ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE
OCHRONY ŚRODOWISKA

Rocznik
Ochrona Środowiska
Tom 11. Rok 2009

Część 1

Koszalin 2009

ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE
OCHRONY ŚRODOWISKA

Rocznik
Ochrona Środowiska
Tom 11. Rok 2009

Koszalin 2009

ISSN 1506-218X

Komitet Naukowy – Wydawniczy – Rada Programowa

Waldemar Borjaniec
(Sekretarz Naukowy),
Włodzimierz Deluga,
Józef Domagała,
Zdzisław Harabin,
Tadeusz Hryniewicz,
Seweryn Jurgielaniec,
Karl E. Lorber (Austria),
Lesław Macieik
(z-ca Sekretarza),
Józef Malej,
Andrzej Mianowski,
Hanna Obarska-Pempkowiak,
Michał Palica,
Tadeusz Pałosz,
Janusz Pempkowiak,
Tadeusz Piecuch
(Przewodniczący),
Jacek Piekarski
(z-ca Sekretarza),
Wojciech Piotrowski
(z-ca Przewodniczącego),
Czesława Rosik-Dulewska,
Aleksander Szkarowski (Rosja)
(z-ca Przewodniczącego),
Mirosław Szklarczyk.

Redaktor Naukowy
Tadeusz Piecuch

Redaktor Techniczny
Tomasz Dąbrowski, Janusz Dąbrowski

Tłumaczenia
Tomasz Dąbrowski

Dofinansowano ze środków:
Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego

Wojewódzkiego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej
województwa zachodniopomorskiego

Wydawnictwo Środkowo-Pomorskiego Towarzystwa
Naukowego Ochrony Środowiska
Koszalin tel. +48 94 3478524, 3478526 lub tel. kom. 609800439

Nakład 510 egzemplarzy, ark. wyd. 65, format B-5
Druk: INTRO-DRUK, Koszalin

Recenzenci

Bronisław Bartkiewicz *Politechnika Warszawska,*
Elżbieta Bezak-Mazur *Politechnika Świętokrzyska, Kielce,*
Stanisław Biedugnis *Politechnika Warszawska,*
January Bień *Politechnika Częstochowska,*
Wiesław Blaschke *Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków,*
Michał Bodzek *Politechnika Śląska, Gliwice,*
Tadeusz Bohdal *Politechnika Koszalińska,*
Michał Bołtryk *Politechnika Białostocka,*
Maria H. Borawska *Uniwersytet Medyczny, Białystok,*
Przemysław Borkowski *Politechnika Koszalińska,*
Magdalena Borys *Instytut Melioracji i Użytków Zielonych, Raszyn,*
Ryszard Brus *Śląski Uniwersytet Medyczny, Katowice,*
Katarzyna Chojnacka *Politechnika Wrocławska,*
Andrzej Czerniak *Uniwersytet Przyrodniczy, Poznań,*
Henryk Czyż *Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin,*
Włodzimierz Deluga *Politechnika Koszalińska,*
Sławczo Denczew *Politechnika Białostocka,*
Józef Domagała *Uniwersytet Szczeciński,*
Marzenna R. Dudzińska *Politechnika Lubelska,*
Lech Dzienis *Politechnika Białostocka,*
Władysław Gajewski *Politechnika Częstochowska,*
Wiesława Głodkowska *Politechnika Koszalińska,*
Zbigniew Gorzka *Politechnika Łódzka,*
Anna Grabińska-Łoniewska *Politechnika Warszawska,*
Zdzisław Harabin *Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze,*
Marian Harasimiuk *Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin,*
Tomasz Heese *Politechnika Koszalińska,*
Jan Hehlmann *Politechnika Śląska, Gliwice,*
Zbigniew Heidrich *Politechnika Warszawska,*
Andrzej Heim *Politechnika Łódzka,*
Wojciech Janczukowicz *Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn,*
Józef Jasiczak *Politechnika Poznańska,*
Janusz Jeżowiecki *Politechnika Wrocławska,*
Katarzyna Juda-Rezler *Politechnika Warszawska,*
Małgorzata Kabsch-Korbutowicz *Politechnika Wrocławska,*
Ewa Karwowska *Politechnika Warszawska,*
Jolanta Komisarek *Uniwersytet Przyrodniczy, Poznań,*
Janusz Konecki *Śląski Uniwersytet Medyczny, Katowice,*
Alicja Kosakowska *Instytut Oceanologii PAN, Sopot,*
Andrzej Królikowski *Politechnika Krakowska,*
Mirosław Krzemieniewski *Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn,*
Andrzej Kuliczkowski *Politechnika Świętokrzyska, Kielce,*
Joanna Kyzioł-Komosińska *Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze,*
Elżbieta Lonc *Uniwersytet Wrocławski,*
Maria Łebkowska *Politechnika Warszawska,*
Józef Malej *Politechnika Koszalińska,*
Teofil Mazur *Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn,*
Andrzej Mianowski *Politechnika Śląska, Gliwice,*
Jarosław Mikielewicz *Instytut Maszyn Przepływowych PAN, Gdańsk,*
Antoni T. Miler *Uniwersytet Przyrodniczy, Poznań,*

Recenzenci

Rafał Miłaszewski *Politechnika Białostocka,*
Eugeniusz Mokrzycki *Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków,*
Sadżide Murat-Błażejewska *Uniwersytet Przyrodniczy, Poznań,*
Andrzej Myczko *Instytut Budownictwa, Mechanizacji i Elektryfikacji Rolnictwa, Warszawa,*
Jeremi Naumczyk *Politechnika Warszawska,*
Wojciech Nowak *Politechnika Częstochowska,*
Hanna Obarska-Pempkowiak *Politechnika Gdańska,*
Jerzy Orłowski *Uniwersytet Medyczny im. K. Marcinkowskiego, Poznań,*
Andrzej Osiadacz *Politechnika Warszawska,*
Michał Palica *Politechnika Śląska, Gliwice,*
Tadeusz Pałosz *Politechnika Koszalińska,*
Tadeusz Paryjczak *Politechnika Łódzka,*
Lucjan Pawłowski *Politechnika Lubelska,*
Janusz Pempkowiak *Instytut Oceanologii PAN, Sopot,*
Tadeusz Piecuch *Politechnika Koszalińska,*
Franciszek Piontek *Akademia Techniczno-Humanistyczna, Bielsko-Biała,*
Wojciech Piotrowski *Politechnika Koszalińska,*
Jolanta Podedworna *Politechnika Warszawska,*
Grzegorz Prokopski *Politechnika Rzeszowska,*
Mikołaj Protasowicki *Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin,*
Bernard Quant *Politechnika Gdańska,*
Janusz Rak *Politechnika Rzeszowska,*
Edward Ratuszniak *Akademia Pomorska, Słupsk,*
Czesława Rosik-Dulewska *Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze,*
Marian Rosiński *Politechnika Warszawska,*
Paweł M. Rowiński *Instytut Geofizyki PAN, Warszawa,*
Zofia Sadecka *Uniwersytet Zielonogórski,*
Zygmunt Sadowski *Politechnika Wrocławska,*
Robert Sidełko *Politechnika Koszalińska,*
Jerzy Siepak *Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań,*
Andrzej Służalec *Politechnika Częstochowska,*
Leszek Styszko *Politechnika Koszalińska,*
Tomasz Suchecki *Politechnika Wrocławska,*
Ziemowit Suligowski *Politechnika Gdańska,*
Czesław Szafrański *Uniwersytet Przyrodniczy, Poznań,*
Aleksander Szkarowski *Politechnika Koszalińska,*
Mirosław Szklarczyk *Politechnika Wrocławska,*
Kazimierz Szymański *Politechnika Koszalińska,*
Adam Traczykowski *Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz,*
Leon Troniewski *Politechnika Opolska,*
Tadeusz Tumidajski *Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków,*
Alojzy Wasilewski *Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn,*
Józefa Wiater *Politechnika Białostocka,*
Krystian Wilk *Politechnika Śląska, Katowice,*
Jacek A. Wiśniewski *Politechnika Wrocławska,*
Maria Włodarczyk-Makuła *Politechnika Częstochowska,*
Lidia Wolny *Politechnika Częstochowska,*
Wanda Woronowicz *Akademia Pomorska, Słupsk,*
Paweł Zarzycki *Politechnika Koszalińska,*
Jerzy Zwoździak *Politechnika Wrocławska,*
Waldemar Żuchowicki *Politechnika Koszalińska.*

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY
OF THE ENVIRONMENT PROTECTION

Annual Set
The Environment Protection
Volume 11. Year 2009

Koszalin 2009

ISSN 1506-218X

Scientific Committee – Editorial – Programming Board

Waldemar Borjaniec
(Scientific Secretary*),*
Włodzimierz Deluga,
Józef Domagała,
Zdzisław Harabin,
Tadeusz Hryniewicz,
Seweryn Jurgielaniec,
Karl E. Lorber (Austria)
Lesław Macieik
(vice Secretary),
Józef Malej,
Andrzej Mianowski,
Hanna Obarska-Pempkowiak,
Michał Palica,
Tadeusz Pałosz,
Janusz Pempkowiak,
Tadeusz Piecuch
(Chairman),
Jacek Piekarski
(vice Secretary),
Wojciech Piotrowski
(vice Chairman),
Czesława Rosik-Dulewska,
*Aleksander Szkarowski (*Russia)
(vice Chairman),
Mirosław Szklarczyk.

Editor
Tadeusz Piecuch

Technical Editor
Tomasz Dąbrowski, Janusz Dąbrowski

Translations
Tomasz Dąbrowski

Partially funded by:
Polish Ministry of Science and Higher Education

Province Fund for Environmental Protection and Water Management
of zachodniopomorskie province

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

Edition 510 copies, 65 publishing sheets, format B-5
Printed by: INTRO-DRUK, Koszalin

Reviewers

Bronisław Bartkiewicz *Warsaw University of Technology,*
Elżbieta Bezak-Mazur *Kielce University of Technology,*
Stanisław Biedugnis *Warsaw University of Technology,*
January Bień *Częstochowa University of Technology*,
Wiesław Blaschke *Mineral and Energy Economy Research Institute PAS, Kraków,*
Michał Bodzek *Silesian University of Technology, Gliwice,*
Tadeusz Bohdal *Koszalin University of Technology*,
Michał Bołtryk *Białystok University of Technology*,
Maria H. Borawska *Medical University, Białymstok,*
Przemysław Borkowski *Koszalin University of Technology*,
Magdalena Borys *Institute for Land Reclamation and Grassland Farming, Raszyn,*
Ryszard Brus *Medical University of Silesia, Katowice,*
Katarzyna Chojnacka *Wrocław University of Technology*,
Andrzej Czerniak *Poznań University of Life Sciences,*
Henryk Czyż *Westpomeranian University of Technology, Szczecin,*
Włodzimierz Deluga *Koszalin University of Technology*,
Sławczo Denczew *Białystok University of Technology*,
Józef Domagała *University of Szczecin*,
Marzenna R. Dudzińska *Lublin University of Technology*,
Lech Dzienis *Białystok University of Technology*,
Władysław Gajewski *Częstochowa University of Technology*,
Wiesława Głodkowska *Koszalin University of Technology*,
Zbigniew Gorzka *Technical University of Łódź,*
Anna Grabińska-Łoniewska *Warsaw University of Technology,*
Zdzisław Harabin *Institute of Environmental Engineering PAS, Zabrze*,
Marian Harasimiuk *Maria Curie-Skłodowska University, Lublin,*
Tomasz Heese *Koszalin University of Technology*,
Jan Hehlmann *Silesian University of Technology, Gliwice,*
Zbigniew Heidrich *Warsaw University of Technology,*
Andrzej Heim *Technical University of Łódź,*
Wojciech Janczukowicz *University of Warmia and Mazury, Olsztyn,*
Józef Jasiczak *Poznań University of Technology,*
Janusz Jeżowiecki *Wrocław University of Technology*,
Katarzyna Juda-Rezler *Warsaw University of Technology,*
Małgorzata Kabsch-Korbutowicz *Wrocław University of Technology*,
Ewa Karwowska *Warsaw University of Technology,*
Jolanta Komisarek *Poznań University of Life Sciences,*
Janusz Konecki *Medical University of Silesia, Katowice,*
Alicja Kosakowska *Institute of Oceanology PAS, Sopot*,
Andrzej Królikowski *Kraków University of Technology,*
Mirosław Krzemieniewski *University of Warmia and Mazury, Olsztyn,*
Andrzej Kuliczkowski *Kielce University of Technology,*
Joanna Kyzioł-Komosińska *Institute of Environmental Engineering PAS, Zabrze*,
Elżbieta Lonc *Wrocław University,*
Maria Łebkowska *Warsaw University of Technology,*
Józef Malej *Koszalin University of Technology*,
Teofil Mazur *University of Warmia and Mazury, Olsztyn,*
Andrzej Mianowski *Silesian University of Technology, Gliwice,*
Jarosław Mikielewicz *Institute of Fluid-Flow Machinery PAS, Gdańsk,*
Antoni T. Miler *Poznań University of Life Sciences,*
Rafał Miłaszewski *Białystok University of Technology*,

Reviewers

Eugeniusz Mokrzycki *Mineral and Energy Economy Research Institute PAS, Kraków,*
Sadżide Murat-Błażejewska *Poznań University of Life Sciences,*
Andrzej Myczko *Institute of Agriculture Building, Mechanisation and Electrification, Warszawa,*
Jeremi Naumczyk *Warsaw University of Technology,*
Wojciech Nowak *Częstochowa University of Technology*,
Hanna Obarska-Pempkowiak *Gdańsk University of Technology*,
Jerzy Orłowski *Poznań University of Medical Sciences,*
Andrzej Osiadacz *Warsaw University of Technology,*
Michał Palica *Silesian University of Technology, Gliwice,*
Tadeusz Pałosz *Koszalin University of Technology*,
Tadeusz Paryjczak *Technical University of Łódź,*
Lucjan Pawłowski *Lublin University of Technology*,
Janusz Pempkowiak *Institute of Oceanology PAS, Sopot*,
Tadeusz Piecuch *Koszalin University of Technology*,
Franciszek Piontek *University of Bielsko-Biała,*
Wojciech Piotrowski *Koszalin University of Technology*,
Jolanta Podedworna *Warsaw University of Technology,*
Grzegorz Prokopski *Rzeszów University of Technology,*
Mikołaj Protasowicki *Westpomeranian University of Technology, Szczecin,*
Bernard Quant *Gdańsk University of Technology*,
Janusz Rak *Rzeszów University of Technology,*
Edward Ratuszniak *Pomeranian University, Słupsk,*
Czesława Rosik-Dulewska *Institute of Environmental Engineering PAS, Zabrze*,
Marian Rosiński *Warsaw University of Technology,*
Paweł M. Rowiński *Institute of Geophysics PAS, Warszawa,*
Zofia Sadecka *University of Zielona Góra*,
Zygmunt Sadowski *Wrocław University of Technology*,
Robert Sidełko *Koszalin University of Technology*,
Jerzy Siepak *Adam Mickiewicz University, Poznań*,
Andrzej Służalec *Częstochowa University of Technology*,
Leszek Styszko *Koszalin University of Technology*,
Tomasz Suchecki *Wrocław University of Technology*,
Ziemowit Suligowski *Gdańsk University of Technology*,
Czesław Szafrański *Poznań University of Life Sciences,*
Aleksander Szkarowski *Koszalin University of Technology*,
Mirosław Szklarczyk *Wrocław University of Technology*,
Kazimierz Szymański *Koszalin University of Technology*,
Adam Traczykowski *University of Technology and Life Sciences, Bydgoszcz,*
Leon Troniewski *Opole University of Technology*,
Tadeusz Tumidajski *AGH University of Science and Technology, Kraków,*
Alojzy Wasilewski *University of Warmia and Mazury, Olsztyn,*
Józefa Wiater *Białystok University of Technology*,
Krystian Wilk *Silesian University of Technology, Katowice,*
Jacek A. Wiśniewski *Wrocław University of Technology*,
Maria Włodarczyk-Makuła *Częstochowa University of Technology*,
Lidia Wolny *Częstochowa University of Technology*,
Wanda Woronowicz *Pomeranian University, Słupsk,*
Paweł Zarzycki *Koszalin University of Technology*,
Jerzy Zwoździak *Wrocław University of Technology*,
Waldemar Żuchowicki *Koszalin University of Technology.*

Spis treści

1. **Jarosław Mikielewicz** *Domowe mikrosiłownie kogeneracyjne* 25
2. **Przemysław Borkowski** *Zastosowanie wysokociśnieniowej strugi wody do czyszczenia studni głębinowych* 39
3. **Alicja Kosakowska** *Syntetyczne związki kompleksujące w środowisku wodnym: wpływ na organizmy fitoplanktonowe* 49
4. **Magdalena Lampart-Kałużniacka, Paweł Zdoliński, Krzysztof Chrzanowski, Anna Górajek, Piotr Masian** *Ocena stanu jakości różnych typów wód na podstawie makrobentosowych wskaźników biotycznych* 63
5. **Aleksandra Szczepańska, Agata Zaborska, Janusz Pempkowiak** *Szybkość sedymentacji powierzchniowych osadów bałtyckich zmierzona przy użyciu ^{210}Pb i ^{137}Cs* 77
6. **Tadeusz Piecuch, Janusz Dąbrowski, Tomasz Dąbrowski** *Badania laboratoryjne nad możliwością termicznej utylizacji poprodukcyjnych odpadów poliestrowych* 87
7. **Eugeniusz Mokrzycki, Alicja Uliasz-Bocheńczyk** *Gospodarka pierwotnymi nośnikami energii w Polsce a ochrona środowiska przyrodniczego* 103
8. **Czesława Rosik-Dulewska, Tomasz Ciesielczuk, Urszula Karwaczyńska** *Rozkład wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w procesie dojrzewania kompostu* 133
9. **Tadeusz Bohdal, Henryk Charun, Waldemar Kuczyński** *Ekologiczno-energetyczne aspekty badań eksperymentalnych procesu skraplania czynników chłodniczych w minikanałach rurowych* 143
10. **Andrzej Królikowski, Jadwiga Królikowska** *Ocena wpływu współczynników spływu i opóźnienia na przepływy obliczeniowe w sieci kanalizacji deszczowej* 163
11. **Kazimierz Szymański** *Związki ołowiu i chromu w środowisku naturalnym i odpadach* 173
12. **Józefa Wiater** *Wpływ odpadów organicznych i organiczno-mineralnych na mobilność metali ciężkich w glebie* 183
13. **Wiesława Głodkowska, Janusz Kobaka** *Zastosowanie piasków odpadowych do wykonywania posadzek przemysłowych* 193
14. **Andrzej Heim, Jacek Stelmach** *Porównanie efektywności wnikania masy dla mieszadeł z napowietrzaniem bełkotkowym* 207

15. **Leszek Styszko, Diana Fijałkowska, Monika Sztyma** *Wpływ nawożenia na przyrosty pędów klonów wierzby krzewiastej w 2008 roku w okolicach Koszalina* 221
16. **Czesław Przybyła, Jerzy Bykowski, Janusz Filipiak** *Efektywność funkcjonowania gminnych oczyszczalni ścieków* 231
17. **Aleksander Szkarowski, Sylwia Janta-Lipińska** *Automatyczne sterowanie jakością spalania paliwa stałego w kotłach przemysłowo-grzewczych* 241
18. **Czesław Szafrański, Piotr Stachowski, Paweł Kozaczyk** *Wpływ wysokości i rozkładu opadów atmosferycznych na uwilgotnienie gleb wytworzonych z gruntów pogórniczych* 257
19. **Antoni Waldemar Żuchowicki, Jakub Żuchowicki** *Wybrane problemy zaopatrzenia w gaz jednostek osadniczych w Polsce* 267
20. **Jan Hehlmann, Ewa Pietrasik, Edyta Kujawska, Dominik Bania** *Aparat hybrydowy ze złożem ziarnistym w instalacji spalania odpadów* 281
21. **Tadeusz Piecuch** *Równanie Darcy jako podstawa analizy teoretycznej szczególnych przypadków procesu filtracji* 299
22. **Stanisław Biedugnis, Mariusz Smolarkiewicz, Paweł Podwójci, Andrzej Czapczuk** *Ciągłość działania rozległych układów technicznych* 321
23. **Tadeusz Pałosz** *Rolnicze i środowiskowe znaczenie próchnicy glebowej i metodyka jej bilansu* 329
24. **Rafał Miłaszewski** *Metody określania kosztów środowiskowych i zasobowych spowodowanych użytkowaniem wód* 339
25. **Józef Malej** *Sorbenty organiczne i mineralne w procesie oczyszczania ścieków* 355
26. **Elżbieta Bezak-Mazur, Agnieszka Mazur** *Wpływ czynników fizyko-chemicznych na specjację fosforu w osadach ściekowych powstających w technologii EvU-Perl* 381
27. **Robert Sidełko** *Wpływ czasu przetrzymania wsadu w bioreaktorze na stabilizację kompostu* 393
28. **Ewa Leśniewska, Małgorzata Iwona Szynkowska, Tadeusz Paryjczak** *Główne źródła rtęci w organizmach ludzi nie narażonych zawodowo* 403
29. **Jacek Piekarski** *Analiza wybranych parametrów kolmatacji w procesie filtracji grawitacyjnej* 421
30. **Zbigniew Gorzka, Andrzej Żarczyński, Tadeusz Paryjczak, Marek Kaźmierczak, Marcin Zaborowski** *Całkowite utlenianie katalityczne lotnych chloropochodnych występujących w ciekłych odpadach przemysłowych z syntezy organicznej* 439
31. **Ewa Czerwińska, Wojciech Piotrowski** *Technologiczne aspekty wypieku pieczywa z określeniem punktów krytycznych zanieczyszczeń mikrobiologicznych (surowiec, urządzenia, produkt)* 449
32. **Teodor Kitczak, Henryk Czyż** *Przydatność osadów komunalnych i mieszanek trawnikowych do zadarniania gruntów bezglebowych* 465

33. **Izabela Siebielska** *Kinetyka przemian polichlorowanych bifenyli w czasie kompostowania* 473
34. **Piotr Wodziński** *Wykorzystanie odpadów mineralnych w budowie składowisk odpadów komunalnych* 485
35. **Mariusz Januszewski** *Zaprawy odporne na środowiska agresywne* 497
36. **Adam Traczykowski, Krzysztof Berleć, Barbara Rzepczyk** *Jakość wód powierzchniowych po rekultywacji na przykładzie Jeziora Głęboczek* 507
37. **Justyna Kutryn, Tadeusz Piecuch** *Odwadnianie komunalnych osadów ściekowych na laboratoryjnej wirówce sedymentacyjnej typu MPW-350 oraz na przemysłowej wirówce typu Noxon DC20 – problem przeniesienia skali* 517
38. **Tadeusz Tumidajski, Dariusz Foszcz, Tomasz Niedoba, Jarosław Siewior** *Modele stochastyczne zanieczyszczeń powietrza w aglomeracjach przemysłowych* 543
39. **Leopold Naskręt, Aleksander Szkarowski** *Udoskonalone sposoby akumulacji i rozdziału ciepła w instalacjach grzewczych* 555
40. **Barbara Tora, Marian Kurzac, Zbigniew Tajchman** *Badanie możliwości uzyskania pigmentów żelazowych z odpadów metalurgicznych* 571
41. **Maja Dyczkowska, Aleksander Szkarowski** *Metoda energooszczędnego sterowania pracą instalacji grzewczych w budynkach o podwyższonej izolacyjności cieplnej – porównanie modelu matematycznego z wynikami badań* 583
42. **Małgorzata Kabsch-Korbutowicz, Agnieszka Urbanowska** *Proces MIEX®DOC jako metoda przydatna do wstępnego oczyszczania wody przed procesem filtracji na membranach ceramicznych* 595
43. **Tadeusz Piecuch, Bohdan Andriyevski, Ludmiła Andriyevska, Barbara Juraszka, Anna Kowalczyk** *Produkcja i rozpylanie roztworów neutralizujących przykre zapachy powstałych na osnowie ekstraktów z geranium, kminku zwyczajnego, anyżu, jałowca pospolitego oraz czarnuszki* 607
44. **Dariusz Boroń, Janusz Konecki** *Wpływ preekspozycji cynkiem na toksyczne efekty działania kadmu u szczurów* 631
45. **Antoni Waldemar Żuchowicki, Renata Majczyna** *Analiza zużycia wody w budynkach wielorodzinnych zlokalizowanych na terenie Koszalińskiej Spółdzielni Mieszkaniowej „Nasz Dom”* 663
46. **Józef Domagała, Robert Czerniawski, Małgorzata Pilecka-Rapacz** *Charakterystyka chemiczna i fizyczna wód środkowej i dolnej Drawy w cyklu rocznym 2007/2008* 675
47. **Józef Domagała, Robert Czerniawski, Małgorzata Pilecka-Rapacz** *Rezultaty badań fizycznych i chemicznych wód dopływów środkowej Drawy w roku 2007/2008* 687
48. **Józef Domagała, Robert Czerniawski, Małgorzata Pilecka-Rapacz** *Parametry fizyczne i chemiczne wód dopływów dolnej Drawy w roku 2007/2008* 703

49. **Czesław Suchocki** *Zastosowanie skanera naziemnego w monitorowaniu brzegów klifowych* 715
50. **Mariusz Sojka, Sadżide Murat Błażejewska** *Stan fizykochemiczny i hydromorfologiczny małej rzeki nizinnej* 727
51. **Urszula Miller** *Praktyczne aspekty spalania biomasy w kotłach rusztowych. Doświadczenia eksploatacyjne na przykładzie współspalania biomasy w kotle WR-10 w Ciepłowni DPM w Koszalinie* 739
52. **Edyta Dudkiewicz, Janusz Jeżowiecki** *Dyskomfort lokalny na stanowisku pracy* 751
53. **Mariusz Kozak** *Zastosowanie płuczki piasku typu AGW-12 na części mechanicznej Oczyszczalni Ścieków JAMNO* 761
54. **Jerzy Bykowski, Leszek Czapiewski, Rafał Stasik, Mariusz Korytowski** *Wstęp do metody rangowania potrzeb konserwacji urządzeń melioracyjnych* 769
55. **Antoni Waldemar Żuchowicki, Wojciech Kuczyński** *Analiza porównawcza zmian w rozbiorach wody z uwzględnieniem sposobu jej dostarczania do odbiorców* 781
56. **Marcin Zieliński, Marcin Dębowski, Mirosław Krzemieniewski** *Efekty beztlenowego procesu przetwarzania odpadowych substratów organicznych pochodzących z przemysłu mięsnego* 787
57. **Izabela Górska** *Odporność psychiczna a choroby przewlekłe na tle nerwowym uwarunkowane jakością środowiska życia człowieka* 799
58. **Michał Palica, Andrzej Gierczycki, Marcin Lemanowicz** *Własności filtracyjne zawiesiny po wirówkach DECANTER po dodaniu flokulantu Magnafloc 919* 823
59. **Rafał Schmidt** *Występowanie substancji chloroorganicznych w wodzie po procesie utleniania oraz możliwości ich analizy* 837
60. **Paweł Biedka, Lech Dzienis** *Modelowanie zmian stężenia tlenu rozpuszczonego w wodach jezior* 849
61. **Czesława Rosik-Dulewska, Urszula Karwaczyńska, Tomasz Ciesielczuk, Katarzyna Głowala** *Możliwości nieprzemysłowego wykorzystania odpadów z uwzględnieniem zasad obowiązujących w ochronie środowiska* 863
62. **Magdalena Gajewska, Hanna Obarska-Pempkowiak** *20 lat doświadczeń z eksploatacji oczyszczalni hydrofitowych w Polsce* 875
63. **Bogumiła Wrzesińska, Sylwia Witman** *Odpylanie mokre w skruberze ze zderzającymi się strumieniami* 889
64. **Czesław Przybyła, Paweł Kozaczyk, Iwona Sielska, Jerzy Bykowski, Karol Mrozik** *Zmiany uwilgotnienia gleb polderu Nielegowo w okresach wegetacyjnych lat 2005 do 2007* 899
65. **Tadeusz Olkuski, Katarzyna Stala-Szlugaj** *Pierwiastki promieniotwórcze w węglu oraz w produktach odpadowych powstających podczas jego spalania* 913

66. **Ewa Karwowska, Maria Łebkowska, Leszek Pielach, Marek Apolinarski** *Usuwanie cynku z roztworów wodnych i ścieków z zastosowaniem immobilizowanej i nie immobilizowanej biomasy Aspergillus niger* 923
67. **Katarzyna Budzińska, Adam Brudnicki, Adam Traczykowski** *Przeżywalność Salmonella sp. w wodach powierzchniowych w zmiennych warunkach termicznych* 935
68. **Włodzimierz Czamara, Czesława Rosik-Dulewska, Roman Lipka, Mirosław Wiatkowski** *Analiza zagrożeń powodziowych w zlewni rzeki Piotrówki* 945
69. **Andrzej Białowiec, Wojciech Janczukowicz, Mirosław Krzemieniewski** *Możliwości zagospodarowania popiołów po termicznym unieszkodliwianiu osadów ściekowych w aspekcie regulacji prawnych* 959
70. **Jan Hehlmann, Maciej Jodkowski** *Badania procesu mokrego rozdrabniania mączki kamienia wapiennego oraz wpływu rozdrobnienia na efektywność odsiarczania spalin* 973
71. **Artur Pawłowski** *Teoretyczne uwarunkowania rozwoju zrównoważonego* 985
72. **Sylwia Kliber, Jacek A. Wiśniewski** *Membranowy proces wymiany anionów jako metoda zmiany składu jonowego wody* 995
73. **Katarzyna Ignatowicz** *Badania rozpoznawcze możliwości zastosowania fitoremediacji do ochrony terenów wokół mogilników pestycydowych* 1007
74. **Aleksander Grimitlin** *Wentylacja i oczyszczanie powietrza w spawalnictwie* 1017
75. **Krzysztof Berleć, Anita Jurek, Magdalena Michalska, Adam Traczykowski** *Mikroflora rekultywowanych zbiorników wodnych na przykładzie Jeziora Rudnickiego Wielkiego* 1029
76. **Mariusz Korytowski, Czesław Szafrański** *Przebieg stanów i zapasów wody w zlewni śródleśnego oczka wodnego w średnim roku hydrologicznym* 1041
77. **Janusz Ozonek, Joanna Szulżyk-Cieplak, Jacek Czerwiński** *Ograniczenie emisji odorów z wód popłucznych przemysłu cukrowniczego z wykorzystaniem zjawiska kawitacji hydrodynamicznej* 1053
78. **Michał Palica, Agata Dolina, Andrzej Gierczycki, Stanisław Kolorz** *Wpływ dodatku flokulantu Magnafloc 919 na przebieg filtracji wirowej podekantacyjnej zawiesiny odpadowej* 1063
79. **Stanisław Biedugnis, Mariusz Smolarkiewicz, Paweł Podwójci, Andrzej Czapczuk** *Mobilny system usuwania odpadów mogilnikowych i szpitalnych* 1077
80. **Alicja Uliasz-Bocheńczyk, Zbigniew Piotrowski** *Wpływ mineralnej karbonatyzacji na wymywalność zanieczyszczeń* 1083
81. **Anna Tokarska** *Badania wstępne nad upłynnianiem węgli brunatnych* 1095

82. **Alicja Kosakowska, Dorota Król** *Immobilizowane komórki glonów w ocenie toksyczności miedzi* 1105
83. **Izabela Wróbel, Izabela Polowczyk, Zygmunt Sadowski** *Transport cząstek koloidalnych z zaadsorbowanymi jonami arsenu przez mineralne złoże porowate* 1119
84. **Piotr Stachowski** *Celowość stosowania nawodnień deszczownianych w zagospodarowaniu rolniczym gruntów pogórniczych* 1131
85. **Paweł Podwójci, Grzegorz Serejko, Michał Wojciechowski, Stanisław Biedugnis, Paulina Chojnacka, Mariusz Smolarkiewicz, Andrzej Czapczuk** *Jednostkowe zużycie wody oraz straty pozorne w budownictwie wielorodzinnym na przykładzie Mazowieckiej Spółdzielni Mieszkaniowej w Płocku* 1143
86. **Katarzyna Budzińska, Anita Jurek, Magdalena Michalska, Krzysztof Berleć, Bożena Szejniuk** *Dynamika zmian mikroflory bakteryjnej w składowanych osadach ściekowych* 1155
87. **Tomasz Cholewa, Artur Pawłowski** *Zrównoważone użytkowanie energii w sektorze komunalnym* 1165
88. **Marcin Dębowski, Marcin Zieliński, Mirosław Krzemieniewski** *Wpływ składu jakościowego substratów oraz obciążenia komory ładunkiem związków organicznych na skład i ilość uzyskiwanego biogazu* 1179
89. **Janusz Ozonek, Marta Korniluk, Adam Piotrowicz** *Uciążliwość zapachowa zakładów utylizacji odpadów zwierzęcych* 1191
90. **Daniel Liberacki** *Zmienność przepływów w małym cieku leśnym* 1201
91. **Piotr Kapusta, Anna Turkiewicz** *Badania procesów mikrobiologicznej degradacji polimerów stosowanych w technologii płynów wiertniczych* 1213
92. **Mariusz Sojka** *Ocena ładunków związków biogennych wymywanych ze zlewni cieku Dębina* 1225
93. **Magdalena Zdeb, Małgorzata Pawłowska** *Wpływ temperatury na mikrobiologiczne usuwanie siarkowodoru z biogazu* 1235
94. **Urszula Lorenz, Zbigniew Grudziński** *Współspalanie węgla i biomasy w energetyce – ceny koszty na przykładzie węgla brunatnego* 1245
95. **Magdalena Lebiocka, Artur Pawłowski** *Biometanizacja metodą zrównoważonej utylizacji odpadów* 1257
96. **Andrzej Białowiec, Sławomir Kasiński** *Unieszkodliwianie odcieków składowiskowych w systemach roślinno-gruntowych – możliwości doboru dawki odcieków w inicjalnej fazie rozwoju roślin* 1267
97. **Małgorzata Dalewska-Kolan, Paweł Podwójci** *Próba sformułowania w ujęciu systemowym reguły optymalnego osiągnięcia celów technicznych przy rozwiązywaniu problemów projektowych obiektów budowlanych na przykładzie sieci wodociągowych* 1279
98. **Roman Cieśliński, Alicja Wysińska, Piotr Ogonowski** *Charakterystyka fizyczno-limnologiczna jeziora Modła i Smołdzińskiego* 1291

99. **Iwona Skoczko** *Próby zastosowania węgla pylistego do unieszkodliwiania pestycydów w ściekach* 1307
100. **Krzysztof Berleć, Katarzyna Budzińska, Bożena Szejniuk, Anna Kułakowska** *Ocena oddziaływania składowiska odpadów komunalnych na wybrane parametry mikrobiologiczne powietrza* 1317
101. **Maria Walery, Paweł Podwójci, Stanisław Biedugnis** *Wpływ wybranych parametrów wejściowych systemu gospodarki odpadami medycznymi na koszt jego funkcjonowania i strukturę* 1329
102. **Mariusz Korytowski** *Rola retencji w gospodarce wodnej zlewni śródleśnego oczka wodnego* 1341
103. **Ewelina Różycka** *Analiza opłacalności zastosowania niekonwencjonalnych źródeł energii w projektowanym budynku jednorodzinnym. Kolektory słoneczne, pompy ciepła* 1353
104. **Łukasz Kopeć, Michał Świsłowski** *Wpływ recyrkulacji zewnętrznej na jakość ścieków w oczyszczalniach Bioclere®* 1373
105. **Edyta Dudkiewicz, Przemysław Sanecki, Adam Krzysztofiak** *Drop point – nauka i sztuka w eksperymencie* 1381

Adresy kontaktowe członków Komitetu Redakcyjnego, Redaktorzy Działowi 1389
Wykaz Instytucji – Bibliotek, do których zawsze przekazywano wydawnictwo 1393

Table of contents

1. **Jarosław Mikielewicz** *Domestic Combined Micro Heat and Power Plant* 25
2. **Przemysław Borkowski** *High-pressure Water Jet Technology Application for Abyssal Well Renovation* 39
3. **Alicja Kosakowska** *Synthetic Chelating Agents in the Aquatic Environment: Effect on the Growth of Phytoplankton* 49
4. **Magdalena Lampart-Kałużniacka, Paweł Zdoliński, Krzysztof Chrzanowski, Anna Górajek, Piotr Masian** *Assessment of Quality of Various Water Types Based on Macrobenthic Bioindicators* 63
5. **Aleksandra Szczepańska, Agata Zaborska, Janusz Pempkowiak** *Sediment Accumulation Rates in the Gotland Deep, Baltic Proper Obtained by ^{210}Pb and ^{137}Cs Methods* 77
6. **Tadeusz Piecuch, Janusz Dąbrowski, Tomasz Dąbrowski** *Laboratory Investigations on Possibility of Thermal Utilisation of Post-production Waste Polyester* 87
7. **Eugeniusz Mokrzycki, Alicja Uliasz-Bocheńczyk** *Management of Primary Energy Carriers in Poland Versus Environmental Protection* 103
8. **Czesława Rosik-Dulewska, Tomasz Ciesielczuk, Urszula Karwaczyńska** *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Degradation During Compost Maturation Process* 133
9. **Tadeusz Bohdal, Henryk Charun, Waldemar Kuczyński** *Ecology and Energy Related Aspect of Experimental Tests of the Condensation Process of Refrigerants in Pipe Mini-channels* 143
10. **Andrzej Królikowski, Jadwiga Królikowska** *Estimation of Impact of Run-off and Delay Coefficients on Computational Flows in Storm Sewage System* 163
11. **Kazimierz Szymański** *Lead and Chromium Compounds in the Natural Environment and Wastes* 173
12. **Józefa Wiater** *Impact of Organic and Mineral-Organic Wastes on Heavy Metals Mobility in Soil* 183
13. **Wiesława Głodkowska, Janusz Kobaka** *Application of Waste Sands for Making Industrial Floors* 193
14. **Andrzej Heim, Jacek Stelmach** *Comparison of Mass Transfer Efficiency for Impellers with Sparger Aeration* 207
15. **Leszek Styszko, Diana Fijałkowska, Monika Sztyma** *Influence of Fertilization on Shoot of Salix viminalis Growth in the Year 2008 in Koszalina Region* 221

16. **Czesław Przybyła, Jerzy Bykowski, Janusz Filipiak** *Technical Effectiveness of Municipal Wastewater Treatment Plants* 231
17. **Aleksander Szkarowski, Sylwia Janta-Lipińska** *Automatic Control of Burning Quality of Solid Fuel in Industrial Heating Boilers* 241
18. **Czesław Szafrański, Piotr Stachowski, Paweł Kozaczyk** *Influence of Density and Distribution of Water Precipitation on the Moisture of Postmining Grounds* 257
19. **Antoni Waldemar Żuchowicki, Jakub Żuchowicki** *Selected Problems of Gas Supply to Settlements in Poland* 267
20. **Jan Hehlmann, Ewa Pietrasik, Edyta Kujawska, Dominik Bania** *Hybrid Apparatus with Granular Bed in the Installation of Waste Combustion* 281
21. **Tadeusz Piecuch** *Darcy Equation as the Basis of Theoretical Analysis of Special Cases of the Filtration Process* 299
22. **Stanisław Biedugnis, Mariusz Smolarkiewicz, Paweł Podwójci, Andrzej Czapczuk** *Operational Continuity of Extensive Technical Circuits* 321
23. **Tadeusz Pałosz** *Agricultural and Environmental Significance of Soil Humus and Methods of Its Balance* 329
24. **Rafał Miłaszewski** *Methods of Assessment of Environmental and Resource Costs Generated by Water Use* 339
25. **Józef Malej** *Organic and Mineral Sorbents in the Process of Wastewater Treatment* 355
26. **Elżbieta Bezak-Mazur, Agnieszka Mazur** *The Effect of Selected Physical and Chemical Factors on Speciation of Phosphorus in Sewage Sludge Produced with Application of the Evu-Perl Technology* 381
27. **Robert Sidełko** *Relationship Between Time of Feedstock Retention in Reactor and Compost Stabilization Process* 393
28. **Ewa Leśniewska, Małgorzata Iwona Szynkowska, Tadeusz Paryjczak** *Main Sources of Mercury in Human Organisms not Exposed Professionally* 403
29. **Jacek Piekarski** *Analysis of Selected Parameters of Colmatation in the Process of Gravitational Filtration* 421
30. **Zbigniew Gorzka, Andrzej Żarczyński, Tadeusz Paryjczak, Marek Kaźmierczak, Marcin Zaborowski** *Total Catalytic Oxidation of Volatile Chloroorganics Occurring in Liquid Industrial Wastes from Organics Synthesis* 439
31. **Ewa Czerwińska, Wojciech Piotrowski** *Technological Aspects of Bread Backing with Assessment of Critical Points in Microbiological Contamination* 449
32. **Teodor Kitczak, Henryk Czyż** *Suitability of Municipal Sewage Sludge and Lawn-Grasses Mixtures for Sod Formation of Soil-Less Ground* 465
33. **Izabela Siebielska** *Kinetics of Polychlorinated Biphenyls Transformation During Composting* 473
34. **Piotr Wodziński** *Application of Mineral Waste in Construction of Municipal Waste Landfills* 485

35. **Mariusz Januszewski** *Mortars Resistant to Aggressive Environments* 497
36. **Adam Traczykowski, Krzysztof Berleć, Barbara Rzepczyk** *Quality of Surface Water after Renaturisation on the Example of Lake Głęboczek* 507
37. **Justyna Kutryn, Tadeusz Piecuch** *Municipal Sewage Sludge Dewatering in Laboratory MPW-350 Centrifuge and Industrial Noxon DC20 Centrifuge – Scale Transfer Issue* 517
38. **Tadeusz Tumidajski, Dariusz Foszcz, Tomasz Niedoba, Jarosław Siewior** *Stochastic Models of Air Pollution in Industrial Agglomerations* 543
39. **Leopold Naskręt, Aleksander Szkarowski** *Improved Methods of Accumulation and Distribution of Heat in the Heating Systems* 555
40. **Barbara Tora, Marian Kurzac, Zbigniew Tajchman** *Investigations on Possibilities of Obtainment of Ferric Pigments from Metallurgical Wastes* 571
41. **Maja Dyczkowska, Aleksander Szkarowski** *Method of the Energy-saving Control of the Heating Systems in the Buildings with the Improved Heat Insulation – Comparison of Mathematical Model with the Results of the Experiment* 583
42. **Małgorzata Kabsch-Korbutowicz, Agnieszka Urbanowska** *MIEX®DOC Process as a Useful Water Pretreatment Method Prior to Filtration on Ceramic Membranes* 595
43. **Tadeusz Piecuch, Bohdan Andriyevski, Ludmiła Andriyevska, Barbara Juraszka, Anna Kowalczyk** *Production and Spraying of Solutions Neutralising Noxious Odours Created on the Base of Extracts from Geranium, Caraway, Anise, Juniper and Black Cumin* 607
44. **Dariusz Boroń, Janusz Konecki** *The Influence of Pre-exposition with Zinc on the Toxic Effects of Cadmium Action at Rats* 631
45. **Antoni Waldemar Żuchowicki, Renata Majczyna** *Analysis of Water Consumption in Multi-family Buildings Located in the Koszalin Housing Association "Nasz Dom"* 663
46. **Józef Domagała, Robert Czerniawski, Małgorzata Pilecka-Rapacz** *Chemical and Physical Characteristics of Water of Middle and Lower Drawa River in Year Cycle 2007/2008* 675
47. **Józef Domagała, Robert Czerniawski, Małgorzata Pilecka-Rapacz** *Results of Physical and Chemical Investigations of Water of Middle Drawa River Tributaries in the Year 2007/2008* 687
48. **Józef Domagała, Robert Czerniawski, Małgorzata Pilecka-Rapacz** *Physical and Chemical Parameters of Water of Lower Drawa River Tributaries in the Year 2007/2008* 703
49. **Czesław Suchocki** *Application of Terrestrial Laser Scanner in Cliff Shores Monitoring* 715
50. **Mariusz Sojka, Sadżide Murat Błażejewska** *Physico-chemical and Hydromorphological State of a Small Lowland River* 727

51. **Urszula Miller** *Practical Aspects of Biomass Co-burning in Grid Boilers. Exploitation Experiences on the Example of Biomass Co-burning in WR-10 Boiler in DPM Heat Generating Station, Koszalin* 739
52. **Edyta Dudkiewicz, Janusz Jeżowiecki** *Local Discomfort on the Work Station* 751
53. **Mariusz Kozak** *Application of Grit Washer AGW-12 on Mechanical Part of JAMNO Wastewater Treatment Plant* 761
54. **Jerzy Bykowski, Leszek Czapiewski, Rafał Stasik, Mariusz Korytowski** *Introduction to Ranking Method of Conservation Need of Melioration Devices* 769
55. **Antoni Waldemar Żuchowicki, Wojciech Kuczyński** *Comparative Analysis of Changes in Water Consumption Including Methods of Its Supplying to Consumers* 781
56. **Marcin Zieliński, Marcin Dębowski, Mirosław Krzemieniewski** *Effects of Organic Substrate from Meat Processing Industry Anaerobic Transformation Process* 787
57. **Izabela Górska** *Psychical Immunity and Chronic Diseases on the Nervous Background Limited by the Quality of Human Life Environment* 799
58. **Michał Palica, Andrzej Gierczycki, Marcin Lemanowicz** *Filtering Properties of Suspension from the DECANTER Centrifuge with Magnafloc 919 Flocculant Addition* 823
59. **Rafał Schmidt** *Occurence of Chlororganic Substances in Water after Oxidation and their Analysis Capabilities* 837
60. **Paweł Biedka, Lech Dzienis** *Modelling of Dissolved Oxygen Changes in Water of Lakes* 849
61. **Czesława Rosik-Dulewska, Urszula Karwaczyńska, Tomasz Ciesielczuk, Katarzyna Głowala** *Possibilities of Non Industrial Re-Use of Waste According to Rules of Environment Protection* 863
62. **Magdalena Gajewska, Hanna Obarska-Pempkowiak** *20 Years of Experience of Hybrid Constructed Wetlands Exploitation in Poland* 875
63. **Bogumiła Wrzesińska, Sylwia Witman** *Wet Dust Removal in a Scrubber with the Colliding Streams* 889
64. **Czesław Przybyła, Paweł Kozaczyk, Iwona Sielska, Jerzy Bykowski, Karol Mrozik** *Changes of Water Content in Soils of Nielegowo Polder During Vegetation Periods of Years 2005 to 2007* 899
65. **Tadeusz Olkuski, Katarzyna Stala-Szlugaj** *Radioactive Elements in Coal and Waste Products Generated During Coal Combustion* 913
66. **Ewa Karwowska, Maria Łebkowska, Leszek Pielach, Marek Apolinarski** *Zinc Removal from Solutions and Wastewater Using Immobilized and Non-immobilized Aspergillus niger Biomass* 923
67. **Katarzyna Budzińska, Adam Brudnicki, Adam Traczykowski** *Survival of Salmonella sp. in Surface Waters under Variable Thermal Conditions* 935

68. **Włodzimierz Czamara, Czesława Rosik-Dulewska, Roman Lipka, Mirosław Wiatkowski** *Analysis of Flood Risk in Piotrówka River Catchment* 945
69. **Andrzej Białowiec, Wojciech Janczukowicz, Mirosław Krzemieniewski** *Possibilities of Management of Waste Fly Ashes from Sewage Sludge Thermal Treatment in the Aspect of Legal Regulations* 959
70. **Jan Hehlmann, Maciej Jodkowski** *Research on Lime Stone Wet Grinding Process and Influence of Grinding on Efficiency of Desulfurization Process* 973
71. **Artur Pawłowski** *Theorethical Aspects of Sustainable Development Concept* 985
72. **Sylwia Kliber, Jacek A. Wiśniewski** *Membrane Process of Anion Exchange as a Method of Ion Composition Conversion in Water* 995
73. **Katarzyna Ignatowicz** *Preliminary Research on Phytoremediation Application Possibility for Protection of Soil Near Pesticide Burials* 1007
74. **Aleksander Grimitlin** *Ventilation and Air Clearing in Welding Engineering* 1017
75. **Krzysztof Berleć, Anita Jurek, Magdalena Michalska, Adam Traczykowski** *Micro Flora of Reclaimed Water Reservoirs on the Example of Rudnickie Wielkie Lake* 1029
76. **Mariusz Korytowski, Czesław Szafrański** *Changes of Water Levels and Water Storage in Forest Pond Catchment in Average Hydrological Year* 1041
77. **Janusz Ozonek, Joanna Szulżyk-Cieplak, Jacek Czerwiński** *Reduction of Odour Emission from Wastewater from Sugar Industry with Application of Hydrodynamic Cavitation* 1053
78. **Michał Palica, Agata Dolina, Andrzej Gierczycki, Stanisław Kolorz** *Influence of Magnafloc 919 Flocculant Dosage on Centrifugal Filtration of Post-Decantation Dump Suspension* 1063
79. **Stanisław Biedugnis, Mariusz Smolarkiewicz, Paweł Podwójci, Andrzej Czapczuk** *Mobile Installation for Utilisation of Hospital and Burial Waste* 1077
80. **Alicja Uliasz-Bocheńczyk, Zbigniew Piotrowski** *Impact of Mineral Carbonation on Pollutants Leachability* 1083
81. **Anna Tokarska** *Preliminary Studies on Brown Coals Liquefaction* 1095
82. **Alicja Kosakowska, Dorota Król** *Immobilized Algae Cells in Assessment of Copper Toxicity* 1105
83. **Izabela Wróbel, Izabela Polowczyk, Zygmunt Sadowski** *Transport of Colloidal Particles with Arsenic Ions Adsorbed on the Colloidal Surfaces Through Mineral Porous Bed* 1119
84. **Piotr Stachowski** *Purposefulness of Spray Irrigation During Agricultural Cultivation of Postmining Grounds* 1131

85. **Paweł Podwójci, Grzegorz Serejko, Michał Wojciechowski, Stanisław Biedugnis, Paulina Chojnacka, Mariusz Smolarkiewicz, Andrzej Czapczuk** *Unit Water Consumption and Apparent Losses in the Multi-family Housing on the Example of Mazovian Housing Association in Płock* 1143
86. **Katarzyna Budzińska, Anita Jurek, Magdalena Michalska, Krzysztof Berleć, Bożena Szejniuk** *Dynamics of Changes in Bacterial Microflora of Stored Sewage Sludge* 1155
87. **Tomasz Cholewa, Artur Pawłowski** *Sustainable Use of Energy in the Communal Sector* 1165
88. **Marcin Dębowski, Marcin Zieliński, Mirosław Krzemieniewski** *The Effect of Substrate Qualitative Composition and Chamber Load of Organic Matter on Composition and Amount of Produced Biogas* 1179
89. **Janusz Ozonek, Marta Korniluk, Adam Piotrowicz** *Odour Nuisance from Animal Waste Utilization Plant* 1191
90. **Daniel Liberacki** *Flow Variability in Small Forest Watercourse* 1201
91. **Piotr Kapusta, Anna Turkiewicz** *Investigations on Microbiological Degradation of Polymers Applied in Drilling Fluids Technology* 1213
92. **Mariusz Sojka** *Assessment of Biogenic Compounds Eluted from the Catchment of Dębina River* 1225
93. **Magdalena Zdeb, Małgorzata Pawłowska** *An Influence of Temperature on Microbial Removal of Hydrogen Sulphide from Biogas* 1235
94. **Urszula Lorenz, Zbigniew Grudziński** *Coal and Biomass Co-firing in Power Industry – Based on Prices and Costs of the Brown Coal Industry* 1245
95. **Magdalena Lebiocka, Artur Pawłowski** *Biomethanization as a Method of Sustainable Utilization of Wastes* 1257
96. **Andrzej Białowiec, Sławomir Kasiński** *Landfill Leachate Treatment in Soil-Plant Systems – Possibilities of Leachate Dose Rate Selection in Initial Plants Growth* 1267
97. **Małgorzata Dalewska-Kolan, Paweł Podwójci** *An Attempt of Formulating the Principle of Optimal Gain of Technical Target in Resolving Problems in Design Process of Building Objects in a System Approach Basing on Water Supply Networks* 1279
98. **Roman Cieśliński, Alicja Wysińska, Piotr Ogonowski** *The Physical and Limnological Profiles of Modła and Smołdzińskie Lakes* 1291
99. **Iwona Skoczko** *Tests on Application of Dusty Active Carbon for Neutralisation of Pesticides in Wastewater* 1307
100. **Krzysztof Berleć, Katarzyna Budzińska, Bożena Szejniuk, Anna Kułakowska** *Estimation of Effect of Municipal Waste Landfill Sites on Selected Air Microbiological Parameters* 1317
101. **Maria Walery, Paweł Podwójci, Stanisław Biedugnis** *Influence of Selected Input Parameters on Costs of The System of Medical Wastes Management* 1329

102. **Mariusz Korytowski** *Role of Retention in Water Management of Forest Pond Catchment* 1341
103. **Ewelina Różycka** *Analysis of Usage Possibilities of Renewable Energy Sources in Detached Family House. Solar Collectors, Heat Pumps* 1353
104. **Łukasz Kopeć, Michał Świsłowski** *Influence of External Recirculation on Contaminants Concentration in Bioclere® Treatment Plant* 1373
105. **Edyta Dudkiewicz, Przemysław Sanecki, Adam Krzysztofiak** *Drop Point – Art and Science in the Experiment* 1381

Addresses of Editorial Committee members, Section's editors 1389
The list of Institutions – Libraries where this publication has been always passed on 1393

1

Domestic Combined Micro Heat and Power Plant

Jarosław Mikielewicz
Institute of Fluid-Flow Machinery PAS, Gdańsk

1. Introduction

Nowadays the main direction of developments in energy sector is production of electricity in big power plants. The bigger capacity of the plant the lower is cost of the unit of electricity. This direction of development reaches many barriers. So, in energy conversion field a new direction is established called dispersed cogeneration of heat and power in small power plants. In paper the micro combined heat and power unit (CHP) is presented. Produced heat by CHP can be used for preparation of hot water for domestic use, swimming-pools, heating purposes or production of ice water. The source of prime energy in the micro CHP can be gas from combustion of natural resources or biomass, geothermal resource or the solar collectors. Also the waste heat from technological processes can be used for that purpose. Electricity is produced by the generator driven by the micro turbine operating on vapor of low-boiling point liquid. The power of such turbine ranges from several to tens of kilowatts. The advantage of the micro CHP is its compactness and small dimensions as well possibility for full automation of the operation of such plant. Small dimensions of the CHP are obtained through implementation of modern materials and up to date micro- or even nanotechnologies. Small dimensions of turbine and heat exchangers, simple materials and simple fabrications of parts of the plants, working in low temperatures range, lead to low costs of electricity production.

The source of heat for the micro power plant, in relation to the local capabilities, can be fossil fuel or renewable sources of energy. Such heat in the micro power plants is better used than in professional power plants producing only electricity. A micro cogenerative power plant utilizes energy in fuel up to

90%, see fig. 1. In authors opinion that is by far the best utilization of chemical energy contained in the fuel.

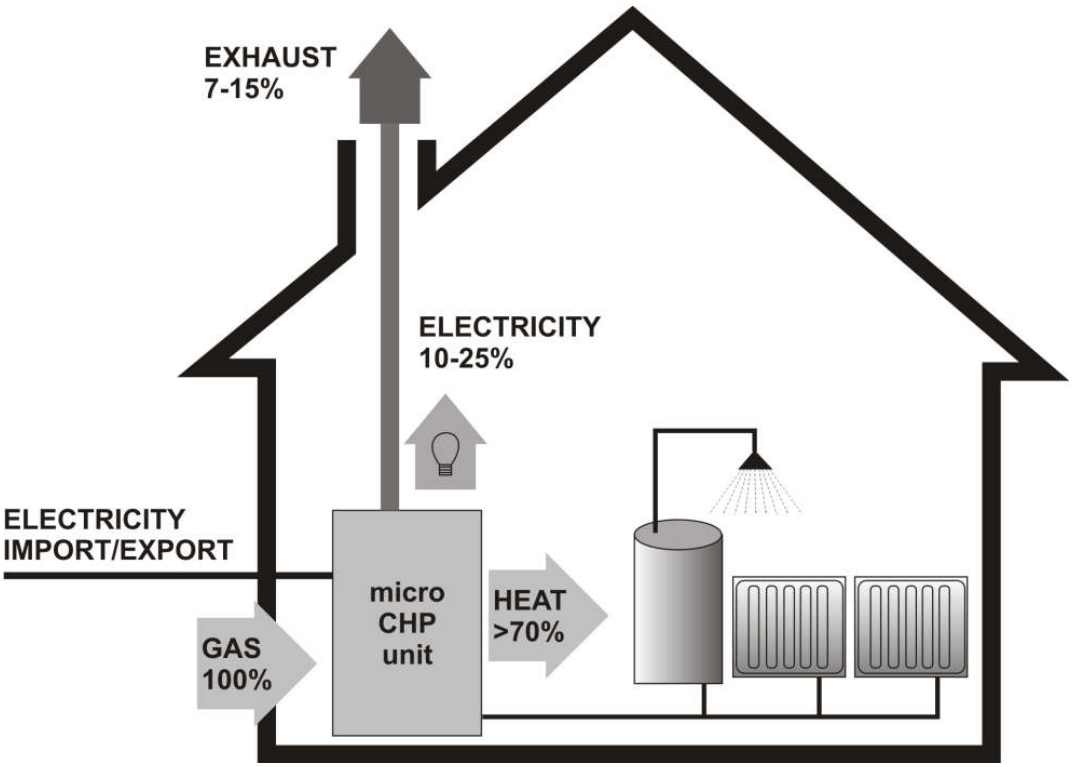


Fig. 1. A general schematic of a micro CHP
Rys. 1. Schemat działania domowej mikrosiłowni

About 70 to 80% of energy is produced to cover the demand for the heat, whereas about 10 to 20% is an additional production of electricity. Conventional power plant producing electricity only utilize the energy contained in fuel only and up to 40%. Better utilization of fuel energy in micro CHP leads to reduction of harmful emissions accompanying the combustion process. A small cogenerative power plant can be fully automated and does not require operational staff. In such a way the energy users, i.e. owners of boilers, may become electricity producers. The market research accomplished in the United Kingdom showed that the demand for such cogenerative units may be quite large, comparable to the refrigerators market. Assuming that capacities of power plants range from a few to tens of kilowatts it can be easily calculated that these could replace construction of a series of conventional large professional power plants. There are different concepts of development of such micro power plants based for example on the Stirling engine, fuel cells, etc. The implementation perspectives of these concepts are different but most of them will be seen on the market in a not too distant future.

In the present paper the author, relying on own experience and knowledge, propose a concept of a new cogenerative vapour power plant for domestic usage. That would be a vapour power plant operating with the vapour of low boiling point fluid, i.e. such fluid which could be used in refrigeration applications. It would operate in a range of much lower temperatures than the combustion engine or the gas turbine. Such type of design requires therefore significantly less of precious materials as well as the manufacturing technology is easier. It is also quite feasible that the unit price of produced electricity would be not far off the prices found in professional power plants. In the vapour micro power plant the electricity is produced by the generator driven by the micro turbine operating with steam or low boiling point fluid vapour. Considered here are applications in small households, where the turbine capacity will be of the order of 2-3kW. The advantages of the micro power plant are its small dimensions, which are attained by using modern materials and modern micro and even nanotechnology.

As mentioned earlier, in future the cogenerative micro power plant will replace the conventional boilers for heating of such objects as single households, multi-flat apartments, housing estates etc. By size it will not be much different from present boilers, but it will also produce electricity. Intense activities can be found across the world, but in author opinion, domestic experience and knowledge should place us as leaders in the countries involved in that topic.

2. Selection of appropriate working fluid for ORC

Selection of working fluid is an important aspect of attaining possibly high cycle efficiencies. That enables for optimal utilization of available energy sources. There is a wide selection of organic fluids, which can be used in ORC systems. Maizza et al. [1] conducted investigations with different organic fluids for systems with heat recovery. The most important features of a good organic working fluid are:

- low toxicity,
- good compatibility and chemical stability in operation with other materials,
- low flammability, corrosives and small potential for decomposition.

In their opinion the refrigerants are most promising fluids for ORC cycles, especially with the view of their low toxicity. Another characteristic feature, important in selection of a fluid, is the boiling curve at a specified saturation temperature. That feature has a particular influence on the restrictions in application of a fluid in thermo dynamical cycles (cycle efficiency, device sizes in the energy production systems). The slope of the saturated vapour curve

in T-s diagram depends on the type of applied fluid. We discern here three possible cases presented on fig. 2 the fluids which were considered in the present study have been carefully selected from amongst 24 other considered [2]. They are featuring in general all possibilities of the slope of saturated steam line, namely a positive slope of saturated steam line (SES 36), a negative slope (ethanol, R134a) and almost isentropic distribution of temperature versus entropy (R141b), fig. 1 .That has a bearing on the course of expansion line meaning that the expansion in the first case is all the way through the superheated steam region, in the second one in the wet steam region whereas in the third one partially in the wet region and finally terminating just in the superheated steam region.

