pionowej szczelinie pierścieniowej: ( $w\rho$ )  $\approx 200 \text{ kg/m}^2\text{s}$ , ciśnienie  $p \approx 0,14 \text{ MPa}$ ;

- a)  $q = 6635 \text{ W/m}^2$ ,  $\Phi = 0,06$ ;    b)  $q = 9952 \text{ W/m}^2$ ,  $\Phi = 0,11$ ;  
 c)  $q = 13270 \text{ W/m}^2$ ,  $\Phi = 0,19$ ;    d)  $q = 19904 \text{ W/m}^2$ ,  $\Phi = 0,27$ ;  
 e)  $q = 26539 \text{ W/m}^2$ ,  $\Phi = 0,38$ ;    f)  $q = 31904 \text{ W/m}^2$ ,  $\Phi = 0,56$ .

**Fig. 17.** Results of bubble boiling in a vertical ring-shaped slot observations:

- ( $w\rho$ )  $\approx 200 \text{ kg/m}^2\text{s}$ , pressure  $p \approx 0,14 \text{ MPa}$ ;  
 a)  $q = 6635 \text{ W/m}^2$ ,  $\Phi = 0,06$ ;    b)  $q = 9952 \text{ W/m}^2$ ,  $\Phi = 0,11$ ;  
 c)  $q = 13270 \text{ W/m}^2$ ,  $\Phi = 0,19$ ;    d)  $q = 19904 \text{ W/m}^2$ ,  $\Phi = 0,27$ ;  
 e)  $q = 26539 \text{ W/m}^2$ ,  $\Phi = 0,38$ ;    f)  $q = 31904 \text{ W/m}^2$ ,  $\Phi = 0,56$ .

## **10. Podsumowanie**

Na podstawie analizy źródeł literaturowych oraz badań własnych stwierdzono, że:

- Pęcherzyki pary tworzą się na powierzchni grzejnej tylko w pewnych jej miejscach, przy czym liczebność tych miejsc wzrasta ze wzrostem gęstości strumienia ciepła –  $q$ .
- Powstające na powierzchni grzejnej pęcherzyki pary odrywają się ze zmienną częstotliwością. Występowanie tego zjawiska zależy od parametrów procesu wrzenia.
- Periodyczne zjawisko generacji pęcherzy pary może doprowadzić do cyrkulacji cieczy w pobliżu powstającego pęcherza pary.
- Podczas wzrostu pęcherza pary następują fluktuacje temperatury w powierzchni grzejnej pod miejscem generowania pęcherzyka.
- Powstawanie pęcherzyka pary w czasie chwilowego kontaktu cieczy z powierzchnią grzejną powoduje wypychanie cieczy z obszaru przylegającego do rozrastającego się zarodka pęcherzyka.
- Ze wzrostem rozmiarów pęcherzyka maleje szybkość ruchu jego ścianki aż do momentu, w którym rozpoczyna się proces odrywania się pęcherzyka do filmu parowego.
- W miarę wzrostu populacji zarodków rośnie prawdopodobieństwo łączenia się, czyli koalescencji pęcherzyków jeszcze przed oderwaniem.
- W zjawisku koalescencji dwóch pęcherzyków otoczonych cieczą wyróżnić można cztery etapy:
  - ruch zbliżania, wskutek różnic prędkości obu pęcherzyków,
  - kontakt, charakteryzujący się odkształceniem pęcherzyków i stopniowym spłaszczeniem filmu parowego,
  - pęknięcie filmu parowego,
  - oscylacje pęcherzyka na skutek działania sił powierzchniowych dążących do zmiany jego kształtu.
- Średnice pęcherzyków pary w chwili oderwania od ścianki jak i częstotliwość ich produkcji są zmiennymi losowymi.

Uzyskane wyniki analizy teoretycznej i badań eksperymentalnych będą wykorzystane przez autorów w procesie modelowania matematycznego wrzenia pęcherzykowego w przepływie nowych proekologicznych czynników chłodniczych. Planuje się opracowanie modelu opisującego proces wymiany ciepła i pędu uwzględniający wewnętrzne oddziaływanie pęcherzyków parowych względem siebie i na otaczającą ciecz. Wyniki modelowania zostaną przedstawione w postaci charakterystyk wewnętrznych ujmujących dynamiczne oddziaływanie pęcherzyków i jego wpływ na intensyfikację zachodzącego procesu.

## Literatura

1. **Abdul-Razzak A., Ahoukri M., Chang J.S.:** *Characteristics of refrigerant R134a liquid - vapour two - phase in a horizontal pipe.* ASHRAE Transaction 1995, Vol.101, Part I.
2. **Bilicki Z.:** *Latent heat transport in forced boiling flow.* Int. J. Heat Mass Transfer, 1983, Vol. 26, No 4, pp. 539÷565.
3. **Bohdal T.:** *Bubble boiling of environment-friendly refrigeration media.* An International Journal of Heat and Fluid Flow, 2000, Volume 21, No 4, pp. 449÷455.
4. **Bohdal T., Baran M.:** *Wymiana ciepła przy wrzeniu w szczelinie pierścieniowej.* Chłodnictwo, 2003, nr 8, s. 10÷15.
5. **Bohdal T.:** *An investigation of bubbly boiling of environment-friendly refrigerating media.* An International Journal of Heat Transfer Engineering, 2001, No 6, Volume 22, pp. 26÷39.
6. **Bohdal T.:** *Histereza rozwoju i zaniku wrzenia pęcherzykowego.* Wydawnictwo: Środkowo-Pomorskiego Towarzystwa Naukowego Ochrony Środowiska: Rocznik Ochrona Środowiska. Tom V, 2003, s. 29÷58.
7. **Chen J.C.:** *A correlation for boiling heat transfer to saturated fluids in convective flow.* ASME Paper 63-HT-34, 1963.
8. **Hsu Y., Graham R.W.:** *Transport process in boiling and two - phase systems.* Hemisphere Publishing corporation, Washington London 1976.
9. **Madejski J., Staniszewski B.:** *Wymiana ciepła przy wrzeniu i przepływy dwufazowe.* Cz. I, Ośrodek Informacji o Energii Jądrowej. Warszawa 1971.
10. **Madejski J.:** *Generacja pęcherzyków podczas wrzenia w przepływie.* Zeszyty Naukowe Instytutu Maszyn Przepływowych PAN, Gdańsk 1993. 384/1341/93.
11. **Madejski J.:** *Koalescencja pęcherzyków we wrzących systemach dwufazowych,* Zeszyty Naukowe Instytutu Maszyn Przepływowych PAN, Gdańsk 1993. 383/1336/93.
12. **Mikielewicz J.:** *Modelowanie procesów cieplno-przepływowych.* Wydawnictwo Ossolineum, seria Maszyny Przepływowe, tom 17, Wrocław 1995.
13. **Mosdorf R.:** *Dynamiczny model wrzenia na podstawie metody chaosu deterministycznego* Monografia, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Białostockiej, Białystok 1997.
14. **Rasmus A., Badur J., Ochryniuk T.:** *Numeryczne modelowanie z wrzeniem pęcherzykowym.* XVII Zjazd Termodynamików, Kraków-Zakopane, 1999, s. 1109÷1118.
15. **Shen B., Groll E.A.:** *A critical review of the influence of lubricants on the boiling of refrigerants.* 21<sup>st</sup> International Congress of Refrigeration, August 17÷22. 2003, Washington DC, USA.
16. **Thome J.R.:** *Boiling of new refrigerants: a state of the art review.* An International Journal of Refrigeration, 1996, Vol. 19, No 7 pp. 435÷457.
17. **Wright R.M.:** *Downflow forced convection boiling of water in uniformly heated tubes.* USAEC Report, UCRL-9744, 1961.
18. **Zuber N., Findlay J.A.:** *Average volumetric concentrations in two - phase flow system.* Trans. ASME, J. of Heat Transfer 1965, t. 85, pp. 453.
19. **Zürcher O., Thome J.R., Favrat D.:** *An onset of nucleate boiling criterion for horizontal flow boiling.* An International Journal of Thermal Sciences, 2000, vol. 39, pp. 909÷1018.
- 140 ————— *Środkowo-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska*

**Oznaczenia:**

- A – powierzchnia,
- Ar – liczba Archimedesza,
- C – współczynnik,
- D – średnica pęcherzyka pary,
- f – częstotliwość powstawania pęcherzyków pary,
- F – siła, energia swobodna,
- g – przyspieszenie ziemskie,
- h – wysokość,
- H – entalpia,
- l – wymiar charakterystyczny pęcherzyka,
- m – masa, wykładnik,
- p – ciśnienie,
- $\Delta p$  – spadek ciśnienia,
- q – gęstość strumienia ciepła,
- r – promień,
- R – promień pęcherzyka pary,
- Re – liczba Reynoldsa,
- S – entropia,
- T – temperatura,
- w – prędkość poruszania się pęcherzyka,
- (wp) – gęstość strumienia masy czynnika,
- v – prędkość wzrostu pęcherzyka, objętość właściwa,
- V – objętość,
- y – dynamiczny stopień suchości,

**litery greckie:**

- $\alpha$  – współczynnik przejmowania ciepła,
- $\beta$  – kąt zwilżenia,
- $\delta$  – grubość laminarnej warstwy przyściennej, filmu cieczy,
- $\Phi$  – stopień zapełnienia,
- $\sigma$  – napięcie powierzchniowe,
- $\rho$  – gęstość,
- $\tau$  – czas,

**Indeksy dotyczą**

**dolne:**

- b – pęcherzyka pary,
- C – średnicy koła styku pęcherzyka ze ścianką, ,
- e – warunków równowagi,
- o – warunków oderwania od ścianki pęcherzyka pary, okresu wzrostu pęcherzyka,

- r – promienia,
- s – parametrów z linii nasycenia,
- w – okresu przerwy w aktywności zarodka pary,
- $\beta$  – kąta zwilżenia,
- 1, 2, .. – kolejnej wartości, kolejnego okresu,

**górne:**

- prim – cieczy,
- bis – pary.

## **Dynamics of Vapour Bubbles While the Environmentally Friendly Refrigerating Medium Boiling**

### **Abstract**

The work presents analyses of bubble-formation conditions while bubble boiling. The role and significance of vapour nuclei, the dynamics of bubble growth, the fluid circulation around bubbles, the coalescence and frequency of bubble breaking off the heated surface were taken into consideration. The own results of observation and experimental investigations on the formation and development of vapour bubbles while boiling the environmentally friendly refrigerating media are presented. On the basis of the analysis the conclusions and recommendations were put forward:

1. The vapour bubbles are formed on the heating surface only in certain places, at the same time the number of these places increases with heat flux density increase –  $q$ .
2. The vapour bubbles being formed on the heating surface are breaking off at variable frequency. The occurrence of this phenomenon depends on the boiling process parameters.
3. The phenomenon of the periodic formation of vapour bubbles may lead to the fluid circulation in the vicinity of the vapour bubble being formed.
4. While the vapour bubble is growing the temperature of the heated surface on the spot where the bubble is being generated is fluctuating.
5. The formation of the vapour bubble during the instantaneous contact of the fluid with the heating surface makes the fluid to be forced out from the region adjacent to the growing bubble nucleus.
6. As the size of bubble is growing the movement of its wall is slowing down till the bubbles began to break off into the vapour film.
7. The population of nuclei increases with increasing the probability of binding, i.e. coalescence of bubbles just before they were broken off.
8. The phenomenon of coalescence of two bubbles surrounded with fluid can be divided into four stages: (1) approach movement, due to the difference in speed of both the bubbles, (2) contact, characterized by deformation of bubbles and gradual flattening of the vapour film, (3) burst of the vapour film, (4) bubble oscillations due to the reaction of surface forces which tend to change its shape.

9. Diameters of vapour bubbles while breaking off the wall and the frequency of their production are random variables.

# Modelowanie procesu biofiltracji

*Klaudia Chmiel, Michał Palica*  
*Politechnika Śląska, Gliwice*

## Cz. I. Faza ustalona procesu

### 1. Wstęp

Biofiltracja jest relatywnie nową technologią likwidacji lub ograniczania ilości zanieczyszczeń w gazach odlotowych. Jej główną zaletą w stosunku do stosowanych technicznie metod fizykochemicznych są znacząco niższe koszty jednostkowe [1], a stosuje się ją zarówno do zanieczyszczeń o charakterze odorowym, jak i toksycznym pod warunkiem odpowiednio wysokiej skuteczności. Metoda biofiltracyjna jest szczególnie przydatna, gdy emitowane gazy mają temperaturę zbliżoną do temperatur otoczenia i niezbyt wysokie stężenia zanieczyszczeń, a można ją użyć dla wielu związków organicznych oraz wtedy, gdy w gazach pojawiają się jako domieszki  $H_2S$  lub  $NH_3$  [2÷5]. Efektem rozkładu biologicznego zanieczyszczeń jest oczyszczanie sorbentu, stąd układ z biofiltrem uznaje się jako bezodpadowy, zaś produktami biofiltracji są  $CO_2$ ,  $H_2O$  i biomasa [6÷8].

W biodegradacji  $H_2S$  i  $NH_3$  szczególną rolę odgrywają autotroficzne bakterie siarkowe (*Beggiatoa*, *Thiothrix*, *Thiophysa*, *Thiobacillus*) i nitryfikacyjne (*Nitrosomonas*, *Nitrobacter*) [9].

Materię organiczną przyswajają bakterie heterotroficzne, występujące głównie w glebie i w wodzie [10]. Często spotykanymi w tym wypadku aktywnymi dla związków organicznych bakteriami są: *Pseudomonas*, *Rhodococcus*, *Acinetobacter*, *Amykolata*, *Arhobacter*, *Mycoplana*, *Xanthobacter*, *Bacillus* [2].

Do określonych związków organicznych jako źródeł pokarmu przystosowały się w przyrodzie rozmaite mikroorganizmy. Niektóre bakterie potrafią żywić się różnymi związkami, np. bakteria *Pseudomonas* acetonem, formaldehydem, alkanami, alkoholami, aniliną, węglowodorami aromatycznymi, octanem butylu, merkaptoetanołem, metyloketonem, naftalenem, aldehydami, po-



chodnymi siarkowymi. Doniesienia te potwierdzają również własne badania [11], kiedy to po biofiltracji butanolu na korze sosnowej zidentyfikowano bakterie *Pseudomonas*.

Obszar zastosowań biofiltracji jest bardzo szeroki, m.in. w przetwórnictwach starych olejów, suszarniach drożdży, fabrykach mączki z krwi zwierzęcej, suszarniach szczeciny, smaźalniach ryb, składach odpadów, przetwórnictwach pierza, topialniach tłuszczów, wytwórnictwach pasz, fabrykach mączki rybnej, odlewniach, oczyszczalniach ścieków komunalnych i przemysłowych, fabrykach klejów, przetwórnictwach kości, kompostowniach, lakierniach, składach paliw, fabrykach przeróbki olejów i tłuszczów, wędzarniach, ubojniach, zakładach tytoniowych, fermach, wytwórnictwach żelatyny, palarniach kawy i kakao. W zakładach takich neutralizowane są zarówno odory, jak i różnego typu połączenia związków, w tym alifaty, aromaty, związki tlenowe, siarkowe, azotowe czy chlorowe [1]. W [12] podano np. stężenia zanieczyszczeń w gazach odłotowych emitowanych z lakierni oraz podczas produkcji farb i lakierów, w tym dla natryskowej lakierni osi, lakierni puszek do napojów, po kabine lakierowania natryskowego oraz po produkcji farb i lakierów. Wśród występujących tam zanieczyszczeń są m.in. octan etylu i octan butylu, n-butanol i izo-butanol, ksyleny, propanol, pentanol, glikole, toluen, aceton, metyloetyloketon, alkohol diacetonowy, n-oktan, styren i inne odory. Jeszcze większa liczba związków występuje w powietrzu wentylowanym z chlewni [13], gdzie znajdują się liczne kwasy tłuszczowe, fenole i indole, aceton, metan i w znacznej przewadze do tych związków amoniak, siarkowódór, dimetyloamina i trietyloamina. Autorzy pracy [13] zidentyfikowali wokół chlewni aż 136 związków organicznych i nieorganicznych związanych z produkcją zwierzęcą, jednak tylko niewielka (wymieniona wcześniej) grupa związków występuje systematycznie. Wszystkie te dane wskazują na niezwykle skomplikowany charakter problemu oczyszczania gazów z mieszaniny związków organicznych, dla których mogą występować pewne efekty synergiczne. Związki organiczne są w różnym stopniu podatne na biofiltrację. Stosunkowo łatwy przebieg ma biofiltracja dla związków zawierających połączenia tlenowe, nieco gorszy dla węglowodorów pierścieniowych. Trudno prowadzić ją dla aniliny, a substancjami opornymi na biofiltrację okazały się dotąd nitrobenzen i chlorowcopochodne [1], choć jest kwestią czasu, by bakterie dostosowały się i do takich zanieczyszczeń, po stworzeniu im odpowiednich warunków. Należy mieć przy tym na uwadze czynniki środowiska wpływające na aktywność bakterii uczestniczących w rozkładzie zanieczyszczeń [14÷16]. Należą do nich m.in.: dostępność pokarmu, wysuszenie, promieniowanie, ciśnienie osmotyczne, odczyn, temperatura i szkodliwe substancje

chemiczne. Jednak spośród wszystkich organizmów żywych, bakterie są najbardziej odporne na czynniki środowiskowe, a poprzez procesy adaptacyjne mają możliwość zwiększenia swej odporności [17].

Proces biofiltracji prowadzi się w instalacjach z tzw. biofiltrem. W uproszczeniu instalacja biofiltracyjna składa się z węzła przetłaczania zanieczyszczonych gazów, węzła kondycjonowania (wstępnej obróbki gazów) i biofiltru, którego wypełnienie stanowi nawilżona warstwa porowatego i aktywnego biologicznie materiału, przez który przedmuchiwany jest z małą prędkością (rzędu kilkudziesięciu mm/s) gaz. Zanieczyszczenia rozpuszczają się najpierw w filmie cieczy otaczającym ziarna lub w cieczy wypełniającej pory ziaren, skąd przenikają do komórek mikroorganizmów zasiedlających ziarna (niekiedy dla zanieczyszczeń nierozpuszczalnych w wodzie, a rozpuszczalnych w tłuszczach, przenikają one do wnętrza komórek wskutek powinowactwa do lipidów zawartych w błonie komórkowej). Przy doborze materiału filtracyjnego uwzględnia się m.in. charakterystyki uziarnienia, porowatość złoża, zdolność zatrzymywania wody, trwałość, powierzchnię właściwą, opory przepływu, dostępność, koszty, gęstość zasiedlenia przez mikroorganizmy, niezbędne zabiegi pielęgnacyjne, a nawet zapach własny [10, 18, 19].

Dobrymi złożami dla filtrów biologicznych okazały się m.in.: żyzna gleba o spulchnionej strukturze, torf, komposty z odpadów komunalnych, kora z drzew iglastych i liściastych, wióry drzewne, wrzos, słoma, podłoże po produkcji pieczarek, itp. Często materiały te mają strukturę organiczną, stąd i one ulegają w czasie pracy biofiltru rozkładowi przez mikroorganizmy, co powoduje zmiany zarówno ich właściwości, jak i struktury. Wydłużenie okresu eksploatacji złóż biofiltracyjnych, a także poprawę skuteczności biofiltracji można uzyskać m.in. przez:

- odpowiednie komponowanie materiału filtracyjnego oraz prowadzenie zabiegów pielęgnacyjnych,
- dodawanie do złóż pożywek mineralnych i niewielkich ilości węgla aktywnego,
- użycie odpowiedniej mikroflory.

Trwałość złóż biofiltracyjnych ocenia się na kilka lat.

Aby mieć pewne wyobrażenie o możliwościach użycia biofiltrów w skali przemysłowej, przyjmuje się, że dopuszczalne obciążenie złoża odorantami lub usuwanymi związkami organicznymi, odpowiadające maksymalnej szybkości procesu, sięga setnych ÷ dziesiątych [g/m<sup>3</sup>s], średnia szybkość biofiltracji jest około 2÷5 razy mniejsza (dane te dotyczą takich związków, jak cykloheksan, formaldehyd, butanol, MEK czyli metyloetyloketon, a także toluenu, ksylenu czy aniliny) [1].

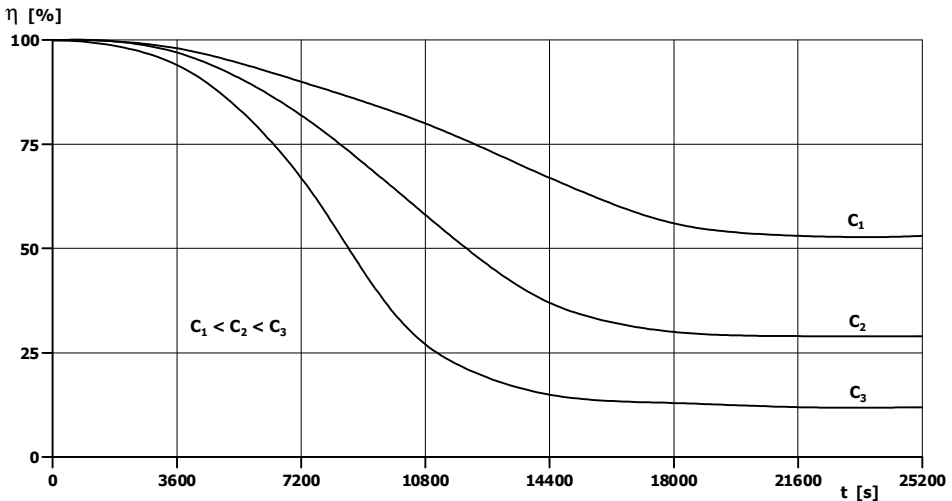
## 2. Jakościowy opis procesu biofiltracji na złożu naturalnym

Opis taki wymaga wyróżnienia etapu dynamicznego procesu, po którym dopiero następuje stan ustalony. Jeśli do powierzchni nawilżonego złoża, zasiedlonego przez przystosowaną do rozkładu danego zanieczyszczenia florę bakteryjną dopłyne gaz zawierający zanieczyszczenie, to zostanie ono zaadsorbowane, a następnie pochłonięte przez mikroorganizmy znajdujące się w złożu. Stąd w pierwszym momencie procesu należy oczekiwać pełnej skuteczności procesu, na który składa się adsorpcja i procesy biologicznego pochłaniania zanieczyszczenia. Ze względu na ograniczoną jednostkową ilość mikroorganizmów, w złożu po pewnym czasie na wlocie ustali się równowaga pomiędzy ilością dostarczonego zanieczyszczenia a możliwością jego biologicznej neutralizacji przez te mikroorganizmy. Część zanieczyszczeń, która nie była pochłonięta na pierwszej warstwie, dotrze do następnej warstwy wypełnienia, na której powtórzy się to, co miało miejsce w poprzedzającym momencie na pierwszej warstwie. Następnie gaz zubożony o pewną ilość zanieczyszczeń dociera do kolejnej warstwy, a po pewnym czasie zanieczyszczenie pojawi się na wylocie ze złoża. Będzie to miało miejsce wówczas, gdy możliwości sorpcyjne złoża i biologicznego rozkładu zanieczyszczeń zostaną wyczerpane. Aż do tego momentu skuteczność będzie pełna, ale zacznie ona spadać i będzie maleć do momentu, gdy pomiędzy ilością dostarczanego zanieczyszczenia a możliwościami biologicznego rozkładu tych zanieczyszczeń nie nastąpi równowaga. Oznacza to, że część zanieczyszczeń nie zostanie zneutralizowana.

W praktyce należy więc szukać takich złóż biologicznych i tak dobierać ich pojemność, aby faza dynamiczna była możliwie krótka. Długość tej fazy zależy też od koncentracji zanieczyszczeń na wlocie do biofiltru, ale decydująca o pracy takiego aparatu jest faza ustalona procesu. Poglądowy przebieg funkcji  $\eta = f(t)$  dla  $C_i = \text{idem}$  pokazano na rysunku 1, a eksploatacja biofiltru, przy której uzyskuje się zbyt niskie  $\eta$  jest wówczas bezcelowa (np. dla  $C_2$  lub  $C_3$ ).

W takim systemie pracują m.in. biofiltry eksploatowane dla jednej zmiany w ciągu doby. W analizie procesu formalnie należy przy tym brać też pod uwagę zmiany stopnia zasiedlenia mikroorganizmów wskutek dostępności pożywienia, jakim jest zanieczyszczenie, możliwości adaptacyjne mikroorganizmów, jak również wpływ czynników środowiskowych na kinetykę wymiany masy i bioreakcji, przy czym procesy te zachodzą następczo. Opis ten wskazuje na skomplikowany przebieg procesu i wpływ wielu zmiennych na skuteczność procesu, a generalnie na konieczność rozróżnienia etapu niestacjonarnego

i quasistacjonarnego oraz rozróżnienie procesów wymiany masy i bioreakcji, co winno znaleźć odbicie w modelu procesu.



Rys. 1. Przebieg funkcji  $\eta = f(t)$  dla  $C_i = \text{idem}$

Fig. 1. Function course  $\eta = f(t)$  for  $C_i = \text{idem}$

### 3. Literaturowe modele procesu biofiltracji

Pierwsze propozycje matematycznego opisu procesu biofiltracji lotnych związków organicznych (VOC's) na filtrze kompostowym podali w roku 1983 Ottengraf i van den Oever [20], a dotyczyły one stanu ustalonego. Autorzy ci przyjęli pełne pokrycie złoża płynną warstwą biofilmu, w którym zachodzi absorpcja i bioreakcja zerowego lub pierwszego rzędu, a ponadto, że transport biodegradowanej substancji w biofilmie odbywa się na drodze dyfuzji opisanej efektywnym współczynnikiem dyfuzji  $D$  [ $\text{m}^2/\text{s}$ ].

Rozkład stężenia zanieczyszczenia w biofilmie (przy pełnym pokryciu złoża biofilmem) dla reakcji 0-go rzędu opisuje zależność [20]:

$$D \frac{d^2 C}{dz^2} - k = 0 \quad (1)$$

W stanie stacjonarnym warunki brzegowe mają postać:

$$z = 0 ; C = \frac{C_{i0}}{m} \quad (2)$$

$$z = \delta; \frac{dC}{dz} = 0 \quad (3)$$

Rozwiązanie (1) ma postać:

$$\frac{C}{C_i/m} = 1 + \frac{1}{2} \frac{\Phi^2}{C_i/C_1} \left[ \left( \frac{z}{\delta} \right)^2 - 2 \left( \frac{z}{\delta} \right) \right] \quad (4)$$

gdzie:

$$\Phi = \delta \sqrt{\frac{km}{DC_1}} \quad (5)$$

jest tzw. modulem Thiele'go,

$z$  – położeniem w warstwie biofilmu,

$\delta$  – grubością biofilmu

$$m = \left( \frac{C_i}{C} \right)_{eq} \quad (6)$$

jest stosunkiem stężenia w fazie gazowej do stężenia w fazie ciekłej w warunkach równowagowych.

Gdy proces dyfuzji w biofilmie jest znacznie szybszy niż reakcja biodegradacji, zachodzi relacja [20]:

$$\frac{C_2}{C_1} = 1 - \frac{ak\delta\varepsilon H}{C_1 w_0} \quad (7)$$

czyli

$$\eta = \mu_0 \frac{\tau}{C_1} \quad (8)$$

gdzie:

$$\tau = \frac{\varepsilon V}{\dot{V}} \quad (9)$$

jest tzw. czasem przestrzennym, równoważnym czasowi przebywania gazu w biofiltrze.

Stała  $\mu_0$  związana jest z warunkami hydrodynamicznymi wpływającymi na grubość biofilmu ( $\delta$ ), reakcyjnymi ( $k$ ) oraz samym złożem ( $a$ ):

$$\mu_0 = ak\delta \quad (10)$$

W przestrzeni międzyziarnowej prędkość rzeczywista jest większa niż wartość  $w_0$  liczona na pusty przekrój biofiltru:

$$w = \frac{w_0}{\varepsilon} \quad (11)$$

Objętość czynna złoża wynosi:

$$V = AH \quad (12)$$

natomiast objętościowe natężenie przepływu gazu:

$$\dot{V} = w_0 A \quad (13)$$

Jeśli procesem kontrolującym jest dyfuzja:

$$\eta = \frac{\varepsilon a H}{w_0} \sqrt{\frac{kD}{2C_1 m}} = \frac{\tau}{C_1} \mu_0 \quad (14)$$

a stała  $\mu_0$  wynosi wówczas:

$$\mu_0 = a \sqrt{\frac{kDC_1}{2m}} \quad (15)$$

a więc zależy ona głównie od współczynnika dyfuzji  $D$  i stałej kinetycznej  $k$ , ale także od  $C_1$ .

Skuteczność procesu jest opisana również wzorem (8), ale stała  $\mu_0$  ma inną budowę. Obydwa przypadki dotyczą reakcji zerowego rzędu.

Dla reakcji pierwszego rzędu rozkład koncentracji zanieczyszczenia w biofilmie wynika z rozwiązania równania różniczkowego:

$$D \frac{d^2 C}{dz^2} - kC = 0 \quad (16)$$

przy takich samych, jak uprzednio warunkach brzegowych, ale stała kinetyczna  $k$  ma tu wymiar [1/s].

Rozwiązanie tego równania ma postać:

$$\frac{C_2}{C_1} = \exp \left[ -\frac{\tau a D}{m} \sqrt{\frac{k}{D}} \operatorname{tg} \left( \delta \sqrt{\frac{k}{D}} \right) \right] \quad (17)$$

czyli:

$$\eta = 1 - \exp \left[ -\frac{\tau a D}{m} \sqrt{\frac{k}{D}} \operatorname{tg} \left( \delta \sqrt{\frac{k}{D}} \right) \right] \quad (18)$$

Jak widać, również dla reakcji pierwszego rzędu skuteczność biofiltracji zależy od warunków hydrodynamicznych ( $\delta$ ), dyfuzyjnych ( $D$ ), reakcyjnych ( $k$ ) oraz od złoża ( $a$ ) i jego możliwości biofiltracji ( $m$ ). Model taki był sprawdzony dla toluenu, octanu etylu, octanu butylu i butanolu. Warto tu dodać, że przy odpowiedniej podaży biogenów narasta biomasa, prowadząc do zmiany  $\delta$  oraz zmiany porowatości złoża. Zatem rozważania te dotyczą określonego momentu eksploatacji złoża. Kinetykę pierwszego rzędu dla reakcji biofiltracji przyjmują z kolei Shareefdeen i Baltzis [21÷24]. Ich model został sprawdzony najpierw dla par metanolu, a następnie rozszerzony do opisu degradacji benzenu i toluenu dla stanu ustalonego, a więc w obszarze quasistacjonarnej pracy biofiltru. W rozważaniach Shareefdeena i Baltzisa wprowadzono po raz pierwszy pojęcie częściowego pokrycia nośnika biofilmem, a także adsorpcję zanieczyszczenia na stałych pakietach nośnika wypełnienia nie pokrytych filmem cieczy.

Hodge i Devinsky [25] również przyjęli kinetykę pierwszorzędowną bio-degradacji, a na przepływ tłokowy fazy gazowej nałożyli dyspersję osiową. Z kolei Deshusses i wsp. [26,27], badając biofiltrację metyloetyloketonu i metyloizobutyloketonu uznali, że można zaniedbać (przy nadmiarze tlenu) adsorpcję zanieczyszczeń, a uwzględnić tylko wnikanie masy do biofilmu. Abumazier i wsp. [28] uwzględnili w modelu modyfikację złoża i dodawanie np. do

biofiltru kompostowego węgla aktywnego do usuwania z gazów benzenu, toluenu, etylobenzenu i ksylenu (BTEX). Dla stanu ustalonego przyjęto w [28], że przy niskich stężeniach zanieczyszczenia w biofilmie, bioreakcja przebiega zgodnie z kinetyką I-go rzędu, dla wysokich zgodnie z kinetyką 0-go rzędu. W świetle rozważań związanych z jakościowym opisem procesu, założenia takie są w pełni uzasadnione. Jeśli stężenie zanieczyszczenia jest niewielkie, to istnieją rezerwy w pojemności złoża, by pochłoniąć wszystkie zanieczyszczenia. Wzrost stężenia zwiększa wówczas szybkość procesu. Jeśli koncentracja usuwanego składnika jest tak duża, że złożo jest w pełni nasycone, to jej wzrost nie zmieni szybkości procesu i kinetyka stanie się 0-go rzędu.

Szybkość wzrostu biomasy, odpowiadająca szybkości reakcji, związana ze stężeniem pożywki  $C_i$ , zależnym od  $q_i$ , opisana jest równaniem Monoda:

$$r_i = \mu_{im} \frac{q_i}{K'_{im} + q_i} \quad (19)$$

w którym  $K'_{im}$  to empiryczna stała Monoda,  $\mu_{im}$  – maksymalna szybkość wzrostu biomasy,  $q_i$  – stężenie składnika „i” w fazie stałej.

Również tutaj szybkość wzrostu biomasy w skrajnych przypadkach zależy liniowo od stężenia pożywki, albo jest od tego stężenia niezależna, kiedy to  $q_i \ll K'_{im}$ .

Wówczas:

$$r_i = \mu_{im} \frac{q_i}{K'_{im}} = k_i q_i \quad (20)$$

gdzie:

$$\frac{\mu_{im}}{K'_{im}} = k_i \quad (21)$$

Drugi skrajny przypadek ma miejsce dla  $q_i \gg K'_{im}$ , a szybkość wzrostu biomasy staje się niezależna od stężenia pożywki:

$$r_i = \mu_{im} = \text{idem} \quad (22)$$

Zarook i Shaikh [28] zaproponowali, by uwzględnić również wpływ stężenia tlenu na szybkość biodegradacji. Uzyskali oni dla warstwy biofilmu dwa równania bilansowe: dla zanieczyszczenia w warstwie biofilmu i dla tlenu w tej warstwie:



$$D \frac{d^2 C}{dz^2} = \frac{X_v}{Y} r(C, C_{O_2}) \quad (23)$$

$$D_{O_2} \frac{d^2 C_{O_2}}{dx^2} = \frac{X_v}{Y_{O_2}} r(C, C_{O_2}) \quad (24)$$

przy czym dla:

$$z = 0 \quad C = \frac{C_{go}}{m}, \quad C_{O_2} = \frac{(C_{O_2})_0}{m_{O_2}} \quad (25)$$

$$z = \delta \quad \frac{dC}{dz} = 0, \quad \frac{dC_{O_2}}{dz} = 0 \quad (26)$$

gdzie:

$$r = \frac{\mu_m C}{k + C} \frac{C_{O_2}}{k_{O_2} + C_{O_2}} \quad (27)$$

W równaniach tych  $X_v$  to gęstość zasiedlenia przez mikroorganizmy biofilmu,  $Y$  – stosunek ilości biomasy do ilości substancji, która uległa biodegradacji,  $C_{O_2}$  – stężenie tlenu.

Ostatnie wyrażenie opisuje szybkość wzrostu biomasy w wypadku, gdy szybkość biodegradacji ograniczona jest stężeniem tlenu. Można tu zauważyć, że dla małych  $k_{O_2}$  równanie opisujące szybkość wzrostu biomasy przechodzi w równanie Monoda.

Wreszcie w niektórych modelach uwzględnia się, jak wspomniano, niecałkowite pokrycie biofilmem złoża, czy możliwość bezpośredniej adsorpcji zanieczyszczeń na złożu stałym, ale ze względu na konieczność wyznaczenia dużej ilości parametrów w obliczeniach, modele takie nie znalazły bezpośredniego przeniesienia w projektowaniu urządzeń przemysłowych.

Omówione tu modele procesu biofiltracji (i towarzyszący mu wzrost ilości biomasy) różnią się założeniami związanymi z przepływem płynu, kinetyką reakcji w biofilmie lub w fazie stacjonarnej, szczegółami w transporcie międzyfazowym i sposobem działania w czasie. Obecnie najbardziej akceptowanym modelem fizycznym procesu jest przepływ tłokowy lub przepływ tło-

kowy z nałożoną dyspersją wzdłużną oraz kinetyka bioreakcji lub wzrostu ilości biomasy pierwszego lub zerowego rzędu, a więc model zaproponowany przez Abumaizera i wsp. [29] oraz przez Mc Nevina i Badforda w [30].

Warto tu wspomnieć, że następuje ciągła ewolucja modeli procesu biofiltracji w kierunku uwzględnienia coraz większej ilości wpływów różnych parametrów na przebieg biodegradacji zanieczyszczeń. W pracy Świsłowskiego [31] uwzględniono np. zmianę współczynnika wnikania masy w fazie ciekłej w czasie, a więc wymianę masy w warunkach nieustalonych i potwierdzono takie zjawisko eksperymentalnie dla układu etanol – złożo torfowo-kompostowe i MEK – złożo z szyszek olchowych. W pracy tej porównano ponadto zaproponowany model z danymi Deshusses'a i wsp. [26, 27]. Zwarty opis takiego modelu znajduje się ponadto w [32].

#### 4. Statyka biofiltracji

Skuteczność biofiltracji podaje zależność:

$$\eta = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \quad (28)$$

i jest ona zwykle równa sprawności procesu, jako że  $C_2^* \approx 0$ .

Skuteczność biofiltracji jest związana z czasem przebywania, równym czasowi przestrzennemu  $\tau$  (pod warunkiem, że objętościowe natężenie przepływu gazu przez złożo jest stałe, czyli  $\dot{V} = \text{idem}$ ).

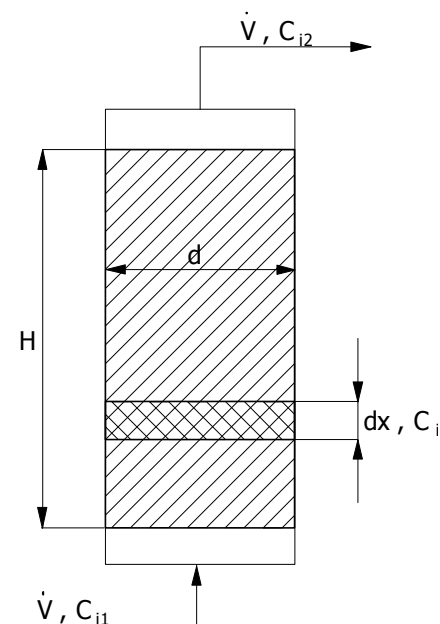
Bilans masowy izotermicznego biofiltru o stałym przekroju  $A$  w stanie ustalonym (rysunek 2) [33]:

uwzględnia, że przy zorientowaniu osi  $x$  w górę na elemencie  $dx$  występuje spadek stężenia składnika  $A_i$ , czyli  $(C_i)|_x > (C_i)|_{x+dx}$ .

Ponadto, jak wspomniano, przyjmuje się dla niskich koncentracji składnika czynnego, że reakcja jest pierwszego rzędu ze względu na  $C_i$

$$(\dot{V}C_i)|_{x+dx} - (\dot{V}C_i)|_x = -\mu_1 C_i \varepsilon A dx \quad (29)$$

$$\frac{dC_i}{dx} = -\mu_1 \frac{C_i \varepsilon A}{\dot{V}} = -\mu_1 \frac{C_i \varepsilon (AH)}{H\dot{V}} \quad (30)$$



**Rys. 2.** Schemat złoża biofiltracyjnego z warstwą elementarną  
**Fig. 2.** Biofiltration bed with elementary layer diagram

W celu rozwiązania tego równania przyjmuje się warunki brzegowe:

- na wlocie do reaktora ( $x = 0$ )  $C_i = C_1$
- na wylocie z reaktora ( $x = H$ )  $C_i = C_2$

Ponieważ

$$V = AH \tag{12a}$$

po rozwiązaniu (30)

$$\frac{C_2}{C_1} = \exp\left[-\frac{\mu_1 \varepsilon V}{V}\right] \tag{31}$$

Oznaczając tzw. czas przestrzenny  $\tau$  jako

$$\tau = \frac{\varepsilon V}{\dot{V}} \tag{9a}$$

można po przekształceniu równania (31) uzyskać:

$$\frac{C_2}{C_1} = \exp(-\mu_1 \tau) \quad (32)$$

Wiążąc (11) z (5) otrzymuje się związek pomiędzy skutecznością procesu a czasem:

$$\eta = 1 - \exp(-\mu_1 \tau) \quad (33)$$

Dla reakcji pierwszego rzędu  $\eta$  jest niezależne od koncentracji neutralizowanego składnika na wlocie do biofiltru. Stała  $\mu_1$  jest stałą szybkości biofiltracji dla kinetyki I-go rzędu i przypisuje się jej znaczenie podatności danego związku organicznego na biodegradację. Przyjęcie reakcji I-go rzędu w bilansie (29) wynika w niniejszych rozważaniach stąd, że analizowany jest proces biofiltracji gazów, w których stężenia zanieczyszczeń są zwykle niskie. Gdyby stężenie to było na tyle wysokie, że kinetyka przeszłaby w kinetykę 0-go rzędu, bilans masowy w stanie quasi-stacjonarnym przyjąłby postać:

$$(\dot{V}C_i)_{|_{x+dx}} - (\dot{V}C_i)_{|_x} = -\mu_0 \varepsilon A dx \quad (34)$$

$$\frac{dC_i}{dx} = -\mu_0 \frac{\varepsilon(AH)}{\dot{V}H} = -\mu_0 \frac{\varepsilon V}{HV} \quad (35)$$

gdzie:

$\mu_0$  – stała szybkości biodegradacji dla reakcji 0-go rzędu

$$C_1 - C_2 = \mu_0 \tau \quad (36)$$

$$\eta = \frac{\mu_0 \tau}{C_1} \quad (8a)$$

Zatem w bioreakcji zerowego rzędu  $\eta$  zależy od koncentracji składnika czynnego na wlocie do biofiltru.

Z rozważań tych wynika, że określenie kinetyki bioreakcji w stanie quasi-stacjonarnym jest stosunkowo proste. Na podstawie badań zmian koncentracji składnika biodegradowanego na wlocie i wylocie z kolumny biofiltracyjnej sprawdza się zgodność przebiegu funkcji  $\eta = f(C_1)$  z założeniem reakcji 1-go lub 0-go rzędu i wyznacza stałą  $\mu_0$  lub  $\mu_1$ . Dla kinetyki pierwszego rzędu linio-wość takiej funkcji zapewnia układ współrzędnych półlogarytmiczny:

$$\ln \frac{C_2}{C_1} = f(\tau) \quad (37)$$

natomiast dla kinetyki zerowego rzędu układ:

$$C_1 - C_2 = f \quad (38)$$

Doświadczalna weryfikacja opisu biofiltracji wynikająca z badań biodegradacji butanolu na złożu naturalnym z frakcjonowanej kory sosnowej o granulacji 0,5÷3,0 mm znajduje się w II części pracy. Również literatura do obydwu części pracy oraz spis ważniejszych oznaczeń znajduje się po części II.

## **Cz. II. Dynamika biofiltracji i weryfikacja modelu na podstawie badań biodegradacji butanolu na złożu z kory sosnowej**

### **5. Dynamika biofiltracji**

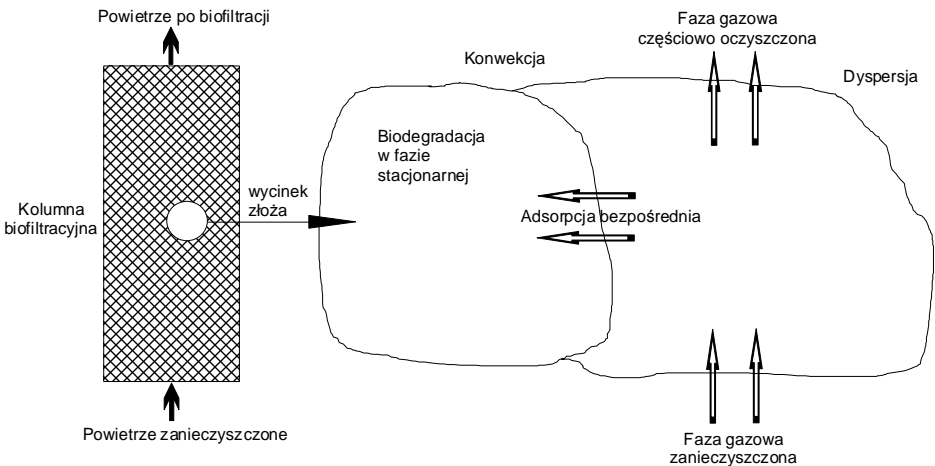
Jakościowy opis procesu wskazuje na inny przebieg bioreakcji w stanie ustalonym i na odcinku niestacjonarnej pracy złoża, kiedy to zmienne stanu są funkcjami czasu. Gdy zmienne stanu charakteryzują się rozkładem tylko wzdłuż jednej współrzędnej przestrzennej, to w równaniu bilansowym wystąpi pochodna cząstkowa względem tej współrzędnej i czasu. Jak wcześniej wspomniano, powszechnie akceptowanym obecnie modelem biofiltru jest jednowymiarowy model reaktora rurowego z dyspersją wzdłużną, jak przyjęli to w [25] Hodge i Deviny. Teoretyczne podstawy takiego modelu w układach heterogenicznych reakcji chemicznych podają Burghardt i Bartelmus [34]. W pracy [33] zaproponowano, by bioreakcję analizować w fazie stacjonarnej (stałej). Model opisany w [33] przyjmuje następujące założenia:

1. przepływ jest tłokowy o prędkości średniej odpowiadającej prędkości objętościowej w głównym kierunku przepływu,
2. brak jest poprzecznych prędkości składowych,
3. mieszanie wzdłużne ujmuje dyspersja osiowa opisana współczynnikiem dyspersji wzdłużnej, uwzględniającej mieszanie wzdłużne, związane z prądami konwekcyjnymi i wirami ruchu burzliwego, mieszanie wynikające z profilu prędkości różnego od profilu płaskiego i mieszanie związane z dyfuzją molekularną,
4. proces jest izotermiczny i obowiązuje równanie stanu gazu doskonałego,

5. biodegradacja zanieczyszczenia zachodzi tlenowo przy wystarczającym nadmiarze tlenu,
6. szybkość biodegradacji zależy od stężenia zanieczyszczenia,
7. faza stacjonarna jest w bezpośrednim kontakcie ze strumieniem gazu zawierającym neutralizowany składnik,
8. izotermy adsorpcji są liniowe.

Przyjęcie takich założeń wynikało albo ze studiów literaturowych, albo z analizy fizycznej przebiegu procesu. Ponieważ np. przepływ przez złoża biofiltracyjne z punktu widzenia hydrodynamiki jest laminarny, więc literaturowe założenie mieszania wzdłużnego wskutek prądów konwekcyjnych czy wirów ruchu burzliwego jest w tych założeniach zbędne, a dyspersja wzdłużna wynika głównie z parabolicznego profilu prędkości.

Schemat koncepcji modelu biofiltracji w stanie dynamicznym pokazano na rysunku 3.



**Rys. 3.** Model przebiegu biofiltracji  
**Fig. 3.** Model of biofiltration process

Na bilans masy gazu w stanie niestacjonarnym składają się człony akumulacji, dopływu, odpływu i reakcyjny, a bilans taki dla reaktora rurowego z nałożoną dyspersją wzdłużną w stanie niestacjonarnym ma postać:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + w \frac{\partial C_i}{\partial x} = D_L \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + r_i \quad (1)$$

Ponieważ w reakcji zachodzącej w fazie gazowej następuje zużycie składnika czynnego, człon reakcyjny jest ujemny i ma postać:

$$r_i = -\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} k_{ig-ads} (q_i^* - q_i) \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - w \frac{\partial C_i}{\partial x} - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} k_{ig-ads} (q_i^* - q_i) \quad (3)$$

gdzie:

$q_i, q_i^*$  – stężenie składnika czynnego w fazie stacjonarnej  
(i w równowadze)

$k_{ig-ads}$  – współczynnik wnikania masy z fazy gazowej do stacjonarnej.

Warunek początkowy

$$C_i(x, 0) = 0 \quad (4)$$

Warunki brzegowe:

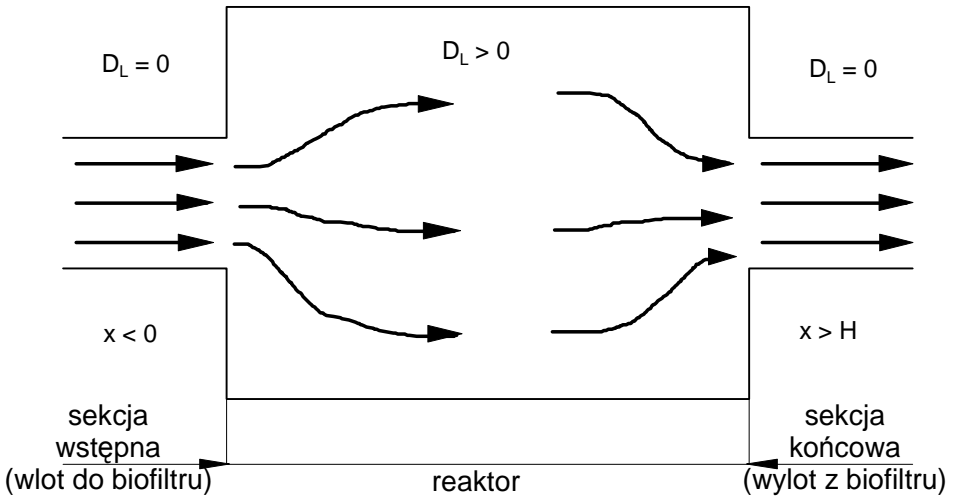
na wlocie do reaktora

$$D_L \frac{\partial C_i}{\partial x} \Big|_{x=0} = -w(C_i|_{0^-} - C_i|_{0^+}) \quad (5)$$

na wylocie z reaktora

$$\frac{\partial C_i}{\partial x} \Big|_{x=H} = 0 \quad (6)$$

Przy przyjęciu warunków brzegowych skorzystano z sugestii Danczkwerta [34], że  $D_L > 0$  tylko w reaktorze, natomiast na wlocie i wylocie z reaktora  $D_L = 0$ , co można przedstawić na schemacie – rysunek 4.