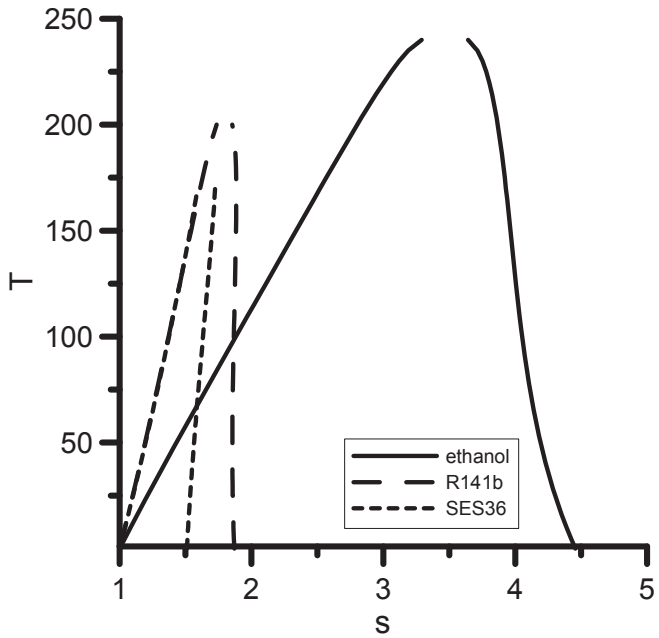


Fig. 2. T-s diagram for considered fluids calculated using Refprop 8.0
Rys. 2. Wykres T-s linii granicznych rozważanych czynników (Refrop 8.0)

In the course of selection of appropriate for use fluids a simple analysis has been carried out which resulted in development of a criterion for selection of a good fluid. The analysis commences with the expression for the cycle efficiency:

$$\eta = \frac{l_{cycle}}{q_{in}} = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_3}. \tag{1}$$

In relation (1) enthalpy change due to presence of the pump have been neglected. Enthalpies present in (1) can de written in terms of a corresponding

liquid saturation state, and the enthalpy prior the expansion can be written in terms of h_3 (end of condensation):

$$h_1 = h_3 + c_p\left(T_1 - T_2\right) + h_{lv1} . \tag{2}$$

And after expansion:

$$h_2 = h_3 + x_2 h_{lv2} + \Delta h_{superheat} . \tag{3}$$

Relation (3) is a general formula describing the state after expansion in turbine. In case of dry fluids x_2=1 whereas in case of wet fluids $\Delta h_{superheat}$=0. In general two latter terms in relation (3) can be combined to yield:

$$h_2 = h_3 + \Delta H\left(T_2\right). \tag{4}$$

Substituting all these information into (1) we obtain the cycle efficiency

$$\eta = \frac{h_2 + c_p\left(T_1 - T_2\right) + h_{lv1} - h_3 - \Delta H\left(T_2\right)}{h_3 + c_p\left(T_1 - T_2\right) + h_{lv1} - h_3} = 1 - \frac{\Delta H\left(T_2\right)}{c_p\left(T_1 - T_2\right) + h_{lv1}} . \tag{5}$$

Temperature difference between condensation and evaporation levels can be expressed in terms of Carnot cycle efficiency and then:

$$\eta = 1 - \frac{\dfrac{\Delta H\left(T_2\right)}{h_{lv1}}}{\dfrac{c_p T_1}{h_{lv1}}\eta_c + 1} = 1 - \frac{\dfrac{\Delta H\left(T_2\right)}{h_{lv1}}}{Ja\left(T_1\right)\eta_c + 1} . \tag{6}$$

Analysis of relation (6) enables to conclude that the overall cycle efficiency is a function of a ratio $\Delta H(T_2)/h_{lv1}$ and the Jakob number. It stems directly from (6) that we should consider the ratios of $\Delta H(T_2)/h_{lv1}$ and c_p/h_{lv1} when we want to consider a substance as a working fluid. In other words it is not only saying that the fluid should feature a high value of specific heat and a low value of latent heat of evaporation, but the ratio of these values should assume high values for specified values of temperatures of upper and lower heat sources. Similar analysis can be performed for the nominator in equation (6) from which it results that the ratio $\Delta H(T_2)/h_{lv1}$ should assume smallest possible values in order to attain high values of overall efficiency. Values of $\Delta H(T_2)/h_{lv1}$ and $Ja(T_1)$ have been calculated for all fluids.

3. Thermodynamical analysis of a micro CHP

For the sake of calculation of the efficiency of thermo dynamical cycle of considered micro CHP a special code has been developed enabling consideration of various working fluids [3]. The code calculates also the basic dimensions of such heat exchangers as condenser and boiler. Due to the fact that the dimension of the micro CHP is primarily determined by the size of heat exchangers, hence in the preliminary calculations the turbine size was neglected in calculations. It has only been assumed that the turbine is to be of the single stage radial type and does not influence the volume occupied by the whole arrangement [4].

According to the fig. 3 the following parameters have been assumed in the present analysis: heat demand of 20kW, temperature of heated water at inlet and outlet from the condenser respectively 20°C and 50°C, inlet oil temperature in boiler 320°C, turbine and pump efficiency 0.8 and 0.95, respectively, diameter of boiler and condenser tubes d=3mm. In all cases superheating in the boiler is present. The thermal oil is heated in the installation to temperature of 250°C and then it removes its heat in evaporator converting in such way the liquid of working fluid into vapour. The vapour of working fluid has a temperature of 200°C in case of such fluids as R141b and C_2H_5OH, 170°C for SES36 and 95°C for R134a.

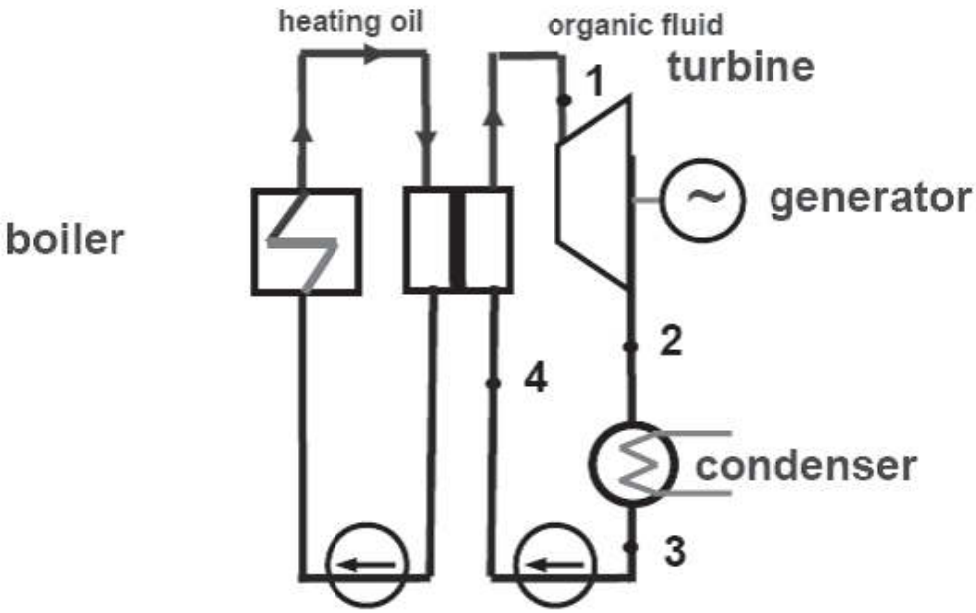


Fig. 3. Schematic of thermodynamic Rankine cycle of micro CHP
Rys. 3. Schemat termodynamicznego obiegu Rankine'a w mikrosiłowni

Temperature of oil leaving the heat exchanger was assumed 230°C. Physical properties of working fluids have been takes from the software Refprop8 [5]. In the frame of calculations determined have been such parameters as: total cycle efficiency, η_R, Carnot efficiency, η_c, and the exergy efficiency η_b. The results of calculations have been presented in table 1 and 2.

Table 1. Characteristics of considered fluids
Tabela 1. Charakterystyki rozważanych czynników

Fluid	$\dot{Q}_S$	N_T	p_{cr}	t_{cr}	M	p_o	p_k	p_o/p_k	t_{max}
	kW	kW	bar	°C	kg/kmol	bar	bar	-	°C
SES36	20	5.36	28.49	177.55	184.50	25.07	1.62	15.475	170
R141b	20	4.51	42.12	204.35	116.95	39.48	1.83	21.578	200
C_2H_5OH	20	5.10	61.48	240.75	46.00	29.90	0.30	100.7	200
R134a	20	1.88	40.593	101.06	102.03	35.91	13.18	22.09	95

Table 2. Characteristics of cycle efficiencies, Jakob numbers and $\Delta H(T_2)/h_{lv1}$
Tabela 2. Charakterystyki efektywności obiegów, liczby Jakoba i $\Delta H(T_2)/h_{lv1}$

Fluid	η_R	η_c	$\eta_b=\eta_R/\eta_c$	$Ja(T_1)$	$\Delta H(T_2)/h_{lv1}$
	-	-	-	-	-
SES36	0,205	0.271	0.755	9.467	3.181
R141b	0,178	0.317	0.563	42.055	4.042
C_2H_5OH	0.201	0.271	0,742	4.51	1.669
R134a	0.070	0.122	0.574	21.723	2.002

It results from table 1 and 2 that in case of calculations without account of pressure losses in cycle (SES36, R141b, C_2H_5OH) are the best fluid for application in micro CHP.

It ought to be mentioned that the above fluids have yet to be tested for applications involving production of heat and power in available worldwide literature.

4. Pressure drop and heat transfer in two-phase flow in boiler and condenser

In literature there are a number of both experimental and theoretical correlations describing pressure drop in two-phase flow, however their applicability is limited to a restricted working fluids or steam qualities. The pressure drop consists of three components namely pressure drop due to: friction, acceleration and gravity.

$$\Delta p = \Delta p_{TP} + \Delta p_G + \Delta p_G \,. \tag{7}$$

In the present work author assumed the pressure drop due to friction in two-phase flow in the following form:

$$\Delta p_{TP} = \Delta p_{LO} \cdot \overline{R} \,, \tag{8}$$

$$\Delta p_{LO} = \frac{l}{d} C_{fLO} \frac{1}{2} \frac{G^2}{\rho_L} \,, \tag{9}$$

$$\overline{R} = \frac{1}{l} \int_0^l R dl \,. \tag{10}$$

In the above relations the friction factor is calculated from the Blasius equation $C_{fLO} = 0.316\,\mathrm{Re}^{-\frac{1}{4}}$, relevant to turbulent flow, where $\mathrm{Re} = \frac{Gd}{\mu_L}$.

The local two-phase flow multiplier, R, can be evaluated in accordance to the assumed model. From amongst existing in literature correlations the models due to Martinelli-Nelson, Chisholm, Friedel and homogeneous model have been selected for further calculations.

Acceleration and gravitation pressure drop can be derived from momentum balance equation .The results are presented respectively in the form:

$$\Delta p_A = \Delta[\frac{x^2}{\rho_v \varphi} + \frac{(1-x)^2}{\rho_l (1-\varphi)}] \,, \tag{11}$$

$$\Delta p_G = [\rho_l (1-\varphi) + \rho_v \varphi] g \,. \tag{12}$$

Studies on the sensitivity of selection of pressure drop correlation was done earlier by the authors [4] where correlations describing the homogeneous two-phase flow model, correlations due to Chisholm, Friedel and Martinelli-Nelson were examined with respect to their ability to predict the two-phase flow pressure drop and the results obtained were in a close agreement to each other. For that reason it was decided to use the homogeneous flow model for calculations of pressure drop inside evaporator and condenser. The local two-phase flow multiplier, R, can be evaluated in accordance to that model.

Presented above relation concerning pressure drops consist of two important parameters describing two phase flow in channels, i.e. flow resistance and void fraction. In literature presented are various models for determination of these parameters. Some of them are presented below.

Channel averaged void fraction

Precise determination of void fraction in two-phase zone is crucial for evaluation of pressure drop in boiler and condenser. There exists the relation between quality and void fraction:

$$\frac{x}{1-x} = \frac{\varphi}{1-\varphi}\frac{w_v}{w_l}\frac{\rho_v}{\rho_l}, \tag{13}$$

where s denotes the slip between the phases:

$$s = \frac{w_v}{w_l} \quad .$$

Solving (3.7) with respect to void fraction one can obtain:

$$\varphi = \frac{x\dfrac{\rho_l}{\rho_v}}{x\dfrac{\rho_l}{\rho_v} + s - sx}. \tag{14}$$

Slip s can be determined from the Zivi formula:

$$s = \sqrt[3]{\frac{\rho_l}{\rho_v}}, \qquad \eta = \frac{\rho_l}{\rho_v}. \tag{15}$$

In literature exist a number of relations describing void fraction. In the case of homogenous model s=1. For separated phase model e.g. Chisholm relation for slip yields:

$$s1(x) = [1 - x\cdot(1-\eta)]^{\frac{1}{2}}. \tag{16}$$

Coefficient for Two-phase flow fraction resistant

Most often used relations for fraction coefficient for two-phase flow are listed below:

a. Homogeneous model

$$R(x) = 1 + (\eta - 1)\cdot x. \tag{17}$$

b. Lockhart-Martinelli model

$$R3(x) = \left(1 + \frac{C}{X(x)} + \frac{1}{X(x)^2}\right) \cdot (1-x)^{1.75}, \tag{18}$$

where: $X(x) = \left[\left[\frac{(1-x}{x}\right]^{0.9} \cdot \eta^{-0.5} \mu^{0.1}\right]$, $\quad C = 20$.

Heat exchange in flow boiling in the evaporator has been determined from the authors own two-phase flow model, Mikielewicz et al. [7], in the form:

$$\frac{\alpha_{TPB}}{\alpha_{LO}} = \sqrt{R_{M-S}^{0.76} + \frac{1}{1 + 2.53 \times 10^{-3} \operatorname{Re}^{1.17} Bo^{0.6} \left(R_{M-S} - 1\right)^{-0.65}} \left(\frac{\alpha_{PB}}{\alpha_{LO}}\right)^2}. \tag{19}$$

In relation (19) Re denotes the Reynolds number, Bo- Boiling number, R_{M-S} – two-phase flow multiplier utilizing the Muller-Steinhagen and Heck model, α_{LO} – heat transfer coefficient for liquid only flow, α_{PB} – heat transfer coefficient for pool boiling determined from the relation due to Cooper [7]. In the paper [7] the two-phase flow multiplier R_{M-S} has been modified in order to obtain relevant asymptotic consistency, i.e. that the model indicates values of heat transfer coefficient for the liquid only flow, if the quality assumes value of zero, and approximately that for vapour if x=1. A modified form of relation R_{M-S} is now expressed as:

$$R_{M-S} = \left[1 + 2\left(\frac{1}{f_1} - 1\right)x\right] \cdot (1-x)^{1/3} + x^3 \frac{1}{f_{1z}}, \tag{20}$$

where function $f_{1z} = \frac{\mu_G}{\mu_L} \cdot \frac{C_L}{C_G} \cdot \left(\frac{\lambda_L}{\lambda_G}\right)^{1,5}$. The function f_1 was developed from the ratio of pressure drop in the flow of liquid only to the pressure of vapour-only flow, whereas the f_{1z} denotes the ratio of heat transfer coefficient for liquid only in a channel to the heat transfer coefficient in gas only flow. In case of small diameter channels, i.e. channels smaller than d=3mm it is recommended to introduce to relation (20) of a constraint number $Con=[\sigma/g/(\rho_L-\rho_G)/d]^{0.5}$.

The modified form of Muller-Steinhagen and Heck correlation assumes the form:

$$R_{M-S} = \left[1 + 2\left(\frac{1}{f_1} - 1\right)x\, Con^{-1}\right] \cdot (1-x)^{1/3} + x^3 \frac{1}{f_{1z}}. \tag{21}$$

5. Dimantions of boiler and condensator

In calculations of dimensions of boiler and condenser incorporating pressure losses (R141b, R123, R134a and C_2H_5OH) it has been assumed that the pressure drop inside tubes with diameter of 3mm results from fraction of a required length of tubes. Calculated heat exchanger dimensions relate to the construction of the shell-and-tube heat exchanger with the same number of tubes for all fluids. Assumed has been a number of tubes equal 100, which enables determination of the evaporator diameter D_K as well as the condenser diameter, D_S equal about 0.1m. The heat transfer coefficients for working fluids have been determined using authors own correlation [7]. In table 3 Δp_K denoted the pressure drop in evaporator whereas Δp_{CH} in a condenser. L_{rK} and L_{rCH} correspond to the lengths of heat exchangers.

Table 3. Characteristics of heat exchanger dimensions in case of calculations incorporating pressure losses.
Tabela 3. Charakterystyki wymiennika ciepła w przypadku obliczeń uwzględniających straty ciśnienia

Fluid	Δp_K	Δp_{CH}	D_K	D_S	L_{rK}	L_{rCH}	$\dot{m}$	η_{th}	N_{nett}
	kPa	kPa	m	m	m	M	kg/s	%	kW
R141b	0.33	8.51	0.1	0.1	1.44	1.23	0.09	15	3.76
R123	0.35	8.91	0.1	0.1	1.13	1.25	0.11	14	3.43
R134a	0.44	2.82	0.1	0.1	0.48	1.31	0.14	5	1.17
Ethanol	0.34	1.23	0.1	0.1	0.99	0.25	0.024	10	2.42

In calculations presented in table 3 slightly different parameters have been assumed, i.e. maximum temperature in the cycle is lower by 15K from the critical one, expansion in turbine starts at the saturations line x=1, and condensation temperature is 55°C. Parameters at turbine inlet are: P=3351kPa, T=189.2°C (for R141b), P=2858kPa, T=168.7°C (for R123), P=2961kPa, T=86.1°C (for R134a) and P=967.8kPa, T=150°C for ethanol.

6. Experimental investigations

Apart from theoretical research into the problem the experimental activities also started aimed at development of the prototype realizing the C-R cycle. The working fluid initially has been selected as R123. This is the fluid having relatively good heat transfer characteristics, is inexpensive and obeys a majority of requirements to the perspective working fluids. Once the stand is

fully commissioned the SES36 will become the tested working fluid. Evaporator and condenser are the plate heat exchangers manufactured by Secespol with heat transfer surfaces of 1.8m^2 (LB47-40 PCE) and 0.9m^2 (LB47-20 PCC) respectively, corresponding to 15kW and 11 kW capacities. Thus far only preliminary experiments have been accomplished with the inverted scroll compressor LG ELECTRONICS model HQ028P for operation with the refrigerant R407C and capacity 6.974 kW determined by the producer to operational parameters T_{evap}/T_{cond} = 7.2/54.4 °C. The dimensions of the scroll were: width/depth/height = 235/235/374 mm.

Obtained results are quite encouraging. The thermal efficiencies of the cycle are 5-12% at Carnot efficiencies of 26-30% and the expander internal efficiency ranging from 30 to 50%. In subsequent experimental investigations the scroll compressor is planned to be replaced with a micro turbine of in-house design.

7. Conclusions

It seems that further development of the micro CHP is very attractive and can become the „Polish hit". The investigations on the development of such micro CHP should focus on finding a relevant working fluid, which should fulfill all the requirements or at least a majority of them. Another challenge is the micro turbine prototype. Many laboratories world wide are involved in the development of such device, however without a breakthrough success thus far. In the present paper authors focused their attention one the selection of appropriate fluid.

It can be concluded from the presented analysis that critical temperature of the working fluid has a significant influence on the effectiveness of operation of the ORC cycle, particularly on the cycle power and dimensions of heat exchangers. At the assumption that analyzed are only subcritical cycles it ought to be said that the working fluid should be evaporated as closed as possible to the critical point. That statement is of particular importance in the problems of utilization of low temperature waste heat or geothermal heat. In subsequent analyses there ought not to be exclude possibilities of application supercritical cycles as well as wet subcritical ones.

It stems from the conducted calculations, that in the case of neglecting pressure losses the best fluid for application in a micro heat and power plant is the synthetic fluid SES36, followed next by ethanol and R141b. The above conclusions have been arrived at by consideration of the cycle efficiency and turbine power. Very perspective working fluid seems to be ethanol. It belongs to the so called wet fluids and the quality at the end of expansion process are usually greater than x=0.9, which should not lead to operational problems with

the turbine. Ethanol is an organic fluid and first of all non-toxic. A drawback is a low pressure in the condenser, much lower than the atmospheric one, which can lead to leakages of air and moisture into the system. The statement seems to be true that increase of temperature of the upper source leads to the increase of the cycle power but these increases are not significant and at the expense of supplied heat.

The prototype of the micro heat and power plant developed at the Heat Technology Department of Gdansk University of Technology seems to prove the case that micro CHP are the future of micro generation.

References

1. **Maizza V., Maizza A.:** *Unconventional working fluids in organic Rankine-cycles for waste energy recovery systems.* Applied Thermal Engineering, 21, 381-390, 2001.
2. **Saleh B., Koglbauer G., Wendland M., Fischer J.:** *Working fluids for low-temperature organic Rankine cycles.* Energy, 32, 1210-1221, 2007.
3. **Mikielewicz J., Bykuć S., Mikielewicz D.:** *Algorithm and a code for thermodynamical calculations of micro CHP for different working fluids*. IFFM internal report, 2007.
4. **Mikielewicz J., Bykuć S., Mikielewicz D.:** *Application of renewable energy sources to drive Organic Rankine Cycle micro CHP.* Proc. of Heat Transfer and Renewable Sources of Energy, 329-336, Międzyzdroje 2006
5. Refprop 8.0, NIST, 2007
6. **Whalley P.B.:** *Two-Phase Flow and Heat Transfer.* Oxford University Press, 1996.
7. **Mikielewicz D., Mikielewicz J., Tesmar J.:** *Improved semi-empirical method for determination of heat transfer coefficient in flow boiling in conventional and small diameter tubes.* Int. Journal of Heat and Mass Transfer, 50, 3949-3956, 2007.

Domowe mikrosiłownie kogeneracyjne

Streszczenie

Jednym z nowych obiecujących kierunków współczesnej energetyki uzupełniającym scentralizowany sektor energetyki jest sektor energetyki rozproszonej, w którym wytwarzana jest energia elektryczna w kogeneracji z ciepłem. Istnieje szereg technologii energetyki rozproszonej o małej mocy wytwarzania energii elektrycznej i ciepła. Najkrótszy horyzont czasowy związany jest z zastosowanie parowych obiegów Rankine'a na czynnik niskowrzący (Organic Rankine Cycle-ORC) w mikrosiłowni. Na tej bazie powstała w Instytucie Maszyn Przepływowych PAN koncepcja Domowej Mikrosiłowni Kogeneracyjnej. Mikrosiłownia ta o obiegu ORC ma ona służyć do produkcji energii elektrycznej i ciepła do użytku domowego. W przyszłości Mikrosiłownia Kogeneracyjna zastąpi konwencjonalne kotły do ogrzewania obiektów

takich jak: domki jednorodzinne, domy wielorodzinne, osiedla itp. Gabarytowo kocioł z Mikrosiłownią będzie niewiele różnić się od dotychczasowego kotła grzewczego ale będzie oprócz funkcji ogrzewania wytwarzać dodatkowo energię elektryczną. Mikrosiłownia parowa na czynnik niskowrzący pracująca w zakresie znacznie niższych temperatur niż silnik spalinowy i turbina gazowa wymaga mniej cennych materiałów, łatwiejsza też jest technologia jej wytworzenia. Przy jej pomocy staje się możliwe generowanie energii elektrycznej przy cenach zbliżonych do cen energii wytwarzanej w tradycyjnych siłowniach dużej mocy. Lepsze wykorzystanie energii paliwa w Mikrosiłowniach Kogeneracyjnych prowadzi do obniżenia szkodliwych emisji towarzyszących procesowi spalania paliwa. Mała siłownia kogeneracyjna może być w pełni zautomatyzowana i nie wymagać obsługi Podstawowymi elementami składowymi mikrosiłowni są: kocioł (parownik), turbina parowa, skraplacz (kondensator), generator elektryczny i pompa zasilająca. Nowa koncepcja mikrosiłowni wymaga rozwiązania szeregu nowych problemów. Jednym z nich jest wybór odpowiedniego czynnika roboczego Aby zastosować kompaktne wymienniki ciepła o intensywnej wymianie ciepła w mikrokanałach, analiza obiegu uwzględnia spadki ciśnienia w wymiennikach, które z kolei wpływają na różnice temperatur w wymiennikach a tym samym i na wymiary tych wymienników ciepła. Należało więc w obliczeniach koncepcyjnych uwzględnić spadek ciśnienia przy przepływie dwufazowym przez parownik i skraplacz. Wymianę ciepła podczas wrzenia w parowniku wyznaczono z własnego modelu przepływu dwufazowego. Oprócz prac teoretycznych prowadzone są w Instytucie prace eksperymentalne. Zbudowano stanowisko eksperymentalne symulujące pracę mikrosiłowni, na którym przeprowadzono wstępne pomiary parametrów obiegu, współczynników wymiany ciepła w wymiennikach metodą Wilsona oraz sprawności ekspandera spiralnego. Otrzymane wyniki są zachęcające. W dalszych badaniach eksperymentalnych ekspander (odwrócona chłodnicza sprężarka spiralna) będzie zastąpiony mikroturbiną własnej konstrukcji.

2

High-pressure Water Jet Technology Application for Abyssal Well Renovation

Przemysław Borkowski
Unconventional HydroJetting Technology Center
Koszalin University of Technology

1. Introduction

In order to ensure long lasting and efficient delivery of water characterized with good quality, it is necessary to own high efficiency technical equipment but first of all abyssal well enabling to draw the water up. However usual exploitation of such wells leads to constant growing old, what depends on many constructional parameters, technical equipment as well as on hydraulic and hydro-chemical properties of near orogenic belt and underground water [7].

Taking above purposes into consideration, in order to choose adequate renovation strategy and conservation, the fact of well ageing process is unavoidable. This process causes parallel well efficiency decrease that in consequence might effects in well devastation and irreversible changes to the water intake [11]. Therefore, the main reason of all renovation processes is to restore well efficiency and stop aging processes.

One of the most efficient renovation method of deep well is to introduce high-pressure water jet technique [2, 3]. Adequate water jets are selected each time for practical incrustation conditions of the filters and water-bearing layers silting-up. This paper presents own experiences in effective renovation of deep well filters utilizing high-pressure water jet.

2. Abyssal well exploitation

Typical exploitation of well cause constant construction ageing that depends on many parameters mentioned above as well as on the following ones influencing efficiency decrease:

- corrosion of construction and pumping equipment,
- water-bearing layers silting-up as well as filtering gravel caused by fine grains fractions,
- incrustations occurring as an effects of hydro-chemical and microbiological processes,
- pumping equipment failure,
- effectiveness decrease of water-bearing formations caused of excessive exploitation or changing of reproduction mechanisms.

In this way it occurs that after several years its efficiency is decreased (Fig. 1). This situation is often connected with worse water quality. Such situation after few dozen years results in creation of hard nodular sediments that are deposit inside. Efficient renovation of such accretions is an essential problem because these impurities are characterized with great adhesion and their main components are compounds of iron, manganese, calcium and silicon.

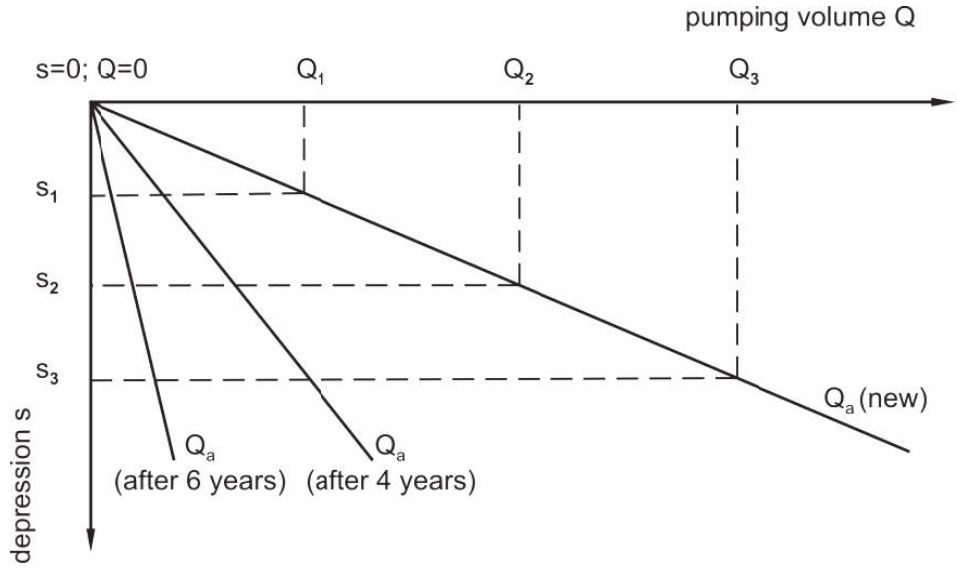


Fig. 1. Efficiency characteristics of typical working well (without renovation)
Rys. 1. Charakterystyka wydajnościowa pracy typowej studni (bez renowacji)

Well water pumping efficiency depends on filter inlet surface A_F as well as on its critical flow through the filter. It can be described by the following formula:

$$Q = \pi \cdot D_F \cdot H_F \cdot V_C \quad [\mathrm{m^3/s}] \tag{1}$$

where:
D_F – outer diameter of the filter [m],

H_F – hydraulic height of the filter [m],
V_c – critical flow velocity close to outer wall of the filter [m/s].

Converting the above expression, it is possible to establish critical water flow:

$$V_c = \frac{Q}{\pi \cdot D_F \cdot H_F} \quad \text{[m/s]} \tag{2}$$

The value of above determined flow depends on maximum pumping efficiency which decreases together with exploitation time.

Generally, critical inlet water velocity for filter gaps should not exceed the value of 0.03 m/s. In turns, critical outlet ground water velocity flowing out to filter gravel ridge should achieve the values range 0.02 to 0.03 m/s [8].

3. Abyssal well renovation

After few decades of exploitation water-bearing and filtering gravel is naturally silting-up. It makes water flow difficulties by its inflow decrease into the well that causes in turns its efficiency problems.

Until recently, this kind sediment was removed by chemical or mechanical methods using different types of scrappers [7, 8]. However those standard renovation techniques don't assure enough high level of their renovation as it is presented in Fig. 2.

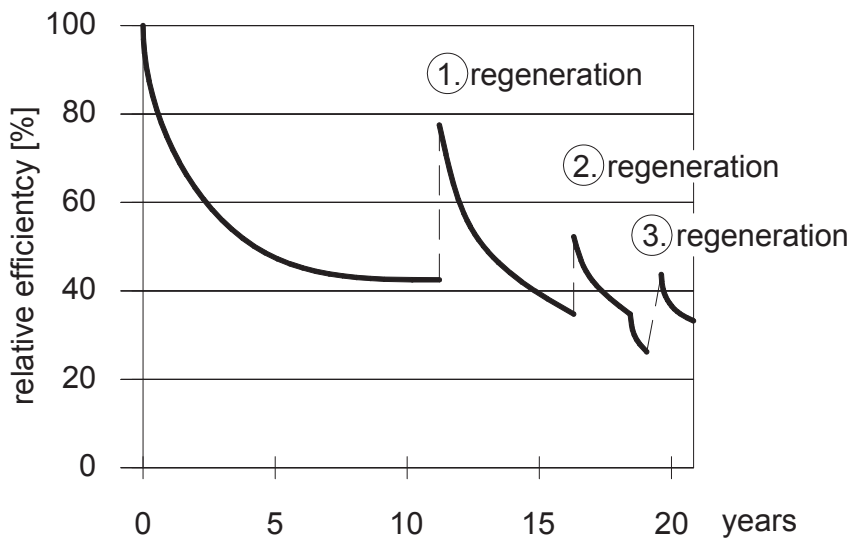


Fig. 2. Typical time course of well relative efficiency including regeneration
Rys. 2. Typowy przebieg czasowy wydajności względnej studni uwzględniający regenerację

Effects that are much more efficient can be assured by introducing water jet technology [1, 4]. Firs time it was used over 25 years ago in the USA to deep well filters cleaning [13, 17]. Thanks to achieved high efficiency of this method, it was adopted for different applications [6, 10, 12, 16] and therefore introduced in many countries [5, 8, 9, 10, 16]. Nowadays, similar hydro-jet techniques have also been used for the cleaning of well systems [1, 8, 9, 12].

Considering above, such method needs some more characteristic that is presented in this paper.

4. Problem diagnosis

In order to estimate the amount of well devastation and necessary renovation conditions special TV cameras are used for. One of the newest types of such systems is exemplified on Fig. 3. Specific character of well installation causes that camera used for inspection should ensure higher working pressure standards because well depth can reach even to 300 m.

a) b)

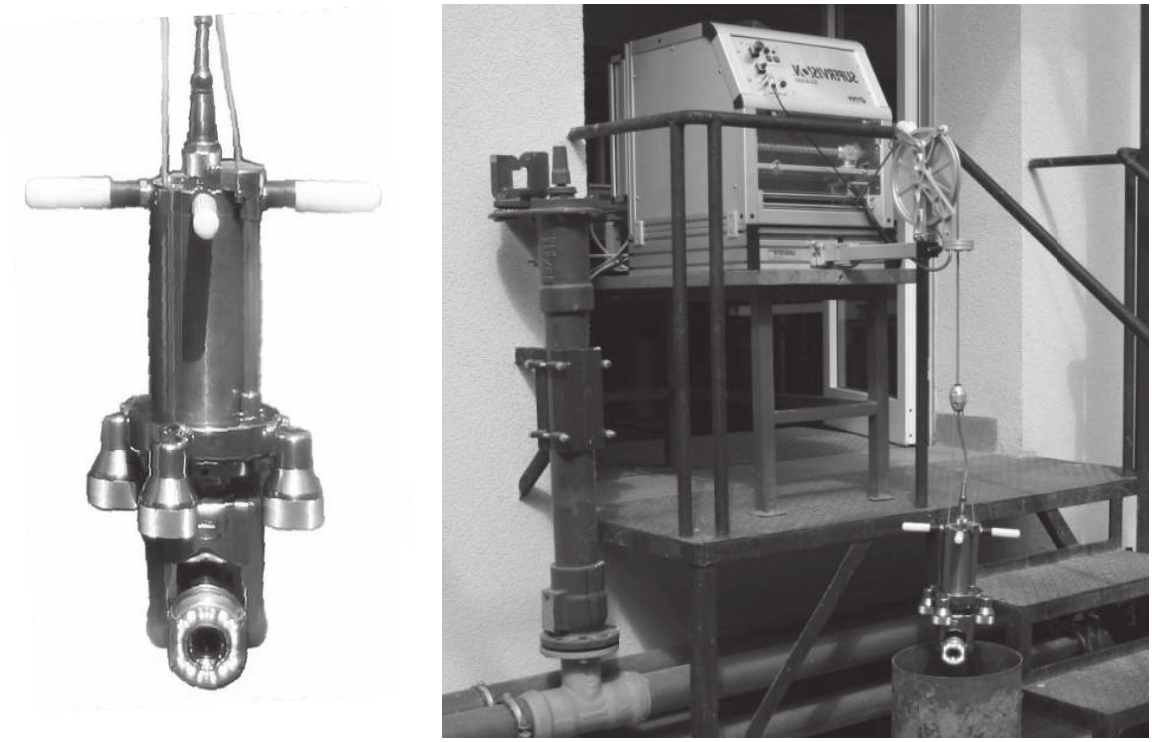


Fig. 3. TV Supervision iPEK TV-camera used for deep well monitoring (a) equipped with semi-automatic cable winder drum (b)

Rys. 3. Kamera telewizyjna firmy Supervision iPEK do monitorowania studni głębinowych (a) wyposażona w półautomatyczny bęben do nawijania przewodów sygnałowych (b)

Such a specialist TV monitoring should include following characteristic technical details:

- all well pipes including their corrosion stage,
- all pipes connections,
- individual elements of the filtering pipe especially filtering dilatations.

Proper monitoring let to prepare conscious regeneration in the next step. Thanks to that, sometimes it is possible to 'find' old lost parts of hydro technical installation. Special evident for that could be extraction of three-segmented slotted filter pipe [4] of 18 m length (Fig. 4), which was lost during improper regeneration.

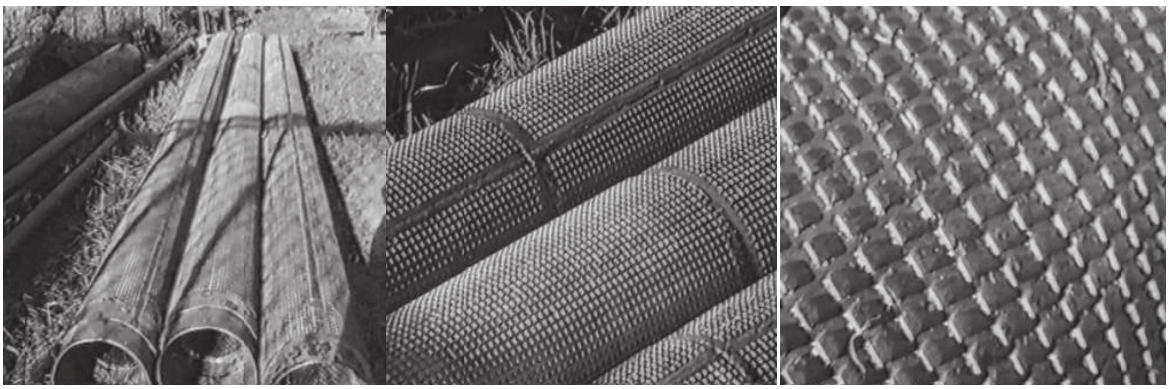


Fig. 4. Slotted stainless steel filter extracted from well bottom after 75 years of its exploitation

Rys. 4. Szczelinowy filtr wykonany ze stali nierdzewnej wyciągnięty z dna studni po 75 latach jej eksploatacji

5. Conditions of wells' hydro-jetting cleaning

A special designed rotary heads are used for high-pressure water jet wells cleaning (Fig. 5) that are equipped in adequate type and number of water nozzles [15]. Technological water is pressured to necessary level [14] in the hydro-pump system.

High-pressure water of adequate parameters is directed next to the working head through special hoses. This process is connected with pressure lost that depends on nominal water pressure and its output as well as on working head type and used hose dimensions. Fig. 6 illustrates some exemplary relations of mentioned pressure loss.

Fig. 5. Different rotary working heads types used for high-pressure water jet wells cleaning

Rys. 5. Różne typy głowic obrotowych używanych do wysokociśnieniowego czyszczenia studni głębinowych

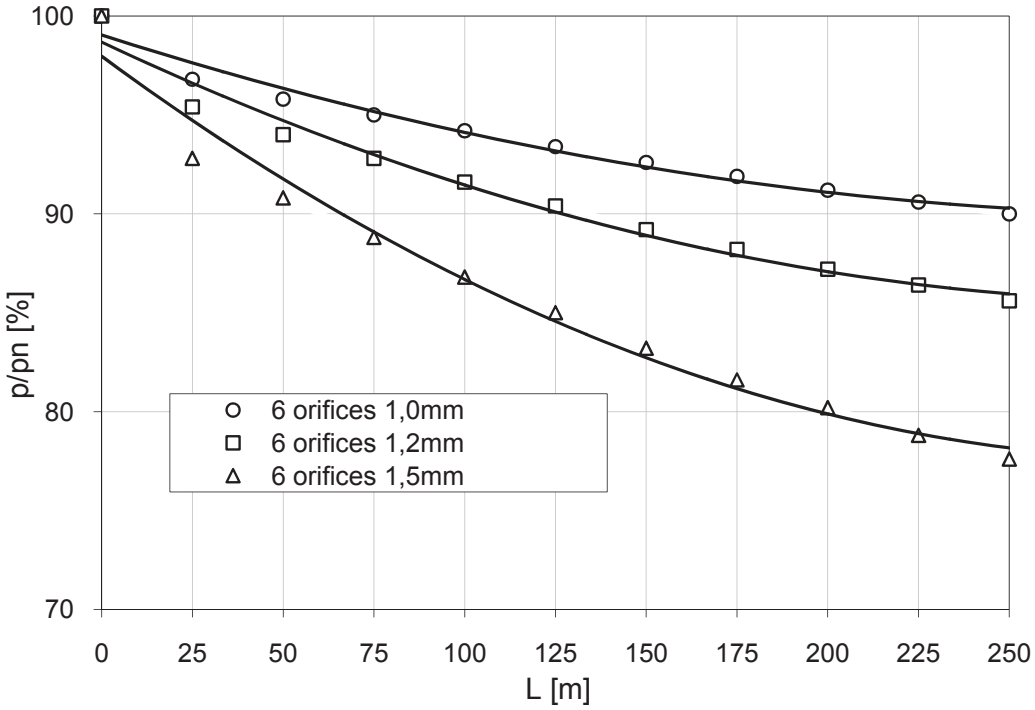


Fig. 6. Influence of hose length and water orifice diameter of six-orifice cleaning head on the working pressure for hose diameter of 12.5 mm, (p_n=25 MPa)

Rys. 6. Wpływ długości węża wysokociśnieniowego i średnicy otworu sześciootworowej głowicy czyszczącej na ciśnienie robocze strugi dla średnicy węża 12,5 mm, (p_n=25 MPa)

Such a renovation conditions are mainly connected with the filter type and its technical condition [4], water-bearing layers type and material parameters of the well e.g. pipe material type resistance on corrosion intensity as well as on abyssal wells diameter and depth [1].

6. Regeneration technology outline

The matter of hydrodynamic regeneration of deep wells consists in proper formulated high-pressure water jet [1, 2, 3] that is introduced inside the well pipe especially in the filtering zone. Such high-pressure cavitating water jet created inside special multi-outlet working heads reacts directly on sediments. Heterogeneity of such water jet also its adequate geometrical displacement in rotating head causes that the influence area is in practice a few dozen times larger than for standard high-pressure jet. In consequence such process of sediments erosion causes much efficient washing out of silting-up layers.

In practice, rotating working heads characterized with spatial nozzles orientation are used for such regeneration processes (Fig. 7). Adequate synchronization of rotary movements of such self-driven head with its reciprocating vertical movements (along the filter pipe) ensures efficient cleaning of the filter as well as nearby gravel zone. The same way, but not such intensively, the upper- and under-filter pipe is cleaned.

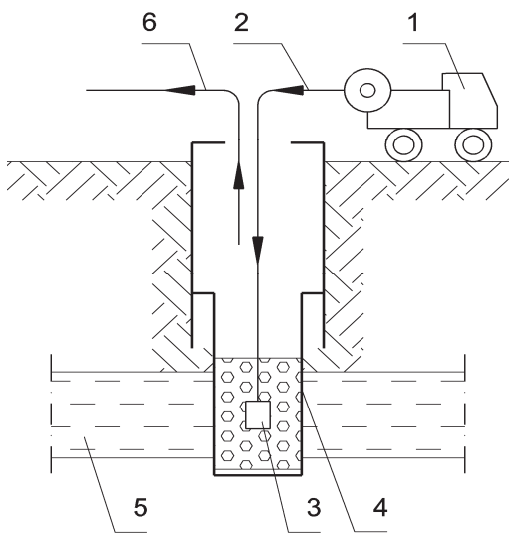


Fig. 7. Schematic view of well renovation process using HydroBor system:
1 – hydromonitor, 2 – hose, 3 – working nozzle, 4 – well filter, 5 – water-bearing layer, 6 – pollution draining

Rys. 7. Schemat procesu renowacji studni przy użyciu systemu HydroBor:
1 – hydromonitor, 2 – wąż, 3 – głowica robocza, 4 – filtr, 5 – złoże wodonośne, 6 – odsysanie zanieczyszczeń

Thanks to mentioned cavitations effect and pulsing water pumping after regeneration, impurities separated from the filter surface are then sucked out of the well.

7. Process efficiency

Above described regeneration process efficiency is very high. Such method ensures values of water critical flow through the filter exceeding 0,0025 m/s and the same way suitable level of effectiveness enlargement. If regeneration process doesn't need additional cleaning of external water-bearing layers, total operational time of the well renovation usually includes between 12 to 18 hours.

Thanks to TV inspection that enables proper recognition of technical conditions of pipe and filter, it is possible to establish adequate method and requirements for its renovation as well as technology effectiveness after processing. Exemplary photographs in Fig. 8 present situation before and right after (Fig. 9) proper renovation was introduced. Such technology, taking into account a marginal financial cost of its realization ensures good efficiency of the well operation that is close to its after built state.

a) b)

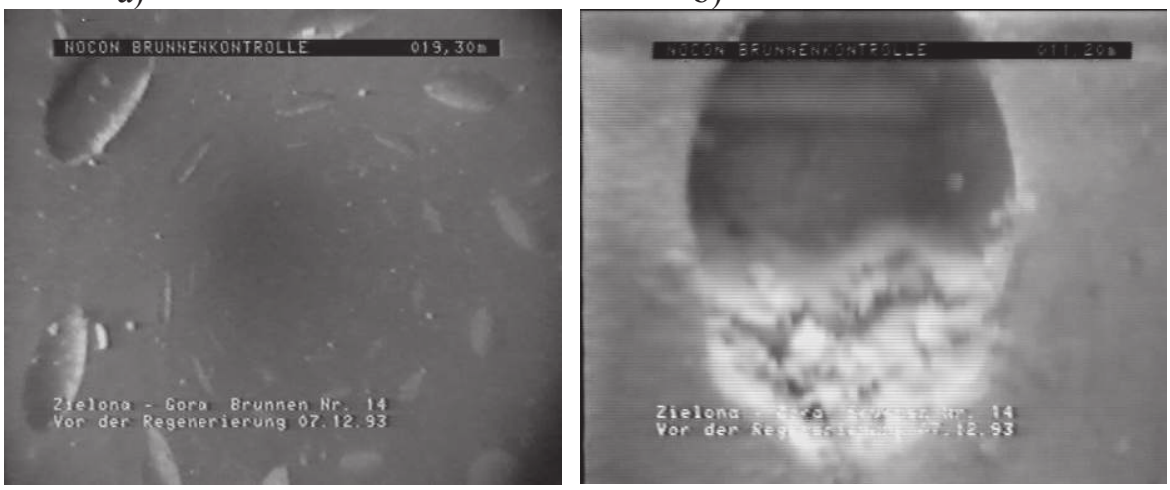


Fig. 8. Exemplary view of well inside showing out filter zone before renovation:
a – general view, b – technological water inlet hole incrustation

Rys. 8. Przykładowy widok wnętrza studni ukazujący strefę filtra przed renowacją:
a – widok ogólny, b – inkrustacja napływowego otworu technologicznego

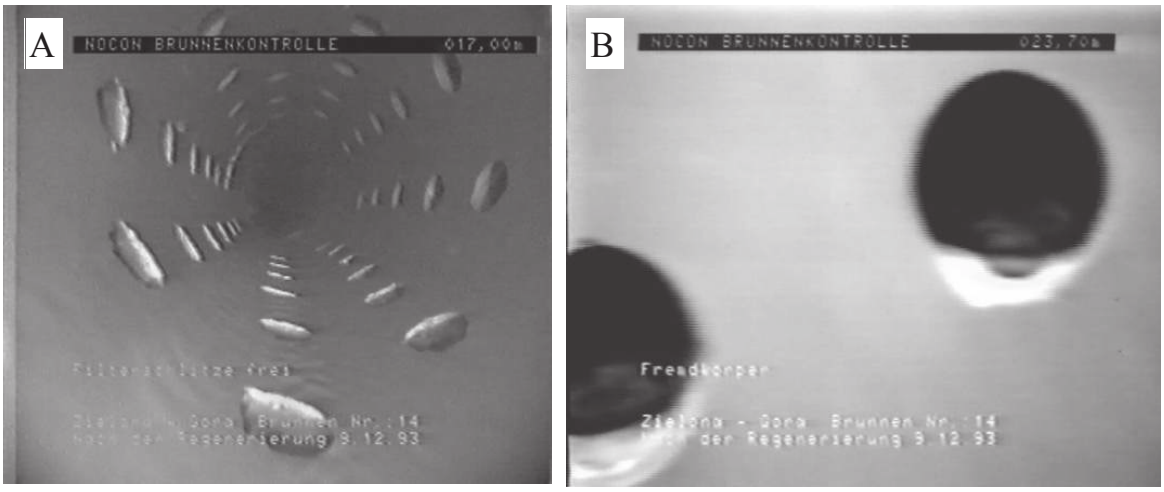


Fig. 9. Exemplary view of well inside showing out filter zone after regeneration: A – general view, B – cleaned technological water inlet holes

Rys. 9. Przykładowy widok wnętrza studni ukazujący strefę filtra po renowacji: A – widok ogólny, B – wyczyszczone otwory technologiczne

8. Conclusion

It should be stated in the conclusion that presented above technology introduces new quality in hydro-technical equipment regeneration, especially for deep wells. These are economically advantageous methods, well-founded considering civilization and urban situations. But they need rational acting basing on natural and environmentally friendly methods introduction like hydrojetting technologies assisted with monitoring inspection.

References

1. **Borkowska K., Borkowski P.**: *High-pressure water jet applications in hard to reach hydro-technical installations renovation*. Sci. Book Univ. Technol. Koszalin, No. 36, 465-474, 2004.
2. **Borkowski J., Borkowski P.**: *High-pressure water jet usage to abyssal well renovation*. Journal of Machine Engineering. Vol. 7, No.4, 47-53, 2007.
3. **Borkowski P.**: *Application of high-pressure water jet for abyssal well renovation*. 19th Int. Conf. on Water Jetting. Nottingham, UK, 79-86, 2008.
4. **Borkowski J., Borkowski P. et all:** *Water intake renovation according to experimental technology introduced for WOP – Uniescie*. New technology application, Koszalin, 1994.
5. **Borkowski P.**: *Novel technology of water pipeline cleaning using high pressure water jet*. 7th Pacific Rim Int. Conf. on Water Jetting Technology. Jeju, Korea, 315-320, 2003.
6. **Borkowski J., Borkowski P.**:: *Application of high-pressure water jets to inaccessible pipeline cleaning*. Int. Simp. on Unconventional HydroJetting Technologies. Koszalin, 193-202, 2007.

7. **Detay M.**: *Water wells – Implementation, Maintenance and Restoration*. Wiley and Sons Publ. Chichester, 1997.
8. **Houben G., Treskatis C.**: *Regenerirrung und Sanierung von Brunnen*. Oldenbourg Industrieverlag GmbH. München, 2003.
9. **Johnson A., Eslinger D.**: *A new abrasive jetting system for oil-well scale removal.* 15th Int. Conf. on Jetting Technology. Ronneby, 403-418, 2000.
10. **Kuroda M., Kang W.**: *Pipe polymer removing by using an ultra high-pressure water jet*. 7th Pacific Rim Int. Conf. on Water Jetting Technology. Jeju, Korea, 341-346, 2003.
11. **Mansuy N.**: *Water well rehabilitation*. CRC Press, Boca Raton, 1998.
12. **Wang R., Shen Z., Yang Y.**: *Water jet technology in petroleum engineering*. 8th Pacific Rim Int. Conf. on Water Jet Technology. Quingdao. Paper No. 4, 43-56, 2006.
13. **Wolgamott J.E., Zink G.P.**: *Optimizing jet cutting power for tube cleaning*. 2nd U.S. Water Jet Conference. Rolla, Missouri, 143-150, 1983.
14. **Wright D., Wolgamott J., Zink G.**: *Safe waterjet cleaning of sewer pipe*. 2005 WJTA American Waterjet Conference. Houston, Texas, Paper No. 2B-2, 2005.
15. **Wright D., Wolgamott J., Zink G.**: *A comparison of tube nozzle performance*. 2007 American WJTA Conference and Expo. Houston, Texas, Paper No. 3-A, 2007.
16. **Zhang L., Jiao Y., Zhang Q.**: *Cleaning the oil-gas lines on catalytic cracker until in oil refinery using high-pressure water jet technique*. 10th Am. Waterjet Conference. Houston, Texas, 585-593, 1999.
17. **Zublin C.W.**: *Water jet cleaning speeds – theoretical determinations.* 2nd U.S. Water Jet Conference. Rolla, Missouri, 159-166, 1983.

Zastosowanie wysokociśnieniowej strugi wody do czyszczenia studni głębinowych

Streszczenie

W artykule zaprezentowano efektywną metodę hydrostrumieniowego czyszczenia zakolmatowanych rur i filtrów studni głębinowych po kilkudziesięciu latach ich eksploatacji. Metoda ta polega na wprowadzeniu do wnętrza regenerowanej studni specjalnie skonstruowanej wysokociśnieniowej głowicy roboczej, z której wypływa wysokociśnieniowa struga wody charakteryzująca się turbulentną wielofazową strukturą. Struga ta zapewnia wystarczająco wysoką energię, aby skutecznie rozbić zalegające wewnątrz osady a jednocześnie nie spowodować zniszczenia delikatnej konstrukcji filtrującej. Wytrącone w ten sposób osady, odsysane są następnie wraz z poprocesową wodą na zewnątrz rurociągu a całość operacji regeneracyjnej kończy etap płukania. Metoda ta zapewnia wysoką, przeszło 90% skuteczność odtwarzania pierwotnej wydajności studni i jest zarazem ekologicznie przyjazną gdyż czynnikiem roboczym jest strumień czystej wody.

3

Synthetic Chelating Agents in the Aquatic Environment: Effect on the Growth of Phytoplankton[1]

Alicja Kosakowska
Institute of Oceanology PAS, Sopot

1. Introduction

Major commercial applications of chelators include the pulp and paper, textile, metal, photographic, cosmetic and detergent industry.The substitution of polyphosphates in P-free washing products with complexing agents such as nitrilotriacetic acid (NTA), sodium citrate, sodium carboxymethyltartonate (CMT) and recently co-polymeric carboxylic acids and inorganic builder Zeolite type A enabled the elimination of phosphates [6, 18]. However, domestic and industrial discharges brought about a dramatic increase of concentration of new organic compounds capable of metal chelation for instance (amino polycarboxylates as low-MW: NTA, EDTA or high-MW as co-polymers acrylic acids, acrylic/maleic acids) in the environment, especially in the coastal waters where most of non-degradable matter is finally introduced.

Industrial processes such as photography development, boiler descaling and water softening represent main sources of nitrilotriacetic acid [3]. At research laboratories, NTA as well as other synthetic agents chelating metals are specifically used to study the iron metabolism. For instance, in order to prevent precipitation of insoluble trace metals, especially iron, bacterial and algal growth media are commonly supplemented with either EDTA or NTA [1, 11, 12].

NTA has been shown to be a very strong chelating agent and has been implicated in promoting mobilisation of metals [6, 18]. Little is known, however, about the environmental impact of NTA.

[1] The investigations were carried out within the framework of the research programme of the Institute of Oceanology PAS, Sopot

Modern interest in polycarboxylic acids (PCA) as detergent constituents has largely been directed towards their use as co-builders and enhancing antiredeposition and dispersant factors.

The polycarboxylates used in detergents and cleaning agents are mostly homopolymers of acrylic acid or copolymers of acrylic and maleic acid with a high density of anionic carboxylate groups. However the introduction and wide application of synthetic polymers such as PCAs can have implications for the aquatic biota.Little is known about the function of the ligands in marine environment.

Most PCAs have a carbon backbone molecular structure and are poorly biodegradable under normal conditions [5]. There is very little literature concerning the behaviour and environmental fate of polycarboxylates.

The universal use of P-free detergents causes a necessity to study the effects of these chemicals upon biological subjects in various parts of the environment.

Little information is available regarding the effects of interaction between plycarboxylate and heavy metals in the environment.

According to recent findings [19] the detergent ingredient, Zeolite A - Polycarboxylic Acid (PCA), may have played a role in exacerabiting the mucilage phenomenon, observed in the Northen Adriatic Sea, after the introduction of phosphorous free detergents. On the other hand experimental study of Monti et.al., [14] has not revealed any evident causal relationship between the presence of Zeolite A - PCA system and the formation of mucous aggregates [14].

The paper deals with the results of studies on the influence of polycarboxylates, on the growth of phytoplanktonic cells under iron-deficient culture conditions.The study present findings from two species green algae – *Chlorella kessleri* and *Scenedesmus microspina* and two species of cynanobacteria – *Synechocystis aquatilis* and *Gleocapsa minor* – in order to shed light on the function of the synthetic chelators – polycarboxylates in the aquatic environment.

2. Materials and methods

An axenic cultures of the green algae *Scenedesmus microspina* (Martens and Pankov) (B2-76) was isolated from the Baltic Sea (Culture Colection of the Institute of Oceanology, PAS, Sopot) and *Chlorella kessleri* (H-1901) as well as a xenic culture of cyanobacterium *Chroococcus minor* Kutzing (A-101) and *Synechocystis aquatilis* (Sauvageau) (A-801) were obtained from the Collection of Autrophic Organisms (Prague). These cultures were used in the study as test organisms. These organisms are common in water

of the Gulf of Gdańsk and Puck Bay and are important components in the food chain [16, 20].

The cultures were grown under iron deficient conditions, on modified synthetic media according to Kratz and Mayers, [9] for cyanobacterium and Bristol's medium (BBM) for green algae [8, 21]. Na2-EDTA was excluded from media and the medium pH was adjusted to 7.5 with 1M KOH. To remove iron contamination from the culture glassware, all culture flasks were rinsed with 3M HCl and, finally, with deionised water.

Such poor in iron medium was gained by passing through an activated Chelex-100 Na^+ ion exchange resin (BioRad) to reduce trace metal background and contamination.

The inoculum of algae and cyanobacteria were incubated for ten days in the modified medium and was washed every day with fresh modified medium before the experiments. In this manner, iron was removed from the cell surface [8].

The initial inoculum for green algae (S*cenedesmus microspina, Chlorella kessleri*) and cyanobacteria (*Synechocystis aquatilis and Gleocapsa minor*) was $3\cdot10^{-5}$ mg cm^{-3} of chlorophyll-a.

The cultures were incubated under continuous illumination at an intensity of 50 Wm^{-2} and temp. 20±1°C.

Aqueous solutions of the following organic substances were used in the experiment polycarboxylates (PCAs) in the form of Sakalan CP5p, co-polimer of maleic-acrylic acid Mw=70.000 (BASFA) and nitrilotriacetic acid (NTA) (Sigma). Concentrations of PCAs in the medium were from $1\cdot10^{-7}$ to $2\cdot10^{-6}$ mole·dm^{-3}. NTA as trisodium salt $N(CH_2CO_2Na)_3\times H_2O$ was dissolved in deionized water at the final concentration of 10^{-4} mole·dm^{-3}. Stock solution of NTA diluted with basal medium to the desired concentrations in the range from 10^{-7} to $5\cdot10^{-5}$ mole·dm^{-3}.

The iron solutions were prepared using Titrisol (1 g $FeCl_3$ in 15% HCl) from Merck.

Organic compounds and iron were added to the cultures in different combination. The cultures without organic compounds PCA, NTA and iron served as the control samples.

Flasks containing 50 cm^3 of medium were inoculated in clean laminar flow cabin ensuring sterile conditions. All incubations were carried out at constant temperature (19±0.1°C); light was provided by cool white fluorescent bulbs (14 h light: 8 h dark cycle) with photosynthesis photon flux density of 112 $\mu Em^{-2}\cdot s^{-1}$ (Revco Diurnal Chamber).

The amount of chlorophyll *a* in the tested organisms was a measure of the growth of phytoplankton cells. After 10 days of incubation, the cultures were filtered through Whatman GF/C filters and chlorophyll-*a* content was

measured according to modified method of Strickland and Parsons [2, 22]. Each experimental variant was repeated at least nine times. Cultures of green algae were periodically checked for bacterial or other contamination. Axenic status was confirmed after inoculation of medium and after 10 days incubation cultures with and without tested organic compounds. Liquid cultures were visually inspected for contamination using a phase contrast microscope. Bacterial counts (colony forming units, cfu) were determined also using the nutrient agar plate (NA) dilution method. Bacteria could not be detected in various media, both solid and liquid, nor ny epifluorescence microscopy and NA plate.

The statistical analysis of the results consisted in the evaluation of the statistically significant differences at $\alpha=0.05$ level [17].

3. Results

The results of experiments on the influence of high-MW copolymer acrylic/maleic acids (PCA) on the chlorophyll-a content measurements in *Chlorella kessleri* and *Synechocystis aquatilis* cultures are shown in Figures 1-2.

After 10 days incubation, under iron-deficient culture conditions, concentration of chlorophyll a in control samples was greater (4-10 times) in comparison to initial chl a content in cultures, respectively green algae and cyanobacteria.