**Rys. 4.** Ilustracja warunków brzegowych Danckwerts'a wg [34]

**Fig. 4.** Illustration of Danckwerts' boundary conditions according to [34]

W fazie stacjonarnej występuje pewien rozkład stężeń oznaczonych tu jako  $q_i$ . Stężenie równowagowe do  $q_i$  wynosi w tej fazie  $q_i^*$ . Składnik czynny dostarczany jest do fazy stacjonarnej z szybkością  $k_{ig-ads} (q_i^* - q_i)$ . Stąd bilans masowy dla fazy stacjonarnej:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_{ig-ads} (q_i^* - q_i) - r_i \quad (7)$$

Jeśli przyjąć, że szybkość reakcji w fazie stacjonarnej wynosi

$$r_i = k_{rx} q_i^N \quad (8)$$

gdzie:

$N$  jest rzędem reakcji w tej fazie, to

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_{ig-ads} (q_i^* - q_i) - k_{rx} q_i^N \quad (9)$$

zaś warunek początkowy

$$q_i(x, 0) = 0 \quad (10)$$



Zwykle przedstawione wcześniej równania przekształca się do postaci bezwymiarowej, wprowadzając następujące zmienne:

- bezwymiarowe stężenie w fazie gazowej  $X_i = \frac{C_i}{C_{i0}}$  (11)

- bezwymiarowa odległość  $Z = \frac{x}{H}$  (12)

- bezwymiarowy czas  $T = \frac{wt}{H}$  (13)

- bezwymiarowe stężenie w fazie stacjonarnej  $S_i = \frac{m_z q_i^*}{C_{i0}}$  (14)

Oznaczając ponadto:

liczbę Pecleta  $Pe = \frac{Hw}{D_L}$  (15)

oraz współczynnik podziału  $m_2 = \frac{C_i}{q_i^*}$  (16)

wówczas bilans masowy w fazie gazowej przyjmuje postać:

$$\frac{\partial X_i}{\partial T} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 X}{\partial Z^2} - \frac{\partial X_i}{\partial Z} - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \left[ \frac{k_{ig-ads} H}{m_2 w} (X_i - S_i) \right] \quad (17)$$

przy warunku początkowym

$$X_i(Z, 0) = 0 \quad (18)$$

i warunkach brzegowych

$$\left. \frac{\partial X_i}{\partial Z} \right|_{Z=0} = -Pe (X_i|_{0^-} - X_i|_{0^+}) \quad (19)$$

$$\left. \frac{\partial X_i}{\partial T} \right|_{Z=0} = 0 \quad (20)$$

natomiast bilans masowy w fazie stacjonarnej

$$\frac{\partial S_i}{\partial T} = \frac{k_{ig-ads} H}{w} (X_i - S_i) - \frac{k_{rx} H}{w} \left( \frac{C_{i0}}{m_2} \right)^{N-1} S_i^N \quad (21)$$

przy warunku początkowym

$$S_i(Z, 0) = 0 \quad (22)$$

Rozwiązanie układu równań (17) i (21) oprócz odpowiednich warunków początkowych i brzegowych wymaga znajomości porowatości złoża  $\varepsilon$ , współczynnika podziału między fazą gazową i stacjonarną  $m_2$ , współczynnika wnikania masy między fazą gazową a stacjonarną  $k_{ig-ads}$  oraz stałej szybkości reakcji w fazie stacjonarnej  $k_{rx}$ , a ponadto należy znać rząd reakcji w fazie stacjonarnej. Ponieważ niektórych z wymienionych wielkości nie da się zmierzyć, zatem szacuje się je, lub po prostu przyjmuje (korzystając wtedy z odpowiednich wskazówek literaturowych).

Rozwiązanie układu równań różniczkowych cząstkowych (17) i (21) typu parabolicznego można prowadzić przy wykorzystaniu metody różnic skończonych.

Aby określić skuteczność biofiltracji przy pomocy zaproponowanego modelu, potrzebna jest znajomość następujących wielkości:

- stężenia wlotowego  $C_I$  – wynika ono zwykle z założeń technologicznych procesu;
- prędkości przepływu gazu  $w_0$  liczonej na pełny przekrój kolumny (wskaźniki literaturowe zalecają  $w_0 = 0,02 \div 0,08$  m/s);
- wysokości czynnej złoża w biofiltrze – parametr ten jest związany z  $w_0$  i koniecznym czasem przebywania (kontaktu). Przyjmuje się, że  $t_k = \text{kilka} \div \text{kilkanaście}$  [s], stąd najczęściej spotykane wysokości kolumny to  $1,0 \div 2,0$  m;
- czasu pracy biofiltru  $t$ . W systemie ciągłej pracy biofiltru, gdy odgrywa rolę jedynie ustalona faza procesu, parametr ten nie jest uwzględniany, dla cyklicznej pracy biofiltru, np. w systemie jednozmianowym, należy przyjmować  $t = t_{zmiany}$  (np. 8 godzin);
- współczynnika podziału zanieczyszczenia między fazą gazową a stacjonarną  $m_2$  – wartość tego współczynnika wyznacza się doświadczalnie, korzystając z tzw. izoterm adsorpcji [35];
- porowatości złoża. Parametr ten jest niezwykle istotny, a w jego wyznaczeniu można skorzystać z metody próżniowej, opisaną w [36];
- współczynnika dyspersji wzdłużnej  $D_L$  – dla  $Pe > 100$  współczynnik ten nie wpływa na  $\eta$ . Najczęściej przyjmuje się  $D_L = (0,034 \div 0,82) \cdot 10^{-4}$  [m<sup>2</sup>/s];

- rzędowości kinetyki bioreakcji  $N$  – dla małych stężeń, jak wspomniano, obowiązuje kinetyka pierwszorzędowa, dla dużych – zerowego rzędu, natomiast dla wartości pośrednich  $N > 0$  (może przekroczyć wartość 1);
- współczynnika wnikania masy z fazy gazowej do stacjonarnej  $k_{ig-ads}$ . Problem jest tu bardzo złożony. Można go rozwiązać przez estymację nieliniową doświadczeń, jak w [33], lub przez doświadczalne wyznaczenie takiego współczynnika, który na dodatek zależy od czasu [31÷32]. W wyniku estymacji uzyskuje się wartość  $k_{ig-ads}$ , a następnie sprawdza dokładność uzyskanego rozwiązania  $C_i = f(x, t_k, t)$ ;
- stałej szybkości wzrostu mikroorganizmów przy założonej kinetyce bioreakcji w fazie stacjonarnej  $k_{rx}$  – zwykle wyznacza się ten parametr przez estymację nieliniową rezultatów doświadczeń, choć najczęściej brak jest wskazówek literaturowych, jak dobrać  $k_{rx}$ .

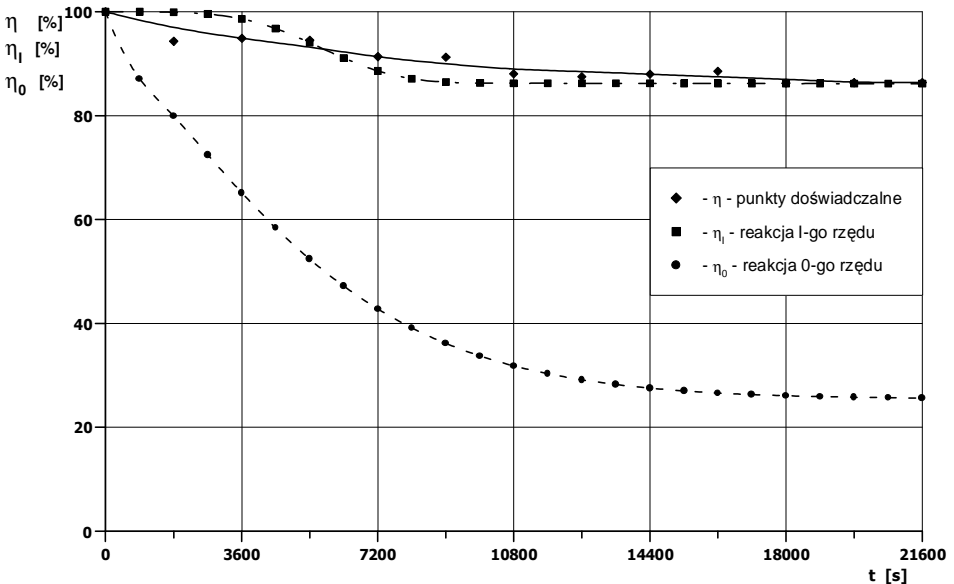
Różnice pomiędzy wartościami symulowanymi a pomiarowymi związane są z uproszczeniami przyjętymi w modelu, a głównie poprawnością kinetyki i ograniczeniem się tylko do dwu faz: gazowej i stacjonarnej. W rzeczywistości zjawisko jest bardziej złożone, bowiem faza stacjonarna zawiera nośnik (faza stała) i biofilm (faza ciekła). Uściśleniem rozważań byłoby wprowadzenie do modelu dodatkowych członów związanych z pokryciem ziaren biofiltru biofilmem oraz wyrazów opisujących zmianę stężenia w tej fazie. Ponadto konieczne mogłoby być rozważenie kinetyki Monoda z niecałkowitym wykładnikiem potęgowym lub kinetyki opisanej krzywą sigmoidalną.

Zaprezentowany tu model biofiltracji ma charakter deterministyczny i został sprawdzony dla następujących układów: butanol – kora sosnowa, butanol – torf i MEK – torf. Własne dane dot. biofiltracji butanolu znajdują się w pracach [33, 37÷42], pozostałe dane w [43].

## 5. Doświadczalna weryfikacja modelu na podstawie badań biofiltracji butanolu na złożu naturalnym z kory sosnowej

Weryfikacji takiej dokonano na podstawie szerokich badań prowadzonych na instalacji doświadczalnej opisanej w [33] w zakresie zmienności czasu kontaktu  $\tau = t_k = 1,42 \div 9,74$  s i stężeń wlotowych butanolu do kolumny  $C_l \cong 1 \div 100$  mg/m<sup>3</sup>. Głównym elementem instalacji była kolumna biofiltracyjna o średnicy wewnętrznej 0,175 m, zaś badania prowadzone w stabilizowanej temperaturze 20°C i przy praktycznie stałej wilgotności powietrza na wlocie, równej 80%, dotyczyły dwu wysokości czynnych złoża: 0,45 m i 0,25 m. Ze względu na niewystarczającą wilgotność powietrza podawanego do kolumny, złoża okresowo nawilżano. Czas pracy kolumny w periodycznym (zmianowym) systemie wynosił do 10,5 godziny, zaś oznaczeń

stężień na wlocie i wylocie z kolumny dokonywano co 15 lub co 30 min. Ponadto stanowisko było przystosowane do badań hydrauliki złoża. Oprócz badań głównych przeprowadzono niezbędne oznaczenia pomocnicze, w tym porowatości złoża sposobem opisanym w [36], izoterm adsorpcji zgodnie z [35], wilgotności złoża i zawartości materii organicznej wg [44], oporów przepływu zgodnie z [45] (przy czym zaprezentowano w tej pracy szereg sposobów ujęcia hydrauliki kolumny), wreszcie badania mikrobiologiczne, prowadzone zgodnie z obowiązującymi normami. Te ostatnie polegały na przygotowaniu pożywek, barwieniu próbek metodą Grama, oznaczeniu wzrostu hodowli i czystości tej hodowli, izolacji szczepów bakterii i ich identyfikacji odpowiednimi testami. Bliższe informacje dot. tego fragmentu badań znajdują się w [46].



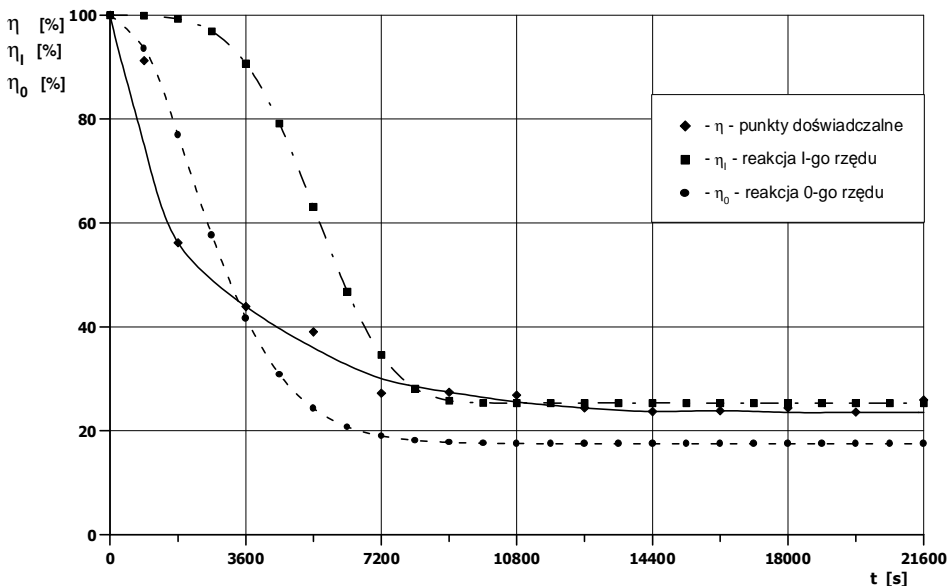
**Rys. 5.** Przebieg zależności  $\eta = f(t)$  dla biofiltracji butanolu przy  $C_I = 0,005 \text{ [g/m}^3\text{]}$ ,  $H = 0,25 \text{ [m]}$  i  $w_0 = 0,0544 \text{ [m/s]}$

**Fig. 5.** Dependence  $\eta = f(t)$  course for butanol biofiltration at  $C_I = 0,005 \text{ [g/m}^3\text{]}$ ,  $H = 0,25 \text{ [m]}$  and  $w_0 = 0,0544 \text{ [m/s]}$

Jak wspomniano, oprzyrządowanie instalacji i metodyka badań pozwalały określać w danym momencie stężenia butanolu na wlocie i wylocie z kolumny (oznaczano je metodą chromatografii gazowej przy użyciu chromatografu Chrom 5 produkcji firmy Laboratorni Pristroje Praha z detektorem FID, kolumną Carbowax 20M i gazem nośnym – azotem). Pełne zestawienie wyników

badania dynamiki i statyki biofiltracji dla butanolu znajdują się w załączniku I pracy [33].

Przykłady przebiegu zależności  $\eta = f(t)$  dla wybranych parametrów pracy biofiltru neutralizującego butanol z powietrza zamieszczono na rysunku 5 i rysunku 6.



**Rys. 6.** Przebieg zależności  $\eta = f(t)$  dla biofiltracji butanolu przy  $C_I = 0,1$  [g/m<sup>3</sup>],  $H = 0,25$  [m] i  $w_0 = 0,0907$  [m/s]

**Fig. 6.** Dependence  $\eta = f(t)$  course for butanol biofiltration at  $C_I = 0,1$  [g/m<sup>3</sup>],  $H = 0,25$  [m] and  $w_0 = 0,0907$  [m/s]

Wyodrębniono na nich punkty uzyskane z doświadczeń oraz obliczone modelem deterministycznym przy przyjęciu kinetyki 0-go lub 1-go rzędu. Dla niskich stężeń butanolu zdecydowanie lepiej oddaje kinetykę biodegradacji reakcja 1-go rzędu, dla wysokich – reakcja 0-go rzędu. Można tu zauważyć, że odwzorowanie rzeczywistości nie jest jednak pełne i w pewnym przedziale stężeń występuje obszar przejściowy. Dlatego podjęto próbę lepszego uzgodnienia danych pomiarowych z obliczonymi modelem, proponując z nim użycie w fazie stacjonarnej zmodyfikowanego równania Monoda w postaci:

$$r_i = \mu_{im} \frac{q_i^n}{K'_{im} + q_i} \quad (23)$$

gdzie:

$$q_i = \frac{C_i}{m_2} \quad (24)$$

Wykładnik  $n$  ujmuje pośrednio zależność asymilacji substratu od stopnia zasiedlenia mikroorganizmów na złożu oraz jego zależność od stężenia odorantu [40]. Stwierdzono, że takie przyjęcie znacząco polepsza zgodność danych pomiarowych i obliczonych z modelu, a np. dla układu butanol – kora sosnowa  $n = 1,5$ , zaś dla układu MEK – torf  $n = 1,35$ .

Stwierdzono ponadto, że przed procesem biofiltracji w korze dominowały bakterie gramujemne *Aeromonas hydrofila* i gramodatnie rodzaju *Bacillus*. Po procesie biofiltracji wzrosła znacząco ilość bakterii *Bacillus mycoides var mesentericus* i namnożyły się bakterie *Pseudomonas vesicularis*, natomiast praktycznie zniknęły *Aeromonas* [33÷46]. Świadczy to o możliwościach adaptacyjnych złoża naturalnego, które potrafi dostosować się do podawanego pokarmu. Równocześnie sugeruje to możliwość sztucznego zasiedlenia takiego złoża odpowiednimi mikroorganizmami przystosowanymi do danego zanieczyszczenia jako pożywienia.

Jeśli chodzi o hydraulikę złoża z frakcjonowanej kory sosnowej, to wyznaczono dla niego następujące parametry:  $\varepsilon = 0,6556$ ,  $d_e = 0,000519$  m,  $a = 3977$  m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> [45÷47], a zależność na opory przepływu ma postać:

$$Eu = 41600 Re^{-0,938} \quad (25)$$

i obowiązują dla wysokości czynnej złoża  $H_0 = 0,45$  m.

Natomiast dla torfu nawilżonego  $\varepsilon = 0,472$ ,  $d_e = 0,00132$  m,  $a = 2400$  m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>

$$Eu = 78900 Re^{-0,462} \quad (26)$$

Aby obliczyć opory przy innej wysokości złoża, np.  $H$ , należy  $\Delta P$  wyliczone zależnością (25) lub (26) pomnożyć przez  $(H/H_0)$ .

## 6. Podsumowanie

Przedstawione tu dane pozwalają dobrać biofiltr wypełniony frakcjonowaną korą sosnową o granulacji  $0,5 \div 3,5$  mm, przystosowany do biodegradacji butanolu występującego w powietrzu w ilości do  $100 \text{ mg/m}^3$  i przewidzieć skuteczność procesu w dowolnym momencie czasu i w danym przekroju złoża zarówno w odcinku niestacjonarnej pracy złoża, jak i po ustabilizowaniu się warunków biofiltracji. Dane związane z hydrauliką, a zamieszczone w [45] i [47], pozwalają przy tym określić opory przepływu gazu przez złożo, a więc dobrać urządzenie przetłaczające.

Warto tu również wspomnieć, że dokonano porównania modelu deterministycznego procesu biofiltracji butanolu na złożu z frakcjonowanej kory z danymi opisanymi przy użyciu sieci neuronowych, uzyskując dobra zgodność obydwu sposobów opracowywania danych doświadczalnych. Takie porównanie znajduje się w [42], a wykazano w nim wzajemne uzupełnianie się opisów biofiltracji za pomocą sztucznej sieci neuronowej i modelu deterministycznego. Stwierdzono też, że wykładnik  $n$  w zmodyfikowanym równaniu Monoda może przybierać różne wartości dla różnych zanieczyszczeń i np. w [42] znaleziono dla MEK  $n = 1,35$ . Porównania metod biologicznych i konwencjonalnych oczyszczania powietrza podano w [48].

### Spis ważniejszych oznaczeń

$A$	- powierzchnia przekroju biofiltru, [ $\text{m}^2$ ]
$C$	- stężenie gazu w biofilmie, [ $\text{kmol/m}^3$ ], [ $\text{mg/m}^3$ ]
$C_i, C_g$	- stężenie składnika „ $i$ ” w gazie, [ $\text{kmol/m}^3$ ], [ $\text{mg/m}^3$ ]
$C_{i0}, C_{g0}$	- stężenie składnika „ $i$ ” w momencie $t = 0$ lub na wlocie do biofiltru, [ $\text{kmol/m}^3$ ], [ $\text{mg/m}^3$ ]
$C_{O_2}, (C_{O_2})_0$	- stężenie tlenu na wlocie do biofiltru, [ $\text{kmol/m}^3$ ], [ $\text{mg/m}^3$ ]
$C_1, C_2$	- stężenie na wlocie i wylocie z biofiltru, [ $\text{kmol/m}^3$ ], [ $\text{mg/m}^3$ ]
$C_2^*$	- stężenie równowagowe do $C_2$ , [ $\text{kmol/m}^3$ ], [ $\text{mg/m}^3$ ]
$C_l$	- stężenie tlenu w gazie, [ $\text{kmol/m}^3$ ], [ $\text{mg/m}^3$ ]
$D$	- współczynnik dyfuzji zanieczyszczenia w biofilmie, [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
$D_L$	- kinematyczny współczynnik dyspersji wzdłużnej, [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
$H$	- wysokość czynna biofiltru, [m]
$K_{im}$	- stała Monoda, [ $\text{kmol/m}^3$ ], [ $\text{mg/m}^3$ ]
$N$	- wykładnik potęgi (rząd reakcji) w równaniu (8) – cz. II
$S_i$	- bezwymiarowe stężenie w fazie stacjonarnej
$T$	- bezwymiarowy czas

$V$	- objętość biofiltru, [m <sup>3</sup> ]
$\dot{V}$	- objętościowe natężenie przepływu gazu, [m <sup>3</sup> /s]
$X_i$	- bezwymiarowe stężenie w fazie gazowej
$X_V$	- stosunek masy suchych komórek do objętości biofilmu wg [28], [kg/m <sup>3</sup> ]
$Y$	- stosunek ilości produkowanej biomasy do ilości substancji, która uległa biodegradacji
$Y_{O_2}$	- stosunek ilości produkowanej biomasy do ilości zużytego tlenu
$Z$	- bezwymiarowa odległość
$a$	- jednostkowa powierzchnia rozwinięta, [m <sup>2</sup> ]
$d_e$	- średnica ekwiwalentna złoża, [m]
$k$	- stała szybkości reakcji 0-go rzędu w (1) – cz. I, [kmol/m <sup>3</sup> s] lub 1-go rzędu w (16) – cz. I, [1/s]
$k_{ig-ads}$	- współczynnik wnikania masy składnika „i” z fazy gazowej do fazy stałej, [m/s]
$k_{rx}$	- stała szybkości reakcji w fazie stacjonarnej, [kmol <sup>1-N</sup> /(m <sup>3-3N</sup> · s)], [mg <sup>1-N</sup> /(m <sup>3-3N</sup> · s)]
$m, m_2$	- współczynnik podziału zanieczyszczenia między fazą gazową a stacjonarną (lub biofilmem)
$m_{O_2}$	- współczynnik podziału tlenu między fazą gazową a biofilmem
$n$	- wykładnik potęgi w zmodyfikowanym równaniu Monoda (23) – cz. II
$q_i$	- stężenie składnika „i” w fazie stacjonarnej, [kmol/m <sup>3</sup> ], [mg/m <sup>3</sup> ]
$q_i^*$	- stężenie równowagowe składnika „i” w fazie stacjonarnej, [kmol/m <sup>3</sup> ], [mg/m <sup>3</sup> ]
$r_i$	- szybkość bioreakcji, [kmol/m <sup>3</sup> · s], [mg/m <sup>3</sup> · s]
$t$	- czas pracy biofiltru, [s], [h]
$t_k$	- czas kontaktu równy czasowi przebywania i czasowi przestrzennemu, [s]
$w$	- prędkość gazu liczona na pusty przekrój kolumny, [m/s]
$x$	- zmienna położenia wzdłuż wysokości złoża, [m]
$z$	- zmienna w grubości biofilmu, [m]
$\delta$	- grubość biofilmu, [m]
$\varepsilon$	- porowatość wypełnienia biofiltru, [m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ]
$\eta$	- skuteczność biofiltracji
$\mu_0$	- stała szybkości biodegradacji dla reakcji 0-go rzędu, [kmol/m <sup>3</sup> · s], [mg/m <sup>3</sup> · s]
$\mu_1$	- stała szybkości biodegradacji dla reakcji 1-go rzędu, [1/s]



$\mu_m, \mu_{im}$	- maksymalna szybkość wzrostu biomasy, [kmol/m <sup>3</sup> · s]
$\tau$	- czas przestrzenny równy czasowi przebywania i czasowi kontaktu, [s]
$\Phi$	- moduł Thiele'ego, $\Phi = \delta \sqrt{\frac{km}{DC_1}}$
$Eu$	- liczba Eulera, $Eu = \frac{\Delta P}{\rho w^2}$
$Pe$	- liczba Pecleta, $Pe = \frac{Hw}{D_L}$
$Re$	- liczba Reynoldsa, $Re = \frac{\rho w d_e}{\eta}$
MEK	- oznaczenie metyloetyloketonu

## Indeksy

0	- dotyczy warunków początkowych ( $t = 0$ )
0	- dotyczy reakcji 0-go rzędu
1	- odnosi się do wlotu na biofiltr
1	- dotyczy reakcji 1-go rzędu
2	- odnosi się do wylotu z biofiltru
2	- dotyczy podziału między fazą gazową a stacjonarną
$i$	- odnosi się do $i$ -tego składnika
$L$	- dotyczy dyspersji wzdłużnej
$m$	- odnosi się do wartości maksymalnej
$rx$	- dotyczy reakcji w fazie stacjonarnej
$ig-ads$	- odnosi się do wnikania masy z fazy gazowej do stacjonarnej

## Literatura do cz. I i II pracy

1. Szklarczyk M., Czermarmazowicz M., Adamiak W.: *Biologiczne oczyszczanie gazów – stan obecny i perspektywy rozwoju*. Biotech., 1, 36, 109. 1997.
2. Warych J.: *Oczyszczanie przemysłowych gazów odlotowych*. WNT, Warszawa 1994.
3. Wani A.H., Branion R.M.R., Lau A.K.: *Degradation kinetic of biofilter media teating reduced sulfur odoursand VOC's*. J. Air & Waste Menag. Assoc., 48, 1183. 1998.
4. Liang Y., Quan X., Chen J., Chung J.S., Sung J.Y., Chen S., Xue D., Zhao Y.: *Long term results of ammonia removal and transformation by biofiltration*. J. Hazard. Mat., 80, 1÷3, 259. 2000.

5. **Wani A.H., Lau A.K., Branion R.M.R.:** *Biofiltration control of pulping odours – hydrogen sulfide: Performance, macrokinetics and coexistence effects of organo – sulfur species.* J. Chem. Technol. Biotechnol., 74, 1, 9. 1999.
6. **Koniecznyński J.:** *Oczyszczanie gazów odlotowych.* Wyd. Pol. Śl., Gliwice 1993.
7. **Ottengraf S.P.P., Meesters J.J.P., van den Oever A.H.C., van den Rozema H.R.:** *Biological elimination of volatile xenobiotic compounds in biofilter.* Bioproc. Engng., 1, 61. 1986.
8. **Kośmider J.:** *Ograniczenia odorowej uciążliwości powietrza w Polsce – koncepcja krajowej strategii,* Integrated air quality control for industrial and commercial sectors, Proceedings of a symposium held in Międzyzdroje, April 1997.
9. **Elias A., Barona A., Arreguy A., Rios J., Aranguiz I., Peñas J.:** *Evaluation of a packing material for the biodegradation of H<sub>2</sub>S and product analysis.* Proc. Biochem., 37, 8, 813. 2002.
10. **Szklarczyk M.:** *Biologiczne oczyszczanie gazów odlotowych.* Wyd. Pol. Wrocł., Wrocław 1991.
11. **Chmiel K., Palica M., Thullie J., Tatoj P.:** *Transformacja flory bakteryjnej zawartej w korze sosnowej po biofiltracji butanolu.* Zesz. Nauk. Wydz. Bud. i Inż. Środ. Pol. Koszal., Seria Inż. Środ., 21, 521. 2003.
12. **Szklarczyk M.:** *Ochrona atmosfery.* Wyd. Un. Warm. – Mazursk., Olsztyn 2001.
13. **Tymczyzna L., Chmielowiec-Korzeniowska A.:** *Biologiczne oczyszczanie powietrza wentylowanego z budynków inwentarskich.* Ekol. Techn., 5/6, 23. 1996.
14. **Bailey J.E., Ollis D.F.:** *Biochemical Engineering Fundamentals.* Mc Graw – Hill Int. Editions, Chem. Eng. Sci. 1986.
15. **Jackson A.T.:** *Process Engineering in Biotechnology.* London-New York, Prentice Hall, 1991.
16. **Schugerl K.:** *Bioreaction Engineering, vol. 2.* Chichester, New York, Wiley & Sons, 1990.
17. **Wojnowska-Baryła I., Klimiuk E.:** *Zastosowanie biosorbentów w procesach usuwania metali z roztworów wodnych.* Biotech., 4, 39, 103. 1997.
18. **Schwarz B.C.E., Deviny J.S., Tsotsis T.T.:** *A biofilter network model – importance of the pore structure and other large – scale heterogeneities.* Chem. Eng. Sci., 56, 2, 475. 2001.
19. **Zilli M., Palazzi E., Sene L., Cionverti A., Del Borghi M.:** *Toluene and styrene removal from air in biofilters.* Proc. Biochem., 37, 4, 423. 2001.
20. **Ottengraf S.P.P., van den Oever A.H.C.:** *Kinetics of organic compound removal from waste gases with a biological filter.* Biotechnol. Bioeng., 25, 3089. 1983.
21. **Shareefdeen Z., Baltzis B.C., Oh Y.S., Bartha R.:** *Biofiltration of methanol vapour.* Biotechnol. Bioeng., 41, 512. 1993.
22. **Shareefdeen Z., Baltzis B.C.:** *Biological removal of hydrophobic solvent vapours from air streams, in advances in bioprocess engineering.* E. Galindo, O.T. Ramirez, Eds.; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1994.
23. **Shareefdeen Z., Baltzis B.C.:** *Biofiltration of toluene vapour under steady-state and transient conditions: theory and experimental results.* Chem. Eng. Sci., 49, 244, 4347. 1996.

24. **Baltzis B.C., Wojdyła S.M., Shareefdeen Z.:** *Modeling biofiltration of VOC mixtures under steady-state conditions.* J. Environ. Eng. Div., 123, 599. 1997.
25. **Hodge D.S., Deviny J.S.:** *Modeling removal of air contaminants by biofiltration.* J. Environ. Eng. Div., 121, 21. 1995.
26. **Deshusses M.A., Hamer G., Dunn I.J.:** *Behaviour of biofilters for waste air biotreatment. 1. Dynamic model development.* Environ. Sci. Technol., 29, 1048. 1995.
27. **Deshusses M.A., Hamer G., Dunn I.J.:** *Behaviour of biofilters for waste air biotreatment. 2. Experimental evaluation of a dynamic model.* Environ. Sci. Technol., 29, 1059. 1995.
28. **Zarook S.M., Shaikh A.A.:** Chem. Eng. J., 65, 55. 1997.
29. **Abumaizer R.J., Szuth E.H., Koohar W.:** *Analytical model of dual media biofilter for removal of organic air pollutants.* J. Environ. Eng. Div., 123, 606. 1997.
30. **Mc Nevin D., Barford J.:** *Biofiltration as an odour abatement strategy.* Biochem. Eng. J., 5, 231. 2000.
31. **Świsłowski M.:** *Usuwanie par substancji organicznych z powietrza w biofiltrze ze złożami naturalnymi.* Praca doktorska, Pol. Gdańska, Gdańsk 2002.
32. **Kawalec-Pietrenko B., Świsłowski M.:** *Przebieg oczyszczania gazu ze złożu naturalnym w biofiltrze.* Inż. Ap. Chem., 1, 12. 2003.
33. **Chmiel K.:** *Dynamika i statyka biofiltracji butanolu na złożu z frakcjonowanej kory sosnowej.* Praca doktorska Pol. Śl., Gliwice 2003.
34. **Burghardt A., Bartelmus G.:** *Inżynieria reaktorów chemicznych.* T II, PWN, Warszawa 2001.
35. **Paderewski M.:** *Adsorpcja i adsorbery.* Wyd. Pol. Szczecińskiej, Szczecin 1980.
36. **Chmiel K., Kawik M., Palica M., Waluś J.:** *Wyznaczanie porowatości złoża metodą próżniową.* Ochr. Pow. i Probl. Odp., 3, 98. 2000.
37. **Palica M., Chmiel K.:** *Biofiltracja butanolu na frakcjonowanym złożu z kory sosnowej na odcinku niestabilnej pracy złoża.* Inż. Chem. Proc., T22, 3D, 1091. 2001.
38. **Palica M., Chmiel K.:** *The research over butanol biodegradation in the bed of preselected pine tree bark in the ange of unsteady-state working conditions.* 15<sup>th</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering, P7.40, Praha, Czech Republik 2002.
39. **Chmiel K., Palica M., Jarzębski A.B.:** *Analiza procesu biofiltracji butanolu na złożu naturalnym z kory sosnowej.* Inż. Chem. Proc., 24, 677. 2003.
40. **Chmiel K., Konieczny A., Palica M., Jarzębski A.B.:** *Dynamika biodegradacji butanolu na złożu naturalnym z kory sosnowej.* Inż. Chem. Proc., 25, 173. 2004.
41. **Chmiel K., Piotrowski K., Palica M., Jarzębski A.B.:** *Periodic operation of biofilters simulation and experimental results.* Chem. Eng. & Techn., (in print).
42. **Chmiel K., Konieczny A., Palica M., Jarzębski A.B.:** *Symulacja biodegradacji lotnych substancji organicznych. Porównanie predykcji sieci neuronowych i modelu deterministycznego.* Inż. Chem. Proc., 3/1, 783. 2004.
43. **Chmiel K., Palica M., Jarzębski A.B.:** *Symulacja dynamiki biodegradacji MEK na złożu naturalnym.* Inż. Chem. Proc., 3/1, 777. 2004.
44. **Lityński T., Jurkowska H., Górlach E.:** *Analiza chemiczno-rolnicza. Gleby i nawozy.* PWN, Warszawa 1972.

45. **Palica M., Chmiel K.:** *Hydraulic description of biological bed – a generalization form.* Chem. Biochem. Eng. Q., **16**, (14), 159. 2002.
46. **Chmiel K., Palica M.:** *Identyfikacja drobnoustrojów po procesie biofiltracji butanolu na złożu z kory sosnowej.* Inż. Ap. Chem., **3**, 21. 2002.
47. **Chmiel K., Palica M., Thullie J., Tatoj P., Gierczycki A.:** *Ujęcie zależności kryterialną oporów przepływu wybranych złóż naturalnych używanych w biofiltracji.* Zesz. Nauk. Wydz. Bud. i Inż. Środ. Pol. Koszal., Seria Inż. Środ., **21**, 507. 2003.
48. **Thullie J., Kocur A., Chmiel K., Palica M., Tatoj P.:** Inż. Ap. Chem., **3**, 9. 2003.

## Modelling of Biofiltration Process

### Abstract

In the paper basic information dealing with biofiltration and then a qualitative description of the process carried on in a three-shift system with one active shift are given. Literature models of quasi – steady state biofiltration are discussed. A solution of the own biofiltration statics model under assumptions of first order reaction for low contaminated gas and zero order reaction for higher concentration of pollution is proposed. The method for process statics elaboration on the basis of experiments is presented.

The Hodge and Devinny model assuming plug flow with axial dispersion of polluted gas, reaction in the stationary phase, linearity of adsorption isotherms and Danckwerts' boundary conditions for axial dispersion in a biofilter inlet/outlet was used. The modified Monod kinetics with exponent,  $n$ , was assumed.

Verification of the experimental data was carried out in the butanol – fractionated pine tree bark system of 0.5÷3.0 mm granulation. It was stated that for low butanol concentrations biofiltration dynamics can be described by first-order kinetics, whereas for high concentrations – zero-order kinetics was preferable, however a certain discrepancy was observed in comparison with the experimental data. Accuracy of the model was significantly improved by assuming  $n = 1.5$  in the Monod equation.

Biofiltration dynamics was described for three-shift system with one active shift (ca' 8 hrs) and two passive (ca' 16 hrs). Experiments were carried out during about 6 months with no visible decreasing of bed activity. On the basis of previously undertaken tests it was stated that before biofiltration took place *Aeromonas hydrofila* and *Bacillus* bacteria prevailed in pine tree bark, whereas when the process was finished a number of *Bacillus mycoides var mesentericus* was higher, *Pseudomonas vesicularis* were created and *Aeromonas* practically disappeared.

The bark bed porosity  $\varepsilon = 0.6556$ , specific developed surface  $a = 3977 \text{ m}^2/\text{m}^3$ , average permeability  $B_0 = 8.634 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$ , a form of pressure drop equation as  $Eu = 41600 Re^{-0.938}$ , valid in the range  $Re = 0.400\div 1.781$ , where  $Re = \frac{\rho w d_e}{\eta}$ ,  $Eu = \frac{\Delta P}{\rho w^2}$  and  $H_0 = 0.45 \text{ m}$  were also determined.

# Gospodarka wodno-ściekowa w ośrodkach uzdrowiskowych

*Anna M. Anielak, Mariusz Wojnicz  
Politechnika Koszalińska*

## 1. Wstęp

W wielu miejscowościach uzdrowiskowych ścieki z ośrodków sanatoryjno wypoczynkowych odprowadzane są bezpośrednio do miejskiej oczyszczalni. Rytmiczność dopływu ścieków decyduje o efektywności pracy oczyszczalni ścieków. Ilość ścieków odprowadzanych z poszczególnych ośrodków uzdrowiskowych jest ściśle związana z liczbą osób korzystających z usług danego ośrodka i najczęściej jest w ciągu roku bardzo zróżnicowana. Skład ścieków odprowadzanych z większości ośrodków w zasadzie odpowiada typowym ściekom bytowo-gospodarczym. W niektórych ośrodkach, szczególnie sanatoryjnych, wykonywane są zabiegi lecznicze, takie jak okłady borowinowe, kąpiele solankowe, hydromasaże, masaże podwodne itp. Zabiegi te mogą wpływać na jakość odprowadzanych ścieków. Może zachodzić ich rozcieńczanie lub zateżanie. Okłady borowinowe mogą być przyczyną zateżenia ścieków i problemów z odprowadzaniem ich do kanalizacji. Wówczas rozwiązanie problemu sprowadza się do niedopuszczenia do przekroczenia stężenia zanieczyszczeń w ich odbiorniku. Często ścieki pozabiegowe solankowe i borowinowe powinny być przed odprowadzeniem do kanalizacji podczyszczane w oczyszczalniach bezpośrednio wybudowanych na terenie (lub w pobliżu) ośrodka. Problem również stanowią ścieki pochodzące z takich obiektów gospodarczych, jak kuchnie i pralnie. Ścieki pochodzące z kuchni przeważnie są lekko kwaśne, zawierają duże ilości zawiesiny, substancji organicznych określonych wskaźnikami BZT<sub>5</sub> i ChZT, substancji rozpuszczonych i tłuszczu. Ścieki pochodzące z pralni zawierają substancje powierzchniowo-czynne, fosforany, mają odczyn lekko alkaliczny. Zróżnicowanie składu ścieków również wpływa negatywnie na pracę mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków. Niestety istnieje bardzo mało prac dotyczących gospodarki wodno-ściekowej w ośrodkach uzdrowiskowych.

Brakuje informacji nt. stabilności składu ścieków, a także rytmiczności ilości odprowadzanych ścieków w różnych porach roku, szczególnie w miesiącach mało atrakcyjnych oraz w sezonie turystycznym.

Dlatego przyjęto przeprowadzić ocenę gospodarki wodno-ściekowej losowo wybranych czterech ośrodków uzdrowiskowych oraz analizę jakościowo-ilościową ścieków odprowadzanych z tych ośrodków do oczyszczalni mechaniczno-biologicznej.

## 2. Charakterystyka ośrodków wypoczynkowych

Analizie studialnej poddano cztery ośrodki sanatoryjne położone na terenie miasta uzdrowiskowego Kołobrzeg, w oparciu o dane uzyskane z poszczególnych ośrodków i Miejskich Wodociągów i Kanalizacji w Kołobrzegu.

- „Ośrodek Sanatoryjno Wczasowy Poznaniańska” posiadający 100 miejsc hotelowych. Zabiegi jakie wykonuje się w tym ośrodku to okłady borowinowe, hydromasaż, masaż klasyczny, kąpiel CO<sub>2</sub> sucha, magnetoterapia, laseroterapia, elektroterapia, inhalacje. Zabiegi wykonywane w tym ośrodku nie są źródłem dodatkowych, specyficznych ścieków, ponieważ borowina stosowana jest w plastrach i po zabiegach trafia do odpadów.
- „Spółdzielnia Sanatoryjno Wypoczynkowa Ośrodek Lech” posiadająca 160 miejsc hotelowych. Zabiegi wykonywane w ośrodku to hydroterapia, magnetoterapia, fizykoterapia, krioterapia, laseroterapia; gabinet masażu klasycznego. Zabiegi stosowane w tym ośrodku nie są źródłem dodatkowych, specyficznych ścieków.
- „Ośrodek Sanatoryjno Wczasowy Kielczanka” posiadający 200 miejsc hotelowych. W ośrodku tym stosuje się zabiegi balneologiczne, elektrolecznictwo, światłolecznictwo, kąpiele wirowe, terapię manualną, masaże suche i wodne, gimnastykę rehabilitacyjną i zdrowotną. Zabiegi stosowane w tym ośrodku nie są źródłem dodatkowych, specyficznych ścieków.
- „Ośrodek Wczasowo Leczniczy Węgiel Brunatny” posiadający 466 miejsc hotelowych. Zabiegi wykonywane w tym ośrodku to: magnetoterapia, jonoforeza, fotel masujący, krioterapia, ultradźwięki, laser plus magnetoterapia, terapuls, sollux, inhalacje, masaż klasyczny, kąpiel czterokomorowa, kąpiel solankowa, masaż podwodny, hydromasaż, masaż wirowy, aerodynamik, diadynamik, fangoparafina, bicz szkocki, gimnastyka w basenie, gimnastyka rehabilitacyjna indywidualna, gimnastyka lecznicza zbiorowa, gimnastyka poranna, badania densytometryczne. Zabiegi stosowane w tym ośrodku są źródłem zwiększonego zasolenia ścieków odprowadzanych do kanalizacji.

Wszystkie ośrodki posiadają odstojniki przepływowe, z których okresowo wybierany jest zgromadzony osad i wywożony do oczyszczalni ścieków.

### 3. Rytmiczność i sezonowość poboru wody w ośrodkach uzdrowiskowych

Ilość odprowadzanych ścieków jest związana z wielkością poboru wody. Wielkości te dla wybranych ośrodków sanatoryjno-wypoczynkowych przedstawiono w postaci histogramów miesięcznego zużycia wody opracowanych dla roku 2003. Zużycie wody w ośrodku Poznanianka (rysunek 1) jest zróżnicowane w poszczególnych miesiącach roku i waha się w granicach od 200 do 550 m<sup>3</sup>/m-c. Roczne zużycie wody wynosi  $Q_{\text{roczne}} = 4\,809\text{ m}^3$ . Średnie dobowe obliczone z zależności:

$$Q_{\text{śrd}} = \frac{Q_{\text{roczne}}}{365} [\text{m}^3 / \text{d}] \quad (1)$$

jest równe  $Q_{\text{śrd}} = 13,175\text{ m}^3/\text{d}$ , a w przeliczeniu na osobodzień

$$Q_j = \frac{Q_{\text{roczne}}}{M} [\text{m}^3 / \text{d} \times \text{osobę}] \quad (2)$$

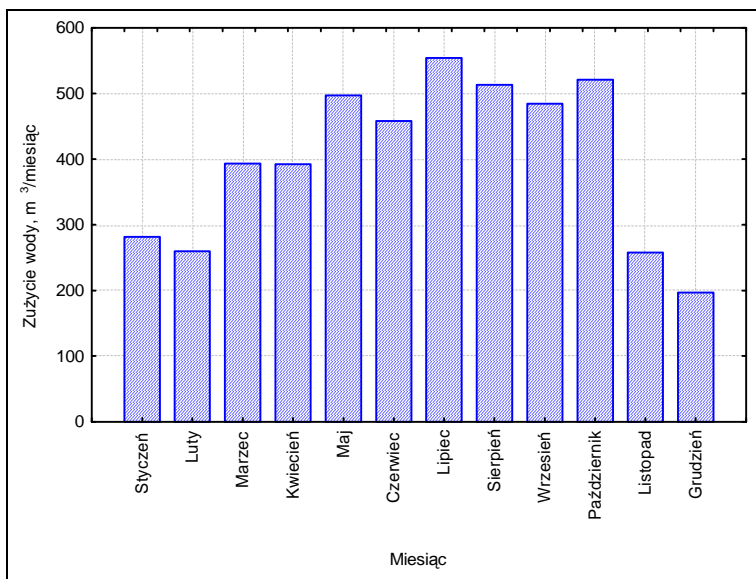
gdzie M – liczba osobodni w roku, wynosi  $Q_j = 0,203\text{ m}^3/\text{d} \times \text{osobę}$ .

Największy pobór wody obserwuje się w miesiącach od maja do października.

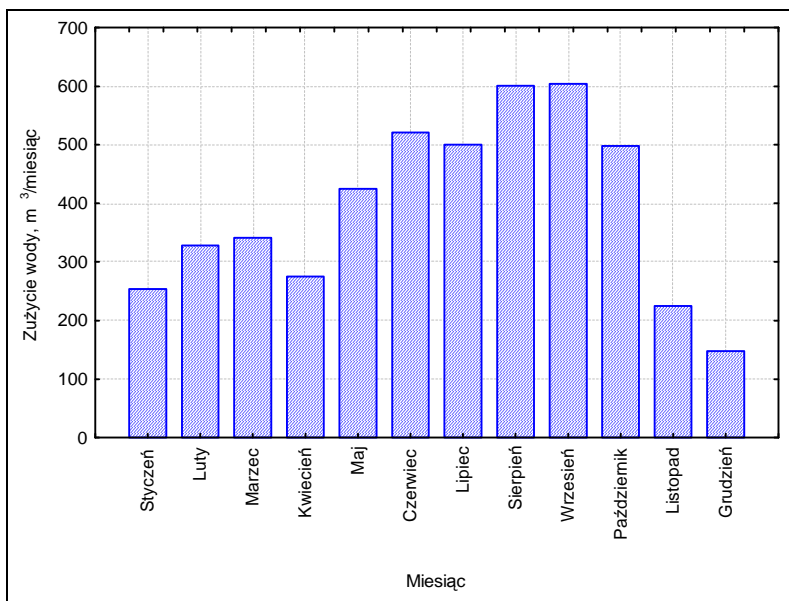
Jeszcze większe zróżnicowanie poboru wody występuje w ośrodku Kielczanka (rysunek 2), w którym miesięczne zużycie waha się od 150 do 600 m<sup>3</sup>/m-c, ale roczne jest zbliżone do występującego w ośrodku Poznanianka i jest równe  $Q_{\text{roczne}} = 4\,720\text{ m}^3$ , średnie zużycie dobowe  $Q_{\text{śrd}} = 12,932\text{ m}^3/\text{d}$ , a  $Q_j = 0,134\text{ m}^3/\text{d} \times \text{osobę}$ . Intensywność poboru wody w różnych porach roku w ośrodku Kielczanka jest analogiczna do otrzymanej dla ośrodka Poznanianka.

Kolejnym badanym ośrodkiem sanatoryjnym był Lech (rysunek 3) z rocznym zużyciem wody  $Q_{\text{roczne}} = 15\,565\text{ m}^3$ . Miesięczne wahania poboru wody, występujące w roku 2003 są niewielkie w granicach od 1180 (luty) do 1700 m<sup>3</sup>/m-c (lipiec). Przy dużym zużyciu wody, obserwuje się stabilność pracy ośrodka. Średnie dobowe zużycie wody wynosi  $Q_d = 42,644\text{ m}^3/\text{d}$ , a  $Q_j = 0,336\text{ m}^3/\text{d} \times \text{osobę}$ .

Znaczne zróżnicowanie miesięcznego zużycia wody jest w ośrodku Węgiel Brunatny (rysunek 4). Na przykład w miesiącu grudniu pobór wody przez ten ośrodek wynosił 420 m<sup>3</sup>, a w czerwcu i lipcu był 5 razy większy i wynosił 2100 m<sup>3</sup>/m-c. Roczne zużycie wody jest równe  $Q_{\text{roczne}} = 15\,637\text{ m}^3$ ,  $Q_d = 42,841\text{ m}^3/\text{d}$ ,  $Q_{dj} = 0,147\text{ m}^3/\text{d} \times \text{osobę}$ .

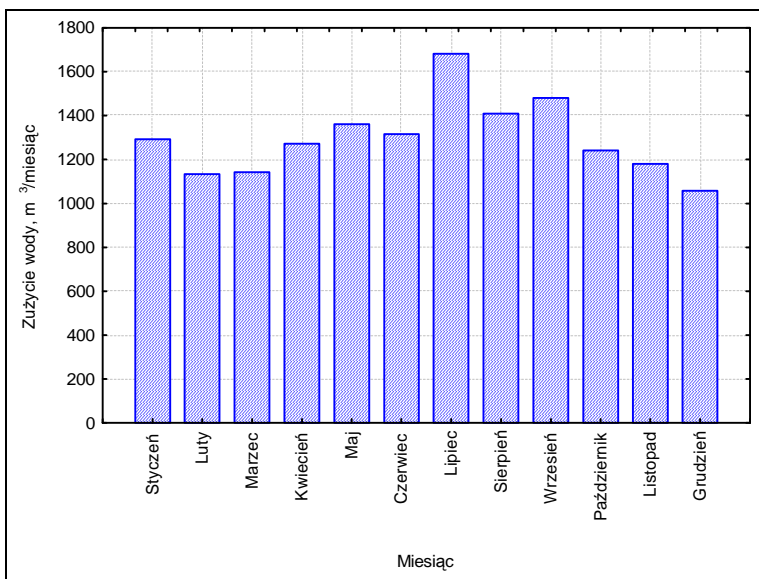


**Rys. 1.** Histogram miesięcznego zużycia wody w ośrodku Poznanianka  
**Fig. 1.** Histogram of monthly water consumption in “Poznanianka” holiday camp



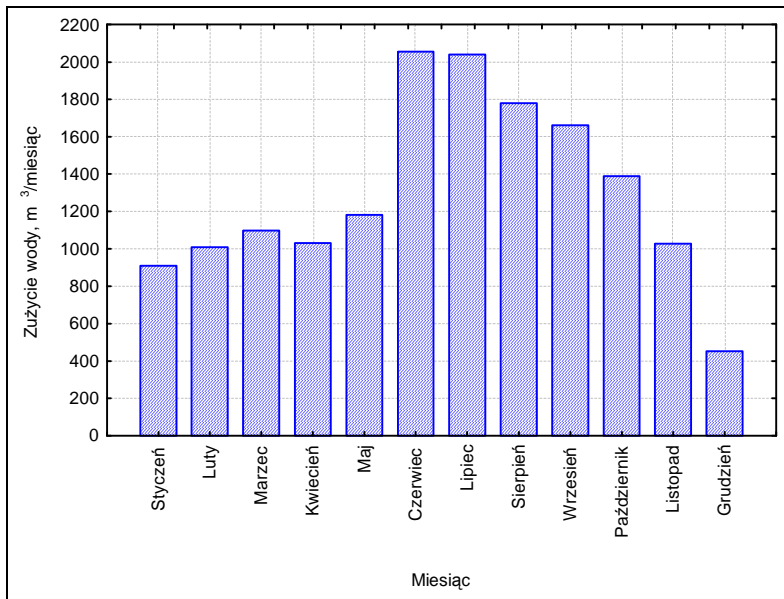
**Rys. 2.** Histogram miesięcznego zużycia wody w ośrodku Kielczanka  
**Fig. 2.** Histogram of monthly water consumption in “Kielczanka” holiday camp





Rys. 3. Histogram miesięcznego zużycia wody w ośrodku Lech

Fig. 3. Histogram of monthly water consumption in “Lech” holiday camp



Rys. 4. Histogram miesięcznego zużycia wody w ośrodku Węgiel Brunatny

Fig. 4. Histogram of monthly water consumption in “Węgiel Brunatny” holiday camp

**Tabela 1.** Dobowe zużycie wody w przeliczeniu na osobodzień**Table 1.** Daily water consumption per person

	Poznanianka	Kielczanka	Lech	Węgiel Brunatny	Średnia
Roczne zużycie wody [m <sup>3</sup> ]	4809	4720	15565	15637	10183
Q <sub>a</sub> [m <sup>3</sup> /d]	13,175	12,932	42,644	42,841	27,898
Liczba osobodni na rok	23690	35217	46341	106176	52856
Q <sub>dj</sub> [m <sup>3</sup> /osobodzień]	0,203	0,134	0,336	0,147	0,193

W przeliczeniu na osobodzień (tabela 1) największe zużycie wody jest w ośrodku Lech ( $Q_{dj} = 0,336 \text{ m}^3/\text{osobodzień}$ ), i jest prawie trzykrotnie większe od poboru wody w ośrodku Kielczanka ( $Q_{dj}=0,134 \text{ m}^3/\text{osobodzień}$ ).

#### 4. Charakterystyka odprowadzanych ścieków

Bardzo ważnym czynnikiem dla procesu oczyszczania jest stabilność składu ścieków. Celem dokonania oceny jakości ścieków odprowadzanych z ośrodków sanatoryjno-wypoczynkowych zebrano dane obejmujące lata 1998, 2001 i 2003. Uzyskane informacje przedstawiono w tabelach od 2 do 5. Analiza jakości ścieków odprowadzanych w analizowanych latach z „Ośrodka Sanatoryjno Wczasowego Poznanianka” wskazuje, że są to ścieki o barwie szarej lub jasno szarej, odczynie obojętnym i zapachu gnijnym. Stężenie substancji organicznych tych ścieków określone wskaźnikiem  $ChZT_{Cr}$ , w analizowanym okresie czasu było w granicach od 402 do 1 222 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>, a substancji łatwo ulegających biodegradacji w granicach od 230 do 400 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>. Ścieki te zawierają od 100 do 150 mg/dm<sup>3</sup> chlorków, a substancji tłustych i oleistych oznaczanych ekstraktem eterowym średnio 29 mg/dm<sup>3</sup>.

**Tabela 2.** Fizyczno-chemiczna charakterystyka ścieków odprowadzanych z „Ośrodka Sanatoryjno Wczasowego Poznanianka”  
**Table 2.** Physicochemical characteristics of sewage from “Poznanianka” holiday camp

Miejsce pobrania próby	wlot do kanalizacji miejskiej					Średnia
Data pobrania próby	09.03.1998			20.11.2001	18.12.2001	
Czas pobrania próby	11.00	11.30	12.00	12.00÷13.00	9.00÷10.00	
Stan pogody	pogodnie					
Wygląd próby	jasno szary, mętny z zawiesiną			szary, mętny z zawiesiną	jasno szary, mętny z zawiesiną	
Zapach na zimno	z2G	z1G	z1G	z4G	z3G	
Odczyn	7,0	6,9	6,9	7,0	6,8	<b>6,9</b>
BZT <sub>5</sub> [mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	400	260	230	200	250	<b>268</b>
Utlenialność [mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	136	76	56			<b>89</b>
ChZT <sub>Cr</sub> [mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	898	520	402	1222	525	<b>713</b>
Chlorki [mg Cl/dm <sup>3</sup> ]	100	100	150			<b>116,7</b>
Ekstrakt eterowy [mg/dm <sup>3</sup> ]	17	20	20	69	19	<b>29</b>
Opadalność zawiesin w leju Imhoffa [ml/dm <sup>3</sup> ]	po 15 min	34,0	14,0	6,0		
	po 120 min	33,0	14,0	7,0		
Sucha pozostałość [mg/dm <sup>3</sup> ]	1024	788	625			<b>812</b>
Zawiesiny ogólne [mg/dm <sup>3</sup> ]	533	393	269	1658	153	<b>601</b>
Substancje rozpuszczone [mg/dm <sup>3</sup> ]	491	395	356			<b>414</b>

**Tabela 3.** Fizyczno-chemiczna charakterystyka ścieków odprowadzanych z „Ośrodka Sanatoryjno Wczasowego Kielczanka”

**Table 3.** Physicochemical characteristics of sewage from “Kielczanka” holiday camp

Miejsce pobrania próby	wlot do kanalizacji miejskiej			Średnia
Data pobrania próby	17.11.1998			
Czas pobrania próby	11.30	12.00	12.30	
Stan pogody	deszcz			
Wygląd próby	bezbarwny, mętny z zawiesiną			
Zapach na zimno	z1S	z1S	z1S	
Odczyn	7,6	7,6	7,7	<b>7,6</b>
BZT <sub>5</sub> [mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	360	240	190	<b>263</b>
Utlenialność [mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	91	65	77	<b>78</b>
ChZT <sub>Cr</sub> [mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	580	407	341	<b>443</b>
Chlorki [mg Cl/dm <sup>3</sup> ]	85	91	89	<b>88</b>
Ekstrakt eterowy [mg/dm <sup>3</sup> ]	45	42	39	<b>42</b>
Opadalność zawiesin w leju Imhoffa [ml/dm <sup>3</sup> ]	po 15 min	0,1	0,1	0,1
	po 30 min	0,1	0,1	0,1
	po 60 min	0,3	0,2	0,4
	po 120 min	0,4	0,3	0,4
Sucha pozostałość [mg/dm <sup>3</sup> ]	882	690	646	<b>739</b>
Zawiesiny ogólne [mg/dm <sup>3</sup> ]	138	97	70	<b>102</b>
Substancje rozpuszczone [mg/dm <sup>3</sup> ]	744	593	576	<b>638</b>

Ścieki pochodzące z Ośrodka Sanatoryjnego Kielczanka w okresie poboru prób (1998 rok) były bezbarwne i o zapachu specyficznym. Wartość  $\text{ChZT}_{\text{Cr}}$  była niższa niż dla ścieków z Ośrodka Poznanianka i wynosiła średnio  $443 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ , ale już ilość substancji łatwo ulegających biodegradacji określanych za pomocą  $\text{BZT}_5$  była na takim samym poziomie i wynosiła średnio  $263 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ . Wartości pozostałych wskaźników jakościowych były zbieżne dla ścieków z obydwu ośrodków.

Barwę jasno szarą zapach specyficzny i odczyn alkaliczny (pH od 7,2 do 9,1) miały ścieki pochodzące z „Ośrodka Sanatoryjno Wczasowego Lech” (tabela 4).  $\text{BZT}_5$  tych ścieków było w przedziale wartości od 170 do  $240 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ .  $\text{ChZT}_{\text{Cr}}$  było znacznie wyższe i przyjmowało wartości od 344 do  $1050 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$   $\text{O}_2$ . Ekstrakt eterowy był nieco niższy niż otrzymany dla ścieków pochodzących z pozostałych ośrodków i jego średnia wartość była równa  $19,5 \text{ mg}/\text{dm}^3$ . Natomiast bardzo wysoka była wartość suchej pozostałości, która znacznie przekraczała ilości otrzymane dla dwóch ww. (Poznanianka, Kielczanka) ośrodków i wynosiła  $1512 \text{ mg}/\text{dm}^3$ . Przeciętny skład ścieków odprowadzanych z Ośrodka Lech nie odbiegał od składu ścieków pochodzących z Ośrodków Sanatoryjnych Poznanianka i Kielczanka (tabela 2 i 3).

Kolejnym analizowanym obiektem jest „Ośrodek Sanatoryjno Wczasowy Węgiel Brunatny”, którego charakterystykę ścieków przedstawiono w tabeli 5. Są to ścieki odprowadzane z działu żywienia i pralni. Próby pobrano w dwóch okresach: we wrześniu 2001 roku i grudniu 2003 roku. Analiza jakościowa wskazuje, że ścieki pochodzące z żywienia w analizowanych latach miały zbliżony skład jakościowy. Natomiast zróżnicowany był skład ścieków odprowadzanych z pralni, które w 2002 roku zawierały znacznie mniejsze ilości zanieczyszczeń. Na przykład  $\text{ChZT}_{\text{Cr}}$  było równe  $48 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ , a  $\text{BZT}_5 = 4 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ . Zgodnie z literaturą [1] ścieki pochodzące z żywienia powinny być lekko kwaśne, a z pralni lekko alkaliczne. Ścieki odprowadzane przez Ośrodek Węgiel Brunatny w 2001 roku miały odczyn lekko alkaliczny, w tym ścieki z wydziału żywienia – zbliżony do naturalnego (pH = 7,3). Natomiast w 2003 roku ścieki pochodzące z pralni miały pH niższe od odprowadzanych z wydziału żywienia, co prawdopodobnie było wynikiem małej aktywności pralni.

Próba ścieków odprowadzonych z działu żywienia w 2001 roku charakteryzowała się bardzo wysokim zasoleniem ponad  $3 \text{ g NaCl}/\text{dm}^3$ . Należy więc sądzić, że były to ścieki z żywienia i po zabiegach łącznie.



**Tabela 4.** Fizyczno-chemiczna charakterystyka ścieków odprowadzanych z Ośrodka Sanatoryjno Wczasowego Lech  
**Table 4.** Physicochemical characteristics of sewage from “Lech” holiday camp

Miejsce pobrania próby		wlot do kanalizacji miejskiej			Średnia	
		16.02.1998				02.10.2001
Data pobrania próby		10.30	11.00	12.00	11.40-12.40	
Czas pobrania próby		pogodnie			pogodnie	
Stan pogody		jasno szary, mętny z zawiesiną			jasno szary, mętny z zawiesiną	
Wygląd próby		środki dezynfekujące			z2S	
Zapach na zimno		z2S	z1S	z1S	z2S	
Odczyn		9,1	8,4	8,5	7,2	<b>8,3</b>
BZT <sub>5</sub> [mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]		240	260	170	190	<b>215</b>
Utlenialność [mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]		190	86	48		<b>108</b>
ChZT <sub>Cr</sub> [mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]		1050	520	344	360	<b>569</b>
Chlorki [mg Cl/dm <sup>3</sup> ]		120	80	80		<b>93</b>
Ekstrakt eterowy [mg/dm <sup>3</sup> ]		19	23	17	19	<b>20</b>
Opadalność zawiesin w leju Imhoffa [ml/dm <sup>3</sup> ]	po 15 min	10,0	7,0	2,0		
	po 30 min	15,0	10,0	4,0		
	po 60 min	14,0	9,0	4,0		
	po 120 min	14,0	9,0	4,0		
Sucha pozostałość [mg/dm <sup>3</sup> ]		2364	1358	815		<b>1512</b>
Zawiesiny ogólne [mg/dm <sup>3</sup> ]		646	508	308	99	<b>390</b>
Substancje rozpuszczone [mg/dm <sup>3</sup> ]		1718	850	507		<b>1025</b>
Przewodność elektryczna właściwa [μS/cm]					684	
Zasolenie g NaCl/kg H <sub>2</sub> O					0,1	

**Tabela 5.** Fizyczno-chemiczna charakterystyka ścieków odprowadzanych z Ośrodka Sanatoryjno Wczasowego Węgiel Brunatny  
**Table 5.** Physicochemical characteristics of sewage from “Węgiel Brunatny” holiday camp

Miejsce pobrania próby	Wlot do kanalizacji miejskiej				Średnia	
	Żywienie	Pralnia	Żywienie	Pralnia		
Data pobrania próby	25.09.2001		02.12.2003			
Czas pobrania próby	12.15-13.15	12.30-13.30	12.50-13.50	12.30-13.30		
Stan pogody	Pogodnie		pogodnie			
Wygląd próby	jasno szary, mętny z zawiesiną		jasno beżowy, mętny z zawiesiną	bezbarwny, lekko mętny		
Zapach na zimno	z1G	z1G	z2S	z1G		
Odczyn	7,3	7,7	7,9	7,4		<b>7,6</b>
BZT <sub>5</sub> [mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	180	650	380	4		<b>304</b>
ChZT <sub>Cr</sub> [mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	280	1004	796	48		<b>532</b>
Ekstrakt eterowy [mg/dm <sup>3</sup> ]	11	21	79	22	<b>33</b>	
Przewodność elektryczna właściwa [μS/cm]	5730	840				
Zawiesina ogólna [mg/dm <sup>3</sup> ]	167	238	123	30	<b>139,5</b>	
Zasolenie g NaCl/kg H <sub>2</sub> O	3,1	0,2				





**Tabela 6.** Zestawienie zaobserwowanych wartości odpływu ścieków oraz wskaźników jednostkowego ich odpływu

**Table 6.** Breakdown of observed values of sewage outflow and indicators of unit outflow

Nazwa obiektu	Średnia liczba osobodni w miesiącu	Odpływ ścieków			Wskaźnik odpływu ścieków [dm <sup>3</sup> /osobodzień]
		Q <sub>sr m-c</sub> [m <sup>3</sup> /m-c]	Q <sub>max m-c</sub> [m <sup>3</sup> /m-c]	Q <sub>min m-c</sub> [m <sup>3</sup> /m-c]	
Poznanianka	1974,2	400,8	554,0	197,0	203,0
Kielczanka	2934,8	393,3	604,0	148,0	134,0
Lech	3861,7	1297,1	1681,0	1058,0	335,9
Węgiel Brunatny	8848,0	1303,1	2055,0	453,0	147,3

W oparciu o uzyskane informacje obliczono wskaźniki odpływu ścieków przedstawione w tabeli 6. Wskaźniki te mają zróżnicowane wartości.

Największą wartość wskaźnika odpływu ścieków otrzymano dla ośrodka Lech (335 dm<sup>3</sup>/osobodzień), a najmniejszą dla Kielczanki (134 dm<sup>3</sup>/osobodzień).

Następnie obliczono współczynniki nierównomierności miesięcznej z zależności:

$$\frac{Q_{\max m-c}}{Q_{\text{sr } m-c}} = N_{m-c} \quad (3)$$

Największą wartość współczynnika otrzymano dla ośrodka Węgiel Brunatny  $N_{m-c}=1,58$  i dla Kielczanki  $N_{m-c}=1,54$ . Najmniejsze również zbliżone wartości otrzymano dla Poznaniarki  $N_{m-c}=1,38$  i dla Lecha  $N_{m-c}=1,30$ . Współczynniki nierównomierności miesięcznej dla wszystkich badanych ośrodków mieszczą się w przedziale wartości od 1,3 do 1,58.

## 5. Podsumowanie

Na podstawie analizy histogramów zużycia wody można zauważyć, że pobór wody przez ośrodki sanatoryjno-wypoczynkowe w ciągu roku nie jest równomierny i zależy od liczby wypoczywających osób. Najmniejsze zużycie wody jest w miesiącach od stycznia do kwietnia oraz w listopadzie i grudniu, a największe od czerwca do września. Z wielkością poboru wody związane są ilości odprowadzanych do kanalizacji ścieków. A więc, w miesiącach maksymalnego poboru wody występuje równocześnie największe obciążenie oczyszczalni ściekami.

Z analizy charakterystyki przedstawionej w tabeli 7 wynika, że ścieki pochodzące z ośrodków sanatoryjno-wypoczynkowych nie różnią się w zasadzie od typowych ścieków bytowo-gospodarczych [2, 3]. Średnie pH ścieków odprowadzanych z badanych ośrodków wynosi 7,6, zawartość substancji organicznych ulegających biodegradacji  $BZT_5$  262 mg  $O_2/dm^3$ , chlorków 99 mg  $Cl/dm^3$ , utlenialność jest równa około 92 mg  $O_2/dm^3$ . Szczególną uwagę w tej analizie porównawczej zwraca wysoka średnia wartość substancji rozpuszczonych, która wynosi 1 021 mg/ $dm^3$  i wynika z dużej jej wartości otrzymanej dla ścieków odprowadzanych z ośrodka Lech (1 512 mg/ $dm^3$ ). W ośrodku tym są prowadzone liczne zabiegi, które są źródłem powstawania znacznej ilości substancji rozpuszczonych w ściekach i podwyższonego ich zasolenia. W ośrodku tym jest również najwyższe zużycie wody w przeliczeniu na osobo-dzień ( $Q_{dj} = 0,336 m^3/osobodzień$ ).

Problemem mogą być wody z solanek wykorzystywanych w zabiegach, jednak stężenie ich jest na tyle małe (maksymalnie 6,2%), że przy rozcieńczeniu pozostałymi ściekami nie muszą wpływać istotnie na ostateczną jakość ścieków. Obecnie typowe ścieki powstające po zabiegach leczniczych odbierane są przez specjalistyczne firmy, które zajmują się ich oczyszczaniem. Większość ośrodków zrezygnowała również z własnej pralni, co w dużym stopniu wpływa na wyrównanie jakości ścieków odprowadzanych przez poszczególne ośrodki. W najbliższym czasie problemem może się okazać zakaz przeznaczania odpadów kuchennych na paszę dla zwierząt, ponieważ wszystkie odpady kuchenne muszą być teraz rozdrabniane i odprowadzane do kanalizacji lub mogą je odbierać specjalistyczne firmy.

Współczynnik nierównomierności miesięcznego przepływu ścieków dla wszystkich badanych ośrodków mieści się w przedziale wartości od 1,30 do 1,58 i jego wartość jest odwrotnie proporcjonalna do wskaźnika miesięcznego odpływu ścieków.

**Tabela 7.** Porównawcza analiza jakości ścieków odprowadzanych przez wybrane ośrodki sanatoryjno-wypoczynkowe

**Table 7.** Comparative analysis of sewage quality piped off from selected holiday camps

Wskaźnik	Poznanianka	Kielczanka	Lech	Węgiel Brunatny	Średnia
Odczyn, pH	6,92	7,63	8,3	7,58	<b>7,6</b>
BZT <sub>5</sub> [mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	268	263	215	304	<b>262</b>
Utlenialność [mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	89	78	108		<b>92</b>
ChZT <sub>Cr</sub> [mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	713	443	568	532	<b>564</b>
Chlorki [mg Cl /dm <sup>3</sup> ]	116,	88	93		<b>99</b>
Ekstrakt eterowy [mg/dm <sup>3</sup> ]	29	42	19,5	33,25	<b>30,9</b>
Sucha pozostałość [mg/dm <sup>3</sup> ]	812	739	1512		<b>1021</b>
Zawiesiny ogólne [mg/dm <sup>3</sup> ]	601	102	390	139	<b>308</b>
Substancje rozp. [mg/dm <sup>3</sup> ]	414	638	1025		<b>692</b>

## Literatura

1. **Królíkowski A. J:** *Oczyszczanie ścieków szpitalnych i sanatoryjnych*. Politechnika Białostocka. Białystok 1989.
2. **Łomotowski J., Szpindor A.:** *Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków*. Arkady. 1999.
3. Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dn. 20.07.2002. (Dz.U. Nr 129, Poz. 1108).

## **Water and Sewage Management in Health Resorts**

### **Abstract**

In many health resorts sewage from holiday camps are piped off straight to the city sewage treatment plant. Regular flows of sewage decide about efficiency of sewage treatment plant.

Quantity of sewage piped off from each holiday camp is closely-coupled with number of people resting in that holiday camp and it is usually very diverse within a year. Composition of sewage piped off from most holiday camps usually represent typical municipal sewage. In some camps, especially sanatorium camps, therapeutic exercises are made. For example compress from therapeutic mud, brine bath, underwater massage etc. These curative treatments could have influence on quality of piped off sewage, that might be concentrated or diluted. Sewage from therapeutic mud and brine bath often should be treated before piping off to the sewage system.

Sewage from kitchen or laundry could be a problem. Sewage from kitchen usually are subacid, contain a lot of suspension, organic matter defined by BOD and COD, total dissolved solids and fats. Sewage from laundry contain surfactants, phosphates and have lightly alkaline reaction. Diverse composition of sewage also has negative influence on work of sewage treatment plant.

Unfortunately there are very few papers concerning water and sewage management in health resorts. There is no information about sewage composition stability and also regularity of sewage piped off in different season, particularly in holiday season and in off-season months.

Therefore authors decided to carry analysis of water and sewage management as well as quality and quantity of sewage piped off to sewage treatment plant from four randomly selected holiday camps. Four health resorts situated in Kołobrzeg city were analyzed. The analysis was carried out basing on data from each holiday camp and from Municipal Waterworks and Sewage System Company in Kołobrzeg.

Basing on available data it might be noticed that sewage from holiday camps are very similar to the typical municipal sewage. Water consumption is very irregular and depends on number of resting people.

Lowest water consumption is from January till April and in November and December. Highest water consumption appears from June till September. In highest water consumption months also highest load of sewage treatment plant appears.

Brine bath sewage might be a problem but their concentration is low enough so when they are diluted with rest of the sewage from holiday camp they won't have influence on final sewage quality.

Currently typical sewage from therapeutic exercises are taken away by specialized company. Most of holiday camps have resigned from using their own laundries which caused equalization of sewage quality.

# Adsorpcja Czerni DN na chitynie modyfikowanej w reaktorze air-lift: izotermy adsorpcji i krzywe przebiecia

*Urszula Filipkowska*  
*Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn*

## 1. Wstęp

Odbarwianie ścieków z zakładów produkujących barwniki oraz z przemysłów wykorzystujących barwniki przy tworzeniu produktu finalnego jest w ostatnich latach przedmiotem wielu badań. Oczyszczanie ścieków zawierających barwniki jest procesem złożonym i kosztownym. Do tego celu wykorzystywanych jest wiele metod. Do najistotniejszych można zaliczyć: utlenianie chemiczne i elektrochemiczne, procesy membranowe, koagulację, flokulację, wymianę jonową oraz metody sorpcyjne.

Niedoskonałość procesu barwienia powoduje, że znaczne ilości związków barwnych od 2 do 50% przedostają się do ścieków, a w konsekwencji trafiają do środowiska naturalnego [1]. Barwniki reaktywne są zaliczane do związków opornych na biochemiczny rozkład a ich kierowanie do miejskich oczyszczalni ścieków z konwencjonalnym systemem oczyszczania jest nieefektywne [2, 3].

Wykorzystanie tanich materiałów odpadowych w procesie oczyszczania ścieków zawierających barwniki stało się ostatnio przedmiotem szerokiego zainteresowania. Wiele uwagi poświęca się więc opracowaniu technologii z użyciem sorbentów naturalnych, efektywnych i możliwych do regeneracji.

Do sorpcji barwników wykorzystywane były niektóre gatunki węgla aktywnego [4], popioły lotne [5], kaolinit, boksyt i ziemię okrzemkową [6], bentonit [7], dolomit [8], modyfikowana żywica torfowa [9], plewy ryżowe [10], kora eukaliptusa [11], lignina [12], odpady z przemysłu galwanicznego [13], torf [14] oraz chityna, która zwłaszcza po deacetylacji, wykazuje dobre właściwości sorpcyjne w stosunku do barwników [15, 16]. Chityna jako natu-

ralny polimer acetylowanej lub nieacetylowanej glukozaminy znajduje coraz szersze zastosowanie w medycynie, farmakologii, biotechnologii, ochronie roślin czy ochronie środowiska [17, 18].

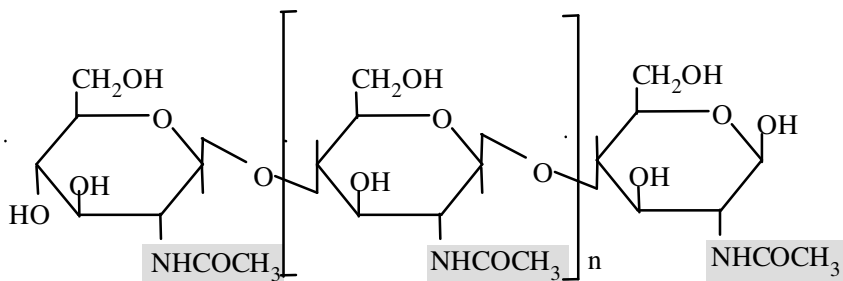
Poza dobrymi właściwościami sorpcyjnymi wykazuje również właściwości hydrofilowe, podatność na rozkład biologiczny oraz właściwości antibakteryjne [19]. Wydaje się również być atrakcyjniejszym sorbentem w porównaniu z węglem aktywnym, ponieważ jest drugim pod względem zasobności, po celulozie, polimerem występującym w naturze.

Badania własne wykazały przydatność do usuwania barwy w procesie sorpcji reaktora *air lift* do. Konwencjonalne reaktory, w których gaz jest czynnikiem wymuszającym ruch cieczy są obecnie coraz częściej wykorzystywane w przemyśle chemicznym w biotechnologii i oczyszczaniu ścieków. Intensywny rozwój biotechnologii, w ostatnich latach doprowadził do wielu modyfikacji stosowanych reaktorów. Reaktory *air-lift* są jedną z ważniejszych grup reaktorów wykorzystujących powietrze jako nośnik. Reaktory te są atrakcyjne zarówno do prowadzenia w nich procesów chemicznych jak i biologicznych. Klasyfikacja reaktorów *air lift* zależy od rodzaju recyrkulacji – zewnętrznej i wewnętrznej. Charakterystyczną cechą tych reaktorów jest bardzo wyraźna cyrkulacja masy cieczy [20, 21].

## 2. Metodyka badań

### Charakterystyka i przygotowanie chityny

W pracy wykorzystano chitynę z kryla, uzyskaną z Morskiego Instytutu Rybackiego w Gdyni. Chityna charakteryzowała się zawartością suchej masy wynoszącą 95,64% i zawartością popiołu 0,32%. Wzór strukturalny chityny przedstawiono na rysunku 1.



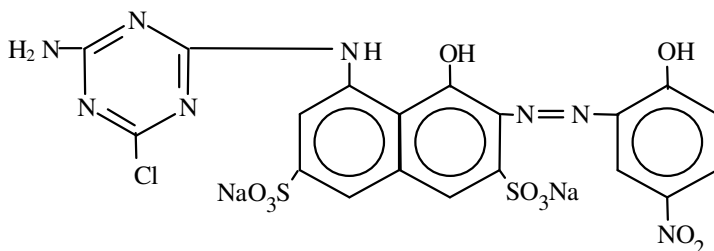
**Rys. 1.** Budowa chemiczna cząsteczki chityny  
**Fig. 1.** Chemical structure of a chitin molecule

Badania adsorpcji barwników prowadzono na chitynie modyfikowanej. Chitynę przygotowano w następujący sposób: naważkę chityny handlowej w ilości 10 g zalewano wodą destylowaną w stosunku wagowym 1:10 i pozostawiano na 24 h w temperaturze pokojowej do spęcznienia. Spęczniałą chitynę przemywano 6 N HCl oraz płukano wodą destylowaną do obojętnego odczynu przesącza i odsączało w próżni. Następnie do chityny dodawano 18% roztwór KOH i gotowano przez 3h na łaźni wodnej. Po oziębieniu chitynę płukano wodą destylowaną do uzyskania obojętnego odczynu i odsączało w próżni,

Średni rozmiar płatek chityny użytego do badań wynosił 314x184  $\mu\text{m}$ . Maksymalny płatek miał rozmiar 756x434  $\mu\text{m}$ , minimalny 62x62  $\mu\text{m}$  a stopień deacetylacji tak przygotowanej wynosił 5%.

### Przygotowanie barwników

Do badań wykorzystano barwnik reaktywny z grupy chlorotriazynowych – Czerni DN, wyprodukowany w ZPB „Boruta” SA w Zgierzu. Budowę strukturalną barwnika przedstawiono na rysunku 2.



**Rys. 2.** Budowa Czerni DN

**Fig. 2.** Chemical structure of Black DN

Roztwór podstawowy barwnika – Czerni DN, przygotowano odważając 1g czystego barwnika w postaci sproszkowanej. Następnie barwnik przenoszono ilościowo do kolby miarowej o pojemności 1dm<sup>3</sup> i uzupełniano wodą destylowaną o pH=3,0. Stężenie barwnika w roztworze wynosiło 1000 mg/dm<sup>3</sup>. Z roztworu podstawowego sporządzano roztwory robocze. Do regulacji odczynu używano 0,1 N HCl i NaOH.

### Badania w warunkach statycznych

Badania prowadzono w próbach z regulacją odczynu do pH = 3,0. Stężenie chityny we wszystkich próbach było stałe i wynosiło 1,5 g s.m./dm<sup>3</sup>, co odpowiadało około 5 g/dm<sup>3</sup> chityny uwodnionej. Stężenia barwników w pró-

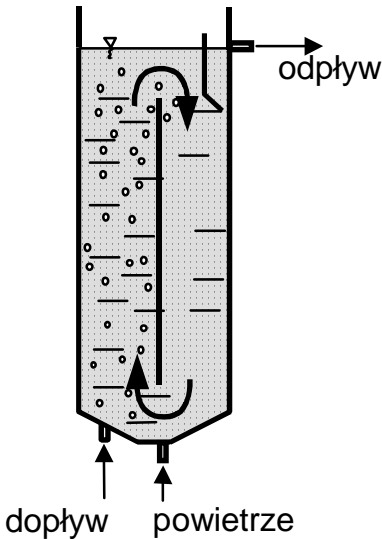


bach z regulacją odczynu wynosiło odpowiednio 50; 75; 100; 125; 150; 200; 225; 250; 300; 400 i 500 mg/dm<sup>3</sup>.

Następnie próby umieszczano na wytrząsarce i wytrząsano przez 2 h. Temperatura w jakiej prowadzono badania wynosiła 20°C. Po wytrząsaniu próby sedymentowano 1 min, a następnie dekantowano i odwirowywano w wirówce MPW 210 przez 10 min. z prędkością 10 tys. obr./min

### Reactor air lift

Badania w warunkach dynamicznych prowadzono w reaktorze *air-lift*, którego schemat przedstawiono na rysunku 3.



**Rys. 3.** Schemat reaktora *air-lift*  
**Fig. 3.** Diagram of *air-lift* reactor

W badaniach zastosowano reaktor z plexi, o przekroju kołowym, o średnicy 0.15 m, wysokości 1.35 m i objętości czynnej 17 dm<sup>3</sup>. W dolnej części reaktora, w kształcie ściętego stożka, znajdowały się króćce umożliwiające doprowadzenie powietrza i roztworu barwnika. Wewnątrz reaktora zainstalowano przegrodę o długości 1.0 m umieszczoną centralnie. Przy odpływie z reaktora umieszczony był osadnik kieszeniowy.

Badania adsorpcji Czerni DN na chitynie modyfikowanej w reaktorze *air-lift* prowadzono przy zmiennym natężeniu dopływu, stężeniu barwnika w dopływie i chityny w reaktorze. Odczyn roztworu utrzymywano na poziomie pH 3.0.

Założenia technologiczne badań przedstawiono w tabeli 1.

**Tabela 1.** Założenia technologiczne badań adsorpcji Czerni DN na chitynie modyfikowanej w reaktorze *air-lift*

**Table 1.** Technological assumptions of the research of Black DN adsorption on chitin in *air-lift* reactor

Parametr		Jednostka	Wartości
Nateżenie przepływu	( <i>q</i> )	dm <sup>3</sup> /h	1,7, 8,5, 17
Stężenie chityny	( <i>m</i> )	g s.m./dm <sup>3</sup>	1, 5
Stężenie barwnika w dopływie	( <i>C</i> <sub>0</sub> )	mg/dm <sup>3</sup>	10, 50, 100, 200, 300

Badania adsorpcji Czerni DN na modyfikowanej chitynie prowadzono w następujący sposób: do reaktora napełnionego wodą o pH 3,0 wprowadzano chitynę i włączano napowietrzanie o intensywności 0,15 MPa, w celu wymuszenia ruchu chityny w reaktorze. Następnie, przy pomocy pompki perystaltycznej, dozowano roztwór zawierający barwnik o określonym stężeniu z szybkością 1,7 dm<sup>3</sup>/h, 8,5 dm<sup>3</sup>/h lub 17 dm<sup>3</sup>/h, co odpowiadało natężeniu przepływu równemu 0,1 V/h, 0,5 V/h i 1,0 V/h (gdzie *V* oznacza objętość reaktora).

Łącznie wykonano 19 serii badawczych różniących się stężeniem barwnika w dopływie, stężeniem chityny w reaktorze oraz natężeniem przepływu. Parametry technologiczne procesu w poszczególnych seriach badawczych podano w tabeli 2.

**Tabela 2.** Parametry technologiczne adsorpcji Czerni DN na chitynie 3 w poszczególnych seriach badawczych

**Table 2.** Technological assumptions of the research of Black DN adsorption on chitin in particular series

Stężenie chityny w reaktorze	Nateżenie przepływu	Stężenie barwnika w dopływie do reaktora mg/dm <sup>3</sup>				
		10	50	100	200	300
1 g/dm <sup>3</sup>	0,1 V/h	◆	nb	◆	nb	nb
	0,5 V/h	◆	◆	◆	◆	◆
	1 V/h	◆	◆	◆	◆	◆
5 mg/dm <sup>3</sup>	0,1 V/h	nb	nb	◆	nb	nb
	0,5 V/h	◆	nb	◆	nb	◆
	1 V/h	◆	nb	◆	nb	◆

*nb* – nie badano

W każdej serii badania prowadzono do czasu, w którym stężenie barwnika w odpływie z reaktora było równe jego początkowemu stężeniu w dopływie. Dla każdego początkowego stężenia barwnika w dopływie i natężenia przepływu wykonano serie kontrolne bez chityny. Umożliwiło to określenie rzeczywistego czasu przebywania barwnika w reaktorze oraz wyznaczenie pojemności adsorpcyjnej chityny w warunkach dynamicznych.

### Zastosowane metody analityczne

W badaniach nad efektywnością adsorpcji barwników na chitynie oznaczano: odczyn pH – na pH-metrze HI 8818, stężenie chityny w przeliczeniu na suchą masę zgodnie z metodyką podaną przez Hermanowicza [22].

Stopień deacetylacji chityny oznaczano zgodnie z metodyką podaną przez Robertsa [23].

### Oznaczanie stężenia barwnika

Oznaczenie stężenia barwnika wykonywano metodą spektrofotometryczną na spekolu typu HITACHI 1200.

Pomiar ekstynkcji wykonywano przy długości fali promieniowania widzialnego  $\lambda=580\text{nm}$ , a następnie sporządzano krzywą wzorcową i wyznaczano współczynnik przeliczeniowy umożliwiający określenie stężenia barwnika w roztworze.

### Oznaczanie stężenia barwnika w reaktorze air-lift

Oznaczenie stężenia barwnika w odpływie z reaktora wykonywano z prób uśrednionych, pobieranych w stałych przedziałach czasowych wynoszących 10 min. Próby sedymentowano przez 1 min, a następnie roztwór barwnika dekantowano i odwirowywano w wirówce MPW 210 przez 10 min z prędkością 10 tys. obr./min i wykonywano odczyty ekstynkcji.

## 3. Wyniki badań i dyskusja

### Adsorpcja Czerni DN na chitynie w warunkach statycznych

Efektywność adsorpcji Czerni DN z roztworów wodnych na chitynie analizowano na podstawie zależności pomiędzy ilością barwnika adsorbowanego  $Q$  (mg/g s.m.), a jego stężeniem równowagowym  $C$  (mg/dm<sup>3</sup>).

Do analizy uzyskanych wyników wykorzystano model Freundlicha i model Langmuira

Jako miarę dopasowania krzywej (przy wyznaczonych parametrach) do danych eksperymentalnych przyjęto współczynnik zgodności  $R^2$  [24]. Współczynnik ten jest stosunkiem sumy kwadratów odchyłek wartości obliczonych na

podstawie wyznaczonej funkcji od wartości eksperymentalnych, do sumy kwadratów odchylenia wartości eksperymentalnych od wartości średniej  $\bar{Q}$ .

Zgodność jest tym lepsza im wartość współczynnika ( $R^2$ ) mniejsza.

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (Q_i - Q(C_i))^2}{\sum_{i=1}^n (Q_i - \bar{Q})^2} \quad (1)$$

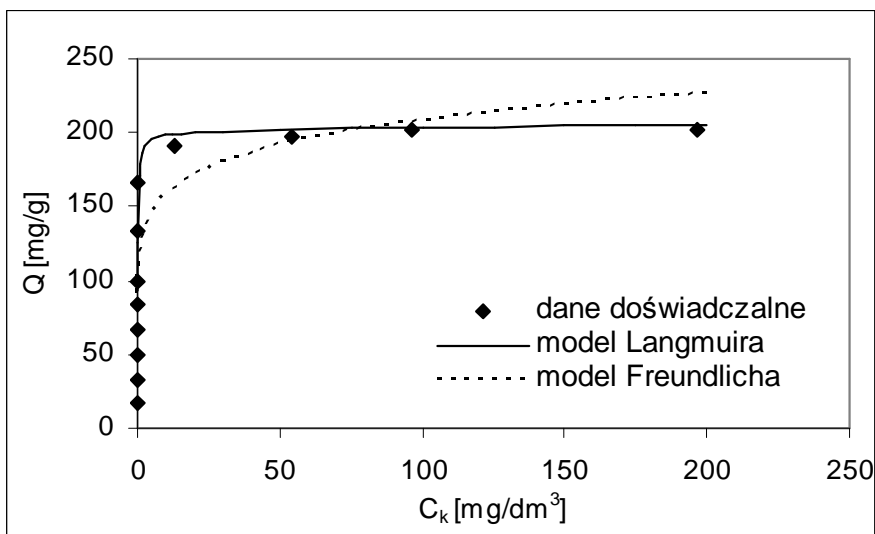
gdzie:

$$Q = \frac{C_0 - C}{m} \quad (2)$$

$C_0$  – stężenie początkowe barwnika w badanej próbce, [mg/dm<sup>3</sup>]

$M$  – stężenie chityny w badanej próbce, [g s.m./dm<sup>3</sup>].

Na rysunku 4 pokazano dane eksperymentalne uzyskane w warunkach statycznych oraz przebieg izoterm adsorpcji wyznaczonych na podstawie modelu Freundlicha i modelu Langmuira.



**Rys. 4.** Dane eksperymentalne i izoterm adsorpcji Czerni DN na chitynie  
**Fig. 4.** Experimental data and adsorption isotherms of Black DN adsorption on chitin

W tabeli 3 przedstawiono wartości stałych wyznaczone z modelu Freundlicha i modelu Langmuira oraz współczynnik zgodności  $R^2$

**Tabela 3.** Stałe wyznaczone z modelu Freundlicha i Langmuira

**Table 3.** Constants determined in accordance with Freundlich and Langmuir models

Model	Równanie	Parametry	Badania własne	$R^2$
Freundlich	$Q = k \cdot C^n$	k n	120 0,12	0,179
Langmuir	$Q = \frac{K \cdot C \cdot b}{1 + K \cdot C}$	K b	8,2 201	0,009

Do opisu danych eksperymentalnych lepszy okazał się model Langmuira. W przypadku modelu Freundlicha uzyskano niezadawalające dopasowanie modelu dodanych doświadczalnych o czym świadczy zdecydowanie wyższa, około 20-krotnie, wartość  $R^2$ . Do wyznaczenia pojemności adsorpcyjnej chityny wykorzystano model Langmuira.

Na podstawie badań stwierdzono, że w warunkach statycznych całkowita pojemność adsorpcyjna chityny w przypadku sorpcji Czerni DN wyniosła 201 mg/dm<sup>3</sup>.

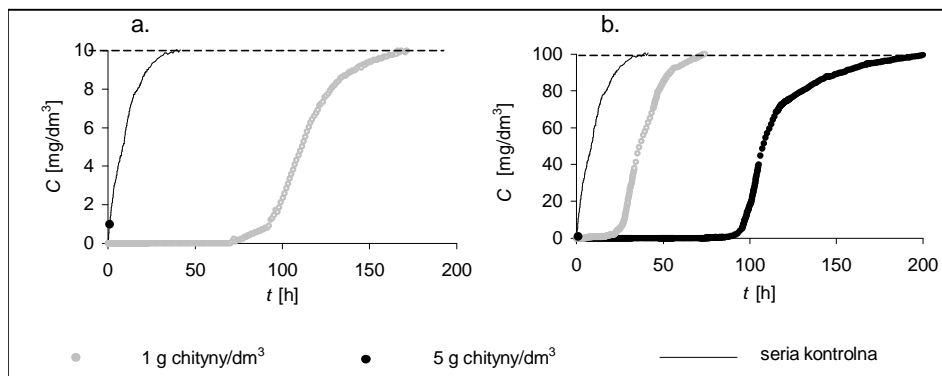
### Adsorpcja Czerni DN w reaktorze air-lift

Ilość barwnika adsorbowanego na chitynie  $Q_r$  w warunkach przepływowych obliczono z równania (3):

$$Q_r(t) = \frac{\sum_{t=1}^n ((C_t - C_{kt}) \cdot q \cdot t)}{V \cdot m} \quad (3)$$

- $Q_r(t)$  – ilość barwnika adsorbowanego na chitynie w czasie  $t$  [mg/g s.m.]
- $C_t$  – średnie stężenie barwnika w odpływie z reaktora w czasie  $t$  w próbie kontrolnej [mg/dm<sup>3</sup>]
- $C_{kt}$  – średnie stężenie barwnika w odpływie z reaktora w czasie  $t$  (próby z chityną) [mg /dm<sup>3</sup>]
- $q$  – natężenie dopływu roztworu barwnika do reaktora [dm<sup>3</sup>/h]
- $t$  – czas adsorpcji [h]
- $V$  – objętość reaktora [dm<sup>3</sup>]
- $m$  – stężenie chityny w reaktorze [g .m./dm<sup>3</sup>]

Krzywe przebiecia uzyskane w 19 seriach badawczych, przedstawiające zmiany stężenia Czerni DN w odpływie z reaktora w zależności od czasu w próbach właściwych oraz kontrolnych (bez chityny), przedstawiono na rysunkach 5, 6 i 7. Uzyskane wyniki eksperymentalne pozwoliły określić pojemność adsorpcyjną chityny w dowolnym czasie  $t$  trwania doświadczenia oraz maksymalną pojemność adsorpcyjną chityny.



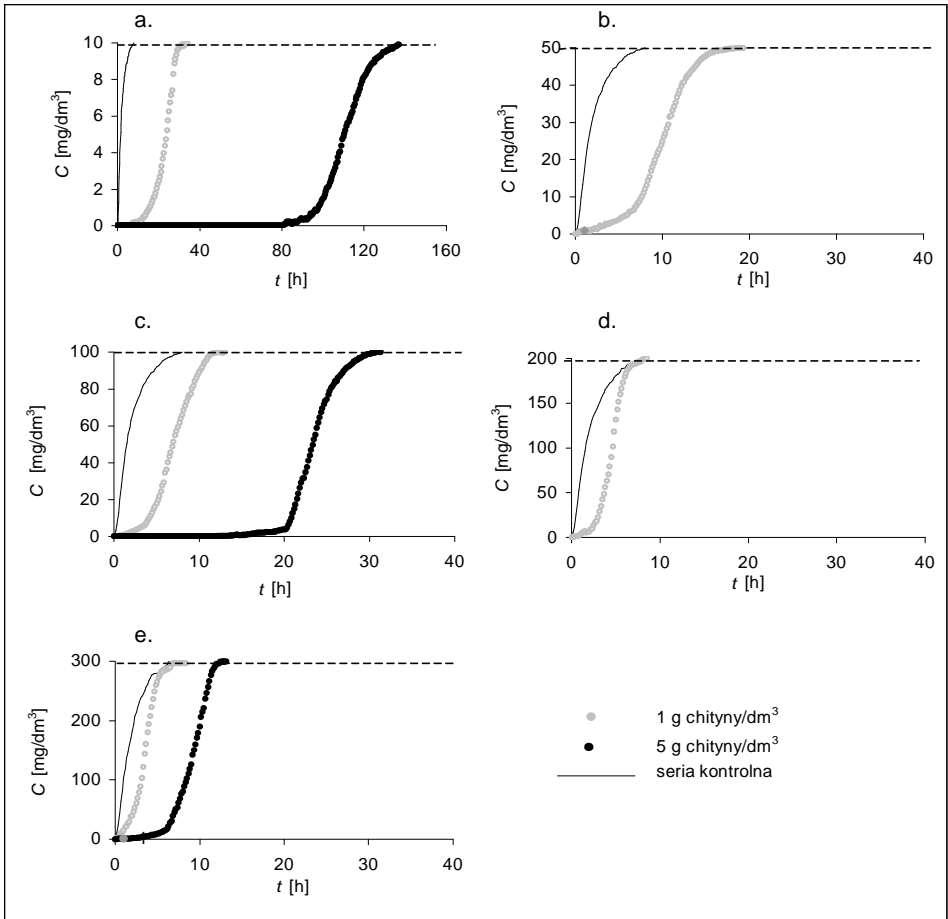
**Rys. 5.** Krzywe przebiecia przedstawiające zmiany stężenia barwnika w odpływie z reaktora w czasie (natężenie dopływu  $q_1 = 1.7 \text{ dm}^3/\text{h}$ , stężenie chityny 1 i  $5 \text{ g/dm}^3$ ); a –  $C_0 = 10 \text{ mg/dm}^3$ , b –  $C_0 = 100 \text{ mg/dm}^3$

**Fig. 5.** Breakthrough curves showing changes of dye concentration in the effluent from the reactor in time (flow  $q_1 = 1.7 \text{ dm}^3/\text{h}$ , chitin concentration 1 and  $5 \text{ g/dm}^3$ ); a –  $C_0 = 10 \text{ mg/dm}^3$ , b –  $C_0 = 100 \text{ mg/dm}^3$

Na rysunku 8 przedstawiono pojemność adsorpcyjną chityny w zależności od początkowego stężenia barwnika, przy różnym natężeniu dopływu i stężeniu chityny w reaktorze.

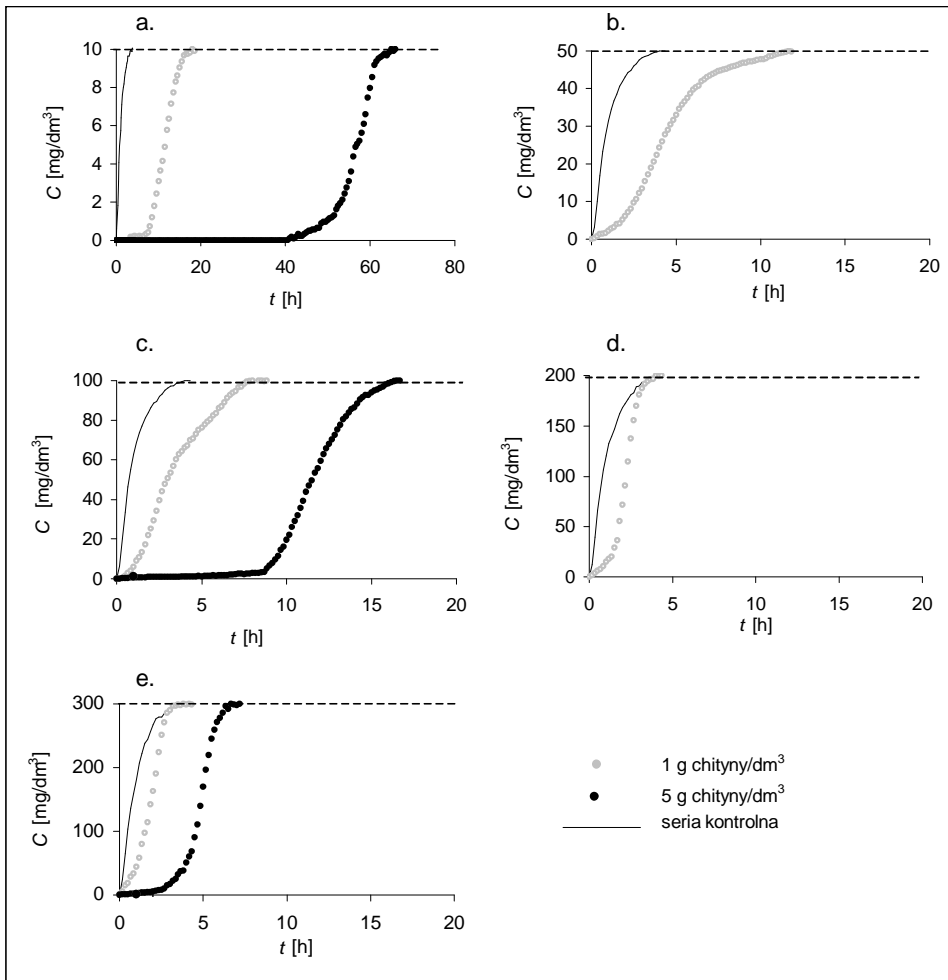
Badania wykazały, że pojemność adsorpcyjna chityny w warunkach dynamicznych zależała od stężenia barwnika w dopływie i wraz ze wzrostem stężenia barwnika w dopływie zwiększała się aż osiągnięcia wartości maksymalnej ( $Q_{\text{rmax}}$ ).