The chlorophyll-a content of *C.kessleri* cells and *S.aquatilis* strains was larger when polycarboxylates were present in the medium. The stimulation was PCA-concentration dependent under experimental conditions. It appears that the presence of polycarboxylates, water soluble synthetic polymers, in the medium at concentration from $1\cdot10^{-7}$-$4\cdot10^{-7}$mol·dm^{-3}, resulted in an increase in chlorophyll-a content in the population of both *C.kessleri* cells and *S.aquatilis* by 20-150% and 20 to 200% respectively, as compared with the control sample.

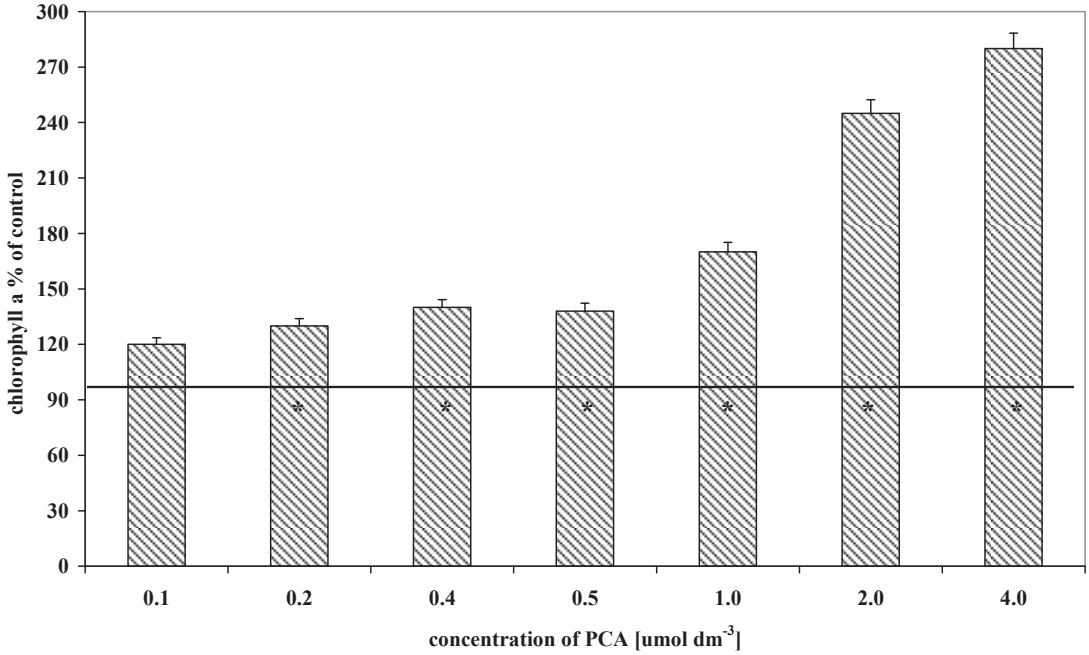


Fig. 1. Concentration of chlorophyll *a* in populations of *Chlorella kessleri* cultivated under iron-deficient conditions ($Fe<10^{-7}$ mol·dm^{-3}) in the presence of high-MW copolymer polycarboxylates; Control = 100%: cultures without of PCA, data of chl a represent mean of number of 9 replicates. Error bars represent standard deviations; * differ significantly from the results of a control based on Student's t-test at α = 0.05

Rys. 1. Stężenie chlorofilu *a* w populacjach *Chlorella kessleri* hodowanych w warunkach niedoboru żelaza ($Fe<10^{-7}$ mol·dm^{-3}) w obecności wielkocząsteczkowych polikarboksylowych kopolimerów;; Kontrola = 100%: kultury bez PCA, dane chl a reprezentują średnią z 9 powtórzeń. Wąsy błędów reprezentują odchylenia standardowe; * różnią się znacząco od wyników kontroli w oparciu o test t-Studenta przy α = 0,05

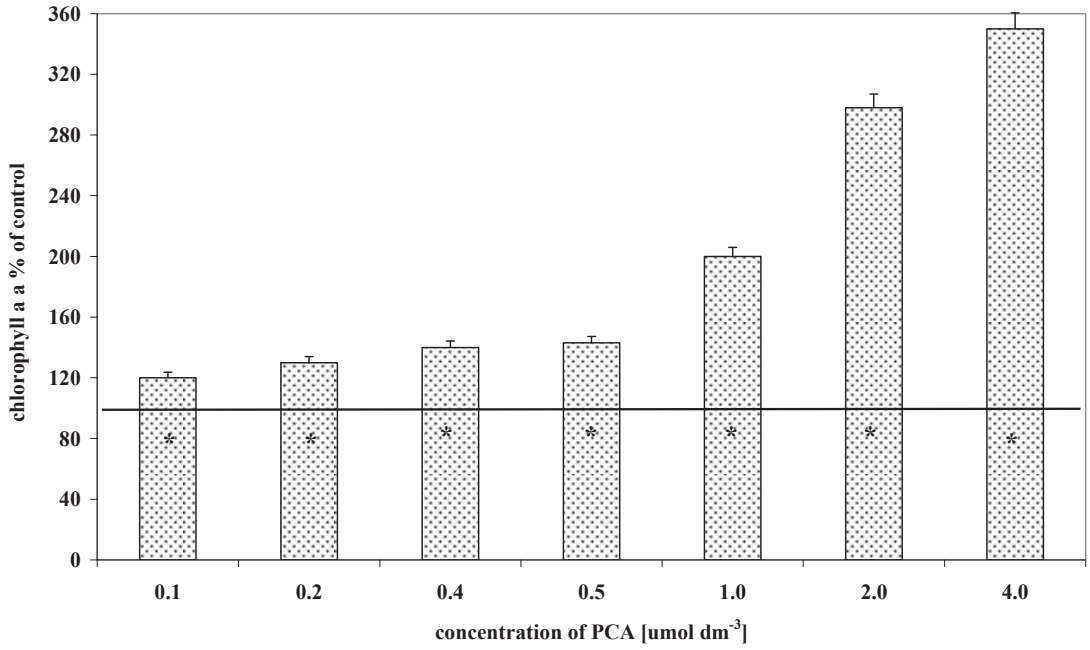


Fig. 2. Concentration of chlorophyll *a* in populations of *Synechocystis aquatilis* cultivated under iron-deficient conditions (Fe<10^{-7} mol·dm^{-3}) in the presence of high-MW copolymer polycarboxylates; Control = 100%: cultures without of PCA, data of chl a represent mean of number of 9 replicates. Error bars represent standard deviations;* differ significantly from the results of a control based on Student's t-test at α = 0.05

Rys. 2. Stężenie chlorofilu *a* w populacjach *Synechocystis aquatilis* hodowanych w warunkach niedoboru żelaza (Fe<10^{-7} mol·dm^{-3}) w obecności wielkocząsteczkowych polikarboksylowych kopolimerów; Kontrola = 100%: kultury bez PCA, dane chl a reprezentują średnią z 9 powtórzeń. Wąsy błędów reprezentują odchylenia standardowe; * różnią się znacząco od wyników kontroli w oparciu o test t-Studenta przy α = 0,05

The effect of iron and PCA on chlorophyll-a content in *Chlorella kessleri* and *Synechocystis aquatilis* cultures is shown in Tables 1 and 2.

The addition of iron ($1.4\cdot10^{-7}$ mol·dm^{-3}) and polycarboxylates in low concentrations ($1\cdot10^{-7}$-$4\cdot10^{-7}$mol·dm^{-3}) to the cultures caused ~60-110% growth stimulation of both phytoplankton species in comparison to the control sample. Addition of PCA in presence of iron at concentration ($1.4\cdot10^{-7}$ mol·dm^{-3}) increased production of chlorophyll a 30-70% as compared with the cultures exposed to iron only, at the same concentration.

Table 1. Concentration of chlorophyll *a* in populations of *Chlorella kessleri* cultivated in the presence of iron and high-MW copolymer polycarboxylates; Control: cultures without of Fe and PCA,* data of chl a represent mean of number of 9 replicates , σ - SD, ** differ significantly from the results of a control based on Student's t-test at α = 0.05

Tabela 1. Stężenie chlorofilu *a* w populacjach *Chlorella kessleri* hodowanych w obecności żelaza i wielkocząsteczkowych polikarboksylowych kopolimerów; Kontrola: kultury bez Fe i PCA, * dane chl a reprezentują średnią z 9 powtórzeń. σ – odchylenie standardowe, ** różnią się znacząco od wyników kontroli w oparciu o test t-Studenta przy α = 0,05

Concentration			
PCA	FeIII	Chlorophyll *a*	
[mol·dm^{-3}]	[mol·dm^{-3}]	[mg·dm^{-3}]* ± σ	% of control
0,0	0.0	0.120 ± 0.004	100
0,0	1.4·10^{-7}	0.168 ± 0.004**	140
1·10^{-7}	1.4·10^{-7}	0.204 ± 0.006**	170
2·10^{-7}	1.4·10^{-7}	0.228 ± 0.010**	190
4·10^{-7}	1.4·10^{-7}	0.240 ± 0.020**	200

Table 2. Concentration of chlorophyll *a* in populations of *Synechocystis aquatilis* cultivated in the presence of iron and high-MW copolymer polycarboxylates; Control: cultures without of Fe and PCA,* data of chl a represent mean of number of 9 replicates, σ - SD,** differ significantly from the results of a control based on Student's t-test at α = 0.05

Tabela 2. Stężenie chlorofilu *a* w populacjach *Synechocystis aquatilis* hodowanych w obecności żelaza i wielkocząsteczkowych polikarboksylowych kopolimerów; Kontrola: kultury bez Fe i PCA, * dane chl a reprezentują średnią z 9 powtórzeń. σ – odchylenie standardowe, ** różnią się znacząco od wyników kontroli w oparciu o test t-Studenta przy α = 0,05

Concentration			
PCA	FeIII	Chlorophyll *a*	
[mol·dm^{-3}]	[mol·dm^{-3}]	[mg·dm^{-3}]* ± σ	% of control
0,0	0,0	0,32 ± 0,03	100
0,0	1,4·10^{-7}	0,42 ± 0,01**	130
1·10^{-7}	1,4·10^{-7}	0,51 ± 0,02**	160
2·10^{-7}	1,4·10^{-7}	0,58 ± 0,04**	181
4·10^{-7}	1,4·10^{-7}	0,69 ± 0,02**	210

The results also shown, that polycarboxylates PCA stimulate the growth of cyanobacteria *S.aquatilis* to a much larger extent than green algae *Chlorella*.

The results of experiments on the influence of low-MW polycarboxylate as nitrilotriacetic acid (NTA) on chlorophyll *a* concentration in cultures of *Scenedesmus microspina* and *Chroococcus* minor are presented in Fig. 3-4.

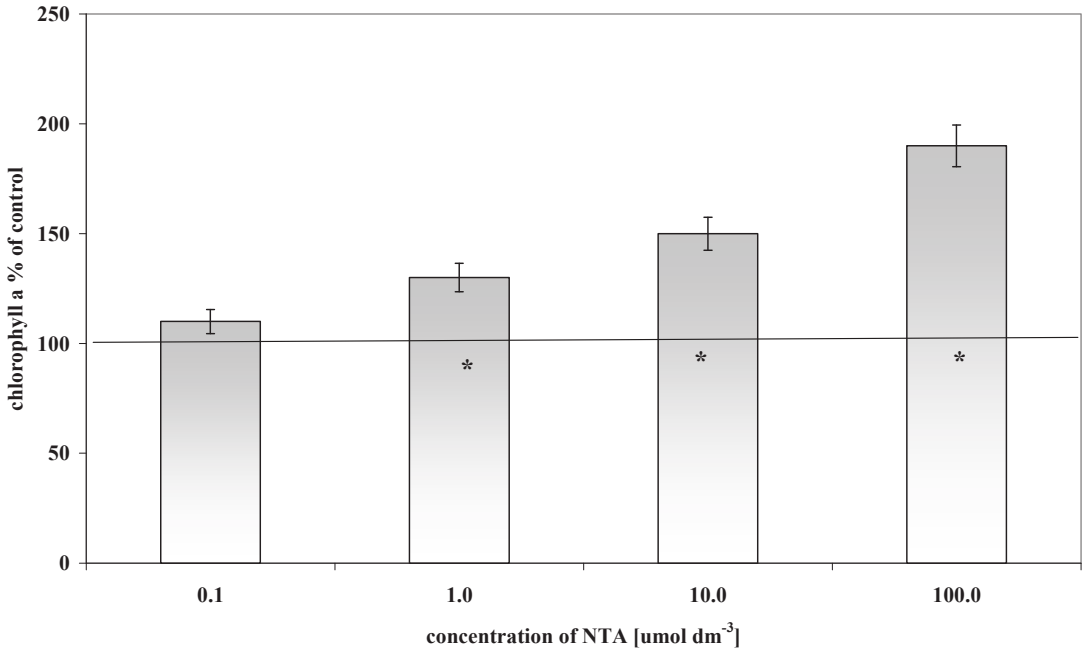


Fig. 3. Concentration of chlorophyll *a* in populations of *Scenedesmus microspina* cultivated under iron-deficient conditions ($Fe<10^{-7}$mol·dm^{-3}) in the presence of low-MW polycarboxylate-NTA; Control = 100%: cultures without of NTA, data of chl a represent mean of number of 9 replicates. Error bars represent standard deviations. * differ significantly from the results of a control based on Student's t-test at α = 0.05

Rys. 3. Stężenie chlorofilu *a* w populacjach *Scenedesmus microspina* hodowanych w warunkach niedoboru żelaza ($Fe<10^{-7}$ mol·dm^{-3}) w obecności niskocząsteczkowego kwasu polikarboksylowego NTA; Kontrola = 100%: kultury bez NTA, dane chl a reprezentują średnią z 9 powtórzeń. Wąsy błędów reprezentują odchylenia standardowe; * różnią się znacząco od wyników kontroli w oparciu o test t-Studenta przy α = 0,05

The addition of NTA water solution (0.1 to 100 μmole·dm^{-3} final concentrations) to medium resulted in an increase of chlorophyll *a* content in the population of green algae *S. microspina* by 30-100% compared to the control sample. In the case of cyanobacterium *C. minor*, the presence of

nitrilotriacetic acid caused an increase of the amount of chlorophyll *a* by 60-900%, compared to control cells.

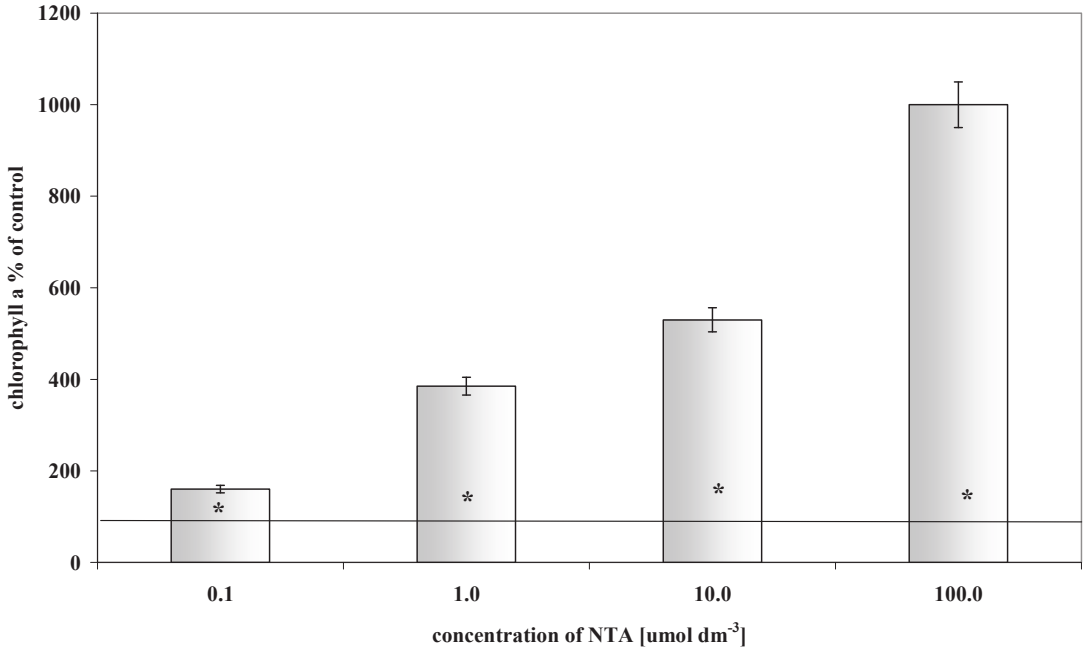


Fig. 4. Concentration of chlorophyll *a* in populations of *Gleocapsa minor* cultivated under iron-deficient conditions (Fe <10^{-7} mol·dm^{-3}) in the presence of low-MW polycarboxylate NTA; Control = 100%: cultures without of NTA, data of chl a represent mean of number of 9 replicates. Error bars represent standard deviations. * differ significantly from the results of a control based on Student's t-test at α = 0.05

Rys. 4. Stężenie chlorofilu *a* w populacjach *Gleocapsa minor* hodowanych w warunkach niedoboru żelaza (Fe<10^{-7} mol·dm^{-3}) w obecności niskocząsteczkowego kwasu polikarboksylowego NTA; Kontrola = 100%: kultury bez NTA, dane chl a reprezentują średnią z 9 powtórzeń. Wąsy błędów reprezentują odchylenia standardowe; * różnią się znacząco od wyników kontroli w oparciu o test t-Studenta przy α = 0,05

4. Discussion

Agricultural, domestic and industrial discharges have caused a drastic increase of organic substances capable of forming chelates with heavy metals in the environment, especially in the coastal zone where most of the poorly degradable compounds are introduced.

As primary production agents the green and blue-green algae are an important link of the aquatic food chain and are suitable for ecotoxicological tests with substances present in an aqueous environment. Chlorophyll-a is

photosynthetic pigment that serves as a measurable parameter for all phytoplanktonic production.

The chlorophyll a production response of *C.kesslerii* or *S.aquatilis* (in control sample) indicates that cyanobacteria and green algae may be production of siderophores, ferric iron-chelating agents, under iron-deficient culture conditions. Siderohores function as iron-specific ligands which aid in the solubilization and assimilation of FeIII in environments where availability of iron acts to limit growth [8].

Polycarboxylates, when added to the growth medium of *Chlorella kessleri* and *Synechocystis aquatilis*, caused a strong growth-promoting effect on these phytoplankton cells at concentrations as low as 0.1 $\mu mol/dm^3$. Effect were strongly increased in concentrations varying in the range from 1$\mu mol /dm^3$ to 4 $\mu mol /dm^3$.

The present studies showed that the addition of iron ($1.4 \cdot 10^{-7}$ $mol \cdot dm^{-3}$) and polycarboxylates in low concentrations ($1 \cdot 10^{-7}$-$4 \cdot 10^{-7} mol \cdot dm^{-3}$) to *Chlorella* and *Synechocystis* cultures caused a significant stimulation chlorophyll-a production (60-110%) of both phytoplankton species, in comparison to the control sample. Addition of PCA in presence of iron at concentration ($1.4 \cdot 10^{-7}$ $mol \cdot dm^{-3}$) also increased production of chlorophyll a 30-70% as compared with the cultures exposed to iron only, at the same concentration.

The results also shown, that polycarboxylates PCA stimulate the growth of cyanobacteria to a much larger extent than green algae. Therefore, the presence of synthetic polymers such as PCAs in estuarine and coastal waters may result in significant influence on the metabolism and growth of planktonic algae in marine environment.

The chemical speciation of trace metals in sea water, especially as a result of complexation by organic substances, has important effects on the biogeochemical cycling and biological activity of these metals. Organic complexation can markedly influence the availability of a metal to marine organisms, and reduce, eliminate or enhance its toxicity [12, 23].

Many authors have postulated that the interaction between organic matter and trace elements results in significant ecological consequences [13].

Modern interest in polycarboxylates as detergent constituents has largely been directed towards their use as co-builders, substitutes for polyphosphates, antiredeposition and dispersant factors. Most PCA have a carbon backbone molecular structures and are poorly biodegradable under normal conditions [5].

Another factor which must be taken into account when environmental implications at PCA use considered is chelation of heavy metals. In agreement with literature data, our results [7] show that, the biological activity of cobalt

was considerably modified in the presence of PCA. Based on the results measurements of chlorophyll-a content and photosynthesis rates it was shown that polycarboxylates reduce the toxicity of cobalt in *Scenedesmus armatus* and *Synechocystis aquatilis* populations .

According to recent findings [19] the detergent ingredient, Zeolite A-Polycarboxylic Acid (PCA), may have played a role in exacerabiting the mucilage phenomenon, observed in the Northen Adriatic Sea, after the introduction of phosphorous free detergents. On the other hand experimental study of Monti et.al., [14] has not revealed any evident causal relationship between the presence of Zeolite A - PCA system and the formation of mucous aggregates [14].

Polycarboxylates show strong complexing properties toward heavy metals. There is a possibility, that PCA might effect algal growth by increasing the availability of limiting trace elements e.g. iron via chelation. This could be a tentative explanation of the results shown in Fig.1-2 and Tab.1 -2.

NTA, when added to the growth medium of *Scenedesmus microspina* and *Chroococcus minor* exerted a strong growth-promoting effect on these microorganisms. Nitrilotriacetic acid solutions, stimulated the growth of cyanobacterium *Chroococcus minor* to a much larger extent than in the case of green algae *Scenedesmus microspina*. The presence of NTA in estuarine and coastal waters is thus likely to have a significant and varying effect on the metabolism and growth of bacterial and phytoplankton cells in the marine environment. One important feature of the environment which may by affected is the succession of species. This requires a separate study.

Nitrilotriacetic acid has been shown to be a very strong chelating agent [6, 18]. Graneli and Edler [4] demonstrated the ability of NTA to chelate copper(II) in coastal waters thereby reducing toxicity due to by copper(II) and stimulating the growth of the toxic red tide dinoflagellate *Prorocentrum minimum* and diatom *Skeletonema costatum*.

However, the toxicity of copper to some organisms is sometimes enhanced in the presence of certain organic substances. Anabaena sp., for example, is inhibited by copper to a larger extent in the presence of nitrilotriacetic acid [10]. On the other hand, soil and/or waste-water microorganisms able to grow in media with NTA as the only carbon source have been reported [3], among them some strains recognised as *Pseudomonads* [11].

While polymeric carboxylic acids (PCAs) are poorly biodegradable [5] decomposition of NTA takes place in freshwater. In sea water, however, such degradation of NTA is rather limited [6, 18]. More than 90% of NTA is generally removed during sewage treatment processes and may cause problems in the sewage sludge [6, 18]. In the literature, the eutrophication aspects of

complexing agents from P-free washing powders seem to be treated as one problem while remobilisation of heavy metals in the environment is investigated separately.

NTA might affect bacterial, cyanobacterial and algal growth by one of the three mechanisms: supplementing nitrogen; increasing or decreasing the availability of limiting trace elements due to chelation; stimulating the growth of species to a varying degree. These mechanisms may occur simultaneously.

Therefore, the introduction of synthetic polymers capable of forming complexes of similar nature, such as polycarboxylates into marine ecosystems may have substantial ecological consequences. Metal-organic complexses may affect biological processes in phytoplankton populations, especially in the coastal zone characterized by a high degree of pollution and eutrofication.

References

1. **Dufkova V.:** *EDTA in algal culture media*. Arch. Hydrobiol., 67, 479-492, 1984.
2. **Edler L.[ed]:** *Recommendations on the methods for marine biological studies in the Baltic Sea. Phytoplankton and chlorophyll.* BMB Working Group 9.25-36, 1979.
3. **Egli T.:** *(An)aerobic breakdown of chelating agents used in household detergents*, Microbiol. Sci., 5, 1059-1068, 1988.
4. **Graneli E., Edler L.:** *Can chelation of toxic trace metals start a red tide bloom? Internal Report Department of Marine Botany University of Lun,* 1983, [In:] Perry et al.: Environmental aspects of the use of NTA as a detergent builder. Water. Res., 18(3), 255-276, 1984.
5. **Hunter M., da Motta Matques D.M.L, Lester J.N., Perry R.:** *A review of the behaviour and utilization of polycarboxylic acids as detergent builders.* Environ. Technol. Lett. 9. 1-22,1988.
6. **Knepper T.P:** *Synthetic chelating agents and compounds exhibiting complexing properties in the aquatic environment.* Trends in Anal.Chem., 22 (10), 708-724, 2003.
7. **Kosakowska A.:** *The effect of amino and polycarboxylic acids on the toixicity of cobalt to baltic phytoplankton*. Oceanological Studies, 25 (4), 47-54, 1996.
8. **Kosakowska A.:** *The influence of iron and selected organic compounds on Baltic Sea phytoplankton (in Polish, summary in English). Rozprawy i Monografie*, IOPAN, 11, 1-160, 1999.
9. **Kratz W.A. and Myers J.:** *Nutrition and growth of several blue-green algae.* Mer. J. Bot. 42: 282-287, 1955.
10. **Laube V.M., McKenzie C.N., Kaushner D.J.:** *Strategies of response to copper, cadmium and lead by a blue-green and green algae.* Can. J. Microbiol., 26, 1300-1311, 1980.
11. **Meyer J.M., Hohnadel D.:** *Use of nitrilotriacetic acid (NTA) by Pseudomonads species through iron metabolism*, Appl. Microbiol. Biotechnol., 37, 114-118, 1992.

12. **Morel F.M.M., Reuter J.G., Anderson D.M., Guillard R.R.L.:** AQUIL: *A chemically defined phytoplankton culture medium for trace metal studies*, J. Phycol., 15, 135-141, 1979.
13. **Morel F.M.M., Hudson R.J.M.:** *The geobiological cycle of trace elements in aquatic systems: redfield revisited.* [in:] Chemical processes in lakes, W. Stunm (Ed.), Wiley Interscience, New York, 251-281,1985.
14. **Monti M., Welker C. and Fonda Umani S.:** *Effests of synthetic Zeolite „A" and Polycarboxylates on quality of diatom mucous exudates.* Chemosphere, 32, 9, 1741-1754, 1996.
15. **Nusch E.A. and Palme G.:** *Biologische Metoden für die Praxis der Gewässeruntersuchung: Bestimmung des Chlorophyll-a und Phaeopigment-gehaltes in Obverflächenwasse.* gwf Wasser-Abwasser 11GH, 12: 562-565, 1975.
16. **Pankow von H.:** *Ostsee - Algenflora.* Gustav Fischer verlag Jena, 1990.
17. **Parker R.E.:** *Introductory statistics for biology.* PWN, Warszawa (in Polish). 1978.
18. **Perry R., Kirk P.W.W., Stephenson T., Lester J.N.:** *Environmental aspects of the use of NTA as a detergent builder*, Water Res., 18, 255-276, 1984.
19. **Pettine M., R. Passino and Chiaudani G.:** *La mucillagini nei mari italiani. Dobbiamo ripensare la strategia anti-eutrofizzazione?* 1992 [in:] M. Monti et.al Chemosphere. 32, 9, 1741-1754, 1996.
20. **Pliński M.:** *Algal of Gdańsk Bay. Part V.* University of Gdańsk (in Polish), 1980.
21. **Starr R.C.:** *The culture collection of algae, Indiana University.* Amer. J. Bot. 51: 1013-1044, 1964.
22. **Strickland J.D.H. and Parsons T.R.:** *A practical handbook of sea water analysis*. 2nd ed. Bull. Fisch. Res. Bd. Can.: 167, 1968.
23. **Wangersky P.J.:** *Biological control of trace metal residence time and speciation: a review and synthesis.* Mar. Chem. 18. 269-297, 1986.

Syntetyczne związki kompleksujące w środowisku wodnym: wpływ na organizmy fitoplanktonowe

Streszczenie

Wraz z rozwojem cywilizacji w środowisku morskim pojawiło się szereg substancji (płyny czyszczące, farmaceutyki, kosmetyki i farby) będących efektem działalności gospodarczej prowadzonej przez człowieka.

Wśród związków organicznych istotną pozycję zajmują detergenty. Ograniczenie stosowania fosforanów w środkach piorących i detergentach wiązało się z poszukiwaniem i wprowadzaniem na ich miejsce nowych substancji. Wśród proponowanych budulców detergentów, szczególną uwagę zwracają kwasy aminokarboksylowe, a wśród nich kwas nitrylotrioctowy oraz PCA w formie polimerów. Związki te wykazują silne powinowactwo do jonów metali ciężkich.

Zjawisko to jest bardzo ważnym, ale zwykle niedostrzeganym elementem antropopresji. Jego waga rodzi potrzebę badań nad skutkami obecności tych substancji w naturalnych zbiornikach wodnych, do których wraz ze ściekami komunalnymi i przemysłowymi są wprowadzane.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań nad wpływem związków z grupy kwasów polikarboksylowych na wzrost organizmów fitoplanktonowych występujących w strefie przybrzeżnej Bałtyku Południowego.

Wykazano stymulację produkcji chlorofilu a w populacjach dwóch szczepów zielenic (*Scenedesmus microspina*, *Chlorella kessleri*,) oraz dwóch szczepów cyjanobakterii (*Synechocystis aquatilis*, *Gleocapsa minor*) inkubowanych w warunkach stresu żelazowego w obecności PCA. Uzyskane wyniki wskazują, że kwasy amino- i polikarboksylowe mogą ułatwiać pobieranie żelaza w warunkach jego niedoboru i w ten sposób zwiększać produkcję fitoplanktonu. Wykazano większą wrażliwość cyjanobakterii na działanie PCA w porównaniu do glonów z grupy zielenic. Tak więc, obecność kwasów polikarboksylowych w środowisku wodnym prowadzić może do zmian dostępności biologicznej jonów metali.

4

Assessment of Quality of Various Water Types Based on Macrobenthic Bioindicators

Magdalena Lampart-Kałużniacka, Paweł Zdoliński,
Krzysztof Chrzanowski, Anna Górajek, Piotr Masian
Koszalin University of Technology

1. Introduction

The introduction of Water Framework Directive [5] imposed regular conduction of water quality assessment through biomonitoring on the institutions connected to aquatic environment. The Directive, at the same time has unified the system for all member states, and required that the research be executed through specific biotic components, such as assemblage of species, number, population pyramid for ichthyofauna, taxonomic classification, number and biomass of zoobenthos, phytoplankton or macrophytes. These are undoubtedly right and beneficial resolutions, hence they allow gathering information not only about the quality of water itself, but about the state of the entire environment [29]. This approach reveals the long-term impact of pollutants on bioindicators, especially harmful impact, and bioindicator reaction to the toxic substances [10]. Benthic organisms, occurring in the environment, are responsible for matter circulation. Making the effort of their observation, as well as gaining insight into their physiological processes and requirements with respect to various factors, enables determining the current state of the environment. It is also crucial to the attempt at understanding the processes taking place in ecosystems, and practical application of these processes in water treatment [8].

Freshwater macrozoobenthos, i.e. benthic bioindicators, are animal organisms adapted to lakebed and riverbed habitat [2]. They constitute a very important element of those ecosystems. The organisms consume both, the accumulated matter, made by producers and the one originating from human activity [13]. They often play the role of filter-feeders and constitute prey for fish and birds [3].

During recent years there were often cases of, both flowing and standing, water environment degradation. The outcome of the degradation was either partial or total elimination of macrozoobenthos. Beginning in mid 60's of the previous century, it was noticed that with the increase in pollution levels, Odonata, Ephemeroptera and eventually Trichoptera larvae successively disappear from the habitat [28]. Often the only remnants in the degraded habitat were Chironomus sp. larvae and Tubificidae, which are taxons resilient to periodic oxygen deficits. This fact was used to develop a research methodology of so called "Biotic Indices". Biotic Indices allowed the use of Macrozoobenthos for measuring ecological condition of waters. In Poland the so called biomonitoring is performed, using the mentioned organisms. The biomonitiring results are the main aim of this paper. The following which the following areas were analyzed with respect to the ecological condition of different types of water. The river Wogra, together with the Połczyn-Zdrój Dam Reservoir, the river Pysznica with its floodplains, and the river Dzierżęcinka.

2. Materials and methods

The samples were collected in 2006 and 2007 on sites at the Wogra River, the Połczyn Zdrój Dam Reservoir, the Pysznica River and the Dzierżęcinka River.

The river Wogra is a left-side tributary of the Dębnica River, which falls into the Parsęta River on the 5th kilometer of the latter. The Wogra flows out from Kłokowskie Lake. Its has 14.5 km in length, average fall is 6.7‰, and watershed area is 66 km^2.

In order to protect the city of Połczyn Zdrój as well as the Wogra River valley from flooding, and also to regulate the river's flow, a retention reservoir was built on the river. The area of the reservoir is 31 km^2, its volumetric capacity – 0.5 mln m^3, and mean depth 2.5 m. For the reservoir to serve recreational purposes, a dam was built on it (Fig. 1).

The Pysznica River supplises the river Parsęta on the 123rd kilometer. The river's springs are located near a village named Świemino. The river has 20 km in length, average fall of 1‰, and watershed area of 66 km^2. Its bed is regulated on the entire course of the river. The surrounding includes grazing fields, grasslands and arable fields. Due to riverbed elevation and in order to redirect its water back to its old valley, the "Pyszka Wetland" arose. The Wetland's area and the land within the reservoir's potential impact averages at 67 ha (Fig. 1).

Fig 1. The comparison of research sites: A – the river Pysznica, B – the river Dzierżęcinka, C – the river Wogra and The Połczyn Zdrój Dam Reservoir.
Rys. 1. Zestawienie stanowisk badawczych: A – rzeka Pysznica, B – rzeka Dzierżęcinka, C – rzeka Wogra i Zbiornik zaporowy Połczyn Zdrój.

The Dzierżęcinka River located to the north-west of "Zacisze" forester's lodge has numerous seepage springs in the Manowo forest inspectorate. At the eighth kilometer from its spring the river flows into Lake Lubiatowskie. The Dzierżęcinka River meets its confluence with Lake Jamno, which, in turn is connected to the Baltic Sea by a channel. The river's length is 26 km, its drainage basin, 130 km^2. It is the only natural water stream passing through Koszalin. The Dzierżęcinka waters constitute 28% of Lake Jamno tributaries runoff. Mean flow volume is about 0.7 m^3/s, and the mean riverbed fall on the urban stretch is 0.5‰ (Fig. 1).

On each site, four quantity samples and one quality sample were taken. A hand net was used for (in compliance with [16]. The size of the openings in the net was 0.5 mm, while the intake surface was 400 cm^2. The samples ob-

tained were preserved with 4% formaldehyde solution and transported to the laboratory. Before identification of the organisms, the samples were rinsed on a benthic screen with 0.5 mm mesh diameter, by pouring through it successive portions of the sediment diluted with water. The samples were placed under a Nikon Eclipse E 400 stereoscope microscope. For the assessment of taxonomic composition, appropriate keys and conductors were used. Straight majority of the collected material was identified to the species level. In cases where such precise identification was impossible, organisms were identified to the family level. For the purpose of assessment, density and number of identified taxa were used. Additionally, on the basis of the studies by [3, 11, 12, 15, 23] the following biotic indices were calculated: TBI (Trent Biotic Index), BMWPPL (the Biological Monitoring Working Party), adapted to the Polish conditions, S saprobe index, EPT index: ratio of the number of Ephemeroptera, Plecoptera and Trichoptera to the number of all taxa in a sample. In calculating the above indices, the methodically required level of taxonomic identification was used.

Trent Biotic Index (TBI) owes its name to the river Trent [23] and is based on analysis of zoobenthos. Presently it is commonly used for routine quality assessment of flowing waters. The index assumes values from 0 to 10.

The BMWP-PL index is based over a sum of points ascribed to individual taxa found in a sample. The method posits that certain taxa characterize biocenosis better than others. The evaluation consists in assignment of point values to 89 macrozoobenthic organism families according to their sensitivity to pollution.

The saprobe index, according to SEW list (Sladecka), was calculated with Pantle–Buck method [3] in accordance with the following formula:

$$S = \Sigma(h_i \cdot S_i) / \Sigma h_i$$

where:

S – saprobe index,
h_i – abundance of the species,
S_i – saprobe value of the species "i".

The index used as an auxiliary water quality assessment measure was EPT, that is the ratio of Ephemeroptera, Plecoptera and Trichoptera taxa number to the total taxa number in the tested sample, to which no ecological indexation is assigned.

The index draws upon an assumption that the first to withdraw from the set of macrozoobenthic organisms due to the pressure of harmful conditions are these three insecta orders. Hence, their large presence (high EPT index) points to good water condition [3, 10].

Moreover, the measures used in order to better characterize separate sites were values of biological diversity, which display the number of taxa identified at a given site, and density value, which determines the number of specimen corresponding to 1 m^2 of the river bottom in the area under study.

3. Results

Taking into account the diversity index (Fig. 2) it can be seen that the most advantageous conditions for benthic fauna were presented in the Pysznica river, where as many as 43 macrozoobenthic taxa were identified. The least favorable conditions, on the other hand, were observed in the Połczyn Zdrój Dam reservoir, where only 6 taxa of the organisms in question were recorded.

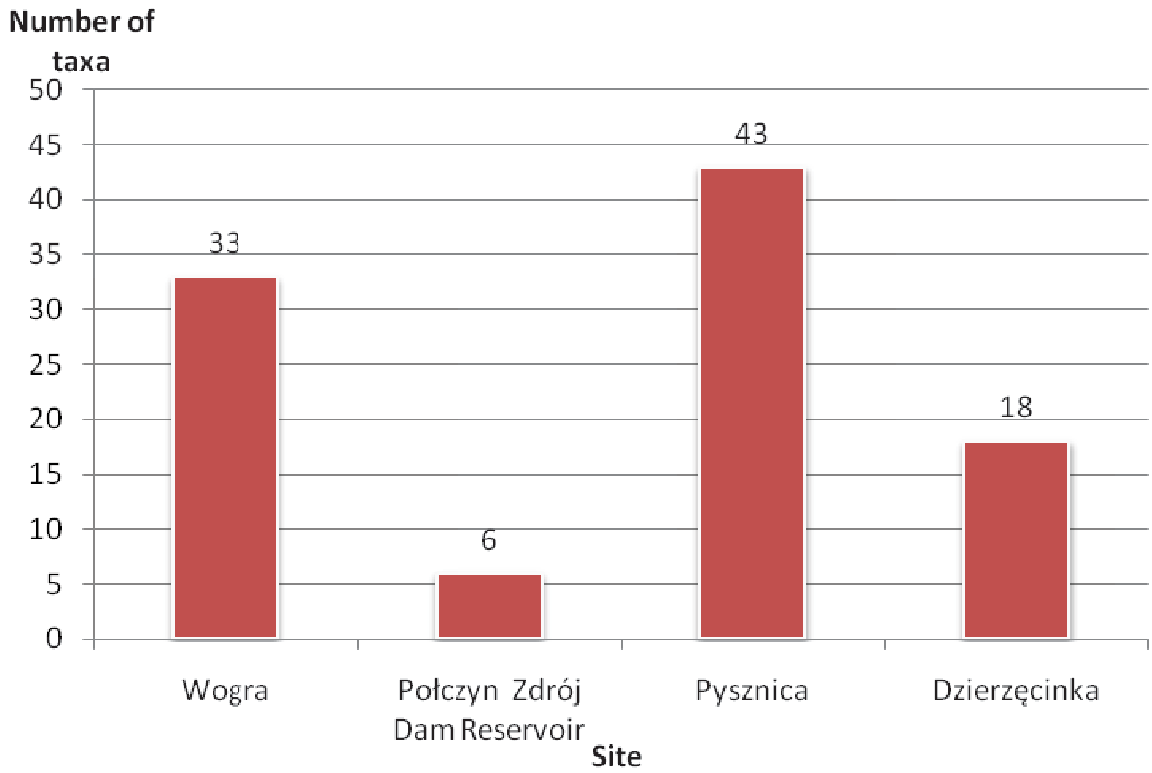


Fig. 2. The diversity in macrozoobenthos at research sites
Rys. 2. Zróżnicowanie makrozoobentosu na stanowiskach badawczych

The maximum density (Fig. 3) of benthic organisms In this paper was noted for the Pysznica river (1802 pcs per m^2), in contrast, the lowest numbers of macrozoobenthos per one square meter were detected in the Dzierżęcinka river.

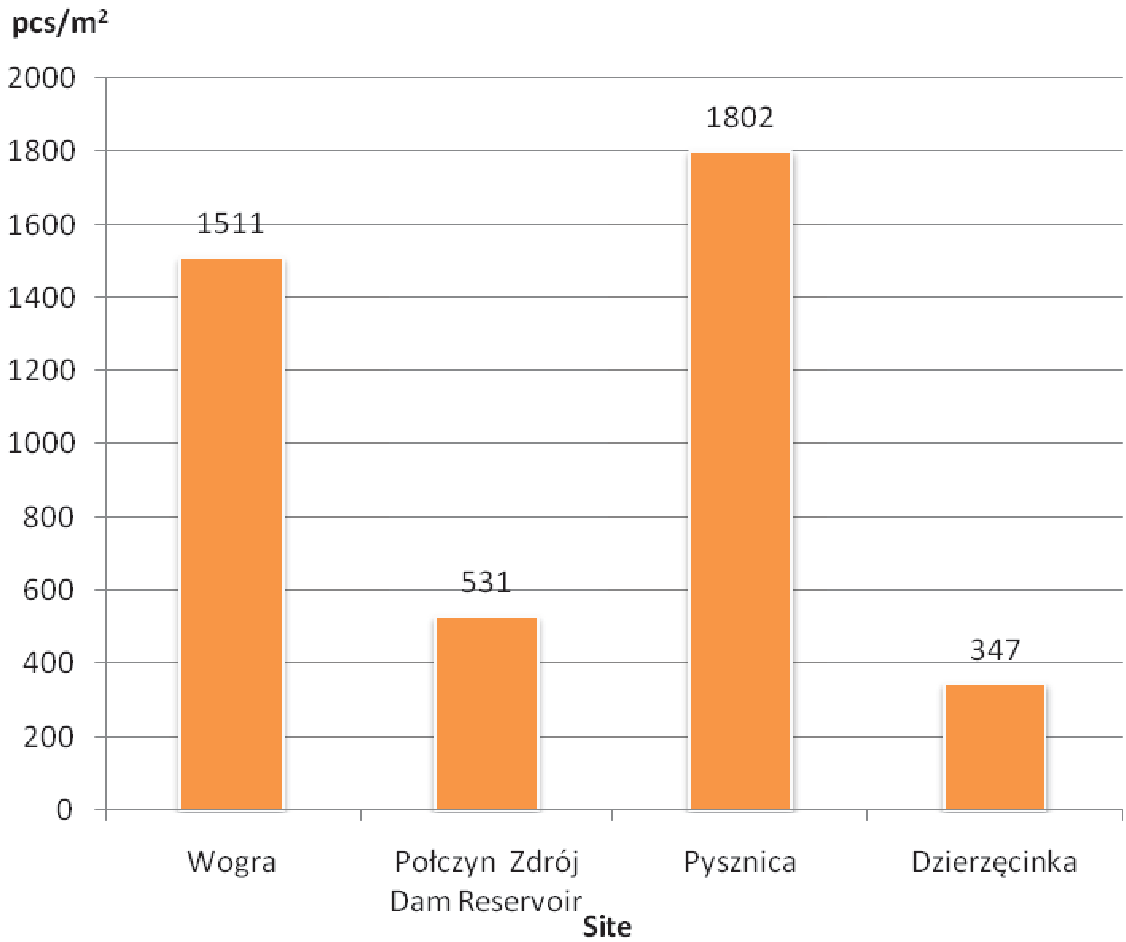


Fig. 3. Macrozoobenthos density at research sites
Rys. 3. Zagęszczenie makrozoobentosu na stanowiskach badawczych

Both, the Saprobe (Fig. 4) and BMWP-PL (Fig. 5) indices reached the optimal values, as did diversity (Fig. 1), for the Pysznica river (1.33 and 115 respectively). Less satisfying, however, were results recorded for the Połczyn Zdrój Dam reservoir (3.80 and 5).

According to the results gathered for TBI (Fig. 6) and EPT index (Fig. 7) the Wogra river possessed the most favorable conditions for the development of benthic fauna. The Dzierżęcinka river, in its turn, was characterized by the least favorable habitat conditions for benthic organisms. At the same time, zero EPT values were recorded twice in the case of the Połczyn Zdrój Dam Reservoir (Fig. 7).

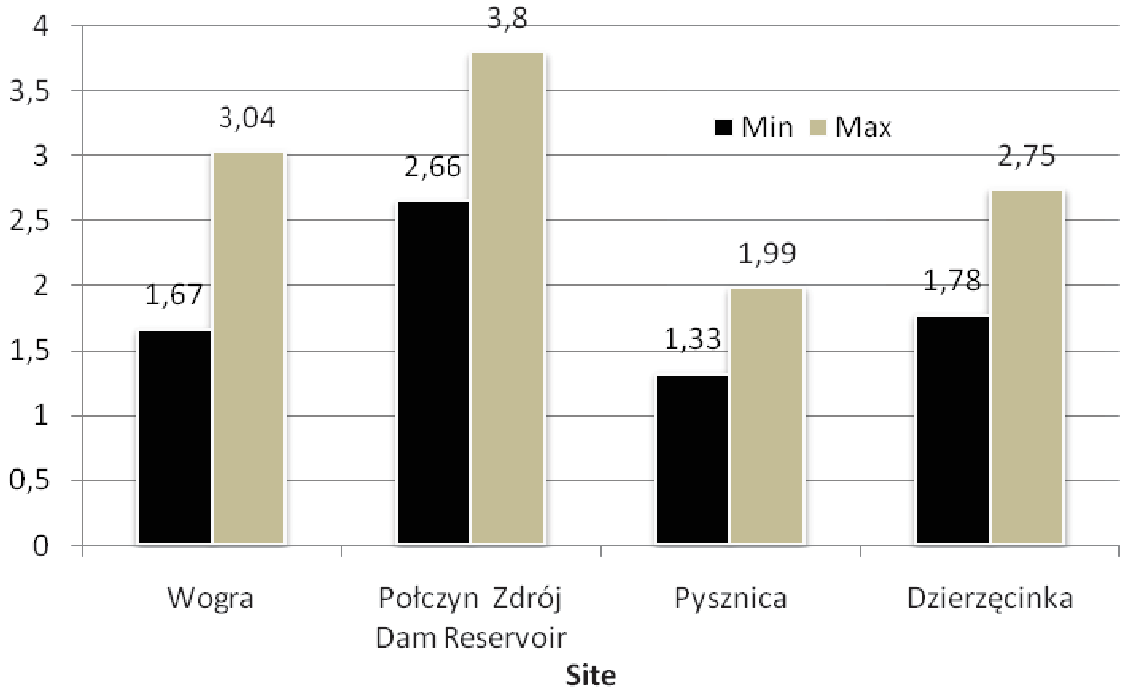


Fig. 4. Saprobe index comparison on research sites
Rys. 4. Zestawienie wskaźnika saprobowego na stanowiskach badawczych

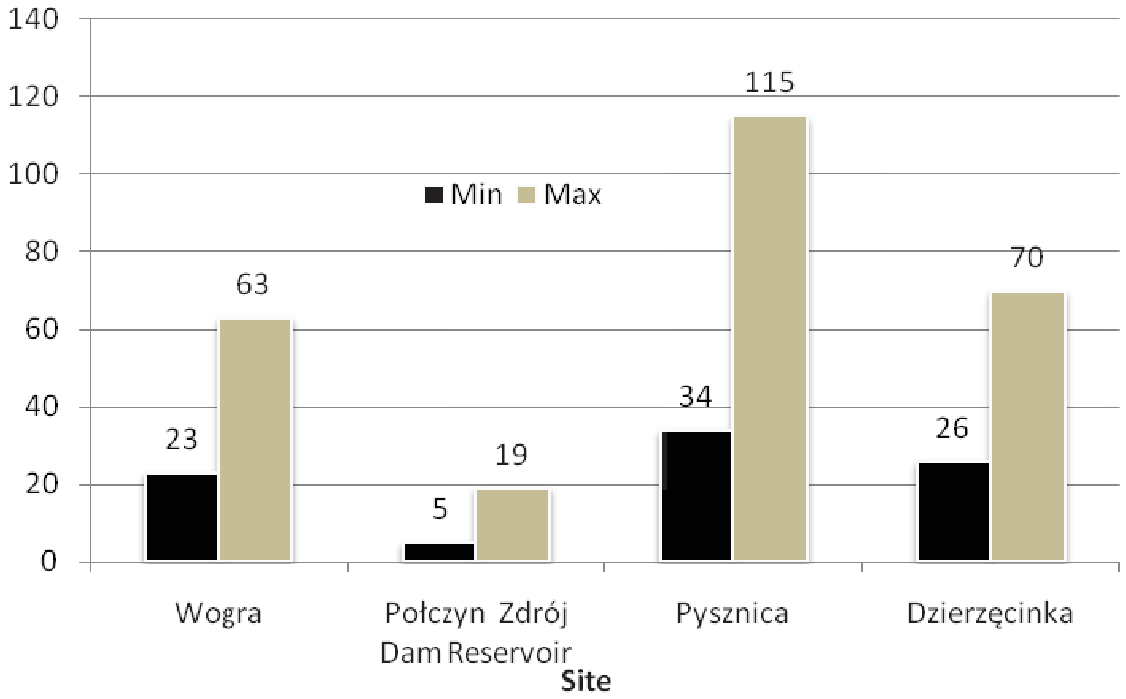


Fig. 5. BMWP-PL index comparison on research sites
Rys. 5. Zestawienie wskaźnika BMWP-PL na stanowiskach badawczych

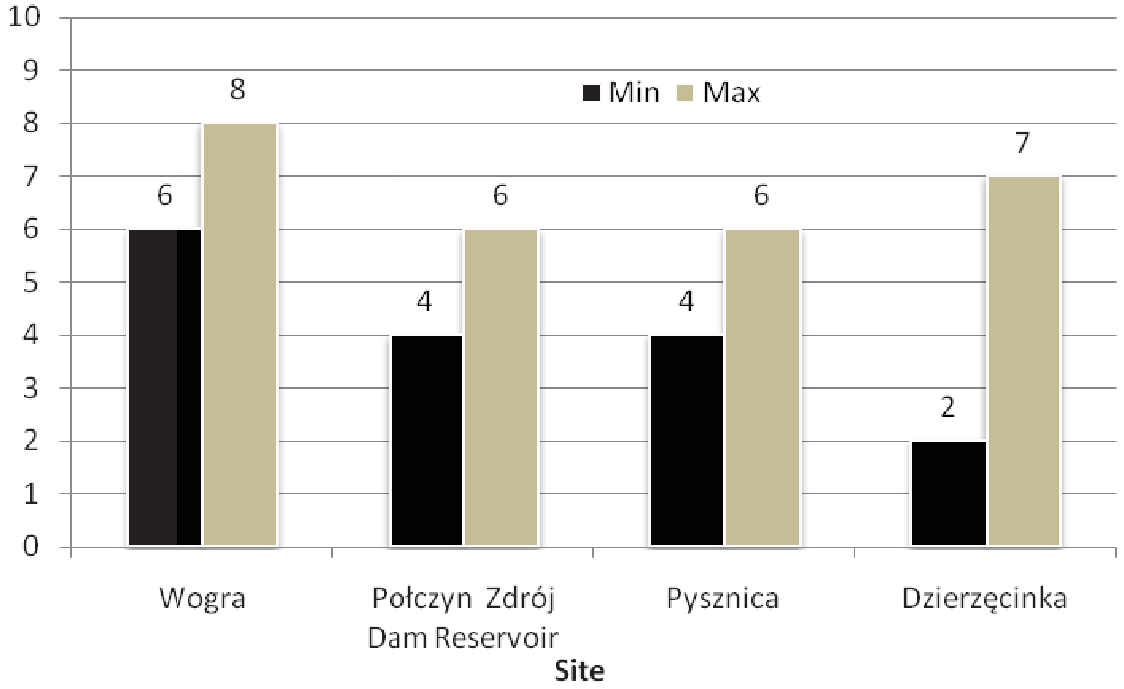


Fig. 6. TBI Index comparison on research sites
Rys. 6. Zestawienie wskaźnika TBI na stanowiskach badawczych

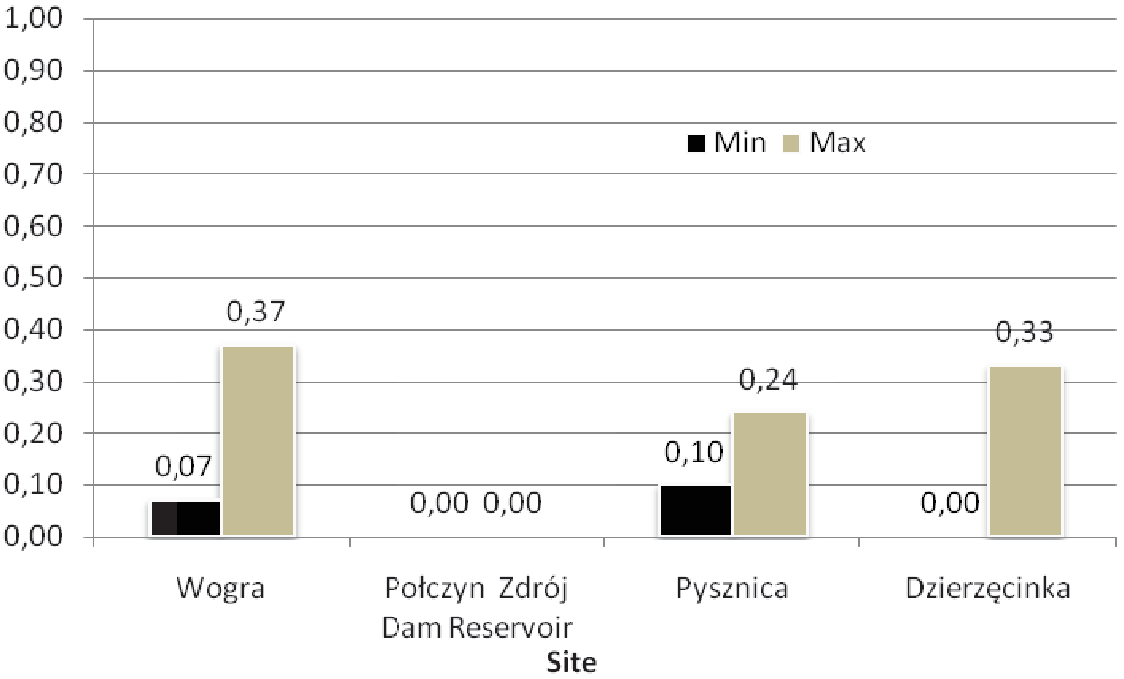


Fig. 7. EPT index comparison on research sites
Rys. 7. Zestawienie wskaźnika EPT na stanowiskach badawczych

4. Discussion

Biological methods record long-term changes in a given aquatic ecosystem, which is an undeniable advantage [6]. These changes are difficult to demonstrate while analysing physicochemical parameters as they characterize water quality only at the time of sample collection [28]. First biotic indices came into being already in the second half of the 19th century [9, 14, 25], the decline of many species of aquatic organisms as a result of adverse changes in water quality caused mainly by developing industry had its contribution to this process. Since the 60's of the 20th century, the indices became commonly used for water quality assessment. [1, 4, 14, 26].

Macroinvertebrates constitute a group of organisms most frequently used in biomonitoring studies of rivers [18]. One of the possible and most popular approaches is the use of taxonomic lists to calculate a "biotic index" which summarizes in a single number the information provided by the population structure [21]. Two types of such indices can be distinguished. Diversity indices are related to the population structure and are not specific to any type of contamination; in contrast biotic indices, are based on the tolerance of taxa to a particular pollutant [7].

Diversity (Fig. 2) and density (Fig. 3) indices proved that the highest water quality was found in the Pysznica river. This is a watercourse formerly put through the process of renaturalization, the aim of which was to recreate natural, existent before transformation, floodplains. River regulation and damming are considered to have the most important destructive impact on biota due to terrestrialisation and fragmentation of the river floodplain system [20]. The difference between natural and regulated river consists in the fact that the former is characterized by abundance of river structures, whereas the latter by their lack or poverty, which in turn has a vast impact on living and dwelling conditions of river organisms, including invertebrates [22]. The received diversity (Fig. 2) and density (Fig. 3) results confirmed that habitats formed in renaturalized watercourse were the most advantageous for benthos. Poor results for the Połczyn Zdrój Dam reservoir, created as a result of antropogenic regulations also indicate essential aspect of natural river continuum. Such situation may be as well explained by the young age of the reservoir which – as it results from the recent research conducted by the department of Environmental Biology at the Koszalin University of Technology – has not been inhabited yet by the typical hololimnic fauna. At the same time, scarce macrozoobenthos may be a result of adverse physiochemical conditions prevailing in these waters as for example lack of oxygen in the vicinity of the bottom, despite the very small depth of the reservoir. Such conditions cause the occurrence of specific group of organisms which can adapt themselves to those very hard conditions. Ephemeroptera, Ple-

coptera and Trichoptera families cannot be includes there, as they require more advantageous habitat conditions. It may be confirmed by the EPT index, which reached zero values for the reservoir (Fig. 7).

Also other biotic indices: S (Fig. 4), BMWP-PL (Fig. 5) support the above results concerning the dam reservoir. BMWP-PL index in literature is often judged to be the best for surface water assessment. According to [7, 27] only this index is seasonally independent and therefore it is adequate for water quality verification at different seasons of the year. The best value of this index occurred in the Pysznica river (Fig. 4) which may be confirmed by the positive aspects of conducted renaturalization process.

Comparing gathered results concerning the Dzierżęcinka river with results of [13] it can be observed that diversity and density reached lesser values than in 2006. Biotic indices did not reveal any significant differences. The drop in taxa quantity is significant (10 taxa), however an increase in EPT index took place. It may indicate decrease in the number of various habitats, as a type of substratum is the main factor influencing settlement of macroinvertebrates [17,19,24]. As a result of homogenization of the environment domination of conditions favored by organisms particularly vulnerable to pollutants (Ephemeroptera, Plecoptera and Trichoptera) took place.

The use of the biota in freshwater quality assessment is a requirement under the European Union's Water Framework Directive. The results gathered, show that biological indices, especially BMWP, adapted to Polish conditions, have sufficient sensitivity to assess the state of natural environment of various types of surface waters. However, methods based on these studies which are used in water quality assessment require further verification and testing on different river types [28].

References

1. **Admiraal W., van der Velde G., Smit H., Cazemier G.:** *The Rivers Rhine and Meuse in The Netherlands: present state and signs of ecological recovery*. Hydrobiologia, 265: 97-128, 1993.
2. **Allan J. D.:** *Ecology of flowing waters*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warsaw: 450, 1998.
3. **Błachuta J., Żurawska J., Brzostek-Nowakowska J., Martynko-Pluta E., Miluch J., Kassyk W., Wierzchowska E., Berendt I., Zakościelna A.:** *Monitoring of surface waters in Zachodniopomorskie Province.* Macroinvertebrates: 62, 2002.
4. **Cals M.J.R., Postma R., Marteijn E.C.L.:** *Ecological river restoration in The Netherlands: state of the art and strategies for the future*. Aquatic Consevation: Marine and Freshwater Ecosystems, 8: 61-70, 1996.

5. **Council of the European Communities:** *Directive 2000/60/EC, Establishing a Framework for Community Action in the Field of Water Policy*. European Commission PE-CONS 3639/1/100 Rev 1, Luxembourg, 2000.
6. **Fleituch T., Soszka H., Kudelska D., Kownacki A.:** *The use of macroinvertebrates as indicators of water quality in rivers: a scientific basis for Polish standard method*. Large Rivers vol. 13, Arch. Hydrobiol. Suppl. 141/3 no 3-4: 225-239, 2002.
7. **Garcia-Criado F., Tomé A., Vega F.J., Antolin C.:** *Performance of some diversity and biotic indices in rivers affected by coal mining in northwestern Spain*. Hydrobiologia, Kluwer Academic Publishers, Leon, 394: 209-217, 1999.
8. **Hartmann L.:** *Biologiczne oczyszczanie ścieków*. Wydawnictwo Instalator Polski, Warsaw, 1999.
9. **Klink A.:** *The Lower Rhine: paleoecological analysis*. [in] "Historical Change of Large Alluvial Rivers: Western Europe". John Willey, Chichester: 183-201, 1989.
10. **Kołodziejczyk A., Koperski P., Kamiński M.:** *Klucz do oznaczania słodkowodnej makrofauny bezkręgowej dla potrzeb bioindykacji stanu środowiska*". Biblioteka Monitoringu Środowiska, Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska, Warsaw: 136, 1998.
11. **Kownacki A., Soszka H., Kudelska D., Flejtuch T.:** *Bioassessment of Polish rivers based on macroinvertebrates.* [in] "11th Magdeburg seminar on Waters In Central and Eastern Europe: Assessment, Protection, Management" Geller W. et al. (eds.). Proceedings of the international conference, 18-22 October 2004 at the UFZ. UFZ-Bericht, 18/2004: 250-251, 2004.
12. **Kownacki A., Soszka H.:** *Guidelines for the evaluation of the status of rivers on the basis of macroinvertebrates and for intakes of macro-invertebrate samples in lakes.* Warsaw: 51, 2004.
13. **Lampart-Kałużniacka M., Celińska-Spodar A.**: *Monitoring miejskiego odcinka Dzierżęcinki z wykorzystaniem makrobentosu w celu renaturyzacji koryta rzeki*. Rocznik Ochrona Środowiska 10/2008: 444-457, 2008.
14. **Lelek A.:** *The Rhine River and some on its tributaries under human impact in the last two centuries.* [in] "Proc. Intern. Large River Symposium" Dodge D.P. (ed.). Canadian Special Publication of Fisheries and Aquatic Sciences, 106: 469-487, 1989.
15. **Pantle E., Buck H.:** *Die biologische Überwachung der Gewasser und die Darstellung der Ergebnisse*. Gas und Wasserfach, 96: 604, 1955.
16. PN-EN 27828. *Methods to take samples for biological examinations: guidelines for macrobenthos intake with the use of a hand net*. Polish Normalization Committee: 10, 2001.
17. **Richards C., Host G.E., Arthur J.W.:** *Identification of predominant environmental factors structuring stream macroinvertebrate communities within a large agricultural catchment*. Freshwat. Biol., 29: 285-294, 1993.
18. **Rosenberg D.M., Resh V.H.:** *Introduction to freshwater biomonitoring and benthic macroinvertebrates.* [in] "Freshwater Biomonitoring and Benthic Macroinvertebrates". Chapman and Hall, New York: 1-9, 1993.