Z uzyskanych danych wynika, że najmniejszą pojemność adsorpcyjną chityny uzyskano przy  $C_0 = 10 \text{ mg/dm}^3$  – średnio około  $106 \text{ mg/g}$  s.m. niezależnie od natężenia dopływu i stężenia chityny w reaktorze. Przy 5-krotnym wzroście stężenia barwnika w dopływie –  $C_0 = 50 \text{ mg/dm}^3$  pojemność adsorpcyjna zwiększyła się 1,8-krotnie, do  $184 \text{ mg/g}$  s.m. Przy dalszym wzroście stężenia barwnika dopływającego reaktora do  $100, 200$  i  $300 \text{ mg/dm}^3$  pojemność adsorpcyjna chityny pozostawała na prawie stałym poziomie. Średnia arytmetyczna dla wszystkich serii, przy stężeniu Czerni DN  $100 \text{ mg/dm}^3$  i powyżej, wyniosła  $240 \text{ mg/g}$  s.m. Przyjęto, że ta wartość odpowiada maksymalnej pojemności adsorpcyjnej chityny w warunkach dynamicznych  $Q_{\text{r,max}}$ .



**Rys. 6.** Krzywe przebiecia przedstawiające zmiany stężenia barwnika w odpływie z reaktora w czasie (natężenie dopływu  $q_1 = 8.5 \text{ dm}^3/\text{h}$ , stężenie chitiny 1 i  $5 \text{ g/dm}^3$ ); a –  $C_0 = 10 \text{ mg/dm}^3$ , b –  $C_0 = 50 \text{ mg/dm}^3$ , c –  $C_0 = 100 \text{ mg/dm}^3$ , d –  $C_0 = 200 \text{ mg/dm}^3$ , e –  $C_0 = 300 \text{ mg/dm}^3$

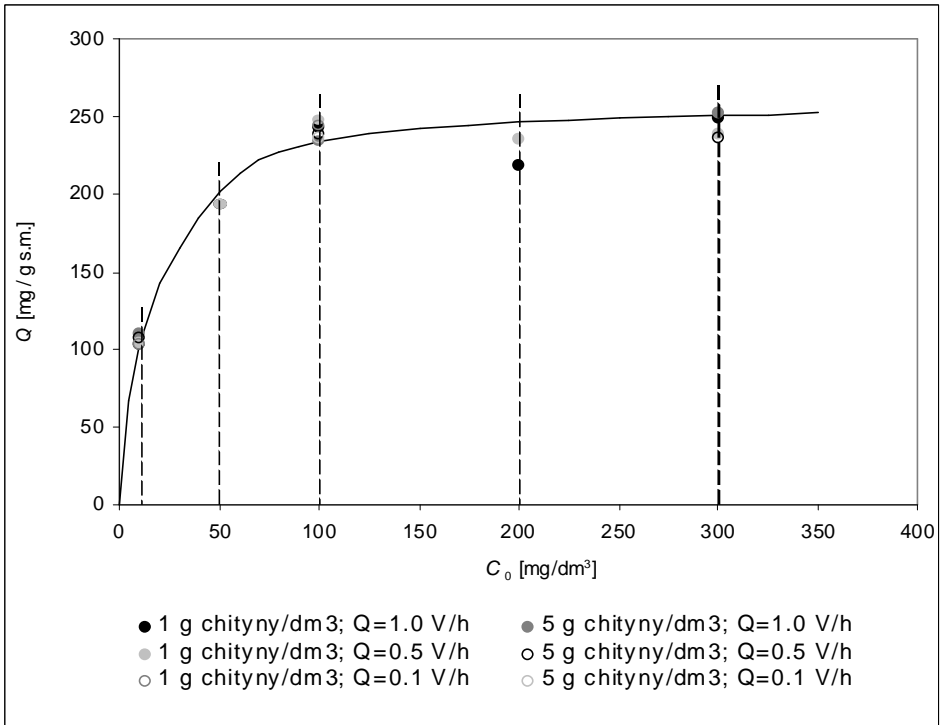
**Fig. 6.** Breakthrough curves showing changes of dye concentration in the effluent from the reactor in time (flow  $q_1 = 8.5 \text{ dm}^3/\text{h}$ , chitin concentration 1 and  $5 \text{ g/dm}^3$ ); a –  $C_0 = 10 \text{ mg/dm}^3$ , b –  $C_0 = 50 \text{ mg/dm}^3$ , c –  $C_0 = 100 \text{ mg/dm}^3$ , d –  $C_0 = 200 \text{ mg/dm}^3$ , e –  $C_0 = 300 \text{ mg/dm}^3$



**Rys. 7.** Krzywe przebiccia przedstawiające zmiany stężenia barwnika w odpływie z reaktora w czasie (natężenie dopływu  $q_1 = 17 \text{ dm}^3/\text{h}$ , stężenie chityny 1 i 5  $\text{g}/\text{dm}^3$ ); a –  $C_0 = 10 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , b –  $C_0 = 50 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , c –  $C_0 = 100 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , d –  $C_0 = 200 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , e –  $C_0 = 300 \text{ mg}/\text{dm}^3$

**Fig. 7.** Breakthrough curves showing changes of dye concentration in the effluent from the reactor in time (flow  $q_1 = 17 \text{ dm}^3/\text{h}$ , chitin concentration 1 and 5  $\text{g}/\text{dm}^3$ ); a –  $C_0 = 10 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , b –  $C_0 = 50 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , c –  $C_0 = 100 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , d –  $C_0 = 200 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , e –  $C_0 = 300 \text{ mg}/\text{dm}^3$





**Rys. 8.** Pojemność adsorpcyjna chityny w warunkach zmiennego stężenia barwnika dopływającego do reaktora, stężeniu chityny oraz przy różnym natężeniu dopływu  
**Fig. 8.** Adsorption capacity of chitin at different dye concentrations in the reactor influent, chitin concentration and different flow rates

Porównując wyniki uzyskane w warunkach statycznych i dynamicznych stwierdzono, że przy najniższym badanym stężeniu barwnika w dopływie –  $C_0 = 10 \text{ mg/dm}^3$  maksymalna pojemność adsorpcyjna uzyskana w warunkach dynamicznych stanowiła około 50% całkowitej pojemności adsorpcyjnej uzyskanej w warunkach statycznych ( $b = 208 \text{ mg/g s.m.}$ ). Przy stężeniu barwnika w dopływie  $50 \text{ mg/dm}^3$  wartość ta odpowiadała około 88% wartości  $b$ . Przy wyższych stężeniach barwnika w dopływie maksymalna pojemność adsorpcyjna w warunkach dynamicznych była średnio o 15% wyższa w porównaniu z całkowitą pojemnością adsorpcyjną chityny uzyskaną w warunkach statycznych.

Wzrost pojemności adsorpcyjnej chityny wraz ze wzrostem stężenia barwnika w dopływie stwierdzono we wszystkich seriach badawczych niezależnie od natężenia dopływu oraz stężenia chityny w reaktorze (rysunek 8).

Na podstawie badań przeprowadzonych w reaktorze *air-lift*, wykazano, że pojemność adsorpcyjna chityny zależała od początkowego stężenia barwnika w dopływie. Stwierdzono, że przy stężeniu barwnika 10 i 50 mg/dm<sup>3</sup> pojemność adsorpcyjna stanowiła odpowiednio 42,9% i 80,9% maksymalnej pojemności chityny  $Q_{r,max}$  uzyskanej przy stężeniu 100 mg/dm<sup>3</sup> i wyższych. Wzrost pojemności adsorpcyjnej wraz ze stężeniem barwnika w dopływie, aż do uzyskania wartości maksymalnej, wystąpił niezależnie od warunków technologicznych procesu tj. natężenia przepływu i stężenia chityny w reaktorze.

Teoretycznie maksymalna pojemność adsorpcyjna chityny w warunkach dynamicznych, powinna odpowiadać maksymalnej pojemności adsorpcyjnej wyznaczonej na podstawie badań statycznych. Na przykładzie reaktorów kolumnowych Poots i wsp. [25, 26] podają szereg przyczyn powodujących rozbieżności pomiędzy wynikami w warunkach statycznych i dynamicznych. Jako najważniejsze wymieniają:

- brak równowagi chemicznej w reaktorach przepływowych,
- niejednolity przepływ cieczy przez kolumnę,
- chemiczne, a nawet biologiczne zmiany w adsorbencie podczas długiego czasu pracy złoża.

Wyższą pojemność adsorpcyjną w warunkach dynamicznych w porównaniu z pojemnością uzyskaną w warunkach statycznych wykazali również Gupta i wsp. [27]. Stwierdzili oni, że najbardziej prawdopodobnym wytłumaczeniem są naturalne różnice wynikające z badań statycznych i dynamicznych. Wyższą pojemność adsorpcyjną uzyskaną w warunkach dynamicznych może wynikać ze stałego gradientu stężenia w strefie.

Bartosik i wsp. [28] badając adsorpcję ASPC na węglu aktywnym w warunkach dynamicznych, wykazali, że przy identycznych warunkach pracy kolumny 2-krotne zwiększenie stężenia detergentu nie powodowało zmiany ilości zaadsorbowanego ASPC.

Zróznicowany wpływ stężenia barwnika w dopływie na pojemność adsorpcyjną węgla aktywnego w złożu kolumnowym wykazali Walker, Weatherley [29]. Przy natężeniu przepływu 0,1 dm<sup>3</sup>/min obserwowali wzrost pojemności adsorpcyjnej węgla Filtrasorb F-400 wraz ze wzrostem stężenia barwnika Tectilon Blue w dopływie. Przy natężeniu przepływu 0,025 dm<sup>3</sup>/min najwyższą pojemność węgla Filtrasorb F-400 uzyskali dla stężenia barwnika równego 200 mg/dm<sup>3</sup>. Zarówno przy mniejszym jak i większym stężeniu Tectilon Blue i Tectilon Orange pojemność adsorpcyjna węgla w reaktorze malała, niezależnie od warunków technologicznych. Autorzy wykazali również, że pojemność adsorpcyjna węgla uzyskana w punkcie przebicia była mała i mieściła się w zakresie 8,3÷12,3%.

## 4. Wnioski

Proces sorpcji barwnika helaktynowego – Czerni DN na chitynie modyfikowanej badano zarówno w warunkach statycznych jak i dynamicznych.

Badania prowadzone w warunkach statycznych umożliwiły określenie całkowitej pojemności adsorpcyjnej chityny oraz powinowactwa Czerni DN do chityny.

Badania adsorpcji barwników w warunkach dynamicznych, prowadzone w reaktorze cyrkulacyjnym (*air-lift*), pozwoliły ocenić wpływ stężenia początkowego barwników, stężenia chityny oraz natężenia przepływu na efektywność procesu. W przeprowadzonych badaniach określono warunki optymalne i wytypowano czynniki istotnie ograniczające efektywność adsorpcji.

Badania przeprowadzone w warunkach statycznych wykazały, że pojemność adsorpcyjna chityny w przypadku adsorpcji Czerni DN wyniosła 201 mg/dm<sup>3</sup>, a powinowactwo adsorpcyjne barwnika wyznaczone na podstawie równania Langmuira wyniosło 8,2 dm<sup>3</sup>/g s.m.

Badania przeprowadzone w warunkach dynamicznych w reaktorze *air-lift*, wykazały, że czynnikiem ograniczającym efektywność wykorzystywania chityny jako adsorbentu jest stężenie barwnika w dopływie.

Przy stężeniu 10 i 50 mg/dm<sup>3</sup> pojemność adsorpcyjna chityny, była odpowiednio około 2,0- i 1,3-krotnie mniejsza w porównaniu z uzyskaną przy stężeniu 100 mg/dm<sup>3</sup> i więcej.

## Literatura

1. **McMullan G., Meehan C., Connely A., Kirby N.:** *Microbial decolourisation and degradation of textile dyes.* Appl. Microbiol. Biotechnol. 56(1-2): 81÷87. 2001.
2. **Lazaridis N. K., Karapantsios T.D., Georgantas D.:** *Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption.* Wat. Res., 37:3023÷3033. 2003.
3. **Karcher S., Kornmüller A., Jekel M.:** *Cucurbituril for water treatment. Part I: Solubility of cucurbituril and sorption of reactive dyes.* Wat. Res. 35(14): 3309-3316. 2001.
4. **Al-Degs Y., Khraishah A.M., Allen S.J., Ahmad M.N.:** *Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent.* Wat. Res., 34, 927÷935. 2000.
5. **Gupta G.S., Prasad G., Snigh V.N.:** *Removal of chrome dye from aqueous solutions by mixed adsorbents: fly ash and coal.* Wat. Res., 42: 45÷50. 1990.
6. **Lambert S.D., Graham N. J.D., Sollars C.J., Fower G.D.:** *Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides.* Wat. Sci. Tech. 36(2-3):173÷180. 1997.
7. **Lascov U.M.:** *Glubokja ocistka i povtornoje ispolzovanie stocnyh vod predpriyatij tekstilnoj promyslennosti.* Mehanika i Enegetika. Moskva 1980.

8. **Walker G.M., Hansen L., Hanna J.-A., Allen S. J.:** *Kinetic of reactive dye adsorption onto dolomitic sorbents.* Wat. Res., 37: 2081÷2089. 2003.
9. **Sun Q., Yang L.:** The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle. Wat. Res., 37: 1535-1544. 2003.
10. **Low K. S., Lee C. K.:** *Quaternized rice husk as sorbent for reactive dyes.* Bioresource Tech. 61:121÷125. 1997.
11. **Morais L.C., Freitas O.M., Gonçalves E.P., Vasconcelos L.T., González Beça C.G.:** *Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark: variables that define the process.* Wat. Res., 33, 979÷988. 1999.
12. **Lebek J., Wardas W.:** *Adsorption of some textile dyes on post-vanillin lignin during its precipitation.* Cellulose Chem. Technol., 30: 213-221. 1996.
13. **Netpradit S., Thiravetyan P., Towprayoon S.:** *Application of "waste metal hydroxide sludge for adsorption of azo reactive dyes.* Wat. Res. 37: 763÷772. 2003.
14. **Ho Y.S., McKay G.:** *Sorption of dye from aqueous solution by peat.* Chem. Eng. J. 70: 115÷124. 1998.
15. **Šafarik I.:** *Removal of organic polycyclic compounds from water solutions with a magnetic.* 1995.
16. **McKay G., Blair H.S., Gardner J.:** *The adsorption of dyes in chitin. III. Intraparticle diffusion processes.* J. Appl Polym. Sci., 28:1767÷1778. 1983.
17. **Juang R.-S., Shao H.-J.:** *A simplified equilibrium model for sorption of heavy metal ions from aqueous solutions on chitosan.* Wat. Res. 36: 2999÷3000. 2002.
18. **Divakaran R., Pillai V. N. S.:** *Flocculation of kaolinite suspensions in water by chitosan.* Wat. Res., 35(16): 3904÷3908. 2001.
19. **Wu F.-Ch., Tseng R.-L., Juang R.S.:** *Kinetic of modeling of liquid –phase adsorption of reactive dyes and adsorption of dyes and metal ions on chitosan.* Wat. Res., 35(3): 613÷618. 2001.
20. **Chisti M.Y., Moo-Young M.:** *Pneumatically agitated bioreactor devices: effects of fluid height and flow area shape on hydrodynamic and mass transfer performance. Bioreactor and biotransformation.* Ed. Moody, Baker. London. 1987.
21. **Pohorecki R.:** *Problemy hydrodynamiczne w inżynierii bioreaktorów.* Inż. Ap. Chem. 3s:119÷120. 2002.
22. **Hermanowicz W., Dożańska W., Dojlido J., Koziorowski B.:** *Fizyczno chemiczne badanie wody i ścieków.* Arkady, Warszawa 1999.
23. **Roberts A.A.F.:** *Determination of the degree of N-acetylation of chitin and chitosan.* [In:] *Chitin Handbook.* Muzzarelli R. A. A., Peter M. G. (eds), Atec Edizioni, Grottammare, Italy: 127÷132. 1997.
24. **Krysicki W., Bartos J., Dyczka W., Królikowska K., Wasilewski M.:** *Rachunek prawdopodobieństwa i statystyka matematyczna w zadaniach: Cz. II.* PWN, Warszawa 1986.
25. **Poots V.J.P., McKay G., Healy J.J.:** *The removal of acid dye from effluent using natural adsorbents –I. Peat.* Wat. Res., 10, 1061÷1066. 1976.
26. **Poots V. J. P., McKay G., Healy J.J.:** *The removal of acid dye from effluent using natural adsorbents –II. Wood.* Wat. Res., Vol 10: 1067÷1070. 1976.

27. **Gupta V.K., Srivastava S.K., Tyagi R.:** *Design parameters for the treatment of phenolic wastes by carbon columns (obtained from fertilizer waste material.* Wat. Res., 34(5): 1543÷1550. 2001.
28. **Bartosik K., Perkowski J., Janio K.:** *Radiacyjno-adsorpcyjna metoda oczyszczania ścieków. Część II. Dynamika sorpcji.* Przegląd włókienniczy. XLIX: 22÷24. 1995.
29. **Walker G.M., Weatherley L.R.:** *Adsorption of acid dyes on to granular activated carbon in fixed beds.* Wat. Res., 31: 2093÷2101, 1997.

## **Adsorption of Black DN on Modified Chitin in Air-lift Reactors: Isotherms and Breakthrough Curves**

### **Abstract**

Decolourization of wastewater from plants producing dyes and from industries using dyes while creating final product is an object of many examinations in the last years. Using cheap scrap materials in the process of wastewater containing dyes treatment recently has become the object of wide interest. A lot of attention paid for working out technologies with application of natural sorbents, effective and possible for regeneration. Chitin as the natural polymer acetylated or not acetylated glukozamine is applied more and more wide. Apart from good sorptional properties it also shows hydrophilic properties, susceptibility for biological decomposition and antibacterial properties. It seems to be more attractive sorbent in comparison with active coal, since it is second relative to amount, after the cellulose, natural polymer.

The paper presents results of experiment of helactin dye – Black DN sorption on modified chitin carried out in batch and column conditions.

The research in batch studies let to determine the total adsorption capacity of chitin and collineation of DN Black to chitin.

Furthermore, the influence of the initial dye concentration, chitin concentration and the flow rate on the sorption effectiveness were determined in air-lift reactor. Also optimal conditions and limiting factors of adsorption efficiency were described in the paper.

The research in batch conditions showed that chitin adsorption capacity for Black DN was 208 mg/dm<sup>3</sup> and adsorption collineation estimated on the basis of Langmuir equation was 8.2 dm<sup>3</sup>/g d.m.

However, in air-lift reactor, under dynamic conditions, it was shown that using chitin as an adsorbent was limited by dye concentration in the influent.

Chitin adsorption capacity was about 2.0-fold and 1.3-fold lower at the concentrations of 10 and 50 mg/dm<sup>3</sup>, respectively than at the concentration of 100 mg/dm<sup>3</sup> and above.

# Analiza ekonomiczna w zagadnieniach ochrony środowiska

*Aleksander Szkarowski  
Politechnika Koszalińska*

## 1. Wstęp

Efektywne zarządzanie każdym przedsięwzięciem przewiduje optymalne adresowe wykorzystanie inwestycji z maksymalnie osiągalnym wynikiem. W przypadku działalności z zakresu ochrony środowiska chodzi o maksymalnym efekcie uzdrowienia powietrza, wód lub gleby w skali terenu rolniczego czy krajobrazowego, obszaru zabudowanego, rejonu lub całego miasta.

Podstawy opracowanej przez autora analizy energo-ekologicznej dają możliwość w bardzo wiarygodny sposób ustalić priorytetowe substancje szkodliwe, źródła ich emisji oraz tereny najbardziej stosowne do skierowania na nie inwestycji na cele wdrażania technologii ochrony środowiska [1, 2]. Dalszy sukces projektu zapewnia się dokładnością o dogłębną techniczno-ekonomicznego etapu analizy. Opracowane dotychczas kryteria i wskaźniki ekonomicznej efektywności technologii ochrony środowiska i oszczędzania zasobów naturalnych pozwalają, przy zastosowaniu zasad wspomnianej wyżej analizy energo-ekologicznej, przystąpić do kształtowania uniwersalnych podstaw określania tej efektywności.

Chociaż autor zajmuje się głównie zagadnieniami ochrony atmosfery, wyprowadzone z wyników wieloletnich badań wnioski i opracowane metody obliczeń są uniwersalne dla całej gamy zagadnień z zakresu ochrony środowiska.

## 2. Mechanizm kształtowania uszczerbku ekologicznego

Przykry szczegół uszczerbku ekologicznego polega na tym, iż szkoda wyrządzona biosferze oddzielnym podmiotem gospodarczym na lokalnym poziomie monitoringu ma bardzo szerokie i rozciągnięte w czasie i przestrzeni pasmo dalszego destruktywnego oddziaływania (zdrowie człowieka i zwierząt, powietrze, woda, gleba, las, konstrukcje budowlane itp.).

We współczesnych warunkach realne wyniki w zapobieganiu negatywnemu wpływowi na środowisko osiągnięte mogą być tylko przy państwowej zcentralizowanej koordynacji tej działalności. Końcowy sukces potrzebuje doskonalenia prawa i bazy normatywnej, dokonania ogólnokrajowych programów ekologicznych, kształcenia specjalistów o odpowiednim kierunku itd. Przekonywującym przykładem jest norma państwowego finansowania ochrony środowiska w krajach Unii Europejskiej (do 3% budżetu) i skuteczne rozwiązanie bardzo trudnych, pod względem organizacyjnym, programów usunięcia z użytkowania kancerogenego azbestu i zawierających chlor czynników chłodniczych powodujących destrukcję warstwy ozonowej.

Unikając nadmiernego drobienia, można w ogólnej strukturze uszczerbku ekonomicznego powstającego na skutek zanieczyszczenia środowiska wymienić cztery podstawowe składniki:

- uszczerbek powstający w wyniku wpływu na zdrowie człowieka;
- uszczerbek wyrządzony obiektom mieszkaniowo-komunalnym (teren zamieszkania, budynki, transport miejski, zielenie itp.);
- szkody wobec podstawowych elementów w sferze produkcji materialnej (przemysł, transport, wydobywanie surowców);
- uszczerbek rolnictwu, gospodarce leśnej, zasobom rybnym i zwierzęcym, oraz możliwościom rekreacyjnym terenu zamieszkania i odpoczynku ludzi.

Typową w skali całego kraju strukturę uszczerbku ekonomicznego w wyniku zanieczyszczenia powietrza podano w tabeli 1 [3].

Jednak na lokalnym poziomie analiza struktura uszczerbku może bardzo się różnić, zwłaszcza dla dużych miast przemysłowych (tabela 2).

Tradycyjnie wymienia się trzy grupy czynników wyznaczających wartość ekologicznych szkód: czynniki percepcji, wpływu i stanu. Wspomniane wyżej obiekty negatywnego oddziaływania stanowią czynniki **percepcji**. Źródła emisji substancji szkodliwych, ich charakterystyki techniczne, ilość i skład odpadów stanowią grupę czynników **wpływu**. Grupa czynników **stanu** składa się z wskaźników ekonomicznych wyznaczających przeliczenie ekologicznych, zdrowotnych, socjalnych i innych naturalnych szkód i zmian do wartości ekonomicznych (wydajność pracy, wypłaty ze zwolnień lekarskich, średnia produktywność rolnictwa itp.).

Przy tym zazwyczaj w literaturze specjalistycznej deklaruje się tylko nierozzerwalne powiązanie między tymi grupami czynników. Zasady analizy energo-ekologicznej pozwoliły autorowi, nie naruszając tradycyjnej struktury, uzupełnić ją przez kluczową grupę czynników, określonych jako czynniki **wzajemnego oddziaływania**. Te czynniki wyznaczają energo-ekologiczną doskonałość technologii ochrony środowiska, technologiczny poziom przemysłu, pobudzające (lub odwrotnie – hamujące) działanie prawa w zakresie ochrony zdrowia i środowiska naturalnego, poziom wykształcenia ludności, bodźce ekonomiczne działań na rzecz ekologii itp.

**Tabela 1.** Struktura uszczerbku ekonomicznego w wyniku zanieczyszczenia atmosfery dla USA i Federacji Rosyjskiej (%)

**Table 1.** Structure of economic damage as a result of atmosphere pollution for USA and Russian Federation (%)

Obiekty oddziaływania	USA	Rosja
Zdrowie ludności	37,9	36,0
Sektor mieszkaniowo-komunalny	31,7	32,0
Rolnictwo	0,6	12,0
Przemysł, transport	29,8	13,0
Inne	–	7,0
RAZEM	100,0	100,0

**Tabela 2.** Struktura uszczerbku od zanieczyszczenia atmosfery w okolicach miasta przemysłowego

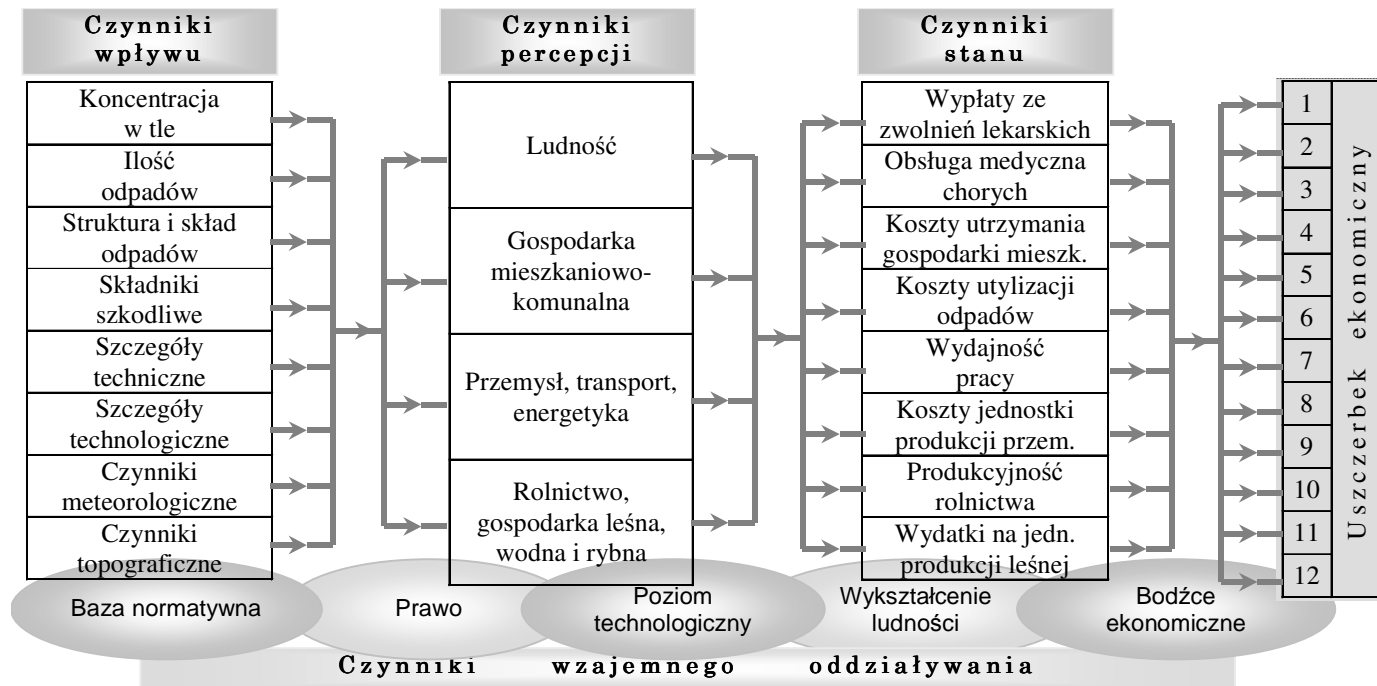
**Table 2.** Structure of damage as a result of atmosphere pollution in vicinities of industrial city

Obiekty oddziaływania	Uszczerbek	
	tys. \$	%
Zdrowie ludzi	13403	70,0
Rolnictwo	2455	12,2
Gospodarka leśna	270	1,4
Sektor komunalny	2784	13,9
Urządzenia techniczne	50	0,3
Surowce, produkcja	1044	5,2
RAZEM	20006	100,0

Dopracowany w ten sposób schemat mechanizmu kształtowania uszczerbku ekonomicznego w wyniku zanieczyszczenia środowiska (rysunek 1 [1]) przewiduje, że zmniejszenie destruktywnego oddziaływania na naturę i człowieka osiąga się nie tylko przez bezpośrednie obniżenie emisji szkodliwych substancji w grupie czynników wpływu. Przez czynniki wzajemnego oddziaływania do tego procesu aktywnie się włączają same czynniki percepcji (poziom technologii unieszkodliwiania i utylizacji, ekologiczne wykształcenie ludzi w życiu prywatnym i w zakładzie pracy itp.), jak również czynniki stanu (prawo i baza normatywna, ekonomiczne bodźce do wydatków na ekologię itp.). Powyższe przesłanki dają możliwość przystąpić do formułowania zasad określania ekonomicznych ekwiwalentów szkód naturalnych wyrządzanych różnym elementom środowiska.







**Rys. 1.** Mechanizm powstawania uszczerbku ekonomicznego w wyniku zanieczyszczenia środowiska

**Fig. 1.** The mechanism of formation of economic damage as a result of environmental pollution

Ekonomiczne ekwiwalenty szkód naturalnych: 1 - opłata zwolnień lekarskich; 2 - medyczna obsługa ludności spowodowana zanieczyszczeniem środowiska; 3 - wartość produkcji nie wyprodukowanej na skutek zachorowań; 4 - dodatkowe wydatki na utrzymanie budynków mieszkalnych; 5 - dodatkowe wydatki w gospodarce komunalnej; 6 - dodatkowe leki, usługi i towary trwałego użytku; 7 - dodatkowe wydatki na naprawę i odnawianie podstawowych środków produkcyjnych; 8 - straty na skutek płynności kadr; 9 - bezpośrednie i pośrednie straty surowców i paliwa; 10 - straty w hodowli roślin, 11 - straty w hodowli zwierząt; 12 - straty produkcji i dodatkowe wydatki w gospodarce leśnej, wodnej i rybnej



### 3. Ekonomiczne ekwiwalenty szkód naturalnych

#### 3.1. Uszczerbek od podwyższonej liczby zachorowań ludności

Wartość uszczerbku spowodowanego wzrostem zapadalności ludzi na choroby od zanieczyszczenia atmosfery sięga 50% jego całkowitej wartości i może 10÷12 razy przekraczać podobny wskaźnik od zanieczyszczenia wody (np. dla USA to wynosi odpowiednio 12,5 i 1,0 miliardów dolarów [4]). Systemowe badania amerykańskie w tej dziedzinie powiązują 140 tys. śmierci (około 9%) właśnie z zanieczyszczeniem powietrza.

Należy przy tym zauważyć, iż udział ogólnej zapadalności na choroby odnoszony do zanieczyszczenia środowiska naturalnego szacuje się obecnie na 5÷20% [5].

Tylko straty o charakterze produkcyjnym i wydatki na dodatkową medyczną obsługę ludności wynosiły w USA 1,6 miliardów dolarów rocznie. Według O.F.Bałackiego [3] zależność między liczbą zachorowań narządów oddychania (na 1000 osób) i średniorocznymi koncentracjami najbardziej rozpowszechnionych szkodliwych substancji w powietrzu może być przedstawiona w postaci:

$$Z_{n.od.} = 162 + 22,4x_1 + 22,9x_2 + 102,4x_3 + 144x_4, \quad (1)$$

gdzie:

$x_1 \div x_4$  – średnioroczne koncentracje, odpowiednio, pyłu nietoksycznego, tlenku węgla, dwutlenku siarki i tlenków azotu ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ).

Jednostkowe wskaźniki bezpośredniego ekonomicznego uszczerbku od wzrostu liczby zachorowań otrzymano w licznych badaniach. Niektórą niezgodność między ich wynikami spowodowanymi pochodzeniem z różnych krajów można uogólnić w następujący sposób [1]. Ekonomiczny ekwiwalent uszczerbku naturalnego od zanieczyszczenia atmosfery na rozpatrywanym terenie można określić jako:

$$U_z = N \sum_i u_i, \quad (2)$$

gdzie:

$N$  – liczba ludności (os.);

$u_i$  – jednostkowy uszczerbek wywołany  $i$ -tą substancją (dol./(rok·os.)).

Wartości jednostkowych wskaźników mogą bardzo się różnić dla różnych krajów, a nawet regionów tego samego kraju. Obróbka wyników dużej ilości badań pozwala autorowi (przy braku bardziej wiarygodnych dla danego terenu danych) zaproponować następujący orientacyjny sposób określania wartości wskaźników  $u_i$  (dol./(rok·os.)) dla pyłu nietoksycznego, dwutlenku siarki i tlenków azotu w zależności od ich średniorocznego stężenia w powietrzu  $x_i$ :

– dla pyłu nietoksycznego w przedziale stężenia  $0,3 \div 1,5 \text{ mg/m}^3$ :

$$u_i = -2,07 + 32,15x_i - 19,69x_i^2 + 4,08x_i^3; \quad (3)$$

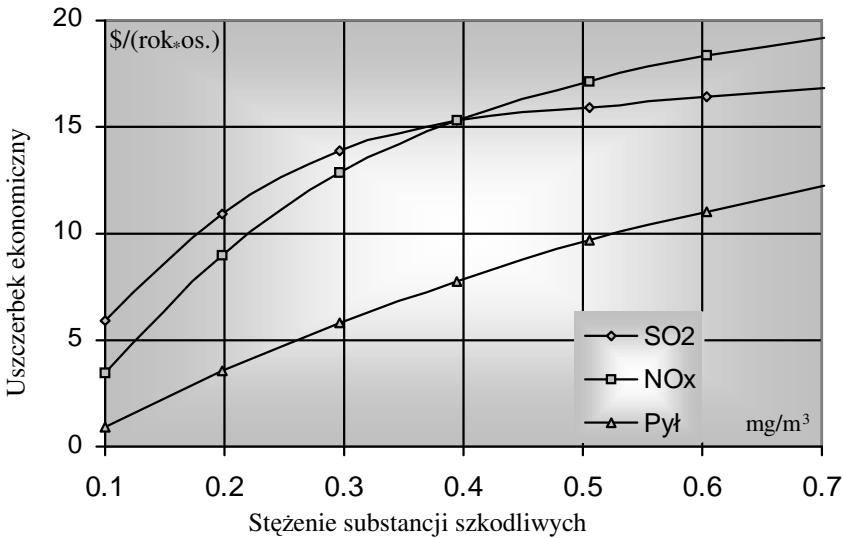
– dla dwutlenku siarki w przedziale stężenia  $0,1 \div 0,7 \text{ mg/m}^3$ :

$$u_i = -1,82 + 93,24x_i - 166,62x_i^2 + 102,12x_i^3; \quad (4)$$

– dla tlenków azotu w przedziale stężenia  $0,1 \div 0,8 \text{ mg/m}^3$ :

$$u_i = -4,43 + 90,99x_i - 131,58x_i^2 + 71,13x_i^3 \quad (5)$$

W postaci graficznej powyższe zależności ilustruje rysunek 2.



**Rys. 2.** Jednostkowy uszczerbek od wzrostu liczby zachorowań, spowodowanego zanieczyszczeniem atmosfery (dol./(rok·os.))

**Fig. 2.** Unit damage from the morbidity increase caused by atmosphere pollution, \$ per (year-person)

### 3.2. Straty w rolnictwie i gospodarce leśnej

Dodatkowe wydatki na uzupełnienie produkcji straconej w rolnictwie od zanieczyszczenia środowiska można określić z wyrazu [3]:

$$U_r = \sum_i (K_i^z - K_i^o) P_i^o \cdot S_i^o - \sum_i (K_i^z - K_i) P_i \cdot S_i, \quad (6)$$

gdzie:

- $K_i^z$  – koszty zamykające na jednostkę  $i$ -go produktu rolnictwa (zł/kg),
- $K_i^o$  i  $K_i$  – zredukowane koszty na jednostkę  $i$ -go produktu rolnictwa, odpowiednio na terenie kontrolnym i zanieczyszczonym (zł/kg),
- $S_i^o$  i  $S_i$  – optymalne wartości obszarów zasiewów pod  $i$ -tą uprawę, odpowiednio na terenie kontrolnym i zanieczyszczonym (ha), wyznaczone w wyniku rozwiązywania optymalizacyjnego zagadnienia według kryterium maksymalizowania rentowności różniczkowej,
- $P_i^o$  i  $P_i$  – urodzajność  $i$ -tej uprawy w typowym gospodarstwie, odpowiednio na terenie kontrolnym i zanieczyszczonym (kg/ha).

Ta metoda może być skutecznie wykorzystana przy realizowaniu państwowych programów ekologicznych na dużych obszarach gospodarczych.

Jeszcze większy zasięg ma metoda do określania uszczerbku na wielce obszernych terenach (aż do obszarów kontynentalnych) [6]. Cały teren dzieli się na  $n$  części o powierzchni  $S_i$ , tak, żeby na pierwszym polu stężenie substancji szkodliwej w wyniku emisji nie przekraczało tła, czyli produkcja rolnictwa na tej części obszaru nie ulega żadnym zmianom. Na pozostałych częściach produktywność się zmienia i ocenia się według opracowanego modelu fizjologicznego. Przyrost uprawy na  $i$ -tej powierzchni oznacza się przez  $\Theta_i$ , a jej wartość przez  $c_i$ . Metoda opiera się o przypuszczenie, iż cały urodzaj stanowi czysty produkt ekosystemów sztucznych i naturalnych, których biomasa pozostaje stałą. Oznaczając całkowitą wartość produkcji rolniczej przez  $c$ , otrzymamy układ z  $n$  równań z niewiadomymi  $c_i, \dots, c_1, \dots, c_n$ :

$$\begin{cases} \frac{\Theta_i}{\Theta_1} = \frac{c_i S_1}{c_1 S_i}; i = 2, \dots, n \\ \sum_i c_i = c \end{cases} \quad (7)$$

Rozwiązanie układu to:

$$c_i = \frac{c \Theta_i S_i}{\sum_i \Theta_i S_i}; i = 1, \dots, n \quad (8)$$

Teraz można stwierdzić, że uszczerbek wyrządzony rolnictwu na powierzchni  $S_i$  jest różnicą między wartością otrzymanej produkcji a wartością produkcji, która mogłaby być na niej otrzymana, gdyby koncentracja szkodliwej substancji nie przekraczała tła, a przyrost uprawy był by równy  $\Theta_1$ , czyli:

$$U_{ri} = \left( \frac{c_1}{S_1} - \frac{c_i}{S_i} \right) S_i, \quad (9)$$

a uszczerbek dla całego rozpatrywanego terenu wyniesie:

$$U_r = \sum_i U_{ri} = \frac{c_1}{S_1} \sum_i S_i \left( 1 - \frac{\Theta_i}{\Theta_1} \right) \quad (10)$$

Dokładne określenie uczestniczących w układzie (7) parametrów wymaga specjalnych badań i żmudnej pracy, jednak ta właśnie metoda pozwoliła uzyskać uznaną na międzynarodowym szczeblu ocenę szkód w rolnictwie i gospodarce leśnej Europy, wywołanych emisją dwutlenku siarki.

### 3.3. Uszczerbek w przemyśle

Do tej kategorii zalicza się uszczerbek od wzrostu wydatków na remont, odnawianie i utrzymanie podstawowych środków produkcyjnych, przedwczesnej amortyzacji maszyn oraz nie wyprodukowanej produkcji (na skutek nieplanowanego przestoju urządzeń produkcyjnych). Dodatkowe wydatki na bieżącą naprawę urządzeń i maszyn w przemyśle można oszacować jako część ich ogólnej wartości (w %) według wzoru [7]:

$$U_{u.p.} = 1,704 + 0,0324x_1 + 0,096x_2 + 0,807x_3 + 0,116x_4 \quad (11)$$

gdzie:

$x_1 \div x_4$  – średnioroczne koncentracje, odpowiednio, pyłu, tlenku węgla, dwutlenku siarki i amoniaku ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ).

### 3.4. Straty ekonomiczne w gospodarce mieszkaniowo-komunalnej

Straty w tym obszernym sektorze łączą:

- wydatki na dodatkowe sprzątanie terenu miasta od pyłu,
- dodatkowe wydatki w sferze transportu miejskiego,
- dodatkowe nakłady na remont budynków i innych elementów zabudowy miasta,
- zwiększenie wartości usług mieszkańcom spowodowane zanieczyszczeniem środowiska,
- uszczerbek wyrządzony zieleniom.

Trudne jest wyprowadzić uniwersalne wzory na tak zróżnicowane, nawet w bliskich miastach, kategorie. Na przykład emisja tlenków siarki, siarkowodoru, amoniaku i pyłu zmniejsza średnio o 5% trwałość ubrań i powoduje dodatkowe wydatki na ich pranie, zanieczyszczenie okien zwiększa wydatki na energię elektryczną w celu oświetlenia itp.

Dla miasta europejskiego o wielkości Koszalina (około 110÷120 tys. mieszkańców) autorska symulacja dodatkowych wydatków tylko od zanieczyszczenia powietrza i tylko obiektom gospodarki mieszkaniowo-komunalnej opiewa na ponad 3,5 miliona dolarów rocznie, w tym 35% – wydatki dodatkowe na eksploatację budynków mieszkalnych i użyteczności publicznej, 18% – zwiększenie działań z zakresu usług bytowych, 14% – odnawianie zieleni, 15% – dodatkowe sprzątanie terenu, 10% – zwiększenie zużycia wody. Niektóre z tych składowych nawet sprzyjają rozwojowi gospodarki (jak, na przykład, wartość usług bytowych), co nie mniej nie usprawiedliwia wzrastającego zanieczyszczenia środowiska miejskiego.

## 4. Metody kompleksowej oceny uszczerbku ekologicznego

### 4.1. Model dwuwymiarowy

Rozpatrywany teren wpływu **danego źródła emisji** dzieli się na  $m$  stref o umownie stałych średniorocznych stężeniach substancji szkodliwych. Przy tym uwzględnia się  $n$  tych substancji w każdej strefie [8]. Uszczerbek całkowity (zł/rok) według tej metody wynosi:



$$U_r = \sum_i M_i \sum_j \tilde{U}_{ij} \cdot R_{ij}, \quad (12)$$

gdzie:

$\tilde{U}_{ij}$  – jednostkowy uszczerbek od  $i$ -tej substancji szkodliwej w  $j$ -tej strefie wyrządzony wobec obliczeniowej jednostki czynnika percepcji z każdego rodzaju szkód (zł na 1000 t substancji rocznie);

$R_{ij}$  – ilość obliczeniowych jednostek czynników percepcji w  $j$ -tej strefie zanieczyszczenia (na przykład: 1000 osób – dla uszczerbków od pogorszenia stanu zdrowia ludności i szkód wobec gospodarki mieszkaniowo-komunalnej; 1 ha powierzchni rolniczych i leśnych, 1 milion dolarów podstawowych środków produkcyjnych itp.)

$M_i$  – całkowita emisja  $i$ -tej substancji szkodliwej (tys. t).

#### 4.2. Model trójwymiarowy

Ta metoda pozwala oszacować uszczerbek wyrządzony **zespołem źródeł zanieczyszczenia** [1]. Wartość uszczerbku (zł) określa się ze wzoru:

$$U = \sum_z \sum_j \sum_i \tilde{U}_{zij} \cdot A_{ji}, \quad (13)$$

w którym:

$\tilde{U}_{zij}$  – jednostkowy wskaźnik  $i$ -go rodzaju szkód, odpowiadający stężeniu  $z$ -tej substancji w  $j$ -tej strefie stałych koncentracji (zł/jedn.);

$A_{ji}$  – ilość jednostek  $i$ -go czynnika percepcji w  $j$ -tej strefie (jedn.).

Praca nad sprecyzowaniem poszczególnych wskaźników szkód ekologicznych dla poszczególnych substancji wciąż trwa. Jako wartości orientacyjne można przywieść następujące dane (dol./t):

- dla pyłu – 55÷80,
- dla dwutlenku siarki – 60÷90,
- dla tlenku węgla – 30÷45,
- dla tlenków azotu – 90÷135,
- dla węglowodorów ropy naftowej – 80÷120.

## 5. Metody oceny efektywności technologii ochrony środowiska

Można wymienić dwa główne podejścia do ekonomicznego porównywania technologii ochrony środowiska i technologii bezodpadowych: metodę kosztów zredukowanych i metodę „wynikową”.

### 5.1. Metoda kosztów zredukowanych

Ta tradycyjna dla dowolnej inwestycji metoda polega na ustaleniu minimum rocznych kosztów zredukowanych. Porównanie wariantów technologii w tym przypadku wykonuje się w następujący sposób:

$$\Delta Z = (K_2 + E_n I_2 + U_2) - (K_1 + E_n I_1 + U_1), \quad (14)$$

gdzie:

- $K_1$  i  $K_2$  – koszty eksploatacyjne dla odpowiedniego wariantu;
- $E_n$  – współczynnik efektywności inwestycji (stopa zwrotu);
- $I_1$  i  $I_2$  – koszty inwestycyjne dla porównywanych wariantów;
- $U_1$  i  $U_2$  – wartość resztkowego uszczerbku ekologicznego po wdrożeniu technologii.

### 5.2. Metoda „wynikowa”

W tej metodzie realizuje się typowo państwowe podejście, które, zdaniem autora, jest konieczne dla skutecznego skoordynowania działalności z zakresu ochrony środowiska. Efekt ekonomiczny zastosowania danej technologii pojmuje się jako różnica między całkowitym gospodarczym ekonomicznym wynikiem jej wdrożenia ( $E$ ) a kosztami ( $K$ ), które spowodowały ten wynik:

$$\Delta Z = E - K \quad (15)$$

$Z$  kolei wynik ekonomiczny wdrożenia technologii (schematu, projektu, programu itp.) określa się w następujący sposób:

$$E = E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5 + E_6 + \Delta U + E_e, \quad (16)$$

gdzie:

- $E_1$  – efekt wykorzystania produkcji, odzyskanej poprzez kompleksową przeróbkę surowców i utylizację odpadów,
- $E_2$  – oszczędności producentów na wydatkach związanych z potrzebą przechowywania i neutralizacji odpadów,

- $E_3$  – zaoszczędzone wydatki związane z wydobywaniem (zakupem) surowców zastąpionych utylizowanymi odpadami,
- $E_4$  – oszczędzanie wydatków na uzupełnienie zasobów odnawialnych (poszukiwania geologiczne i prace projektowo-poszukiwawcze),
- $E_5$  – efekt handlu zagranicznego,
- $E_6$  – efekt kompleksowego rozwoju zrównoważonego obszaru gospodarczego i racjonalnego umieszczenia na nim środków produkcyjnych,
- $\Delta U$  – zażegnany uszczerbek ekologiczny w wyniku zastosowania technologii ochrony środowiska,
- $E_e$  – zmiana całkowitego zużycia energii po wdrożeniu technologii ochrony środowiska (ten wskaźnik może być ujemny, ponieważ każda taka technologia jest energochłonna i nie zawsze samowystarczalna).

Możliwe są różne sposoby porównania efektywności kilku wariantów technologii ochrony środowiska (technologii bezodpadowych). Przy znacznej różnicy w kosztach inwestycyjnych  $K$  maksymalizowaniu podlega **efekt** ekonomiczny  $\Delta Z$ , wyznaczany z wyrazu (16). Jeśli zaś koszty wdrożenia są bliskie, to wybrać należy wariant z maksymalnym osiągalnym **wynikiem** ekonomicznym  $E$ .

## 6. Niezbędne posłowie

Zagadnieniu zminimalizowania negatywnego wpływu na środowisko jakiegokolwiek obszaru (regionu, terenu, miasta itp.), podobnie do każdego innego zadania optymalizacyjnego, można nadać regularną formę zagadnienia linearnego programowania (planowania). Przy tym faktyczna nieliniowość zagadnienia, paradoksalnie, nie jest sprawą zasadniczą. Po pierwsze, wykrzywienie hiperprzestrzeni w wariacie nieliniarnego programowania jest prostym wzrostem wymiarowości zagadnienia. To bez wątpienia odzwierciedla całą złożoność fizycznych, biologicznych, ekonomicznych i socjalnych procesów łączonych układem ograniczeń, ale nie zmienia wewnętrznej sprzeczności tego układu. Po wtóre, na rozpatrywanym odcinku czasowym rozwiązywania konkretnych zagadnień ochrony środowiska zlinearyzowanie ograniczających funkcji nie stanowi problemu, ponieważ powstające przy tym błędy mieszczą się w ogólnym błędzie samego modelowania.

Przy niewątpliwej wiarygodności wyników ekonomicznego etapu analizy energo-ekologicznej należy ostrzec specjalistów w tej dziedzinie od bezw warunkowego przyjęcia do wdrożenia wariantu o maksymalnym efekcie ekonomicznym. Uzasadnioną technologię należy skrupulatnie sprawdzić pod wzglę-

dem ewentualnych negatywnych skutków we wszystkich powiązanych, w bardzo skomplikowany sposób, płaszczyznach jej działania: obniżenie wydajności głównej linii produkcyjnej, dodatkowe zużycie paliwa, energii elektrycznej wody, powietrza (!), reagentów chemicznych itd. To wszystko w sumie może udać osiągnięty podstawowy efekt energo-ekologiczny.

Jeśli na stadium ustalenia priorytetowych substancji szkodliwych zasady analizy energo-ekologicznej całkiem dopuszczają zastosowanie metod komputerowych, to wybór źródeł zanieczyszczenia i zwłaszcza techniczno-ekonomiczne uzasadnienie technologii ochrony środowiska potrzebują żywej myśli inżynierskiej jako nieodzownego elementu tego procesu, metody zaś numeryczne służą narzędziem pomocniczym.

## **Literatura**

1. **Szkarowski A.:** *Podwyższenie efektywności ochrony atmosfery przy spalaniu paliwa gazowego i ciekłego*. Rozprawa habilitacyjna. Sankt-Petersburg 1997.
2. **Szkarowski A.:** *Ocena współczesnych tendencji zanieczyszczenia środowiska naturalnego*. Rocznik Ochrona Środowiska. Tom 1. Koszalin 1999.
3. **Bałacki O.F.:** *Metodologiczne podstawy prognozowania uszczerbku od zanieczyszczenia atmosfery*. Rosyjska Akademia nauk. Moskwa 1995.
4. **Carpenter D.J., Thomas D.A.** *Benefits of pollution control the SO<sub>2</sub> case*. Oil and Gas Journ., Vol. 78, N 4. 1980.
5. **Boger R.A.:** *Environmental factors in renal decease*. Annual Proceedings NATO Adv. Res. Inst., 1983.
6. **Filippowa L.M., Insarov G.E. i inni:** *Ocena skutków zanieczyszczenia atmosfery w tle*. Kompleksowy globalny monitoring zanieczyszczenia środowiska naturalnego. Materiały IV międzynarodowego sympozjum. Sankt-Petersburg 1992.
7. **Ridker R.G.:** *Economic costs of air pollution: studies in measurements*. Praeger. New York F.A. 1987.
8. **Bałacki O.F. i inni:** *Produkcja bezodpadowa: Ekonomia, technologia, zarządzanie*. Wyd. VINITI. Moskwa 1987.

## **Economic Analysis in Environmental Protection Issues**

### **Abstract**

Effective control of each project provides for the optimum address use of investments with a maximally attainable effect. In the environment protection activity the discussion deals with the effect of the sanitation of air, water and soil. The scales of sanitation can relate to the urban or agricultural territory, the landscapes and the places of leisure and treatment of people.

Three groups of factors, which determine the value of the ecological damage, usually are separated: the factors of perception, influence and state. In this case the indissoluble

connection between these groups of factors usually only is proclaimed. The principles of energy-ecological analysis allowed the author, without disrupting traditional structure, to supplement with its new key group of factors, named the factors of reciprocal effect.

These factors determine: the energy-ecological perfection of the environment protection technology, the technological level of industry, the stimulating (or vice versa - braking) action of legislation in the sphere of the protection of health and environment, the cultural and educational level of the populations, the economical stimulus of ecological activity, etc.

On this basis the schematic of the mechanism of the ecological damage formation as a result of anthropogenic destructive action on the environment was improved (Fig. 1). This diagram provides that reduction in the unfavorable influence on nature and man is achieved not only by means of direct reduction in the emission of harmful substances into the atmosphere from the group of the factors of influence. Through the factors of reciprocal effect into the process of the sanitation of the people living environment actively are implicated very factors of perception (level of the neutralization and utilization technology, the ecological education of population), and also factors of state (legislation and normative base, the economic stimulation of expenditures for ecology and the like.)

The procedure of the determination of the economic equivalents of the natural damages, applied to environment, is in detail represented in the article (formulas (1)-(6), fig. 2). Particular damages then were series-connected in the procedure of the estimation of complex ecological damage (formulas (7)-(16)).

To the task of the negative environmental effect minimization on scales of the territory in question as to any other optimization task, can be attached the regular form of the task of linear programming. In this case the actual nonlinearity of task does not have fundamental value. First, the bend of hyperspace in the version of nonlinear programming is a simple increase in the dimensionality of task. This, undoubtedly, reflects entire complexity of the physical, biological, economic and a social process, united under limitation system, but does not change the internal discrepancy of task itself.

In the second place, in the time interval of the solution of the specific objectives of environment protection the linearization of the limitation function is not problematic. Errors appearing in this case are plotted in a general error in the method itself.

In spite of the high reliability of the results of the functional-cost stage of energy-ecological optimization, it is necessary to warn against the absolute acceptance to the introduction of version with the maximum economic effect.

The prospective technology is necessary for checking up scrupulously from the point of view of possible negative consequences in all in the most complicated image the connected planes of its influence. The decline of productivity of a technological line displaced in time, additional consumption of fuel, energy, air and reagents, passing pollution of other environments can be observed. All this can bring to nothing the achieved effect

At a stage of definition of priority harmful substances computer methods give rather reliable result. But the establishment of sources of pollution and especially the feasibility report on nature protection technology still will long demand participation of alive engineering idea in this process.

# O jakości wód powierzchniowych jezior Czajczego i Domysłowskiego w Wolińskim Parku Narodowym w różnych porach roku

*Gorzysław Poleszczuk, Anna Bucior*  
*Uniwersytet Szczeciński*

*Ewa Nowicka*  
*Urząd Miejski w Szczecinie*

*Krzysztof Grzegorzczak*  
*Woliński Park Narodowy*

## 1. Wstęp

Woliński Park Narodowy (WPN) jest pierwszym w Polsce narodowym parkiem lądowo-morskim [1]. Jeżeli chodzi o ekosystemy wodne, to w WPN obok ekosystemów: morskiego (Zatoka Pomorska) i estuaryjnego (Zalew Szczeciński), znajdują się także ekosystemy wodne jezior śródlądowych. Największymi jeziorami śródlądowymi WPN są jeziora: Czajcze, Domysłowskie, Rabiąż i Warnowo (rysunek 1) należące do Pojezierza Warnowsko-Kołczewskiego, położonego w centralnej części wyspy Wolin [2÷4]. Mimo tego, że badania jakości wód jezior Pojezierza Warnowsko-Kołczewskiego leżących w granicach WPN prowadzone były od połowy lat 80 ubiegłego stulecia [5÷13] ze względu na zakres (ilość badanych wskaźników jakości wód), jak też terminarz badań (przeważnie: wiosna i lato – stosownie do wytycznych Systemu Oceny Jakości Jezior, SOJJ, przyjętego do stosowania przez PIOŚ [13]) – badań porównawczych jakości wód tych jezior w kolejnych czterech porach roku – dotychczas nie prowadzono.

Celem niniejszej pracy było rozpoznanie zmian jakości wód powierzchniowych jezior Czajczego i Domysłowskiego w okresie od lata 2003 do wiosny 2004.

## 2. Charakterystyka badanych jezior

Jeziora Czajcze i Domysłowskie, których wody badano można scharakteryzować jako płytkie rynnowe jeziora polodowcowe [2, 3, 14]. Jeziora te są zasilane wodami opadowymi (opad bezpośredni i spływ powierzchniowy) oraz wodami podskórnymi spływającymi z wysoczyznowej części wyspy Wolin [15]. Nadmiar wód z tych jezior spływa Strugą Pojezierną (Lewińską) kolejno od jeziora Warnowo poprzez jezioro Rabiąż, a następnie Czajcze – do jeziora Domysłowskiego, i dalej do kolejnych jezior Pojezierza Warnowsko-Kołczewskiego leżących na drodze spływu wód Strugi Pojeziernej (Lewińskiej) poza terenami WPN – aż do Zalewu Kamieńskiego.

Podstawowe dane morfometryczne tych jezior są następujące [16]:

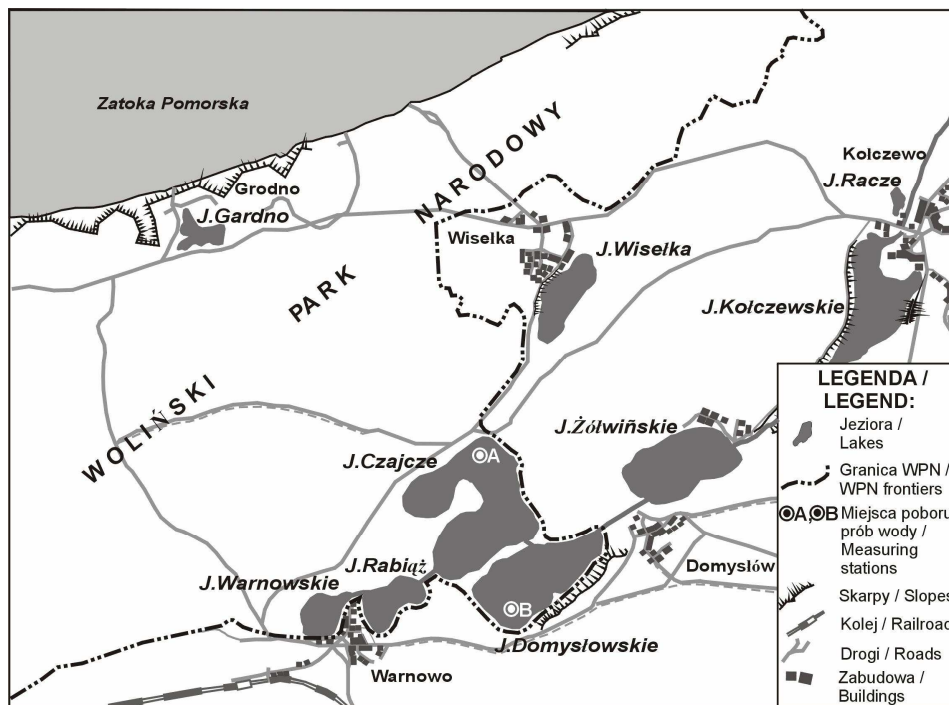
Nazwa zbiornika	Położenie lustra wody [m n.p.m.]	Powierzchnia [km <sup>2</sup> ]	Głębokość [m]		Objętość [10 <sup>3</sup> · m <sup>3</sup> ]	Długość maks. [m]	Szerokość maks. [m]	Kryptodepresja [m]
			maks.	śr.				
J. Czajcze	1,3	0,812	6,0	2,9	2316,70	1520	830	4,7
J. Domysłowskie	1,3	0,529	3,1	1,9	1018,00	1200	600	1,8

Z danych literaturowych [6÷7] wynikało, że omawiane jeziora są typowymi jeziorami śródlądowymi o wodach słabo zmineralizowanych. Ze względu na trofię i rozwój zjawisk eutrofizacyjnych – na podstawie badań przeprowadzonych w 1994 roku określone jako eupolitroficzne [8], bądź wg systemu SOJJ – jako jeziora o II klasie czystości wód i równocześnie zróżnicowanej podatności na eutrofizację: jezioro Czajcze – II kategorii podatności, zaś jezioro Domysłowskie – poza kategoryzacją [13].

## 3. Materiał i metody

Próbki wód powierzchniowych do badań czerpano z głębokości około 20 cm poniżej lustra wody w miejscach stałych stacji pomiarowych (rysunek 1). W miejscu poboru prób oznaczano temperaturę, pH, potencjał redoks (Eh) oraz alkaliczność ogólną wody. Następnie próby wody utrwalało i badano dalej w laboratorium, kończąc w przeciągu 24 godzin wykonywanie analiz. Oznaczano łącznie 21 wskaźników jakości wód. Oprócz wyżej wymienionych – oznaczano: ChZT-Mn, stężenie rozpuszczonego tlenu, stopień natlenienia wód, suchą pozosta-

łość i pozostałość po prażeniu, wskaźniki charakteryzujące trofię (stężenia  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{P}_{\text{og}}$ ) oraz charakteryzujące zmineralizowanie wód (właściwe przewodnictwo elektrolityczne, twardość ogólną, oraz oznaczano stężenia:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , a także stężenia  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , oraz  $\text{Fe}_{\text{og}}$ ,  $\text{Mn}_{\text{og}}$ ). Wszystkie oznaczenia wykonywano stosując procedury analityczne opisane w monografii [17]. Jakość badanych wód oceniano na podstawie kryteriów przytoczonych w [18].



Rys. 1. Lokalizacja stacji pomiarowych na jeziorze Czajczym i Domysłowskim w Wolińskim Parku Narodowym

Fig. 1. Location of sampling stations on Czajcze Lake and Domysłowskie Lake in Wolin National Park

#### 4. Wyniki badań i dyskusja

Wyniki badań wybranych wskaźników wód jezior Czajczego i Domysłowskiego wraz z klasyfikacją wartości zmierzonych wskaźników wg kryteriów zawartych w [18] przedstawiono w tabelach 1÷2. Wody jezior Czajczego i Domysłowskiego w okresie badawczym cechowały się wartościami pH wskazującymi na odczyn zbliżony do obojętnego (I klasa jakości) i wartościami Eh wska-



zującymi na to, iż mierzony potencjał redoks był kształtowany przez parę redoksową  $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$  [19]. Natlenienie wód zmieniało się w kolejnych porach roku, a w szczególności – było wysokie (>114%) pod koniec sierpnia 2003 oraz na początku czerwca 2004 – najpewniej w związku z rozwojem roślinności wodnej. W pozostałych porach roku wody były zdecydowanie niedotlenione, a w szczególności: wody jeziora Czajczego były natlenione w 65÷86%, zaś jeziora Domyśłowskiego w 50÷92%. Pokrycie powierzchni jezior lodem pogłębiło deficyty tlenu, które w jeziorze Czajczym spadło do około 42% natlenienia, a w jeziorze Domyśłowskim do 48% natlenienia. Tak znaczne niedotlenienie wód poza okresem zalodzenia w tych płytkich jeziorach polimiktycznych [5] świadczy o znacznej intensywności procesów rozkładów materii organicznej w ekosystemach obu jezior – za czym przemawiają także stosunkowo niskie wartości pH ich wód – wskazując na przewagę procesów dysymilacyjnych nad asymilacyjnymi. W ekosystemach badanych jezior znaczne wartości straty przy prażeniu oraz nieodpowiadające im wartości ChZT-Mn jak wynika z szacowań, jakie można dokonać na podstawie oznaczeń „suchej pozostałości” i „pozostałości po prażeniu” wg [20] oraz na podstawie wyników oznaczeń ChZT-Mn, którego wartości zawsze odpowiadały III-IV klasie jakości wód – badane wody jeziorne cechowały się utrzymującą się we wszystkich porach roku dość znaczną zawartością substancji organicznych, w tym substancji o charakterze reduktorów. Prawdopodobnie osady dennie obu jezior także są zasobne w materię organiczną – przynajmniej w ich wierzchniej warstwie. Badane wody zawierały zawsze stosunkowo mało mineralnych związków azotu – stężenia mineralnych form azotu odpowiadały I klasie jakości wód. Równocześnie cechowały się zmieniającymi się stężeniami  $\text{PO}_4^{3-}$  rozp i  $\text{P}_{\text{og}}$  – stężenia te odpowiadały wodom od I do V klasy jakości. W okresie zalodzenia stężenia  $\text{PO}_4^{3-}$  rozp i  $\text{P}_{\text{og}}$  wzrastały do wartości, odpowiednio – 0,80 mg  $\text{PO}_4 \cdot \text{dm}^{-3}$  i 0,44 mg  $\text{P} \cdot \text{dm}^{-3}$  w jeziorze Czajczym i 0,86 mg  $\text{PO}_4 \cdot \text{dm}^{-3}$  i 0,58 mg  $\text{P} \cdot \text{dm}^{-3}$  w jeziorze Domyśłowskim. Stężenia te kwalifikowały badane wody do III-IV klasy jakości. Wzrost stężeń związków fosforu w badanych jeziorach podczas zalodzenia był najpewniej spowodowany spadkiem ilości tlenu w wodach naddennych i zmianami ich statusu redoks prowadzącymi do uwalniania związków fosforu zdeponowanych w osadach [21].

Ekosystemy obu jezior są najwyraźniej dość zasobne w związki fosforu, które stanowią obciążenie wewnętrzne ich ekosystemów. Przemawia za tym uwalnianie z osadów do toni wodnej obok związków fosforu, także manganu, a przede wszystkim – żelaza (do wartości odpowiadających III klasie jakości wód) w okresie zalodzenia [21]. Także utrzymywanie się względnie wysokich stężeń  $\text{PO}_4^{3-}$  rozp i  $\text{P}_{\text{og}}$ , a szczególnie  $\text{PO}_4^{3-}$  rozp odpowiadających IV-V klasie jakości wód – w okresie wiosny, a więc w okresie rozwoju roślinności wodnej, co jest typowe dla zbiorników silnie zeutrofizowanych [22], przemawia za tym domniemaniem.

**Tabela 1.** Wyniki badań wybranych wskaźników jakości wód Jeziora Czajczego w okresie lato 2003 – wiosna 2004  
**Table 1.** Results of investigation of selected indices of water quality in Czajcze Lake from summer 2003 to spring 2004

Lp. No.	Wskaźniki jakości wody (jednostki) Water quality indices (units)	Pora roku i termin pomiaru / Season of the year and date of the sampling					
		lato summer	jesień autumn		zima winter	wiosna spring	
		28.08.2003	27.09.2003	14.12.2003 <sup>1)</sup>	31.01.2004 <sup>2)</sup>	03.04.2004	03.06.2004
1	2	3	4	5	6	7	8
<b>I. Parametry ogólne / General parameters</b>							
I.1	Temperatura (°C) Temperature (°C)	17,6 (I)	11,5 (I)	4,5 (I)	-0,5 (I)	4,3 (I)	16,9 (I)
I.2	pH (jedn. pH) pH (pH unit.)	7,68 (I)	7,51 (I)	7,55 (I)	7,84 (I)	7,57 (I)	7,52 (I)
I.3	ChZT-Mn(mg O <sub>2</sub> .dm <sup>-3</sup> ) COD-Mn (mg O <sub>2</sub> .dm <sup>-3</sup> )	8,1 (III)	9,8 (III)	8,0 (III)	10,2 (III)	9,6 (III)	6,4 (III)
I.4	O <sub>2</sub> (rozp.) (mg O <sub>2</sub> .dm <sup>-3</sup> ) O <sub>2</sub> (dissolved.) (mg O <sub>2</sub> .dm <sup>-3</sup> )	9,2 (I)	8,6 (I)	8,4 (I)	6,1 (I)	11,0 (I)	26,7 (I)
I.5	Stopień natlenienia wód (%) Saturation with O <sub>2</sub> (%)	95,4 (-)	78,2 (-)	64,8 (-)	41,7 (-)	85,3 (-)	273,5 (-)
I.6	Substancje rozpuszczone (mg.dm <sup>-3</sup> ) Total dissolved substances (mg.dm <sup>-3</sup> )	223 (I)	238 (I)	264 (I)	221 (I)	167 (I)	216 (I)
I.7	Pozostałość po prażeniu (mg.dm <sup>-3</sup> ) Residue after ignition (mg.dm <sup>-3</sup> )	194 (-)	161 (-)	250 (-)	207 (-)	94 (-)	164 (-)

*Objaśnienia / Notations:*

<sup>1)</sup> próby wody do badań pobrano po odwilży po pierwszym ataku zimy i spłynięciu wód roztopowych  
 / sample taken after inflow of thaw water after winter first attack

<sup>2)</sup> próby wody do badań pobrano spod pokrywy lodowej / sample from under ice cover

(I)...(V) i (-) – klasy jakości wód powierzchniowych wg wartości badanych wskaźników wg Rozporządzenia (2004) oraz dane niesklasyfikowane – odpowiednio / water quality classes for investigated indices values according to Decree (2004) and not classified data – respectively

**Tabela 1. cd.**  
**Table 1. cont.**

<b>II. Zasobność wód w substancje biogenne / Biogenics substances content</b>							
1	2	3	4	5	6	7	8
II.1	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg N-NO <sub>3</sub> .dm <sup>-3</sup> )	0,08 (I)	0,08 (I)	0,11 (I)	0,11 (I)	0,05 (I)	0,04 (I)
II.2	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg N-NO <sub>2</sub> .dm <sup>-3</sup> )	0,004 (I)	0,005 (I)	0,003 (I)	0,012 (I)	0,005 (I)	0,011 (I)
II.3	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg N-NH <sub>4</sub> .dm <sup>-3</sup> )	0,08 (I)	0,06 (I)	0,20 (I)	0,24 (I)	0,074 (I)	0,02 (I)
II.4	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (rozp.) (mg PO <sub>4</sub> .dm <sup>-3</sup> )	0,04 (I)	0,12 (I)	0,09 (I)	0,80 (IV)	0,89 (IV)	0,52 (III)
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (dissolved) (mg PO <sub>4</sub> .dm <sup>-3</sup> )						
II.5	P <sub>og</sub> (mg PO <sub>4</sub> .dm <sup>-3</sup> ) P <sub>Total</sub> (mg PO <sub>4</sub> .dm <sup>-3</sup> )	0,35 (II)	0,20 (I)	0,13 (I)	1,32 (V)	0,90 (IV)	0,48 (III)

*Objaśnienia / Notations:*

<sup>1)</sup> próby wody do badań pobrano po odwilży po pierwszym ataku zimy i spłynięciu wód roztopowych  
 / sample taken after inflow of thaw water after winter first attack

<sup>2)</sup> próby wody do badań pobrano spod pokrywy lodowej / sample from under ice cover

(I)...(V) i (-) – klasy jakości wód powierzchniowych wg wartości badanych wskaźników wg Rozporządzenia (2004) oraz dane niesklasyfikowane – odpowiednio / water quality classes for investigated indices values according to Decree (2004) and not classified data – respectively

Tabela 1. cd.

Table 1. cont.

III. Wskaźniki mineralizacji / Indices of mineralizations							
1	2	3	4	5	6	7	8
III.1	Przewodnictwo elektrolityczne właściwe $(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$ Specific electrolytic conductivity $(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	340 (I)	330 (I)	460 (I)	340 (I)	350 (I)	320 (I)
III.2	Twardość ogólna $(\text{mg CaCO}_3\cdot\text{dm}^{-3})$ Total hardness $(\text{mg CaCO}_3\cdot\text{dm}^{-3})$	186 (II)	242 (I)	186 (II)	146 (II)	176 (II)	248 (I)
III.3	Ca <sup>2+</sup> $(\text{mg Ca}\cdot\text{dm}^{-3})$	50 (I)	56 (II)	50 (I)	44 (I)	56 (II)	38 (I)
III.4	Mg <sup>2+</sup> $(\text{mg Mg}\cdot\text{dm}^{-3})$	15 (I)	24 (I)	15 (I)	9 (I)	9 (I)	37 (II)
III.5	Cl <sup>-</sup> $(\text{mg Cl}\cdot\text{dm}^{-3})$	18 (I)	19 (I)	21 (I)	22 (I)	17 (I)	16 (I)
III.6	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> $(\text{mg SO}_4\cdot\text{dm}^{-3})$	155 (III)	71 (I)	34 (I)	84 (I)	36 (I)	41 (I)
III.7	Zasadowość ogólna $(\text{mmol HCl}\cdot\text{dm}^{-3})$ Total alkalinity $(\text{mmol HCl}\cdot\text{dm}^{-3})$	135 (II)	160 (II)	147 (II)	90 (III)	135 (II)	160 (II)
III.8	Fe <sub>og.</sub> $(\text{mg Fe}\cdot\text{dm}^{-3})$	0,06 (I)	0,11 (II)	0,09 (I)	0,38 (III)	0,08 (I)	0,12 (II)
III.9	Mn <sub>og.</sub> $(\text{mg Mn}\cdot\text{dm}^{-3})$	0,08 (II)	0,03 (I)	0,06 (II)	0,18 (III)	0,13 (III)	0,08 (II)

Objaśnienia / Notations:

<sup>1)</sup> próby wody do badań pobrano po odwilży po pierwszym ataku zimy i spłynięciu wód roztopowych

/ sample taken after inflow of thaw water after winter first attack

<sup>2)</sup> próby wody do badań pobrano spod pokrywy lodowej / sample from under ice cover

(I)...(V) i (-) – klasy jakości wód powierzchniowych wg wartości badanych wskaźników wg Rozporządzenia (2004) oraz dane niesklasyfikowane – odpowiednio / water quality classes for investigated indices values according to Decree (2004) and not classified data – respectively

**Tabela 2.** Wyniki badań wybranych wskaźników jakości wód Jeziora Domysłowskiego w okresie lato 2003 – wiosna 2004  
**Table 2.** Results of investigation of selected indices of water quality in Domysłowskie Lake from summer 2003 to spring 2004

Lp. No.	Wskaźniki jakości wody (jednostki) Water quality indices (units)	Pora roku i termin pomiaru / Season of the year and date of the samplification					
		lato - summer	jesień - autumn		zima - winter	wiosna - spring	
		28.08.2003	27.09.2003	14.12.2003 <sup>1)</sup>	31.01.2004 <sup>2)</sup>	03.04.2004	03.06.2004
1	2	3	4	5	6	7	8
<b>I. Parametry ogólne / General parameters</b>							
I.1	Temperatura Temperature (°C) (°C)	17,7 (I)	11,6 (I)	4,5 (I)	0,0 (I)	4,5 (I)	16,0 (I)
I.2	pH pH (jedn. pH) (pH unit.)	7,34 (I)	7,59 (I)	7,45 (I)	7,72 (I)	7,58 (I)	7,46 (I)
I.3	ChZT-Mn COD-Mn (mg O <sub>2</sub> .dm <sup>-3</sup> ) (mg O <sub>2</sub> .dm <sup>-3</sup> )	8,2 (III)	14,1 (IV)	17,2 (IV)	7,7 (III)	10,6 (III)	10,0 (III)
I.4	O <sub>2</sub> (rozp.) O <sub>2</sub> (dissolved.) (mg O <sub>2</sub> .dm <sup>-3</sup> ) (mg O <sub>2</sub> .dm <sup>-3</sup> )	11,0 (I)	7,4 (I)	6,4 (I)	7,0 (I)	11,9 (I)	17,8 (I)
I.5	Stopień natlenienia wód Saturation with O <sub>2</sub> (%) (%)	114,3 (-)	67,5 (-)	49,4 (-)	47,8 (-)	91,8 (-)	178,9 (-)
I.6	Substancje rozpuszczone Total dissolved substances (mg.dm <sup>-3</sup> ) (mg.dm <sup>-3</sup> )	238 (I)	235 (I)	320 (II)	135 (I)	612 (III)	185 (I)
I.7	Pozostałość po prażeniu Residue after ignition (mg.dm <sup>-3</sup> ) (mg.dm <sup>-3</sup> )	188 (-)	174 (-)	300 (-)	125 (-)	135 (-)	142 (-)

Objaśnienia / Notations:

<sup>1)</sup> próby wody do badań pobrano po odwilży po pierwszym ataku zimy i sflnięciu wód roztopowych  
 / sample taken after inflow of thaw water after winter first attack

<sup>2)</sup> próby wody do badań pobrano spod pokrywy lodowej / sample from under ice cover

(I)...(V) i (-) – klasy jakości wód powierzchniowych wg wartości badanych wskaźników wg Rozporządzenia (2004) oraz dane niesklasyfikowane – odpowiednio / water quality classes for investigated indices values according to Decree (2004) and not classified data – respectively

**Tabela 2. cd.****Table 2. cont.**

II. Zasobność wód w substancje biogenne / Biogenics substances content							
1	2	3	4	5	6	7	8
II.1	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg N-NO <sub>3</sub> .dm <sup>-3</sup> )	0,16 (I)	0,06 (I)	0,26 (I)	0,08 (I)	0,08 (I)	0,05 (I)
II.2	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg N-NO <sub>2</sub> .dm <sup>-3</sup> )	0,003 (I)	0,004 (I)	0,015 (I)	0,026 (I)	0,006 (I)	0,013 (I)
II.3	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg N-NH <sub>4</sub> .dm <sup>-3</sup> )	0,04 (I)	0,06 (I)	0,13 (I)	0,09 (I)	0,08 (I)	0,01 (I)
II.4	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (rozp.) (mg PO <sub>4</sub> .dm <sup>-3</sup> )	<0,01 (I)	0,14 (I)	0,09 (I)	0,86 (IV)	1,02 (V)	0,82 (IV)
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (dissolved) (mg PO <sub>4</sub> .dm <sup>-3</sup> )						
II.5	P <sub>og.</sub> P <sub>Total</sub> (mg PO <sub>4</sub> .dm <sup>-3</sup> ) (mg PO <sub>4</sub> .dm <sup>-3</sup> )	0,55 (III)	0,37 (II)	0,22 (II)	1,75 (V)	1,10 (V)	1,16 (V)

**Objaśnienia / Notations:**

<sup>1)</sup> próby wody do badań pobrano po odwilży po pierwszym ataku zimy i sflunięciu wód roztopowych  
/ sample taken after inflow of thaw water after winter first attack

<sup>2)</sup> próby wody do badań pobrano spod pokrywy lodowej / sample from under ice cover

(I)...(V) i (-) – klasy jakości wód powierzchniowych wg wartości badanych wskaźników wg Rozporządzenia (2004) oraz dane niesklasyfikowane – odpowiednio / water quality classes for investigated indices values according to Decree (2004) and not classified data – respectively

**Tabela 2. cd.**  
**Table 2. cont.**

III. Wskaźniki mineralizacji / Indices of mineralizations							
1	2	3	4	5	6	7	8
III.1	Przewodnictwo elektrolityczne właściwe ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) Specific electrolytic conductivity ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	350 (I)	390 (I)	500 (I)	260 (I)	330 (I)	320 (I)
III.2	Twardość ogólna ( $\text{mg CaCO}_3\cdot\text{dm}^{-3}$ ) Total hardness ( $\text{mg CaCO}_3\cdot\text{dm}^{-3}$ )	181 (II)	161 (II)	190 (II)	80 (II)	181 (II)	191 (II)
III.3	$\text{Ca}^{2+}$ ( $\text{mg Ca}\cdot\text{dm}^{-3}$ )	52 (II)	44 (I)	72 (II)	28 (I)	50 (I)	50 (I)
III.4	$\text{Mg}^{2+}$ ( $\text{mg Mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ )	12 (I)	12 (I)	<5 (I)	<5 (I)	13 (I)	16 (I)
III.5	$\text{Cl}^{-}$ ( $\text{mg Cl}\cdot\text{dm}^{-3}$ )	17 (I)	15 (I)	20 (I)	16 (I)	18 (I)	16 (I)
III.6	$\text{SO}_4^{2-}$ ( $\text{mg SO}_4\cdot\text{dm}^{-3}$ )	195 (III)	60 (I)	62 (I)	31 (I)	107 (II)	23 (I)
III.7	Zasadowość ogólna ( $\text{mmol HCl}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) Total alkalinity ( $\text{mmol HCl}\cdot\text{dm}^{-3}$ )	125 (II)	110 (II)	115 (II)	55 (III)	130 (II)	170 (II)
III.8	$\text{Fe}_{\text{og.}}$ ( $\text{mg Fe}\cdot\text{dm}^{-3}$ )	0,05 (I)	0,18 (II)	0,07 (I)	0,52 (III)	0,09 (I)	0,19 (II)
III.9	$\text{Mn}_{\text{og.}}$ ( $\text{mg Mn}\cdot\text{dm}^{-3}$ )	0,06 (II)	0,03 (I)	0,02 (I)	0,18 (III)	0,08 (II)	0,12 (III)

Objaśnienia / Notations:

<sup>1)</sup> próby wody do badań pobrano po odwilży po pierwszym ataku zimy i sflnięciu wód roztopowych  
 / sample taken after inflow of thaw water after winter first attack

<sup>2)</sup> próby wody do badań pobrano spod pokrywy lodowej / sample from under ice cover

(I)...(V) i (-) – klasy jakości wód powierzchniowych wg wartości badanych wskaźników wg Rozporządzenia (2004) oraz dane niesklasyfikowane – odpowiednio / water quality classes for investigated indices values according to Decree (2004) and not classified data – respectively

Stężenia  $P_{og}$  w okresie cyrkulacji wiosennej (pomiar z dnia 3.04.2004), kiedy to stężenie  $P_{og}$  wynosiło odpowiednio około  $0,30 \text{ mg P.dm}^{-3}$  w jeziorze Czajczym i około  $0,37 \text{ mg P.dm}^{-3}$  w jeziorze Domysłowskim, i wskazuje jednoznacznie na to, że wody obu jezior były w okresie badawczym w stanie zaawansowanej eutrofii, właściwie aż do stanu politrofii [23,s.352].

Jeżeli chodzi o zmineralizowanie wód, to oba badane jeziora cechowały się wodami o stosunkowo ustabilizowanych stężeniach badanych makroskładników jonowych wód. Jedynie podczas spływu wód roztopowych wody wzbogacały się w pewną ilość substancji mineralnych, a w szczególności – w rozpuszczalne związki wapnia (do stężeń kwalifikujących badane wody do II klasy jakości). Są one najpewniej wymywane przez wody podskórne przesączające się przez gleby wysoczyzny wyspy Wolin zasobne w materię organiczną [15] i  $\text{CaCO}_3$  [24]. W wodach obu jezior w tym czasie wzrastały także stężenia chlorków napływających z wodami spływającymi ze zlewni eksponowanych na opad aerozoli morskich [25].

## **5. Wnioski**

1. W okresie badawczym sierpień 2003 – czerwiec 2004 wody powierzchniowe jezior Czajczego i Domysłowskiego ze względu na wyniki oznaczeń ChZT-Mn były wodami III klasy jakości oceniając wg przepisów urzędowych stosowanych do oceny naturalnych wód powierzchniowych w Polsce. Okresowo (podczas zimy i wiosny) były one wodami IV-V klasy jakości ze względu na wartości stężeń  $\text{PO}_4^{3-}_{rozp}$ , zaś oceniając – w oparciu o kryteria trofii – wg wartości stężeń  $P_{og}$  w okresie cyrkulacji wiosennej wód jeziornych wodami politroficznymi.
2. Znaczne zmiany natlenienia wód, poczynając od stanów silnego przetlenienia (późne lato 2003 i późna wiosna 2004) – spowodowanych stosunkowo krótkotrwałym bujnym rozwojem roślinności wodnej – do stanów permanentnego niedotlenienia (około 50÷95% natlenienia), świadczące o przewadze procesów dysymilacyjnych nad asymilacyjnymi w ekosystemach jezior Czajczego i Domysłowskiego – wskazują na znaczną eutrofizację obydwu jezior.
3. Jeżeli chodzi o zasobność wód badanych jezior w substancje mineralne, to w okresie lato 2003÷wiosna 2004 wody powierzchniowe jezior Czajczego i Domysłowskiego w Wolińskim Parku Narodowym były wodami słabo zmineralizowanymi o stężeniach soli mineralnych ulegających niedużym wahaniom sezonowym.



## Literatura

1. Rozporządzenie Rady Ministrów z dn. 03.01.1996 roku w sprawie Wolińskiego Parku Narodowego, Dz. U. 1996, Nr 4, poz. 30.
2. **Kostrzewski A. (red.):** *Studia z geografii fizycznej i ekonomicznej wyspy Wolin*. Wyd. UAM w Poznaniu. Poznań 1978. 85 ss.
3. **Kostrzewski A. (red.):** *Woliński Park Narodowy* (Monografia Geograficzna), Wyd. UAM w Poznaniu. Poznań 1986. 208 ss.
4. **Poleszczuk G., Sadowska B., Karpowicz K., Grzegorzczak K.:** *Open water ecosystems of Wolin National Park – natural characterization*. Baltic Coast. Zone, 2002/2003. 7:37÷54.
5. **Letki P.:** *Warunki hydrochemiczne jezior Wolińskiego Parku Narodowego w okresie jesienno-wiosennym*. Praca magisterska, AR w Szczecinie, Szczecin 1984. 37ss.
6. **Dobosz J., Kwiatkowska M.:** *Badania abiotycznych elementów ekosystemów wodnych Wolińskiego Parku Narodowego i jego otuliny*. Raport z prac naukowo-badawczych nr 10/91 (maszynopis), Międzyzdroje-Grodno 1991. s. 1÷60.
7. **Poleszczuk G.:** *Ekosystemy wodne Wolińskiego Parku Narodowego*, Klify. 1994. 1:99÷117.
8. **Poleszczuk G.:** *Jeziora Wolińskiego Parku Narodowego – status troficzny, tendencje zmian i możliwości przeciwdziałania degradacji*. Mater. Konf. Uniw. Szczecińskiego. Szczecin 1996. 19:119÷139.
9. **Nowacki F.:** *Ochrona ekosystemów wodnych Wolińskiego Parku Narodowego*. Klify. 2000. 4:63÷108.
10. **Kubiak J.:** *Ocena naturalnej tolerancji jezior Wolińskiego Parku Narodowego na oddziaływania antropogeniczne*. Mater. IV Limnologicznej Konf., Zalesie 18÷20 wrzesień 2000, Wyd. UWM, Olsztyn, s. 133÷147.
11. **Kubiak J.:** *Hydrochemistry of Wolin Island Lakes*. Folia Univ. Agric. Stetinesis, 2001. 218:63÷76.
12. **Kubiak J.:** *Eutrophication rate and trophic state of Western Pomeranian coastal Lakes*. Acta Scient. Polonorum, Ser. Piscaria, 2003. 2:141÷158.
13. **PIOŚ, 2002,** Raport o stanie środowiska w województwie zachodniopomorskim w roku 2001, Bibl. Monitoringu Środowiska, Szczecin, s. 104÷107.
14. **Augusiak C.:** *Batymetria jezior wolińskich*. Bad. Fizjograf. nad Polską Zachodnią, 1959. 5:141÷147.
15. **Poleszczuk G., Jakuczun B., Kosowska B., Stachlewska K.:** *Badania chemizmu wód źródłiskowych na wyspie Wolin*. Chem. Inż. Ekol., 2003. 10:139÷150.
16. **Choiński A., Wrzesiński D.:** *Stan i perspektywy badań hydrograficznych w Wolińskim Parku Narodowym*, Klify, 1994. 1:51÷61.
17. **Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Koziorowski B., Zerbe J.:** *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*. Wyd. Arkady, Warszawa 1999. ss. 556.
18. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 11.02.2004 roku w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód, Dz.U. 2004, Nr 32, poz. 284.

19. **Kölling M.:** *Vergleich verschiedener Methoden zur Bestimmung des Redoxpotentials natürlicher Wässer.* Meyniana. 1986. 38:1÷19.
20. **Macioszczyk A.:** *Hydrogeochemia.* Wyd. Geologiczne, Warszawa 1987. ss. 475.
21. **Kajak Z.:** *Hydrobiologia-Limnologia.* Ekosystemy wód śródlądowych, PWN, Warszawa 1998. ss. 355.
22. **Poleszczuk G.:** *Środowisko abiotyczne toni wodnej Zalewu Szczecińskiego.* Stud. Rozpr. Uniw. Szczecińskiego. Szczecin 1998, 292:1÷207.
23. **Lampert W., Sommer U.:** *Ekologia wód śródlądowych.* Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2001. ss. 415.
24. **Aleksandrowicz Z.:** *Kry lodowcowe w Wolińskim Parku Narodowym.* Ochr. Przyr., 1967. 32:207÷224.
25. **Poleszczuk G., Jakuczun B.:** *Pomiary suchego depozytu dwutlenku siarki, tlenków azotu, lotnych związków fluoru oraz opadu pyłów w lasach Wolińskiego Parku Narodowego.* Chem. Inż. Ekol., 1996. 3:197÷211.

## Quality of Water in Czajcze and Domysłowskie Lakes in Different Seasons of the Year

### Abstract

Wolin National Park, established as first maritime Park in Poland, besides marine (Pomeranian Bay) and estuarial (Szczecin Lagoon) ecosystems, consists of typical lake ecosystems: Czajcze, Domysłowskie, Rabiąż and Warnowo Lakes, partially belonging to Warnowsko-Kołczewskie Lake District situated in the central part of Wolin Island. Up to now investigations of quality of water in these lakes during all season of the year have not been carried out yet. The aim of this study was to research quality of surface waters of Czajcze and Domysłowskie Lakes between summer 2003 and spring 2004. In arbitrarily appointed time 21 physical and chemical indices of water quality were investigated, selected for defining general status (temperature, pH, dissolved O<sub>2</sub> and saturation with O<sub>2</sub>, solid residue, residue after ignition), trophic (concentrations of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and dissolved PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> and total P) and mineralization level (specific electrolytic conductivity, total hardness, concentrations of Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, total alkalinity, and total concentrations of Fe and Mn) of waters. These data enable to make shorter analysis support to 17 from 46 indicators of quality were determined, basing on official standard of the system for evaluation of inland freshwater quality, which is obligatory in Poland. Especially collected results during period of intense exuberant development of aquatic vegetation and also during down flow of spring water during snow-melt season, in periods whilst lakes are covered with ice determined, that waters of lakes Czajcze and Domysłowskie in researched season were poorly mineralized inland waters. In water ecosystems of both lakes, typical changes of these lakes eutrophication take place particularly, when dissimilation had prevailed over assimilation processes (saturation with O<sub>2</sub>: 50÷95%) through last part of year.

# Wpływ obróbki wstępnej oraz metod gotowania na zawartość azotanów w warzywach

*Magdalena Grudzińska  
Politechnika Koszalińska*

*Kazimiera Zgórska  
Instytut Hodowli  
i Aklimatyzacji Roślin w Radzikowie*

## 1. Wstęp

Degradacja środowiska naturalnego związana z intensyfikacją produkcji roślinnej coraz bardziej zwraca uwagę badaczy. Istota zanieczyszczeń polega na wprowadzeniu do powietrza, wody i gleby między innymi związków azotowych, które obok ołowiu, kadmu i siarki są zaliczane do najgroźniejszych czynników mogących poprzez środowisko wywierać szkodliwy wpływ na zdrowie człowieka [1, 16]. Ich występowanie w wodzie pitnej, powietrzu, glebie a zwłaszcza w żywności jest jednym z poważniejszych problemów wynikających ze skażenia środowiska i nabiera obecnie coraz większego znaczenia [14, 19].

Problem nadmiernej zawartości azotanów w surowcu roślinnym oraz ich negatywny wpływ na organizm człowieka stał się w ostatnich latach przedmiotem wielu badań. Zainteresowanie tymi związkami spowodowane jest tym, że sposób ich akumulacji (w warstwie zewnętrznej) w sytuacji dużego skażenia środowiska przekracza dopuszczalny poziom [13].

Spożywane przez człowieka w dużej ilości warzywa i ziemniaki wczesne, które akumulują większe ilości azotanów w porównaniu z odmianami późniejszymi [6], rodzi konieczność systematycznej kontroli zawartych w nich związków azotowych.

Obróbka termiczna powoduje obniżenie poziomu azotanów na skutek przechodzenia ich do wywarów. Jednak podczas tych procesów wypłukuje się również składniki rozpuszczalne w wodzie - witaminy i sole mineralne [17, 18]. Dlatego ważny jest wybór takiej obróbki termicznej warzyw, który umożliwi

maksymalne obniżenie niepożądanych związków z równoczesnym zachowaniem witamin i soli mineralnych.

Celem pracy było określenie wpływu obróbki wstępnej i termicznej na zawartość azotanów w wybranych warzywach i w bulwach ziemniaka.

## 2. Materiał i metody

Materiałem doświadczalnym były: trzy odmiany marchwi (CAMPA, SIRKANA, PERFEKCJA), osiem odmian bulw ziemniaka jadalnego z grupy odmian wczesnych: MOLI, FELKA, INNOWATOR, KRASA, IMPALA, ROSALIND, KUKLIK, DELIKAT oraz burak ćwikłowy, seler – korzeń, pietruszka – korzeń, kapusta biała głowiasta. Odmiany marchwi pochodziły z Rolniczego Zakładu Doświadczalnego w Żelaznej, natomiast bulwy ziemniaka z pola doświadczalnego Instytutu Hodowli i Aklimatyzacji Roślin oddział w Jadwisinie. Pozostałe warzywa zakupiono na targowiskach w Legionowie i Serocku (woj. mazowieckie).

Wszystkie wybrane do doświadczenia warzywa nie wykazywały uszkodzeń mechanicznych, uszkodzeń spowodowanych przez szkodniki, nie posiadały widocznych oznak chorobowych oraz cech wskazujących na przemaznięcie.

Próbę doświadczalną stanowiły pięć kilogramowe próby, które poddawano obróbce wstępnej. Obróbka wstępna obejmowała mycie i obieranie ręczne. Następnie materiał badawczy dzielono na trzy równe części i poddawano obróbce termicznej metodą tradycyjną (stosunek warzyw do użytej wody wodociągowej – 1,5:2; 5g soli), w garnku akutermicznym i w parowarze.

Zawartość azotanów oznaczano metodą jonoselektywną [7] w surowcu bez obróbki wstępnej, w warzywach po dokonaniu obróbki wstępnej i w warzywach po obróbce termicznej trzema sposobami.

Wykonano analizę statystyczną wyników – analiza wariancji w układzie zrandomizowanym stosując test F-Snedecona, przy obliczeniu najmniejszej istotnej różnicy posłużono się testem t-Studenta.

## 3. Wyniki i dyskusja

Spośród przebadanych warzyw najwyższą zawartość azotanów wykazano w buraku ćwikłowym (1060 mg  $\text{NO}_3^-/\text{kg}$  ś.m) (rysunek 1). Stosunkowo wysoka zawartość azotanów w badanym materiale nie przekracza jednak maksymalnej dopuszczalnej dawki (1500 mg  $\text{NO}_3^-/\text{kg}$  ś.m) zawartej w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej [13].

Najmniejszą zawartością badanego składnika charakteryzowały się dwie odmiany bulw ziemniaka FELKA (115 mg  $\text{NO}_3^-/\text{kg}$  ś.m) i IMPALA (127 mg  $\text{NO}_3^-/\text{kg}$  ś.m). Odmiana ROSALIND (390 mg  $\text{NO}_3^-/\text{kg}$  ś.m) różniła się istotnie od pozostałych odmian (rysunek 2). Natomiast we wszystkich odmia-

nach marchwi zaobserwowano przekroczenie maksymalnej dopuszczalnej dawki (400 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/kg ś.m). Największe odchylenie od dopuszczalnej wartości granicznej wykazała odmiana marchwi SIRKANA (600 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/kg ś.m). W pozostałych dwóch odmianach zawartość azotanów kształtowała się na następującym poziomie: PERFEKCJA (464 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/kg ś.m), CAMPA (455 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/kg ś.m) (rysunek 2).

Badania zawartości azotanów wyłącznie w świeżych warzywach są niewystarczające dla oszacowania ilości, jaką pobiera organizm człowieka ze spożywaną racją pokarmową. Okazuje się, że obróbka wstępna warzyw tj. obieranie, mycie prowadzą do obniżania w nich zawartości azotanów [2, 5, 6, 11, 12, 20].

W wyniku obróbki wstępnej poziom azotanów w buraku ćwikłowym i badanych odmianach bulw ziemniaka uległ istotnej zmianie. Najwyższy procentowy ubytek badanego składnika zaobserwowano w buraku ćwikłowym (około 30%), natomiast najniższy w pietruszce – korzeń (5%). W bulwach badanych odmian ziemniaka ubytki kształtowały się na poziomie 20÷24% (rysunek 3).

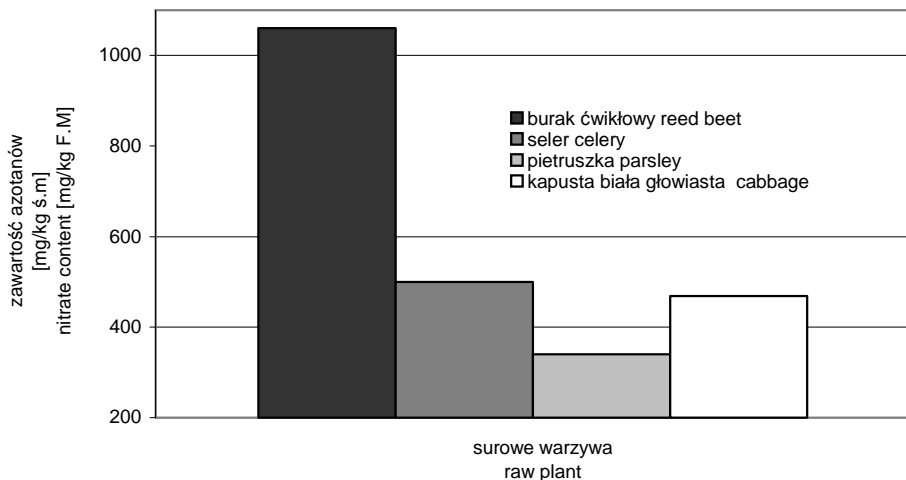
Wyniki te świadczą o tym, że w warzywach takich jak burak i ziemniak największe ilości azotanów znajdują się w warstwie zewnętrznej i jej usunięcie powoduje obniżenie ich poziomu. Do podobnych wniosków doszli Lisiewska i Kmiecik [8] oraz Cieślak [4] i Szponar [17], którzy stwierdzili 31% ubytki azotanów po obróbce wstępnej tych warzyw. Z innych danych literaturowych [2, 3, 18, 20] wynika, że obieranie warzyw powoduje około 25% ubytki azotanów. Autorzy podkreślają, że ubytki niepożądanych azotanów zależą od rodzaju warzywa.

Badane odmiany marchwi wykazały zupełnie odmienne rezultaty. W wyniku obierania, zauważono wzrost zawartości azotanów o około 3% niezależnie od odmiany. Zjawisko to Lisiewska i Kmiecik [9] tłumaczą tym, że największe ilości azotanów w marchwi znajdują się w rdzeniu wewnętrznym. W wyniku obróbki wstępnej (usuwanie skórki) zmniejsza się masa przez co zwiększa się stosunek tego składnika do całej masy.

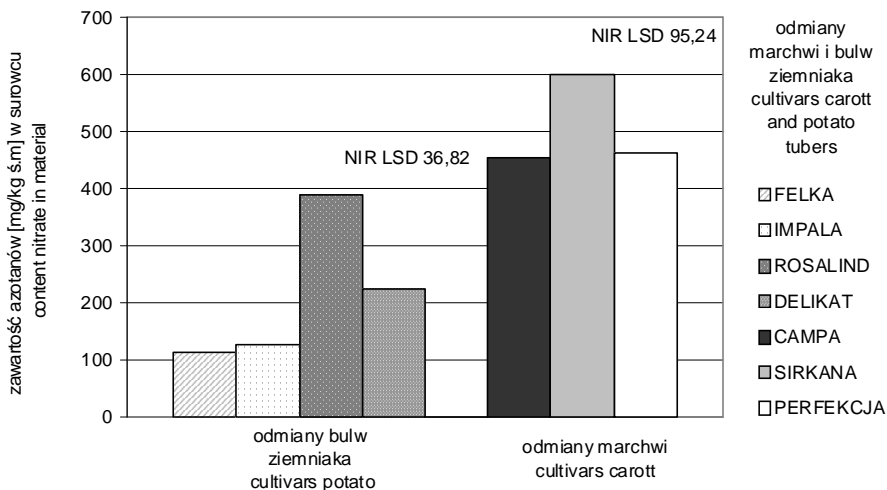
Obróbka termiczna wpływa również na poziom azotanów. Najwyższy ubytek procentowy azotanów po obróbce termicznej niezależnie od zastosowanej metody stwierdzono w kapuście białej (około 56%).

Podobne wyniki uzyskał Szponar [17], który stwierdził że ubytek azotanów w tym warzywie sięga 60%. Tak duże obniżenie składnika tłumaczy dużą zdolnością kapusty do chłonięcia wody przez co z warzywa łatwo są wypłukiwane i rozpuszczane związki azotowe.