19. **Ruse L.P.:** *Multivariate techniques relating macroinvertebrate and environmental data from a river catchment*. Wat. Res., 30: 3017-3024, 1996.
20. **Schiemer F.**: *Conservation of biodiversity in floodplain rivers*. Archiv. für Hydrobiologie, Supplement, 115: 423-438, 1999.
21. **Solimini A.G., Gulia P., Monfrinotti M., Carchini G.:** *Performance of different biotic indices and sampling methods in assessing water quality in the lowland stretch of the Tiber River*. Hydrobiologia, Kluwer Academic Publishers, Roma, 422/423: 197-208, 2000.
22. **Ślizowski R., Radecki-Pawlik A., Huta K.:** *Analiza wybranych parametrów hydrodynamicznych na bystrzu o zwiększonej szorstkości na Potoku Sanoczek*. Infrastructure and Ecology of Rural Areas, Polska Akademia Nauk, Cracow, 2: 47-58, 2008.
23. **Woodiwiss F.S.:** *The biological system of stream classification used by the Trent River Board*. Chemistry and Industry, 11, 443-447, 1964.
24. **Wright J.F., Moss D., Armitage P.D., Furse M.T.:** *A preliminary classification of running-water sites in Great Britain based on macro-invertebrate species and the prediction of community type using environmental data*. Freshwat. Biol., 14: 221-256, 1984.
25. **Van der Brink F.W.B., van der Velde G., Cazemier W.G.:** *The faunistic composition of the freshwater section of the River Rhine in The Netherlands: present state and changes since 1990.* [in] "Biologie des Rheins" Kinzelbach R., Friedrich G. (eds). Vol. 1, Limnologie Aktuell: 191-216, 1990.
26. **Van Urk G., Bij de Vaate:** *Ecological studies in the Lower Rhine in The Netherlands.* [in] "Biologie des Rheins" Kinzelbach R., Friedrich G. (eds). Vol. 1, Limnologie Aktuell: 131-145, 1990.
27. **Zamora-Muñoz C., Sáinz-Cantero C.E., Sánchez-Ortega A., Alba-Tercedor J.:** *Are biological indices BMWP and ASPT and their significance regarding water quality seasonally dependent? Factors explaining their variations*. Wat. Res., 29: 285-290, 1995.
28. **Zdoliński P., Lampart-Kałużniacka M.:** *Biological monitoring of the surface Pomeranian rivers (North Poland) on the basis of the macroinvertebrates*. Oceanological and Hydrobiological Studies, Vol. 36, Supplement 4: 119-126, 2007.
29. **Żmudziński L., Kornijów R., Bolałek J., Górniak A., Olańczuk-Neymann K., Pęczalska A., Korzeniewski K.:** *Słownik Hydrobiologiczny (ochrona wód, terminy, pojęcia i interpretacje)*. Wydawnictwo Naukowe PWN, 2002.

Ocena stanu jakości różnych typów wód na podstawie makrobentosowych wskaźników biotycznych

Streszczenie

Niniejsze badania prowadzono w 2006 i 2007 roku. Objęto nimi: rzeki: Pysznicę, Dzierżęcinkę oraz Wogrę, wraz ze zbiornikiem zaporowy w Połczynie Zdroju.

Każdorazowo pobrano cztery próby ilościowe i jedną próbę jakościową, za pomocą siatki ręcznej, co zgodne jest z normą PN-EN 27828:2001. Do oszacowania składu taksonomicznego wykorzystano stosowne klucze i przewodniki.

Na podstawie zaklasyfikowanych organizmów obliczono ich zróżnicowanie i zagęszczenie oraz indeksy biotyczne: TBI (ang. Trent Biotic Index), BMWP-PL (ang. Biological Monitoring Working Party), przystosowany do warunków polskich, wskaźnik saprobowy S, wskaźnik EPT – stosunek liczby taksonów jętek (*Ephemeroptera*), widelnic (*Plecoptera*) i chruścików (*Trichoptera*) do liczby wszystkich taksonów w próbie. Na tej podstawie wnioskowano o stanie ekologicznym badanych wód.

Najkorzystniejszy stan ekologiczny stwierdzono na rzece Pysznicy, która odprowadza wody ze zrenaturyzowanego terenu "Mokradło Pyszka". Jest to obszar oddany do eksploatacji w 2004 roku. na którym m.in. usypano wyspy z gruntów organicznych. Spowodowało to zmianę morfologii koryta, co zaskutkowało wzrostem obfitości nowych mikrosiedlisk i pojawieniem się większej przestrzeni życiowej dla organizmów wodnych. Opisane zabiegi techniczne wpłynęły korzystnie na bioróżnorodność populacji, co spowodowało poprawę stanu ekologicznego wód.

W analizowanych badania najmniej korzystne wartości indeksów odnotowano w przypadku zbiornika zaporowego w Połczynie Zdroju. Fakt ten można tłumaczyć, młodym jego wiekiem, dlatego nie zdążyły się tutaj wytworzyć jeszcze typowe dla jezior, siedliska bytowania makrofauny, co niekorzystnie wpłynęło na stan wód.

Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, że metody biologiczne oparte na makrobezkręgowcach (popularne i szeroko stosowane w wielu krajach Europy Zachodniej i nie tylko) charakteryzują się wystarczającą czułością i są wspólnie z badaniami fizyczno-chemicznymi oraz morfologicznymi, odpowiednie do oceny stanu ekologicznego wód.

5

Sediment Accumulation Rates in the Gotland Deep, Baltic Proper Obtained by ^{210}Pb and ^{137}Cs Methods[1]

Aleksandra Szczepańska
Institute of Oceanology PAS, Sopot

Agata Zaborska
Aqua - Niva, Tromso, Norway

Janusz Pempkowiak
Institute of Oceanology PAS, Sopot

1. Introduction

Geochronology of sediments has important contribution to limnology and geochemistry including studies of accelerated eutrophication or regional erosion rates. It is also widely used to determine recent history of anthropogenic pollution and material balance [2]. Several different methods may be used to determine the ages of sediment layers. Historically, chronology has been based on qualitative methods such as stratigraphy, tectonics and morphology. However, the best results are obtained by means of radiometric dating, based on radioactive element activity e.g. radiocarbon, thorium, radiolead [11, 13].

The last few decades have seen dramatic growth in the use of ^{210}Pb geochronology. The radiolead method can provide valuable information on sediment mixing and sediment accumulation rates within the last 100-150 years [5]. Determination of sediment accumulation rates is important for understanding of geochemical process in surface sediments, especially origin of particulate matter and estimating flux of organic carbon to the bottom sediments [10, 14].

[1] This work was financially supported from the Baltic-C BONUS PLUS and TROJA-net programmes

The radiolead method seems to be most useful when applied to sedimentation rates in coastal marine, estuarine and lacustrine environments, especially when supported by the ^{137}Cs validation [6, 7].

The method is based on measurements of ^{210}Pb (half life – 22,3 years) activity – the end product of the ^{238}U decay series. It's presence in the atmosphere is due to the diffusion of ^{222}Rn from the rocks into the atmosphere where it decays to ^{210}Pb [9, 12]. This ^{210}Pb is then removed from the atmosphere by dry and wet deposition. After falling into lakes or oceans it is deposited on the bottom of the lake. ^{210}Pb is also produced by the disintegration of ^{222}Rn derived from ^{226}Ra dissolved in water and trapped in mineral rocks. The ^{210}Pb derived from atmosphere is called excess – $^{210}Pb_{ex}$, the ^{210}Pb from the mineral matrix is called supported – $^{210}Pb_{supp}$. The amount of the $^{210}Pb_{ex}$ changes over time, it depends on the atmospheric fallout while the amount of the $^{210}Pb_{supp}$ is always constant [4].

The dependence between activity concentration and the depth below sediment-water interface, the so called radiolead profile, serves as a basis for sediment dating. Two methods are often used in this respect: CRS (usually) and CIC (sparsly).

This papers compares the results obtained from applying the constant rate of supply (CRS) model to the ^{210}Pb activity data with the results obtained by means of ^{137}Cs data. The study was carried out on the sediment cores collected from two stations in the Baltic Sea (Gotland Basin).

2. Materials and methods

Sediment cores from the Gotland Deep were collected in 1989 (II) and 2007 (I) (Table 1 and Figure 1). Samples were analysed in the Institute of Oceanology, Polish Academy of Sciences (IOPAS). The dried samples were ground with a mortar and pestle. Sediment samples of 0,1g were spiked with ^{209}Po and dissolved in perchloric acid followed by hydrofluoric acid. After removing acids, the dry residue was dissolved in 0.5 mol/dm^3, and ^{209}Po and ^{210}Pb were deposited from acidic solution onto silver disks. The activities of radionuclides on disks were counted for 1 day in a multi-channel analyzer (Canberra).

Table 1. Location of sediment cores
Table 1. Współrzędne geograficzne stacji pobierania próbek

Station	Latitude	Longitude	Depth [m]	Porosity
I	56º37' N	19º20' E	135	0,84-0,98
II	56º19' N	18º36' E	85	0,71-0,94

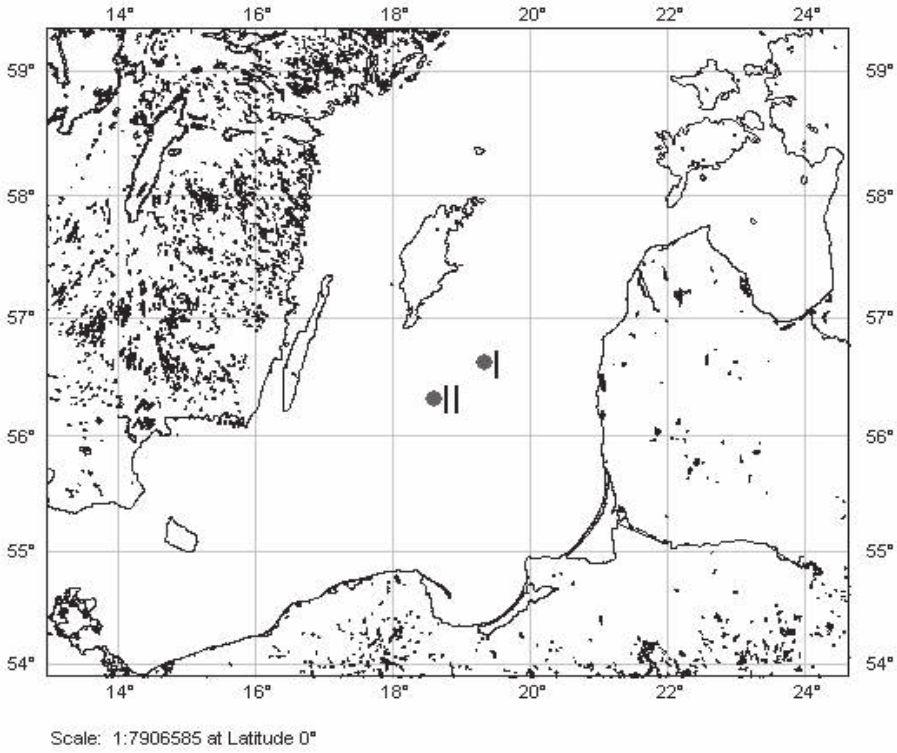


Fig. 1. Map of the Baltic Sea (southern and central) showing the location of sampling sites
Fig. 1. Mapka Morza Bałtyckiego z zaznaczonymi stacjami pobierania próbek

Sediment accumulation rates were calculated using CRS model [3]. The model assume the variable initial concentration of $^{210}Pb_{ex}$ and sediment accumulation rate but the constant flux of $^{210}Pb_{ex}$ that reaches the sediment-water interface.

Sediment accumulation rates were calculated according to the formula:

$$A_t = A_0 e^{-\lambda t}$$

where: A_t is the activity at time t, A0 is the activity at time 0, λ is the radionuclide decay constant.

When t is replaced by t=x/ν (x – depth of a given sediment layer, ν – sedimentation rate) the above formula can be rewritten:

$$A_t = A_0 e^{-\lambda\, x/\nu}$$

$$\ln A^{210}Pb_{ex}(x) = \ln A^{210}Pb_{ex}(0) - (\lambda/\nu)x$$

where: $A^{210}Pb_{ex}(x)$ is activity at layer x, $A^{210}Pb_{ex}(0)$ is activity at layer 0, λ is decay constant, ν is sedimentation rate.

In the CRS model:

$$A_x = A_0 e^{-\lambda t}$$

$$x/\nu = 1/\lambda \ln \Sigma A_{cx} / \ln \Sigma A_{c0}$$

and ΣA_{cx} is the cumulative residual $^{210}Pb_{ex}$ activity beneath sediments of depth x, ΣA_{c0} is the total $^{210}Pb_{ex}$ activity in the sediment column, x is the cumulative depth (cm), ν is the sediment accumulation rate (cm/year), t is the age of sediment (years).

The ^{137}Cs activity was determined using gamma spectrometry. Samples of known mass were placed in a gamma counter equipped with an HP Ge detector with an energetic resolution of 1.8 kV for the ^{60}Co line. Calibration of the counter was performed based on the reference IAEA materials. The mean counting time was 24 h.

3. Results

The sediments were black silty clay with shell fragments. Humidity and porosity were necessary for dating sediments. The sediment cores collected from two stations exhibited different porosity and humidity.

Total ^{210}Pb activities are higher at station II (Table 3). They ranged from 590 Bq/kg at the surface layer to 44 Bq/kg at lower sediment section. Station II is a deeper station so there is more time for sorption of ^{210}Pb than seafloor deposition. The activity of ^{210}Pb at station I range from 378 Bq/kg to 27 Bq/kg (Table 2).

The supported $^{210}Pb_{supp}$ activity concentration was calculated as the mean of activities in layers with constant activity below the decay zone.

$^{210}Pb_{ex\ activity}$ concentrations were calculated as the difference between total ^{210}Pb and $^{210}Pb_{supp}$ activities:

$$^{210}Pb_{ex} = {}^{210}Pb_{tot} - {}^{210}Pb_{supp}$$

The ^{210}Pb activities decrease exponentially until $^{210}Pb_{supp}$ levels are reached. It occures at depth about 10cm at station I (Figure 2a) and 7cm at station II (Figure 2b). Sediment accumulation rates were calculated using CRS model. At station I sediment accumulation rate equals 0,7 mm/year, while sediment accumulation rate at station II equals 0,5 mm/year.

The sediment accumulation rate determined by ^{137}Cs is equal to the depth of ^{137}Cs occurrence derived by 54 (time of analyses time of radio cesium introduction to the environment; 2008-1954). At station II it is higher than that determined from the ^{210}Pb profiles. It is equal to 1,7 mm/year. At station I sediment accumulation rate determined by ^{137}Cs is equal to 1,5 mm/year.

^{137}Cs has been introduced in the environmental as a consequence of nuclear weapons tests from 1954-1976. The significant quantities of ^{137}Cs introduced also as a result of Chernobyl accident in 1986. ^{137}Cs method is used commonly for validation ^{210}Pb results [1, 8]. However, cesium may be introduced into deeper sediment layers due to surface sediments mixing. The mixing can be executed by boths activity of benthic organisms, and physical factors.

Table 2. Activities of $^{210}Pb_{tot,}$, $^{210}Pb_{supp}$, $^{210}Pb_{ex}$ and ^{137}Cs (Bq/kg) at station I
Table 2. Stężenie aktywności $^{210}Pb_{tot,}$, $^{210}Pb_{supp}$, $^{210}Pb_{ex}$ i ^{137}Cs (Bq/kg) w osadach dennych pobranych na stacji I

Layer (cm)	^{210}Pb activities (Bq/kg)			^{137}Cs activity (Bq/kg)
	Total	Supported	Excess	
0-1	378	30	348	341
1-2	298	30	268	-
2-3	258	30	228	-
3-4	185	30	155	133
4-5	128	30	98	
5-6	68	30	38	55
6-7	54	30	24	-
7-8	68	30	38	33
8-9	36	30	6	-
9-10	24	30	-	3
10-11	31	30	-	-
11-12	25	30	-	0
13-14	32	30	-	-
15-16	30	30	-	-
17-18	32	30	-	-
19-20	33	30	-	-
21-22	31	30	-	-
23-24	30	30	-	-
25-26	29	30	-	-
27-28	30	30	-	-

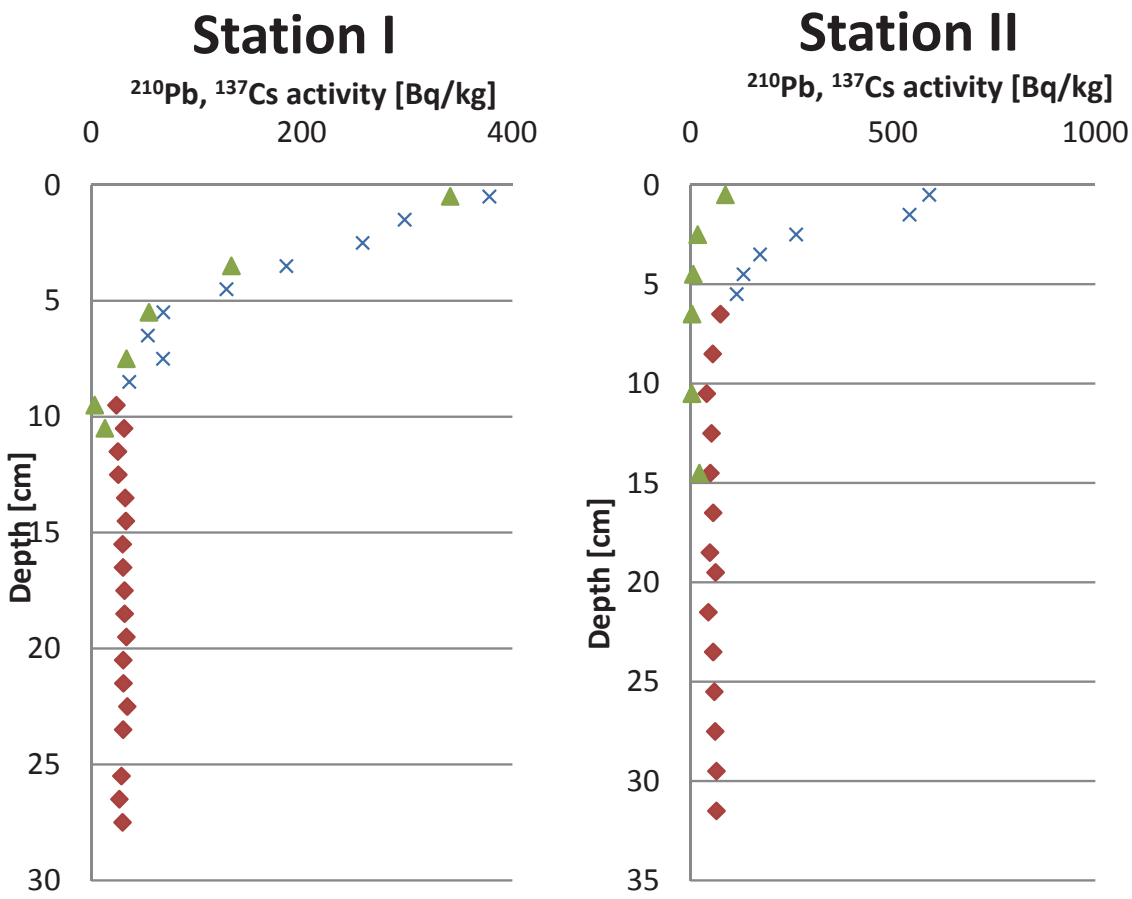


Fig. 2. ^{210}Pb activity against sediment depth profiles. Rhombs mark $^{210}Pb_{supp}$, x mark $^{210}Pb_{ex}$, triangles mark ^{137}Cs

Fig. 2. Profile stężenia aktywności mierzonych radionuklidów; romby $^{210}Pb_{supp}$, x $^{210}Pb_{ex}$, trójkąty ^{137}Cs

Table 3. Activities of $^{210}Pb_{tot,}$, $^{210}Pb_{supp}$, $^{210}Pb_{ex}$ and ^{137}Cs (Bq/kg) at station II
Table 3. Stężenie aktywności $^{210}Pb_{tot}$, $^{210}Pb_{supp}$, $^{210}Pb_{ex}$, i ^{137}Cs (Bq/kg) w osadach dennych pobranych na stacji II

Layer (cm)	^{210}Pb activities (Bq/kg)			^{137}Cs activity (Bq/kg)
	Total	Supported	Excess	
0-1	590	56	534	86
1-2	541	56	485	-
2-3	261	56	205	18
3-4	172	56	116	-
4-5	131	56	75	7
5-6	114	56	58	-
6-7	74	56	-	-
8-9	55	56	-	3
10-11	40	56	-	-
12-13	52	56	-	-
14-15	49	56	-	-
16-17	56	56	-	-
18-19	48	56	-	-
19-20	62	56	-	-
21-22	44	56	-	-
23-24	56	56	-	-
25-26	59	56	-	-
27-28	61	56	-	-
29-30	64	56	-	-
31-32	64	56	-	-

4. Discussion

Using ^{210}Pb and ^{137}Cs method can help to understand better geochemical process in surface sediments and provide information on pollution chronologies. ^{210}Pb have been widely applied to estimate the age of the sediment and the rate of sedimentation. The ^{210}Pb method of dating sediments is not only used in studies of early diagenesis but also to interpret the geochemical changes caused by man's activities during the last decade. We can use different models (e.g. CRS) which allow us to precisely determine the sediment accumulation rate.

^{137}Cs method usually confirm results obtained from ^{210}Pb geochronology. It's used to validate ^{210}Pb method. The rate of sediment accumulation derived from both techniques, ^{137}Cs and ^{210}Pb are usually similar.

Results obtained by ^{137}Cs method were higher than those determined by lead model. The differences could be caused by sediment mixing, especially physical mixing process. But not only physical processes caused mixing. It also could be caused by bioturbation, which can be defined as sediment displaced by the activity of bottom-living animals. Chemical mobility and resuspension also caused different results between sediment accumulation rates obtained by radio-lead and ^{137}Cs methods.

References

1. **Abril J.M.:** *Constraints on the use of ^{137}Cs as a time-marker to support CRS and SIT chronologies.* Environmental Pollution 129, 31-37, 2003.
2. **Alvarez-Iglesias P., Quintana B., Rubio B., Perez-Arlucea M.:** *Sedimentation rates and trace metal input history in intertidal sediments from San Simon Bay (Ria de Vigo, NW Spain) derived from ^{210}Pb and ^{137}Cs chronology.* Journal of Environmental Radioactivity 98, 229-250, 2007.
3. **Appleby P.G., Oldfield F.:** *The concentration of lead-210 dates assuming a constant rate of supply and unsupported ^{210}Pb to the sediment.* Cantena 5, 1-8, 1978.
4. **Appleby P.G., Oldfield F.:** *The assessment of ^{210}Pb data from sites with varying sediment accumulation rates.* Hydrobiology 103, 29-35, 1983.
5. **Baskaran M., Naidu A.S.:** *^{210}Pb derived and the fluxes of ^{210}Pb and ^{137}Cs isotopes into continental shelf sediments, East Chukchi Sea, Alaskan Arctic.* Geochimica and Cosmochimica Act, Vol. 59, No. 21, 1995.
6. **Benoit G., Rozan T.F.:** *^{210}Pb and ^{137}Cs dating methods in lakes: a retrospective study.* Journal of Palelimnology 25, 455-465, 2000.
7. **Lima A.L., Hubeny J.B., Reddy Ch., King J.W., Hughen K.A., Eglinton T.:** *High-resolution historical records from Pettaquamscutt River basin sediments: 1. ^{210}Pb and varve chronologies record of ^{137}Cs released by the Czernobyl accident.* Geochimica and Cosmochimica Acta, Vol. 69, No. 7, 2004.
8. **Lu X.:** *Application of the Weidbull extrapolation to ^{137}Cs geochronology in Tokyo Bay and Ise Bay, Japan.* Journal of Environmental Radioactivity 73, 169-181, 2004.
9. **McDonald C.P., Urban N.R.:** *Sediment radioisotope dating across a stratigraphic discontinuity in a mining-impacted lake.* Journal of Environmental Radioactivity 92, 80-95, 2007.
10. **Pempkowiak J., Knapińska-Skiba D.:** *The determination of accumulation rates in the recent Baltic Sea sediments on the basis of Pb-210 and Cs-137 profiles.* Proc. 16th CBO, Kiel 1988, Vol, 2, 824-832, 1988.
11. **Pempkowiak J., Widrowski H.:** *Zanieczyszczenie metalami ciężkimi wierzchniej warstwy osadów dennych południowych rejonów Morza Bałtyckiego.* Arch. Ochrony Środowiska, 1-2, 55-66, 1988.

12. **Saxena D.P., Joos P., Grieken R.V., Subramanian V.:** *Sedimentation rate of the floodplain sediments of the Yamuna river basin (tributary of the river Ganges, India) by using ^{210}Pb and ^{137}Cs techniques.* Journal of Radioanalitycal and Nuclear Chemistry, Vol. 251, No. 3, 2002.
13. **Turner L.J., Delorme L.D.:** *Assessment of ^{210}Pb data from Canadian lakes using the CIC and CRS models.* Environmental Geology 28(2), 1996.
14. **Zaborska A., Carroll J., Papucci C., Pempkowiak J.:** *Intercomparison of alpha and gamma spectrometry techniques used in ^{210}Pb geochronology*. Journal of Environmental Radioactivity 93, 38-50, 2007.

Szybkość sedymentacji powierzchniowych osadów bałtyckich zmierzona przy użyciu ^{210}Pb i ^{137}Cs

Streszczenie

Metoda ołowiowa jest powszechnie używana do oznaczania wieku osadów. Dodatkowo pozwala ona lepiej zrozumieć procesy geochemiczne zachodzące w osadach. W celu poprawy jakości wyników metodę ołowiową weryfikuję się używając ^{137}Cs. Poniższy artykuł dotyczy porównania szybkości sedymentacji osadów uzyskanych przy pomocy metody ołowiowej (model CRS- Constant Rate of Supply) z wynikami uzyskanymi za pomocą ^{137}Cs. Obliczenia wykonane zostały dla dwóch osadów pobranych z Głębi Gotlandzkiej. Wyznaczone metodą ołowiową wartości współczynników sedymentacji (0,7 mm/rok dla I stacji i 0,5 mm/rok dla II stacji) były niższe od współczynników sedymentacji obliczonych za pomocą ^{137}Cs (1,5 mm/rok dla I stacji i 1,7 mm/rok dla II stacji). Rozbieżność była spowodowana mieszaniem powierzchniowym osadów.

6

Laboratory Investigations on Possibility of Thermal Utilisation of Post-production Waste Polyester[1]

Tadeusz Piecuch, Janusz Dąbrowski, Tomasz Dąbrowski
Koszalin University of Technology

1. Introduction

For many years amount of plastic waste has been increasing. They are produced in all fields of economy, industry and everyday life. Due to diversity, volume and long degradation period, their landfilling is not favourable. That is why it is very important to re-use or utilize plastics in one of types of recycling [1, 2, 15, 17]:

- raw material, when plastic waste are processed to the form of raw material, they had been produced from,
- material, when plastic waste are processed to the form of new products,
- energetic, when plastic waste is incinerated with recycling of energy.

Division of Water Sludge Technology and Waste Utilization for many years has investigated issues of thermal utilization of waste [3÷14]. Investigations in the Division are carried out on many groups of waste. Waste polyester from production of polyester clothing haberdashery is one of the types of investigated waste. At the moment waste polyester coming from production is stored on municipal landfill. This is the reason why the Division became interested in investigations on incineration of waste polyester or its co-incineration together with fine coal or other wastes [3, 4].

Results of investigations on the possibility of thermal utilization of waste polyester in the process of incineration are presented in this paper. The

[1] Work financed by means for scientific projects In the years 2007-2010 as a research project

aim of this research was to determine optimal temperature of the process and value of the excess air factor, at which concentrations of pollutants in flue gas fulfil emission standards for waste incineration installations [16]. The paper also presents proposal of technological installation for burning waste polyester or its co-burning with other wastes. This installation assures full protection of air against the harmful components of flue gas.

2. Materials and methods

2.1. Range of investigations

Investigations consisted of:

- determination of properties of investigated material (particle fraction distribution, bulk density, calorific value),
- investigation of the incineration process of waste polyester.

The laboratory investigations of the incineration process were carried out in the following conditions: temperature T=600÷1200°C, the excess air factor λ=1.3÷2.1, incineration time t=1 min. Mass of the sample, in relation to volume of incineration chamber was 5.8 and 1.2 kg/m^3 of the chamber.

Measurements of calorific value Q_s were carried out using calorimeter according to Polish Standards PN-81/G-04513. Concentrations of carbon monoxide CO, sulphur dioxide SO_2, sum of nitrogen oxides NO_X, carbon dioxide CO_2 and oxygen O_2 were measured in flue gases.

The excess air factor λ was determined through analysis of flue gas. λ was calculated on the basis of CO_2 content, using following equation:

$$\lambda = \frac{CO_{2max}}{CO_{2p}} = \frac{20.95}{20.95 - CO_{2p}} \tag{1}$$

The inflow of air for the process was regulated in order to keep the excess air factor λ within the range values applied for solid fuels in installations with hand-fired grates (λ=1.3÷1.6) and with mechanical grates (λ=1.6÷2.1) [14, 15].

Received results were compared with admissible values given in Polish Standards for emission standards from installations [16].

2.2. Materials used in investigations

Waste polyester used in investigations comes from production process of raw material for production of buttons from polyester resin ESTROMAL. This type of polyester is characterised by high mechanical and thermal

resistance, and elevated resistance to chemical reagents. The content of moisture in waste polyester was 2.5%, energetic properties determined by calorific value was 28.6 MJ/kg. Particle fractions distribution of studied waste polyester is presented in Table 1 and Fig. 1, in the form of fractional composition curve.

Table 1. Particle fractions distribution of studied waste polyester
Tabela 1. Analiza ziarnowa odpadów użytych do badań

Particles diameter, d, [mm]	Mass, m, [g]	Output, γ, [%]
<0.25	1.59	0.54
0.63÷0.25	3.84	1.30
0.8÷0.63	2.50	0.84
1.0÷0.8	3.87	1.31
2.0÷1.0	41.81	14.12
4.0÷2.0	123.48	41.70
6.3÷4.0	104.20	35.19
>6.3	14.81	5.00
Total	296.09	100.00

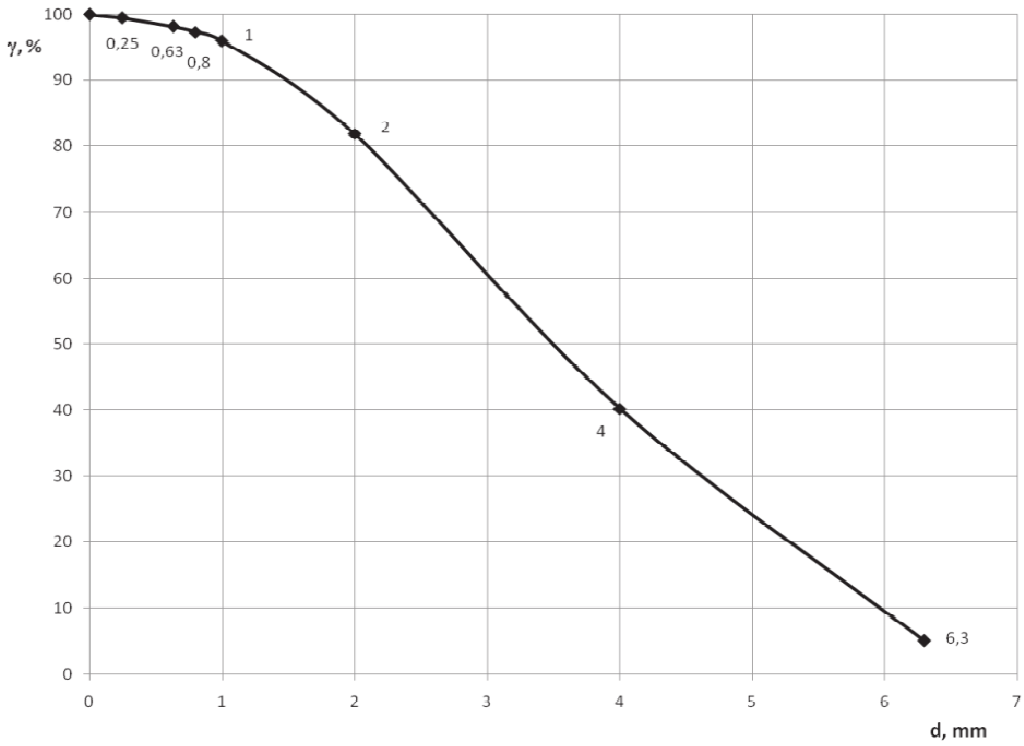


Fig. 1. Fractional composition curve of waste polyester
Rys. 1. Krzywa składu ziarnowego odpadów poliestrowych

2.3. Experimental stand

Measurements of calorific value of investigated material were carried out using microprocessor calorimeter KL-11 „Mikado" (Fig. 2). The calorimeter is designed for measurement of calorific value of solid or inexplosive fuels and flammable organic substances.

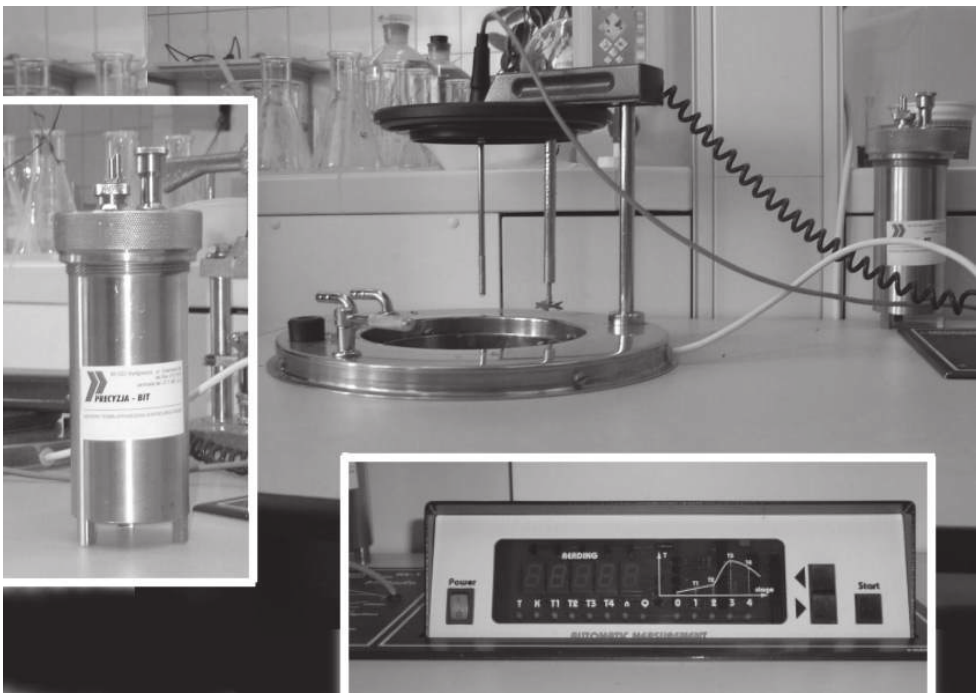


Fig. 2. „Mikado" KL-11 Calorimeter
Rys. 2. Kalorymetr KL-11 „Mikado"

The measurement consists in total incineration of the sample in the atmosphere of oxygen under pressure in a calorimetric bomb, plunged in water. Increase of water temperature is measured. Calorific value is calculated automatically and presented on the calorimeter's digital display.

Investigations of incineration process were carried out in the experimental stand presented in Fig. 3 and as diagram in Fig. 4. The main components of the stand are: pipe furnace (1) and combustion gas analyser (5).

PRC 20 HM is a laboratory monozonal pipe furnace with horizontal heating of maximum temperature of continuous work 1200°C. The accuracy of temperature control is ±5°C. Microprocessor temperature programmator MRT-4 is a part of furnace which measures, controls and programmes temperatures of heating installation.

Fig. 3. Experimental stand for investigations of waste incineration process
Rys. 3. Instalacja do badania procesu spalania odpadów

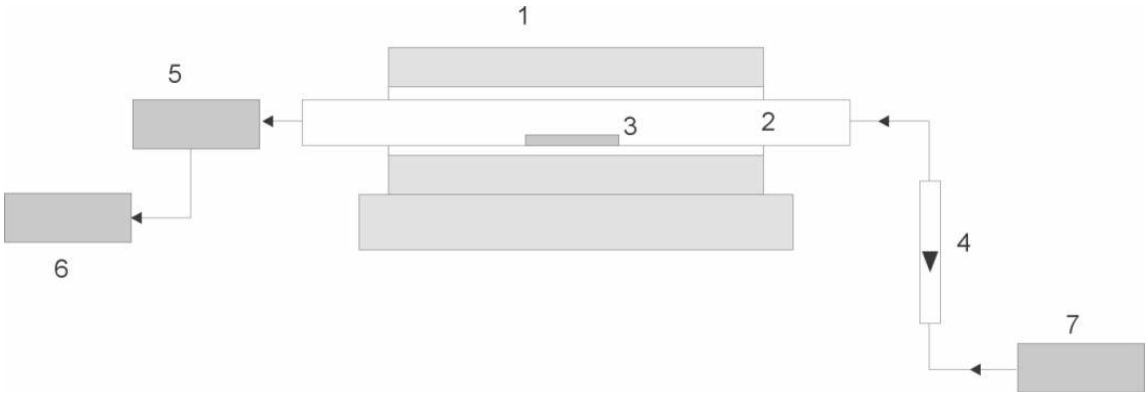


Fig. 4. Diagram of experimental stand for investigations of waste incineration process; 1 – pipe furnace, 2 – reactor, 3 – ceramic dish, 4 – rotameter, 5 – combustion gas analyser, 6 – computer, 7 – small diaphragmatic pump
Rys. 4. Schemat stanowiska badawczego do procesu spalania odpadów; 1 – piec rurowy, 2 – reaktor, 3 – kuweta ceramiczna, 4 – rotametr, 5 – analizator spalin, 6 – komputer, 7 – pompka przeponowa

The process of incineration was carried out in a reactor – quartz pipe which dimensions are: ϕ 25 x 2.5 x 710 mm (2). Samples of incinerated waste polyester were spread evenly in porcelain dish (3), and then placed in the quartz pipe of furnace (2). Combustion zone, 200 mm long, is located in the central part of the pipe. The process was carried out in the atmosphere of air, which

was introduced by a small diaphragmatic pump (7) through a rotameter (4) which measures flow rate.

Stream of flue gases from furnace reactor was analysed using combustion gas analyser MADUR GA-21 plus. The analyser is a versatile device, which measures concentration of gases with electrochemical and infrared sensors. Analyser used in investigations was equipped in electrochemical sensors of: O_2, CO, NO, SO_2, NO_2 and IR sensor of CO_2. Results of measurements are gathered through the whole measuring cycle in EEPROM memory and then processed with using a computer (6).

3. Results and discussion

During the initial stage of investigations the mass of sample in reference to the volume of the incineration chamber was 5.8 kg/m^3. This is the maximum single batch of sample which may be incinerated in the laboratory furnace. Results obtained at this amount of batch are presented in Table 2.

Table 2. Changes of concentrations of combustion gases against incineration temperature T and excess air factor λ at constant sample mass in reference to volume of incineration chamber 5.8 kg/m^3

Tabela 2. Zmiany stężeń gazów spalinowych w zależności od temperatury spalania T i współczynnika nadmiaru powietrza λ przy stałej masie próbki w odniesieniu do objętości komory spalania wynoszącej 5,8 kg/m^3 komory

T, [°C]	600			700		
λ	1.3	1.7	2.1	1.3	1.7	2.1
CO, [mg/m^3]	5860.49	5513.64	5227.87	5121.00	4982.29	4819.11
NO_x, [mg/m^3]	34.51	37.76	37.58	42.02	45.74	53.02
SO_2, [mg/m^3]	208.64	202.58	150.15	54.34	51.33	49.31
T, [°C]	800			900		
λ	1.3	1.7	2.1	1.3	1.7	2.1
CO, [mg/m^3]	4563.75	4088.75	3517.50	2476.43	1961.46	1825.43
NO_x, [mg/m^3]	44.69	55.96	70.72	76.87	83.38	86.13
SO_2, [mg/m^3]	35.18	30.89	27.74	19.39	18.59	17.16

T, [°C]	1000			1100			1200		
λ	1.3	1.7	2.1	1.3	1.7	2.1	1.3	1.7	2.1
CO, [mg/m^3]	–	–	–	–	–	–	–	–	–
NO_x, [mg/m^3]	–	–	–	–	–	–	–	–	–
SO_2, [mg/m^3]	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Analysis of results proves, that concentration of nitrogen oxides increases, and concentrations of sulphur dioxide and carbon monoxide decrease

along with process temperature increase. For example for λ=1.7 concentration of NO_X increased 120.8%, concentration of SO_2 decreased 90.8%, and CO 64.4%. While the increase of excess air factor does not cause significant changes as in the case of the temperature. E.g. for temperature 600°C decrease of concentration of SO_2 and CO is: 10.6% and 10.7%, whereas increase of concentration of NO_X was 12.0%. For 900°C concentrations drop of SO_2 and CO were: 11.5% and 26.3%, whereas growth of NO_X concentration was 12%.

It is clear visible, that concentration of CO is still very high in spite of high temperature of the process. Additionally large quantities of soot were formed (about 0.3 g/g of incinerated polyester). Soot makes measurements of flue gases very difficult, almost impossible. Therefore decision was made to stop investigations and to reduce quantity of incinerated waste. Farther investigations of the incineration process were carried out with the sample mass in reference to the volume of the incineration chamber 1.2 kg/m^3. At this quantity of batch, amount of formed soot was much smaller (between ten to a hundred times smaller, depending on values of other process parameters).

Results of investigations of incineration process of waste polyester, conducted at the mass of sample in reference to the volume of the chamber 1.2 kg/m^3 are presented in Table 3 and in figures 5÷7.

Table 3. Changes of concentrations of combustion gases against incineration temperature T and excess air factor λ at constant sample mass in reference to volume of incineration chamber 1.2 kg/m^3

Tabela 3. Zmiany stężeń gazów spalinowych w zależności od temperatury spalania T i współczynnika nadmiaru powietrza λ przy stałej masie próbki w odniesieniu do objętości komory spalania wynoszącej 1,2 kg/m^3 komory

T, [°C]	600			700		
λ	1.3	1.7	2.1	1.3	1.7	2.1
CO, [mg/m^3]	4016.67	2897.73	1658.30	3689.00	1441.67	1454.17
NO_x, [mg/m^3]	11.95	12.81	13.67	18.48	22.02	26.51
SO_2, [mg/m^3]	86.03	67.93	59.20	41.47	34.03	26.88
T, [°C]	800			900		
λ	1.3	1.7	2.1	1.3	1.7	2.1
CO, [mg/m^3]	394.00	352.12	229.50	16.12	8.33	7.54
NO_x, [mg/m^3]	31.16	34.03	35.46	51.25	57.37	58.57
SO_2, [mg/m^3]	12.01	8.58	5.58	5.72	5.72	2.86

T, [°C]	1000			1100			1200		
λ	1.3	1.7	2.1	1.3	1.7	2.1	1.3	1.7	2.1
CO, [mg/m^3]	6.375	5.31	5.31	3.18	2.125	2.12	3.18	2.12	1.25
NO_x, [mg/m^3]	59.24	62.73	66.21	62.73	67.95	73.18	67.95	73.18	80.15
SO_2, [mg/m^3]	5.72	5.72	2.86	4.86	2.86	2.86	2.86	0.00	0.00

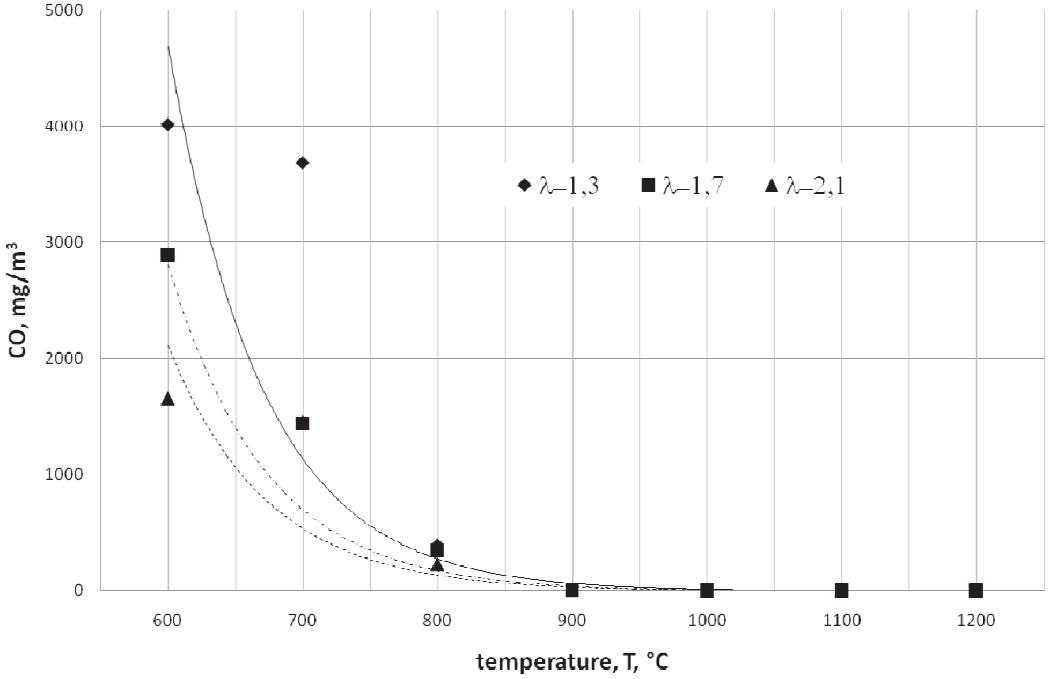


Fig. 5. Influence of temperature T on concentration of CO in dependence on λ
Rys. 5. Wpływ temperatury T na stężenie CO w zależności od współczynnika λ

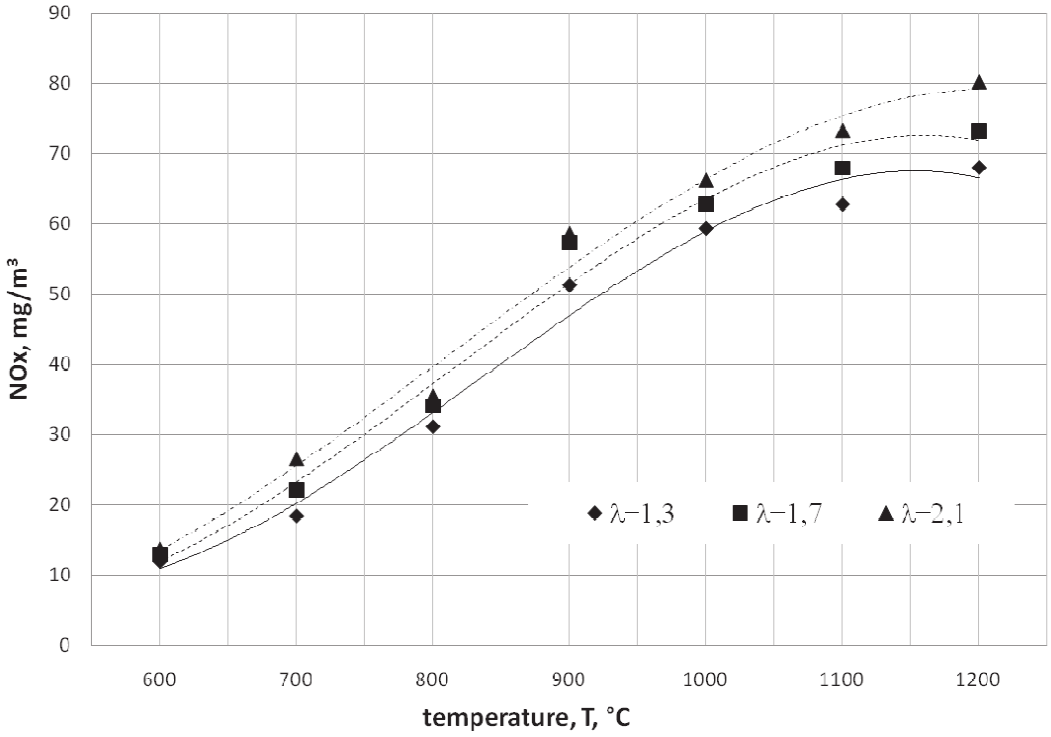


Fig. 6. Influence of temperature T on concentration of NO_X in dependence on λ
Rys. 6. Wpływ temperatury T na stężenie NO_X w zależności od współczynnika λ

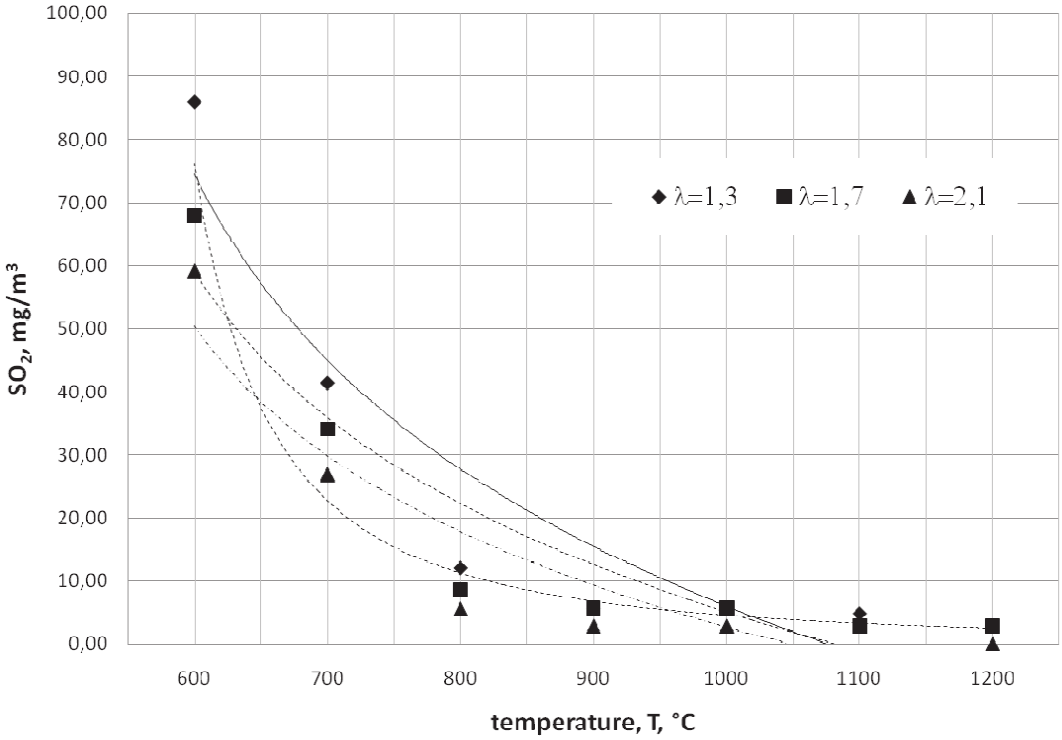


Fig. 7. Influence of temperature T on concentration of SO_2 in dependence on λ
Rys. 7. Wpływ temperatury T na stężenie SO_2 w zależności od współczynnika λ

On the base of conducted results analysis it must be stated that both temperature and excess air factor have substantial impact on quality of flue gases after the process. Increase of temperature causes increase of nitrogen oxides concentration (for λ = 1.7 – 471.2%), drop of sulphur dioxide concentration (for λ = 1.7 – 95.7%) and carbon monoxide concentration (for λ = 1.7 – 99.9%). In case of changes of excess air factor λ changes of determined gases ara following: for temperature 600°C decrease of SO_2 and CO is 31.2% and 58.7%, while increase of NO_X concentration was 14.3%. For temperature of 1200°C changes were respectively 100%, 60.8% and 17.9%.

Observing the courses of CO concentrations changes presented in Fig. 5 and courses of SO_2 concentrations changes shown in Fig. 7, dramatic falls of concentrations of both gases along with the growth of incineration temperature to about 850°C are clearly noticeable. Increase of the temperature beyond 850°C and change of excess air factor λ do not influence significantly on decrease of concentration of both gases in combustion gas. In case of NO_X (Fig. 6) increase of their concentration is even in the whole examined range of temperature and λ coefficient changes.

Comparison of obtained results of investigations with admissible values determined by emission standards from installations for incineration and co-

incineration of wastes (enclosure no. 5 in Decree [16]) shows, that in the whole examined range of temperatures and excess air factor λ, only concentration of NO_X were not bigger than admissible value. While in case of other gases emission standards from installations for incineration and co-incineration of wastes are fulfilled: for SO_2 above temperature about 650°C and for CO above 900°C. It means that installation for incineration of waste polyester should allow obtaining temperature over 900°C in the furnace chamber. It also should be equipped with technology for flue gases treatment especially when other types of waste will be co-incinerated together with waste polyester [2, 3].

4. Preliminary project of installation for waste polyester incineration

Schematic project of technology for waste incineration or co-incineration is presented in Fig. 8. Individual appliances are designated as nodes with letter W and consecutive number of next appliance (W1, W2, W3...).

The first node of installation is grate furnace W1. Flue gases from node W1 flow to node W2 – post combustion chamber. This is the first stage of flue gases treatment. Here hydrocarbons, carbon monoxide and part of solid phase (soot) contained in the flue gas are post combusted. Temperature in post combustion chamber should be over 1200°C, and combustion gases should stay there longer than 2.5 seconds. Obviously this is practically very difficult to achieve. At the flow velocity 10 to 12 m/s (assuming continuity of the stream), time of flue gas stay in node knot W2 will be about 0.2 second.

Next combustion gases flow to node W3 – heat exchanger. Here heat from combustion gas is recovered. This node entitles to state that this is utilisation of waste polyester, not only incineration.

After heat exchanger W3 flue gas goes to bag filters W4a. Temperature of filtered gas should not be greater than 240°C. Too high temperature of flue gas would damage filter bags. For full protection installation should also be equipped with electrostatic precipitator – node W4b.

Next two nodes are of installation are two columns with spray of $Ca(OH)_2$ (node W5) and NaOH (node W6) for reduction of sulphur dioxide, hydrogen chloride and hydrogen fluoride. In node W5 also part of heavy metals may be removed.

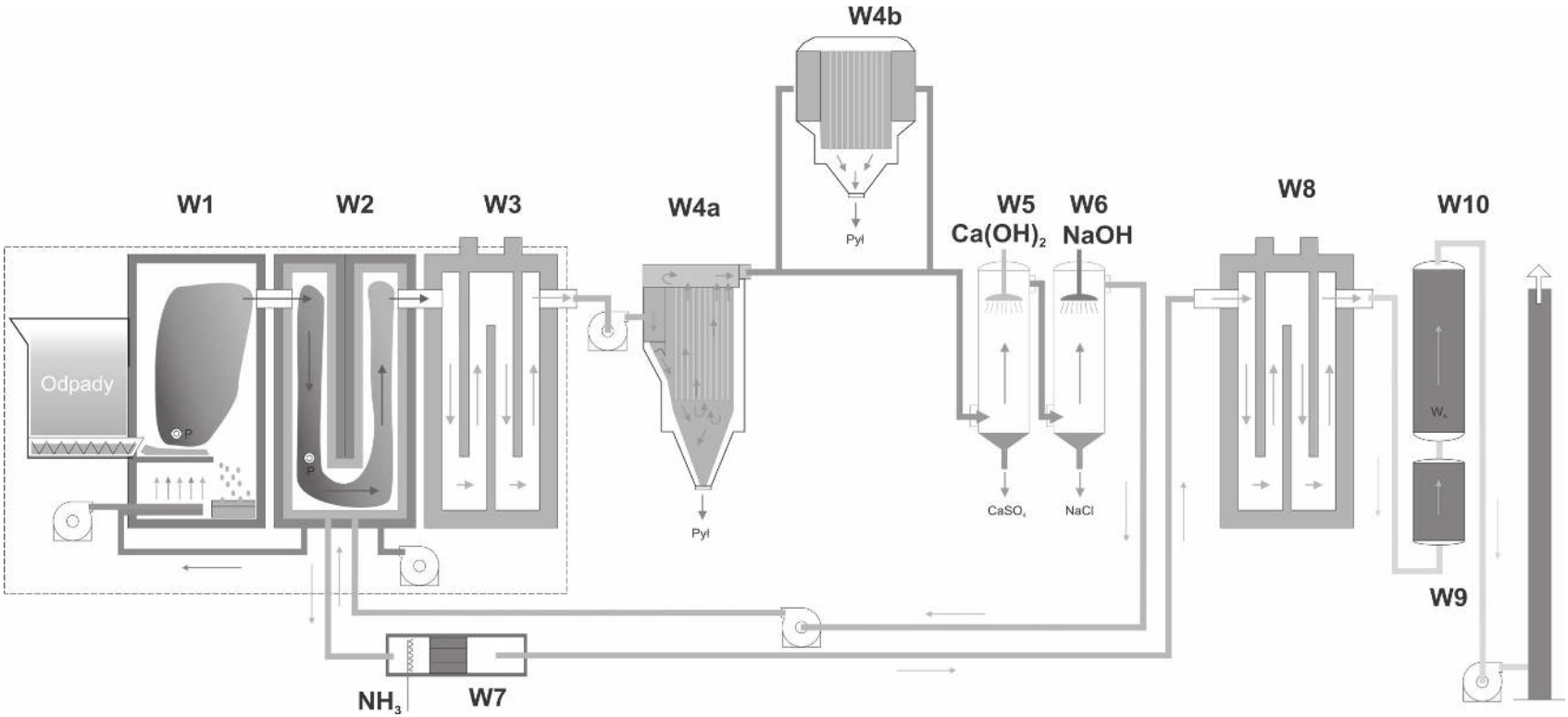


Fig. 8. Technological diagram of preliminary project of waste incineration installation; W1 – waste incineration chamber, W2 – post combustion chamber, W3 – heat exchanger, W4a – bag filter, W4b –electrostatic precipitator, W5 – reduction of SO_2, W6 – reduction of HCl and HF, W7 – reduction of NO_X, W8 – heat exchanger, W9 – reduction of mercury, W10 – column with active carbon

Rys. 8. Schemat technologiczny maszynowy spalarni; W1 – komora spalania odpadów, W2 – komora dopalania, W3 – wymiennik ciepła, W4a – filtr workowy, W4b – elektrofiltr, W5 – instalacja uławiania SO_2, W6 – instalacja uławiania HCl i HF, W7 – instalacja redukcji NO_X, W8 – wymiennik ciepła, W9 – instalacja neutralizacji par rtęci, W10 – instalacja doczyszczania spalin na węglu aktywnym

Pre-treated flue gas after node W6 will be too cool to go straight to reduction of NO_X. In order to obtain high efficiency of the process, temperature at least about 350°C (if catalysts are applied) is required. That is why flue gas after node W6 goes to heat exchanger – node W2. It is equipped with double thermal overcoat, which is a novelty of this technology. Heated flue gas is directed to node W7 – reduction of nitrogen oxides to nitrogen N_2 with application of ammonia NH_3.