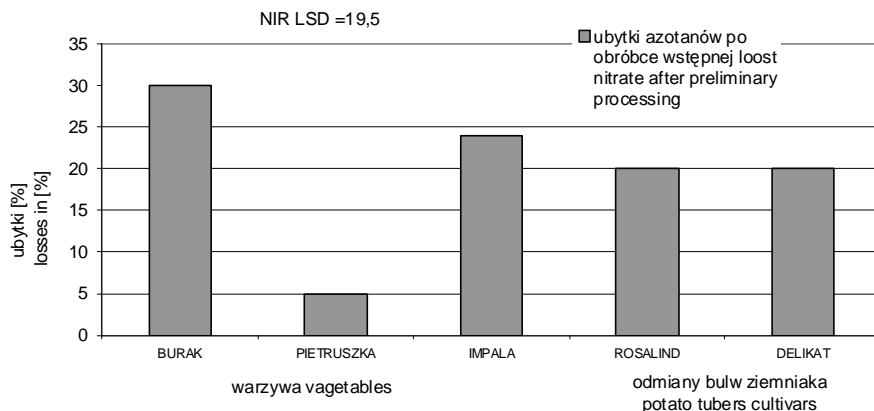
Stosując obróbkę termiczną metodą tradycyjną stwierdzono, że w selerze, pietruszce oraz w odmianach ziemniaka FELKA, IMPALA, DELIKAT ubytki procentowe azotanów wynosiły około 45% (rysunek 4). Odmiana ROSALIND wykazała mniejszy ubytek tego składnika (około 30%), różnica ta była nieistotna statystycznie. W trzech odmianach marchwi poziom azotanów obniżył się o około 30%. Taki sam ubytek zaobserwowano w buraku ćwikłowym.



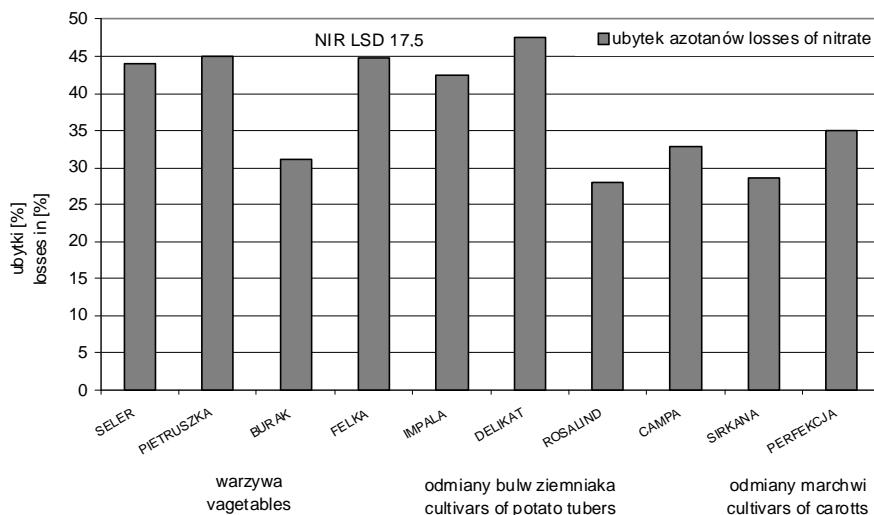
**Rys. 1.** Zawartość azotanów w surowych warzywach  
**Fig. 1.** The content of nitrate in raw vegetables



**Rys. 2.** Zawartość azotanów w odmianach marchwi i bulwach ziemniaka  
**Fig. 2.** The content of nitrate in carrot and potato tubers cultivars



**Rys. 3.** Ubytki procentowe azotanów w surowcu roślinnym po obróbce wstępnej  
**Fig. 3.** Nitrate percent loss in raw plant after preliminary processing



**Rys. 4.** Ubytek azotanów w warzywach, odmianach marchwi i bulwach ziemniaka po obróbce termicznej metodą tradycyjną

**Fig. 4.** Nitrate loss in vegetables, cultivars of carrots and potato tubers after traditional thermal processing

Warzywa takie jak: burak, seler, pietruszka poddane obróbce termicznej w garnku akutermicznym miały najmniejszy ubytek analizowanego składnika, odpowiednio burak – 8,4%, seler – 0,5%, pietruszka – 1,5%. Ta sama obróbka termiczna w bulwach ziemniaka odmian FELKA, IMPALA była o połowę mniej skuteczna niż metoda tradycyjna (metoda w garnku akutermicznym – 20%) (rysunek 5).

Traczyk [18], Stasiak i Wilska-Jeszka [15] podają, że w wyniku gotowania ziemniaków spadek azotanów dochodzi nawet do 60%. Cieślak [2, 3] badając ugotowane bulwy metodą tradycyjną stwierdziła, że obniżenie zawartości azotanów w badanym materiale dochodzi nawet do 71%. Autorka stosując obróbkę termiczną w garnku akutermicznym uzyskała 36%-owy ubytek azotanów w bulwach ziemniaka.

Poddając warzywa gotowaniu w parowarze stwierdzono najmniejszy ubytek analizowanego składnika (poniżej 10%) w dwóch odmianach marchwi (CAMPA, SIRKANA) i w jednej odmianie ziemniaka (FELKA). Największy ubytek procentowy azotanów (powyżej 20%) stwierdzono w bulwach odmian (IMPALA, ROSALIND, DELIKAT) oraz odmianie marchwi PERFIEKCJA i w buraku (rysunek 6).

Michalik i Bąkowski [11] podają, że w wyniku obróbki termicznej w parowarze obniżenie zawartości azotanów w marchwi wynosiła 26%.

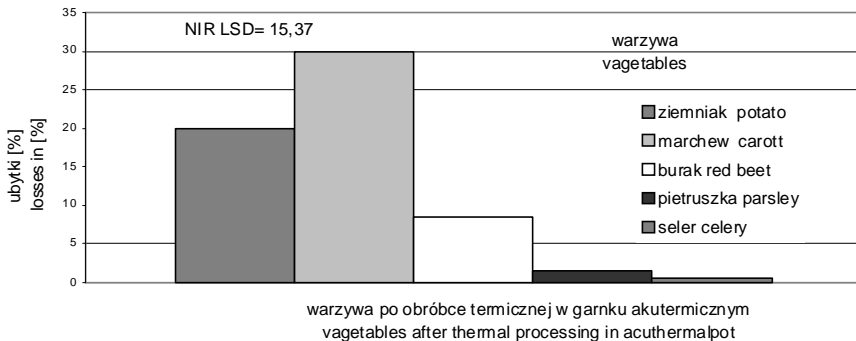
Z przeprowadzonego doświadczenia wykazano, że jedynie marchew odmiany PERFIEKCJA wykazała taki ubytek (29,5%).

Obróbka termiczna w parowarze selera i pietruszki była skuteczniejsza niż w garnku akutermicznym. Z danych literaturowych [11, 15, 20] wynika, że warzywa korzeniowe nierozdrobnione, które poddane są temu sposobowi gotowania mają mniejszy ubytek badanego składnika ze względu na utrudnione wypłukiwanie związków azotowych z tkanek roślinnych.

#### 4. Wnioski

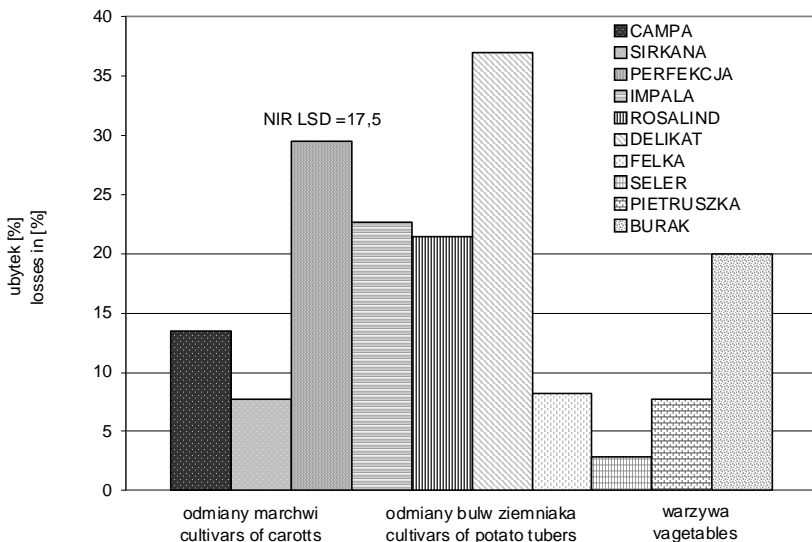
1. Wykazano duże zróżnicowanie w zawartości azotanów pomiędzy badanymi warzywami (burak 1060 mg  $\text{NO}_3^-/\text{kg}$  ś.m, odmiana ziemniaka FELKA 115 mg  $\text{NO}_3^-/\text{kg}$  ś.m) i pomiędzy odmianami bulw ziemniaka i korzeniami marchwi.
2. Stwierdzono przekroczenie dopuszczalnej zawartości azotanów we wszystkich odmianach marchwi i w selerze oraz w bulwach ziemniaka odmian DELIKAT i ROSALIND.
3. Największe ubytki procentowe azotanów w wyniku obróbki wstępnej wykazano w buraku ćwikłowym oraz w bulwach ziemniaka.





**Rys. 5.** Ubytki procentowe azotanów w warzywach po obróbce termicznej w garnku akutermicznym

**Fig. 5.** Nitrate losses after cooking in acothermal pot



**Rys. 6.** Ubytek procentowy azotanów po obróbce termicznej warzyw w parowarze

**Fig. 6.** Nitrate losses after thermal processing of vegetables in steam pot

- Po zastosowaniu wszystkich sposobów gotowania stwierdzono, że sposób przeprowadzenia obróbki cieplnej nie miał istotnie statystycznego wpływu na ubytek procentowy azotanów w odmianach ziemniaka ROSALIND, DELIKAT oraz w odmianie marchwi PERFEKCJA.
- W wyniku przeprowadzonej obróbki wstępnej i termicznej stwierdzono, że największe ubytki azotanów istotnie statystycznie wykazały trzy odmiany bulw ziemniaka DELIKAT, ROSALIND, IMPALA, kapusta biała głowista oraz burak ćwikłowy. Natomiast najmniejsze ubytki uzyskano w pietruszce i w odmianie marchwi CAMPA.
- Najmniejsze ubytki azotanów po obróbce termicznej w garnku akutermicznym wykazał seler, pietruszka i burak. Natomiast w parowarze odmiana marchwi SIRKANA i odmiana ziemniaka FELKA.

## Literatura

- Baryłko-Pikielna N., Kierebiński Cz., Tyszkiewicz S.:** *Ocena skażenia żywności jako skutku skażenia środowiska*. PAN Warszawa 1985.
- Cieślik E.:** Czynniki kształtujące zawartość azotanów i azotynów w ziemniaku. *Postępy Nauk Rolniczych* 6:67÷71. 1995.
- Cieślik E.:** Zawartość związków azotowych w bulwach ziemniaka w aspekcie żywieniowym i toksykologicznym. *Zeszyty Naukowe AR Kraków* 203:5÷45. 1995.
- Cieślik E.:** Zmiany azotanów i azotynów podczas obróbki kulinarnej ziemniaków. *Przemysł Spożywczy* 10: 266÷267. 1992.
- Frydecka-Mazurczyk A., Zgórska K.:** Czynniki wpływające na zawartość azotanów w bulwach ziemniaka. *Biuletyn Instytutu Ziemniaka* 47:111÷122. 1996.
- Frydecka-Mazurczyk A., Zgórska K.:** Zawartość azotanów (V) w bulwach ziemniaka w zależności od odmiany, miejsca uprawy i terminu zbioru. *Żywność-Nauka-Technologia-Jakość* 4/25: 46÷52. 2000.
- Kunch U., Schorer H., Tempell A.:** *Eines Schnellmethode zur Bestimmung von Nitrat in Frischgemüsen mit Hilfe der ionensensitiven Electrode*. in: *Mitt. Der Eidgenossischen Forschungsanstalt für Obst – Wein und Gartenbau Wädenswill Schweiz Flugschrift* 106. 1981.
- Lisiewska Z., Kmiecik W.:** Azotany i azotyny w warzywach, Cz I., Wpływ różnych czynników na zawartość azotanów i azotynów w warzywach świeżych. *Postępy Nauk Rolniczych* 3: 11÷24. 1991a.
- Lisiewska Z., Kmiecik W.:** Azotany i azotyny w warzywach, Cz II., Zmiany zawartości azotanów w warzywach podczas krótko i długotrwałego przechowywania. *Biuletyn Instytutu Ziemniaka* 4: 25÷31. 1991b.
- Mazurczyk W., Lis B.:** Zawartość azotanów i glikoalkaloidów w dojrzałych bulwach ziemniaka. *Roczniki PZH* 51: 37÷41. 2000.
- Michalik H., Bąkowski J.:** Zawartość azotanów i azotynów w przetworach z marchwi i szpinaku w czasie składowania i przygotowania do spożycia. *Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny* 6: 32÷34. 1997.

12. **Mondy I., Munshi B.:** *Effect of nitrogen fertilization on glycoalkaloid and nitrate content of potato.* J. Agric. Food Chem. 36: 688÷690. 1990.
13. Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 13.10.2003 w sprawie najwyższej dopuszczalnej pozostałości w środkach spożywczych środków chemicznych stosowanych przy uprawie, ochronie, przechowywaniu i transporcie roślin. Dz.U. Nr. 104, poz. 476.
14. **Rutkowska G.:** *Badanie zawartości azotanów i azotynów w warzywach uprawianych konwekcyjalnie i ekologicznie.* Przemysł Spożywczy, 6: 47÷49. 1999.
15. **Stasiak A., Wilska-Jeszka J.:** *Wpływ procesów utrwalania na zawartość azotanów i azotynów w warzywach.* Przemysł Spożywczy 1: 12÷15. 1988.
16. **Swann P.:** *The Toxicology of Nitrate and Nitroso Compounds.* J. Sci. Fd. Agric., 26:1761÷1770. 1975.
17. **Szponar L., Mielezko T., Kierzkowska E.:** *Azotany i azotyny w produktach spożywczych surowych oraz poddanych obróbce wstępnej i termicznej.* Roczniki PZH, 2:129÷134. 1981.
18. **Traczyk J.:** *Azotany i azotyny – występowanie i wpływ na organizm człowieka.* Żywność, Żywnienie, Prawo a Zdrowie, 1:81÷89. 2000.
19. **Tymczyzna L., Maińska A.:** *Toksyczność związków azotowych występujących w środowisku oraz w produktach spożywczych.* Przegląd Handlowy, 1:29÷31. 2001.
20. **Zalewski S., Gołaszewska B.:** *Optimisation of potato quality in culinary process.* Pol. J. Food Nutr., 1:59÷63. 2001.

## **Effect of Preliminary and Thermal Processing on the Content of Nitrate in Vegetables**

### **Abstract**

The problem of the excessive content of nitrates in the plant raw material and their negative influence on human being has become the subject of many examinations in the last years. An interest in these compounds is caused by the method of their accumulation (in outside layer), which in the situation of big contamination of the environment is exceeding the acceptable level. Vegetables and early potatoes eaten by people in big amounts, which accumulate bigger amounts of nitrates in comparison to later cultivars, causes a necessity of the systematic control of nitric compounds contained in them. Thermal processing causes decrease of nitrates content as a result of their passing to the stock. However water-soluble elements (vitamins and mineral salts) are also being rinsed out during these processes.

In the research it was observed that the level of nitrates decreased significantly after preliminary processing in red beet and potato tubers. The thermal processing had not different losses of nitrates in potato tubers of cultivars DELIKAT and ROSALIND and carrot PERFECJA. The highest losses of nitrates after preliminary and thermal processing were observed in potato tubers DELIKAT, ROSALIND, IMPALA and red beet and cabbage. The lowest losses of nitrates were observed in tubers FELKA and carrot PERFECJA after cooking in steampot.

# Wykorzystanie nowych rodzajów węgla aktywnych w procesie usuwania mikrozanieczyszczeń pestycydowych z wody

*Katarzyna Ignatowicz  
Politechnika Białostocka*

## 1. Wstęp

Pestycydy, będące związkami toksycznymi (kancerogennymi, teratogennymi, embrionotoksycznymi, mutagennymi), wykryto we wszystkich rodzajach wody krążącej w przyrodzie: w opadach atmosferycznych, wodach powierzchniowych i podziemnych. W wielu krajach podjęto specjalne programy badawcze, które mają na celu ograniczenie oddziaływania pestycydów na wody do spożycia. Obecność pestycydów w wodach naturalnych takich krajów, jak: USA, Kanada, Węgry, Indie, Rosja, Niemcy, Grecja, Francja, Szwajcaria, Polska, a także w Morzu Bałtyckim i Morzu Północnym była wielokrotnie udowodniona [1÷9]. Ostatnie lata przyniosły wzrost stężeń związków z grupy fenoksy kwasów. Niepokojący jest fakt, że związki te coraz częściej wykrywane są w płytkich, a nawet głębokich wodach podziemnych. Stężenia w wodach powierzchniowych, oznaczanych pestycydów w Polsce sięgają rzędu 290 µg/l. Najczęściej i w największych ilościach wykrywane są następujące związki: lindan, nie stosowany od wielu lat DDT, simazina i atrazyna, chlorofenwinfos i fenitrotion, 2,4-D, MCPA i MCPP. O obecności pestycydów w wodach powierzchniowych na terenie Żuław Wiślanych wielokrotnie pisała Żelechowska i Makowski [8, 9]. Badania własne potwierdziły obecność herbicydów grupy fenoksy kwasów (2,4-D, MCPA, MCPP) także w wodach powierzchniowych regionu północno-wschodniego.

## 2. Materiał i metody badań

Badania nad usuwaniem herbicydów z wody i ścieków metodami fizykochemicznymi oraz biologicznymi prowadzono od 1996 roku (m.in. w ramach pracy własnej nr W/IIŚ/22/04). W niniejszej publikacji przedstawione zostaną wyniki badań dotyczące porównania przydatności wybranych węgla granulowanych produkowanych przez Zakład Produkcyjny GRYFSKAND Sp. z o.o. w Hajnówce w procesie detoksykacji herbicydów fenoksyoctowych. Do doświadczeń zastosowano następujące sorbenty węglowe, których wskaźniki fizykochemiczne podano w tabeli 1:

- NP-5 – produkowany ze skorup orzechów kokosowych przez aktywację parą wodną. Jest to wysokiej klasy węgiel stosowany do adsorpcji z fazy ciekłej i gazowej. Charakteryzuje się dużą powierzchnią właściwą w porównaniu do innych węgli aktywnych;
- WD-extra – otrzymywany z pyłu węgla kamiennego i lepiszcza poprzez wyprasowanie cylindrycznych granул, a następnie ich suszenie, karbonizowanie i aktywację parą wodną. Przeznaczony jest do uzdatniania wody pitnej w dużych stacjach uzdatniania wody, jak również w małych instalacjach filtrów i kontenerów. Producent podaje, że węgiel ten dobrze usuwa z wody zanieczyszczenia organiczne, detergenty, pestycydy, smak, zapach i chlor.

**Tabela 1.** Charakterystyka zastosowanych węgli aktywnych

**Table 1.** Characteristics of active carbons

Wskaźnik	WD-extra	NP-5
Gęstość nasypowa, [g/l]	390÷415	450÷500
Uziarnienie, [mm]	1÷1,5	0,75÷1,2
Powierzchnia właściwa, [m <sup>2</sup> /g]	950÷1050	1200÷1300
Sumar. objętość porów, [cm <sup>3</sup> /g]	0,85÷0,95	min. 0,7
Adsorpcja jodu, [mg/g]	900÷1000	1390
Zdolność dechloracji, [cm]	4÷5	5÷8
Wytrzymałość mechaniczna, [%]	90	94÷96

### 2.1. Metody analityczne

Podczas prowadzonych badań zastosowano herbicyd fenoksyoctowy – kwas MCPA występujący w preparatach handlowych Chwastoxach. MCPA oznaczano:

- metodą chromatografii cienkowarstwowej TLC wg PN-73/C-04608/09,10. Oznaczenie to prowadzono na płytkach silika żel 60 F 254; chromatogramy rozwijano w mieszaninie złożonej z benzenu, kwasu octowego i eteru naf-

towego w stosunku 5:2:13 i wywoływano w świetle UV. Rozwijanie chromatogramów zachodziło w poziomych komorach DS-II-20X20 firmy CHROMDES z Lublina [10, 11],

- metodą chromatografii cieczowej HPLC metodą Di Corcia i Marchetti (1992, Environ. Sci. & Technol. 26, 66÷74). Po elucji i zateżeniu ekstraktu MCPA oznaczano techniką wysokociśnieniowej chromatografii cieczowej w układzie faz odwróconych RP. Warunki chromatografowania były następujące: detektor matrycowy PDA-UV, długość fali 230 nm, kolumna Alltima C18 150x4,6 mm 5 µm, fazy ruchome A i B mieszanina 0,17% kwasu ortofosforowego, metanolu HPLC i acetonitrylu HPLC, nastryk 100 µl, przepływ fazy ruchomej 1 cm<sup>3</sup>/min, czas przebiegu 40 minut [12].

## 2.2. Badania adsorpcji w układzie porcjowym

Badania porównawcze prowadzono według receptury amerykańskiej firmy Chemviron Carbon [13]. Sproszkowane węgle granulowane suszono w piecu przez 4 godziny w temperaturze 150°C. Przygotowany roztwór roboczy wytrząsano przez 4 godziny w kolbach stożkowych z następującymi odważkami węgla: 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,25; 0,5 i 1,0 g, a następnie pozostawiano do odstania 24 godziny. Zastosowany roztwór wodny SOR zawierał 143 mg MCPA. Oczyszczany roztwór przesączano przez sącdek bibułowy w celu oddzielenia drobin węgla. Z wyników pomiarów obliczono ilość zasorbowanej substancji. Do opisu matematycznego sorpcji statycznej wykorzystano funkcję w postaci równania Freundlicha  $A=kc^{1/n}$  [12, 13].

## 2.3. Sorpcja w układzie przepływowym

Sorpcję prowadzono na kolumnach węglowych o średnicy 25 mm i wysokości czynnej 250 mm. Oczyszczany roztwór doprowadzany był do warstwy rozprowadzającej filtrów za pomocą pompki perystaltycznej. Przepływ przez złoża następował w sposób grawitacyjny. Badania prowadzono w temperaturze około 16-18°C przy obojętnym odczynie roztworu roboczego, którego stężenie wynosiło 48,7 µg MCPA. Doświadczenia prowadzono metodą przepływową przy stałym dopływie roztworu roboczego na kolumny z obciążeniem hydraulicznym od 3,32 do 24,6 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h.

## 3. Wyniki badań i dyskusja

Uzyskane wyniki badań przedstawiono na rysunku 1 i 2 oraz w tabelach 2÷4. Charakterystyka zastosowanych węgli (tabela 1) wskazuje, że NP-5 ma większą powierzchnię właściwą, mniejsze uziarnienie oraz większą gęstość nasypową. Potencjalnie można sądzić, iż będzie on wykazywał większą pojem-

ność sorpcyjną w stosunku do sorbowanych zanieczyszczeń. Proces sorpcji statycznej opisano równaniem Freundlicha (stałe  $k$  i  $1/n$  wyznaczono metodą najmniejszych kwadratów za pomocą pakietu statystycznego Statistica) odpowiednio dla węgla WD-extra  $A = 9,155 c^{0,629}$  przy współczynniku korelacji  $R=0,891$  oraz dla węgla NP-5  $A = 8,656 c^{0,9}$  przy współczynniku korelacji  $R=0,963$ . Na podstawie izoterm adsorpcji można stwierdzić, że proces usuwania MCPA lepiej zachodzi na węglu typu NP-5. W zakresie niskich stężeń równowagowych  $0,01 \div 1,0$  mg/l węgiel WD-extra efektywniej sorbował badany herbicyd, jednak przy stężeniach  $1,0 \div 143$  mg/l znacznie lepszym okazał się węgiel typu NP-5.

Wyniki uzyskane podczas usuwania herbicydu metodą sorpcji dynamicznej podano w tabeli 4. W procesie tym także lepszym sorbentem okazał się węgiel kokosowy NP-5. Usuwanie kwasu fenoksyoctowego skuteczniej zachodziło na NP-5. W zakresie obciążeń technologicznych od  $3,32$  do  $10,0$  m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h w filtracie po kolumnie wypełnionej sorbentem kokosowym zostały spełnione zalecane normy wody do spożycia i stężenie MCPA nie przekroczyło  $0,1$  µg/l. Także suma substancji pestycydowych w odcieku nie przekroczyła  $0,5$  µg/l. W przypadku kolumny z węglem WD-extra przy obciążeniu  $8,2$  m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h nie wykryto w odpływie z filtra herbicydów, zaś już przy  $10$  m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h ilość MCPA wynosiła  $2$  µg/l, co nie spełnia dopuszczalnych stężeń pestycydów w wodzie bytowo-gospodarczej.

**Tabela 2.** Parametry oczyszczanej wody metodą sorpcji statycznej

**Table 2.** Parameters of water treated with static sorption

Lp.	Dawka sorbenta [mg/0,1 l]	Substancja aktywna		
		Stężenie w roztworze po sorpcji Crów [mg/l]	Efekt usunięcia E [%]	Pojemność sorpcyjna A [mg/g]
1	0,00	143,0	0,00	0,00
2	0,01	120,0	16,08	230,00
3	0,02	110,0	23,08	165,00
4	0,05	90,0	37,06	106,00
5	0,10	40,0	72,03	103,00
6	0,25	10,0	93,01	53,20
7	0,50	0,0	100,00	28,60
8	1,00	0,0	100,00	14,30

Źródło: badania własne

**Tabela 3.** Parametry oczyszczanej wody metodą sorpcji statycznej**Table 3.** Parameters of water treated with static sorption

Lp.	Dawka sorbenta [mg/0,1 l]	Substancja aktywna		
		Stężenie w roztworze po sorpcji Crów [mg/l]	Efekt usunięcia E [%]	Pojemność sorpcyjna A [mg/g]
1	0,00	143,0	0,00	0,00
2	0,01	90,0	37,06	530,00
3	0,02	70,0	51,05	365,00
4	0,05	40,0	72,03	206,00
5	0,10	10,0	93,01	133,00
6	0,25	0,0	100,00	57,20
7	0,50	0,0	100,00	28,60
8	1,00	0,0	100,00	14,30

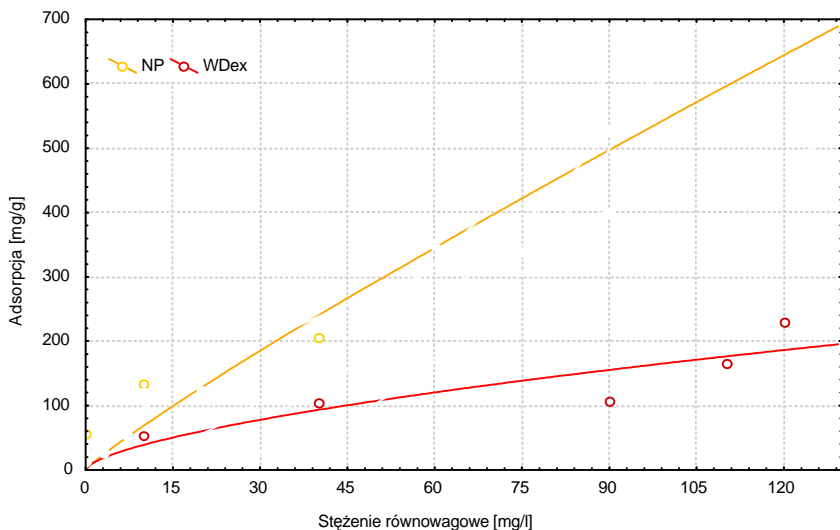
Źródło: badania własne

**Tabela 4.** Zawartość herbicydów w wodzie oczyszczanej metodą sorpcji dynamicznej**Table 4.** The quantity of herbicides in water treated with dynamic sorption

Obciążenie hydrauliczne [m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h]	WD-extra		NP-5	
	MCPA	dikamba	MCPA	dikamba
	[μg/l]			
0,0	48,7	3	48,7	3
3,32	pgo	pgo	pgo	pgo
5,1	pgo	pgo	pgo	pgo
8,2	pgo	pgo	pgo	pgo
10,0	2	pgo	pgo	pgo
12,3	3	pgo	1	pgo
14,3	7	pgo	2	pgo
18,5	7	1	4	pgo
21,0	8	1	5	1
24,6	9	1	5	1

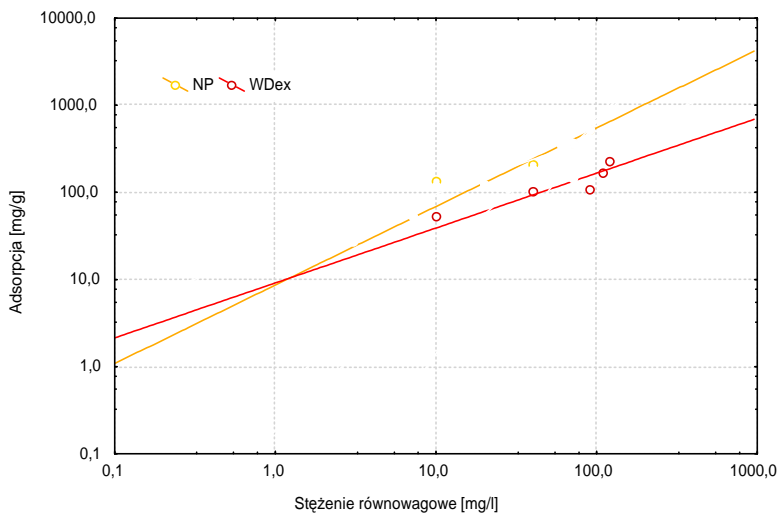
Pgo – poniżej granicy oznaczalności





**Rys. 1.** Izotermi adsorpcji Freundlicha kwasu MCPA z roztworu wodnego na węglach aktywnych

**Fig. 1.** Freundlich adsorption isotherms of MCPA acid from water solution on active carbons



**Rys. 2.** Izotermi adsorpcji kwasu MCPA z roztworu wodnego na węglach aktywnych przedstawione metodą Freundlicha

**Fig. 2.** Adsorption isotherms of MCPA acid from water solution on active carbons presented according to Freundlich method

## 4. Podsumowanie

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że możliwe jest usuwanie pestycydów metodą sorpcji na węglach aktywnych. Proces usuwania kwasu fenoksyoctowego MCPA oraz dikamby zachodził efektywnie na obu badanych sorbentach. Większą skuteczność wykazał węgiel kokosowy NP-5, który charakteryzuje się lepszymi parametrami jakościowymi. Jednak sorpcja dynamiczna na kolumnach węglowych zachodziła w porównywalnym stopniu także na węglu WD-extra, który jest zdecydowanie tańszym i częściej stosowanym w praktyce sorbentem. Wzrost prędkości przepływu przez złożę i skrócenie czasu kontaktu oczyszczonego roztworu z sorbentem powoduje zwiększenie pozostałego stężenia herbicydu w odpływie.

## Literatura

1. **Croll B.T.:** *Pesticides in surface waters and groundwaters*. „Journal of the Institution of Water and Environmental Management” 1991 v. 5 nr 4.
2. **Foster S.S.D., Chilton P.J., Stuart M.E.:** Mechanisms of groundwater pollution by pesticides, Journal of the Institution of water and Environmental Management 1991 v. 5, nr2.
3. **Jankowska M.:** *Występowanie pestycydów w wodach naturalnych*. „Ochrona Środowiska” 1998 nr 1.
4. **Róžański L.:** *Przemiany pestycydów w organizmach żywych*. PWRiL, Warszawa 1992.
5. **Schulhof P.:** *Pesticides in water: a real problem or not?* „PCM Ponts et chaussées et mines”. 1990 v. 88 nr 11.
6. **Witczak S., Adamczyk A.:** *Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania*. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 1995.
7. **Żelechowska A.:** *Ocena zagrożenia pestycydowego wody do picia*. „Ochrona Środowiska” 1993 nr 4.
8. **Żelechowska A., Makowski Z.:** *Monitoring pestycydów w wodach powierzchniowych*. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 1993.
9. **Żelechowska A., Makowski Z.:** *Pestycydy w wodach rzek o zlewniach rolniczych zasilających Zatokę Gdańską*. GWiTS 1990 nr 2÷3.
10. *Manual of Pesticide Residue Analysis. Pesticides Commission*. DFG Deutsche Forschungsgemeinschaft, 1987, v. I-II
11. Polska Norma PN-73/C-04608/09. Woda i ścieki. Badania zawartości pestycydów. Oznaczanie 2,4-D, MCPA, mekopropu i dichloropropu metodą chromatografii cienkowarstwowej.
12. **Ignatowicz-Owsieniuk K., Skoczko I.:** *Dependence of sorption of phenoxyacetic herbicides on their physico-chemical properties*. Polish Journal of Environmental Studies. Vol. 11, No. 4, 2002, s. 339÷344.
13. *Laboratory Brochure by Applications Engineers Chemviron Carbon*. Pensylwania 1991.

## Application of New Kinds of Active Carbons in the Process of Pesticide Microcontamination Removal from Water

### Abstract

Pesticides, toxic compounds (cancerogenic, teratogenic, embryotoxic, mutagenic), were determined in all kinds of water circulating in nature: in atmospheric precipitation, surface and underground waters. Special research programs which are aimed at limiting the influence of pesticides on waters for consumption were taken in many countries. The last years brought the increase in concentrations of compounds belonging to phenoxy acids group. These compounds are more and more often determined in shallow and even in deep underground waters. Author's research also confirmed the presence of herbicides belonging to phenoxy acids group (2,4-D, MCPA, MCPP) also in surface waters of north-eastern region of Poland.

This paper present results of research concerning comparison of usefulness of selected granulated carbons produced by GRYFSKAND Ltd. Plant in Hajnówka in the process of the detoxification of phenoxyacetic herbicides. Following carbon sorbents were used in this research: NP-5 – produced from shells of coconuts and WD-extra – obtained from the hard coal dust.

MCPA acid – phenoxyacetic herbicide occurring in commercial preparations – Chwastox was used during conducted examinations. MCPA was determined using the method of the thin-layered chromatography TLC and the method of liquid chromatography HPLC.

Comparative examinations in the batch arrangement were conducted according to the American company Chemviron Carbon. An amount of absorbed substance was calculated from results of measurements. For the mathematical description of static sorption a function in the form of Freundlich equation  $A = k \cdot c^{1/n}$  was used.

The sorption in the flow arrangement was conducted on carbon columns with 25 mm diameter and active height of 250 mm. Experiments were conducted using flow method with constant inflow of working solution to the columns with hydraulic load of  $3.32 \div 24.6 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ .

On the basis of obtained results it is possible to state that removal of pesticides with the method of sorption on active carbons is possible. The process of phenoxyacetic acid MCPA and dikamb removal was effective on both examined sorbents. NP-5 coconut coal which is characterized by better qualitative parameters, showed better effectiveness. However the dynamic sorption on carbon columns was running on the comparable level also on WD-extra carbon which is definitely cheaper and more often applied sorbent in practice. Increase in the speed of the flow through the bed and shortening the contact time of treated solution with the sorbent is causing the increase in concentration of remaining herbicide in the outflow.

## Ocena systemów deszczownianych i kierunki ich modernizacji w regionie Wielkopolski

*Piotr Stachowski, Beata Bergandy*  
*Akademia Rolnicza im. Augusta Cieszkowskiego, Poznań*

### 1. Wstęp

Niedobory wody w intensywnej produkcji roślinnej występują nie tylko w latach posusznych, lecz także w latach średnich. Ocenia się, że dla zapewnienia optymalnej produkcji wynoszą one na przeważającym obszarze kraju nie mniej niż 100÷150 mm. Jednym z najbardziej skutecznych sposobów uniezależnienia się rolnictwa od niedoborów opadów jest nawadnianie użytków rolnych, które stabilizuje produkcję na wysokim poziomie niezależnie od przebiegu pogody i rodzaju gleby [5]. Spośród różnych metod nawadniania, najbardziej odpowiednie w warunkach umiarkowanego klimatu Polski jest deszczowanie, mające za zadanie uzupełnianie opadów i naturalnych zapasów wody w glebie. Nawodnienia deszczowniane są bardzo uniwersalne i łatwiejsze do wprowadzenia niż jakiegokolwiek inne obecnie znane nawodnienia. Występujące w regionie Wielkopolski niedobory wodne wskazują na celowość stosowania nawodnień deszczownianych na szeroką skalę. Wprowadzenie w latach 90-tych gospodarki rynkowej i samofinansowanie poszczególnych jej dziedzin stawia w szczególnie trudniej sytuacji, ze względu na zbyt duże koszty stałe, deszczownie wielkoobszarowe [3]. Nastąpił wyraźny regres w ich stosowaniu, a wykonane dotychczas urządzenia deszczowniane nie są eksploatowane i ulegają dewastacji. Spowodowane to jest niską opłacalnością produkcji rolnej oraz importem produktów rolnych z krajów Unii Europejskiej, gdzie rolnictwo jest dotowane i stwarza konkurencję dla rodzimej produkcji. Zubożała polska wieś nie jest obecnie w stanie inwestować w kosztowne systemy deszczowniane. Deszczownie to urządzenia kosztowne, ich amortyzacja trwa zwykle wiele lat, duże są także nakłady na ich bieżącą eksploatację. W związku z tym wprowadzenie deszczowni jest uzasadnione tylko w warunkach intensywnej, opłacalnej i perspektywicznej gospodarki rolnej. Zmniejszenie nakładów inwestycyjnych na deszczownie, szczególnie

wielkoobszarowe, możliwe jest poprzez ich lokalizację w rejonach, gdzie rozwinięta jest infrastruktura: drogi i linie energetyczne [12]. Użytkownicy nie doceniają zawartego w deszczowniach potencjału produkcyjnego, czego skutkiem i przyczyną jest brak uprawy roślin silnie reagujących na nawodnienia na terenach objętych deszczowniami [4]. Jak wskazuje Gruszka [3], wprowadzenie inwestycji deszczownianych wyprzedza świadomość i zasób wiedzy użytkownika oraz możliwości techniczno-organizacyjne gospodarstwa. Nagminnym zjawiskiem było nieumiejętne bądź prymitywne użytkowanie deszczowni, w wyniku czego efekty produkcyjne były mierne lub żadne, urągając zasadom racjonalnego gospodarowania. Niski stopień wykorzystania deszczowni w Wielkopolsce szacowany na 30%, wiąże się nie tylko z trudnościami organizacyjnymi, ale w dużej mierze ze złym rolniczym wykorzystaniem terenów wyposażonych w deszczownie [9]. Rośliny, które dobrze reagują na nawodnienia (pastewne i okopowe), według założeń projektowych powinny zajmować 70÷100% powierzchni wyposażonej w deszczownie, a w większości gospodarstw zajmują powierzchnię do 32%. Udział roślin zbożowych, których nawadnianie daje znacznie mniejsze efekty produkcyjne sięga ponad 50%, choć założenia projektowe przewidywały tylko 20%. Na niski stopień wykorzystania deszczowni wpływają także liczne awarie, czasy napraw, wzrost kosztów eksploatacji (największy udział procentowy w pełnych kosztach eksploatacji stanowi robocizna – ponad 50% kosztów), ponad dwukrotnie mniejsze nakłady na konserwację i remonty oraz wzrost cen energii elektrycznej.

Celem pracy było wykazanie tendencji w budowie i eksploatacji systemów deszczownianych położonych w Wielkopolsce w latach 1975÷2000. Podano ocenę stan wykonywanych w ubiegłych latach deszczowni i przyczyny ich niskiego wykorzystania. W pracy wykorzystano wyniki z własnych publikacji naukowych jak i materiał zebrany w Wielkopolskim Zarządzie Melioracji i Urządzeń Wodnych i Regionalnym Zarządzie Gospodarki Wodnej w Poznaniu. Wskazano na możliwości rozwoju nawodnień deszczownianych w Wielkopolsce, co ma szczególne znaczenie dla zwiększenia konkurencyjności naszego rolnictwa po wejściu do Unii Europejskiej.

## **2. Celowość stosowania nawodnień deszczownianych w Wielkopolsce**

Wielkopolska leży w zachodniej części Krainy Wielkich Dolin, na obszarze Niziny Wielkopolskiej. Zajmuje środkową część dorzecza Warty i charakteryzując się jednym z największych niedoborów wodnych w Polsce, zalicza się do regionów najuboższych w zasoby wodne. Do kryteriów przyrodniczych decydujących o celowości i potrzebie wprowadzenia nawodnień w rolnictwie zalicza się przede wszystkim kryteria klimatyczne i glebowe. Gleby w Wielko-

polsce mają małą retencję glebową w związku z czym często obserwuje się znaczne deficyty wody w okresach wegetacyjnych [10].

Wśród czynników klimatycznych tworzących te kryteria, to przede wszystkim:

- średnia z wielolecia suma opadów rocznych, która wynosi 500÷600 mm, a w okresie wegetacyjnym nie jest większa niż 370 mm (w latach 1971÷2001 średnia roczna suma opadów w Wielkopolsce wynosiła 503 mm). Rozkład opadów w czasie jest niekorzystny dla rolnictwa, gdyż wiosną pojawiają się często okresy suszy, głównie w kwietniu i maju. Występujące niskie sumy opadów w miesiącach zimowych często nie odbudowują zimowej retencji gruntowej,
- wielkość ewapotranspiracji potencjalnej w okresie wegetacyjnym większa od 515 mm (w latach 1971÷2001 wielkość ta wynosiła 469 mm),
- różnica pomiędzy ewapotranspiracją potencjalną w okresie wegetacyjnym a sumą opadów atmosferycznych dla tego okresu jest równa lub większa od 150 mm (tabela 1). W latach 1971÷2001 różnica ta była równa 160 mm, stosunek ewapotranspiracji potencjalnej do sumy opadów okresu wegetacji ( $P_{WEG}$ ) większy od 1,4 (w latach 1971÷2001 stosunek ten wynosił 1,9).

Wykładnik stosunku  $ET_p/P_{WEG}$  jest dobrym klimatycznym wskaźnikiem potrzeby nawodnień uzupełniających, ponieważ przez skonfrontowanie potencjalnego zużycia wody w danych warunkach energetycznych środowiska z ilością naturalnych opadów (będących do dyspozycji roślin) wyraża stopień naturalnego pokrycia potrzeb wodnych roślinności. Wykorzystując układ izolinii wymienionego wykładnika oraz uwzględniając dodatkowo warunki glebowe niektórych regionów, Drupka [1] opracował strefy zróżnicowanej celowości stosowania nawodnień deszczownianych. Region Wielkopolski usytuowany jest w pierwszej strefie celowości stosowania nawodnień, czyli w strefie o największych potrzebach zmniejszania niedoborów wody. Deszczownie w tej strefie powinny być instalowane w pierwszej kolejności, a udział powierzchni nawadnianej w ogólnym areale upraw rolniczych nie powinien być mniejszy niż 20÷30%. Ponadto w Wielkopolsce gleby III i IV klasy bonitacyjnej (gleb o możliwych do uzyskania największych efektów ekonomicznych w wyniku deszczowania) zajmują 68% powierzchni gruntów ornych oraz 49% powierzchni użytków zielonych. Pod uwagę przy lokalizacji deszczowni mogą być brane także gleby klasy V, które stanowią w tym regionie 20% użytków rolnych. Potrzeba i celowość deszczowania upraw w Wielkopolsce jest uzasadniona również wysokim poziomem intensyfikacji produkcji gospodarstw w tym regionie kraju. W uprawie dominują rośliny pastewne, strączkowe i okopowe

na glebach klas III i IV, co w połączeniu z bardzo dobrą agrotechniką i wysoką kulturą rolną (tradycyjną w tym regionie) oraz wyższym zużyciem nawozów mineralnych, pozwala uzyskiwać wyższe niż średnio w kraju plony. Warunki klimatyczne i kultura rolna predestynują ten region do lokalizacji inwestycji deszczownianych w pierwszym rzędzie.

**Tabela 1.** Średnie miesięczne sumy opadów atmosferycznych P [mm] oraz ewapotranspiracji potencjalnej ETp [mm] z wielolecia 1971÷2001 według posterunku meteorologicznego Poznań-Sołacz

**Table 1.** Monthly average sums of precipitation P [mm] and evapotranspiration ETp [mm] in the years 1971÷2001 according to the meteorological station in Poznan-Solacz

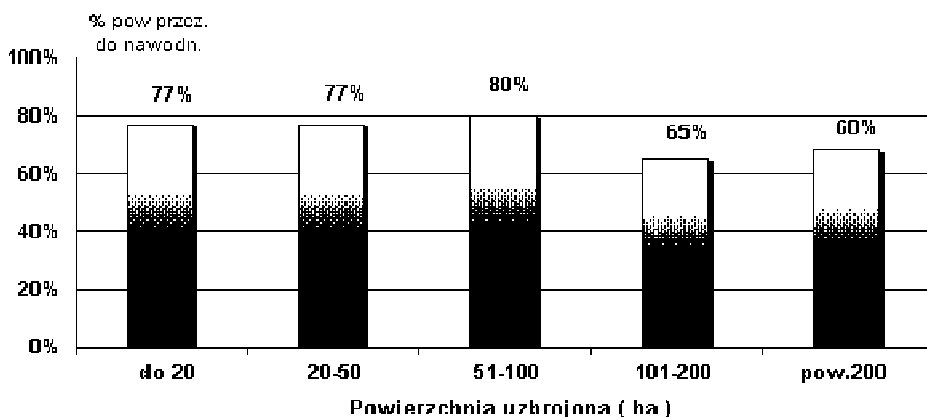
Miesiąc	Opad P, [mm]	Ewapotranspiracja potencjalna ETp, [mm]	Klimatyczny bilans wodny, [mm]
I	27	12	+15
II	29	18	+11
III	35	39	-4
IV	26	60	-34
V	44	81	-37
VI	71	99	-28
VII	68	93	-25
VIII	47	80	-33
IX	50	56	-6
X	38	32	+6
XI	30	13	+17
XII	38	10	+28
<b>okres wegetacji</b>	<b>306</b>	<b>469</b>	<b>-163</b>
<b>ROK</b>	<b>503</b>	<b>593</b>	<b>-90</b>

### 3. Inwestycje i eksploatacja deszczowni od 1975 do 1989 roku w byłym województwie poznańskim

Na dzień 31 grudnia 1980 roku w województwie poznańskim było zainstalowanych 67 deszczowni o łącznej powierzchni 6382 ha, w tym: 1 deszczownia typu stałego, 39 deszczowni półstałych oraz 27 przenośnych.

Średnia powierzchnia uzbrojenia dla deszczowni stałych wynosiła 158 ha a deszczowni półstałych 38 ha, natomiast średnia powierzchnia wszystkich deszczowni w województwie poznańskim dochodziła do 95 ha.

W latach 1975÷1989 w przypadku deszczowni półstałych stopień ich wykorzystania do nawodnień wynosił średnio 73% na obiektach o powierzchni 51÷100 ha – 80% (rysunek 1). Lepsze wykorzystanie powierzchni do nawodnień miały deszczownie przenośne – 81%, przy czym najlepsza sytuacja występowała na obiektach o powierzchni do 20 ha – 97% (rysunek 2). Dla deszczowni półstałych i stałych rozróżnia się dwa pojęcia: powierzchnia uzbrojona i powierzchnia przeznaczona do nawodnień.



**Rys. 1.** Stan wykorzystania deszczowni typu półstałego w % powierzchni przeznaczonej do nawodnień – woj. poznańskie w latach 1975÷1989

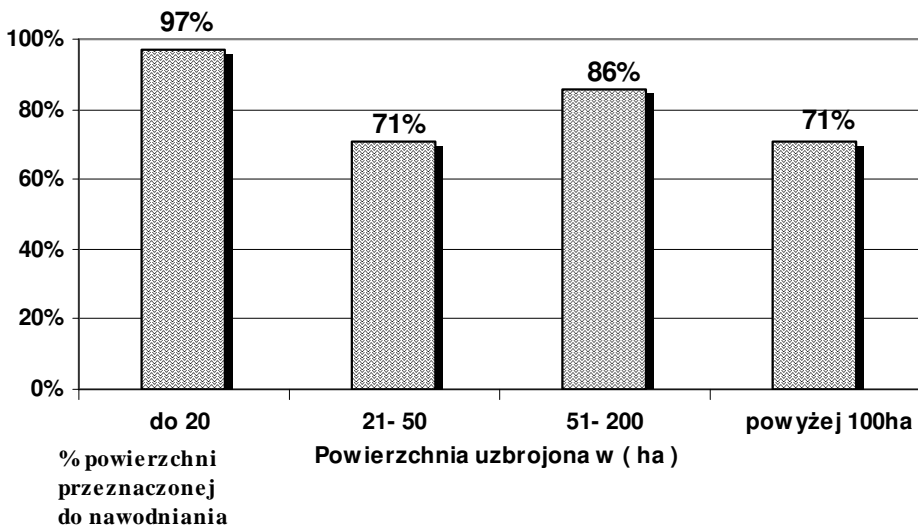
**Fig. 1.** Utilisation of half stable irrigation systems in % of surface designed for irrigation – Poznan region in the years 1975÷1989

Powierzchnia uzbrojona to obszar wyposażony w sieć deszczownianą, umożliwiającą nawodnienie, natomiast powierzchnia przeznaczona do nawodnień stanowi część obszaru wyposażonego w sieć deszczownianą i przeznaczona do deszczowania w poszczególnych cyklach nawadniania. W przypadku deszczowni przenośnych powierzchnie te powinny być sobie równe. Według Drupki [1] dotychczasowa praktyka wykazała, że w warunkach Polski obszar przeznaczony do nawodnień wynosi 75÷80% (min. 65%) powierzchni uzbrojonej. W latach 1980÷1985 w woj. poznańskim w przypadku deszczowni półstałych i przenośnych obszar ten wynosił odpowiednio 92% i 95% powierzchni uzbrojonej. Na początku lat 80-tych liczba deszczowni w woj. poznańskim wzrosła do 78, obszar uzbrojenia wyniósł 6761 ha, natomiast powierzchnia nawadniana 2465 ha, co stanowiło zaledwie 36% powierzchni uzbrojonej. Wystąpił jednak niski stopień wykorzystania deszczowni, szczególnie wielkoobszarowych (60%), spowodowa-



ny wprowadzeniem do płodozmianu zbóż w miejsce wcześniej przewidywanych roślin pastewnych lub strączkowych, brakiem stabilizacji cen na towary rolne oraz wzrostem kosztów eksploatacji, wynikających ze złego stanu urządzeń i zawodności ich działania w sezonie wegetacyjnym.