After reduction of nitrogen oxides to free nitrogen flue gas should undergo reduction of mercury (node W9). Reduction of mercury is achieved by taking advantage of special propriety of mercury – creation of alloys with noble metals, so-called amalgams. A column equipped with barriers created from scales (gills) of platinum or gold is used for removal of mercury. But it is a huge investment cost. The column may be installed before heat exchanger W8 (quicker reaction, but bigger investment costs) or after (more difficult reaction, because of lower temperature, but smaller cost of node W9).

Flue gas after node W7 will be directed to heat exchanger W8, and then to node of sorption on active carbon (node W10). Temperature of flue gas after heat exchanger and before active carbon should be lower than 120°C. After sorption flue gas goes to the chimney.

Such installation during normal work is also a source of secondary waste and wastewater:

- secondary waste, so-called slag after node W1,
- soot and fly ash from bag filters (nodeW4a),
- mixture of water and plaster after node W5; requires dewatering,
- wastewater from node W6,
- used active carbon – secondary waste from node W10.

Full project of such installation also requires neutralisation and utilisation of secondary wastes as well as treatment of wastewater, choosing proper methods, depending on their amount. Appropriate investigation should be conducted, but after installation is started.

5. Conclusions

Results of investigations show that utilisation of waste polyester in the process of incineration is possible. In order to fulfil requirements determined by emission standards for installations for wastes incineration, temperature of process should be higher than 900°C. Additionally in the case of co-incineration of waste polyester together with other types of wastes, flue gas treatment installation is required. Preliminary project of such installation proposed in the

paper fully meets such requirements. It assures full protection of atmosphere against harmful combustion gas components.

References

1. **Błędzki A.K.:** *Recykling materiałów polimerowych*. WNT. Warszawa 1997.
2. **Chiu H.-T., Chiu S.-H., Jeng R.-E., Chung J.-S.:** *A study of the combustion and fire-retardance behaviour of unsaturated polyester/phenolic resin blends*. Polymer Degradation and Stability 70, 505-514, 2000.
3. **Dąbrowski J., Dąbrowski T., Piecuch T., Winiecki M.:** *Badania laboratoryjne nad możliwością współspalania miału węglowego wraz z osadami ściekowymi i odpadami poliestrowymi*. Inżynieria i Ochrona Środowiska, tom 11, nr 2, 129-140, 2008.
4. **Dąbrowski J., Dąbrowski T., Rytlewska A., Piecuch T.:** *Badania laboratoryjne nad możliwością współspalania miału węglowego i osadów ściekowych z zakładu przetwórstwa ryb*. Zeszyty Naukowe Politechniki Koszalińskiej Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Seria Inżynieria Środowiska Nr 23, 305-320, 2007.
5. **Dąbrowski T., Piecuch T., Hryniewicz T., Żuchowicki W.:** *Polish-Made Pyrolytic Convective Waste Utilizer of WPS Type. Structure, Principle of Operation and Evaluation. Problems of Residue Management After Thermal Waste Utilization.* The Journal of Solid Waste Technology and Management, November 1999, Vol. 26, Nos 3&4, 168-186, 1999.
6. **Dąbrowski T., Piecuch T.:** *Pyrolytical utilization of wastes coming from installation for fish processing plant wastewater treatment*. Archives of Environmental Protection Vol.32, no. 3, 97-113, 2006.
7. **Piecuch T., Dąbrowski T., Piekarski J., Dąbrowski J.:** *Energetyczne i ekologiczne rozwiązanie problemów utylizacji odpadów na bazie zaawansowanej technologii produkcji gazu pizolitycznego.* Miesięcznik Rynek Instalacji, Lwów, 10(137)/2008, 27-29, 2008.
8. **Piecuch T., Dąbrowski T., Piekarski J., Dąbrowski J.:** *Technologia produkcji gazu pirolitycznego*. Kwartalnik Gazinform, Sankt-Petersburg, 3/22, 45-47, 2008.
9. **Piecuch T., Juraszka B., Dąbek L.:** *Spalanie i piroliza odpadów oraz ochrona powietrza przed szkodliwymi składnikami spalin*, Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 2002.
10. **Piecuch T., Piekarski J., Dąbrowski T., Dąbrowski J.:** *Energetyczne wykorzystanie odpadów przemysłu chemii organicznej*, Kwartalnik GazRosii, Sankt-Petersburg, 2/2007, 74-77, 2007.
11. **Piecuch T., Piekarski., Dąbrowski T., Dąbrowski J.:** *Wykorzystanie odpadów chemii organicznej do produkcji gazu pirolitycznego*, Kwartalnik Gazinform, Sankt-Petersburg, 3/2007, 80-81, 2007.
12. **Piecuch T., Piekarski., Dąbrowski T., Dąbrowski J.:** *Wykorzystanie odpadów chemii organicznej do produkcji gazu pirolitycznego*, Kwartalnik Inżyniernyje Sistiemy, Sankt-Petersburg, 3(36)/2008, 66-71, 2008.

13. **Piecuch T.:** *Termiczna utylizacja odpadów i ochrona powietrza przed szkodliwymi składnikami spalin*, Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej. Koszalin 1998.
14. **Piecuch T.:** *Zarys metod termicznej utylizacji odpadów*. Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej. Koszalin 2006.
15. **Polaczek J., Kijeński J.:** *Recykling tworzyw sztucznych według koncepcji zielonej chemii*. Polimery T. 49 Nr 10. 2004.
16. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 20 grudnia 2005 w sprawie standardów emisyjnych z instalacji Dz. U. 260 poz. 2181.
17. **Ryu C., Phan A.N., Sharifi V.N., Swithenbank J.:** *Combustion of textile residues in a packed bed*. Experimental Thermal and Fluid Science 31, 887-895, 2007.

Badania laboratoryjne nad możliwością termicznej utylizacji poprodukcyjnych odpadów poliestrowych

Streszczenie

Od wielu lat obserwuje się nieustanny wzrost ilości odpadów tworzyw sztucznych. Pochodzą one z różnych dziedzin przemysłu, gospodarki i życia codziennego.

Katedra Techniki Wodno-Mułowej i Utylizacji Odpadów Politechniki Koszalińskiej od wielu lat zajmuje się problematyką termicznej utylizacji odpadów [3÷14]. Badania w Katedrze prowadzone są nad wieloma grupami odpadów. Jedną z nich są odpady poliestrowe pochodzących z zakładu produkującego galanterię odzieżową.

W artykule przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych nad możliwością termicznej utylizacji odpadów poliestrowych w procesie spalania. Celem badań było ustalenie optymalnej temperatury procesu oraz współczynnika nadmiaru powietrza, przy których stężenia zanieczyszczeń w gazach odlotowych będą spełniały standardy emisyjne dla instalacji do spalania odpadów. Zaproponowano również układ technologiczny, który pozwala na spalanie odpadów poliestrowych, również z dodatkiem innych odpadów. Układ ten zapewnia pełną ochronę powietrza przed szkodliwymi składnikami spalin.

Laboratoryjne badania procesu spalania prowadzono w następujących warunkach: temperatura T = 600÷1200°C, współczynnik nadmiaru powietrza λ = 1,3÷2,1, czas spalania t = 1 min. Masa próbki, określona w odniesieniu od objętości komory spalania, wynosiła 5,8 i 1,2 kg/m^3 komory.

Porównując uzyskane wyniki badań z wartościami dopuszczalnymi określonymi poprzez standardy emisyjne z instalacji spalania i współspalania odpadów (załącznik nr 5 Rozporządzenia [16]) można zauważyć, że w całym badanym zakresie temperatur i współczynnika λ tylko stężenie NO_X nie przekroczyło wartości dopuszczalnej. Natomiast dla pozostałych gazów standardy emisyjne z instalacji spalania i współspalania odpadów spełnione są: dla SO_2 powyżej temperatury około

650°C, a dla CO powyżej 900°C. W związku z tym konieczne jest zaprojektowanie instalacji pozwalającej na uzyskanie temperatury w komorze paleniskowej powyżej 900°C oraz instalacji oczyszczającej spaliny. Szczególnie gdy wraz z odpadami poliestrowymi współspalane będą innego rodzaju odpady [2, 3].

Istnieje możliwość termicznej utylizacji odpadów poliestrowych w procesie spalania. Aby jednak spełnione były standardy emisyjne dla instalacji do spalania odpadów, temperatura procesu powinna być wyższa niż 900°C. Dodatkowo w przypadku współspalania odpadów poliestrowych z innymi odpadami konieczne będzie również zastosowanie dodatkowej instalacji oczyszczania spalin. Zaproponowany układ technologiczny spełnia te wymagania. Zapewnia on pełną ochronę powietrza przed szkodliwymi składnikami spalin.

7

Gospodarka pierwotnymi nośnikami energii w Polsce a ochrona środowiska przyrodniczego

Eugeniusz Mokrzycki, Alicja Uliasz-Bocheńczyk
Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków

1. Wprowadzenie

Współczesna gospodarka i rozwój cywilizacyjny powodują wzrost wykorzystania surowców energetycznych. Analizując dynamikę zmian struktury światowego bilansu paliwowo-energetycznego oraz jej perspektywy do 2020 roku i dalej należy stwierdzić, że udział węgla – jako źródła energii jest obecnie największy i ta tendencja utrzyma się do 2030 roku. Głównym konkurentem węgla jest i będzie w przyszłości gaz ziemny, jako zdecydowanie czystsze źródło energii.

Pozyskiwanie surowców energetycznych i ich przetwarzanie są najbardziej uciążliwe dla środowiska przyrodniczego. Jednym z najtrudniejszych do rozwiązania problemów ochrony środowiska jest obecnie nadmierna emisja gazów cieplarnianych. W tym zakresie konieczna jest współpraca wszystkich państw świata.

Świadomość negatywnego oddziaływania na środowisko przyrodnicze sprawiła, że jedynym z głównych priorytetów Unii Europejskiej jest ograniczenie emisji gazów cieplarnianych z procesów wytwarzania energii elektrycznej. Rosnące zapotrzebowanie na energię bezpośrednią, przy spełnieniu wymagań ekologicznych, wymagać będzie stosowania czystych technologii węglowych oraz usuwania i składowania CO_2, tzw. technologii CCS. Te działania związane będą ze wzrostem kosztów wytwarzania energii elektrycznej.

Polska posiada znaczne zasoby pierwotnych paliw stałych, dlatego też krajowa energetyka jest oparta na tych nośnikach energii. W ponad 90% wytwarzana energia elektryczna pochodzi z węgla kamiennego i węgla brunatnego. W związku z tym zaniedbywano dywersyfikację paliw w kierunku węglowodorów płynnych i gazowych.

Wejście Polski do Unii Europejskiej w 2004 roku uzmysłowiło nam, że kraj musi się zmierzyć z wizjami zmian przygotowanych przez Komisję Europejską dla całej Unii. Plany i zamierzenia Unii nie przystają do naszej rzeczywistości i wcześniejszych planów [21, 29]. Aby sprostać wymaganiom ekologicznym, Polska musi dostosować swoją energetykę do standardów europejskich, co wiąże się z poniesieniem ogromnych środków finansowych w określonym horyzoncie czasowym.

2. Zasoby paliw pierwotnych w świecie i w Polsce

Rozwój cywilizacji na naszej planecie uzależniony jest od wykorzystania surowców mineralnych, w tym przede wszystkim kopalnych surowców energetycznych. Gospodarki państw wysoko rozwiniętych mogą zapewnić rozwój energetyki adekwatny do swoich potrzeb. Świat zafascynowany był kolejno: ropą naftową, energią jądrową, gazem, a obecnie odnawialnymi źródłami energii. Trzeba podkreślić, że w skali świata paliwa kopalne (węgiel kamienny, węgiel brunatny, ropa i gaz ziemny) zapewniają 80% popytu na pierwotne nośniki energii.

W tabeli 1 zamieszczono światowe zasoby (rezerwy) kopalnych surowców energetycznych w 2005 r. Z tabeli tej widać, że w strukturze zasobów kopalnych surowców energetycznych, surowce stałe stanowią ponad 60%, a resztę – węglowodory płynne i gazowe.

Tabela 1. Światowe zasoby (rezerwy) i zużycie kopalnych surowców energetycznych w 2005 rok (opracowano na podstawie Statistical Review of World Energy 2006)

Table 1. World resources (reserves) and use of energetic materials in 2005 (worked out on the basis of Statistical Review of World Energy 2006)

Wyszczególnienie	Rezerwy (zasoby udokumentowane) [Gton]	Struktura rezerw [%]	Zużycie [Mton]	Wystarczalność [lata]
Węgiel	537	62,4	2 929	183
Ropa naftowa	163	18,9	3 836	42
Gaz ziemny	161	18,7	2 474	65
Ogółem	861	100,0	9 239	93

Zasoby i produkcja węgla kamiennego

Zasoby (rezerwy) węgla kamiennego w poszczególnych regionach geograficznych świata zamieszczono w tabeli 2. Światowe zasoby udokumentowa-

ne węgla kamiennego w 2007 r. wynosiły około 431 mld ton, co stanowi około 51% zasobów węgla (kamiennego i brunatnego) [3]. Zasoby występujące w poszczególnych regionach geograficznych świata mają zróżnicowaną wielkość, jak również stopień rozpoznania.

Tabela 2. Zasoby węgla kamiennego (rezerwy) i węgla brunatnego w poszczególnych regionach geograficznych świata [66]
Table 2. Resources (reserves) of hard coal and brown coal in individual geographical regions of the world [66]

Kontynent/region geograficzny	Rezerwy [mld ton]			Struktura [%]	Wystarczalność zasobów (R/P)[3] [lata]
	węgiel kamienny[1]	węgiel brunatny[2]	ogółem		
Europa Euroazja	102,0	170,2	272,2	32,1	224
Ameryka Płn.	116,6	134,0	250,6	29,6	224
Ameryka Śr. i Płd.	7,2	9,0	16,2	1,9	188
Azja i kraje Pacyfiku	154,3	103,2	257,5	30,4	70
Afryka Środkowy Wschód	50,8	0,2	51,0	5,0	186
Świat, z tego	430,9	416,6	847,5	100,0	133
– UE	8,4	21,1	29,5	3,5	50
– OECD[4]	162,5	194,4	356,9	42,1	168
– FSU[5]	93,6	132,4	226,0	26,7	463
– pozostałe kraje	174,8	89,8	264,6	31,2	70

[1] antracyt, węgle bitumiczne; [2] węgle subbitumiczne, lignity; [3] R/P – *Reserves/Production* (stosunek wielkości zasobów do wielkości wydobycia w 2007 r.);
[4] OECD – *Organisation for Economic Co-operation and Development*;
[5] FSU – *Former Soviet Union*

Największe zasoby węgla kamiennego posiadają Stany Zjednoczone Ameryki Północnej około 112,3 mld ton, co stanowi około 26% światowych zasobów węgla kamiennego. W dalszej kolejności idą: Chiny – 62,2 mld Mg (14,4%), Indie – 52,3 mld Mg (ponad 12%), Federacja Rosyjska – 49,1 mld Mg (11,3%), RPA – 48 mld Mg (11,1%) i Australia – 37,1 mld Mg (8,4%) [66].

W tabeli 3 przedstawiono geologiczne zasoby bilansowe surowców energetycznych w Polsce i ich wydobycie w 2007 r.

Tabela 3. Geologiczne zasoby bilansowe surowców energetycznych w Polsce i ich wydobycie w 2007 roku, mln ton (gaz ziemny w mld m^3) [2]
Table 3. Geological balance resources of energetic fules in Poland and their production in 2007, mln tons (natural gas in mld m^3) [2]

Nośnik energii	Liczba złóż		Zasoby bilansowe		Wydobycie
	razem	zagospodarowane	stan na 31.12.2007	w tym zagospodarowane	
Węgiel kamienny	136	47	43 082	16 120	82,779
Węgiel brunatny	77	12	630	1 789	67,7
Ropa naftowa[1)]	84	68	23	20	0,70
Gaz ziemny[1)]	263	181	139	108	5,18
Metan pokładów węgla	51	22	99	25	0,53

[1)] zasoby wydobywalne

Węgiel kamienny w Polsce występuje w 136 złożach, z tego tylko 47 złóż jest zagospodarowanych. Węgiel kamienny występuje w 3 zagłębiach węglowych: Górnośląskim, Dolnośląskim i Lubelskim (tabela 4). Zasoby bilansowe wszystkich krajowych złóż węgla kamiennego, w okresie procesu głębokiej restrukturyzacji górnictwa, zmniejszyły się o 22 428 mln ton, czyli o ponad 34% i według stanu na 31.12.2007 r. wynosiły 43 082 mln ton [2]. Z tej liczby 43 mld ton zasobów bilansowych węgla kamiennego tylko 16 mld stanowią złoża zagospodarowane, z których można wydobyć około 4,2 mld ton węgla (zasoby operatywne).

W tabeli 5 zamieszczono głównych producentów węgla kamiennego w latach 2004÷2006 [17]. Trzeba podkreślić, że Chiny pozyskują połowę globalnej produkcji węgla kamiennego. Polska w 2007 r. wydobyła 82,779 mln ton węgla (tabela 3).

Tabela 4. Zasoby udokumentowane węgla kamiennego w Polsce, mln Mg [2]
Table 4. Documented resources of hard coal in Poland, mln Mg [2]

Zagłębie węglowe	Stan na 31.12.1990		Stan na 31.12.2007	
	zasoby bilansowe	zasoby przemysłowe	zasoby bilansowe	zasoby przemysłowe
Górnośląskie				
ogółem	57 164	16 568	33 793	3 866
w tym złoża zagospodarowane	29 192	16 168	15 292	3 866
Dolnośląskie				
ogółem	457	248	–	–
w tym złoża zagospodarowane	385	248	–	–
Lubelskie				
ogółem	7 889	476	9 288	342
w tym złoża zagospodarowane	485	194	827	342
Razem Zagłębia				
ogółem	65 510	17 292	43 082	4 209
w tym złoża zagospodarowane	30 062	16 610	16 119	4 209

Tabela 5. Główni producenci węgla kamiennego w latach 2004÷2006, mln ton [17]
Table 5. Main producers of hard coal in the years 2004÷2006, mln ton [17]

Kraj	Rok		
	2004	2005	2006
Chiny	1 956,0	2 158,9	2 481,5
USA	943,3	962,4	989,5
Indie	382,0	403,0	427,1
Australia	285,9	304,9	309,4
RPA	242,8	245,0	244,4
Rosja	189,8	202,9	233,2
Indonezja	132,4	152,2	169,0
Polska	101,2	97,9	95,2
Kazachstan	83,1	82,8	91,5
Kolumbia	54,2	59,1	63,7
Świat	4 633,8	4 934,0	5 363,8

Zasoby i produkcja węgla brunatnego

Zasoby (rezerwy) węgla brunatnego w regionach geograficznych świata zamieszczono w tabeli 2. Światowe zasoby udokumentowane węgla brunatnego w 2007 r. wynosiły około 417 mld ton, co stanowi około 49% zasobów węgla (kamienny + brunatny) [3].

Największe zasoby węgla brunatnego posiadają: Stany Zjednoczone Ameryki Północnej około 130,5 mld ton, co stanowi około 31,3% światowych zasobów węgla brunatnego. Dalej idą: Federacja Rosyjska – 108 mld Mg (26%), Chiny – 52,3 mld Mg (12,6%) i Australia – 39,5 mld Mg (9,5%).

W tabeli 3 zamieszczono geologiczne zasoby bilansowe węgla brunatnego i jego wydobycie w 2007 r.

Natomiast w tabeli 6 podano głównych producentów węgla brunatnego w latach 2005÷2007 (rok 2007 tylko wydobycie prawdopodobne).

Tabela 6. Główni producenci węgla brunatnego, mln ton [5]
Table 6. Main producers of brown coal, mln ton [5]

Lp.	Państwo	Rok		
		2005	2006	2007*
1.	Niemcy	177,9	176,3	180,4
2.	Rosja	73,7	74,1	72,3
3.	Australia	67,2	67,7	72,3
4.	USA	76,2	76,4	71,2
5.	Turcja	56,2	61,9	70,0
6	Grecja	69,4	64,5	64,4
7.	Polska	61,6	60,8	57,5
8.	Czechy	54,9	54,7	54,5
9.	Kanada	36,8	36,5	36,6
10.	Serbia + Czarnogóra	35,1	36,8	35,6
11.	Rumunia	31,1	34,9	35,5
12.	Indie	30,2	31,3	32,8
13.	Bułgaria	24,7	25,7	28,3
14.	Indonezja	25,7	27,8	28,0
15.	Tajlandia	20,9	19,0	17,9
16.	Pozostałe kraje	87,5	88,0	87,9
17.	Razem	929,1	937,3	945,2

*szacunek

Największym producentem węgla brunatnego na świecie są Niemcy, które w 2006 r. wydobyły ponad 176 mln ton, co stanowi około 19% ogólnego

(światowego) wydobycia. Dalej idą takie kraje jak: Federacja Rosyjska – 74,1 mln ton, Australia – 67,7 mln ton, Stany Zjednoczone Ameryki Północnej – 76,4 mln ton.

W tabeli 7 zamieszczono charakterystykę krajowych kopalń węgla brunatnego: liczba odkrywek, zdolność wydobywcza, wydobycie roczne, zasoby operatywne, wskaźnik sczerpania złoża.

Tabela 7. Kopalnie węgla brunatnego [22]
Table 7. Mines of brown coal [22]

Lp.	Wyszczególnienie	KWB				
		Adamów	Bełchatów	Konin	Turów	Razem
1.	Liczba czynnych odkrywek	3	2	4	1	10
2.	Zdolność wydobywcza, mln Mg/rok	4,5	38,5	15	15	73
3.	Roczne wydobycie węgla, mln Mg	4,9	33,0	10,7	11,0	59,6
4.	Zasoby operatywne, mln Mg	74	980	480	387	1 921
5.	Wskaźnik sczerpania, lata	15	30	45	35	32

Zasoby i produkcja ropy naftowej

Ropa naftowa stanowi dominujący surowiec energetyczny w strukturze energii pierwotnej; zasoby tego nośnika w skali globalnej szacowane są na ponad 160 mld toe, co stanowi około 19% światowych zasobów kopalnych (tabela 1). Rozmieszczenie dotychczas udokumentowanych zasobów (rezerw) ropy naftowej jest bardzo nierównomierne. Ponad 60% rezerw ropy naftowej znajduje się w krajach Bliskiego Wschodu (tabela 8). Trzy kraje arabskie z tego regionu: Arabia Saudyjska, Iran i Irak posiadają około 42% światowych zasobów ropy naftowej. Jest to sytuacja niekorzystna ze względów gospodarczych i politycznych, gdyż region ten jest niestabilny gospodarczo i politycznie.

W Polsce zasoby bilansowe ropy naftowej udokumentowano w 84 złożach i wynoszą one około 23 mln ton, z tego około 20 mln ton stanowią zasoby złóż zagospodarowanych (tabela 3) a około 15 mln ton – zasoby przemysłowe. Struktura udokumentowanych zasobów ropy naftowej w złożach zagospodarowanych kształtuje się następująco: Niż Polski – 84,4%, Szelf Bałtyku – 12,7%, Karpaty – 1,7%, Przedgórze Karpat – 0,8%. Wydobycie ropy naftowej w 2007

roku w Polsce wynosiło 700,5 tys. ton, z tego: Niż Polski – 465 tys. ton, Szelf Bałtyku – 191 tys. ton, Karpaty – 26,2 tys. ton, Przedgórze Karpat – 18,3 tys. ton.

Tabela 8. Rozmieszczenie udokumentowanych zasobów (rezerw) ropy naftowej w regionach geograficznych świata w 2005 r. [36]
Table 8. Spacing of documented resources (reserves) of petroleum in geographical regions of the world in 2005 [36]

Region geograficzny świata	Zasoby	
	mln ton	%
Bliski Wschód	96 935	60,7
Afryka Północna	8 645	5,5
Afryka Środkowa	8 202	5,2
Rosja	10 027	6,3
Basen Morza Kaspijskiego	6 119	3,9
Basen Morza Północnego	1 927	1,2
Europa pozostała	546	0,3
Ameryka Północna	7 921	4,9
Ameryka Południowa	14 283	8,9
Azja	4 776	2,9
Oceania	263	0,2
Świat	159 644	100,0

Zasoby i produkcja gazu ziemnego

Rozmieszczenie w świecie obecnych zasobów gazu ziemnego, wykazuje dużą zbieżność z występowaniem ropy naftowej, jest to zrozumiałe ze względu na wspólny proces ich generowania. Zasoby gazu ziemnego w skali świata szacowane są na około 161 mld toe, co stanowi około 19% zasobów pierwotnych surowców energetycznych (tabela 1).

W tabeli 9 przedstawiono zasoby udokumentowane gazu ziemnego w regionach geograficznych świata w 1990 i 2004 r.

Największe udokumentowane zasoby gazu ziemnego występują na Bliskim Wschodzie, ponad 40% oraz w Rosji – około 32% światowych zasobów gazu ziemnego. W Europie zasoby gazu ziemnego stanowią zaledwie 3,7% światowych zasobów gazu.

Tabela 9. Zasoby gazu ziemnego w latach 1990÷2004 [47]
Table 9. Resources of natural gas in the years 1990÷2004 [47]

Region świata	Zasoby udokumentowane [mld m^3]		Udział w świecie [%]	
	1990	2004	1990	2004
Ameryka Północna	9 378	8 341	6,6	4,1
OECD Europa	6 004	7 220	4,2	3,5
OECD Pacyfik	2 461	2 280	1,7	1,5
Inne (Europa)	617	480	0,4	0,2
FSU	55 000	56 160	38,7	31,9
Środkowy Wschód	43 056	49 485	30,3	40,7
Afryka	9 771	10 248	6,9	7,8
Azja	10 023	10 961	7,1	6,5
Ameryka Łacińska	5 694	6 288	4,0	3,8
Świat	142 004	152 563	100,0	100,0

Światowa Rada Energetyczna prognozuje (Living One World 2001), że konwencjonalne zasoby gazu ziemnego mogą wynosić około 280 mld toe, natomiast zasoby prognostyczne gazu niekonwencjonalnego nawet 258 mld toe. Dotyczy to przede wszystkim gazu znajdującego się w hydratach gazowych, gdzie dotychczas nie udało się opracować przemysłowej metody pozyskiwania tego gazu.

Niekonwencjonalne zasoby gazu ziemnego to głównie [36]:

- gaz ziemny o niskiej jakości znajdujący się w złożach trudno dostępnych, zaniechanych,
- metan pokładów węgla,
- gaz w warstwach o niskiej i bardzo niskiej przepuszczalności poniżej 0,1 mD,
- gaz znajdujący się w złożach na dużych głębokościach (3000 do 7000 m o temperaturze 150°C) oraz nasycający zmineralizowane wody złożowe,
- gaz w postaci hydratów.

W Polsce gaz ziemny występuje w 263 złożach, w tym 181 złóż jest zagospodarowanych. Zasoby bilansowe gazu ziemnego (na 31.12.2007 r.) wynoszą około 139 mld m^3, w tym około 108 mld m^3 stanowią zagospodarowane (tabela 3). Struktura zasobów gazu ziemnego w złożach zagospodarowanych kształtuje się następująco: Niż Polski – 63,2%, Przedgórze Karpat – 35,0%, Szelf Bałtyku – 0,9%, Karpaty – 0,9%. Wydobycie gazu ziemnego w Polsce w 2007 r. kształtowało się następująco: ogółem – 5 183,47 mln m^3, w tym: Niż Polski – 3 333,9 mln m^3,

Przedgórze Karpat – 1 798,23 mln m^3, Karpaty – 30,3 mln m^3, Szelf Bałtyku – 21,01 mln m^3.

Metan pokładów węgla

Metan pokładów węgla występuje przede wszystkim w złożach węgla Górnośląskiego Zagłębia Węglowego, w Dolnośląskim Zagłębiu Węglowym koncentracje metanu są znacznie mniejsze, natomiast w Lubelskim Zagłębiu Węglowym wielkości wystąpień metanu nie zostały jeszcze ocenione.

W tabeli 10 przedstawiono zasoby metanu pokładów węgla; udokumentowane zasoby bilansowe metanu w 51 złożach oszacowano na około 99 mld m^3, w tym w 30 złożach w obszarach eksploatowanych – ponad 33 mld m^3.

Tabela 10. Zasoby metanu pokładów węgla, mln m^3 [2]
Table 10. Coal strata methane resources, mln m^3 [2]

Wyszczególnienie	Zasoby wydobywalne		Zasoby przemysłowe	Emisja z wentylacją	Wydobycie
	bilansowe	pozabilansowe			
Złoża udokumentowane 51 złóż	98 640	16 600	5 040	89	527
w tym w obszarach eksploatowanych złóż węgla 30 złóż	33 106	569	3 871	89	527
w tym w pokładach poza zasięgiem eksploatacji górniczej węgla 21 złóż	65 534	16 031	1 170	–	–

3. Prognoza krajowego zapotrzebowania na energię elektryczną

Prognozowane zapotrzebowanie na energię elektryczną ma na celu z jednej strony takie zaprogramowanie systemu elektroenergetycznego aby umożliwił obecne i przyszłe zapotrzebowanie na dostawę energii elektrycznej, a z drugiej – dla producentów paliw, przede wszystkim producentów węgla kamiennego i węgla brunatnego, ocenę możliwości pozyskania tych nośników.

Występuje wiele prognoz zapotrzebowania na energię elektryczną opracowanych przez szereg instytucji i autorów, między innymi:

- Ministerstwo Gospodarki i Pracy [43],
- Ministerstwo Gospodarki [44],

- Krajowy Plan Rozdziału Uprawnień II (2007),
- prognoza autorska prof. Z. Maciejewskiego (2007) [28].

Do rozważań przyjęto dokument, który obecnie jest wciąż projektem, a mianowicie Polityka Energetyczna Polski do 2030 roku (2007) [44]. Ostateczna wersja nowego projektu ma być gotowa do końca 2008 roku. Krajowe zapotrzebowanie na energię elektryczną do 2030 roku przedstawiono w tabeli 11 oraz prognozę zużycia paliw do produkcji energii elektrycznej – tabela 12.

Zapotrzebowanie na energię elektryczną (brutto) w 2020 r. oszacowano na poziomie 204,5 TW·h (tabela 11), natomiast energia elektryczna bezpośrednia (finalna) stanowi 149 TW·h. Na uwagę zasługują zbyt duże wielkości dotyczące strat przesyłu i dystrybucji energii elektrycznej.

Tabela 11. Prognoza krajowego zapotrzebowania na energię elektryczną do 2030 roku, TW·h [44]
Table 11. Forecast of electric energy demand in Poland up to 2030, TW·h [44]

Wyszczególnienie	Rok				
	2010	2015	2020	2025	2030
Energia finalna	115,4	130,4	148,8	179,2	207,6
Sektor energii	19,4	20,7	22,4	24,3	26,3
Straty przesyłu i dystrybucji	14,6	15,3	16,2	18,8	21,3
Potrzeby własne elektrowni	13,9	15,2	17,0	20,7	24,7
Zapotrzebowanie brutto	163,3	181,6	204,5	243,0	279,8
Straty przesyłu i dystrybucji [%]*	9,8	9,2	8,7	8,5	8,3
Produkcja OZE	12,3	14,3	16,6	19,7	22,5
Udział OZE w zapotrzebowaniu brutto [%]	7,5	7,9	8,1	8,1	8,0
Udział OZE w sprzedaży odbiorcom końcowym [%]	10,0	10,3	10,5	10,4	10,3

* w odniesieniu do energii wprowadzonej do sieci

Z analizy tabeli 12 wynika, że kopalne paliwa stałe (węgiel kamienny i węgiel brunatny) stanowią ponad 60% zużycia wszystkich nośników energii. Od 2025 r. przewidywana jest energia jądrowa.

Tabela 12. Prognoza zużycia paliw do produkcji energii elektrycznej do 2030, tys. ton [44]
Table 12. Forecast of fuels use for production of electric energy up to 2030, thou. ton [44]

Wyszczególnienie	Rok				
	2010	2015	2020	2025	2030
Węgiel kamienny	22 876	23 790	26 359	25 893	23 171
Węgiel brunatny	11 556	12 443	12 032	12 763	12 750
Gaz ziemny	1 281	1 852	2 192	3 389	4 707
Produkty naftowe	554	575	617	652	659
Energia jądrowa	0	0	0	5 099	12 748
Energia odnawialna	2 556	2 795	3 158	3 698	4 246
Odpady	136	145	163	184	199
Razem	38 959	41 600	44 521	51 680	58 480

4. Wpływ spalania pierwotnych nośników energii na środowisko przyrodnicze

Emisja dwutlenku siarki

Podstawowym problemem dotyczącym zawartości siarki w węglu jest emisja dwutlenku siarki i związane z tą emisją problemy ochrony środowiska przyrodniczego. Do określenia dopuszczalnych emisji stosuje się wskaźniki emisji, wyrażone w jednostkach masy emitowanego zanieczyszczenia, odniesionych do jednostki energii chemicznej paliwa (g/GJ) lub w jednostkach masy zanieczyszczenia odniesionych do objętości emitowanych gazów spalinowych (mg/Nm^3) w przeliczeniu na spaliny suche o określonej zawartości tlenu.

W spalinach siarka występuje w postaci SO_2 (90–99%) i w niewielkiej ilości jako SO_3. Emisja tlenków siarki zależy od zawartości siarki w węglu oraz sposobu jej związania [20, 26, 39, 48, 64].

Do metod pierwotnych ograniczenia emisji dwutlenku siarki zaliczyć należy: spalanie węgla zawierającego niskie zawartości siarki oraz stosowanie technologii spalania w warstwie fluidyzacyjnej.

Do metod wtórnych ograniczenia emisji należą metody odsiarczania spalin: mokre, suche, półsuche oraz regeneracyjne.

Tlenki azotu

Powstawanie tlenków azotu w procesie spalania węgla jest bardzo złożone, gdyż emisja związana jest nie tylko z azotem zawartym w węglu, ale również z powietrzem dostarczonym do spalania. Wyróżnia się trzy mechanizmy tworzenia NO_x: termiczny (utlenianie azotu z powietrza), szybki (natychmiastowy), paliwowy (azot zawarty w węglu) [26, 39].

Termiczne tlenki azotu można ograniczyć poprzez obniżenie temperatury w palenisku oraz poprzez skrócenie czasu przebywania paliwa w strefie wysokich temperatur. Szybkie tlenki azotu tworzą się w obecności węglowodorów i nadmiaru powietrza (warunki stechiometryczne) [45, 67]. Zawartość azotu w węglu wynosi około 0,6÷2,8% [20]. Część azotu uwalnia się podczas ogrzewania i utlenia się w palnikach, reszta pozostaje w stałej pozostałości po odgazowaniu (koksik, sadza) i utlenia się proporcjonalnie do stopnia ich spalenia. Ograniczenie emisji paliwowych tlenków azotu można realizować poprzez prowadzenie procesu spalania w taki sposób, ażeby uwalnianie substancji lotnych następowało w strefie wysokich temperatur w środowisku redukcyjnym. Proces ten jest realizowany w palnikach niskoemisyjnych. Ograniczenie emisji paliwowych tlenków azotu jest z powodzeniem realizowane w technologii spalania fluidalnego, gdzie również znacznej redukcji ulega emisja dwutlenku siarki.

W literaturze spotyka się znaczne rozbieżności dotyczące oszacowania prawdopodobnego stopnia konwersji azotu w tlenki azotu [4, 25, 45, 67].

Do pierwotnych metod obniżenia emisji tlenków azotu zalicza się: stosowanie palników niskoemisyjnych, spalanie dwustrefowe (niestechiometryczne), recyrkulacja spalin, zmniejszenie współczynnika nadmiaru powietrza. Do metod wtórnych należą: selektywna redukcja katalityczna (SCR) oraz metody łącznego odsiarczania i odazotowania spalin [24].

Emisja pyłów

Pyły lotne stanowią niepalne części węgla, pochodzące z substancji mineralnej oraz niespalone cząstki substancji organicznej. Ilość pyłu powstająca w procesie spalania jest uzależniona od zawartości popiołu (substancji mineralnej) w węglu, rodzaju paleniska i warunków spalania.

Popiół lotny jest usuwany z gazów spalinowych za pomocą odpylaczy mechanicznych (cyklony, multicyklony, elektrofiltry, filtry). W energetyce zawodowej stosuje się elektrofiltry i filtry tkaninowe, pozwala to na osiągnięcie skuteczności odpylania powyżej 99,5% [26, 61].

Odpady stałe

Energetyka w kraju oparta jest przede wszystkim na paliwach stałych – węglu kamiennym i węglu brunatnym. Spalanie tych surowców energetycznych jest źródłem różnorodnych odpadów, takich jak: popioły lotne, żużle, mieszaniny żużlowo–popiołowe, mikrosfery, popioły z kotłów fluidalnych, gips z odsiarczania spalin metodą mokrą wapienną, odpady z odsiarczania spalin metodami półsuchymi i suchymi. Odpady te kiedyś stanowiły poważny problem środowiskowy. Obecnie nastąpił znaczny wzrost ich użytkowania.

Jednym z ważniejszych odpadów energetycznych są popioły lotne, które wychwytywane są metodami elektrostatyczną lub mechaniczną.

W 2005 r. emisja popiołu lotnego z energetyki zawodowej wynosiła około 39,5 tys. ton, z tego 29,5 tys. ton z węgla kamiennego i około 10 tys. ton z węgla brunatnego. Z tej wielkości wyemitowanych pyłów ponad 12,7 tys. ton zostało wychwyconych i z tego około 8,7 tys. ton – zagospodarowanych [60].

Podejmowane są próby wielokierunkowego zastosowania gospodarczego odpadów energetycznych [11, 31, 33, 57, 58, 63].

Tlenki węgla

W trakcie procesu spalania tlen z powietrza reaguje z atomami węgla i wodoru tworząc dwutlenek węgla i parę wodną. Emisja CO_2 jest proporcjonalna do zawartości pierwiastka C w paliwie. Emisja dwutlenku węgla przyczynia się do efektu cieplarnianego.

W Polsce ponad 90% energii elektrycznej jest wytwarzane z węgla, przy czym około 55% energii elektrycznej jest wytwarzane z węgla kamiennego, a około 40% – z węgla brunatnego. Węgiel kamienny i brunatny mają największe jednostkowe emisje dwutlenku węgla spośród pozostałych pierwotnych nośników energii – tabela 13.

Tabela 13. Jednostkowa emisja dwutlenku węgla w procesie spalania pierwotnych nośników energii [37]
Table 13. Unit emission of carbon dioxide during incineration of primary energy carriers [37]

Nośnik energii	Jednostkowa emisja [kg CO_2/GJ]
Węgiel kamienny	94,6
Węgiel brunatny	101,20
Ropa naftowa	74,07
benzyna	66,00
nafta	71,50
olej napędowy	74,07
olej opałowy	77,37
Gaz ziemny	56,10

Jednym ze sposobów redukcji emisji dwutlenku węgla jest jego wychwytywanie i bezpieczne składowanie w geosferze, biosferze lub oceanach. Działania takie noszą nazwę sekwestracji (ang. *sequestration*). Sekwestracja bardzo ściśle jest związana z określeniem **Carbon Capture and Storage** (CCS), które obecnie powszechnie jest stosowane.

Istnieje szereg technologii umożliwiających otrzymanie strumienia CO_2 [13, 18, 55]:

- wychwytywanie przed spalaniem (*precombustion capture*); spadek sprawności układu wynosi od 4 do 7,4% dla IGCC (*Integrated Gasification Combined Cycle*) z konwersją CO przy sprawności usuwania CO_2 wynoszącej 80÷90% oraz 14,5% w przypadku stosowania GTCC (*Gas Turbine Combined Cycle*) z reformowaniem pary wodnej;
- tlenowe spalania węgla (*oxy fuel combustion*); spadek sprawności układu wynosi 4,8÷8,5% w przypadku układów IGCC, natomiast w przypadku systemów energetycznych spalających gaz ziemny około 6%;
- wychwytywanie po spalaniu (*post combustion capture*); obniżenie sprawności energetycznej wynosi 8÷11% w przypadku sprawności usuwania wynoszącej 80÷90% dla elektrowni spalającej węgiel, natomiast w przypadku stosowania paliwa gazowego – od 5,5 do 11%.

Występuje wiele metod oddzielania CO_2 ze spalin [34]. Technologiami, które mogą być stosowane do oddzielania CO_2 ze spalin emitowanych z dużych źródeł są: absorpcja (chemiczna i fizyczna), adsorpcja, separacja membranowa, kriogenika, ogniwa paliwowe.

Procesy absorpcji fizycznej i chemicznej są szeroko stosowane do wychwytywania dwutlenku węgla w petrochemii oraz przemyśle chemicznym. Przy wysokim ciśnieniu absorpcja chemiczna wymaga energii około 0,11 kW·h/kg CO_2 [43] i około 0,33 kW·h/kg CO_2 przy niskim ciśnieniu [50]. Natomiast, zapotrzebowanie na energię w procesie absorpcji fizycznej przy wysokim ciśnieniu wynosi około 0,03 kW·h/kg CO_2.

Stosowane są trzy rodzaje adsorpcji do oddzielania CO_2 [55]:

- zmiennociśnieniowa PSA (*Pressure Swing Adsorption*),
- zmiennotemperaturowa TSA (*Temperature Swing Adsorption*),
- zmiennoelektryczna (*Electric Swing Adsorption*).

Zużycie energii przy wychwytywaniu CO_2 metodą adsorpcji wynosi 0,16÷0,17 kW·h/kg CO_2 (w zależności od koncentracji CO_2 w gazie doprowadzonym [13].

W przypadku wychwytywania CO_2 stosowane są dwa rodzaje membran: membrany separujące gaz (ceramiczne i polimerowe) i membrany absorbujące gaz. Zużycie energii w metodzie membranowej wynosi od 0,04 do 1 kW·h/kg CO_2 [12].

Przy zastosowaniu ogniw paliwowych dwutlenek węgla może być separowany zarówno z paliwa gazowego jak i ze spalin. Występuje wiele typów ogniw polimerowych. Zapotrzebowanie na dodatkową energię w przypadku

ogniw paliwowych wynosi 0,05÷0,11 kW·h/kg CO_2, zapotrzebowanie to powoduje obniżenie całkowitej sprawności elektrowni węglowej o około 1,5÷4,3%, a spalającej gaz – 1,0÷2,4% [13].

Główne metody sekwestracji to [53, 62]:

- unieszkodliwienie w ekosystemach ziemskich,
- składowanie w oceanach,
- mineralna karbonatyzacja,
- sekwestracja geologiczna.

Unieszkodliwianie CO_2 przez ekosystemy jest jedną z możliwości redukcji jego emisji do atmosfery. Węgiel jest przechowywany w biomasie ponad ziemią (drzewa, rośliny) i poniżej (gleba, korzenie, mikroorganizmy). Pojemność ekosystemów jest jednak ograniczona, dlatego też dąży się do zalesiania nowych terenów, ochrony terenów zielonych, rewitalizację terenów zdegradowanych itp.

W oceanach uwięzione jest około 38 bilionów ton CO_2, rocznie około 2 mld ton węgla jest absorbowane przez wody oceanów [53].

Zaproponowano kilka rozwiązań zatłaczania CO_2 do głębin oceanicznych [42, 53]:

- zatłaczanie na pośrednie głębokości 1500÷2000 m,
- zatłaczanie na duże głębokości powyżej 3000 m,
- wrzucanie bloków stałego CO_2 do głębin oceanicznych.

Mineralna karbonatyzacja jest jedną z metod sekwestracji CO_2 i polega na reakcji CO_2 z występującymi w przyrodzie minerałami bądź odpadami mineralnymi, w wyniku których powstają trwałe związki węglanowe [32, 57, 58, 60, 63].

Składowanie dwutlenku węgla w głębokich strukturach geologicznych jest obecnie przedmiotem wielu publikacji [15, 16, 19, 30, 42, 51, 52].

Podstawowym warunkiem decydującym o możliwości podziemnego składowania dwutlenku węgla jest występowanie pokładów o dużej miąższości, rozległości i dobrych właściwościach pochłaniania znajdujących się pod izolacyjną warstwą skał. Dwutlenek węgla będzie wchodził w szereg procesów chemicznych w układach: CO_2 – woda słona, CO_2 – skała, woda słona z CO_2 – skała [7].

Rozważane są następujące miejsca podziemnego składowania:

- głębokie poziomy wodonośne; posiadają największy długofalowy potencjał składowania CO_2, wady: słabo rozpoznane formacje geologiczne, brak potwierdzenia szczelności [27];

- eksploatowane i sczerpane złoża węglowododorów (ropy naftowej i gazu ziemnego); zaletą są stosunkowo niskie koszty składowania i sprawdzone zbiorniki, natomiast wadą – ograniczona pojemność [42];
- głębokie nie eksploatowane pokłady węgla; zaleta: potencjalnie niskie koszty, wada: niedopracowana technologia [14, 65].

5. Regulacje Unii Europejskiej odnośnie zanieczyszczeń konwencjonalnych

Emisja gazów cieplarnianych w krajach UE–27 w 2006 r. wyniosła 5,143 mld ton ekwiwalentu CO_2 i zmniejszyła się do roku bazowego (rok 1990) o 7,7%, natomiast dla krajów UE–15 emisja ta wyniosła 4,15 mld ton i stanowiła 97,8% emisji w roku bazowym [1].

Największym emitentem gazów cieplarnianych spośród podsektorów w sektorze gospodarki energetycznej jest przemysł energetyczny, który w 2006 roku wyemitował 1,591 mld ton ekwiwalentu CO_2 (94,5% roku bazowego). Polska w skali UE jest emitentem około 7,8% gazów cieplarnianych i około 6% emisji CO_2. W 2006 r. emisja gazów cieplarnianych wyniosła 400,5 mln ton ekwiwalentu CO_2, z tego 330 mln ton to emisja CO_2 [1, 8]. Emisja gazów cieplarnianych jest więc problemem światowym.

W tym zakresie Unia wydała między innymi dwie istotne dyrektywy:

- Dyrektywa 2001/80/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2001 r. w sprawie ograniczenia emisji niektórych zanieczyszczeń do powietrza z dużych źródeł spalania paliw (tzw. Dyrektywa *LCP – Large Combustion Plants*),
- Dyrektywa 2001/81/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2001 r. w sprawie krajowych pułapów emisji dla niektórych zanieczyszczeń powietrza (tzw. Dyrektywa NEC – *National Emission Ceilings for certain atmospheric pollutants*).

Dyrektywa 2001/80/WE określa limity trzech zanieczyszczeń: dwutlenku siarki SO_2, tlenki azotu w przeliczeniu na dwutlenek azotu NO_2 i pyłu.

Wielkość limitu zależy od mocy cieplnej poszczególnych instalacji. Limity emisji są określane dla źródeł o mocy cieplnej od 50 MW i dotyczą paliw stałych, ciekłych i gazowych.

Dyrektywa LCP stwarza możliwość obniżenia emisji SO_2, NO_x i pyłów z dużych istniejących źródeł spalania paliw poprzez:

- dotrzymanie przez poszczególne źródła standardów emisji wyrażonych w mg zanieczyszczenia na Nm^3, z uwzględnieniem rodzaju i mocy źródła oraz zadanego harmonogramu wdrożenia limitów,

- realizację tzw. Krajowego Planu Redukcji Emisji (KPRE), obejmującego istniejące źródła, które nie będą korzystały z naturalnej derogacji dyrektywy.

Negatywne oddziaływanie emisji gazów i pyłów na środowisko przyrodnicze widoczne było już kilkadziesiąt lat temu. Natomiast realne przeciwdziałanie temu oddziaływaniu zostało podjęte przez społeczność międzynarodową w latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku. Problem negatywnego oddziaływania gazów ze spalania paliw został zasygnalizowany już w raporcie Klubu Rzymskiego [35].

Konferencja ONZ, która odbyła się w Sztokholmie w 1972 r., w swojej Deklaracji problem ograniczenia emisji uznała za najważniejszy dla ochrony środowiska przyrodniczego.

Od początku lat dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku problem ochrony środowiska stanowi istotne ogniwo w strategii światowego rozwoju gospodarki. Wymienić tutaj należy:

- Konwencję Genewską, która została podpisana w 1979 roku i obejmującą osiem protokołów (sześć tych protokołów powstało w latach dziewięćdziesiątych):
  - I Protokół siarkowy, 1985 r.; ustalił wymogi minimum 30% redukcji emisji w poszczególnych krajach,
  - Protokół azotowy, 1988 r.,
  - Protokół dotyczący kontroli emisji Lotnych Związków Organicznych (*VOCs – Volatile Organic Compounds*),
  - II Protokół siarkowy, 1994 r.; całkowita emisja dwutlenku siarki powinna być obniżona do 2000 tys. ton do roku 2008, a od roku 2010 do 1398 tys. ton,
  - Protokół dotyczący ograniczenia emisji metali ciężkich, 1998 r.,
  - Protokół dotyczący Nie Metanowych Trwałych Związków Organicznych (NMTZO), 1998 r.,
  - Protokół w sprawie ograniczenia zakwaszania, eutrofizacji i ozonu przygruntowego, 1999 r.; obejmuje SO_2, NO_x i NH_3 – tzw. protokół z Geteborga;
  - „Szczyt Ziemi" – Konferencja Narodów Zjednoczonych na temat Środowiska i Rozwoju w Rio de Janeiro, 1992 r.,
  - Traktat Karty Energetycznej, 1994 r.; określone zostały zasady rozwoju energetyki zgodnie z wymogami rynku i ochrony środowiska (zrównoważony rozwój),
  - Protokół z Kioto, 1997 r.; obniżenie emisji dwutlenku węgla o 6% do 2012 roku w stosunku do jej poziomu w 1998 r.,
  - II Protokół Azotowy; całkowita emisja tlenków azotu powinna być obniżona do 2 mln ton do 2008 r. i do 800 tys. ton do 2010 r.,

– Traktat Akcesyjny 2004; ustalono dla Polski limity emisji dwutlenku siarki i tlenków azotu z dużych źródeł spalania – od 50 MW.

W 1992 r. podpisano Konwencję Ramową Narodów Zjednoczonych w sprawie Zmian Klimatu (*UNFCCC – United Nations Framework Convention on Climate Change*), zwaną Konwencją Klimatyczną. W 1997 r. został podpisany Prrotokół tej Konwencji zwany Protokołem z Kioto.

Na Konferencji w Kioto podpisano Protokół stanowiący uzupełnienie Ramowej Konwencji Narodów Zjednoczonych w sprawie Zmian Klimatu (*United Nations Framework Convention on Climate Change*) i obligujący kraje rozwinięte do działania na rzecz redukcji sześciu gazów cieplarnianych: dwutlenku węgla CO_2, metanu CH_4, podtlenku azotu N_2O, dwutlenku siarki SO_2, fluorowęglowodorów (HFC), perfluorowęglowodorów (PFC) (gazy przemysłowe).

Emisja poszczególnych gazów mierzona jest przez przeliczenie każdego z nich na ilość odpowiadających mu ton tzw. ekwiwalentu CO_2, czyli ilość, która w danym przedziale czasowym przyczynia się do globalnego ocieplenia w takim samym stopniu co tona CO_2. W przypadku niedoboru bądź nadwyżki tych gazów państwa zobowiązane są do odkupienia lub odsprzedaży limitów od innych sygnatariuszy.

Na mocy tego porozumienia należy w okresie 2008÷2012 obniżyć emisję tych gazów średnio o około 5% w stosunku do roku 1990. Kraje, którym nie uda się zmniejszyć emisji, mogą skorzystać z jednego z mechanizmów (ujętych w tym protokole):

- handel emisjami (*Emission Trading – ET*) – art. 17,
- mechanizm czystego rozwoju (*The Clean Development of Mechanism – CDM*) – art. 12,
- wspólne działania (*Joint Implementation – JI*) art. 6.

Kraje, które po 2012 roku będą dalej emitowały więcej gazów cieplarnianych, niż pozwalają im na to przyznane limity, ich kwoty karnie zostaną obniżone o 30% i będą musiały się wywiązać ze swoich zobowiązań w kolejnym okresie.

Polska ratyfikowała Protokół z Kioto w grudniu 2002 r. i zobowiązała się tym samym do redukcji emisji CO_2 o 6% w okresie 2008÷2012 w stosunku do 1988 r.

Dyrektywa 2001/81/WE w Załączniku I określa krajowe pułapy emisji SO_2, NO_x, LZO oraz NH_3 dla UE–15. Muszą być one osiągnięte do 2010 r. limity te są bardzo zbliżone do wielkości określonych w Protokole z Geteborga.

Limity emisyjne dla Polski, które mają być osiągnięte w 2010 roku zostały określone w Traktacie Akcesyjnym na poziomie takim jak w Protokole z Geteborga:

- dwutlenek siarki SO_2 – 1397 tys. ton,
- tlenki azotu NO_x – 879 tys. ton,
- amoniak NH_3 – 468 tys. ton,
- lotne związki organiczne LZO – 800 tys. ton.

W okresie przejściowym emisja SO_2 i NO_x ze wszystkich krajowych obiektów energetycznych spalania nie powinno przekraczać pewnych pułapów, które zamieszczono w tabeli 14.

Tabela 14. Pułapy SO_2 i NO_x zawarte w Traktacie o Przystąpieniu Polski do Unii Europejskiej, Mg [56]
Table 14. Limits of SO_2 and NO_x given in Poland's EU Accession Treaty, Mg [56]

Emisja [Mg]	Rok		
	2008	2010	2012
SO_2	454 000	426 000	358 000
NO_x	254 000	251 000	239 000

Natomiast prognozę wielkości emisji, na tle teoretycznie możliwych do osiągnięcia pułapów emisji SO_2 i NO_x, odpowiadających technologicznym możliwościom redukcji emisji, przy rezygnacji derogacji imiennych zamieszczono w tabeli 15.

Z tabeli tej widać, ze Polska pomimo budowy w ostatnich latach instalacji odsiarczania i odazotowania spalin metodami pierwotnymi, nie będzie w stanie dotrzymać pułapów emisji określonych w Traktacie Akcesyjnym.

Tabela 15. Prognozy wielkości emisji SO_2 i NO_x, Mg [10]
Table 15. Forecast of SO_2 and NO_x emission, Mg [10]

Wyszczególnienie	Lata					
	2008		2010		2012	
	SO_2	NO_x	SO_2	NO_x	SO_2	NO_x
Standardy emisji	492 900	341 500	514 500	358 800	537 400	377 100
Teoretyczne możliwości technologiczne	471 630	288 200	463 700	301 000	436 200	304 400

Obowiązującym w Polsce aktem prawnym regulującym problem ochrony środowiska przed zanieczyszczeniami jest Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie standardów emisyjnych z instalacji energetycznego spalania z dnia 20 grudnia 2005 r. [46]. Rozporządzenie to wprowadziło na grunt prawa polskiego wymagania Dyrektywy 2001/80/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z 23 października 2001 r. (Dyrektywa LCP).

6. Nowa polityka energetyczna Unii Europejskiej

Ostatnie lata uświadomiły politykom nową kategorię zagrożeń globalnych, związaną z bezpieczeństwem zaopatrzenia w energię. W 2007 r. Unia Europejska ogłosiła zbiór dokumentów, określanego jako pakiet energetyczny (*The Energy Package*) [9]. Ogłoszenie pakietu poprzedzała dyskusja nad tezami „Zielonej Księgi" – europejskiej strategii na rzecz zrównoważonej, konkurencyjnej i bezpiecznej energii [68].

Obok podstawowego dokumentu jakim jest „Europejska polityka energetyczna" istotną rolę odgrywają również regulacje dotyczące wykorzystania paliw kopalnych, zwłaszcza węgla [38, 40, 41, 69], jak również krajowego planu rozdziału uprawnień do emisji CO_2 [6].

Pakiet energetyczny kreśli zarys działań strategicznych w kilkunastoletnim horyzoncie czasowym i sprowadza się do:

- ograniczenia emisji CO_2 o co najmniej 20%,
- zwiększenie udziału zasobów odnawialnych do 20% w bilansie energii pierwotnej,
- zwiększenie efektywności wykorzystania (a tym samym zmniejszenia zużycia) energii pierwotnej o 20%.

Tak więc jednym z istotnych celów Pakietu jest redukcja emisji CO_2 o 20% w skali całej Unii.

W Pakiecie rozróżnia się dwie grupy źródeł emisji CO_2:

- instalacje objęte systemem handlu uprawnieniami do emisji, tzw. EU ETS (*EU ETS – European Union Greenhouse Gas Emission Trading Scheme*); do tej grupy zalicza się energetyka;
- źródła nie objęte systemem handlu emisjami, tzw. *Non ETS*; do tych źródeł zalicza się transport.

Polska, podobnie jak i pozostałe kraje Unii ma tylko podany limit gazów cieplarnianych z instalacji EU ETS. Natomiast w przypadku źródeł Non ETS Polska uzyskała zwiększenie o 14% w stosunku do roku bazowego.

Tak więc procesy, które powodują emisję CO_2, będą poddane działaniom:

- każda emisja przekraczająca poziom, wynikający z posiadanych uprawnień jest obciążona karą 100 Euro za tonę nieuprawnionej emisji oraz dodatkowo obowiązkowym zakupom brakujących uprawnień emisyjnych,
- emisje z sektorów Non EU ETS będą podlegać redukcji przez każdy kraj stosownie do własnych warunków.

Do końca roku 2008 (termin oddania tej publikacji Organizatorom Konferencji) nie zostały opublikowane szczegóły dotyczące Pakietu Klimatycznego, jakie Polska uzyskała.

Wiadomo jest, że po roku 2012 (rok zakończenia II okresu handlu emisjami), kraj nasz uzyskał złagodzenie wymagań.

W okresie przejściowym (2013÷2019) elektrownie będą zmuszone do kupna 30% praw (w pierwszym roku, tj. 2013 r.) (70% dostaną za darmo); w 2019 r. będą zmuszone wykupić 80%, a za całą pulę uprawnień będą płacić od 2020 r.

Polska energetyka i przemysł energochłonny mają prawo do emisji w 2008 r. około 201 mln ton CO_2, a dodatkowe 7,4 mln ton znajduje się w rezerwie dla nowych inwestycji. Obecnie większość przedsiębiorstw prawdopodobnie zmieści się w przyznanych im limitach, bądź niewiele ich przekroczy. Dalsze lata nie będą tak korzystne jak 2008 r.

7. Podsumowanie

1. Węgiel kamienny ma znaczący udział w strukturze światowych zasobów kopalnych surowców energetycznych (ponad 60%) niż ropa naftowa (około 19%) i gaz ziemny (około 19%).
2. Udokumentowane zasoby przemysłowe węgla w świecie (przy obecnym zużyciu) wystarczą na co najmniej 183 lata, ropy naftowej – 42 lata i gazu ziemnego – 65 lat.
3. Zasoby przemysłowe węgla w Polsce, przy obecnym poziomie jego zużycia są wystarczające na ponad 40 lat. Surowiec ten przy racjonalnym gospodarowaniu i uwzględnieniu wymogów ochrony środowiska powinien być gwarantem bezpieczeństwa energetycznego kraju.
4. Węgiel kamienny powinien również stanowić bazę dla przemysłowych procesów technologicznych: koksowanie, produkcja metanolu, substytut gazu naturalnego, czy też paliw płynnych.
5. Polska posiada znaczące zasoby węgla brunatnego. Ze względu na istotny jego udział (ponad 30%) w produkcji energii elektrycznej, należy chronić

udokumentowane jego złoża przed zagospodarowaniem ich powierzchni infrastrukturą.

6. Zasoby ropy naftowej w skali świata szacowane są na około 160 mld ton, co stanowi około 19% światowych zasobów kopalnych. W Polsce występują niewielkie zasoby udokumentowane ropy naftowej – około 23 mln ton. Wydobycie tego nośnika w kraju w 2007 roku wyniosło 700,5 tys. ton.
7. Światowe udokumentowane zasoby gazu ziemnego szacowane są na ponad 152 bln m^3, co stanowi około 19% światowych zasobów surowców energetycznych. Szacuje się (Światowa Rada Energetyczna), że zasoby gazu niekonwencjonalnego (między innymi gaz w postaci hydratów) wynoszą około 280 mld toe.
8. Krajowe zasoby bilansowe gazu ziemnego wynoszą około 139 mld m^3. Krajowe wydobycie gazu ziemnego w 2007 r. wyniosło około 5,2 mld m^3, z tego ponad 3,3 mld m^3 z Niżu Polskiego, a reszta pochodziła z: Karpat (30 mln m^3), Przedgórza Karpat (1,8 mld m^3) i Szelfu Bałtyku (21 mln m^3).
9. Zasoby bilansowe metanu pokładów węgla oszacowano na około 99 mld m^3, w tym w obszarach eksploatowanych złóż węgla ponad 33 mld m^3. Wydobycie metanu w 2007 r. wyniosło 527 mln m^3.
10. Prognoza krajowego zapotrzebowania na energię brutto będzie wynosić: 2010 r. – ponad 160 TW·h, 2020 r. – ponad 200 TW·h, 2030 r. – około 280 TW·h. Do produkcji takich ilości energii elektrycznej niezbędne będzie zużycie nośników energii w ilościach: 2010 r. – około 39 mln ton, 2020 r. – około 45 mln ton, 2030 r. – ponad 58 mln ton.
11. Do roku 2020 przewiduje się w przybliżeniu stałe zużycie węgla kamiennego i węgla brunatnego. Po roku 2020 przewiduje się wytwarzanie energii elektrycznej przez energetykę jądrową, która stopniowo będzie wypierać węgiel.
12. W Polsce węgiel kamienny i węgiel brunatny są podstawowymi surowcami energetycznymi do produkcji energii elektrycznej. O tym, który z tych nośników będzie miał większy udział w produkcji energii elektrycznej, zadecydują jednostkowe koszty produkcji energii z danego paliwa.
13. Nie ulega wątpliwości, że przy obecnie stosowanych technologiach, węgiel spośród wszystkich nośników energii, jest paliwem najbardziej emisyjnym (zwiększa zdecydowanie emisję CO_2), co w większości państw, w tym również w Unii Europejskiej, ogranicza jego użytkowanie.
14. Unia Europejska wydała dyrektywy, które określają kierunki i sposoby realizacji polityki ekologicznej państw członkowskich wraz z określeniem standardów emisyjnych.
15. Spalanie surowców energetycznych powoduje dużą emisję gazów cieplarnianych. Emisja ta w krajach UE 27 w 2006 r. wyniosła ponad 5,14 mld ton

ekwiwalentu CO_2, z tego przemysł energetyczny – około 1,6 mld ton ekwiwalentu CO_2. Polska w 2006 r. wyemitowała gazów cieplarnianych w ilości około 400,5 mln ton ekwiwalentu CO_2, z tego 330 mln ton wyniosła emisja CO_2.

16. Jednym ze sposobów redukcji dwutlenku węgla jest jego wychwytywanie i sekwestracja w geosferze, biosferze i oceanach – CCS. Opracowanie nowych generacji technologii energetycznych, odpowiadających nowym wyzwaniom ekologicznym, ma istotne znaczenie dla zrównoważonego rozwoju gospodarczego oraz dostępu do czystej energii.
17. Polska energetyka i przemysł energochemiczny mają prawo do emisji w 2008 r. około 201 mln ton CO_2, a dodatkowe 7,4 mln ton znajduje się w rezerwie dla nowych inwestycji. W nadchodzących latach Polska nie będzie w stanie zmieścić się w przyznanych jej limitach.
18. W okresie przejściowym (2013÷2019) elektrownie będą zmuszone do kupna 30% praw do emisji (70% dostaną za darmo). W 2019 r. będą zmuszone wykupić 80%, a za całą pulę uprawnień będą płacić od 2020 r.

Literatura

1. Annual European Community greenhouse gas inventory 1990÷2006 and inventory report 2008.
2. *Bilans zasobów kopalin i wód podziemnych w Polsce według stanu na 31.12.2007 r.* Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa, 2008.
3. *BP Statistical Review of World Energy*, 2006.
4. **Carpenter A.:** *Switching to cheaper coals for power generation. CCC/01.* IEA Coal Research, London, 87, 1998.
5. *Coal information 2008 (with 2007 data)*. IEA Statistics, International Enegy Agency. OECD, 2008.
6. *Decyzja Komisji dotycząca krajowego planu rozdziału uprawnień do emisji*. Komisja Wspólnot Europejskich. Bruksela 2007.
7. **Drobek L., Bukowski M., Borecki T.:** *Chemical aspects of CO2 sequestration in deep geological structures.* Gospodarka Surowcami Mineralnymi, t. 24, z. 3/1, 439-452, 2008.
8. **Dubiński J:** *Górnictwo węglowe w warunkach zrównoważonego rozwoju gospodarki energetycznej*. Górnictwo i Geologia, t. 3, z. 4, 19-34.
9. *Europejska polityka energetyczna*. Komisja Wspólnot Europejskich. KOM (2007)1, Bruksela 2007.
10. **Gajda A., Melka K.:** *Możliwości i zagrożenia w dostosowaniu sektora energetycznego do przyjętych przez Polskę zobowiązań i wymogów ekologicznych Unii Europejskiej*. Polityka Energetyczna t. 11, z. 1, 43-62, 2008.
11. **Galos K., Uliasz-Bocheńczyk A.:** *Źródła i użytkowanie popiołów lotnych ze spalania węgli w Polsce.* Gospodarka Surowcami Mineralnymi, t. 21, z. 1, 23-42, 2005.

12. **Golomb D., Herzog H., Tester J., White D., Zemba S.:** *Feasibility modeling and economics of sequestering power plant CO_2 emissions in deep ocean*. Massachusetts Institute of Technology, Energy Laboratory, MiT–EL 89–003, 1989.
13. **Göttlicher G., Pruschek R.:** *Comparison of CO_2 removal systems for fossil-fuelled power plant processes*. Energy Conversion and Management, vol. 38, S73-S78, 1997.
14. **Gunter B.:** *Alberta Research Council (ARC) Enhanced Coalbed Methane (ECBM) Recovery Project in Alberta, Canada*. Presentation from the First International Forum Geologic Sequestration of CO2 in Deep Unmineable Coalseams (Coal–SeqI), Huston, 2002.
15. **Herzog H.:** *The economics of CO_2 separation and capture*. Technology, 7, suppl. 1, 13-23, 2000.
16. **Holloway S.:** *An overview of the Joule II project "The underground disposal of carbon dioxide"*. Energy Conservation and Management, 37, 1–2, 1149-1154, 1996.
17. IEA 2007 – Coal Information 2007.
18. *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Part 3. Capture.* Coordinating Lead Author: Kelly Thambimuthu, Mohammad Soltanieh, Juan Carlos Abanades, 2005.
19. *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Part 5.* Underground geological storage. Coordinating Lead Author: Sally Benson, Peter Cook, 2005.
20. **Jasieńko S. i in.:** *Chemia i fizyka węgla*. Oficyna Wydawnictwa Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1995.
21. **Jaworski W., Maciejewska J.:** *Przyszłość energetyczna Polski – ale z jakich paliw*. Materiały XXII Konferencji Przyszłość energetyczna Polski a dostępność paliw i energii. Ustroń, 2008. Wyd. IGSMiE PAN, Kraków, 41-53, 2008.
22. **Kasztelewicz Z.:** Branża węgla brunatnego w Polsce. Nowa Energia nr 1, 2008, 1-10.
23. *Krajowy Plan Rozdziału Uprawnień (KPRU II) do emisji CO_2 na lata 2008–2012.* Ministerstwo Środowiska. Warszawa 2007.
24. **Kucowski J., Laudyn D., Przekwas M.:** *Energetyka a ochrona środowiska*. WNT, Warszawa, 448, 1994.
25. **Laudyn D., Pawlik M., Strzelczyk F.:** *Elektrownie*. WNT. Warszawa, Wyd. III, 632, 1997.
26. **Lorenz U.:** *Metoda oceny wartości węgla kamiennego energetycznego uwzględniająca skutki jego spalania dla środowiska przyrodniczego*. Studia Rozprawy Monografie. Wyd. IGSMiE PAN, Kraków, nr 64, 1999.
27. **Lubaś J., Warchoł M., Krępulec P., Wolnowski T.:** Greenhouse gas sequestration in aquifers saturated by natural gases. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, t. 24, z. 3/1, 299-308, 2008.
28. **Maciejewski Z.:** *Prognoza krajowego zapotrzebowania na energię elektryczną do 2012 r.* Polityka Energetyczna, t. 10, z. specjalny, 71-85, 2007.
29. **Malko J:** *Globalna i europejska scena energetyczna.* Polityka Energetyczna, t. 10, z. specjalny, 9-21.
30. **May F. i in.:** *Underground storage of CO_2.* VGB. Powertech, 8.

31. **Mazurkiewicz M.:** *Technologiczne i środowiskowe aspekty stosowania stałych odpadów przemysłowych do wypełniania pustek w kopalniach podziemnych.* Zeszyty Naukowe AGH nr 152, Kraków, 1990.
32. **Mazurkiewicz M., Mokrzycki E., Piotrowski Z., Pomykała R., Uliasz-Bocheńczyk A.:** *Sekwestracja CO_2 i możliwości jego współlokowania w zrobach podziemnych z popiołami.* Przegląd Górniczy, nr 11, 42-48, 2005.
33. **Mazurkiewicz M., Piotrowski Z., Tajduś A.:** *Lokowanie odpadów w kopalniach podziemnych. cz. I.* Wyd. CPPGSMiE PAN, Biblioteka Szkoły Eksploatacji Podziemnej nr 5, Kraków, 1997.
34. **Mazurkiewicz M., Uliasz-Bocheńczyk A., Mokrzycki E., Piotrowski Z., Pomykała R.**: *Metody separacji i wychwytywania CO_2.* Polityka Energetyczna, T.8, zeszyt specjalny, 527-538, 2005.
35. **Meadows D.H. i in.:** *The limits to growth*. Universe Books. New York, 1972.
36. **Mokrzycki E., Ney R., Siemek J.:** *Światowe zasoby surowców energetycznych – wnioski dla Polski*. Rynek Energii vol. 79, nr 6, 2008.
37. **Ney R.:** Wybrane problemy polityki energetycznej Polski. Polityka Energetyczna, t. 9, z. 1, 5-32, 2006.
38. *Ograniczenie globalnego ocieplenia do 2°C w perspektywie roku 2020 i dalej*. Komisja Wspólnot Europejskich. KOM(2007) 2, Bruksela 2007.
39. **Olkuski T.:** *Straty energii chemicznej w procesach energetycznego wykorzystania węgla kamiennego*. Studia Rozprawy Monografie. Wyd. IGSMiE PAN, Kraków, nr 124, 2004.
40. *Perspektywy rynku wewnętrznego energii elektrycznej i gazu*. Komisja Wspólnot Europejskich. KOM(2007)841, Bruksela 2007.
41. *Plan działania na rzecz racjonalizacji zużycia energii*. Komisja Wspólnot Europejskich. KOM(2006)545, Bruksela 2006.
42. *Podziemne składowanie CO_2 w Polsce w głębokich strukturach geologicznych (ropo-, gazo- i wodonośnych)*. Praca zbiorowa pod red. R. Tarkowskiego. Wyd. IGSMiE PAN, Kraków, 2005.
43. *Polityka energetyczna Polski do 2025 roku*. Dokument przyjęty przez Radę Ministrów w dniu 4 stycznia 2005 roku. Ministerstwo Gospodarki i Pracy. Zespół do spraw polityki energetycznej, 2006.
44. *Polityka energetyczna Polski do 2030 roku*. Ministerstwo Gospodarki. Projekt – wersja 3.2 z dnia 10.09.2007.
45. **Radović U.:** *Zanieczyszczenia atmosfery. Źródła oraz metodyka szacowania wielkości emisji zanieczyszczeń*. Wyd. Centrum Informatyki Energetyki, Warszawa, 162, 1997.
46. *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 20 grudnia 2005 r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji* (Dz.U. Nr 260, poz. 2181 z 2005).
47. **Rychlicki S., Siemek J.:** *Gaz ziemny w strategii bezpieczeństwa energetycznego Europy i Polski – stan aktualny i perspektywy*. Polityka Energetyczna, t. 10, z. Specjalny, 47-70, 2007.
48. **Sablik J., Wawrzynkiewicz W.**: Wpływ siarki organicznej na jakość węgli energetycznych. Inżynieria Mineralna v. 2, nr 1, 11-21, 2001.

49. *Shell International Petroleum Maatschappij and Kaninklijke/Shell Exploarti en Productie Laboratorium, 1990 Carbon dioxide disposal from coal based combined cycle power station indepleted gas fields in Netherlands*. Publikatiereeks Lucht nr 91, Ministry of Housing, Physical Planning and Environment, Air Directoriate, Leidschenhan.
50. **Smelser S.C., Stock R.M., Cleary M.C., Booras G.S., Stuart R.J.:** *Engineering and economic evaluation on CO_2 removal from fossil–fuel–fired power plants*. Vol. 1: Pulverized Coal–Fired Power Plants. EPRI IE – 7365, 1991.
51. **Tarkowski R., Uliasz-Misiak B.:** *Możliwości podziemnego składowania CO_2 w Polsce w głębokich strukturach geologicznych (ropo-, gazo- i wodonośnych)*. Przegląd Geologiczny, z. 12, 25-29, 2002.
52. **Tarkowski R., Uliasz-Misiak B.:** *Podziemne magazynowanie dwutlenku węgla*. Przegląd Geologiczny, z. 5, 402-409, 2003.
53. **Tarkowski R.**: *Geologiczna sekwestracja CO_2*. Studia Rozprawy Monografie, nr 132. Wyd. IGSMiE PAN, Kraków, 2005.
54. *Termochemiczne przetwórstwo węgla i biomasy*. Praca zbiorowa pod red. M. Ściążko i H. Zielińskiego. Wyd. ICHPW i IGSMiE PAN, Zabrze–Kraków, 2003.
55. **Thambimuthu K. i in.:** *CO_2 capture and reuse*. Proceedings of IPCC Workshop Carbon Capture and Storage. Regina, 2002.
56. *Traktat Akcesyjny.* Dziennik Ustaw nr 90 z kwietnia 2004.
57. **Uliasz-Bocheńczyk A., Mokrzycki E.:** *Fly Ashes from Polish Power Plants and Combined Heat and Power Plants and Conditions of their Application for Carbon Dioxide Utilization*. Chemical Engineering Research and Design, Vol. 84, No A9, 837-842, 2006.
58. **Uliasz-Bocheńczyk A., Mokrzycki E., Mazurkiewicz M., Piotrowski Z.:** *Utilization of carbon dioxide in fly ash and water mixtures*. Chemical Engineering Research and Design, Vol. 84, No A9, 843-846, 2006.
59. **Uliasz-Bocheńczyk A., Mokrzycki E., Mazurkiewicz M., Piotrowski Z.:** *Ograniczenie emisji CO_2 poprzez mineralną karbonatyzację*. Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska nr 23, 231-244, 2007.
60. **Uliasz-Bocheńczyk A., Mokrzycki E., Piotrowski Z., Pomykała R.:** *Składowanie CO_2 z zawiesinami popiołowo-wodnymi pod ziemią*. Wyd. IGSMiE PAN, Kraków, 142, 2007.
61. **Uliasz-Bocheńczyk A., Mokrzycki E.**: *Emissions from the Polish power industry*. Energy vol. 34, no. 12, 2370-2375, 2007.
62. **Uliasz-Bocheńczyk A., Mokrzycki E.:** *Przegląd możliwości utylizacji ditlenku węgla*. Rocznik AGH Wiertnictwo, Nafta, Gaz, 22/1, 373-378, 2005.
63. **Uliasz-Bocheńczyk A., Mokrzycki E.**, **Mazurkiewicz M., Piotrowski Z., Pomykała R.:** *CO_2 utilization within ash-water mixtures deposited in underground coal mines. Carbon Dioxide Sequestration in Geological Media - State of the Science*. AAPG Studies in Geology No. 59. (w druku) , 2008.
64. **Wachowska H., Kozłowski M., Pietrowski M.:** *Analiza form siarki w polskich węglach kamiennych*. Karbo–Energochemia–Ekologia nr 6, 199-204, 1996.

65. **Wong S., Gunter W.D., Law D., Mavor M.J.:** *Economics of the flue gas injection and CO2 sequestration in coalbed methane reservoirs.* [In:] Proceedings of the 5th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. Ed. Wiilliams D., Durie B., Mc Mullan P., Paulson C., Smith A., Collingwood, Australia CSIRO, 2001.
66. www.bp.com
67. **Zamorowski K.:** *Możliwości redukcji emisji tlenków azotu w spalinach kotłów energetycznych.* Energetyka nr 2, 85-90, 1998.
68. *Zielona Księga – Europejska strategia na rzecz zrównoważonej, konkurencyjnej i bezpiecznej energii.* Komisja Wspólnot Europejskich. KOM(2006)105, Bruksela 2006.
69. *Zrównoważona produkcja energii z paliw kopalnych: cel – niemal zerowa emisja ze spalania węgla po 2020.* Komisja Wspólnot Europejskich. KOM(2006)843, Bruksela 2006.

Management of Primary Energy Carriers in Poland Versus Environmental Protection

Abstract

At present, the progress of civilization depends upon the energy demand. This results in the increasing use of energetic resources, especially primary energy carriers: hard coal and lignite, oil and natural gas. Global resources of primary energetic resources (in 2005) were estimated at 900 mld ton (1 ton = 42 GJ).

Within the structure of reserves of fossil energetic resources, solid resources (hard coal and lignite) amount to about 540 mld ton, which constitutes about 60% of the global resources.

Global hard coal resources are estimated at about 431 mld ton. The USA has the greatest resources of hard coal – about 112.3 mld ton (about 26%), just before China – over 62 mld ton (over 14%). Hard coal in Poland can be found in 136 deposits, however, only 47 of them are managed. Poland has about 43 mld ton of balanced stocks of hard coal, with 16 mld ton of managed deposits, while industrial reserves (extraction resources) constitute only 4.2 mld ton. The extraction of hard coal in Poland in 2007 amounted to about 82.8 mln ton.

Global lignite resources amount to about 417 mld ton. The greatest reserves of this carrier belong to the USA – about 130.5 mld ton (more than 31%) and Russia – about 108 mld ton (26%). The efficient resources of lignite in Poland amount to about 1.9 mld ton. The extraction takes place in the four lignite mines (Adamów, Bełchatów, Konin and Turów) and in 2007 amounted to 59.6 mln ton.

The evidenced global reserves of oil constitute about 160 mld toe (19% of global reserves). The distribution of these resources is very uneven. More than 60% of oil reserves is located in the Middle East, with the three countries – Saudi Arabia, Iran and Iraq owning about 42% of the global reserves. In Poland, the oil resources have

been recorded in 84 deposits and amount to about 23 mln ton, where about 20 mln ton are managed deposits, and about 15 mln ton – industrial resources. The oil extraction in Poland in 2007 amounts to 700.5 thous. ton, including: Polish Plain – 465 thous. ton, Baltic Shelf – 191 thous. ton, the Carpathian Mountains – 26.2 thous. ton and Carpathian Foreland – 18.3 thous. ton.

Global natural gas reserves are estimated at about 161 mld toe (about 19% of primary global resources). The unconventional reserves of natural gas (among others – hydrates) are also estimated at about 280 mld toe. The greatest evidenced resources of natural gas occur in the Middle East (more than 40%) as well as in Russia (about 32% of global reserves).

In Poland natural gas can be found in 263 deposits, out of which 181 deposits are managed. The balance stocks amount to about 139 mld m^3, with about 108 mld m^3 of the gas in managed deposits. The extraction of natural gas in Poland in 2007 amounted to 5.18 mld m^3, including: Polish Plain – 3 333.9 mln m^3, Carpathian Foreland – 1 798.23 mln m^3, the Carpathian Mountains – 30.3 mln m^3, Baltic Shelf – 21.01 mln m^3.

The methane recorded reserves of coal deposits in 51 deposits have been estimated at 99 mld m^3, including 30 deposits in operational areas – 33 mld m^3.

There are numerous forecasts for national electric energy demand made by various institutions and authors. All of them (until 2030) assume electric energy production on the basis of primary stable energy carriers, thus, hard coal and lignite.

These carriers are burdensome for the environment, since they are characterized by excessive greenhouse gases emission. The growing demand for direct energy, in accordance with ecological conditions, will require the use of clean technologies as well as disposal and deposition of CO_2 – that is, CCS technologies (Carbon Capture and Storage). Since Poland joined the European Union in 2004, we have to face and prepare for all the changes which the European Commission has planned for the EU countries. The essential issue is the reduction of greenhouse gases, especially carbon dioxide. There are many technologies allowing to capture CO_2 from the stream of gases, and consequently, its sequestration by means of storage in the oceans, deep geological layers or mineral carbonation.

In 2006 the EU–27 emitted greenhouse gases in the total amount of more than 5.14 mld ton of CO_2 equivalent. The greatest emittant of greenhouse gases in the power economy is the power industry, which emitted 1.59 mld ton of CO_2 equivalent. The emission of greenhouse gases in Poland amounted to 400.5 mln ton of CO_2 equivalent, out of which 330 mln ton is CO_2 emission.

The international community – the UN, the EU and many developed countries – already in 1990s (and earlier), intended to counteract the negative impact of greenhouse gases and dust emission. The problem of the environment protection is presently a matter of great importance, as far as the strategy of global economy development. It has been the subject-matter of numerous conventions, protocols, conferences, directives, regulations and etc.

Polish power industry and energo-chemical industry in 2008 were entitled to emit about 201 mln ton of CO_2 (additional in the reserves for the new investments). In the next years coming Poland will not be able to meet the granted emission limits.

8

Rozkład wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w procesie dojrzewania kompostu

Czesława Rosik-Dulewska
Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze

Tomasz Ciesielczuk, Urszula Karwaczyńska
Uniwersytet Opolski

1. Wstęp

Regulacje prawne Unii Europejskiej i Polski zmuszają do reorganizacji gospodarki odpadami w Polsce. Między innymi wskazują konieczność ograniczenia składowania odpadów które ulegają biodegradacji. Do dnia 31 grudnia 2010 roku ich ilość nie może przekroczyć 75% masy tych odpadów wytworzonych i składowanych w roku 1995 (ustawa o odpadach z dnia 27 kwietnia 2001). Z drugiej jednak strony komposty wytwarzane z odpadów komunalnych nie mają szerokiego rynku zbytu z uwagi na ograniczenia wynikające z zawartych w nich zanieczyszczeń przekraczających wymogi m.in. ustawy o nawozach i nawożeniu (z dnia 10 lipca 2007). Zanieczyszczenia organiczne (w tym także PAHs) zawarte w produkowanych kompostach limitują przepisy obowiązujące w Austrii (6 mg/kg s.m.), Danii (3 mg/kg s.m.) i Luksemburgu (10 mg/kg s.m.) [10]. Są one trwałymi zanieczyszczeniami występującymi we wszystkich komponentach środowiska przyrodniczego. PAHs mogą być one pochodzenia naturalnego lub antropogenicznego (m.in. rozkład materii organicznej i procesy spalania), a ich stężenie szczególnego znaczenia nabiera w przypadku gdy w łańcuchu pokarmowym docierają do organizmu człowieka [15, 18]. Czy zatem w procesie kompostowania ich ilość PAHs nie przekracza ww. norm eliminując tym samym kompost jako nawóz. Wytwarzany jest także z odpadów organicznych zbieranych selektywnie lub zmieszanych, zawiera znaczne ilości cennej materii organicznej, która poprawia strukturę gleb i ich zasobność

w biomasę. Jednak na jakość wytwarzanego kompostu ma wpływ kilka istotnych czynników, gdzie kluczowym zagadnieniem wydaje się być wstępna segregacja odpadów z wydzieleniem frakcji biodegradowalnej. Coraz powszechniejsze staje się kompostowanie odpadów komunalnych, co przyczynia się doograniczenia ilości deponowanych na składowiskach odpadów a także w przypadku kompostowni indywidualnych do obniżenia kosztów składowania [16]. W trakcie procesu kompostowania odpadów dominują dwa prowadzone na drodze mikrobiologicznej procesy: mineralizacji oraz humifikacji materii organicznej zawartej pierwotnie w odpadach [22]. Kompost wytwarzany w warunkach przydomowych jest zwykle wysokiej jakości i zużywany wyłącznie do celów nawozowych, natomiast kompost produkowany z komunalnych odpadów zmieszanych, charakteryzuje się niższą jakością, a także podwyższoną zawartością składników mogących oddziaływać szkodliwie lub toksycznie takich jak metale ciężkie oraz węglowodory. Ważnym okresem procesu kompostowania jest jego dojrzewanie przy stałym dostępie powietrza atmosferycznego. W przypadku zbytniego rozdrobnienia oraz nadmiernego uwilgotnienia dojrzewającej masy migracja tlenu jest utrudniona, co prowadzi lokalnie do powstania warunków anaerobowych i do zagniwania kompostu z wytworzeniem gazów fermentacyjnych. Beztlenowy rozkład materii organicznej zawartej w dojrzewającym kompoście może skutkować tworzeniem węglowodorów, a w tym związków toksycznych, takich jak PAHs [13, 20]. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (PAHs) występują powszechnie w środowisku przyrodniczym [1, 7, 17, 19]. Mogą być one pochodzenia antropogennego (głównie procesy spalania) oraz naturalnego (wybuchy wulkanów) [20, 23]. Występowanie tych związków (w nadmiernych ilościach) w kompostach może eliminować je jako potencjalny nawóz, co stanowiłoby znaczne trudności ze zbytem wyprodukowanego materiału. Jakkolwiek węglowodory te są rozkładane na drodze mikrobiologicznej bądź fotochemicznej, to jednak niektóre z nich, zwłaszcza pięcio- i sześciopierścieniowe, wykazują znaczną odporność na degradację [25].

Celem pracy było określenie stopnia rozkładu poszczególnych grup PAHs w trakcie tlenowej inkubacji podczas pryzmowania dwóch rodzajów kompostu dojrzałego.

2. Materiał i metody

Materiał do badań stanowił kompost dojrzały powstały wg technologii MUT-Herhof oraz kompost wytwarzany w gospodarstwie indywidualnym oznaczony jako „Gru". Technologia MUT-Herhof wykorzystuje do produkcji kompostu wysegregowaną frakcję odpadów organicznych, powstających w aglomeracji miejskiej, w tym odpady z cięć pielęgnacyjnych drzew, trawy z koszenia terenów zieleni, oraz powstające w trakcie pielęgnacji klombów

miejskich. Kompost „Gru" pochodzący z kompostownika indywidualnego znajdującego się w prywatnym gospodarstwie domowym także został wyprodukowany z wysegregowanych odpadów organicznych składających się głównie z odpadków kuchennych i trawy z koszenia trawnika. Oba komposty przesiano, a do badań użyto frakcji o ziarnach mniejszych niż 5 mm. W trakcie badań określono podstawowe właściwości badanych materiałów: odczyn (pH), przewodność elektrolityczną (EC) metodą potencjometryczną oraz zawartości substancji organicznych metodą wagową po mineralizacji na sucho w 600°C. analizę zawartości azotu wg PN-73/C-04576/12), fosforu (wg BN-88/9103-06/02) i potasu (wg BN-88/9103-05/02). Przeprowadzone eksperymenty mające na celu określenie stopnia degradacji PAHs prowadzono latem w gilzach celulozowych umieszczonych na głębokości 20cm w pryzmie dojrzałego kompostu. Pryzma umieszczona była w ocienionym miejscu i w razie potrzeby (okresy suszy) zraszana zgromadzoną wodą deszczową. Obydwa badane komposty przed rozpoczęciem eksperymentu doprowadzono do wilgotności 40÷55%, a następnie zasypano do celulozowych pojemników, dzieląc każdy z nich na 3 sekcje. Do każdej sekcji nastrzyknięto wzorzec 16-tu WWA w celu podwyższenia pierwotnego stężenia (1021 i 875 μg/kg – tabela 1) PAHs do 3000 μg/kg s.m. Czas inkubacji kompostów podzielono na okresy dziesięciodniowe. Po zakończeniu każdego okresu oznaczano zawartość PAHs w próbkach każdej sekcji pojemnika uzyskując trzy równolegle powtórzenia. Ekstrakcję na gorąco prowadzono mieszaniną DCM-heksan (oba czystości HPLC) w stosunku 9 : 1 (v/v) w aparacie ekstrakcyjnym fexIKA® po uprzednim osuszeniu bezwodnym siarczanem sodu. Ekstrakty po zatężeniu były oczyszczane przy użyciu tlenku glinu (Aldrich) na kolumnach szklanych. Zatężone eluaty analizowano metodą GC-FID (Varian 3800) na 30-metrowej kolumnie ZB-5. W każdej próbce oznaczano 16 pojedynczych związków rekomendowanych do monitoringu przez Amerykańską Agencję Ochrony Środowiska (US-EPA): naftalen (NAPH), acenaftylen (ACY), acenaften (ACE), fluoren (FLU), fenantren (PHE), antracen (ANT), fluoranten (FLA), piren (PYR), benzo[a]antracen (B[a]ANT), chryzen (CHR), benzo[b,k]fluoranten (B[b,k]FLA), benzo[a]piren (B[a]PYR), dibenzo[a,h]antracen (D[a,h]ANT), indeno[1,2,3-c,d]piren (Ind[1,2,3-c,d]P), benzo[g,h,i]perylen (B[g,h,i]PER). Temperatura dozownika chromatografu wynosiła 300°C, a detektora 320°C. Program temperaturowy pieca rozpoczynał się przy 100°C, utrzymywanych przez 2 min, a następnie przy naroście 5°C/min osiągano 300°C, którą to temperaturę utrzymywano przez 10 min. Przepływ gazu nośnego (He) ustawiono na 1 cm^3/min. Do wyznaczenia krzywej kalibracyjnej użyto certyfikowanych wzorców PAHs (2000 μg/cm^3 każdego związku; LGC Promochem Corporation, Teddington, UK). Poziomy odzysku uzyskane dla tej procedury były niskie dla naftalenu (62÷74%), i wysokie (79÷96%) dla pozo-

stałych PAHs. Procedurę określającą odzysk prowadzono w warunkach identycznych jak dla próbek kompostów, w oparciu o próby materiału referencyjnego ERM-CC013a. Limity detekcji wynosiły 0,05÷0,1 μg/kg s.m. dla pojedynczego związku. Niepewność wyniku szacowano jako odchylenie standardowe.

Dla wyróżnienia związków pochodzenia petrogennego, ze spalania paliw płynnych oraz spalania paliw stałych obliczono stosunki stężeń PAHs: ANT/(ANT+PHE), BaA/(BaA+CHR), FLA/(FLA+PYR) [4].

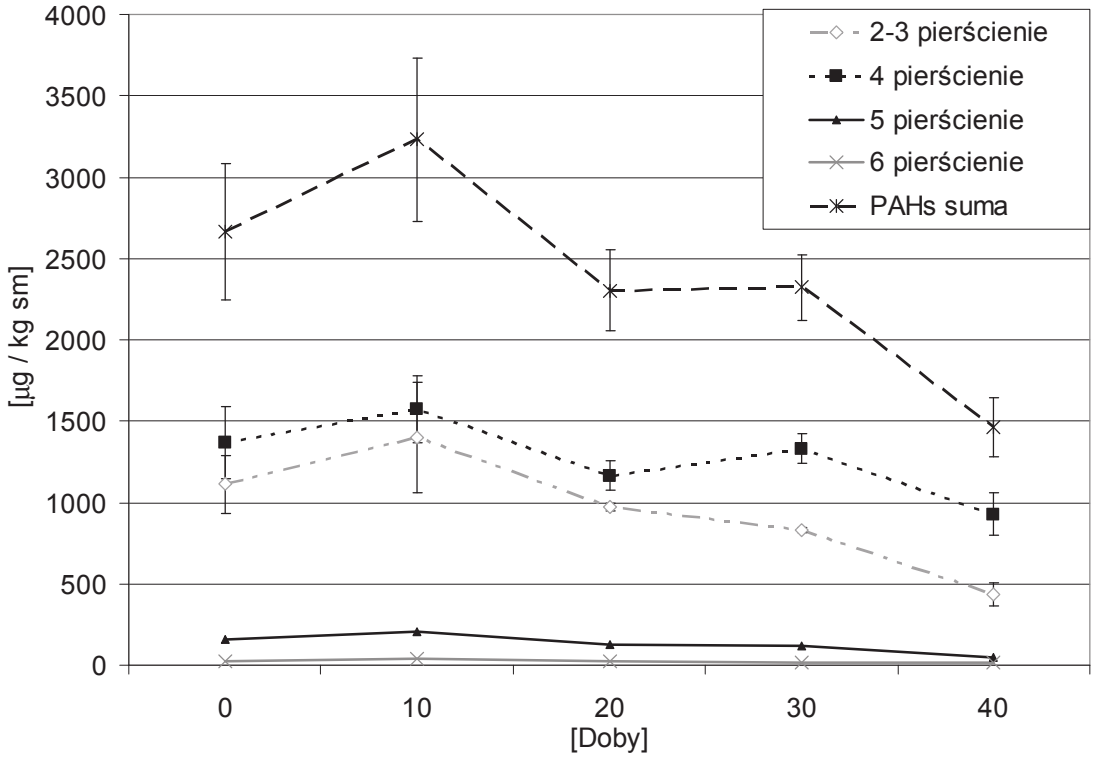
3. Wyniki i dyskusja

Pomimo że dane literaturowe wskazują na znaczną oporność węglowodorów na rozkład w trakcie kompostowania, w niniejszej pracy zanotowano daleko idące procesy rozkładu badanych związków w obu badanych typach kompostu [3, 25]. W celu określenia podstawowych parametrów charakteryzujących badane materiały oznaczono badaną frakcję <5mm. Badane materiały charakteryzowały się dobrymi właściwościami nawozowymi (tabela 1). Na podstawie oznaczonych parametrów zgodnie z normą BN-89/9103-09 komposty można zaliczyć do II klasy jakości. Oznaczone pierwotne ilości 16 badanych PAHs były stosunkowo duże (1021 dla kompostu Herhof i 875 μg/kg dla Gru), co odpowiadało wartościom notowanym przez innych autorów w podobnych kompostach wytwarzanych z biomasy. Kompost wytwarzany z odpadów drewnianych zawierał średnio 700 μg PAHs/kg [13], a kompostowane odpady zielone zawierały 650÷655 μg PAHs/kg [12]. W materiale pochodzącym z kompostowania odpadów spotyka się jednak PAHs w ilościach większych, dochodzących do 1.715 μg/kg s.m. [4], a w procesie kompostowania komunalnych odpadów zmieszanych suma 16 PAHs osiągnęła nawet 15.700 μg/kg [18]. Jednakże inna partia kompostu MUT-Herhof charakteryzowała się znacznie niższą ilością PAHs wynoszącą 27,3 μg PAHs/kg [6]. Zróżnicowanie stężenia PAHs może również wynikać z oznaczania ich jedynie we frakcji < 5mm, w stosunku do zawartości w całym materiale jak podają cytowani wyżej autorzy. Obliczone stosunki stężeń PAHs: ANT/(ANT+PHE), BaA/(BaA+CHR), FLA/(FLA+PYR) wskazują zarówno na pochodzenie petro- jak i antropogenne badanych związków [4]. W przypadku zastosowania do nawożenia materiału zawierającego podwyższone ilości PAHs należy brać pod uwagę możliwość pobierania ich przez rośliny oraz wymywanie ich wraz z innymi związkami (np. kwasami humusowymi) do głębszych warstw profilu glebowego i wód podziemnych co notowano w przypadku stosowania kompostu na glebach lekkich [11]. Zawartość sumy PAHs w badanych kompostach spełniała najostrzejsze normy tego parametru określone w przepisach duńskich (3.000 μg/kg).

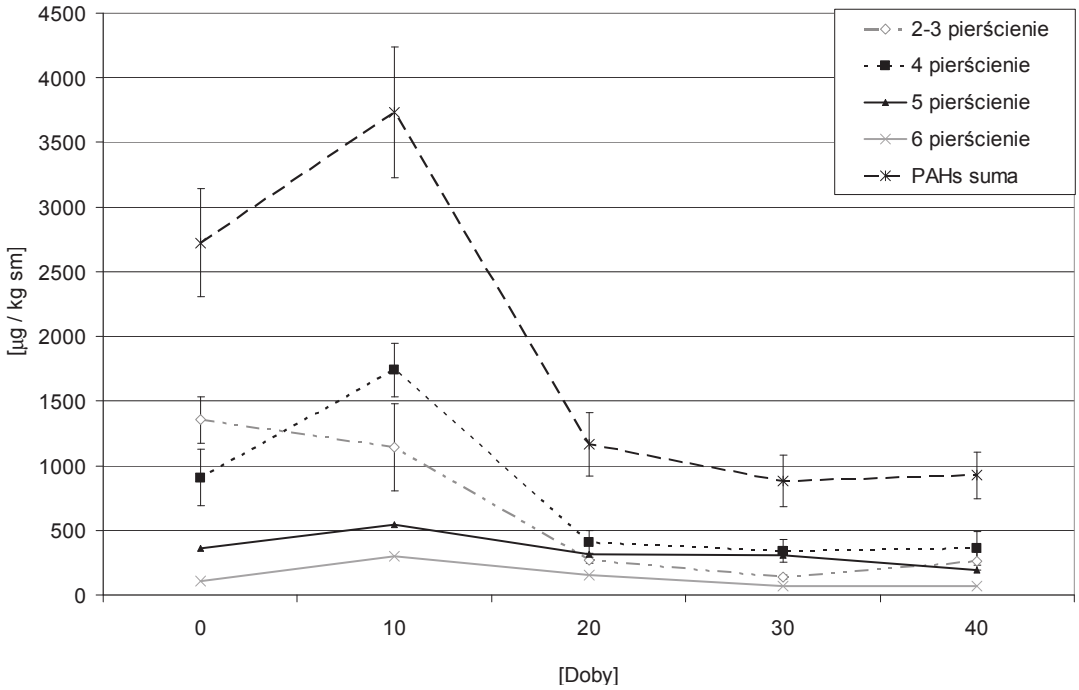
Tabela 1. Charakterystyka badanych kompostów frakcja <5 mm (n = 3)
Table 1. Characteristic of examined composts fraction < 5 mm (n=3)

Parametr	MUT-Herhof	Gru
Substancja organiczna [%]	32,6±1,3	27,2±2,1
Odczyn pH_{H2O}	7,76±0,02	7,43±0,04
EC [mS/cm]	1,32±0,13	3,23±0,03
Azot [% N_{Kiejd}]	0,89±0,11	1,21±0,20
Fosfor [% P_2O_5]	1,2±0,35	1,6±0,27
Potas [% K_2O]	0,61±0,23	0,70±33
Szkło [%]	< 0,1	< 0,1
PAHs przed doświadczeniem [μg/kg]	1021±186	875±113

Inkubacja kompostów z nastrzykniętymi PAHs w ilości 1980 i 2120 μg/kg sm. odpowiednio dla MUT-Herhof i Gru, podczas pryzmowania w obu przypadkach wskazywała na spadek zawartości tych związków. Po 40 dniach eksperymentu ilość WWA spadła do 54,8% wartości początkowej – oznaczonej po nastrzyknięciu kompostu roztworem PAHs w kompoście MUT-Herhof (rys. 1) i 33,9% w kompoście Gru (rys. 2). W obu badanych kompostach po 10 dniach nastąpił wzrost stężenia badanych związków o 12÷13%, a następnie spadek – choć w kompoście MUT-Herhof podobny zaobserwowano także w ostatniej fazie eksperymentu – spadek do 37,0% wartości poprzedniej, w odróżnieniu od kompostu Gru gdzie gwałtowny spadek ilości PAHs 3,2x zanotowano już między 10 a 20 dniem eksperymentu. Zaznaczyć należy, iż w przypadku kompostu MUT-Herhof w ostatniej fazie zanotowano spadek zawartości wszystkich grup PAHs szczególnie silnie wyrażony spadkiem stężeń związków 2 i 3 pierścieniowych – 1,9x oraz związków 4-ro pierścieniowych – spadek o 0,7x w stosunku do wartości uzyskanych w 30 dniu. Zanotowano także powolny spadek ilości PAHs 6-cio pierścieniowych które wykazują się znaczną trwałością w środowisku. Ich ilość po 40 dniach pryzmowania spadła do 13,4 μg/kg s.m. czyli zanotowano spadek 1,7x w stosunku do wartości początkowej.



Rys. 1. Zmiany zawartości PAHs w kompoście MUT-Herhof w czasie eksperymentu
Fig. 1. Changes of PAHs content in MUT-Herhof compost during experiment



Rys. 2. Zmiany zawartości PAHs w kompoście Gru w czasie eksperymentu
Fig. 2. Changes of PAHs content in Gru compost during experiment

Rozkład PAHs zachodzący w kompoście Gru przebiegał nieco inaczej niż w kompoście MUT-Herhof. Szczególnie różni się ostatni okres inkubacji. W tym wypadku zanotowano niewielki (0,8x) wzrost ogólnej ilości PAHs spowodowany większą ilością PAHs 2 i 3 pierścieniowych, które do tej pory wykazywały stałą tendencję spadkową i od początku eksperymentu ich ilość spadła ponad 9,8x osiągając w 30 dniu 138,5 μg/kg s.m. Zanotowane w eksperymencie zmiany ilości PAHs świadczą o przewadze procesów rozpadu na drodze mikrobiologicznej nad procesami tworzenia tych związków. Podobne rezultaty osiągnięto podczas kompostowania osadów ściekowych, gdzie spadek ogólnej zawartości PAHs w kompostowanym materiale notowano nawet po 100 dniach eksperymentu [2] Jakkolwiek kompostowanie może wspomagać procesy degradacji węglowodorów zarówno alifatycznych, jak i wielopierścieniowych [2, 5, 9, 21], to beztlenowe procesy zachodzące w niedotlenionych partiach (nawet w pryzmach kompostu), mogą prowadzić także do powstawania produktów mogących toksycznie oddziaływać na organizmy żywe. Notowano zwiększanie stężeń związków, należących do PAHs w materiałach, w których zachodził mikrobiologiczny rozkład materii organicznej [14, 20, 24]. Jakkolwiek w przypadku gdy zanotowane ilości badanych w kompostach (szczególnie wytwarzanych z odpadów zmieszanych) wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych przekraczają standardy jakości wyznaczonych dla gleb to proces kompostowania w pryzmach w którym zapewniony jest dostęp powietrza do pryzmowanego materiału może wpłynąć na znaczny stopień eliminacji tych związków. Jednak z uwagi na stwierdzoną ruchliwość tych związków w profilu glebowym [8] należy zapewnić możliwie najlepsze warunki przechowywania kompostu w celu ograniczenia przebiegu procesów fermentacyjnych.

4. Wnioski

Pryzmowanie kompostu w warunkach stałego dostępu powietrza, prowadzi do rozkładu od niemal połowy do dwóch trzecich zawartych w badanym materiale wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych już po 40 dniach eksperymentu. Jednak zaobserwowana dynamika rozpadu jest zróżnicowana w zależności od typu kompostu. W prowadzonych eksperymentach PAHs zawarte wkompoście wytwarzanym wg technologii MUT-Herhof rozkładane były najintensywniej w okresie pomiędzy 10 a 20 oraz pomiędzy 30 a 40 dniem eksperymentu. W przypadku kompostu Gru wytwarzanego w warunkach przydomowych zanotowano tylko jeden okres z intensywną degradacją PAHs przypadający między 10 a 20 dniem inkubacji. Prawidłowo prowadzony proces kompostowania prowadzi do rozkładu znajdujących się w nim zanieczyszczeń organicznych co może prowadzić do polepszenia własności kompostu i możliwości zastosowania go do nawożenia gleb użytkowanych rolniczo.

Literatura

1. **Ake C.L., Wiles M.C., Huebner H.J., McDonald T.J., Cosgriff D.,Richardson M.B., Donnelly K.C. I Phillips T.D.:** *Porous organoclay composite for the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons and pentachlorophenol from groundwater*. Chemosphere, 51, 835–844, 2003.
2. **Baran S., Wójcikowska-Kapusta A., Żukowska G., Baranowska E., Marciniak M.:** Changes of pollutant content during sewage sludge composting process Part I. Total polycyclic aromatic hydrocarbons content. Ecol. Chem. Eng **1-2**, T.12, 19-25, 2005.
3. **Bilitewski B., Hardtle G., Marek K.:** *Podręcznik gospodarki odpadami. Teoria i praktyka*. Wydawnictwo Seide i Przywecki Sp. Z o.o., Warszawa 2003.
4. **Brandli R.C., Bucheli T.D., Kupper D., Furrer R., Stadelmann F.X. I Tarradellas J.:** *Persistent organic pollutants in source-separated compost and its feedstock materials – a review for field study.* J. Environ. Qual., 34, 735-760, 2005.
5. **Carlstrom C.J., Tuovinen O.H.:** *Mineralization of phenanthrene and fluoranthene in yardwaste compost*. Environmental Pollution, 124, 81-91, 2003.
6. **Ciesielczuk T.:** *Elution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from two composts.* Arch. Envir. Protect. Vol. 34, No 1, 81-112, 2008.
7. **Ciesielczuk T., Rosik-Dulewska Cz., Nabzdyjak T.:** *Występowanie węglowodorów alifatycznych oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w wodach podziemnych na terenie magazynu paliw bazy lotniczej*. Ecol Chem. Eng. T.13 S4, 531-538, 2006.
8. **Czop M. i Wandrasz J.W.:** *Procesy ruchu wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebach*. Monografia: Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, Wyd. IOŚ, Warszawa, 31, 144-148, 2007.
9. **Gestel K., Mergaert J., Swings J., Coosemans J. I Ryckeboer J.:** *Bioremediation of diesel-contaminated soil by composting with biowaste.* Environ. Pollut., 125, 361-368, 2003.
10. **Jędrczak A., Haziak K.:** *Określenie wymagań dla kompostowania i innych metod biologicznego przetwarzania odpadów*. Pracownie Badawczo-Projektowe „EKO-SYSTEM" Sp. Z o.o., Zielona Góra 2005.
11. **Kashl A., Romheld V., Chen Y.:** *The influence of soluble organic matter from municipal solid waste composton trace metal leaching in calcareous soils.* The Scien. Tot. Envir. 291, 45-57, 2002.
12. **Lazzari L., Sperni L., Bertin P. i Pavoni B.:** *Correlation between inorganic (heavy metals) and organic (PCBs and PAHs) micropollutant concentrations during sewage sludge composting processes*. Chemosphere, **41**, 427-435, 2000.
13. **Lazzari L., Sperni L., Salizzato M. i Pavoni B.:** *Gas chromatographic determination of organic micropollutants in samples of sewage sludge and compost: behaviour of PCB and PAH during composting*, Chemosphere, 38, 1925-1935, 1999.
14. **Oleszczuk P., Baran S., Baranowska E. i Pranagal J.:** *Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebie długotrwale zalanej wodą.* Ecol. Chem. Eng., 14(S1), 109-116, 2007.

15. **Oleszczuk P., Baran S., Wójcikowska-Kapusta A., Marciniak M.:** *Changes of pollutant content during sewage sludge composting process. Part II. Content of potentially bioavaiable forms.* Ecol. Chem. Eng 1-2, T.12, 27-33, 2005.
16. **Otten L., Afzal M.T. i Mainville D.M.:** *Biofiltration of odours laboratory studies using butyric acid*. Adv. Environ. Res. 8, 397-409, 2004.
17. **Pranagal J. i Oleszczuk P.:** *Zawartość i przemieszczanie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebach różnie użytkowanych*. Ecol. Chem. Eng., **14**(S2), 233-244, 2007.
18. **Rosik-Dulewska C., Ciesielczuk T. i Ramus K.:** *Changes in the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) content in an urban waste composting process.* Management of Pollutant Emission from Landfills and Sludge - Pawłowska & Pawłowski (eds.), Taylor&Francis Group London 85-89, 2008.
19. **Szczepocka A., Prędecka A. i Pawlak A.:** *Wpływ infrastruktury drogowej na zanieczyszczenie gleb WWA i substancjami ropopochodnymi na przykładzie giełdy samochodowej w Słomczynie*. Monografia: Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, Wyd. IOŚ, Warszawa, 31, 149-153, 2007.
20. **Thiele S. i Brummer G.W.:** *Bioformation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil under oxygen deficient conditions*. Soil Biol. & Biochem. 34, 733-735, 2002.
21. **Trejo-Hernandez M.R., Ortiz A., Okoh A.I., Morales D. i Quintero R.:** *Biodegradation of heavy crude oil Maya using spent compost and sugar cane bagasse wastes*. Chemosphere, **68**, 848-855, 2007.
22. **Weber J., Karczewska A., Drozd J., Liczna S., Jamroz E. i Kocowicz A.:** *Agricultural and ecological aspects of a sandy soil as affected by the application of municipal solid waste composts*. Soil Biol. & Biochem., 39, 1294-1302, 2007.
23. **Wilcke W., Muller S., Kanchanakool N., Niamskul Ch. i Zech W.:** *Polycyclic aromatic hydrocarbons in hydromorphic soils of the tropical metropolis Bangkok.* Geoderma, 91, 297-309, 1999
24. **Włodarczyk-Makuła M., Wiśniowska E. i Janosz-Rajczyk M.:** *Zawartość kancerogennych WWA w wodach nadosadowych.* Chem. Inż. Ekol., 10(5), 467-476, 2003.
25. **Xu R. i Obbard J.P.:** *Biodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Oil-Contaminated Beach sediments treated with nutrient amendments.* J. Environ. Qual., 33, 38-61, 2004.

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Degradation During Compost Maturation Process

Abstract

After law rules existing in Poland it is necessary to minimize amount of biodegradable waste which are stored on municipal landfills. Composts made of municipal solid waste (MSW) are good material for plants fertilization but due to its composition, use of it as fertilizers could lead to soil and plant pollution by heavy metals and persis-

tent organic pollutants. In case of high content of organic pollutants as PAHs in compost it is forbidden to use it as fertilizer. According to possibilities of creation PAHs from compost organic matter by microbial decomposition, it is interesting to know a fate of these compounds during compost maturation process. Especially it is interesting life of 5 and 6-ring PAHs – carcinogenic and mutagenic and resistant to microbial degradation. In this work a dynamic of degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) during composts maturation by storage in piles was investigated. Two different types compost made from MSW were used. Both types were made of prepared organic fraction of MSW but first comes from compost factory, second from individual house-made compost pile. Long-term (40 days) samples incubation was carried in compost pile. Total PAHs content in the beginning of experiment was high and in Herhof compost (made in upper Silesia region) samples exceed 1mg/kg d.m. but additionally samples were spiked with PAHs solution (LGC Promochem) on the beginning of experiment. PAHs were analyzed by a GC-FID method (Varian 3800) after 6-hour extraction in DCM-hexane mixture. Total amount of 16 PAHs (after US-EPA list) and each particular compounds were analyzed. The highest amount in samples were noted for 2-ring PAHs. The lowest concentrations were noted for 6-ring PAHs in both investigated compost types. In first stage slow increase of analyzed compounds was observed, especially due to behavior 4-ring PAHs. In second stage of experiment a great decrease of sum of PAHs was noted. Loss of total mass of investigated compounds reached 19-68% of start concentration. However conditions for both compost types were equal differences in speed of decomposition processes were observed but were not significant statistically. In case of Herhof compost two periods of decomposition were observed: between 10 and 20 and between 30 and 40 day of experiment. In case of Gru compost the highest decomposition between 30 and 40 day of experiment was observed. However heavy PAHs are resist on microbial decomposition, good results on this field were obtained. During composts maturation process high level of degradation was noted in case of 5 and 6-ring PAHs reached 33-73% of initial value. Obtained results show good PAHs degradation speed during 40-days compost maturation process in natural conditions. It is necessary to ensure aerobic conditions during compost maturation process.

9

Ekologiczno-energetyczne aspekty badań eksperymentalnych procesu skraplania czynników chłodniczych w minikanałach rurowych[1]

Tadeusz Bohdal, Henryk Charun, Waldemar Kuczyński
Politechnika Koszalińska

1. Wstęp

W ostatnich latach Unia Europejska zaproponowała i ujęła w ścisłe ramy legislacyjne niektóre „środowiskowe" obszary działalności gospodarczej krajów członkowskich. Ma to bezpośredni związek z wprowadzeniem w życie koncepcji zrównoważonego rozwoju. Koncepcja ta ma polegać na polepszeniu dobrobytu społeczeństwa w aspekcie długotrwałym, przez dążenie do utrzymania równowagi między bezpieczeństwem energetycznym, zaspokojeniem potrzeb i ochroną środowiska [6]. Praktyczna realizacja wskazanych wyżej postulatów wymaga jednak zmiany dotychczasowego myślenia o produkcji różnych wyrobów i ich eksploatacji. Wymowne jest wdrażanie filozofii *ekoprojektowania produktu* polegającej na tym, że zmniejszenie szkodliwego oddziaływania produktu na środowisko bierze się pod uwagę nie tylko w fazie jego projektowania, ale dotyczy całego cyklu życia produktu [14]. Wprowadzono w ten sposób *nowy wymiar* do projektowania klasycznego (czyli w ujęciu dotychczasowym). Zostały już opracowane i wydane niektóre Dyrektywy Unii Europejskiej dotyczące wielu dziedzin gospodarki narodowej krajów członkowskich, w tym szeroko pojętego zakresu energetyki.

Dominującą rolę w ekoprojektowaniu maszyn i urządzeń energetycznych odgrywają dwa aspekty, tzn. racjonalne wykorzystanie energii i ochrona środowiska. Współczesne tendencje rozwoju tego typu układów zmierzają

[1] Praca została wykonana w ramach Projektu Badawczego nr: NN 512 2315 33

w kierunku ich miniaturyzacji. Przez miniaturyzację trzeba tu rozumieć trend dotyczący zmniejszania rozmiarów układu, z zachowaniem niezmienności jego funkcjonalności użytkowej [11]. Przewiduje się, że do 2015 roku ilość produktów, która powstanie w wyniku zastosowania mini-, mikro- i nanotechnologii osiągnie poziom 15% wszystkich wytwarzanych produktów [12].

W tę problematykę wpisuje się istotne zagadnienie projektowania miniaturowych wymienników ciepła, zdolnych do „przenoszenia" bardzo wysokich wartości gęstości strumienia ciepła. Gęstość strumienia ciepła q [W/m^2] podczas konwekcyjnej wymiany ciepła można ogólnie zapisać w postaci zależności:

$$q = \alpha \cdot \Delta T, \tag{1}$$

gdzie α [W/(m^2·K] jest współczynnikiem przejmowania (wnikania) ciepła, natomiast ΔT wyraża różnicę temperatury czynnika i powierzchni kanału, w którym czynnik przepływa. Mówiąc o intensyfikacji konwekcyjnej wymiany ciepła trzeba mieć na uwadze przede wszystkim wzrost wartości współczynnika α. Nadmierne bowiem zwiększanie różnicy temperatury ΔT powoduje niestety obniżenie sprawności egzergetycznej procesu wymiany ciepła.

Przy ograniczeniu gabarytów wymienników ciepła, związanym z miniaturyzacją układów w takich obszarach jak: elektronika, medycyna, przemysł kosmiczny, transportowy itp., intensyfikacja odbioru dużych strumieni ciepła z małych powierzchni jest bezwzględną koniecznością. Widać to bardzo wyraźnie w produkcji jednostek komputerowych o coraz większej mocy obliczeniowej, które wymagają intensywnego chłodzenia. Zastosowanie wymienników ciepła z przepływem czynników jednofazowych (np. wodnych lub powietrznych) nie jest już wystarczające. Dlatego sięga się do możliwości wykorzystania przemian fazowych czynników chłodniczych (wrzenie i skraplanie) realizowanych w przepływie w kanałach o małej średnicy. W ten sposób powstała koncepcja konstruowania tzw. *kompaktowych wymienników ciepła* (parowników i skraplaczy) wchodzących w skład instalacji chłodniczej. Wobec małej objętości wewnętrznej mikro- i minikanałów spełnione jest również kryterium ekologiczne, bowiem w niekorzystnym przypadku wystąpienia nieszczelności w instalacji, ilość czynnika odprowadzona do otoczenia będzie znikoma.

Jednak projektanci kompaktowych wymienników ciepła stają dzisiaj przed trudnym problemem odpowiedniego wyboru procedur obliczeniowych w zakresie wymiany ciepła i oporów przepływy w kanałach o średnicy hydraulicznej mniejszej od 3 mm [13]. Znane w literaturze procedury, sprawdzone teoretycznie i eksperymentalnie dla kanałów konwencjonalnych (d > 3 mm), nie muszą i w większości przypadków nie sprawdzają się dla mikro- i minikanałów. Wynika stąd potrzeba wskazania najlepszych formuł obliczeniowych do zastosowania w wymiennikach kompaktowych.

Podkreślić trzeba, że liczba opublikowanych prac, prezentujących opis wymiany ciepła i opory przepływu podczas wrzenia w mini- i mikrokanałach jest zdecydowanie większa, niż dla przypadku skraplania w tych kanałach. Dotychczasowy stan wiedzy obejmujący kanały konwencjonalne dowodzi, że nie można procesów wrzenia i skraplania w przepływie traktować jako zjawisk „symetrycznych". Poza tym inny jest mechanizm przenoszenia energii i pędu w procesach wrzenia i skraplania w przepływie zarówno w kanałach konwencjonalnych, jak i w minikanałach.

W pracy przedstawiono wybrane wyniki własnych badań eksperymentalnych procesu skraplania proekologicznego czynnika chłodniczego R134a w pojedynczym minikanale rurowym. Badania przeprowadzono w szerokim zakresie zmiany parametrów cieplno-przepływowych czynnika chłodniczego a uzyskane wyniki badań porównano z wynikami obliczeń według zależności proponowanych przez innych autorów.

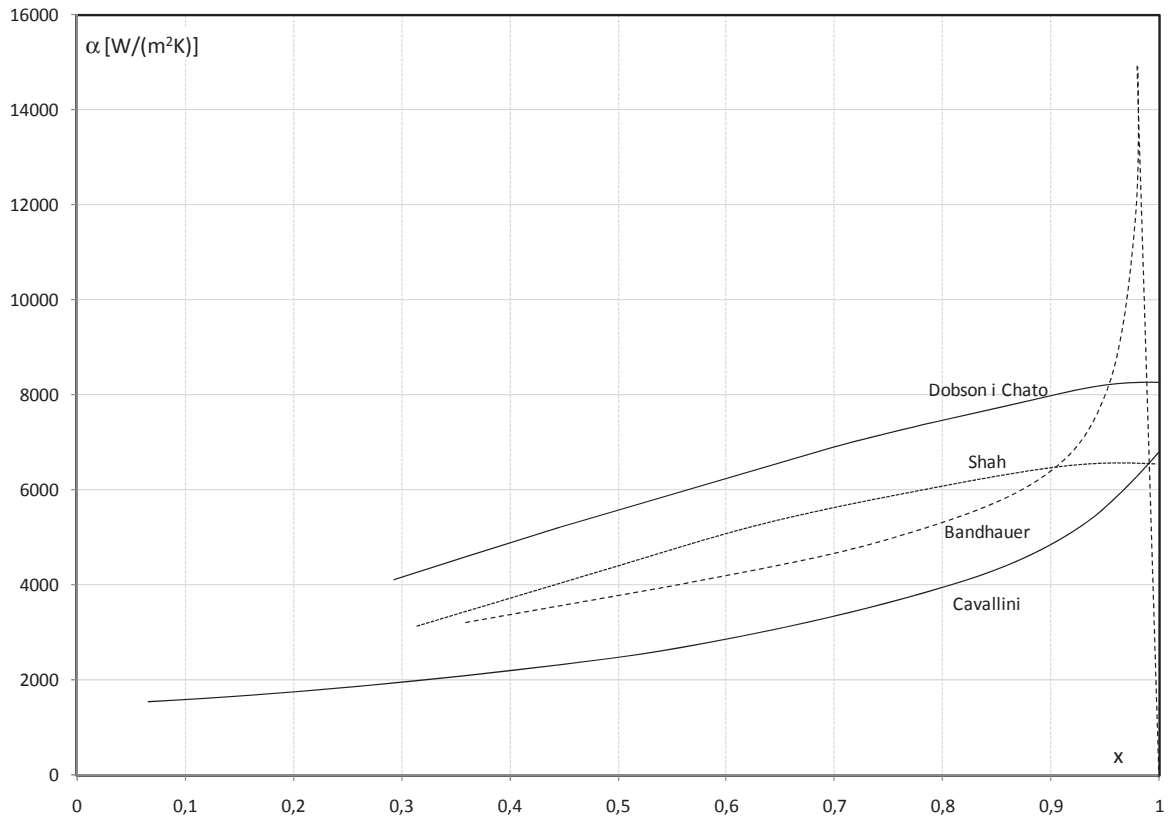
2. Problemy badawcze

Autorzy przeprowadzili przegląd korelacji publikowanych w literaturze, pozwalających obliczyć współczynnik przejmowania ciepła α i opory przepływu czynników chłodniczych w minikanałach rurowych [4, 7, 8]. Wyniki analizy nie dały jednoznacznej odpowiedzi odnośnie wyboru najlepszej korelacji. Dla czynnika chłodniczego R134a skraplającego się w minikanałach rurowych stwierdzono, że rozbieżności wyników obliczeń współczynnika przejmowania ciepła α są niekiedy bardzo duże, co ilustruje rys. 1. Wzięto przykładowo pod uwagę skraplanie czynnika R134a w minikanale rurowym o średnicy wewnętrznej 2,75 mm w temperaturze nasycenia +35°C, dla gęstości strumienia masy (wρ) = 400 kg/(m^2·s). Wartości współczynnika przejmowania ciepła α, w zależności od stopnia suchości x obliczono wykorzystując korelacje autorów: *Shaha* [15], *Cavallini* ego et al. [5], *Dobson*a i *Chato* [9] oraz *Bandhauer*a [2].