Ponadto pojawiły się braki materiałów instalacyjnych (rur, armatury) oraz pomp. W 1986 roku było zainstalowanych 89 deszczowni, obszar uzbrojenia wynosił 8883 ha, a 49% powierzchni uzbrojonej było nawadniane. Pod względem uzbrojenia w sieć deszczownianą woj. poznańskie zajmowało pierwsze miejsce w kraju, a pod względem liczby deszczowni było na drugim miejscu.



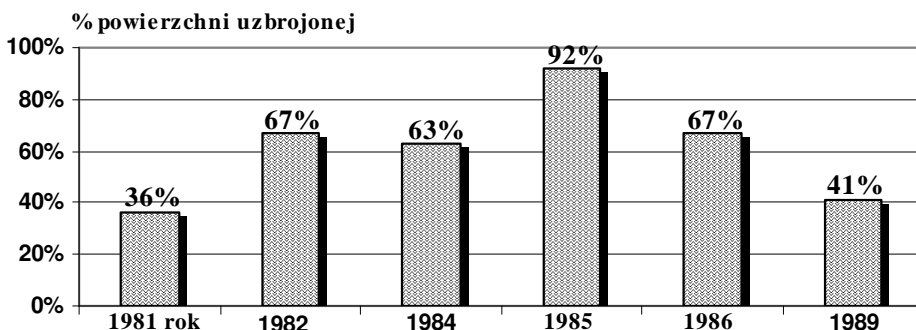
**Rys. 2.** Stan wykorzystania deszczowni typu przenośnego w % powierzchni przeznaczonej do nawodnień – woj. poznańskie w latach 1975÷1989

**Fig. 2.** Utilisation of mobile irrigation systems in % of surface destined for irrigation – Poznan region in the years 1975÷1989

W roku 1989 w województwie poznańskim powierzchnia uzbrojenia wynosiła 10132 ha, przy stanie 98 deszczowni. Wykorzystanie powierzchni uzbrojonej do nawodnień wynosiło w tym roku 41% (4126 ha) i był to jeden z najniższych procentów wykorzystania nawodnień deszczownianych w latach 1980÷1989 (rysunek 3). Miało to związek z sytuacją ekonomiczną i gospodarczą w naszym kraju, która wpłynęła na zmniejszenie wielkości produkcji towarowej (znacznie większy w produkcji roślinnej niż zwierzęcej). Jak wynika z rysunku 4, przyczyny niskiego stopnia wykorzystania deszczowni, zainstalowanych na łącznej powierzchni 6006 ha były w roku 1989 następujące:

- zmian upraw – 1960 ha,
- brak wody ( w tym 218 ha z powodu skażenia wody) – 1613 ha,
- niesprawność urządzeń – 866 ha,
- brak kompletu urządzeń deszczujących – 672 ha,
- wysoki koszt eksploatacji oraz brak paliwa – 642 ha.

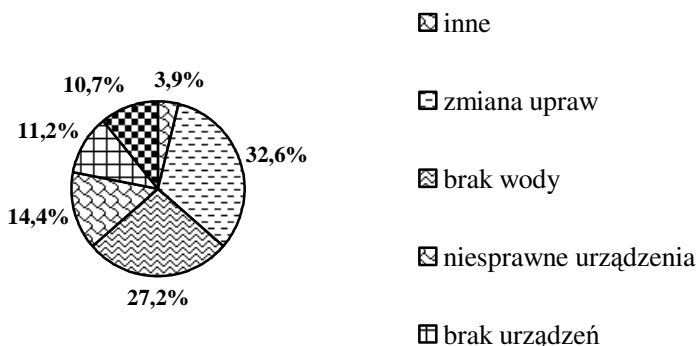
Jak wykazały badania Przybyły i Kozaczyka [10], przeprowadzone na 7 kilkusethektarowych obiektach deszczownianych w rejonie Wielkopolski, stopień wykorzystania deszczowni wahał się dla poszczególnych obiektów od 5 do 26% w roku średnim, a w roku suchym od 9 do 37%. Nie został spełniony jeden z podstawowych warunków wykorzystania deszczowni, jakim było dostosowanie struktury upraw do wymogów deszczowni. Główną pozycję w strukturze bieżących kosztów eksploatacji badanych deszczowni stanowił koszt robocizny i wahał się od 40 do 82% oraz koszty konserwacji i napraw (2÷28%).



**Rys. 3.** Wykorzystanie deszczowni w % powierzchni uzbrojonej – woj. poznańskie w latach 1980÷1989

**Fig. 3.** Utilisation of irrigation systems in % of surface with media – Poznan region in the years 1980÷1989

Jak podają Przybyła i Kozaczyk [9], analizując procentową strukturę pełnych kosztów eksploatacji deszczowni wielkoobszarowych na przykładzie deszczowni Niepruszewo (959 ha), największy w nich udział miały koszty robocizny 53% oraz energii elektrycznej 14%. W eksploatacji deszczowni wielkoobszarowych dominowała w tym okresie deszczownia z rurociągiem przetaczanym typu BK-10 produkcji Agrostroj Ljubljana. Nawodnienia tym rurociągiem przetaczanym mogły być prowadzone na skłonach o spadku do 25%. Do prowadzenia nawodnień wykorzystano zmechanizowany sposób przemieszczania rurociągu na nawadnianym terenie, podczas przerw w pracy.



**Rys. 4.** Przyczyny niskiego wykorzystania (%) deszczowni woj. poznańskie w 1989 roku  
**Fig. 4.** Causes of low utilisation (%) of irrigation systems -Poznan region in 1989

W wyniku zastosowania tego rodzaju mechanizacji nawodnień otrzymywano:

- 10-krotne zmniejszenie nakładu robocizny,
- skrócenie czasu potrzebnego na przemieszczenie rurociągu z jednego położenia na drugie,
- wyeliminowanie przenoszenia rur po nawadnianym terenie, co zmniejszało straty w uprawach.

Po 1989 roku stopień wykorzystania urządzeń deszczownianych był bardzo niski i stale wykazywał tendencje spadkowe. Głęboki spadek wykorzystania majątku produkcyjnego nastąpił w momencie rozpoczęcia procesu przechodzenia do gospodarki rynkowej.

#### 4. Ocena stanu urządzeń deszczownianych w okresie transformacji

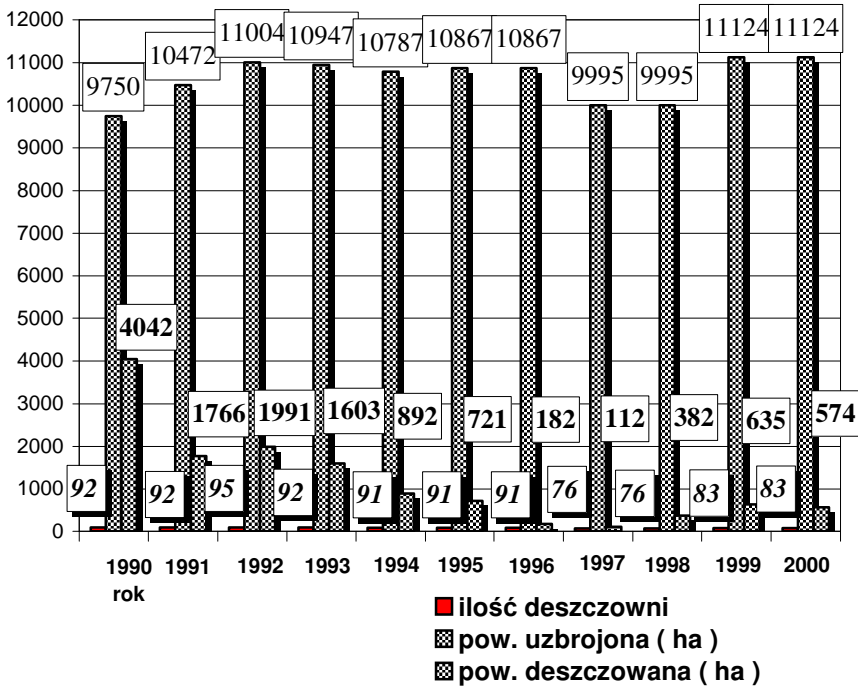
Trwający od ponad piętnastu lat proces zmian systemowych w gospodarce nie ominął rolnictwa. Początkowo znacznym szokiem dla gospodarstw było uwolnienie cen na produkty rolne i środki do ich produkcji, przy nie zmienionych cenach produktów rolnych. Nastąpił znaczny spadek krajowego popytu na produkty polskiego rolnictwa, co spowodowane zostało zubożeniem społeczeństwa oraz znacznymi dostawami towarów z zagranicy. Dotychczasowi użytkownicy deszczowni zostali zlikwidowani, a w gospodarstwach, które zostały wydzierżawione, nastąpiła znaczna redukcja zatrudnienia. Dzierżawcy po byłych PGR-ach w bardzo małym stopniu wykorzystywali deszczownie. Wiązało się to ze zmianą struktury upraw, na co wpływ miał spadek opłacalności poszczególnych upraw, zmianą struktury popytu oraz wzrostem kosztów eksploatacji.

W 1990 roku w woj. poznańskim znajdowały się 92 deszczownie o łącznym obszarze uzbrojenia 9750 ha. Główne przyczyny niskiego stopnia wykorzystania deszczowni to:

- wysoki koszt eksploatacji,
- niesprawne urządzenia i awarie, spowodowane brakiem konserwacji i należytej troski byłych użytkowników,
- zmiana upraw  
(malejąca powierzchnia użytków zielonych, wzrost upraw zbóż),
- brak wody,
- dekapitalizacja i w konsekwencji likwidacja  
(w 1993 roku – 128 ha, a w 1995 roku – 165 ha),
- brak potrzeb deszczowania, zmiana użytkownika.

Zmiana upraw była jedną z głównych przyczyn niewykorzystania deszczowni, gdyż efekty nawadniania stawały się coraz niższe wraz ze zmniejszeniem w strukturze zasiewów na terenach nawadnianych udziału roślin okopowych i pastewnych oraz zwiększeniem udziału zbóż. Jak twierdzi Jankowiak [3] wiązało się to ze zmniejszeniem poziomu intensywności organizacji produkcji na terenie nawadnianym. Porównując strukturę kosztów eksploatacji w końcu lat 80-tych i połowy lat 90-tych, zwraca uwagę ponad dwukrotne zmniejszenie nakładów na konserwację i remonty oraz bardzo niski udział transportu. Na ponad czterokrotnie mniejszy, niż w latach 80-tych, niski stopień wykorzystania deszczowni miał niewątpliwy wpływ trzykrotny wzrost cen energii elektrycznej. Wynika z tego, że eksploatacja w regionie Wielkopolski deszczowni wielkoobszarowych natrafiała w praktyce na różnego rodzaju bariery i ograniczenia wynikające z obowiązujących rozwiązań systemowych, a także trudności zaopatrzeniowych oraz braku odpowiednio przygotowanej siły roboczej, co nie motywowało do racjonalnego wykorzystania posiadanego sprzętu. Struktura i poziom kosztów bieżących eksploatacji deszczowni w znacznej mierze uzależnione były od struktury upraw deszczowanych oraz niskiego stopnia wykorzystania urządzeń deszczownianych, związanym z występowaniem w tym okresie lat średnich pod względem opadów atmosferycznych. Istotny wpływ na poziom i strukturę kosztów eksploatacji miał również wysoki poziom awaryjności urządzeń [9]. Niezbędna stała się modernizacja istniejących deszczowni w celu zmniejszenia kosztów i unowocześnienia nawodnień.

Pod koniec lat 90-tych ilość deszczowni zmalała do 76, powierzchnia uzbrojona wynosiła 9995 ha, a powierzchnia deszczowana 112 ha (rysunek 5).

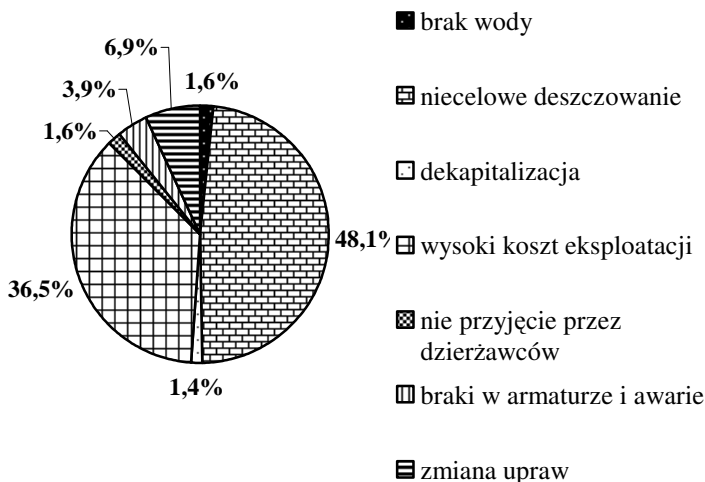


**Rys. 5.** Ilość deszczowni, powierzchnia uzbrojona oraz powierzchnia deszczowana w latach 1990÷2000 w Wielkopolskim Zarządzie Melioracji i Urządzeń Wodnych

**Fig. 5.** Quantity of irrigation systems, surface area with media and irrigated area in the years 1990÷2000 in Poznan Drainage and Water Installations Administration

Powiększenie województwa w wyniku zmiany podziału administracyjnego kraju spowodowało wchłonięcie urządzeń deszczownianych dawnych ościennych województw. Stan deszczowni zwiększył się do 83 o łącznej powierzchni uzbrojonej 11124 ha, z czego deszczowaniem objęto powierzchnię 635 ha (5,7% powierzchni uzbrojonej). Jak widać z rysunków 6 i 7 głównymi przyczynami zaprzestania deszczownia w latach 1996÷2000 roku były:

- względy ekonomiczne (wysokie koszty energii elektrycznej i robocizny) – 7022 ha,
- brak potrzeb deszczownia – 2007 ha,
- dekapitalizacja (minął okres eksploatacji, kradzieże części) – 804 ha,
- dewastacja i demontaż urządzeń (zdjęcie z ewidencji) – 595 ha,
- zmiana upraw – 122 ha.



**Rys. 6.** Przyczyny niskiego wykorzystania deszczowni (%) – województwo poznańskie w latach 1996÷1998

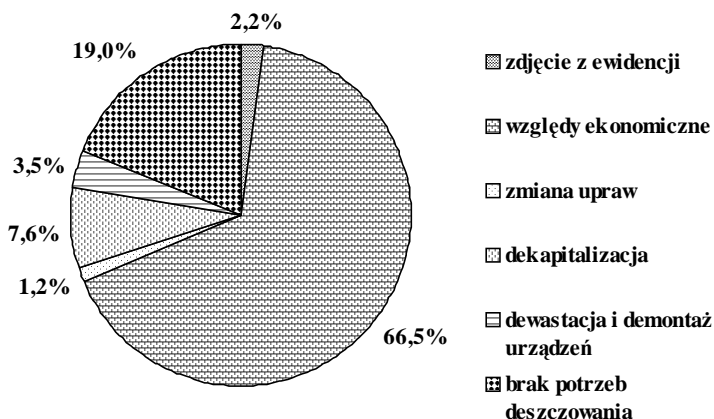
**Fig. 6.** Causes of low utilisation of irrigation systems (%) – Poznan region in the years 1996÷1998

## 5. Możliwości rozwoju nawodnień deszczownianych w Wielkopolsce

O upadku nawodnień deszczownianych w rolnictwie Wielkopolskim. świadczyło to, że na 83 istniejące deszczownie w 2000 roku, pracowało zaledwie 10. Stan urządzeń deszczownianych był fatalny. Większości z nich minął okres normatywny eksploatacji, gdyż wykonane były w latach 60-tych i 70-tych. Liczne kradzieże części, dewastacja urządzeń oraz częste awarie dopełniły dzieła. Trudno też o ekonomiczne zyski z deszczowania, gdyż gospodarka w dalszym ciągu znajduje się w fazie transformacji. Jednak w strategii rozwoju woj. wielkopolskiego znajduje się założenie, że w dziedzinie rolnictwa i rozwoju wsi zasadniczym celem powinno być wykształcenie rozwojowego, nowoczesnego i konkurencyjnego sektora rolno-spożywczego, który powinien uzyskać znaczącą pozycję na europejskim zintegrowanym rynku rolnym. W sytuacji, w której woj. wielkopolskie należy do grupy województw o największym deficycie wody w kraju, działania samorządów zmierzają w kierunku gromadzenia wody w okresach jej nadmiaru (poprzez budowę zbiorników retencyjnych) oraz zaspokojenia potrzeb wodnych roślin uprawnych w okresach jej braku poprzez nawodnienie.

Łącznie do 2010 roku przewiduje się wykonanie w województwie wielkopolskim 44 zbiorników wodnych dolinowych, umożliwiających zmagazynowanie dodatkowo 90 mln m<sup>3</sup> wody oraz 32 zbiorników jeziorowych o pojemności

dotatkowej 8,8 mln m<sup>3</sup> wody. Temu celowi służy między innymi budowa zbiornika Wielowieś Klasztorna, w którym zmagazynowana woda posłuży do nawodnień deszczownianych na terenie 11450 ha w dolinie rzeki Proсны. Budowa zbiornika Wielowieś Klasztorna w połączeniu z istniejącymi już zbiornikami (np. Jeziorsko o pojemności 28 mln m<sup>3</sup>, w okresie lat suchych zapewnia możliwość nawodnienia ponad 50000 ha użytków rolnych), zapewnią rolnictwu wielkopolskiemu niezbędną ilość wody, stwarzając nieograniczone możliwości rozwoju. W tym kontekście deszczownie mają racje bytu, a barierą ich stosowania obecnie jest zubożenie wsi polskiej oraz mała opłacalność deszczowania w porównaniu z kosztami eksploatacji, szczególnie energii oraz paliw.



**Rys. 7.** Przyczyny niskiego wykorzystania deszczowni (%) w roku 2000 – Główny Oddział Poznań (byłe województwo poznańskie)

**Fig. 7.** Reasons for low utilisation of irrigation systems (%) in the year 2000 in the Poznan Head Offices (former Poznan county)

Obecnie różnorodność oferowanych urządzeń pozwala zaprojektować i zrealizować nawodnienie każdego rodzaju upraw polowych, na powierzchniach od jednego do tysiąca hektarów w sposób ekonomiczny i na najwyższym światowym poziomie technicznym.

Zalety obecnie produkowanych urządzeń deszczownianych to:

- niezawodność działania (dzięki m. in. wysokiej jakości materiałów) i prosta obsługa,
- możliwość dostosowania systemu do indywidualnych potrzeb gospodarstwa,
- funkcjonowanie przy bardzo niskim ciśnieniu i minimalnym poborze energii dzięki efektywnej i funkcjonalnej mechanice,
- równomierność nawadniania,

- całkowicie zautomatyzowanie cyklu pracy.

Wysoką oszczędnością w zużyciu wody (szczególnie przydatną w rejonach o mniejszych zasobach wodnych) przy jednoczesnym wydłużonym czasie jej stosowania charakteryzują się mikronawodnienia. Tym bardziej, że zapotrzebowanie energetyczne tych nawodnień jest relatywnie niewielkie i wynosi 20÷25% potrzeb niezbędnych w nawodnieniach deszczownianych [8]. Szczególnie korzystny jest w tym przypadku poziom zapotrzebowania wody do nawodnień. Rozdeszczowanie 1 m<sup>3</sup> wody może wywołać efekt, porównywalny ze skutkiem wykorzystania 25 m<sup>3</sup> wody w nawodnieniach powierzchniowych (zalewowych i podsiąkowych), 5 m<sup>3</sup> wody w nawodnieniu stokowym (nasiąkowym) i tylko około 0,5 m<sup>3</sup> w mikronawodnieniach. Z uwagi na wysokie koszty inwestycyjne systemy mikronawodnień znajdują zastosowanie przede wszystkim w uprawach roślin intensywnych (uprawach pod osłonami, sady, plantacje jagodowych i szkółki, warzywa w uprawie polowej i uprawy specjalne np. chmielu).

Po wejściu Polski do Unii Europejskiej wielkopolskie rolnictwo ma wielką szansę rozwoju. Przy wysokiej kulturze rolnej, dużym zainwestowaniu w urządzenia nawadniające i otrzymaniu dotacji na modernizację gospodarstw i rozwój przetwórstwa spożywczego, Wielkopolska ma szansę stać się regionem zdrowej żywności. Ma to dużą szansę powodzenia, gdyż preferowane dotychczas wielkotowarowe i przemysłowe rolnictwo w Europie Zachodniej przeżywa kryzys, a stosowane tam sposoby żywienia zwierząt sztucznymi paszami nie sprawdzają się. Daje to dużą szansę rolnictwu opartemu na tradycyjnych metodach żywienia, produkującemu żywność zdrową i smaczną. Zachętą do rozwoju rolnictwa i poprawę bytu ludności rolniczej powinna być powrót do poprawnych stosunków z krajami wschodu Europy i odtworzenie dawnych rynków zbytu żywności.

## 6. Wnioski

1. Analiza przebiegu warunków meteorologicznych w latach 1971÷2001 potwierdziła występowanie w Wielkopolsce niedoborów opadów atmosferycznych, prowadzących do występowania deficytów wody w glebie.
2. Wykonane w latach 60-tych i 70-tych urządzenia deszczowniane po okresie 30÷40 lat eksploatacji uległy dekapitalizacji, a ich odbudowa wiąże się z dużymi nakładami inwestycyjnymi, co w obecnej chwili, z uwagi na wysokie koszty energii i niski ceny artykułów rolnych jest nieopłacalne. Postępujące zubożenie wsi polskiej po 1990 roku oraz spadek opłacalności sprzedaży płodów rolnych spowodowały zaniechanie spadek nawodnień deszczownianych, jako zabiegów zbyt kosztownego.



3. Stabilizacja polityki rolnej naszego rolnictwa może spowodować ponowny rozwój inwestycji deszczownianych, jako nowoczesnego, wodooszczędnego systemu nawadniającego. Czynnikiem sprzyjającym nawodnieniom deszczownianym jest kontynuowana obecnie odbudowa zbiorników małej i dużej retencji, stanowiących zabezpieczenie potrzeb rolnictwa z uwzględnieniem wymogów ochrony środowiska.

## Literatura

1. **Drupka St.:** *Techniczna i rolnicza eksploatacja deszczowni*. PWR i L Warszawa 1976.
2. **Gruszka J.:** *Koszty eksploatacji deszczowni wielkoobszarowych w regionie Kujaw*. Zesz. Nauk. AR Wrocław, Konferencje VIII, nr 266, Wrocław 1995. s. 321÷327.
3. **Jankowiak J.:** *Ekonomiczne i organizacyjne uwarunkowania rolniczego wykorzystania deszczowni*. Mat. Konf. Nauk. pt. "Usprawnienie eksploatacji deszczowni wielkoobszarowych" Poznań 1990. s. 45÷49.
4. **Kosturkiewicz A., Przybyła Cz.:** *Problemy eksploatacji deszczowni wielkoobszarowych w regionie Wielkopolski*. Mat. Konf. Nauk. pt. "Usprawnienie eksploatacji deszczowni wielkoobszarowych" Poznań 1990. s. 20÷28.
5. **Martyniak L.:** *Woda jako czynnik kształtujący wysokość i jakość produkcji roślinnej*. Mat. Konf. Nauk. Wydz. Mel. i Inż. Środ. SGGW i Kom. Mel. i Inż. Środ. Rol. PAN, 1998. s. 84÷97.
6. **Pacholak E., Przybyła Cz., Stachowski P.:** *Efekty produkcyjne sadu jabłoniowego nawadnianego systemem kropłowym i podkoronowym*. Mat. III Krajowej Konf. Nauk.-Tech. pt. "Projektowanie i eksploatacja mikronawodnień", Warszawa 1993. s. 36÷44.
7. **Pacholak E., Przybyła Cz., Stachowski P.:** *Wpływ eksploatacji nawodnień deszczownianych, podkoronowym i kropłowych na efektywność produkcyjną sadów jabłoniowych*. Zesz. Nauk. AR Wrocław, Konferencje VIII, nr 266, Wrocław 1995. s. 335÷342.
8. **Pierzgalski E., Jeznach J.:** *Stan i kierunki rozwoju mikronawodnień*. W: *Współczesne problemy melioracji*. Prac. zbiorowa pod red. C. Somorowskiego. Warszawa 1993a.
9. **Przybyła Cz., Kozaczyk P.:** *Wykorzystanie deszczowni wielkoobszarowych w Wielkopolsce*. Wiad. Melior. i Łąk. Nr 3, 1991. s. 5÷7.
10. **Przybyła Cz., Kozaczyk P.:** *Problemy eksploatacji deszczowni w warunkach gospodarki rynkowej*. Zesz. Nauk. AR Wrocław nr 266, Wrocław 1995. s. 39÷47.
11. **Przybyła Cz., Szafrąński Cz.:** *Problemy gospodarowania wodą w rolnictwie wielkopolskim*. Wyd. IMUZ Falenty Woda – Środowisko – Obszary Wiejskie t.4 z.2a 2004. s. 25÷38.
12. **Urbala St.:** *Technologiczno-ekonomiczne wskaźniki deszczowni wielkoobszarowych*. Wiad. Melior. i Łąk. Nr11, 1997. s. 4÷6.

## **The Analysis of Irrigation Systems and the Direction of Their Modernisation in the Wielkopolska Region**

### **Abstract**

The article presents analysis of the tendencies in the construction and exploitation of irrigation systems situated in the mid part of the Wielkopolska region. Wielkopolska is situated in the western part of the Great Valleys Land, in the area of Wielkopolska Lowland. It embraces central part of Warta river-basin and is characterised by one of the biggest water shortage in Poland. It is counted within regions with the poorest water resources. This analysis concerns the status of irrigation systems installed in the last years and presents the reasons for their low utilisation.

Analysis of the course of meteorological conditions in the years 1971÷2001 confirmed occurrence of shortages of atmospheric precipitation in Wielkopolska region, leading occurrence of deficiencies of water in the soil.

All the irrigation systems were built in the 60's and 70's and were decapitalised, and their reconstruction is associated with large investments. Currently it is un-economic because of high energy cost and the low prices of agricultural products. After 1990 the Polish countryside was poorer and the difficulties with selling agricultural products caused a fall in the irrigation systems as they were too expensive.

A change of the long term agriculture policy can have consequences in re-development of irrigation system. The actual reconstruction of both small and large retention tanks can be a factor favourising the introduction of irrigation systems. In this analysis we show the possibilities of the development of irrigation system in the Wielkopolska region. It has a major influence on the competitiveness of our agriculture after the accession to the EU.

Farming in this region has a big chance of the development. With high agrarian culture, big investing into irrigation systems and receiving subsidies for modernization of farms and the development of the food processing, Wielkopolska has a chance to become the region of the health food. It has the great chance of the success because the large-goods and industrial farming preferred still in western Europe is going through a crisis and applied there methods of feeding animals with artificial feedstuffs are proving false. This creates a big chance to the farming based on traditional methods of feeding, producing the healthy and tasty food. Encouragement to the development of the farming and the improvement in life of the agricultural population should be the return to correct affairs with countries of the eastern Europe and reconstructing ancient markets of the food.

# Metoda oczyszczania ścieków o wysokim stężeniu krwi z wykorzystaniem odczynnika Fentona

*Marcin Dębowski, Marcin Zieliński, Mirosław Krzemieniewski  
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn*

## 1. Charakterystyka krwi i jej wpływ na skład ścieków

Procesy produkcyjne w zakładach przemysłu mięsnego generują tzw. niejadalne produkty uboczne. Wskaźnik ilości powstających odpadów w stosunku do przetwarzanej masy mięsi się w przedziale od 19,0% do 26,3% w przypadku ptaków oraz od 40,0% do 65,0% dla dużych zwierząt rzeźnych. W ich składzie, oprócz odpadów miękkich dominuje krew oraz woda [Kubicki 1997].

Ilości uzyskiwanej krwi są różne i zależą od gatunku, stosowanej metody przeróbki oraz profilu produkcji mięsnej w zakładzie. Dla drobiu wahają się w szerokich granicach od 27,2 kg/100 sztuk do 225,0 kg/100 sztuk. Procentowa zawartość krwi w stosunku do masy żywych organizmów jest zależna od cech osobniczych i charakterystyczna dla każdego gatunku. W przypadku drobiu wartości te kształtują się w sposób następujący: indyki 3,1%, gęsi 4,5%, kury 3,5%. Podczas uboju pozyskuje się do 4,5% płynu ustrojowego, natomiast reszta krwi pozostaje w narządach wewnętrznych takich jak skóra, śledziona, naczynia włosowate mięśni i wątroba. Natomiast w wysoko zmechanizowanym procesie uboju istnieje możliwość odzyskania 70% tego odpadu [Kubicki 1997].

Głównym składnikiem krwi jest białko, które stanowi około 95,0% suchej masy. W skład białek wchodzi hemoglobina, albuminy, globuliny i fibrynogen. Ponadto krew zawiera substancje mineralne, lecytynę, cholesterol, cukry, kwasy organiczne, witaminy i związki powierzchniowo czynne. Ten płyn ustrojowy ma odczyn lekko alkaliczny, a jego gęstość wynosi od 1,05 g/cm<sup>3</sup> do 1,06 g/dm<sup>3</sup>, a sucha masa stanowi od 18,0% do 20,0% masy całkowitej [Stankiewicz 1973]. Skład chemiczny oraz charakterystykę jakościową krwi drobiu przedstawiono w tabelach 1 i 2.

Krew kierowana do kanalizacji w znacznym stopniu kształtuje i negatywnie wpływa na charakterystykę ścieków technologicznych powstających podczas produkcji [Kubicki 1997]. Charakteryzują się one wysokim stężeniem substancji organicznej podatnej na rozkład biologiczny o wartościach 150÷200 g O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>. W zakładach drobiarskich wartość BZT<sub>5</sub> w ściekach poprodukcyjnych w około 40% pochodzi z wykrwawienia. Wysokie stężenie białek decyduje o zagniwalności ścieków i wpływa na generowanie uciążliwych zapachów. Obok białek krwi w ściekach z zakładów drobiarskich występują tłuszcze oraz produkty ich hydrolizy, związki azotu, pierze oraz odchody, a w mniejszych ilościach cukry, niskocząsteczkowe kwasy organiczne, aminy, amidy detergenty. Wśród związków nieorganicznych wymienić należy chlorki, siarczany, fosforany i azotany. Ścieki technologiczne charakteryzują się wysoką zawartością suchej pozostałości, w której ponad 70% stanowią związki organiczne oraz bakterie i robaki jelitowe [Kubicki 1997]. Charakterystykę ilościową i jakościową ścieków z przemysłu mięsnego podano w tabelach 3 i 4).

Składnik krwi	Zawartość, g/100 g krwi
Woda	83,200
Hemoglobina	10,700
Inne białka	5,700
Cukry	0,030
Cholesterol	0,130
Lecytyna	0,340
Tłuszcz	0,088
Kwasy tłuszczowe	0,097
Sód	0,120
Potas	0,010
Tlenek żelaza	0,030
Wapń	0,003
Magnez	0,004
Chlor	0,510

**Tabela 1.** Skład chemiczny krwi drobiu  
**Table 1.** Poultry's blood chemical composition

Wskaźnik	Wartość średnia
Gęstość, g/cm <sup>3</sup>	1,05
Odczyn, pH	7,79
Alkaliczność, mval/dm <sup>3</sup>	76,46
Przewodność, [μS	10,97
Sucha masa, %	13,70
Masa organiczna, %	94,30
Masa mineralna, %	5,70
Azot ogólny, g/dm <sup>3</sup>	23,75
Azot amonowy, g/dm <sup>3</sup>	0,06
Tłuszcze, g/dm <sup>3</sup>	0,11
Białka, g/dm <sup>3</sup>	148,40
Węglowodany, g/dm <sup>3</sup>	0,47
ChZT, g O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	205,30
Stosunek C:N, –	8,65

**Tabela 2.** Charakterystyka jakościowa krwi drobiu

**Table 2.** Qualitative characteristics of poultry's blood

Proces	Ilość ścieków, dm <sup>3</sup>
Ubój bydła	83,20
Ubój trzody	10,70
Przetwórstwo bydła	5,70
Przetwórstwo trzody	0,03
Ubój drobiu	0,13
Śluzowanie jelit	0,34

**Tabela 3.** Jednostkowe ilości ścieków powstających w przemyśle mięsnym

**Table 3.** Unit quantities of wastewater arising in meat industry

Wskaźnik	Wartość średnia
BZT <sub>5</sub> , g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	510
ChZT, g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	770
Zawiesiny, g/m <sup>3</sup>	410
Tłuszcze, g/m <sup>3</sup>	190
Azot organiczny, g/m <sup>3</sup>	34
Fosforany, g/m <sup>3</sup>	7

**Tabela 4.** Charakterystyka jakościowa ścieków powstających w przemyśle mięsnym

**Table 4.** Qualitative characteristics of wastewater arising in meat industry

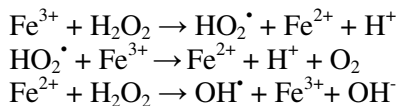
## 2. Możliwości zastosowania reakcji Fentona w procesach degradacji ścieków o wysokim stężeniu krwi

Skład, charakterystyka oraz właściwości krwi pozwalają przypuszczać, że ścieki zawierające wysokie stężenia tego płynu ustrojowego będą wydajnie degradowane techniką pogłębiołego utleniania z zastosowaniem odczynnika Fentona.

W hemoglobinie krwinek zmagazynowane jest około 70% żelaza ustrojowego, które może zostać z łatwością przetworzone w inne związki [Stankiewicz 1973]. Zasoby żelaza zawarte w krwi mogą stać się potencjalnym źródłem jonów  $\text{Fe}^{2+}$  lub  $\text{Fe}^{3+}$ , katalizatorów reakcji Fentona. Przebieg tej reakcji jest możliwy w obecności nadtlenu wodoru i jonów żelaza jako katalizatora procesu. Mechanizm reakcji prowadzi do katalitycznego rozkładu nadtlenu wodoru w obecności jonów  $\text{Fe}^{2+}$  lub  $\text{Fe}^{3+}$ . Prowadzi to do generowania reaktywnych rodników hydroksylowych  $\text{OH}^\bullet$  o bardzo wysokim potencjale utleniającym wynoszącym 2,8 V [Chamarro i in. 2001; Guard, Lin 2001, Panizza i Cerisola 2001]. Przebieg klasycznej reakcji Fentona można w sposób ogólny przedstawić równaniem:



W wielu przypadkach jako katalizatora procesu generowania wolnych rodników w reakcji Fentona wykorzystuje się również jony żelaza  $\text{Fe}^{3+}$  [Murphy i in. 1989, Aplin i in. 2001, Contreras i in. 2001]. Procesy rodnikowania zachodzą wówczas dwustopniowo lub trzystopniowo. W skutek powolnej reakcji pomiędzy jonami  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a następnie szybką reakcją pomiędzy wytworzonymi jonami żelaza II i  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



Generowaniu reakcji wolnorodnikowych we krwi sprzyja również obecność innych dwuwartościowych jonów metali takich jak Mg, Co, Zn, Cu. W przypadku powstawania połączeń jonów, takich jak miedź i żelazo szybkość rozkładu jest większa w porównaniu z indywidualnymi katalizatorami metalicznymi. Miedź redukuje wówczas żelazo, a tym samym zwiększa się stężenie bardziej aktywnego jonu Fe (II). W takiej sytuacji reaktywne formy tlenowe mogą być generowane dzięki mechanizmom podobnym do klasycznej reakcji Fentona [Nerud i in. 2001]:



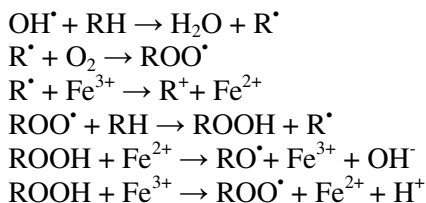
( $M^{n+}$ ) – jon metalu będącego katalizatorem reakcji Fentona.

Z danych literaturowych wynika, iż w pewnych warunkach, reakcja Fentona oraz inne procesy prowadzące do powstania reaktywnych form tlenowych, są dość powszechne w systemach biologicznych, w tym krwi. Związane są one bezpośrednio z wytwarzaniem anionorodnika ponadtlenkowego, nadtlenku wodoru oraz singletowej, wzbudzonej formy tlenu.

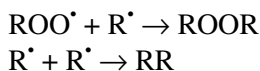
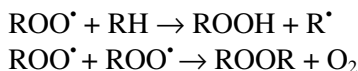
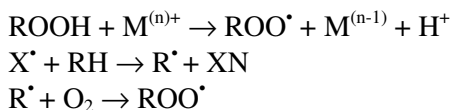
Mechanizmy te prowadzą do uszkodzeń struktur komórkowych, które są rezultatem niespecyficzności tych reakcji z cząsteczkami budulcowymi komórki. Niespecyficzność oznacza że każda napotkana cząsteczka jest potencjalnym celem dla wolnych rodników. W wyniku takiej reakcji następuje częściowy zanik właściwości określanych jako aktywność biochemiczna lub biologiczna. Za doskonały przykład mogą posłużyć białka nadzorujące przemiany wewnątrzkomórkowe. Niewielkie modyfikacje struktury enzymów spowodowane przez wolne rodniki prowadzą do ich całkowitej dezaktywacji. Cząsteczka białka przestaje wówczas być użyteczna dla komórki. Na podobnej zasadzie tracą swoje właściwości także cukry, tłuszcze oraz kwasy nukleinowe.

Ochrona przed skutkami reakcji Fentona w systemach biologicznych sprowadza się w przede wszystkim do kompleksowania jonów  $Fe^{2+}$  oraz innych dwuwartościowych jonów. Kluczowym białkiem magazynującym żelazo w organizmie jest ferrytyna – metaloproteina wiążąca jony  $Fe^{3+}$ . Jedna jej cząsteczka może wiązać około 4500 atomów żelaza [Stankiewicz 1973, Otsuka i in. 1981]. Żelazo związane w ferrytynie jest metabolicznie nieaktywne. Zdolność ferrytyny do magazynowania żelaza może jednak zostać przekroczona, np. w sytuacji wykrwawiania się organizmu. W konsekwencji żelazo zaczyna kumulować się w tkankach i we krwi, co może powodować katalizowanie reakcji, które prowadzą do powstawania wolnych rodników hydroksylowych.

Zainicjowanie reakcji Fentona w układach biologicznych może prowadzić do dalszych samoistnych przemian chemicznych. W obecności związków organicznych i przy udziale nadmiaru jonów żelaza  $Fe^{2+}$  mogą zachodzić dalsze reakcje utleniania i redukcji [Lin, Peng 1995]. Rodnik wodorotlenowy odrywa atom wodoru z organicznego substratu (RH), tworząc rodnik organiczny ( $R\cdot$ ), który następnie reaguje z tlenem cząsteczkowym znajdującym się w środowisku tworząc organiczny rodnik nadtlenkowy ( $ROO\cdot$ ) lub w przypadku obecności w układzie jonów  $Fe^{3+}$  redukuje je do  $Fe^{2+}$ . Organiczny rodnik nadtlenkowy ( $ROO\cdot$ ) przejmuje atom wodoru z kolejnego organicznego substratu, tworząc wodoronadtlenek ( $ROOH$ ) oraz rodnik organiczny. Katalityczny rozkład nadtlenku wodoru tworzy więc ciągły łańcuch rodników i przyspiesza ogólną szybkość utleniania.



Zjawisko to w sposób dokładny zostało opisane w przypadku peroksydacji lipidów. Peroksydacja lipidów jest procesem zachodzącym w komórkach i tkankach organizmów żywych i może prowadzić do ich uszkodzenia bądź zniszczenia [Jajte i in. 2002]. Widocznym efektem jej przebiegu jest również psucie się żywności na drodze jęłczenia. Reakcje autooksydacyjne inicjowane są przez wolne rodniki, tzw. prekursorzy  $\text{ROO}^\bullet$ ,  $\text{RO}^\bullet$  oraz rodniki hydroksylowe. W układach biochemicznych generowane są one podczas tworzenia nadtlenców kwasów tłuszczowych, zawierających wiązania podwójne oddzielone grupą metylenową, które znajdują się w naturalnych nienasyconych kwasach tłuszczowych. Peroksydacja lipidów jest procesem lawinowym, zapewniającym ciągłą dostawę wolnych rodników, które z kolei inicjują kolejne reakcje peroksydacyjne, aż do terminacji procesu [Jajte i in. 2002].



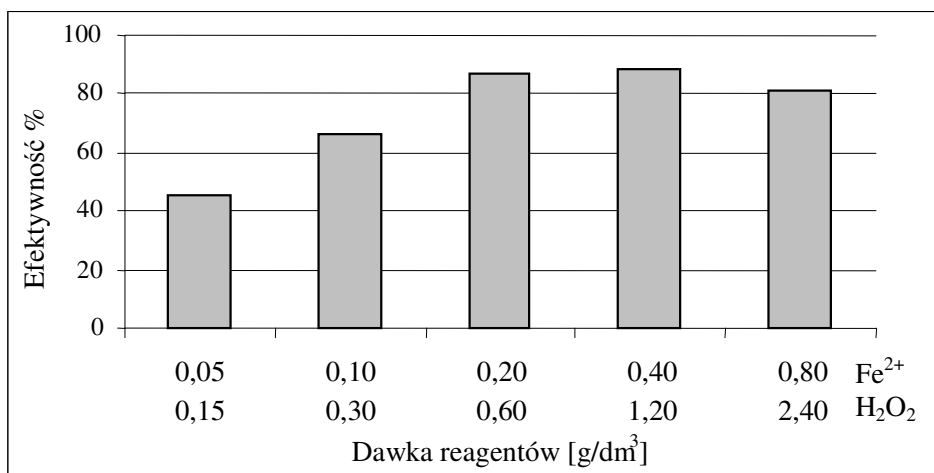
### 3. Metodyka badań

Badania w skali laboratoryjnej przeprowadzono w reaktorach o objętości czynnej 1 dm<sup>3</sup> wyposażonych w mieszadło oraz układ termostatujący utrzymujący temperaturę 20°C. Do reaktora wprowadzano jednorazowo 1 dm<sup>3</sup> ścieków pochodzących z zakładu mięsnego zajmującego się przeróbką drobiu. Średnie stężenia wskaźników zanieczyszczeń w badanych ściekach przedstawiono w tabeli 4. Po wprowadzeniu do reaktora reagentów (w pierwszej kolejności siarczan żelaza II, potem nadtlenek wodoru) następowały po kolei 5 minutowa faza szybkiego mieszania, 15 minutowa faza wolnego mieszania oraz 120 minutowa faza sedymentacji. W sklarowanej cieczy analizowano wartość



CHZT metodą dwuchromianową oraz resztkowy nadtlenek wodoru w celu określenia rzeczywistego stężenia związków organicznych.

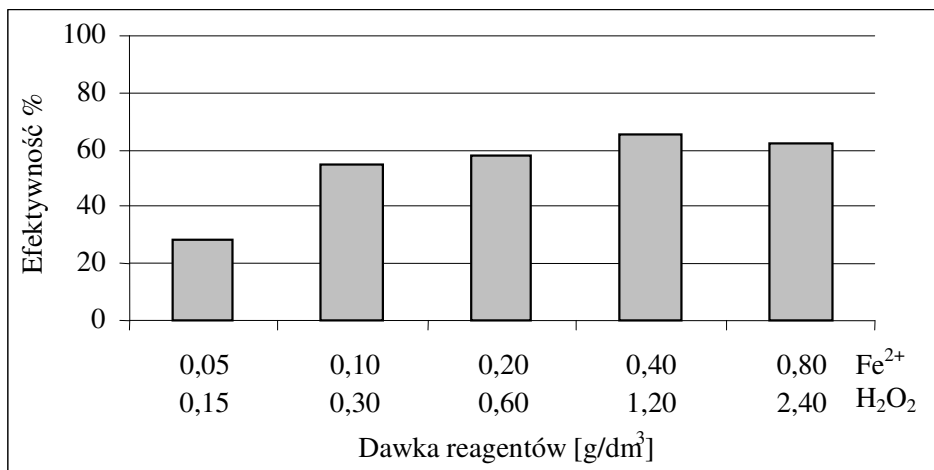
Badania przeprowadzono dla pięciu różnych zestawów dawek reagentów (rysunek 1 i 2). Dla każdego zestawu dawek wykonano po dziesięć powtórzeń pomiarów. Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono wartość średnią, odchylenie standardowe i błąd standardowy. W przypadku gdy wartość błędu standardowego była poniżej 10% przyjmowano, że wyniki charakteryzowały się małą zmiennością, a wyliczona wartość średnia jest miarodajna. Uzyskane w ten sposób wartości średnie były podstawą do określenia wyników końcowych. Wyniki końcowe określono jako wartość średnią z wielkości uzyskanych dla poszczególnych poborów prób.



**Rys. 1.** Efektywność usuwania zanieczyszczeń organicznych (ChZT) ze ścieków przy różnych dawkach odczynnika Fentona w warunkach laboratoryjnych

**Fig. 1.** Effectiveness of organic contaminants (COD) removal from wastewater at different doses of Fenton's reagent in laboratory conditions

Dobór czasów trwania poszczególnych faz w badaniach laboratoryjnych zdeterminowany był przez możliwości techniczne wykonania badań w skali technicznej. Istniejące warunki pozwoliły dozować reagenty do studzienki czerpalnej pompowni z zainstalowaną wirownicą. Czas zatrzymania ścieków w tej studzience wynosił około 5 minut. Etap ten traktowano jako fazę szybkiego mieszania. Następnie ścieki przepływały przez flotator co odpowiadało fazie wolnego mieszania. Z flotatora ścieki odpływały do zbiornika retencyjnego o 2 godzinnym czasie zatrzymania. Stąd pobierano ścieki do analiz analogicznych jak w przypadku badań laboratoryjnych.



**Rys. 2.** Efektywność usuwania zanieczyszczeń organicznych (ChZT) ze ścieków przy różnych dawkach odczynnika Fentona w warunkach w skali technicznej  
**Fig. 2.** Effectiveness of organic contaminants (COD) removal from wastewater at different doses of Fenton's reagent in technical scale

Dla każdego z analizowanych zestawu dawek jonu żelaza II oraz nadtlenu wodoru dokonano 10 poborów ścieków oczyszczonych. Analiza statystyczna użytych wyników była identyczna jak w przypadku badań laboratoryjnych.

#### 4. Wyniki badań

Skład chemiczny krwi, przedstawione zjawiska i przemiany chemiczne pozwoliły założyć, iż reakcja Fentona będzie jedną z alternatywnych metod warunkujących skuteczną degradację zanieczyszczeń w ściekach pochodzących z przemysłu mięsnego. Przypuszczenia te potwierdziły dotychczas przeprowadzone badania. Dotyczyły one określenia potencjalnych możliwości wykorzystania reakcji pogłębionego utleniania z wykorzystaniem odczynnika Fentona na zmianę jakości ścieków z przemysłu mięsnego. Eksperymenty koncentrowały się przede wszystkim na określeniu sprawności utleniania substancji organicznych zawartych w ściekach technologicznych o wysokiej koncentracji krwi. Badania przeprowadzono w skali laboratoryjnej oraz na obiekcie pracującym w skali technicznej oczyszczającym ścieki pochodzące z przemysłu branży drobiarskiej.

W przypadku doświadczeń przeprowadzonych w skali laboratoryjnej, w wariancie najbardziej skutecznym, uzyskano ponad 85% efektywność usunięcia ze ścieków drobiarskich związków organicznych wyrażonych jako ChZT (rysunek 1). Rezultat ten był spowodowany wprowadzenia do układu technologicznego reagentów chemicznych w ilości 0,40 g Fe<sup>2+</sup>/dm<sup>3</sup> oraz 1,20 g

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ . Zastosowanie wyższych dawek odczynnika Fentona nie umożliwiło już na uzyskanie bardziej wydajnego efektu końcowego. Wynikiem wykorzystanie najniższej, testowanej dawki układu utleniającego  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  była 46% usunięcie substancji organicznej określonej wskaźnikiem ChZT (rysunek 1).

Zastosowanie analogicznych dawek soli żelaza oraz nadtlenu wodoru na obiekcie pracującym w skali technicznej potwierdziło możliwość skutecznego podczyszczania ścieków o wysokim stężeniu krwi metodą pogłębionego utleniania (rysunek 2). Uzyskane efektywności usunięcia związków organicznych były niższe od stwierdzonych w warunkach laboratoryjnych. Wprowadzenie do układu optymalnej dawki reagentów chemicznych w ilości 0,40 g  $\text{Fe}^{2+}/\text{dm}^3$  oraz 1,20 g  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$  powodowało 65% sprawnością zmniejszenia wartości ChZT (rysunek 2).

#### **4. Proponowane rozwiązanie technologiczne**

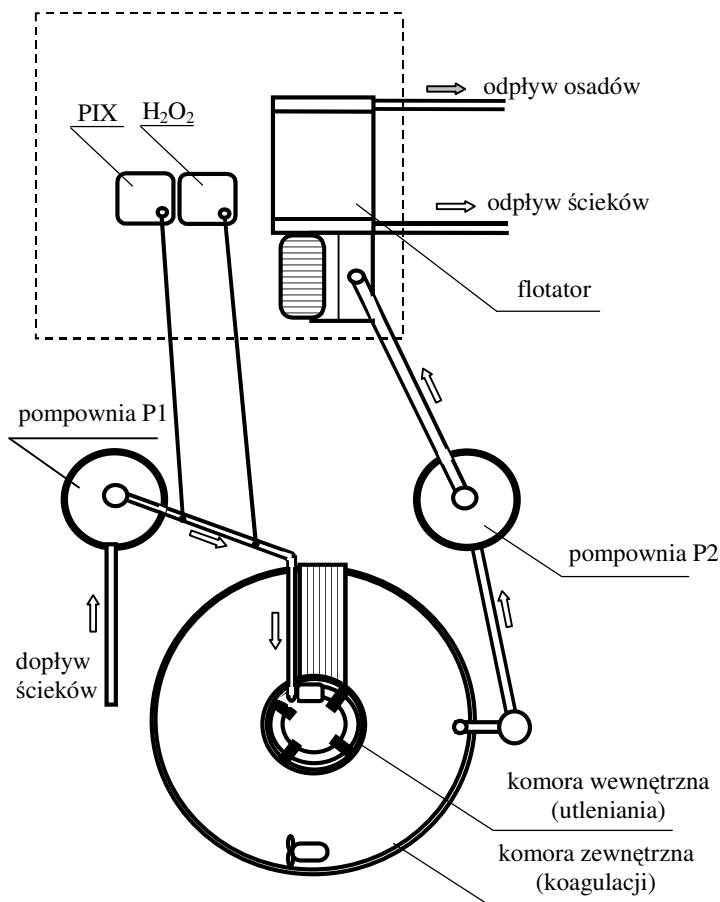
Biorąc pod uwagę uzyskane rezultaty zaprojektowano układ technologiczny pozwalający na skuteczne wykorzystanie technologii pogłębionego utleniania z wykorzystaniem odczynnika Fentona. Został on dostosowany do istniejącej instalacji w Zakładzie przemysłowym (rysunek 3).