Wyniki obliczeń współczynnika przejmowania ciepła α według korelacji *Dobsona* i *Chato* oraz z korelacji *Akersa* [1] pozwoliły na zbudowanie charakterystyki opisującej zależność współczynnika α od średnicy wewnętrznej d minikanału rurowego. Na rys. 2 pokazano wykres zależności $\alpha = f(d)$ dla czynnika chłodniczego R134a. Zmniejszenie średnicy minikanału rurowego prowadzi do wzrostu wartości współczynnika przejmowania ciepła, przy czym obserwuje się znaczne rozbieżności wyników obliczeń z podanych wyżej dwóch korelacji.

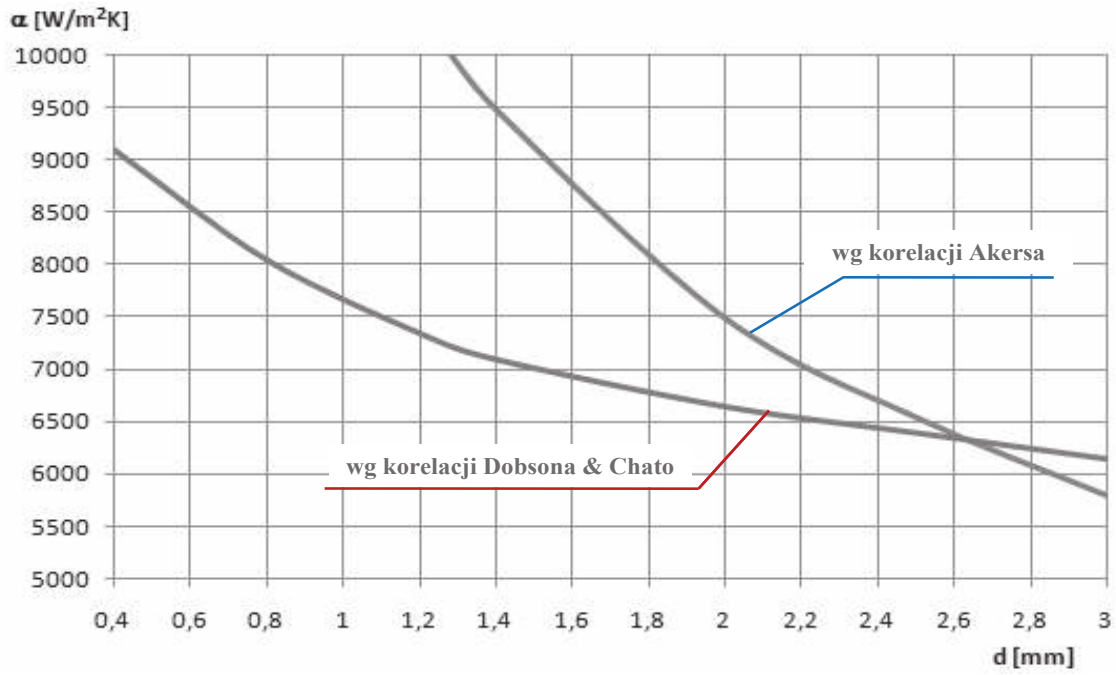
Biorąc pod uwagę obliczeniowe charakterystyki opisujące współczynnik przejmowania ciepła podczas skraplania czynnika chłodniczego R134a i rozbieżności wyników obliczeń postanowiono przeprowadzić własne badania eksperymentalne porównawcze z tym czynnikiem w zastosowaniu do minikana-

łów rurowych o średnicy wewnętrznej 1,6; 1,94; 2,3 i 3,3 mm wykonanych ze stali nierdzewnej [3].



Rys. 1. Zależność współczynnika przejmowania ciepła α od stopnia suchości x podczas skraplania czynnika chłodniczego R134a w minikanale rurowym o średnicy d=2,75 mm, przy gęstości strumienia masy ($w\rho$) = 400 kg/(m^2·s) i temperaturze nasycenia +35°C, według obliczeń z korelacji *Shaha*, *Cavallini* ego et al, *Dobson*a i *Chato* oraz *Bandhauer*a

Fig. 1. Dependences of heat transfer coefficient α from the degree of dryness x during condensation of R134a refrigerant in a pipe mini-channel with diameter d= 2.75 mm, with mass flux density ($w\rho$) = 400 kg/(m^2·s) and saturation temperature +35°C, in accordance with calculations from the correlations of *Shah*, *Cavallini* et al, *Dobson* and *Chato* and *Bandhauer*



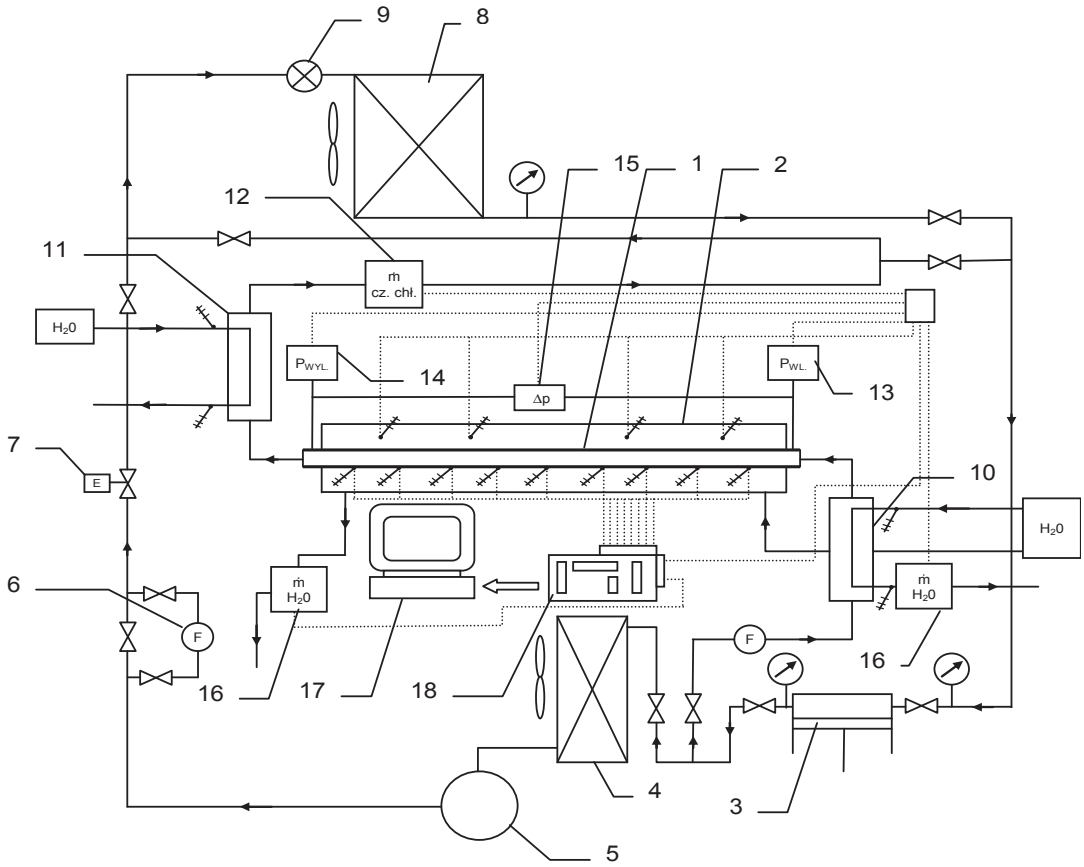
Rys. 2. Wpływ średnicy *d* minikanału rurowego na wielkość współczynnika przejmowania ciepła *α* podczas skraplania czynnika chłodniczego R134a na podstawie obliczeń według korelacji *Akersa* oraz *Dobsona* i *Chato*; $(w\rho) = 400$ kg/(m^2·s), $x = 0{,}6$

Fig. 2. Influence of diameter *d* of pipe mini-channel on the value of heat transfer coefficient *α* during condensation of R134a refrigerant on the basis of calculations according to correlations of *Akers* and *Dobson* and *Chato*; $(w\rho) = 400$ kg/m^{2}s, $x = 0.6$

3. Stanowisko do badań eksperymentalnych

Zaprojektowano i wykonano oryginalne stanowisko badawcze posadowione w Laboratorium Katedry Techniki Cieplnej i Chłodnictwa Politechniki Koszalińskiej. Na rys. 3 pokazano schemat ideowy stanowiska.

Na schemacie stanowiska badawczego należy wyróżnić dwie instalacje chłodnicze z czynnikiem R134a współpracujące równolegle, to znaczy: instalację jednostopniowego układu chłodniczego zasilaną z agregatu sprężarkowo-skraplającego oraz instalację chłodniczą zasilającą odcinek pomiarowy minikanału rurowego.



Rys. 3. Schemat ideowy stanowiska badawczego; 1 – odcinek pomiarowy mini kanału rurowego, 2 – kanał wodny, 3 – chłodniczy agregat sprężarkowy, 4 – skraplacz chłodzony powietrzem, 5 – zbiornik cieczy czynnika chłodniczego, 6 – filtr-osuszacz czynnika, 7 – zawór elektromagnetyczny, 8 – lamelowana chłodnica powietrza, 9 – zawór rozprężny zasilający chłodnicę, 10 – wymiennik ciepła do odbioru ciepła przegrzania czynnika, 11 – dochładzacz cieczy czynnika, 12 – przepływomierz elektroniczny czynnika chłodniczego, 13 – czujnik ciśnienia czynnika na dopływie do odcinka pomiarowego, 14 – czujnik ciśnienia czynnika na wypływie z odcinka pomiarowego, 15 – czujnik różnicy ciśnienia czynnika, 16 – przepływomierz elektroniczny wody, 17 – komputer, 18 – układ akwizycji danych

Fig. 3. Schematic diagram of the test stand; 1 – measuring section of the pipe mini-channel, 2 – water channel, 3 – refrigeration compressor installation, 4 – condenser cooled with air, 5 – tank with refrigerant liquid, 6 – filter and dryer of refrigerant, 7 – solenoid valve, 8 – air cooler, 9 – expansion valve which feeds the cooler, 10 – heat exchanger to collect the superheat of the refrigerant, 11 – subcooler of the refrigerant liquid, 12 – electronic flowmeter of the refrigerant, 13 – refrigerant pressure pickup on the inlet to the measuring section, 14 – refrigerant pressure pickup on the outlet from the measuring section, 15 – refrigerant differential pressure pickup, 16 – electronic water flowmeter, 17 – computer, 18 – data canvassing system

Instalacja jednostopniowego sprężarkowego układu chłodniczego z czynnikiem R134a

Para przegrzana czynnika chłodniczego R134a uzyskana po sprężaniu w sprężarce tłokowej *3* agregatu typu *Optyma*USGC 021 produkcji firmy *Danfoss* doprowadzana była do lamelowanego skraplacza *4* chłodzonego powietrzem a następnie do zbiornika *5* cieczy R134a. Ze zbiornika *5* ciecz przepływała przez zespół filtr-osuszacz *6* i zawór elektromagnetyczny *7*, dopływając do lamelowanej chłodnicy powietrza *8* (typu CTE23L8) zasilanej termostatycznie za pomocą zaworu rozprężnego *9*. Para czynnika R134a, częściowo przegrzana w przepływie przez blok wężownicy rurowej chłodnicy *8* i na części ssawnej instalacji była zasysana przez sprężarkę tłokową *3* i cykl pracy układu powtarzał się.

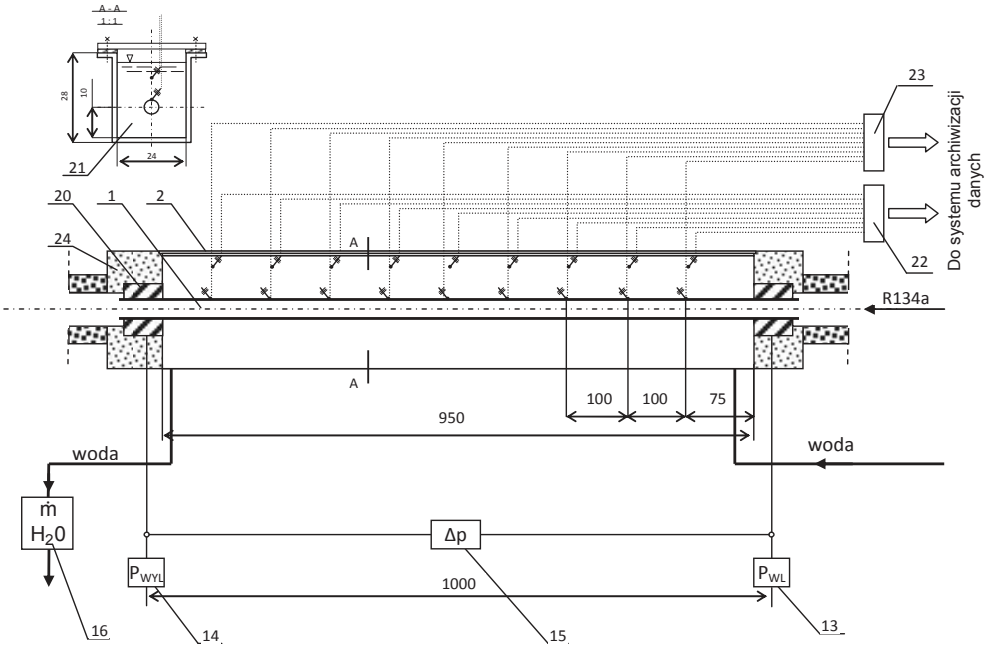
Instalacja chłodnicza obsługująca odcinek pomiarowy minikanału

Proces skraplania czynnika chłodniczego R134a odbywał się w przepływie wewnątrz mini kanału rurowego *1* (rys. 3). Para przegrzana czynnika po sprężaniu w sprężarce tłokowej *3* kierowana była za pomocą zaworu regulacyjnego do układu zasilającego odcinek pomiarowy *1*, po przepływie przez filtr *F*. Przed dopływem czynnika do przekroju wlotowego odcinka pomiarowego zainstalowano wymiennik ciepła *10* chłodzony wodą. Jego zadaniem był odbiór ciepła przegrzania czynnika chłodniczego. Intensywność odbioru ciepła przegrzanego regulowana była zmianą natężenia przepływu (*16*) wody chłodzącej wymiennik *10*. W ten sposób uzyskiwano nastawę wymaganych parametrów stanu pary czynnika chłodniczego doprowadzanego do odcinka pomiarowego. Ciśnienie czynnika na dopływie do odcinka pomiarowego mierzono piezorezystancyjnym czujnikiem *13* z przetwornikiem typu *PMP* 131-A1401A1W produkcji firmy *Endress + Hauser*; zakres pomiarowy czujnika: 0 ÷2,5 MPa (na wyjściu z przetwornika uzyskiwano sygnał napięciowy ciśnienia doprowadzany do układu akwizycji danych). Na wypływie z odcinka pomiarowego zainstalowano czujnik ciśnienia *14* tego samego typu. Spadek ciśnienia czynnika chłodniczego na długości 1000 mm minikanału rurowego mierzono za pomocą czujnika różnicy ciśnienia *15* z przetwornikiem typu *Deltabar SPMP*. Ciekły czynnik chłodniczy opuszczający odcinek pomiarowy był dochłodzony w wymienniku ciepła *11*. Za pomocą przepływomierza *12* typu *Coriolisa 34XIP67* mierzono natężenie przepływu cieczy czynnika chłodniczego R134a. Ciecz czynnika, po opuszczeniu odcinka pomiarowego była doprowadzana do instalacji zasilającej chłodnicę *8* (rys. 3). Dodatkowe zawory odcinające występujące w instalacji chłodniczej służyły do regulacji parametrów czynnika w obu współpracujących równolegle instalacjach chłodniczych.

Odcinek pomiarowy

Na rys. 4 pokazano schemat ideowy odcinka minikanału rurowego z oprzyrządowaniem regulacyjno-pomiarowym. Podstawowym elementem układu pomia-

rowego był odcinek minikanału rurowego o średnicy wewnętrznej d_w i całkowitej długości 1000 mm (na tej długości dokonywany był pomiar spadku ciśnienia czynnika chłodniczego za pomocą czujnika *15*). Odcinek minikanału rurowego umieszczono w kanale wodnym *21*. Zastosowano kanał wodny z kształtownika aluminiowego o przekroju prostokątnym (wymiary 28x24 mm) i długości wewnętrznej 950 mm (była to czynna długość odcinka pomiarowego). Sposób umieszczenia minikanału rurowego w kanale wodnym *21* pokazano na przekroju *A-A* – rys. 4. W dziewięciu przekrojach na czynnej długości minikanału mierzono temperaturę jego powierzchni zewnętrznej za pomocą czujników termoelektrycznych typu *K* zainstalowanych w odległości co 100 mm każdy. W tych samych przekrojach rozmieszczono czujniki termoelektryczne do pomiaru temperatury wody chłodzącej przepływającej w kanale wodnym. Spoiny tych czujników umieszczono w odległości 19 mm od dna kanału wodnego w jego osi pionowej.



Rys. 4. Schemat ideowy odcinka pomiarowego minikanału rurowego; 19 – rurka miedziana $\phi 8/\phi 10$ mm, 20 – złączka, 21 – układ chłodzenia mini kanału rurowego, 22 – złączka termoelektrod czujników termoelektrycznych temperatury wody, 23 – złączka termoelektrod czujników termoelektrycznych temperatury powierzchni minikanału, 24 – izolacja; (pozostałe oznaczenia jak na rys 3)

Fig. 4. Schematic diagram of the measuring section of the pipe mini-channel; 19 – copper pipe $\phi 8/\phi 10$ mm, 20 – tube coupling, 21 – cooling system of the pipe mini-channel; 22 – connector of thermocouple wires of water temperature thermo-electric sensors; 23 – connector of thermocouple wires of thermo-electric sensors of mini-channel surface temperature; 24 – insulation; (remaining designations as in Fig. 3)

Termoelektrody czujników temperatury wyprowadzono do złączek *22* i *23* i dalej do systemu akwizycji danych *18* (rys. 3). Wszystkie czujniki termoelektryczne, przed ich zainstalowaniem na stanowisku, przecechowano względem termometru wzorcowego szklanego o działce elementarnej 0,1°C. Sporządzono indywidualne charakterystyki termoelektryczne. Oprzyrządowanie kontrolno-pomiarowe zainstalowane na stanowisku badawczym pozwoliło na bezpośredni pomiar wartości następujących wielkości:

a) w podstawowej instalacji chłodniczej (rys. 3) zasilającej chłodnicę lamelowaną *8* mierzono: ciśnienie odparowania p_0 czynnika chłodniczego w chłodnicy wentylatorowej *8* oraz ciśnienie skraplania p_k czynnika chłodniczego w skraplaczu *4*;
b) na odcinku pomiarowym minikanału mierzono: temperaturę czynnika chłodniczego T_{F1} na dopływie i wypływie T_{F2} z odcinka pomiarowego, temperaturę powierzchni ścianki zewnętrznej na długości odcinka pomiarowego minikanału rurowego w 9-ciu przekrojach pomiarowych: T_{wz1}, T_{wz2}, ...T_{wz9}, temperaturę wody chłodzącej w 9-ciu przekrojach pomiarowych w kanale wodnym na długości odcinka pomiarowego o długości 950 mm: T_{H1}, T_{H2}, ...T_{H9}, masowe natężenie przepływu czynnika chłodniczego oraz masowe natężenie przepływu wody przepływających przez odcinek pomiarowy, nadciśnienie na dopływie i wypływie czynnika chłodniczego z odcinka pomiarowego p_{n1}, p_{n2}, spadek ciśnienia Δp czynnika chłodniczego w przepływie przez odcinek pomiarowy;
c) oprzyrządowanie wymiennika ciepła *10* (na rys. 3) pozwalało na pomiar: temperatury czynnika chłodniczego na dopływie T_{F01} i T_{F02} na wypływie z wymiennika, temperatury wody chłodzącej na dopływie T_{H01} i T_{H02} na wypływie z wymiennika, masowego natężenie przepływu wody przez wymiennik $\dot{m}_{H_2O}$.

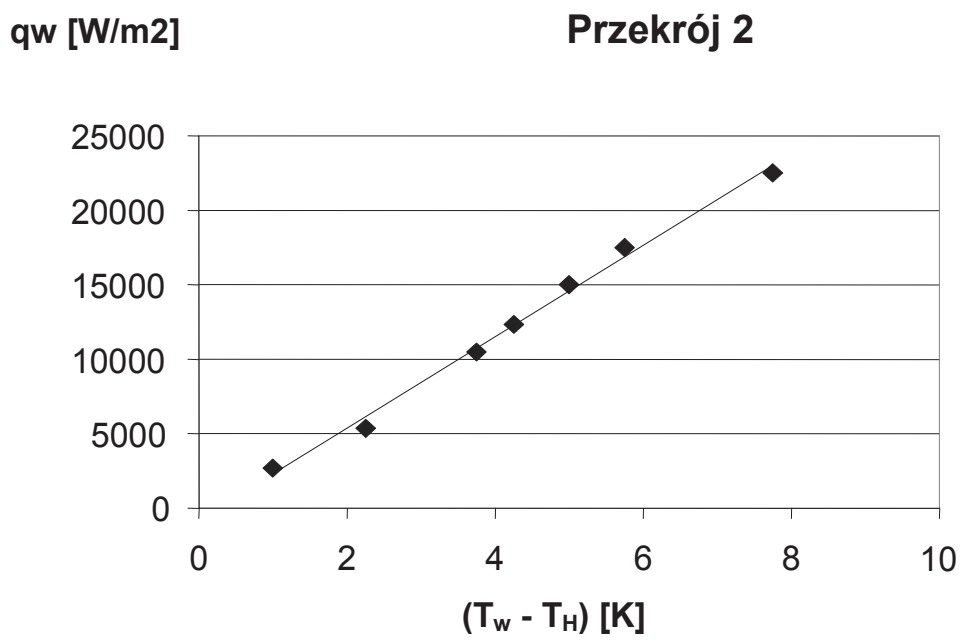
Opracowano oryginalną metodykę określenia wielkości charakteryzujących wymianę ciepła podczas procesu skraplania czynnika chłodniczego R134a w minikanałach rurowych. Poniżej przedstawiono niektóre wybrane jej przykłady.

- Strumień ciepła odprowadzany w procesie skraplania czynnika chłodniczego w minikanale rurowym określono metodą pośrednią (porównawczą). W tym celu zaprojektowano i włączono specjalny układ pomiarowy do realizacji tej metody. W metodzie porównawczej zastosowano dwa odcinki pomiarowe rozmieszczone bezpośrednio jeden obok drugiego: odcinek podstawowy minikanału o czynnej długości 950 mm (całkowita długość 1000 mm), który był podłączony do instalacji stanowiska badawczego we-

dług schematu na rys. 3 oraz dodatkowy odcinek minikanału o takiej samej długości całkowitej i czynnej (z takim samym systemem chłodzenia wodnego), który włączono do instalacji ogrzewania elektrycznego. W obu przypadkach zastosowano jednakowe rozmieszczenie czujników termoelektrycznych do pomiaru temperatury ścianki minikanału i wody. Podczas pomiarów testujących czynnik chłodniczy nie przepływał wewnątrz minikanału ($\dot{m} = 0$). Dodatkowy odcinek minikanału włączony był do niezależnego, elektrycznego układu ogrzewania, w którym stanowił opornik elektryczny. Zmieniając napięcie zasilania w zakresie od zera do wartości maksymalnej mierzono każdorazowo: doprowadzaną moc elektryczną $\dot{Q}_{el}$ oraz wartości temperatury ścianki $T_{wz,i}$ i wody $T_{H,i}$ (i = 1,2….9). Założono przy tym, że doprowadzona moc elektryczna przekazywana jest do otoczenia w postaci strumienia ciepła (zgodnie z prawem *Joule'a*). Znając wielkości $\dot{Q}_{el}$, d oraz długość kanału L obliczono gęstość strumienia ciepła q_w odniesioną do wewnętrznej powierzchni minikanału rurowego:

$$q_w = \frac{\dot{Q}_{el}}{\pi d L} , \tag{2}$$

a biorąc pod uwagę zmierzone wartości temperatury ścianki $T_{wz,i}$ i wody $T_{H,i}$ w i –tym przekroju sporządzono charakterystyki cieplne w postaci zależności $q_{w,i} = f\left(T_{wz,i} - T_{H,i}\right) = f(\Delta T)$, gdzie i = 1,2…..9. Ich znajomość w pomiarach cieplnych zasadniczych umożliwiała określenie lokalnej gęstości strumienia ciepła na wewnętrznej powierzchni minikanału na podstawie znajomości różnicy temperatury ΔT. Na rys. 5 pokazano przykładowo charakterystykę $q_{w,i} = f\left(T_{wz,i} - T_{H,i}\right)$ dla jednego z przekrojów.



Rys. 5. Przykładowa charakterystyka lokalnej gęstości strumienia ciepła $q_{w,i} = f(\Delta T)$ dla przekroju *2* minikanału rurowego

Fig. 5. Example characteristics of local heat flux density $q_{w,i} = f(\Delta T)$ for section *2* of the pipe mini-channel

Charakterystyki eksperymentalne, takie jak na rys. 5, sporządzono dla wszystkich dziewięciu przekrojów badanych minikanałów rurowych.

- Stopień suchości czynnika chłodniczego na dopływie do odcinka pomiarowego wyznaczano z bilansu cieplnego wymiennika *10* (rys. 3), w którym przepływająca woda odbierała ciepło przegrzania pary i częściowej kondensacji czynnika chłodniczego. W ten sposób obliczono dynamiczny stopień suchości *y* opisany zależnością:

$$y = \frac{\dot{m}'}{\dot{m}' - \dot{m}''} \ , \tag{3}$$

gdzie $\dot{m}'$ jest masowym natężeniem fazy ciekłej, a $\dot{m}''$ – fazy gazowej (parowej) czynnika chłodniczego.

Statyczny stopień suchości *x* określono korzystając z definicji stopnia zapełnienia Φ według zależności:

$$\Phi = \frac{V''}{V' + V''} = \left(1 + \frac{1-y}{y} \cdot \frac{\rho''}{\rho'} \cdot S\right)^{-1} , \tag{4}$$

gdzie V', ρ', V'' i ρ'' oznaczają odpowiednio objętość i gęstość fazy cieczowej i fazy gazowej w mieszaninie dwufazowej a wielkość S jest tzw. poślizgiem.

Znajomość stopnia zapełnienia Φ pozwala wyznaczyć statyczny stopień suchości x w postaci:

$$x = \frac{\Phi \cdot \rho''}{(1-\Phi)\cdot \rho' + \Phi \cdot \rho''} \quad . \tag{5}$$

Lokalną wartość stopnia suchości x_i czynnika chłodniczego na długości odcinka pomiarowego obliczano metodą iteracyjną, po dyskretyzacji odcinka pomiarowego na elementy o długości l_i (dziesięć odcinków).

- Lokalny współczynnik przejmowania ciepła α_i podczas skraplania czynnika chłodniczego w minikanale rurowym obliczono na podstawie równania bilansu cieplnego w i-tym przekroju minikanału o postaci:

$$\dot{Q}_i = q_{wi} \cdot \pi \cdot d_w \cdot l \ , \tag{6}$$

gdzie $\dot{Q}_i$ jest lokalnym strumieniem ciepła, zaś l (l = 0,1 m) odległością pomiędzy przekrojami, w których dokonywano pomiaru temperatury ścianki zewnętrznej minikanału i wody chłodzącej. Korzystając z równania *Pecleta* (opisującego ustalone przenikanie ciepła przez jednowarstwową ściankę cylindryczną) uzyskano zależność do obliczenia lokalnego współczynnika przejmowania ciepła α_{wi}:

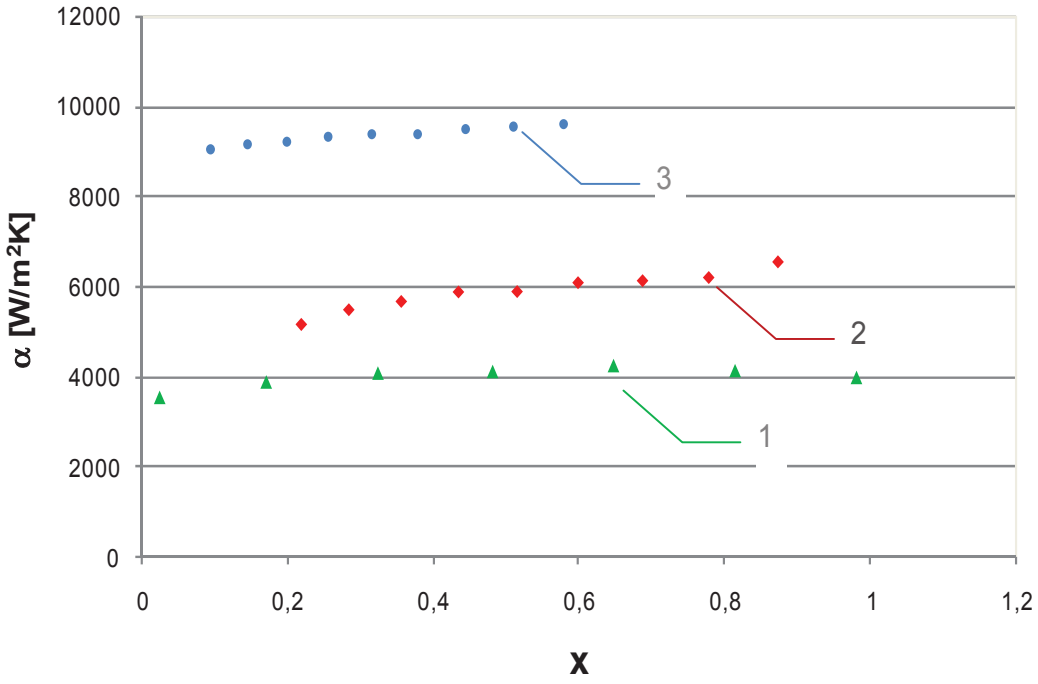
$$\alpha_i = \left[\frac{T_{wzi} - T_{si}}{q_{wi}} - \frac{d_w}{2\cdot\lambda} \cdot \ln \frac{d_z}{d_w} \right]^{-1} \ , \tag{7}$$

gdzie wielkość $\frac{d_w}{2\cdot\lambda} \cdot \ln \frac{d_z}{d_w}$ jest poprawką uwzględniającą spadek temperatury na grubości ścianki minikanału rurowego.

4. Wyniki badań eksperymentalnych

Na rys. 6 i 7 pokazano przykładowo wyniki badań eksperymentalnych skraplania czynnika chłodniczego R134a w przepływie w minikanałach rurowych o średnicy wewnętrznej 2,3 i 3,3 mm. Przedstawiono wykresy charakterystyk cieplnych w postaci zależności α = f(x), czyli lokalnego współczynnika

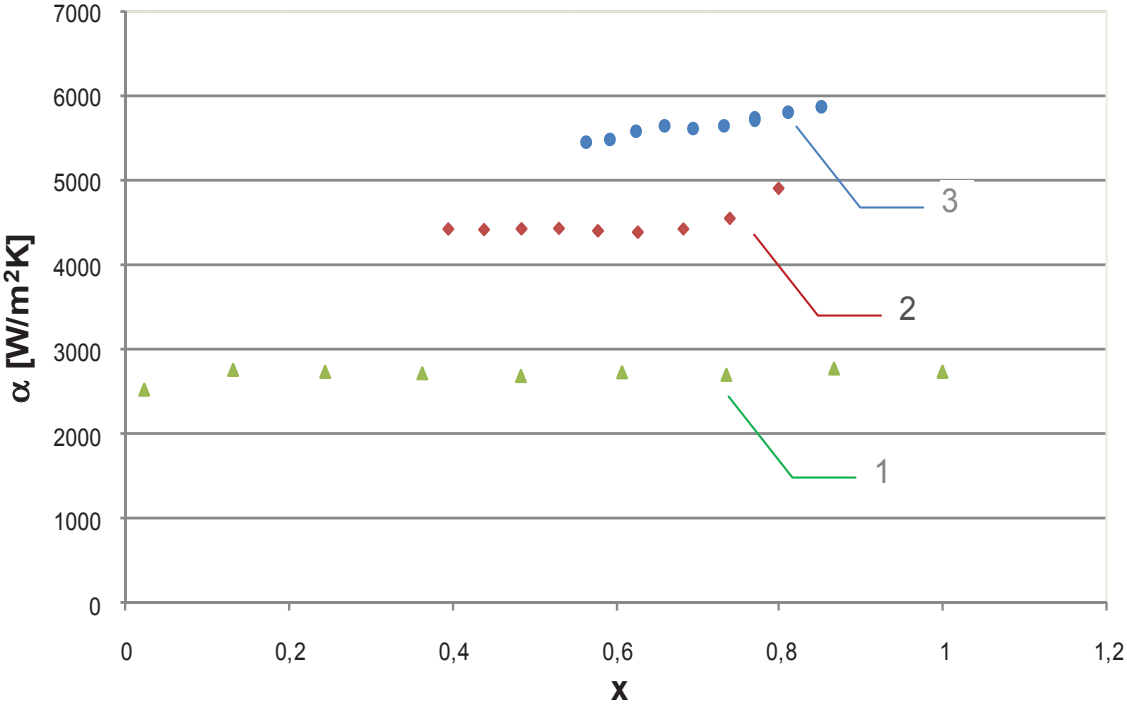
przejmowania ciepła od stopnia suchości x. Zauważa się istotny wpływ gęstości strumienia masy ($w\rho$) na przebieg tych charakterystyk.



Rys. 6. Wyniki badań eksperymentalnych charakterystyki $\alpha = f(x)$ podczas skraplania czynnika chłodniczego R134a w minikanale rurowym o średnicy wewnętrznej d = 2,3 mm; *1* – ($w\rho$) = 107 kg/(m^2· s), *2* – ($w\rho$) = 497 kg/(m^2· s), *3* – ($w\rho$) = 709 kg/(m^2· s)

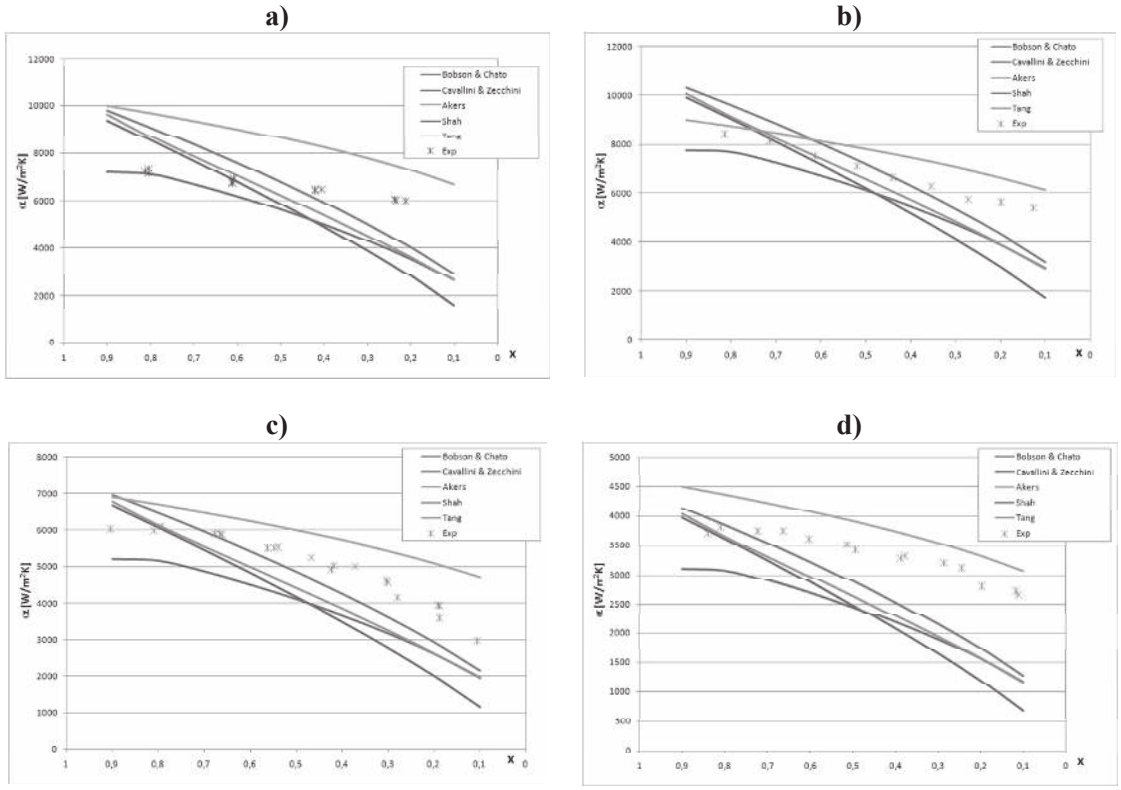
Fig. 6. Results of experimental tests of characteristics $\alpha = f(x)$ during condensation of R134 a refrigerant in a pipe mini-channel with internal diameter d = 2,3 mm; *1* – ($w\rho$) = 107 kg/(m^2· s), *2* – ($w\rho$) = 497 kg/(m^2· s), *3* – ($w\rho$) = 709 kg/(m^2· s)

Wykonano także charakterystyki cieplne typu α = f*(x)* dla minikanałów rurowych o średnicy wewnętrznej 1,6 i 1,94 mm, przy czym uzyskane wyniki badań porównano z wynikami obliczeń według korelacji innych autorów, w tym: *Dobsona* i *Chato*, *Cavalliniego* i *Zecchina*, *Akersa*, *Shaha* oraz *Tanga* [16]. Na rys. 8 pokazano zestawienia porównawcze wyników badań. Ich analiza wykazała, że wyniki obliczeń współczynnika przejmowania ciepła z korelacji *Akersa* i *Shaha* najlepiej korespondują z wynikami badań eksperymentalnych.



Rys. 7. Wyniki badań eksperymentalnych charakterystyki $\alpha = f(x)$ podczas skraplania czynnika chłodniczego R134a w minikanale rurowym o średnicy wewnętrznej d = 3,3 mm; *1* – $(w\rho)$ = 161 kg/(m^2· s), *2* – $(w\rho)$ = 404 kg/(m^2· s), *3* – $(w\rho)$ = 619 kg/(m^2· s)

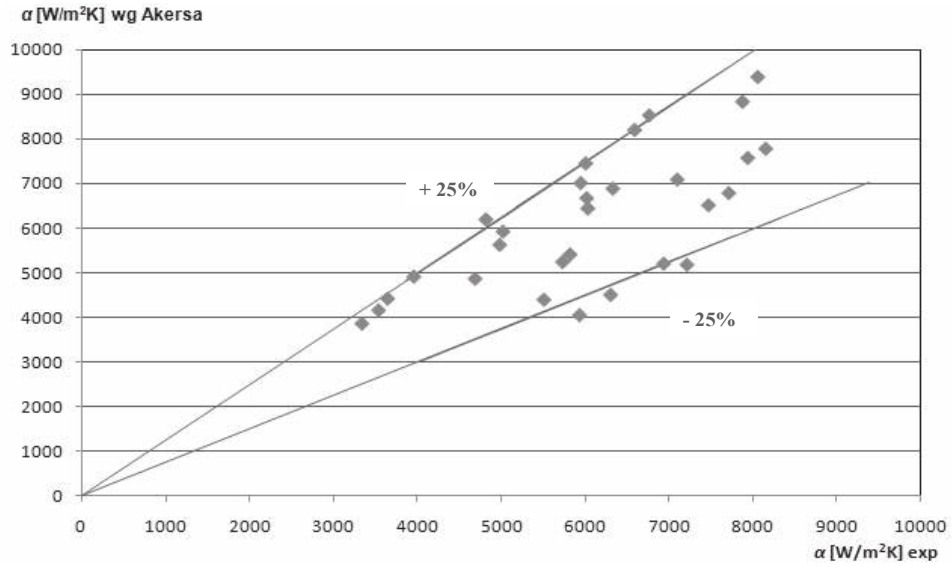
Fig. 7. Results of experimental tests of characteristics $\alpha = f(x)$ during condensation of R134 a refrigerant in a pipe mini-channel with internal diameter d = 3,3 mm; *1* – $(w\rho)$ = 161 kg/(m^2· s), *2* – $(w\rho)$ = 404 kg/(m^2· s), *3* – $(w\rho)$ = 619 kg/(m^2· s)



Rys. 8. Zestawienie porównawcze charakterystyk cieplnych $\alpha = f(x)$ eksperymentalnych i obliczeniowych dla skraplania czynnika chłodniczego R134 a w minikanałach rurowych; a) d = 1,6 mm, $(w\rho)$ = 450 kg/(m^2· s), t_k =35°C; b) d = 1,94 mm, $(w\rho)$ = 550 kg/(m^2· s), t_k = 40°C, c) d = 2,3 mm, $(w\rho)$ = 350 kg/(m^2· s), t_k = 40°C; d) d = 3,3 mm, $(w\rho)$ = 200 kg/(m^2· s), t_k = 40°C

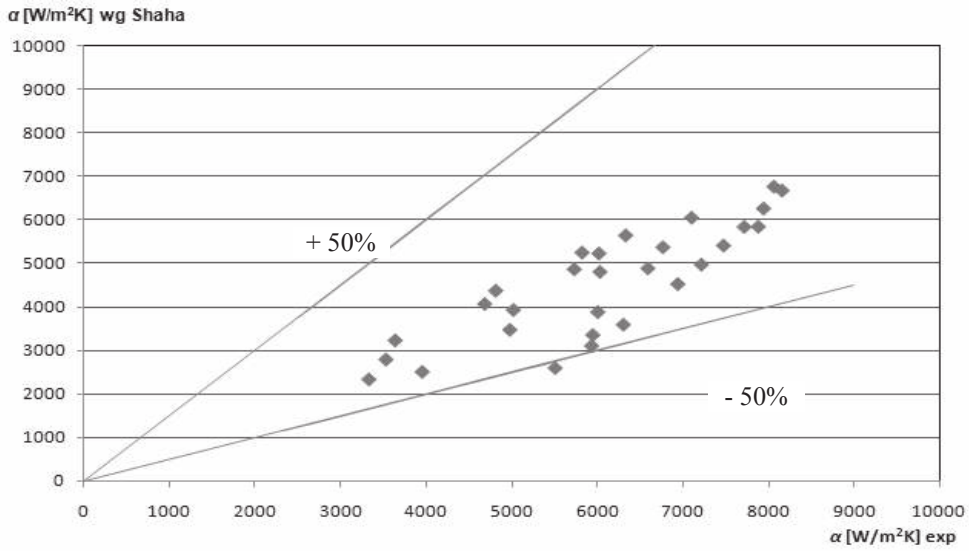
Fig. 8. Comparison of thermal characteristics $\alpha = f(x)$: experimental and computational ones for the condensation of R134 a refrigerant in pipe mini-channels; a) d = 1.6 mm, $(w\rho)$ = 450 kg/(m^2· s), t_k =35°C; b) d = 1.94 mm, $(w\rho)$ = 550 kg/(m^2· s), t_k = 40°C, c) d = 2.3 mm, $(w\rho)$ = 350 kg/(m^2· s), t_k = 40°C; d) d = 3.3 mm, $(w\rho)$ = 200 kg/(m^2· s), t_k = 40°C

Na rys. 9 i 10 przedstawiono porównanie wyników badań eksperymentalnych z wynikami obliczeń z korelacji *Akersa* i *Shaha* dla minikanału o średnicy wewnętrznej d = 1,6 mm.



Rys. 9. Porównanie wyników badań eksperymentalnych współczynnika przejmowania ciepła podczas skraplania czynnika chłodniczego z wynikami obliczeń według korelacji *Akersa*

Fig. 9. Comparison of the results of experimental tests of heat transfer coefficient during the condensation of a refrigerant with the results of calculations in accordance with *Akers'* correlation



Rys. 10. Porównanie wyników badań eksperymentalnych współczynnika przejmowania ciepła podczas skraplania czynnika chłodniczego z wynikami obliczeń według korelacji *Shaha*

Fig. 10. Comparison of the results of experimental tests of heat transfer coefficient during the condensation of a refrigerant with the results of calculations in accordance with *Shah's* correlation

Wyniki obliczeń z korelacji *Akersa* mieszczą się w paśmie ±25% wyników eksperymentu, co można uznać jako zadowalające, natomiast porównanie z korelacją *Shaha* wykazuje rozbieżność w zakresie 0÷-50%.

5. Podsumowanie

Przeprowadzone przez autorów badania cieplne porównawcze skraplania proekologicznego czynnika chłodniczego R134a w minikanałach rurowych o średnicy wewnętrznej d = 1,6÷3,3 mm potwierdziły przydatność stosowania korelacji *Akersa* i *Shaha* do obliczenia współczynnika przejmowania ciepła. Zakres rozbieżności wyników eksperymentu i obliczeń według korelacji Ackersa był znacznie mniejszy i dlatego można tę korelację polecać projektantom. Badania eksperymentalne wykonano w zakresie parametrów: temperatura nasycenia t_k = 35÷40°C, gęstość strumienia masy ($w\rho$) = 200÷600 kg/(m^2·s) i gęstości strumienia ciepła q = 5÷50 kW/m^2.

Literatura

1. **Akers W., Deans O.K., Crosser O.K**.: *Condensation heat transfer within horizontal tubes.* Chemical Engineering Progress Symp., vol. 55, 171-176, 1959.
2. **Bandhauer T.M., Agarwal A., Garimella S**.: *Measurement and modeling of condensation heat transfer coefficients in circular microchannels.* Journal of Heat Transfer Transactions of ASME, vol. 128, 1050-1059, 2006.
3. **Bohdal T., Charun H., Piatkowski P., Więckiewicz D**.: *Skraplanie czynników chłodniczych w minikanałach rurowych.* Międzynarodowa Konferencja Chłodnicza, Poznań, XL Dni chłodnictwa, 59-75, 2008.
4. **Bohdal T., Charun H.:** *Przegląd procedur obliczeniowych skraplania czynnika chłodniczego R134a w minikanałach.* Chłodnictwo, Część 1, nr 8, 2-5 oraz Część 2, nr 9, 2-7, 2008.
5. **Cavallini A., Censi G., Del Col D., Doretti L., Longo G.A., Rosetto L**.: *Condensation of halogenated refrigerants inside smooth tubes*. HVAC &R Research, vol. 8, no 4, 429-451, 2002.
6. **Charun H**.: *Podstawy Gospodarki Energetycznej – Część 1*. Wyd. Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 2004.
7. **Del Col D**.: *Condensation in minichannels and microchannels*. Proc. VII Scuola estiva UIT, Tecniche Sperimentali in Termofluidodinamica, Portignano, 1-34, 2007.
8. **Dhanani H., Schmidt S., Metzger C**.: *Condensation in mini- and microchannels.* Heat and Mass Transfer Laboratory, 2007.
9. **Dobson M.K., Chato J.C**.: *Condensation in smooth horizontal tubes*. I. Heat Transfer, ASME, vol. 120, 193-213, 1998.
10. **Garimella S.A., Agarwal A., Killion J.D**.: *Condensation pressure drop in circular microchannels.* Heat Transfer Engineering, vol. 26, no 3, 1-8, 2005.

11. **Gnutek Z., Nemś A.:** *Tendencje rozwoju maszyn i urządzeń energetycznych w erze miniaturyzacji.* Materiały XXX Zjazdu Termodynamików, Wrocław, tom I, 318-324, 2008.
12. http://w.w.w. nauka.gov.pl
13. **Kandlikar S.G**.: *Microchannels and minichannels- history, terminology, classification and current research needs.* First International Conference on Microchannels and Minichannels, New York, 2003.
14. **Langman E.:** *Ekoprojektowanie – prezentacja idei i regulacji prawnych*. Chłodnictwo & Klimatyzacja, nr 1-2, 74-80, 2007.
15. **Shah M.M**.: *A general correlation for heat transfer during film condensation inside pipes*. Int. J. of Heat and Mass Transfer, vol. 22, 547-556, 1979.
16. **Tang L**.: *Empirical study of new refrigerant flow condensation inside horizontal smooth and micro-fin tubes.* University of Maryland at College Park, Ph.D. Thesis, pp.251, 1997.

Wykaz stosowanych oznaczeń

d_w	–	średnica wewnętrzna minikanału, m *inside diameter of mini-channel, m*
d_z	–	średnica zewnętrzna minikanału, m *outside diameter of mini-channel, m*
L, l	–	długość, m *length, m*
ΔL	–	długość odcinka testowego, m *length of test sector, m*
$\dot{m}$	–	masowe natężenie przepływu, kg/s *mass flow intensity, kg/s*
p	–	ciśnienie, Pa *pressure, Pa*
q	–	gęstość strumienia ciepła, W/m^2 *density of heat stream, W/m^2*
$\dot{Q}$	–	strumień ciepła, W *heat stream, W*
S	–	poślizg *slide*
T	–	temperatura, ^{o}C *temperature, °C*
ΔT	–	różnica temperatury, K *temperature difference, K*
V	–	objętość, m^3 *volume, m^3*

w	–	średnia prędkość czynnika, m/s *average medium velocity, m/s*
$(w\rho)$	–	gęstość strumienia masy, kg/(m^2·s) *density of mass stream, kg/(m^2·s)*
x	–	statyczny stopień suchości *static dryness degree*
y	–	dynamiczny stopień suchości *dynamic dryness degree*
α	–	współczynnik przejmowania ciepła, W/(m^2·K) *heat transfer coefficient, W/(m^2·K)*
λ	–	współczynnik przewodzenia ciepła, W/(m·K) *heat conduction coefficient, W/(m·K)*
ρ	–	gęstość, kg/m^3 *density, kg/m^3*
Φ	–	stopień zapełnienia *closing degree*

Indeksy dolne dotyczą

i	–	*i-tego* przekroju minikanału *i section of mini-channel*
H	–	wody *water*
w	–	ścianki kanału *channel wall*

Indeksy górne dotyczą

‘	–	*prim* – dla fazy ciekłej *liquid phase*
‘’	–	*bis* – dla fazy parowej *steam phase*
·	–	wielkość odniesiona do jednostki czasu *value referred to time unit*

Ecology and Energy Related Aspect of Experimental Tests of the Condensation Process of Refrigerants in Pipe Mini-channels

Abstract

In the era of miniaturization of power equipment, application of compact systems is a very advantageous solution. Compact heat exchangers which are used in refrigerating systems do not only transfer a large density of the heat flux but also perform environment-friendly functions; a refrigerant occupies a small volume, and when there is no leak tightness, there is little threat to the natural environment.

Application of heat exchangers with flux of single-phase mediums (water or air) is not sufficient any more. That is the possibility of utilization of phase changes of refrigerants (boiling and condensation) realized during flux in channels with small diameter. Conception of constructing so-called *compact heat exchangers* (evaporators and condensers) which are a part of cooling installation was created that way.

However the designers of compact heat exchangers have to face today difficult problem of choice sufficient computational procedures in the range of the heat exchange and flow resistances in channels with hydraulic diameter smaller than 3 mm [13]. Well-known in literature procedures, tested for conventional channels (d > 3 mm) theoretically and experimentally, do not have to and in most cases are not suitable for micro- and mini-channels. This causes need to find and point the best computational formulae to be used in compact exchangers.

It should be underlined, that number publications, presenting description of heat exchange and flow resistances during boiling in the mini- and micro-channels is much larger, than for the case of condensation in such channels. Up to date knowledge about conventional channel proves that processes of boiling and condensation in flow cannot be treated as "symmetrical" phenomena. Also mechanism of energy transport and momentum in processes of boiling and condensation in flow both in conventional channels and in mini-channels.

The basic part of the paper is constituted by the presentation of the author's own experimental research on heat exchange in the condensation process of R134 a refrigerant in pipe mini-channels with an internal diameter of 1.6÷3.3 mm. On the basis of a comparative analysis, the usefulness of *Akers* and *Shah's* correlations was stated for the determination of the heat transfer coefficient in this process.

The range of divergence of experiment results and calculations according to Ackers correlation was significantly smaller and that is why this correlation may be recommended for designers. Experiments were conducted in the following range of parameters: saturation temperature t_k = 35÷40°C, *density of mass stream* (*wp*) = 200÷600 kg/(m^2· s) and *density of heat stream q* = 5÷50 kW/m^2.

10

Ocena wpływu współczynników spływu i opóźnienia na przepływy obliczeniowe w sieci kanalizacji deszczowej

Andrzej Królikowski, Jadwiga Królikowska
Politechnika Krakowska

1. Wprowadzenie

W ogólnym wzorze na obliczanie spływu ścieków opadowych, niezależnie od stosowanych metod występuje współczynnik spływu ψ (zarówno w metodzie granicznych natężeń jak i stałych natężeń) oraz współczynnik opóźnienia φ (w metodzie stałych natężeń). Współczynnik spływu jest przyjmowany na podstawie literatury zależnie od rodzaju i charakteru zlewni, najczęściej bez głębszej analizy. I trudno nie zgodzić się z Imhoffem [3], że nawet mała zmiana wartości współczynnika spływu bardziej wpływa na wynik końcowy niż inne parametry obliczeń. Warto więc poddać przyjmowane wartości współczynnika spływu wnikliwej analizie.

W przypadku współczynnika opóźnienia (φ), obliczanego najczęściej z wzoru Bürkli w metodzie stałych natężeń, o jego wartości decyduje wykładnik potęgi (stopień pierwiastka) (n), przyjmowany na podstawie kształtu i charakterystyki zlewni. Mając do dyspozycji najczęściej trzy wartości n (4, 6, 8) i bardzo nieprecyzyjne kryteria ich wyboru, trudno uznać otrzymywane na ich podstawie wartości spływu za satysfakcjonujące. Propozycja ich uszczegółowienia i dokładniejszego dostosowania do warunków lokalnych powinna poprawić dokładność obliczeń szczególnie, że metoda stałych natężeń stosowana do obliczeń przepływów w kanałach deszczowych jest oceniana przez specjalistów jako zaniżająca te przepływy w stosunku do metody granicznych natężeń. Tym zagadnieniom jest poświęcony niniejszy referat. Można uznać zaprezentowane w nim propozycje za dyskusyjne, ale warto poświęcić im nieco uwagi.

2. Analiza wartości współczynnika spływu i ocena jego wpływu na wielkość przepływów obliczeniowych

Współczynnik spływu decyduje o wielkości obliczeniowego przepływu w sieci kanalizacji deszczowej. Jest to stosunek części opadu, jaki spadł na powierzchnię tej zlewni ($\psi = \frac{Q_{spł}}{Q_{opad}} < 1{,}0$). Jego wielkość zależy od [1, 2, 3, 4]:

- rodzaju pokrycia powierzchni zlewni,
- rodzaju zabudowy terenu zlewni,
- nachylenia dachów budynków,
- czasu trwania i częstotliwości występowania opadu,
- natężenia deszczu,
- spadku terenu zlewni,
- budowy geologicznej wierzchnich warstw gruntu,
- początkowego stanu wilgotności powierzchni terenu,
- ciepłoty powierzchni terenu.

Współczynnik spływu może być obliczany na podstawie wzorów spotykanych w literaturze [1, 4, 5] tj. wg wzoru stosowanego w b. ZSRR

$$\psi = z \cdot q^{0,2} \cdot t^{0,1}, \tag{1}$$

gdzie:

z – współczynnik doświadczalny, zależny od rodzaju pokrycia powierzchni zlewni,
q – natężenie deszczu, l/s,ha,
t – czas trwania deszczu, min,

lub wzoru Reinholda

$$\psi = \mu \cdot q^{0,567} \cdot t^{0,228}, \tag{2}$$

gdzie:

μ – współczynnik charakteryzujący zagospodarowanie zlewni i warunki klimatyczne, przyjmowany:
- dla śródmieścia o zwartej zabudowie μ = 0,0220,
- dla przedmieścia z zwartą zabudową μ = 0,0169,
- dla zabudowy luźnej μ = 0,0117,
- dla powierzchni niezabudowanej μ = 0,0065.

Może być również przyjmowany na podstawie literatury i odnoszony bądź do rodzaju zabudowy terenu zlewni, bądź do rodzaju pokrycia jej po-

wierzchni cząstkowych. W pierwszym przypadku wartości współczynnika spływu ψ przedstawiają się następująco [1, 3, 5]:

- zabudowa bardzo gęsta (stare dzielnice) ψ = 0,7÷0,9,
- zabudowa zwarta ψ = 0,5÷0,7,
- zabudowa luźna, wielorodzinna ψ = 0,3÷0,5,
- zabudowa willowa, jednorodzinna ψ =0,2÷0,3,
- powierzchnie niezabudowane ψ = 0,1÷0,2,
- parki i obszary zielone ψ =0,0÷0,1.

W drugim przypadku, zależnie od rodzaju powierzchni cząstkowych, można współczynnik spływu obliczyć jako średnią ważoną wg wzoru [1]

$$\psi_{śred} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \psi_i \cdot F_i}{\sum_{i}^{n} F_i} = \frac{F_1 \cdot \psi_1 + F_2 \cdot \psi_2 + F_3 \cdot \psi_3 + \ldots + F_n \cdot \psi_n}{F_1 + F_2 + F_3 + \ldots + F_n}, \tag{3}$$

przyjmując następujące wartości współczynnika spływu dla poszczególnych powierzchni cząstkowych [1, 2, 3, 4, 5]:

- dachy szczelne (blacha, papa, dachówka) ψ = 0,9÷0,95,
- jezdnie o nawierzchni asfaltowej, betonowej lub klinkierowej ψ = 0,75÷0,85,
- jezdnie brukowane bez zalanych spoin ψ = 0,5÷0,7,
- drogi tłuczniowe ψ = 0,25÷0,5,
- drogi i ścieżki żwirowe ψ = 0,15÷0,3,
- powierzchnie niezabudowane ψ = 0,1÷0,2,
- parki, ogrody ψ = 0,0÷0,1.

Współczynniki te dotyczą terenów płaskich i okresu letniego. Przy zlewniach o znacznych spadkach powinno się przyjmować wyższe wartości (tabela 1).

W okresie zimowym może wystąpić większy spływ wód opadowych, ale nie uwzględnia się go w obliczeniach ze względu na brak wiarygodnych danych.

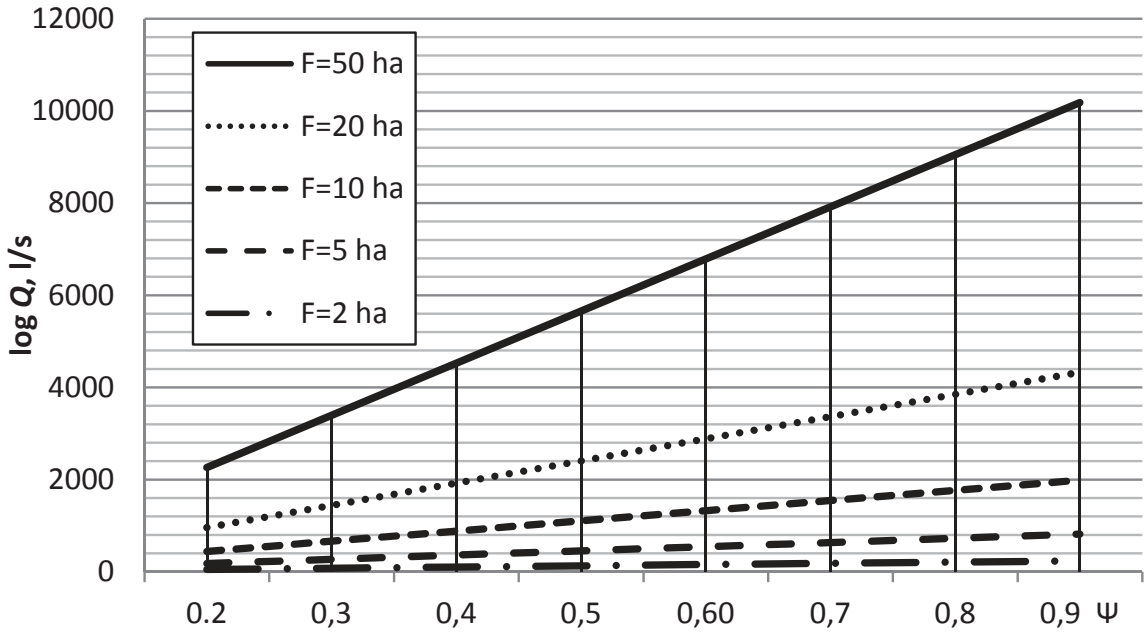
Nie ulega wątpliwości, że największy wpływ na wartość współczynnika spływu na rodzaj pokrycia powierzchni zlewni. Dla uzasadnienia podanego na początku niniejszego rozdziału stwierdzenia, przeprowadzono analizę obliczeniową dla potwierdzenia wpływu wartości przyjętego współczynnika spływu na wielkość przepływów obliczeniowych w kanałach deszczowych. Do tej analizy przyjęto następujące parametry wyjściowe:

- natężenie deszczu q = 130 l/s·ha,
- powierzchnia zlewni F = 2, 5; 10; 20; 50 ha,
- współczynnik spływu ψ = 0,2÷0,8, co 0,05.