Ścieki z terenu Zakładu dopływają do pompowni, a następnie kierowane są do specjalnie wydzielonej komory we wnętrzu istniejącego zbiornika retencyjnego. W komorze tej zachodzi wstępna faza procesu podczyszczania ścieków metodą pogłębionego utleniania.

W celu wywołania reakcji Fentona do przewodu tłocznego na odcinku z pompowni do komory centralnej zbiornika retencyjnego wprowadzane są jony  $\text{Fe}^{2+}$  oraz  $\text{H}_2\text{O}_2$ . W wydzielonej we wnętrzu zbiornika retencyjnego komorze projektuje się wirownicę wywołującą przepływ ścieków we wnętrzu rurociągu ułożonego wokół komory, w celu intensywnego i skutecznego mieszania reagentów ze ściekami. Wylot rurociągu jest tak wyprofilowany, aby wywołać ruch cieczy po okręgu we wnętrzu komory.

Ścieki przepływają do zbiornika retencyjnego przez przepusty w dolnej części komory centralnej. W zbiorniku retencyjnym zachodzi koagulacja wywołana solami żelaza, która stanowi integralną fazę procesu podczyszczania. Zamontowane w zbiorniku mieszadło zapewni odpowiednie wymieszanie oraz utrzymanie powstających kłaczków w zawieszeniu. Dodatkowo do zbiornika należy doprowadzić niewielką ilość sprężonego powietrza w celu usprawnienia wynoszenia kłaczków (rysunek 3).

Odptyw ze zbiornika retencyjnego odbywał się będzie powierzchniowo do pompowni skąd ścieki skierowane zostaną do flotatora. Nastąpi tu oddzielenie zawiesin ze ścieków. Sklarowane ścieki zostaną odprowadzone do kanalizacji (rysunek 3).



**Rys. 3.** Schemat układu podczyszczalni ścieków z przemysłu drobiarskiego z wykorzystaniem technologii pogłębionego utleniania

**Fig. 3.** Diagram of wastewater from poultry industry pre-treatment plant with application of advanced oxidation

## 5. Podsumowanie i wnioski

Proponowane rozwiązanie neutralizacji krwi pochodzącej z przemysłu mięsnego jest perspektywiczną, oryginalną i nie opisaną dotychczas metodą opartą na technice pogłębionego utleniania. Badania wstępne oraz dane literaturowe pozwalają przypuszczać, iż stanie się ona alternatywną, ekonomicznie uzasadnioną i skuteczną technologią utylizacji krwi oraz ścieków z domieszką

tego płynu ustrojowego. Efekty degradacji zanieczyszczeń z wykorzystaniem reakcji Fentona zapewniają:

- utlenienie i koagulację zanieczyszczeń organicznych w ściekach o wysokim stężeniu krwi, w tym usunięcie substancji podatnych na zagniwanie,
- usunięcie odorów,
- usunięcie związków biogennych, głównie fosforu,
- eliminacji czerwonej barwy.

Inne potencjalne efekty techniki pogłębionego utleniania mogą dotyczyć:

- poprawy właściwości sanitarnych ścieków z przemysłu mięsnego, przez usunięcie organizmów chorobotwórczych oraz pasożytów,
- wyeliminowanie lub ograniczenie toksyczności.

Dalsze badania potwierdzą i udokumentują bezpośredni wpływ składu oraz właściwości krwi na wydajny przebieg reakcji Fentona. Na ich podstawie będzie można opracować nową pionierską technologię utylizacji tego płynnego odpadu, ale również przyczyni się do wyjaśnienia procesów chemicznych zachodzących w systemach biologicznych. Jest to bardzo istotne zważywszy na fakt, iż wiele mechanizmów komórkowych związanych z wolnymi rodnikami i ich destrukcyjnym wpływem na organelle nie została dostatecznie wyjaśniona.

## Literatura

1. **Aplin R., Feitz A. J., Waite T. D.:** *Effect of Fe (III) – ligand a properties on effectiveness of modified photo – Fenton processes.* Wat. Sci. Tech., 44, 5, 23÷30, 2001.
2. **Chamarro E., Marco A., Esplugas S.:** *Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability.* Wat. Res., 35, 4, 1047÷1057, 2001.
3. **Contreras S., Rodriguez M., Chamarro E., Esplugas S., Casado J.:** *Oxidation of nitrobenzene by O<sub>3</sub>/UV: the influence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe (III). Experiences in a pilot plant.* Wat. Sci. Tech., 44, 5, 39÷46, 2001.
4. **Guard M. D., Lin S. S.:** *Hydrogen peroxide/iron oxide – induced catalytic oxidation of organic compounds.* Wat. Sci. Tech. Water Supply, 1, 4, 131÷138, 2001.
5. **Jajte J., Grzegorzczak J., Zmyslony M., Rajkowska E.:** *Effect of 7 mT static magnetic field and iron ions on rat lymphocytes: apoptosis, necrosis and free radical processes.* Bioelectrochemistry. 57, 107÷111. 2002.
6. **Kubicki M.:** *Ochrona środowiska w przemyśle drobiarskim.* FAPA Warszawa.
7. **Lin S. H., Peng C. F.:** *A continuous Fenton's process for treatment of textile wastewater.* Environ. Technol., 16, 693, 1995.
8. **Murphy A. P., Boegli E. J., Price M. K., Moody C. D.:** *A Fenton-like reaction to neutralize formaldehyde waste solutions.* Environ. Sci. Technol., 23, 166÷169, 1989.
9. **Nerud F., Baldrian P., Gabriel J., Ogbeifun D.:** *Decolorization of synthetic dyes by the Fenton reagent and the Cu/pyridine/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system.* Chemosphere, 44, 5, 957÷961, 2001.

10. **Otsuka S., Maruyama H., Listowsky I.:** *Struktur, assembly, conformation and immunological properties of two subunit classes of ferritin.* Biochemistry, 20, 5226, 1981.
11. **Panizza M., Cerisola G.:** *Removal of organic pollutants from industrial wastewater by electrogenerated Fenton's reagent.* Wat. Res., 35, 16, 3987÷3992, 2001.
12. **Stankiewicz W.:** *Hematologia weterynaryjna.* Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa 1973.

## **Method of Wastewater with Large Blood Concentration Treatment with Application of Fenton Reagent**

### **Abstarct**

The paper presents possibility of Fenton reaction application in degradation processes of wastewater with large concentration of blood. Composition and characteristic make it possible to think that wastewater with large concentration of blood may be effectively treated by advance oxidation process with Fenton reagent. Iron included in blood can be potential source of  $\text{Fe}^{2+}$  or  $\text{Fe}^{3+}$  ions, catalysts of Fenton reaction.

Proposed solution of blood coming from the meat industry neutralization is perspective, genuine and not described yet method based on advanced oxidation technique. Preliminary examinations and literature data let suppose it becomes the alternative, economically justified and effective technology of blood and wastewater with addition of body fluids neutralization. Effects of pollutants degradation with application of Fenton reaction assure: oxidation and coagulation of organic pollutants in wastewater with high concentration of blood, including removal putrescible substances; removal of odors; removal of biogenic compounds, mainly phosphorus; elimination of the red color.

Other potential effects of advanced oxidation technique may concern: improvement in the sanitary properties of wastewater from the meat industry, through removal of pathogenic organisms and parasites; elimination or limiting the toxicity.

Research in laboratory and technical scale showed that Fenton reaction is a effective method of wastewater with blood treatment. Decrease of organic compounds (COD) was about 70% in technical scale installation. There was used only 0.4 g  $\text{Fe}^{2+}/\text{dm}^3$ ; 1.2 g  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$  doses.

Further research will confirm and substantiate the direct influence of blood composition and properties on the efficient course of Fenton reaction. It will be possible on its base to work out new pioneer technologies of utilization recycling of this fluid waste, but will also contribute to explaining chemical processes occurring in biological systems. It is very essential when taking into consideration, that many cellular mechanisms connected with free radicals and with their destructive influence on organelles remains solved insufficiently.

## Analiza metod określania natężenia przepływów maksymalnych w budynkach wielorodzinnych\*

*Piotr Krzysztof Tuz*  
*Politechnika Białostocka*

### 1. Wstęp

W ostatnim okresie nastąpiła zmiana Rozporządzenia Ministra Infrastruktury w sprawie warunków technicznych jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie (Dz.U. z 2004 Nr 109 poz. 1156) [13]. W załączniku do rozporządzenia powołano do stosowania dwie normy mówiące o obliczaniu przepływów charakterystycznych do doboru wodomierzy domowych tj. PN-92/B-01706 z 1992 roku oraz PN-ISO 4064-2. W pierwszej z nich znajdujemy wzory do obliczenia przepływu obliczeniowego do doboru średnicy wodomierza:

$$q_o = 0,682(\Sigma q_n)^{0,45} - 0,14 \quad (1)$$

$$q_o = 1,7(\Sigma q_n)^{0,21} - 0,7 \quad (2)$$

gdzie:

$q_o$  – przepływ obliczeniowy,

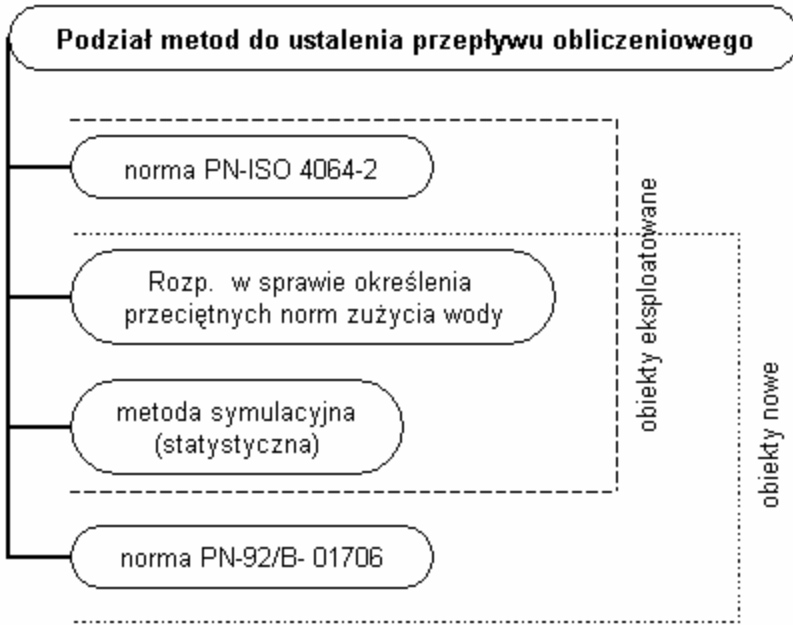
$\Sigma q_n$  – suma przepływów normatywnych z armatury w instalacji wewnętrznej,

Druga zaś nie podając żadnych wzorów obliczeniowych wskazuje na monitoring podłączenia wodociągowego jako główne źródło wiedzy o przepływach charakteryzujących dany budynek lub obiekt przemysłowy. Na podstawie przepływów obliczonych dla różnej wielkości obiektów z normy PN-92/B-01706 oraz odpowiadających tym obiektom maksymalnym przepływom notowanym na podstawie monitoringu podłączeń wodociągowych ustalono zależ-

---

\* Artykuł powstał w ramach realizacji projektu Nr W/IIŚ/21/03.

ność pomiędzy tymi wielkościami oraz wielkością obiektu. Porównano również wyniki jakie otrzymujemy stosując do obliczeń przepływu maksymalnego rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 14 stycznia 2002 r. w sprawie określenia przeciętnych norm zużycia wody [14]. Na rysunku 1 przedstawiono metody określania przepływu maksymalnego, które można stosować w praktyce.



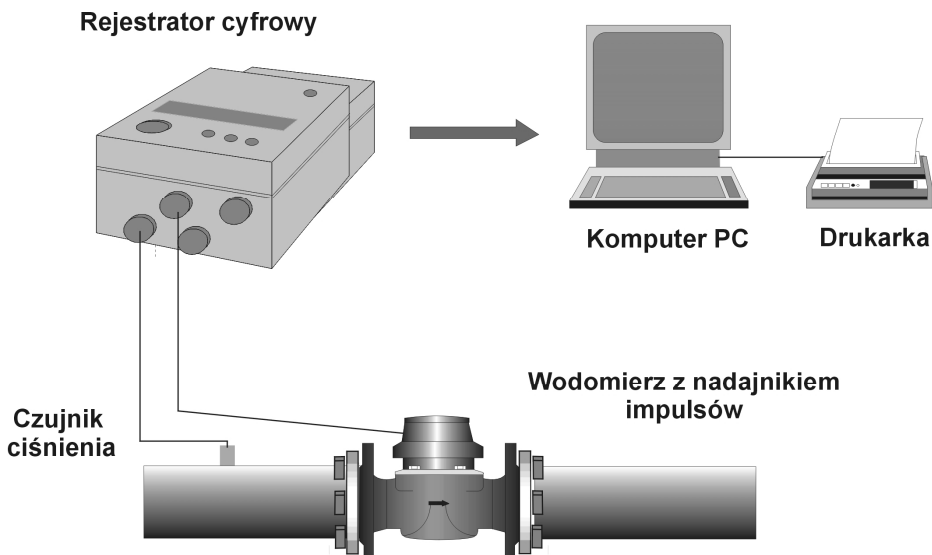
**Rys. 1.** Metody określania przepływu maksymalnego do doboru wodomierzy dla obiektów eksploatowanych i nowo budowanych

**Fig. 1.** The methods of counting a maximum flow for choosing a water meter for inhabited and newly built buildings

## 2. Metodyka badań

Badania przeprowadzono na 120 budynkach wielorodzinnych, znajdujących się w różnych miastach Polski zasilanych bezpośrednio z sieci miejskiej lub też hydroforni (pompy sterowane za pomocą przetwornicy częstotliwości lub falownika). Każde z podłączeń zostało wyposażone w wodomierz o średnicy wstępnie dobranej do przewidywanych przepływów i zużycia wody. Zostały one także fabrycznie dostosowane do nadajników impulsów, by umożliwić podłączenie rejestratora cyfrowego. Wielkość impulsów była różna i została dostosowana do wielkości obiektów (1÷100 litrów). Schemat rejestracji zużycia wody w analizowanych obiektach przedstawiono na rysunku 2.





**Rys. 2.** Schemat połączenia rejestratora cyfrowego do wodomierza i czujnika ciśnienia  
**Fig. 2.** Connection diagram of digital recorder to a water meter, and a pressure sensor

Wyniki badań poddano analizie statystycznej, obliczając zależności pomiędzy następującymi wielkościami: liczba lokali (LL), liczba mieszkańców (LM), minimalny strumień objętości ( $q_{\min}$ ), średni strumień objętości ( $q_{sr}$ ), maksymalny strumień objętości ( $q_{\max}$ ), zużycie dobowe wody ( $ZUZ_d$ ). Wyznaczono proste algorytmy określania natężenia przepływów do doboru wodomierzy. Wyznaczono wskaźniki dostosowania natężenia przepływów obliczonych na podstawie normy PN-92 B-01706 do wielkości uzyskanych w wyniku rejestracji cyfrowej przepływów. Porównano otrzymane wielkości do wyników jakie uzyskujemy stosując przeciętne normy zużycia wody.

### **3. Natężenia przepływów maksymalnych do doboru wodomierzy według normy PN-92-b-01706 i przeprowadzonych badań**

Opierając się na otrzymanych wartościach sporządzono wykres zależności przepływów chwilowych maksymalnych od liczby lokali w budynku (rysunek 3), liczby mieszkańców (rysunek 4) oraz średniego dobowego zużycia wody obliczanego jako zużycie maksymalne w okresie rozliczeniowym w ostatnim roku użytkowania – poprzedzającym wymianę wodomierza w przypadku ponownej legalizacji (rysunek 5).

Podane na wykresach zależności funkcyjne wyznaczone w wyniku monitorowania podłączeń wodociągowych są obecnie jednym z najlepszych przybliżeń do rzeczywistych wielkości przepływów w budynkach wielorodzinnych. Przy doborze wielkości nominalnej wodomierza należy przestrzegać następujących zasad:

1. Budynki wielorodzinne na etapie projektowania:

- wykorzystać należy funkcje przepływu maksymalnego i liczby lokali i liczby mieszkańców – do doboru wybrać większą wyznaczoną wartość,
- wyznaczoną wartość porównać z nominalnym przepływem wodomierza, zachowując przy tym zależność:

$$q_{\max} \leq q_n \quad (3)$$

gdzie:

$q_{\max}$  – przepływ maksymalny symulowany,  
 $q_n$  – przepływ nominalny wodomierza.

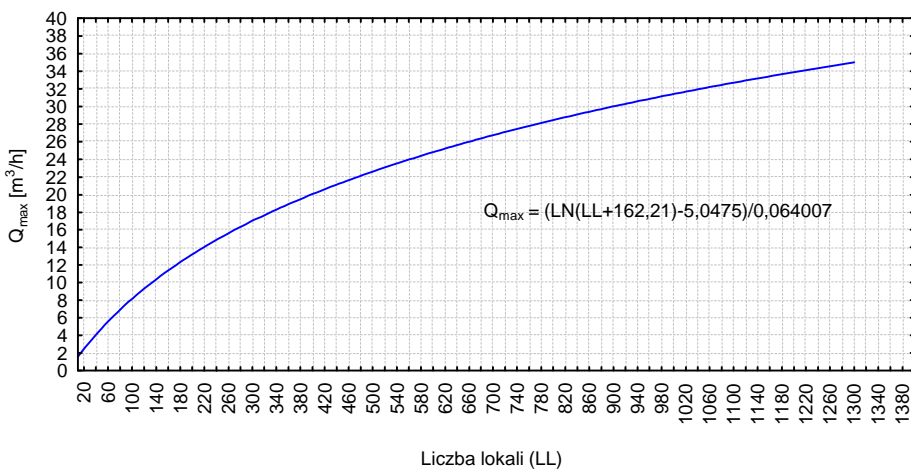
2. Budynki wielorodzinne eksploatowane:

- wykorzystać należy wszystkie zależności ( $q_{\max}=f(LL, LM, q_{d\acute{s}r})$ ) – do doboru wodomierza wybrać największą wyznaczoną wartość,
- wyznaczoną wartość porównać z nominalnym przepływem wodomierza, zgodnie ze wzorem (3).

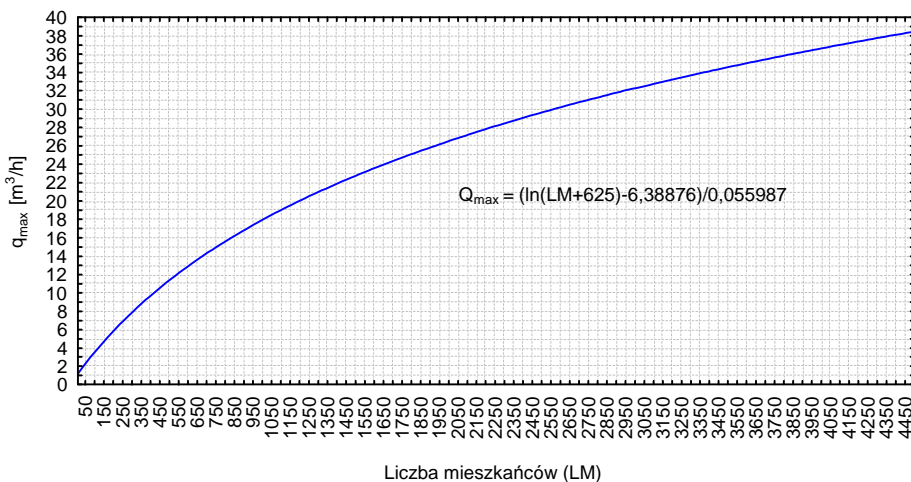
Powyżej zaprezentowane postępowanie zastępuje stosowania współczynnika bezpieczeństwa i pozwala na dobór optymalny wodomierza. Zaletą tej metody jest to, iż pozwala na bardzo szybką weryfikację wielkości wodomierza z danych, które posiadają przedsiębiorstwa wodociągowe. Poza tym należy zauważyć, iż zwiększony pobór wody w okresie rozliczeniowym wpływa na zmniejszenie wielkości błędu pomiaru za pomocą wodomierza dobraneo nieoptymalne dla podłączenia (rysunek 6) [7].

Wartość współczynników korelacji  $r=0,94 \div 0,97$  dla wyznaczonych powyżej funkcji (95% poziomu ufności), mówi iż dopasowana funkcja bardzo dobrze odzwierciedla przepływy maksymalne i może być użyta zarówno do korekty wielkości wodomierza jak również przy projektowaniu nowych obiektów.

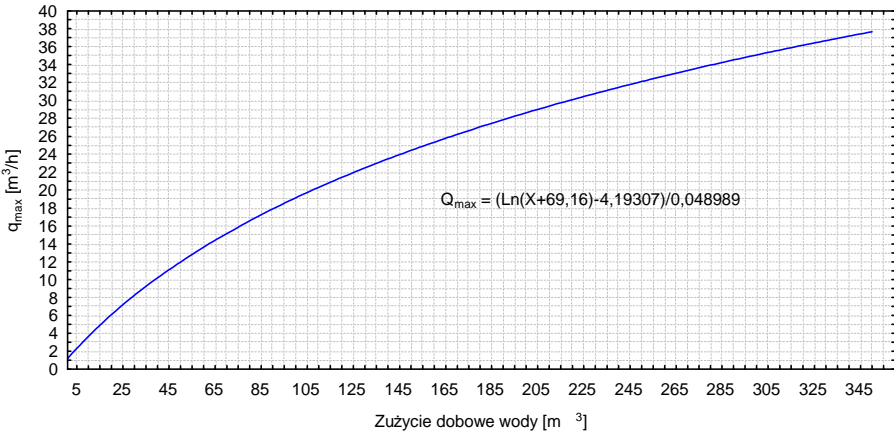
Porównanie wyników symulacji dla wszystkich powyżej opisanych metod oraz wartości rzeczywistych uzyskanych na podstawie monitoringów pokazano na rysunku 6.



**Rys. 3.** Przepływ chwilowy maksymalny ( $q_{\max}$ ) w funkcji liczby lokali w budynku (LL)  
**Fig. 3.** The maximum momentary flow ( $q_{\max}$ ) versus number of dwellings in a building (LL)

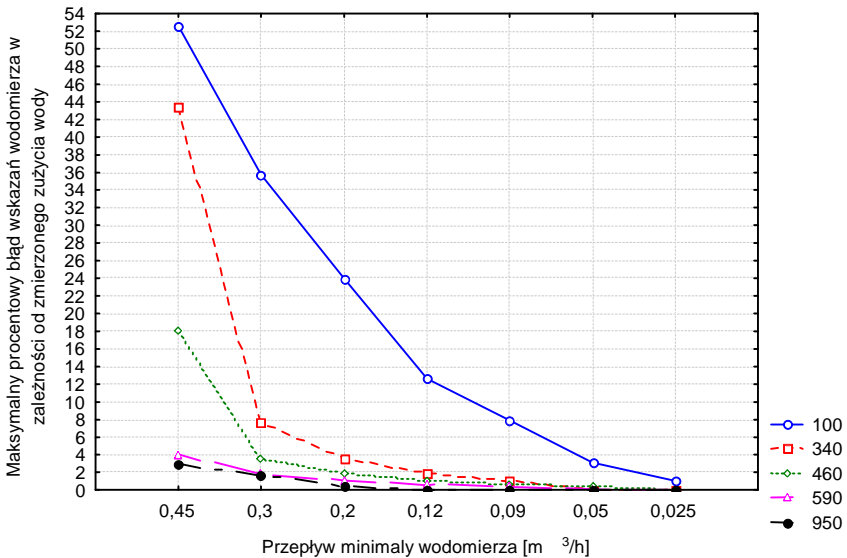


**Rys. 4.** Natężenie przepływu chwilowego maksymalego ( $q_{\max}$ ) w funkcji liczby mieszkańców w budynku (LM)  
**Fig. 4.** The maximum momentary flow ( $q_{\max}$ ) versus number occupants in a building (LM)



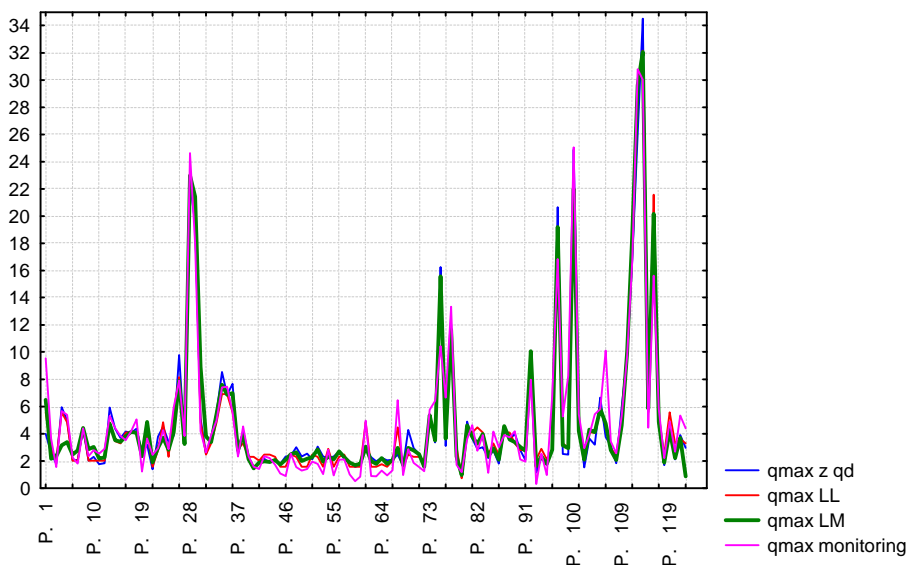
**Rys. 5.** Zależność pomiędzy wielkością natężenia przepływu maksymalnego i zużyciem dziennym wody

**Fig. 5.** The relationship between a maximum flow size and water consumption per day



**Rys. 6.** Błąd % pomiaru objętości wody w zależności od zużycia miesięcznej wody i przepływu minimalnego wodomierza

**Fig. 6.** A measurement error (%) of water volume depending on water consumption per month and a minimum flow of a water meter



**Rys. 7.** Porównanie wielkości uzyskanych na podstawie monitoringu i zaprezentowanej metody symulacyjnej

**Fig. 7.** The comparison of the results received on the basis of monitoring and presented simulation method

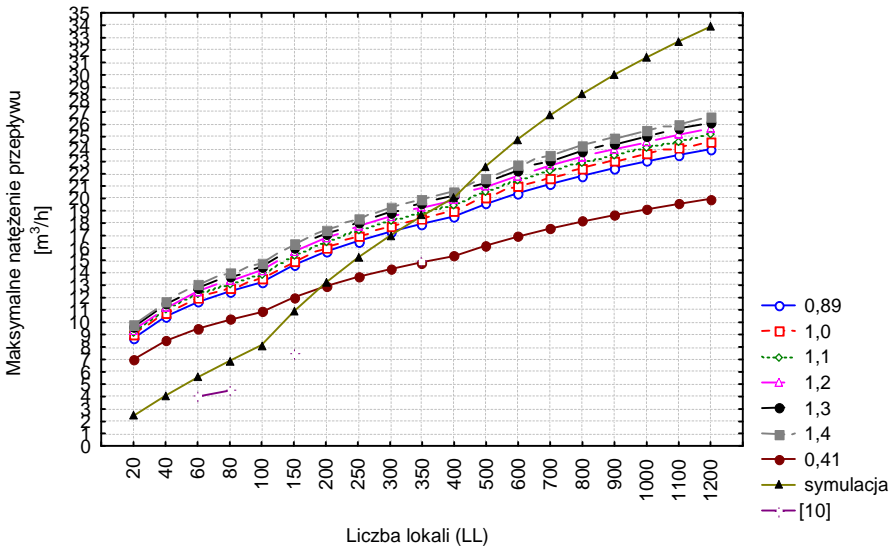
Błąd procentowy wyników otrzymanych na podstawie metody symulacyjnej maleje wraz ze wzrostem wielkości obiektu, ale w żadnym wypadku nie przekracza 50% w stosunku do wyników rzeczywistych, a to oznacza, iż przepływ maksymalny chwilowy trwający często tylko kilkanaście sekund nigdy nie przekroczy wartości przepływu maksymalnego wodomierza i nie będzie powodował jego przeciążenia.

Wyznaczone w trakcie badań maksymalne natężenie przepływu  $q_{max}$  dla obiektów o liczbie lokali w zakresie od 10 do 1200 porównano do wyznaczonych na podstawie sumy normaltywnych wpływów z armatury czerpalnej. Wielkości przyjęte do obliczeń z przyjęto w przedziale  $0,41 \div 1,4$ . Najbardziej typową wartością sumy normaltywnych wpływów dla lokalu przyjmowaną w wielu projektach jest  $0,67 \div 0,89$ .

Wyniki porównania przedstawiono na rysunku 8.

Z powyższego wykresu wynika jasno, iż jeśli przyjmiemy sumę normaltywnych wpływów dla jednego mieszkania na poziomie 0,89 to otrzymane wartości przepływów maksymalnych są wyższe od otrzymanych na podstawie monitoringu do wielkości około 320 lokali. Powyżej 320 lokali otrzymywane wartości przepływów są wyższe niż wskazują na to obliczenia normy. Do tej

pory wszystkie publikacje na ten temat [2, 6, 10] nie wskazywały na taką zależność. Wyznaczone wielkości potwierdzają, iż w przedziale 10÷250 lokali można, a nawet trzeba stosować mniejsze średnice wodomierzy (czasem nawet o 2÷3). W zakresie 250÷400 lokali otrzymujemy podobne wyniki, a powyżej 400 lokali metoda symulacyjna daje zdecydowanie wyższe rezultaty niż norma PN-92/B-01706. Jednocześnie widać także wyraźnie, że jeśli nie będziemy posługiwać się wielkościami wynikającymi z zatwierdzenia typu i normie PN-ISO 4064-2, a oprzemy się na deklarowanych przez producentów parametrach to nawet dla największych obiektów – 1200 lokali – możnaby było dobierać wodomierze DN 50.



**Rys. 8.** Maksymalne natężenie przepływu do doboru wodomierzy wg normy PN-92/B-01706 i metody symulacyjnej (statystycznej)

**Fig. 8.** The maximum flows for water meters selection according to PN-92/B-01706 standard and the simulation (statistical) method

W tym momencie jedynymi ograniczeniami są:

- ciśnienie wymagane – spadek ciśnienia na zestawie wodomierzowym,
- zabezpieczenie przeciwpożarowe obiektu i wynikające z niego zapotrzebowanie na wodę [8, 9].

#### 4. Współczynnik przystosowania ( $W_p$ )

Jeśli przyjmujemy, iż w zakresie 10÷1200 lokali dopasowana funkcja maksymalnego strumienia objętości jest najlepszym przybliżeniem warunków rzeczywistego natężenia przepływu można dokonać obliczenia wielkości wskaźnika dopasowania ( $W_p$ ) do obliczonych według normy PN –92/B01706 (rysunek 8).

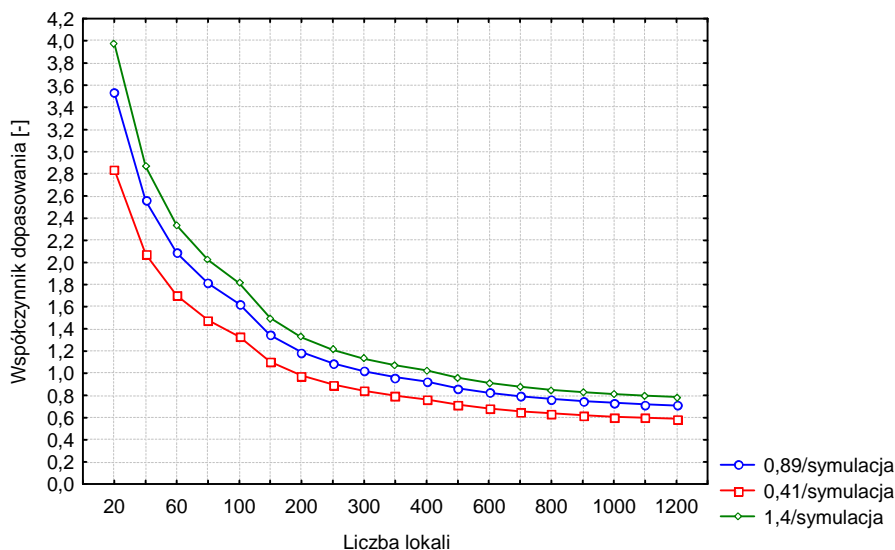
$$W_p = q_o / q_{max} \quad (4)$$

gdzie:

$W_d$  – wskaźnik dopasowania,

$q_o$  – przepływ obliczeniowy na podstawie normy PN –92/B01706,

$q_{max}$  – przepływ maksymalny według metody symulacyjnej (statystycznej).



**Rys. 9.** Współczynniki przystosowania w funkcji liczby lokali i wielkości sumy normatywnych wypływów dla lokalu

**Fig. 9.** A fitting flow coefficient versus number of dwellings and sums of standard outflows for dwelling

W punkcie 2 normy PN ISO 4064-2 „Wodomierze do wody pitnej zimnej” dobór typu, klasy obciążeń i wielkość wodomierzy są określone według warunków pracy instalacji ze szczególnym uwzględnieniem:

- osiągalnego ciśnienia zasilania,
- właściwości fizycznych i chemicznych medium,
- temperatury medium,
- spodziewanych strumieni objętości:  $q_{min}$ ,  $q_p$ ,  $q_s$ ,

które powinny odpowiadać przewidywanym warunkom przepływu.

Powołując się więc na te zapisy należy przyjąć iż metoda symulacyjna oraz określone współczynniki przystosowania są prawnie dozwolone do stosowania. Pozwalają przecież na określenie spodziewanych strumieni objętości.

## **5. Nierównomierność dobową, godzinową i chwilową**

Rozporządzenia z dnia 18 grudnia 1996 roku w sprawie urządzeń zaopatrzenia w wodę i urządzeń kanalizacyjnych oraz zasad ustalania opłat za wodę i wprowadzanie ścieków (Dz. U. Nr 151 poz. 716 z dnia 21 grudnia 1996 roku) z późniejszymi zmianami (Dz. U. Nr 132 poz. 862 z dnia 28 października 1998 roku) oraz ministra infrastruktury z dnia 14 stycznia 2002 roku (Dz. U. Nr 8 poz. 70) w sprawie określenia przeciętnych norm zużycia wody wprowadziły w załączniku do rozporządzenia przeciętne normy zużycia wody dla poszczególnych grup odbiorców. Stanowiąc one miały sposób określania zużycia w przypadku braku wodomierza na podłączeniu u odbiorcy, bądź jego niesprawności. Niektóre przedsiębiorstwa wodociągowe próbują określić średnicę wodomierza stosując wielkości nierównomierności godzinowej oraz przeciętne normy zużycia wody.

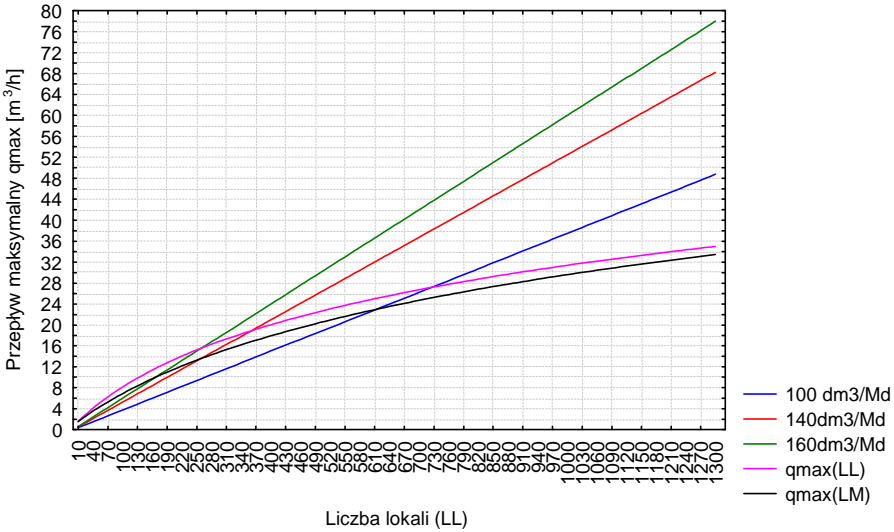
Porównując oba cytowane przepisy widać zasadniczy spadek proponowanych wielkości zużycia wody, a jednocześnie należy zaznaczyć, iż spadek ten jest o wiele mniejszy niż rzeczywisty (szczególnie jeśli chodzi o wyższy standard wyposażenia mieszkań).



**Tabela 1.** Przeciętne normy zużycia wody na jednego mieszkańca w gospodarstwach domowych na podstawie rozporządzeń  
**Table 1.** Average standards of water consumption per one occupant of household on the basis of regulations

Wyposażenie mieszkania w instalacje	Przeciętne normy zużycia wody					
	2002			1996		
	dm <sup>3</sup> /Mk/d	dm <sup>3</sup> /Mk/m-c	dm <sup>3</sup> /Mk/d	dm <sup>3</sup> /Mk/m-c	dm <sup>3</sup> /Mk/d	dm <sup>3</sup> /Mk/m-c
	-		Kanalizacja lokalna		Kanalizacja sieciowa	
Wodociąg bez ubikacji i łazienki (brak kanalizacji), pobór wody ze źródła podwórzowego lub ulicznego	30	0,9	33	1,0	-	-
Wodociąg , bez ubikacji i łazienki	-	-	40	1,2	50	1,5
Wodociąg, ubikacja bez łazienki	50÷60*	1,5÷1,8*	60	1,8	80	2,4
Wodociąg, zlew kuchenny, wc, brak łazienki i ciepłej wody	70÷90*	2,10÷2,70*	-	-	-	-
Wodociąg, ubikacja, łazienka, lokalne źródło ciepłej wody (piecyk węglowy, gazowy – gaz z butli, elektryczny, bojler)	80÷100*	2,4÷3,0*	100	3,0	150	4,5
Wodociąg, ubikacja, łazienka, woda Podgrzewana gazem z sieci zewnętrznej - budownictwo jednorodzinne - budownictwo wielorodzinne	-	-	120 -	3,6 -	166 200	5,0 6,0
Wodociąg, ubikacja, łazienka, dostawa ciepłej wody do mieszkania (z elektrociepłowni, kotłowni osiedlowej lub blokowej)	140÷160*	4,2÷5,4*	200	6,0	233	7,0

Na podstawie wybranego dla standardu 5 i 7 zużycia wody oraz przyjmując wielkość nierównomierności godzinowej  $N_{h_i}=3,0$  obliczono przewidywane maksymalne zapotrzebowanie na wodę dla budynków o różnej liczbie mieszkańców. Otrzymane wielkości porównano z natężeniem przepływu maksymalnego określonego za pomocą metody symulacyjnej (rysunek 9).



**Rys. 10.** Porównanie wyników uzyskanych za pomocą metody symulacyjnej i na podstawie przeciętnych norm zużycia wody

**Fig. 10.** The comparison the results received using simulation method and on the basis of average standards of water consumption

Określono także dla różnych wielkości budynków średnie wskaźniki nierównomierności dobowej, godzinowej i chwilowej.

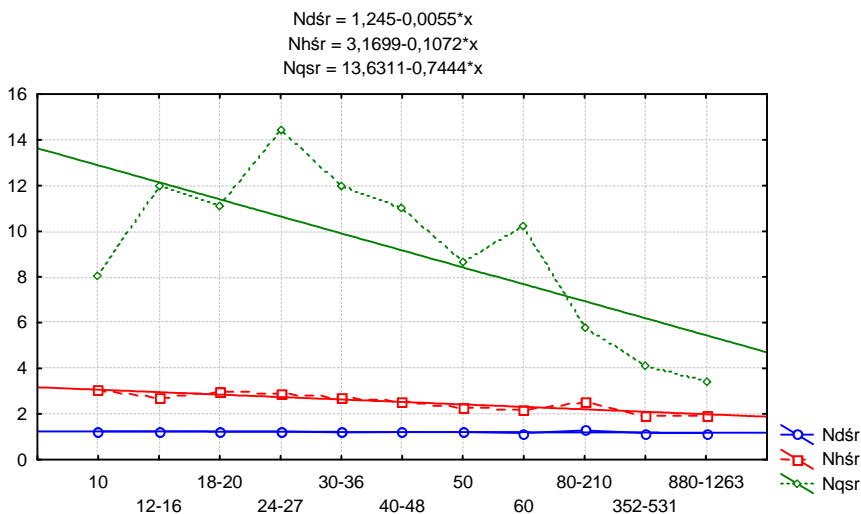
O ile definicje wskaźników nierównomierności dobowej i godzinowej nie wymagają większego komentarza to przez nierównomierność chwilową wg autora należy rozumieć iloraz chwilowego maksymalnego zużycia wody (m³/h), do wielkości średniego godzinowego zapotrzebowania na wodę (m³/h). Wielkość tą można wyliczyć na podstawie zużycia wody za dany okres rozliczeniowy.

$$N_q = Q_{\max} / Q_{\text{hśr}} \quad (5)$$

gdzie:

$Q_{\max}$  – natężenie przepływu maksymalnego chwilowego [m³/h],

$Q_{\text{hśr}}$  – natężenie przepływu średniego godzinowego [m³/h].



**Rys. 11.** Nierównomierności średnie: chwilowa, godzinowa i dobowa w funkcji wielkości obiektu

**Fig. 11.** The average irregularities indexes: momentary, hour, and day compared with a size of buildings

Wskaźnik nierównomierności chwilowej  $N_q$  maleje wraz z wielkością obiektu i stanowi bezpośredni przelicznik z wielkości przepływu średniego godzinowego na przepływ maksymalny chwilowy. Wielkość wskaźnika nierównomierności godzinowej waha się w poszczególnych budynkach w granicach  $2,34 \div 35,88$ . Jeśli jednak podzielimy rozpatrywane budynki na przedziały o tej samej bądź zbliżonej liczbie lokali uzyskane wyniki pokrywają się dla wartości średnich z podanymi w pracach [1, 10].

## 6. Podsumowanie

Symulacyjna metoda doboru wodomierzy realizowana jest w praktyce w kilkunastu przedsiębiorstwach wodociągowych z bardzo dobrym rezultatem. Pozwala ona na zmniejszenie strat pozornych o  $5 \div 10\%$ , choć zdarzają się także dużo wyższe efekty. Celowość takiego postępowania jest widoczna w Przedsiębiorstwach Wodociągowych, ale w wielu miastach napotyka na opór ze strony zarządców nieruchomości, którzy dostrzegają niebezpieczeństwo związane z takim postępowaniem. Przede wszystkim chodzi tu o powiększające się różnice pomiędzy wodomierzami głównymi – wodociągowymi, a sumarycznym zużyciem z wodomierzy mieszkaniowych [2, 4, 6]. Poza tym Zarządcy powołując się na normę z 1992 roku wskazują na „praktyczny” brak innych wiążących

uregulowań prawnych oraz coraz wyraźniej domagają się przy zmianie średnicy wodomierza udokumentowania tego faktu. Wydaje się jednak, że zarówno monitorowanie jak i metoda symulacyjna – pochodna monitorowania wychodzą naprzeciw normie PN-ISO 4064-2 powołanej przeciw do stosowania w rozporządzeniu ministra infrastruktury [13].

## Literatura

1. **Tuz P.K., Królikowski A.:** *Wskaźniki nierównomierności dobowej i godzinowej oraz chwilowych przepływów do doboru wodomierzy domowych w budownictwie wielorodzinnym*. VII Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna pt. „Kompleksowe i szczegółowe problemy Inżynierii Środowiska”; Ustronie Morskie 2005.
2. **Tuz P.K., Królikowski A.:** *Wskazania wodomierzy domowych i mieszkaniowych – przyczyny rozbieżności i metody ich bilansowania*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna Nr 2/2005.
3. **Tuz P., Gwoździej-Mazur J.:** *Wpływ zmniejszającego się zapotrzebowania na wodę, na pracę wodomierzy głównych w budynkach wielorodzinnych*. Zaopatrzenie w wodę i jakość wód : V Międzynarodowa Konferencja i XVII Krajowa Konferencja, Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych. Poznań 2002, s.1055÷1067
4. **Tuz P., Gwoździej-Mazur J.:** *Problemy określania zużycia wody w budynkach wielorodzinnych*. XVI Krajowa Konferencja Naukowo-Techniczna nt. Ekologiczne i energooszczędne budownictwo oraz mieszkalnictwo wojskowe - EKOMILITARIS 2002, Zakopane 2002
5. **Lewandowski P.:** *Analiza rozbieżności między wskazaniem wodomierza domowego, a sumą wskazań wodomierzy mieszkaniowych*. Rynek Instalacyjny Nr 1/1999
6. **Tuz P., Dawidowicz J.:** *Problemy ustalania przepływu obliczeniowego do doboru wodomierzy*. I Konferencja nt. Instalacje wodociągowe i kanalizacyjne – projektowanie, wykonawstwo, eksploatacja. Seidel-Przywecki Warszawa 2004.
7. **Tuz P., Dawidowicz J.:** *Określenie wpływu zakresu pomiarowego wodomierzy na błędy wskazań objętości przepływającej wody*. Instal Nr 5/2005
8. **Tuz P.:** *Jak wybrać wodomierz – prawo a rzeczywistość*. Rynek Instalacyjny 5/2005.
9. **Tuz P.:** *Dobór wodomierzy dla potrzeb p. poż.* Rynek Instalacyjny 5/2005.
10. **Koral W.:** *Statystyczne metody doboru średnicy i oceny poprawności wskazań wodomierzy głównych instalowanych w budynkach wielorodzinnych*. Instal 5/2005.
11. PN-92/B-01706 Instalacje wodociągowe. Wymagania w projektowaniu.
12. Polska Norma PN-ISO 4064-2: Pomiar objętości cieczy w przewodach. Wodomierze do wody pitnej zimnej. Metody badań i wyposażenie. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa, luty 1997.
13. Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 7 kwietnia 2004 w sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie- ze zmianami (Dz.U. Nr 75 poz. 690, Dz.U. Nr.109.1156 z 2004 roku).
14. Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 14 stycznia 2002 r. w sprawie określenia przeciętnych norm zużycia wody (Dz.U. Nr 8 poz. 70)
15. **Sosnowski S., Tabernacki J., Chudzicki J.:** *Wodociągi i Kanalizacja*. Instalator Polski, Warszawa 2002.

## **The Size of a Maximum Flow for Multi-occupied Buildings – the Analysis of Applied Methods**

### **Abstract**

The water works authorities and designers claim that applying standards of PN-92/B-01706 from the year 1992 and PN-ISO 4064-2 causes difficulties in choosing a size of water meter for a residential building. They accuse the standard from the year 1992 of overdimensioning a size of water meters and they accuse PN-ISO 4064-2 that apart from general records there are not any computational formulas that make us closer to calculate the real characteristic flows.

Research of flows sizes in buildings within the years 2002÷2005 were carried out in 120 multi-occupied buildings, located in different towns in Poland supplied directly from the municipal water works or hydrophores (pumps controlled using frequency converter or inverter). Each connection with network was equipped with the water meter about the diameter selected tentatively to expected flows and water consumption. They were also adapted by the producer for transmitters of impulses in order to enable connection of the digital recorder. The size of impulses was different and it was adapted for the size of buildings (1÷100 of litres).

On the basis of obtained results statistical method to calculate a quantity of flow in a function of parameters that are characteristic of multi-room buildings i.e.: a number of rooms LL, a number of occupants LM., water consumption (per month and per day) was worked out. Results of statistical method were compared with the results received on the basis of standards and law regulations in force.

The simulation method of water meters selection is being realized in practice in a dozen or so waterworks companies with very good results. It lets to make apparent losses smaller about 5÷10% although there are also much higher effects. The appropriateness of such conduct is evident in waterworks companies but in many cities administrators of buildings resist this conduct, seeing the danger connected with it. Above all it concerns expanding differences between main water meters – waterworks, and total consumption from household water meters. Apart from that administrators say that according to standard from 1992 there are practically no other legal regulation in force as well as they demand more clearly documentary evidence of the fact of water meter diameter change. However it seems, that both monitoring as well as the simulation method – derivative of monitoring approaching the standard PN-ISO 4064-2 appointed after for use in the directive of the minister of infrastructure.

The paper was written within the confines of the project No. W/IIŚ/21/03.

## 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 (94) 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. Raławicka 15-17, 75-620 Koszalin, tel. służbowy (94) 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 (94) 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 (94) 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* – Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Śląskiej, ul. M. Strzody 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 (94) 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) 3202055  
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](mailto: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*, Division of Chemical and Process Engineering, Silesian University of Technology, M. Strzody 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 and River Chemistry and Biochemistry
10. *Professor 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 3202055  
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](mailto: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  
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. Kaszubska 23.

Biblioteka Politechniki Śląskiej  
40-019 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  
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, Raclawicka 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, Kaszubska 23.

Biblioteka Politechniki Śląskiej  
40-019 Katowice, Krasińskiego 8b.

Biblioteka Politechniki Warszawskiej  
00-661 Warszawa, pl. Politechniki 1.

Biblioteka Politechniki Wrocławskiej  
50-370 Wrocław, Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27.