Tabela 1. Współczynnik spływu ψ zależnie od spadku terenu [1]
Table 1. Run-off coefficient ψ depending on area falling gradient [1]

Rodzaj zabudowy i użytków	Spadek terenu, %					
	0,5	1,0	2,5	5,0	7,0	10,0
Dzielnice miejskie – zabudowa częściowo zwarta, a częściowo luźna	0,60	0,62	0,65	0,70	0,75	0,80
Dzielnice willowe	0,40	0,42	0,45	0,50	0,55	0,60
Parki i ogrody	0,10	0,12	0,15	0,20	0,25	0,30
Grunty orne	0,05	0,08	0,10	0,15	0,20	0,25
Lasy	0,01	0,02	0,04	0,06	0,10	0,15

Przeprowadzone obliczenia dobrze ilustruje wykres na rys. 1, na którym dla poszczególnych powierzchni zlewni podano zależność przepływu obliczeniowego od przyjętego współczynnika spływu. Z obliczeń i wykresu wynika, że zmiana współczynnika spływu o 0,05 powoduje zmianę przepływu o 6,25%. Przykładowo przy powierzchni zlewni F = 2 ha różnica ta wynosi 13 l/s, a przy powierzchni F = 50 ha jest to już 325 l/s. Zestawienie wyników obliczeń dla przyjętych powierzchni zlewni podano w tabeli 2.



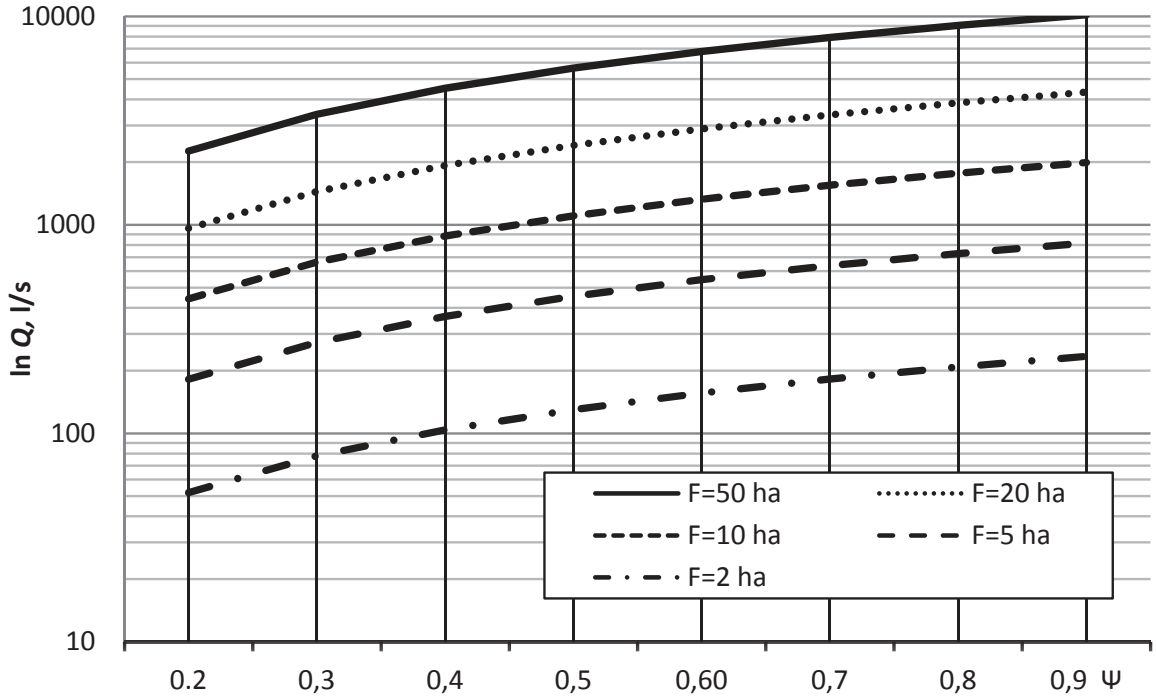
Rys. 1. Zależność przepływu obliczeniowego od przyjętego współczynnik spływu dla wybranych powierzchni zlewni
Fig. 1. Computational flow vs. accepted run-off coefficient for selected surfaces of drainage area

Tabela 2. Zestawienie różnicy przepływu obliczeniowego w zależności od powierzchni zlewni

Tabla 2. Comparison of differences of computational flow depending surfaces of drainage area

Powierzchnia zlewni, ha	Różnica w przepływie obliczeniowym w l/s, przy zmianie ψ o 0,05	Różnica w przepływie obliczeniowym w l/s, przy zmianie ψ o 0,01
2,0	13,0	26,0
5,0	32,5	65,0
10,0	65,0	139,0
20,0	130,0	260,0
50,0	325,0	650,0

Podany wykres (rys. 1) pozwoli na precyzyjniejsze przyjmowanie do obliczeń współczynnika spływu i szybką ocenę skutków zmiany jego wartości, nawet o 0,05. Umożliwi też dokładniejsze obliczenie przepływów w kanałach deszczowych zarówno w metodzie granicznych jak i stałych natężeń.



Rys. 2. Zależność przepływu obliczeniowego od przyjętego współczynnik spływu dla wybranych powierzchni zlewni

Fig. 2. Computational flow vs. accepted run-off coefficient for selected surfaces of drainage area

3. Analiza wartości współczynnika opóźnienia i krytyczna ocena jego stosowania przy ustaleniu przepływów obliczeniowych w kanałach deszczowych

Współczynnik opóźnienia φ jest zależny od czasu trwania deszczu i jego częstotliwości występowania i jest charakterystyczny dla metody stałych natężeń ustalania przepływów obliczeniowych w kanałach deszczowych. Może on być wyznaczany albo z wzoru Bürkli w zależności od powierzchni odwadnianej zlewni, wg wzoru:

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt[n]{F}} \tag{4}$$

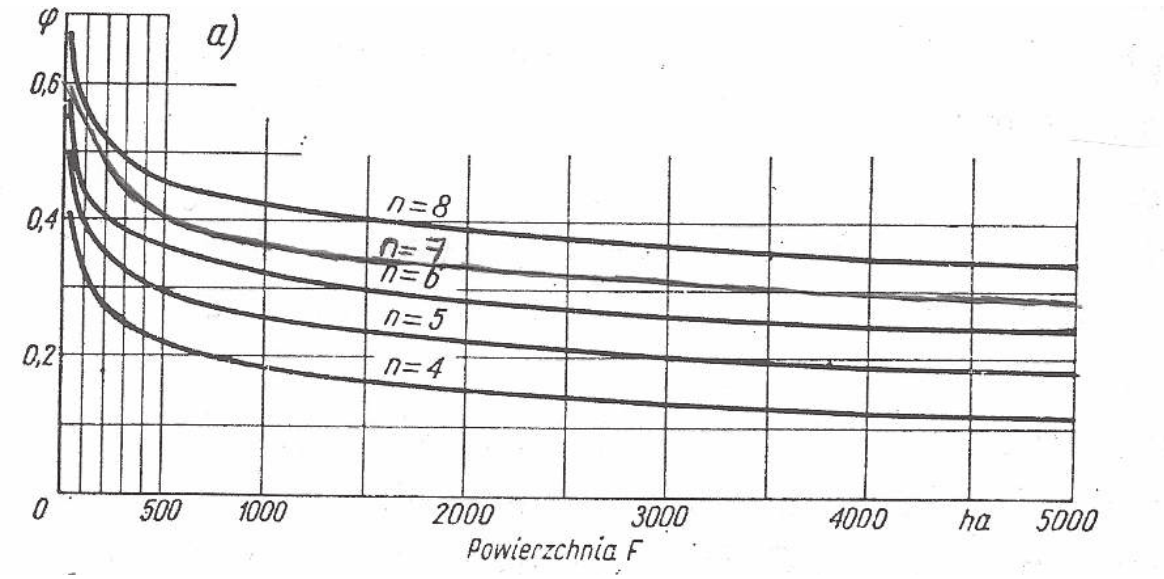
gdzie:

F – powierzchnia odwadnianej zlewni, ha,

n – wykładnik pierwiastka, przyjmowany:

- n = 8, dla dużych spadków terenu i zwartej zlewni, umożliwiającej uzyskanie prędkości w kanale > 1,2 m/s,
- n = 6, dla przeciętnych warunków odwadnianej zlewni i możliwości zyskania w kanale prędkości ok. 1,2 m/s,
- n = 4, dla niewielkich spadków terenu i wydłużonego kształtu zlewni, umożliwiających uzyskanie w kanale prędkości ok. 1 m/s

ewentualnie z wykresu (rys. 3)



Rys. 3. Zależność współczynnika opóźnienia od powierzchni odwadnianej zlewni [3]
Fig. 3. Delay coefficient vs. accepted surface of drainage area [3]

lub w zależności od długości kanału, wg wzoru

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt[m]{L}} \tag{5}$$

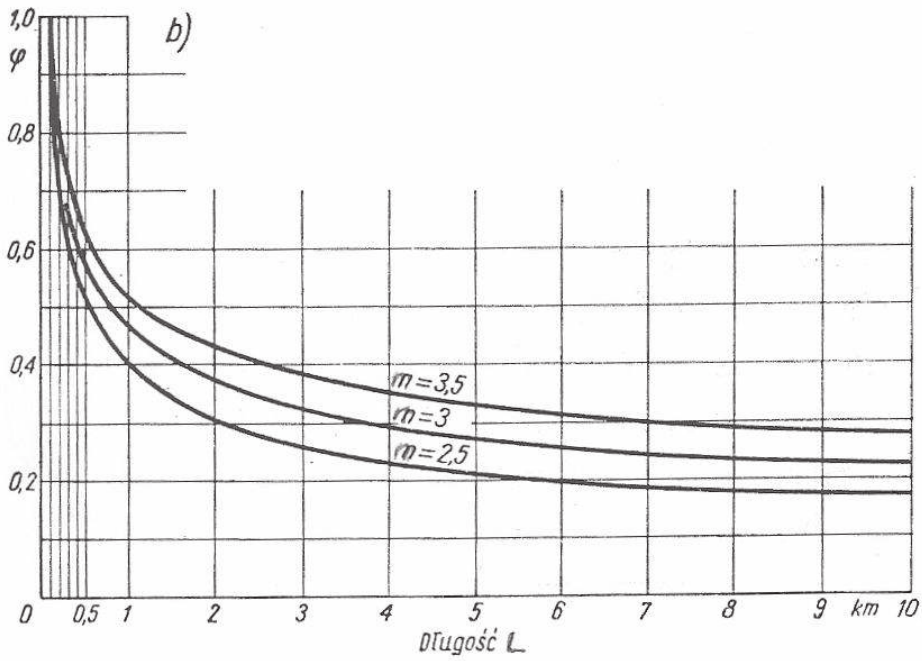
gdzie:

L – długość kanału, m,

m – wykładnik pierwiastka, przyjmowany:

- m = 3,5, dla dużych spadków kanałów,
- m = 3, dla średnich spadków kanałów,
- m = 4, dla małych spadków kanałów,

bądź na podstawie wykresu (rys. 4).



Rys. 4. Zależność współczynnika opóźnienia od długości kanału [3]
Fig. 4. Delay coefficient vs. channel length [3]

Z przybliżonej chociażby analizy kryteriów przyjmowania wartości wykładnika pierwiastka w obu wzorach (n i m) wynika, że są one bardzo nieprecyzyjne i nie przyczyniają się do uzyskania wymaganej dokładności obliczeń. Ponieważ w praktyce projektowej najczęściej stosowany jest wzór, uzależniający wartość współczynnika opóźnienia od powierzchni odwadnianej zlewni, dlatego przyjmowanemu wykładnikowi potęgi n poświęcono więcej uwagi.

4. Propozycja rozszerzenia wartości wykładnika pierwiastka we wzorze Bürkli

Biorąc powyższe pod uwagę proponuje się stosowanie kryteriów umożliwiających dostosowanie bardziej precyzyjnych wartości n do warunków lokalnych. Przede wszystkim zaleca się przyjęcie 5 wartości tego wykładnika, od 4 do 8, co jeden (rys. 3) oraz dokładniejsze niż dotychczas stosowane, kryteria doboru jego wartości:

- n = 8, spadek terenu zlewni > 5%, kształt zlewni zbliżony do kwadratu, odwadniana powierzchnia bardzo szorstka,
- n = 7, spadek terenu zlewni 3÷5%, kształt zlewni zbliżony do prostokąta; stosunek szerokości do długości ok. 0,8, odwadniana powierzchnia dość szorstka,
- n = 6, spadek terenu zlewni 2÷3%, kształt zlewni zbliżony do prostokąta; stosunek szerokości do długości ok. 0,6, odwadniana powierzchnia częściowo szorstka, częściowo gładka,
- n = 5, spadek terenu zlewni 1÷2%, kształt zlewni zbliżony do prostokąta; stosunek szerokości do długości ok. 0,5, odwadniana powierzchnia dość gładka,
- n = 4, spadek terenu zlewni < 1%, kształt zlewni zbliżony do prostokąta; stosunek szerokości do długości ≤ 0,4, odwadniana powierzchnia – gładka.

5. Podsumowanie

Świadomość skutków, jakie w wielkości przepływu obliczeniowego przy projektowaniu kanałów deszczowych przynosi nieprecyzyjne przyjęcie współczynnika spływu, nie odpowiadające dokładnie zagospodarowaniu terenu zlewni, powinno spowodować większą staranność przy przyjmowaniu wartości współczynnika spływu. W każdym przypadku konieczna staje się wnikliwa analiza jego wartości.

Dokładność ustalenia przepływów obliczeniowych kanałów deszczowych, w metodzie stałych natężeń z pewnością poprawi wykorzystanie zaproponowanej propozycji większego wyboru wykładnika pierwiastka we wzorze Bürkli, bardziej konkretne kryteria jego przyjmowania i lepsze dostosowanie do planu zagospodarowania odwadnianej zlewni.

Mamy nadzieję, że propozycja ta wywoła dyskusję specjalistów.

Literatura

1. **Błaszczyk W., Roman M., Stamatello H.:** *Kanalizacja tom 1.* Arkady Warszawa, 1974.
2. **Błażejewski R.:** *Kanalizacja wsi.* Wyd. PZITS O/Wlkp. Poznań, 2003.

3. **Imhoff K. i K.R.:** *Kanalizacja miast i oczyszczanie ścieków*. Poradnik, Arkady Warszawa, 1982.
4. **Suligowski Z.:** *Infrastruktura kanalizacyjna w gospodarce komunalnej*. Wydawnictwo P.G. Gdańsk, 2006.
5. **Szpindor A.:** *Zaopatrzenie w wodę i kanalizacja wsi*. wyd. 2. Arkady Warszawa 1998.

Estimation of Impact of Run-off and Delay Coefficients on Computational Flows in Storm Sewage System

Abstract

In the general equation for calculation of storm sewage run-off, in each selected method there are: run-off coefficient ψ (both in the method of border intensities and constant intensities) and delay coefficient (in the method of constant intensities). Run-off coefficient is accepted on the basis of literature depending on type and character of drainage area, most often without deeper analysis. And it is hard not to agree with Imhoff [3], that even small change of run-off coefficient change has bigger impact on final result than other parameters of calculations. So it is worth to thoroughly analyse accepted values of the coefficient.

In the case of the delay coefficient (φ), calculated most often with Bürkli equation in the method of constant intensities, its value is decided by index of power (degree of radical) (n), accepted on the basis of shape and characteristics of drainage area. Having to choose most often three values of n (4, 6, 8) and very imprecise criteria of their selection, it is hard to recognise obtained values of run-off on their basis as satisfying. The proposal of their more precise description and more exact accommodation to local conditions should improve accuracy of calculations, especially that method of constant intensities applied for calculations of flow in storm channels is estimated by experts as underrating those flows in relation to the method of border intensities. Present paper describes those issues. Proposal given in the paper may be considered as controversial, but it is worth to pay some attention to them.

The consciousness of the results which in value of computational flow when designing storm channels bring accepting imprecise coefficient of run-off, not answering actual drainage area development, should cause larger care during accepting value of run-off coefficient. In every case it is necessary to analyse its value.

Accuracy of determining of computational flows of storm channels, in the method of constant intensities certainly will improve utilization of proposal of higher selection of radical in Bürkli equation, more specific criteria of its accepting and better adaptation to dewatered drainage area development plan.

11

Związki ołowiu i chromu w środowisku naturalnym i odpadach

Kazimierz Szymański
Politechnika Koszalińska

1. Wstęp

Metale ciężkie w środowisku naturalnym mogą tworzyć różnorodne związki chemiczne. W środowisku wodnym są to zazwyczaj rozpuszczalne formy metali, natomiast w gruntowym formy trudno rozpuszczalne. Z obu rodzajami tych form spotykamy się również na składowiskach odpadów komunalnych. Deponowanie odpadów na składowiskach stanowi w Polsce ciągle najbardziej popularną metodę unieszkodliwiania różnych rodzajów tego materiału [1]. Składowiska odpadów komunalnych generują m.in. gazy oraz odcieki składowiskowe. Nierzadko odpady bywają zmieszane z materiałem gruntowym różnorodnego pochodzenia. Mamy wówczas do czynienia z materiałem heterogenicznym i wielofazowym. W ośrodku tym szczególną rolę pełnią metale ciężkie, które mogą tworzyć bliżej nieokreślone połączenia mineralne oraz metaloorganiczne. Ocena zjawisk zachodzących w tak zróżnicowanym materiale stanowi poważny problem naukowy. Obecność tych metali w odpadach, w przypadku braku właściwego uszczelnienia podłoża składowiska, stanowi potencjalne zagrożenie dla środowiska naturalnego, szczególnie dla wód podziemnych. Obowiązujące w Polsce akty prawne, dotyczące ochrony środowiska, wykluczają budowę i eksploatację obiektów nie odpowiadających współczesnym zasadom gospodarki odpadami. Tym niemniej, wpływ niektórych starych składowisk na środowisko przyrodnicze, ze względu na wcześniej deponowane tam odpady, może być znaczący.

Rodzaje i formy występowania metali ciężkich zostały zdecydowanie lepiej rozpoznane w środowisku wodnym niż w gruntowym. Mimo że coraz częściej stosuje się obecnie sprzężone techniki analityczne, oznaczanie niektó-

rych parametrów jakościowych i ilościowych metali ciężkich w próbkach środowiskowych jest stosunkowo trudne i pracochłonne.

W niniejszej publikacji podjęto próbę określenia możliwych form wybranych metali ciężkich występujących w środowisku wodnym i gruntowym, na przykładzie wybranych związków ołowiu i chromu, którym przypisuje się właściwości toksyczne i mutagenne lub kancerogenne.

2. Związki ołowiu

2.1. Związki ołowiu w środowisku wodnym

W środowisku wodnym dobrze rozpoznane są połączenia ołowiu (II) z chlorem. Halogenki ołowiu (II), w tym $PbCl_2$ są trudno rozpuszczalne, aczkolwiek w wodach zasolonych o dużym stężeniu jonów chlorkowych, rozpuszczalność tego związku wzrasta wskutek tworzenia się jonów kompleksowych, zgodnie z równaniem:

$$PbCl_2 + Cl^- = PbCl^-_3$$

W środowisku alkalicznym spotykamy związki Pb(II) typu hydroksy. Mechanizm powstawania tych połączeń można przedstawić wówczas równaniem:

$$Pb^{2+} \xrightarrow{2OH^-} Pb(OH)_2 \xrightarrow{OH^-} Pb(OH)^-_3$$

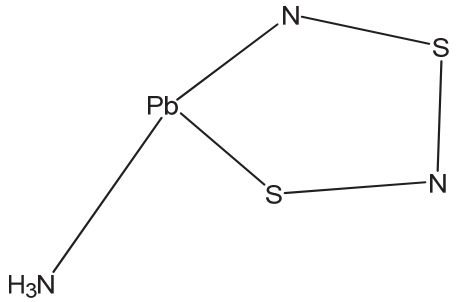
Stwierdzono, że w środowisku wodnym w tych warunkach występować mogą jeszcze jony $Pb_4(OH)^{4+}{}_4$ i $Pb_6(OH)^{4+}{}_8$. W wodach lekko kwaśnych, zawierających jony Pb^{2+} stwierdzono występowanie połączenia typu $Pb(OH)^+$. Wówczas stężenie formy Pb^{2+} oraz $Pb(OH)^+$ jest zazwyczaj podobne, natomiast w środowisku lekko zasadowym przeważa forma $Pb(OH)^+$. Jeżeli w warunkach tych spotykamy węglanowa formę tego metalu, wówczas mogą tworzyć się kompleksy o charakterze: $[Pb(CO_3)_2]^{2-}$, $[Pb(OH)_{2(aq)}]^o$ i $[PbOH]^+$. W obecności dużego stężenia siarczanów znane są również związki o składzie $[PbSO_{4(aq)}]^o$.

W ściekach przemysłowych, a szczególnie w odciekach składowiskowych, możliwe są także formy metaloorganiczne typu $(C_2H_5)_4Pb$ (tetraetyloołów) i $(CH_3)_4Pb$ (tetrametyloołów), które się tworzą w obecności rozpuszczalników organicznych i tłuszczów. Znane są również przypadki wiązania ołowiu przez ligandy organiczne zawierające heteroatomy S, O, N. Wówczas, w środowisku wodnym, jony ołowiu mogą tworzyć mobilne jony o charakterze hydroksokompleksów $Pb_6O(OH)_{6+}{}^{4+}$. W obecności kwasów chlorowych (VII) powstająca krystaliczna sól zasadowa ołowiu przybiera postać $Pb_6O(OH)_6(ClO_4)_4$ x H_2O [2–4]. Nie ma wątpliwości, że w naturalnych warunkach środowiskowych związek ten może być skutecznie sorbowany (immobili-

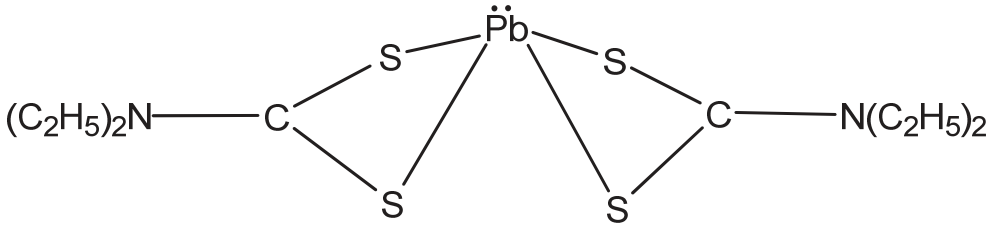
zowany). W przypadku zmiany warunków gruntowych lub wodnych ołów może być uwalniany (mobilizowany), a tym samym może stanowić zagrożenie dla środowiska naturalnego.

2.2. Związki ołowiu w środowisku gruntowym

Ołów zalicza się do pierwiastków silnie toksycznych i łatwo ulegających różnorodnym transformacjom w warunkach wodno-gruntowych [5, 6]. Wynika to z jego specyficznej struktury elektronowej. Strukturę elektronową ołowiu determinują dwa elektrony przypisane orbitalowi **s** i dwa elektrony orbitalowi **p.** Tym samym występuje on na +2 i +4 stopniu utlenienia. Niezbyt wiele jest związków strukturalnych, w których metal ten występuje na obu stopniach utlenienia, np. Pb_3O_4. Pierwiastek ten jako Pb(IV) posiada liczbę koordynacyjną 8, głównie w kompleksach z udziałem ligandów chelatujących. Wiązania te realizowane są przez atomy tlenu. Stwierdzono, że na składowiskach odpadów możliwe jest tworzenie się związków typu: $PbCl_4$, $Pb(CH_3)_4$, $Pb_2(CH_3)_6$. Spotykane tam związki ołowiu: $(CH_3)_3PbOH$ i $(CH_3)_3Pb(CH_3COO)$ są izostrukturalne ze związkami cyny i stanowią rzadkie przykłady koordynacji Pb(IV) w kształcie podwójnej piramidy trygonalnej. Prawidłowa koordynacja ośmiościenna Pb(II) występuje w PbS i jest to struktura NaCl oraz w PbI_2, a wtedy jest to struktura CdI_2. Duże liczby koordynacyjne (8–12) występują również w oksosolach Pb(II). W związkach ołowiu, np. $PbSO_4$ i $PbWO_4$ mamy symetryczne rozmieszczenie odpowiednio: 12 i 8 tlenów wokół jonów metalu, a wolna para elektronowa zajmuje przypuszczalnie orbital **s.** W związkach o przewadze wiązań kowalencyjnych Pb(II) tworzy 2, 3 lub 4 wiązania. Związki Pb(II) jak: $PbCl_2$, $PbBr_2$ i PbI_2 nie są liniowe. Brak jest precyzyjnej informacji o ich budowie strukturalnej. W związkach o strukturze jednoskośnej, np. $NH_4Pb_2Cl_5$ występuje nieregularna koordynacja 7 lub 8 jonu Pb^{2+}. W odmianie tetragonalnej $NH_4Pb_2Br_5$ występuje nieregularna koordynacja 8 kationu Pb^{2+} z 2 atomami Br. W związku $[Co(NH_3)_6](Pb_4Cl_{11})$ szkielet anionu utworzony jest z pryzm trygonalnych jednostronnie przykrytych $PbCl_7$. Nieregularne piramidalne rozmieszczenie trzech wiązań, daje Pb w cząsteczce $Pb(N_2S_2)NH_3$ co umożliwia tworzenie układu płaskiego o wzorze:

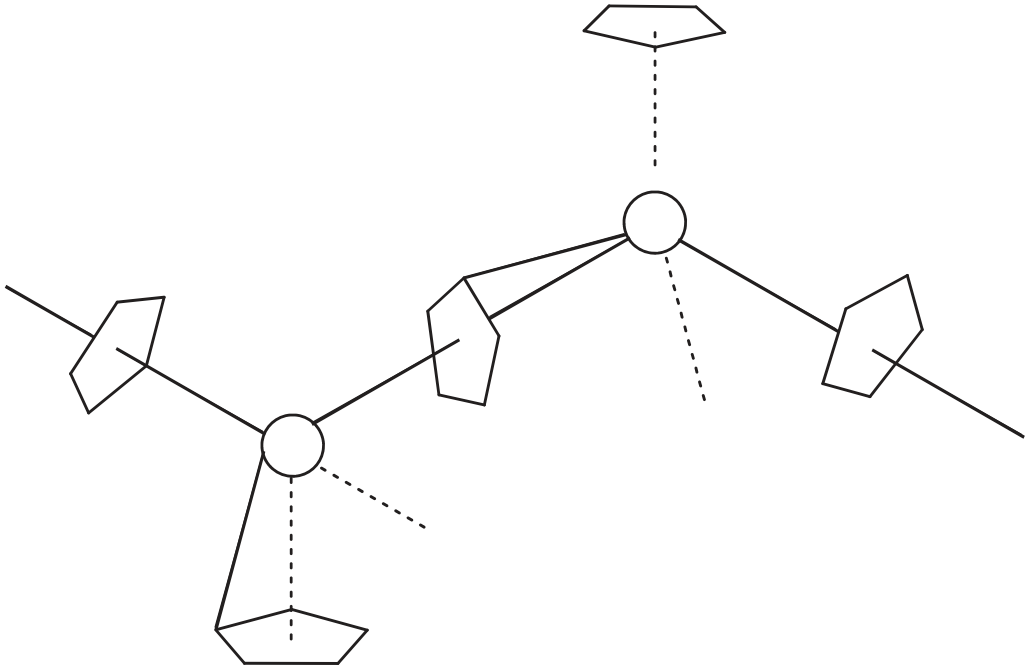


Ołów w cząsteczkach tiokarbaminianu dietylu tworzy natomiast wiązanie w kształcie piramidy kwadratowej:



Podobny typ struktury występuje w etyloksantogenianie i dietoksyditiofosforanie, czy też w występującym w przyrodzie, octanie tiomocznikoołowiowym (II), $Pb[SC(NH_2)_2]$ $(C_2H_3O_2)_2$. Tlenki: PbO i Ag_2PbO_2, są barwne. W ich tetragonalnej budowie atom Pb związany jest z czterema atomami tlenu w narożach przy podstawie piramidy kwadratowej, podczas gdy w Pb_3O_4, Pb_2TiO_4 i $PbCu(OH)_2SO_4$ Pb(II) ma koordynację 3 i można tu zauważyć analogię do związków Sb(III).

Inną strukturę związków ołowiu stanowi krystaliczny $Pb(C_5H_5)_2$. Na poniższym rysunku C_5H_5 jest ligandem mostkowym. W połączeniu z ołowiem tworzą się wiązania z dwoma ligandami mostkowymi C_5H_5, a ponadto każdy atom Pb związany jest z jednym skrajnym wymienionym ligandem.

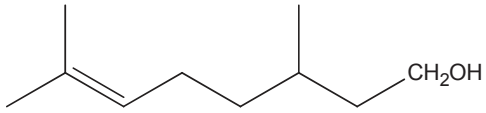


3. Związki chromu

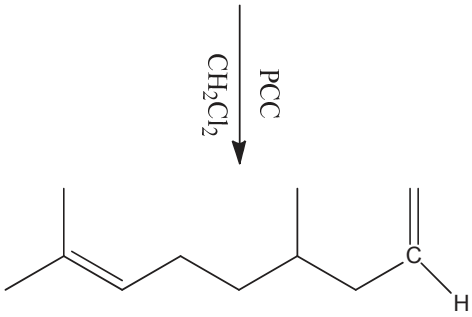
3.1. Związki chromu w środowisku wodnym

W środowisku wodnym chrom tworzy połączenia chemiczne głównie na +3 i +6 stopniu utlenienia oraz niezwykle rzadko na +2 [2]. W pierwszym przypadku mamy do czynienia z Cr^{3+}, natomiast w drugim, w zależności od środowiska: alkalicznego - jonem CrO_4^- , kwaśnego – jonem $Cr_2O_7^{2-}$. Jon chromu Cr^{3+} tworzy szereg związków kompleksowych typu: $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$. Znane są też połączenia tego metalu ze związkami organicznymi [10]. Wykorzystuje się przy tym szczególnie silne właściwości utleniające tego jonu, między innymi, do utleniania alkoholi pierwszo- i drugorzędowych. Ścieki z tego procesu zawierają duże ilości związków chromu i bywają uciążliwe dla środowiska.

Jak wiadomo, alkohole pierwszorzędowe utleniają się do aldehydów lub kwasów karboksylowych, natomiast drugorzędowe do ketonów. W przypadku otrzymywania aldehydów z pierwszorzędowych alkoholi korzystniejsze jest stosowanie chlorochromianu pirydyny (PCC) o wzorze $C_5H_6NCrO_3Cl$ w roztworze dichlorometanu. Przykłady tych reakcji obrazują poniższe równania:

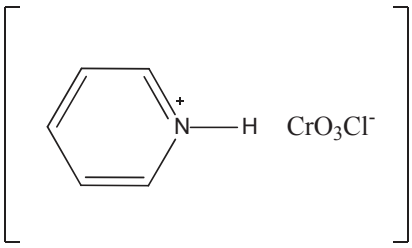


cytronellol (z olejku różanego)

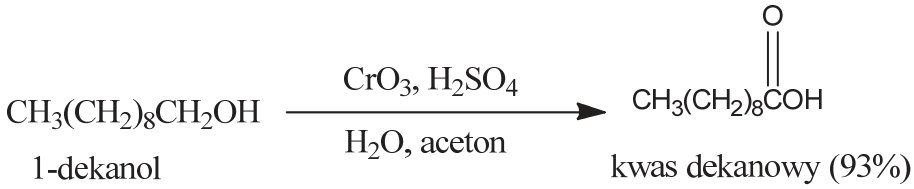


cytronellal (82%)

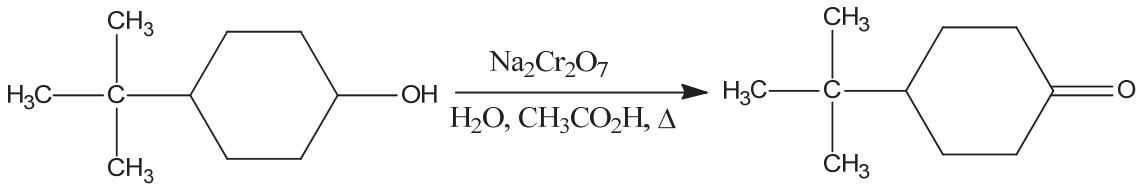
gdzie PCC



Podobnie jak związki chromu, pochodne pirydyny nie należą do substancji ulegających szybkiej i skutecznej biodegradacji. Takie utleniacze jak tritlenek chromu (CrO_3), w wodnym roztworze kwasu siarkowego (odczynnik Jonesa) utleniają 1° alkohole do kwasów karboksylowych, zgodnie z reakcją:

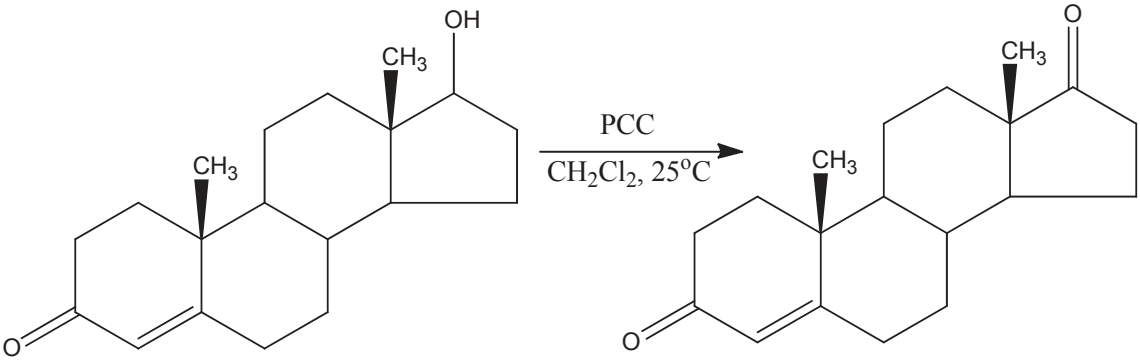


Alkohole 2° utleniają się zdecydowanie lepiej od alkoholi 1° i wówczas tworzą się ketony. Do reakcji utleniania, na dużą skalę, można stosować zdecydowanie tańszy dichromian sodu w wodnym roztworze kwasu octowego według reakcji:



4-tert-butylocykloheksanol 4-tert-butylocykloheksanon (91%)

Do alkoholi bardziej wrażliwych na utlenianie często stosuje się chlorochromian pirydyny. Przykładem jest reakcja testosteronu z tym związkiem, w wyniku której powstaje 4-androsten-3,17-dion. Reakcja ta zachodzi w stosunkowo niskiej temperaturze (25^oC).

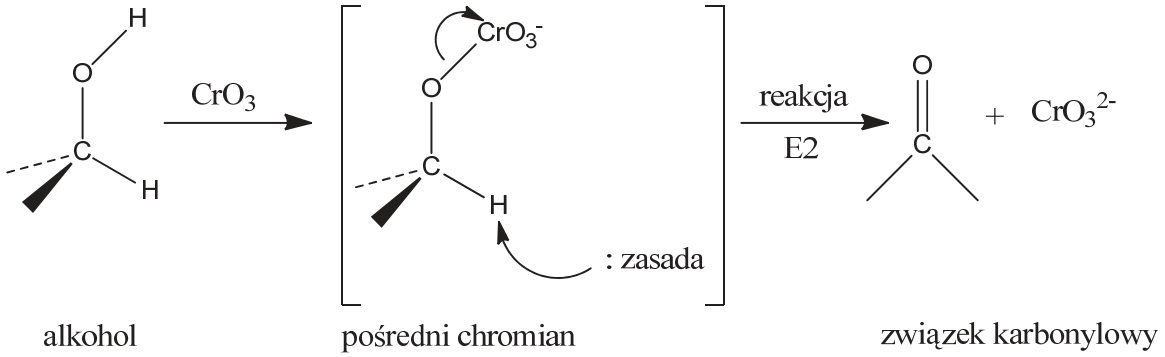


testosteron
(steroid; męski hormon płciowy)

4-androsten-3,17-dion (82%)

Wszystkie wymienione tu reakcje zachodzą według mechanizmu E2. W pierwszym etapie mamy do czynienia z reakcją między alkoholem a utleniaczem Cr(VI) i z utworzeniem pośredniego chromianu, który zawiera wiązanie

O-Cr. Eliminacja dwucząsteczkowa prowadzi wówczas do powstania produktu karbonylowego według reakcji:



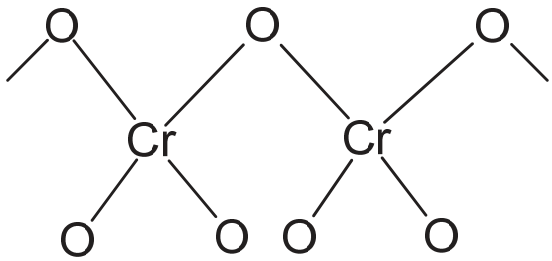
Sądzi się, że reakcja E2 oznacza tworzenie podwójnego wiązania węgiel – węgiel w wyniku eliminacji halogenkowej grupy odszczepianej i mimo tego jest również użyteczna do generowania podwójnego wiązania węgiel – tlen w wyniku eliminacji metalu o wysokim stopniu utlenienia jako grupy odszczepianej. Przykłady te świadczą o złożoności mechanizmów reakcji zachodzących w obecności prostych związków chromu.

3.2. Związki chromu w środowisku gruntowym

W środowisku gruntowym możemy spotkać się z szeroką gamą związków chromu o różnym stopniu toksyczności [7-9]. W zależności od struktury związków przybierają one różne barwy. Przykładowo: $BaCrO_4$ jest oliwkowo-zielony, Ba_3CrO_5 (IV) ma kolor zielony, $K_2Cr_2O_7$ - kolor pomarańczowy, a K_2CrO_4 jest żółty. Związki te występują zazwyczaj w osadach ściekowych w formie trudno rozpuszczalnej. Występują na wielu stopniach utlenienia, który w znacznej mierze zależy od ligandów π-akceptorowych (CO, CN^- , RNC, PR_3, AsR_3), które mają wolne pary elektronowe i tworzą z metalem wiązanie δ. Poniżej podano przykłady tych związków, które mogą się tworzyć w środowisku wodno-gruntowym. I tak, dla:

- Cr(IV) są to: CrO_2, Sr_2CrO_2 , K_2CrF_6,
- Cr(V) są to: $Ca_5OH(CrO_4)_3$, $Ca_2Cl(CrO_4)$,
- Cr(VI) z mostkiem Cr-O są to: CrO_3, $K_2Cr_2O_7$, $(NH_4)_2CrO_4$,
- Cr(III) i Cr(VI) są to: Cr_5O_{12}, KCr_3O_8, $LiCr_3O_8$, $CsCr_3O_8$,
- Cr(IV) i Cr(VI) jest to $K_2Cr_3O_9$.

Związki Cr(VI) swoją strukturą są zbliżone do S(VI). Krystaliczny tritlenek chromu zbudowany jest z długiego łańcucha, utworzonego przez połączenie czworościanów CrO_4 przez dwa naroża:



Łańcuchy powiązane są jedynie siłami van der Waalsa, dzięki czemu związek ten posiada niską temperaturę topnienia. W związku $KCrO_3Cl$ spotykamy zniekształconą strukturę, co wynika ze zróżnicowanych odległości między Cr-O i Cr-Cl. Jony wielochromianowe powstają natomiast poprzez połączenie narożami ograniczonej liczby czworościanów CrO_4. Najprostszym z nich jest jon $Cr_2O_7^{2-}$. Szereg związków chromu posiada dwa stopnie utlenienia. Przykładowo struktura Cr_2F_5 charakteryzuje się obecnością Cr(II) i Cr(III). Istnieje też duża liczba tlenków o składzie pośrednim między CrO_2 i CrO_3. Należą do niej tlenki Cr_2O_5 i Cr_3O_8 powstające w procesach termicznego rozkładu odpadów komunalnych. Podobne przypadki spotykamy dla związków Cr(III) i Cr(VI) oraz Cr(IV) i Cr(VI). Związki typu $M_2Cr_3O_9$ (M = Na, K, Rb) powstają pod ciśnieniem w postaci czerwonych kryształków i są nierozpuszczalne w wodzie. Ich struktura składa się z łańcuchów typu rutylu, zbudowanych z ośmiościanów $Cr^{IV}O_6$ usieciowanych czworościanami $Cr^{VI}O_4$. Można więc przypuszczać, że mogą być one trwale sorbowane przez środowisko gruntowe, a tym samym przynajmniej częściowo unieruchomione w szkielecie gruntowym. Na związki te natrafiono w osadach ściekowych pochodzących z przemysłu garbarskiego. Osady te były wielokrotnie wykorzystywane do produkcji kompostu w szkółkach leśnych.

4. Podsumowanie

Jak wynika z prezentowanego przeglądu literatury, ołów i chrom mogą tworzyć szereg połączeń ze związkami mineralnymi i organicznymi. Część tych związków występuje w formie rozpuszczalnej, tym samym posiada charakter substancji łatwo migrującej w środowisku naturalnym, a wówczas może być łatwo roznoszona przez wody powierzchniowe i podziemne. Znaczna część tych metali tworzy związki trudno rozpuszczalne, co ogranicza ich mobilność na drodze sorpcji lub wymiany jonowej. Z tymi procesami możemy liczyć się w środowisku gruntowym, zawierającym minerały ilaste lub substancje organiczne. Ze względu na wieloletnie zaniedbania w zakresie monitoringu odpadów deponowanych na składowiskach i braku uszczelnień podłoża tych obiektów, metale te występują w odpadach, odciekach składowiskowych oraz przeni-

kały do wód podziemnych, a tym samym mogą być przez te wody roznoszone. W świetle możliwości dostępu do nowoczesnej aparatury badawczej, którą posiada coraz więcej specjalistycznych laboratoriów, wydaje się celowe prowadzenie badań metali ciężkich, z uwzględnieniem różnorodnych form specjacyjnych tych metali.

Literatura

1. **Janowska B., Sidełko R., Szymański K.:** *Gospodarka odpadami komunalnymi.* Tom IV, 2008.
2. **Wells A.F.:** *Strukturalna chemia nieorganiczna.* Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 1993.
3. Journal of the Chemical Society (London), A,1257, 1970.
4. Journal of the American Chemical Society, 92, 3636, 1970.
5. Journal of solid State Chemistry, 31, 1, 1980.
6. **Dereń J. i in.:** *Chemia ciała stałego.* Wydawnictwo PWN, Warszawa, 1975.
7. Acta crystallographica, B33, 578, 1997.
8. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 365, 1971.
9. Journal of the American Chemical Society, 94, 4345, 1972.
10. **McMurry J.:** *Chemia organiczna.* Wydawnictwo PWN, Warszawa 2000.

Lead and Chromium Compounds in the Natural Environment and Wastes

Abstract

Municipal waste landfills generate gases and landfill leachates. Often Wastes are mixed together with soil material of various origin. In such case we have heterogeneous and polyphasic material. Heavy metals have special part in such medium, they can create undefined mineral and organometallic connections. Assessment of phenomena occurring in so diverse material is a serious scientific problem. The presence of those metals in wastes, in case of lack of specific sealing landfill bottom, makes up potential threat for the natural environment, particularly for underground waters. Polish legal acts, concerning environment protection, exclude building and exploitation of objects which do not fulfil modern principles of waste management. However, influence of some old landfills on the environment, because of waste already deposited there, can be significant. The paper is a try to define possible forms of heavy metals, occurring in the aqueous and land environment, on the example of selected lead and chromium compounds, which are said to be toxic mutagenic carcinogenic.

Presented literature review proves that, lead and chromium can create several connections with mineral and organic compounds. Part of those compounds occur in soluble form, so they are substances easily migrating in the natural environment, and

can be spread through superficial and underground waters. Considerable part of those metals creates hardly soluble compounds what limits their mobility on through sorption or ion exchange. Those processes are very important in the soil environment, which contains silty minerals or organic substances. Those metal can be found in wastes, landfill leachates, they were penetrating to underground waters and spreaded that way, because of many years' negligence in the range of monitoring of lanfilled waste and lack proper sealings of landfill bottoms. It seems to be purposeful to carry out investigations of heavy metals regarding various speciation forms of those metals, because more and more specialist laboratories has access to modern laboratory equipment.

12

Wpływ odpadów organicznych i organiczno-mineralnych na mobilność metali ciężkich w glebie

Józefa Wiater
Politechnika Białostocka

1. Wstęp

Wśród odpadów powstających w gospodarce komunalnej i przemyśle znaczną część stanowią odpady organiczne. Ich ilość w naszym kraju rośnie a większość z nich jest składowana. Należą do nich osady ścieków komunalnych, a także ścieków przemysłowych. Najpoważniejszym przeciwwskazaniem stosowania osadów i innych odpadów jest zbyt wysoka w nich zawartość metali ciężkich oraz skażenie biologiczne. Osady z przemysłu mleczarskiego, których znaczne ilości produkowane są przez mleczarnie miedzy innymi na Podlasiu jest bogata w podstawowe składniki nawozowe jak azot , fosfor, wapń, magnez. Boruszko i inni [4] podają, że zawierają one bezpieczną zawartość metali ciężkich i można je wykorzystać przyrodniczo w tym rolniczo. Osady ścieków komunalnych aby mogły być wprowadzane do środowiska można poddać stabilizacji termicznej poprzez suszenie z jednoczesną granulacją [10]. Ułatwia to ich stosowanie ponieważ nie pylą, nie zbrylają się oraz może to być produkt bezpieczny dla środowiska ze względów higienicznych. Jednak należy liczyć się z tym, że każdy odpad zawiera pewną ilość metali ciężkich, która może powiększyć rodzimą pulę zawartości ich w glebach. Odpady mogą wpływać nie tylko na zawartość ogólną metali ciężkich [3], ale także na ich mobilność w środowisku glebowym.

Celem podjętych badań była ocena zawartości ogólnej i mobilności wybranych metali w glebie, w wyniku bezpośredniego i następczego działania przetworzonych i nieprzetworzonych odpadów organicznych.

2. Metodyka

Badania wykonano w oparciu o eksperyment polowy, który założono na glebie wytworzonej z gliny średniej o odczynie obojętnym w roku 2001. W jesieni tego roku na poletkach o powierzchni 40 m^2 zastosowano 15 t/ha obornika + 230 kg granulatu wytworzonego z osadów komunalnych, 7,5 t/ha osadu mleczarskiego + 230 kg granulat oraz granulat w ilości 430 kg/ha.

Granulat został wytworzony w Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrzu. Jak wykazują przeprowadzone liczne badania składu osadów ściekowych, są one ubogie w potas (jego zawartość nie przekracza 1% suchej masy). Dlatego postanowiono wstępnie przetestować możliwość preparacji granulowanych nawozów organiczno – mineralnych na bazie komunalnego osadu ściekowego i saletry potasowej (KNO_3).

Wytworzono testowe ilości granulatów z nadmiarowych osadów ściekowych pochodzących z Miejskiej Oczyszczalni Ścieków „Śródmieście" w Zabrzu oraz z nawozu mineralnego w postaci saletry potasowej. Jak wykazały przeprowadzone badania osad z tej oczyszczalni może być dopuszczony do zastosowania rolniczego. Wytworzono próbki testowe granulowanych nawozów organiczno – mineralnych stosując różne techniki granulowania (granulator talerzowy, bębnowy, wibracyjny, prasa ślimakowa). Wszystkie wytworzone próbki charakteryzowały się dobrymi właściwościami mechanicznymi.

Dawki stosowanych odpadów zostały ustalone według zawartości w nich azotu. Odpady zostały wniesione tylko raz. W następnych latach stosowano nawożenie mineralne wg potrzeb roślin. Po zbiorze roślin w roku 2002, 2003 i 2004 pobrano próbki glebowe z warstwy 0÷20 cm, w których oznaczono podstawowe właściwości fizyczno-chemiczne oraz zawartość zbliżona do ogólnej metali ciężkich – Cd, Ni, Cr, po uprzednim zmineralizowaniu próbek w kwasie solnym przy użyciu nadtlenku wodoru. Następnie w glebach oznaczono zawartość w/w metali we frakcjach: wymiennej, związanej z tlenkami Fe i Mn oraz z substancją organiczną metodą zmodyfikowaną metodą BCR (Community Buremu of Reference, obecnie Standards, Measurement and Testing Programe). Obejmuje ona ekstrakcję metali wymienialnych oraz rozpuszczalnych w wodzie i słabych kwasach (etap 1), związanych z wodorotlenkami żelaza i manganu (etap 2), a także związanych z materią organiczną (etap 3). W pierwszym etapie wykorzystuje się kwas octowy (stęż. 0,11 $mol \cdot dm^{-3}$), w drugim chlorowodorek hydroksylaminy (stęż. 0,5 $mol \cdot dm^{-3}$), natomiast w trzecim nadtlenek wodoru i octan amonu (stęż. 1 $mol \cdot dm^{-3}$, pH= 2). Oznaczeń metali dokonano techniką płomieniową spektrofotometrem atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej (Flame Atomic Absorption Spektrometry). Obliczono udział procentowy poszczególnych frakcji i ich sumy w zawartości ogólnej danego pierwiastka.

3. Wyniki i dyskusja

Zawartość ogólna analizowanych metali ciężkich (Cd, Ni, Cr) w glebie w niewielkim stopniu modyfikowana była stosowanymi odpadami (tabela 1).

Tabela 1. Zawartość zbliżona do ogólnej kadmu w glebie [mg·kg^{-1}]
Table 1. Pseudo-total cadmium content in the soil [mg·kg^{-1}]

Obiekt	2002	2003	2004	$\bar{x}$
0	0,65	0,91	0,85	0,83
Obornik+granulat	0,63	0,87	0,64	0,71
Osad+granulat	0,63	1,07	0,84	0,85
Granulat	0,67	1,15	0,91	0,91
$\bar{x}$	0,64	1,00	0,81	

NIR lata = 0,16
NIR obiekty – n.i.

W przypadku kadmu zawartość w poszczególnych obiektach w roku 2002 gdzie wnoszono odpady była zbliżona do zawartości w glebie kontrolnej (tabela 1). W glebie z pierwszego roku były to ilości najniższe. W roku 2003 istotnie wzrosła zawartość kadmu we wszystkich obiektach, a głównie w obiekcie z samym granulatem. Wzrost kadmu w glebie pobranej w 2003 to efekt przyoranej słomy rzepakowej, która zgromadziła kadm pobrany także ze stosowanych odpadów. W próbkach pobranych w 2004 zawartość kadmu we wszystkich obiektach była zbliżona, a w przypadku obornika + granulat nieco niższa niż w obiekcie kontrolnym i w glebie pozostałych obiektów. Zawartość kadmu w glebie z ostatniego roku eksperymentu była niższa niż w roku poprzedzającym co może być efektem pobrania przez rośliny i przesunięcia części kadmu w głąb gleby.

Zawartość niklu w glebie była zróżnicowana w latach prowadzonych badań i najwięcej było go w glebie w pierwszym roku badań (tabela 2). W całym okresie badawczym zaznaczył się wyraźny wpływ stosowanych odpadów na akumulację tego metalu. W pierwszym roku najwięcej niklu odnotowano w glebie obiektów z osadem mleczarskim + granulat i z granulatem. W drugim roku największy wzrost w stosunku do kontroli odnotowano w obiekcie z osadem + granulat. W roku ostatnim zawartość niklu była zbliżona we wszystkich obiektach i istotnie niższa w odniesieniu do kontroli.

Zawartość chromu w glebie była zróżnicowana ze względu na czas jej pobrania (tabela 3). Średnio ze wszystkich obiektów najwięcej było tego metalu w glebie pobranej w roku 2003 i 2004, a najmniej w roku 2002. Stosowane odpady nie wpływały znacząco na wzrost chromu w glebie. Zauważyć można niewielki wzrost w obiektach z osadem + granulatem i samym granulatem.

Tabela 2. Zawartość zbliżona do ogólnej niklu w glebie [mg·kg^{-1}]
Table 2. Pseudo-total nickel content in the soil [mg·kg^{-1}]

Obiekt	2002	2003	2004	$\bar{x}$
0	13,0	9,2	10,2	10,8
Obornik+ granulat	16,8	12,8	12,6	14,1
Osad+ granulat	18,3	14,1	12,4	14,9
Granulat	18,5	11,0	12,6	14,0
$\bar{x}$	16,7	11,8	11,9	

NIR lata = 2,4
NIR obiekty = 0,31

Tabela 3. Zawartość zbliżona do ogólnej chromu kadmu w glebie [mg·kg^{-1}]
Table 3. Pseudo-total chromium content in the soil [mg·kg^{-1}]

Obiekt	2002	2003	2004	$\bar{x}$
0	19,3	27,2	29,8	25,4
Obornik+ granulat	19,8	27,7	20,9	22,8
Osad+ granulat	22,1	26,3	30,4	26,3
Granulat	23,4	30,0	28,3	27,2
$\bar{x}$	21,1	27,8	27,3	

NIR lata = 5,86
NIR obiekty – n.i.

Można zatem stwierdzić, ze zawartość form zbliżonych do całkowitych omawianych metali zależała głownie od ich zawartości w glebie .Nawożenie odpadami nie przyczyniło się do wzrostu zawartości Cd, Ni, Cr. Podobne zależności stwierdzili inni [5, 6].

Najwięcej kadmu mobilnego było związane z tlenkami glinu i manganu, co stanowiło w I roku 35,9%, a w następnych latach była niższa i zbliżona względem siebie wynosiła 18,5 i 21,3% (tabela 4). Zmianie w czasie ulegał także kadm zwarty w frakcji wymienialnej i wzrastał w roku drugim i trzecim z 10,8% do 20,1%. Najmniej kadmu było związane z substancją organiczną bo tylko 7,3% w roku pierwszym i z tendencja spadkową w latach następnych. Osad mleczarski + granulat i sam granulat podwyższał w niewielkim stopniu udział kadmu w frakcji mobilnej w pierwszym roku w odniesieniu do obiektu kontrolnego, a granulat z obornikiem go obniżył. W latach następnych można zaobserwować tendencje spadkową mobilnych frakcji kadmu w glebie po zastosowaniu odpadów. Część kadmu z tych frakcji zapewne została pobrana przez rośliny lub przesunięta w głąb gleby, a część znalazła się we frakcji rezydualnej. Asami i inni [2] potwierdzają, że kadm w glebach nieskażonych występuje głow-

nie we frakcji rezydualnej, co wiąże się z wbudowaniem się tego pierwiastka w strukturę minerałów pierwotnych. We frakcji rozpuszczalnej kadm w badanej glebie występuje w zakresie 46 do 76%, co ma ścisły związek z pH gleby. Wielu autorów [1, 8] podaje, że mobilność kadmu rośnie wraz ze spadkiem pH gleb. W glebach o wyższym pH ulega unieruchomieniu tworząc węglany. W badanej grupie na te prawidłowość wskazuje udział kadmu w frakcji I i II.

Han i inni [7] stwierdzają, że na udział kadmu w I frakcji najbardziej mobilnej wpływa wilgotność gleby. W roku 2004 wystąpiły zwiększone opady atmosferyczne w rejonie eksperymentalnym, co spowodowało wzrost udziału kadmu w frakcji I w zakresie 20%.

Nikiel w glebie pobranej w roku 2002 i 2004 najbardziej związany był z substancją organiczną (F_3), a w roku 2004 został przesunięty do frakcji bardziej mobilnej (F_2) związanej z tlenkami Mn i Fe (tabela 5). Najmniej niklu znalazło się we frakcji pierwszej tj. wymiennej. Udział niklu w tej frakcji wzrosła w glebie pobranej w drugim i trzecim roku trwania eksperymentu. Ponad 80% tego metalu znajdowało się we frakcji rezydualnej.

Granulat w działaniu bezpośrednim ograniczał mobilność niklu, a w połączeniu z obornikiem zwiększał jego mobilność. Natomiast w działaniu następczym w roku drugim w połączeniu z osadem ograniczał mobilność niklu, a w połączeniu z obornikiem i bez ograniczał jego mobilność w niewielkim stopniu. W trzecim roku sam granulat powodował większe przeniesienie niklu do frakcji rezydualnej niż w połączeniu z innymi odpadami.

Niski udział niklu niezależnie od wniesionej substancji spowodowany był wysokim odczynem gleby oraz przesunięciem form rozpuszczalnych w głąb gleby, na co zwracają uwagę Karczewka [9] oraz Bednarek i Lipiński [11].

Udział chromu w poszczególnych frakcjach mobilnych badanej gleby zróżnicowany był w latach prowadzonych badań (tabela 6). Najmniej chromu było w frakcji wymienialnej i wynosiła ona od 0,12 do 0,27% całkowitej jego zawartości. W niewielkim stopniu na zawartość chromu wymiennego miały wpływ wniesione odpady. Najbardziej zmienna w czasie i pod wpływem odpadów okazała się frakcja druga. W pierwszym i drugim roku wzrosła w wyniku działania granulatu z obornikiem i osadami mleczarskimi. W roku trzecim najwyższa była w obiekcie z granulatem. Udział chromu zmieszanego z substancją organiczną był zbliżony w glebie z roku 2002 i 2003, a uległ istotnemu wzrostowi do ponad 8% w roku trzecim. Średnio w glebie w roku trzecim udział frakcji mobilnych chromu wzrosła 3 krotnie w odniesieniu do pierwszych dwóch lat. Granulat w połączeniu z osadami mleczarskimi zwiększył mobilność chromu w odniesieniu do pozostałych obiektów w tym do kontroli.

Tabela 4. Udział % kadmu w zawartości zbliżonej do ogólnej w glebie
Table 4. Percentage of pseudo-total cadmium content in the soil

Obiekt	2002				2003				2004				$\bar{x}$
	F1	F2	F3	$\bar{x}$	F1	F2	F3	$\bar{x}$	F1	F2	F3	$\bar{x}$	
0	3,5	47,7	5,9	19,0	16,2	18,5	4,1	12,9	32,9	19,0	3,9	18,6	16,9
Obornik+ granulat	12,7	17,0	5,0	11,6	8,9	15,7	4,0	9,5	8,1	31,6	7,1	15,6	12,2
Osad+ granulat	24,3	26,6	11,0	20,6	15,5	26,0	4,2	15,2	11,2	21,3	12,1	14,9	16,9
Granulat	2,9	52,2	7,2	20,8	13,4	13,9	4,4	1,6	28,4	13,3	2,6	14,5	15,4
$\bar{x}$	10,8	35,9	7,3		13,5	18,5	4,2		20,1	21,3	6,4		
$\bar{x}$	18,0				12,0				16,0				

F_1= 14,8;
F_2= 25,2;
F_3= 6,0;
NIR lata – n.i.;
NIR obiekty – n.i.;
NIR frakcje = 12,6.

Tabela 5. Udział % niklu w zawartości zbliżonej do ogólnej w glebie
Table 5. Percentage of pseudo-total nickel content in the soil

Obiekt	2002				2003				2004				$\bar{x}$
	F1	F2	F3	$\bar{x}$	F1	F2	F3	$\bar{x}$	F1	F2	F3	$\bar{x}$	
0	6,6	13,2	24,4	14,7	12,1	25,0	22,0	19,7	7,4	28,2	15,3	16,9	17,1
Obornik+ granulat	13,2	10,9	27,1	17,1	15,4	11,2	25,5	17,4	21,8	24,5	15,5	20,6	18,3
Osad+ granulat	14,7	7,9	20,6	14,4	15,0	5,8	16,5	12,4	14,3	24,7	28,7	22,6	16,5
Granulat	4,5	6,7	16,6	9,3	12,3	22,5	21,8	18,9	5,9	24,2	9,3	13,1	13,7
$\bar{x}$	9,7	9,7	22,2		13,7	16,1	21,4		12,3	25,4	17,2		
$\bar{x}$	13,9				17,1				18,3				

F_1= 11,9
F_2= 17,0
F_3= 18,3
NIR lata = 4,2
NIR frakcja = 4,2
lata·frakcje = 4,2
frakcje·obiekty = 12,6

Tabela 6. Udział % chromu w zawartości zbliżonej do ogólnej w glebie
Table 6. Percentage of pseudo-total chromium content in the soil

Obiekt	2002				2003				2004				$\bar{x}$
	F1	F2	F3	$\bar{x}$	F1	F2	F3	$\bar{x}$	F1	F2	F3	$\bar{x}$	
0	0,14	1,80	1,73	1,22	0,14	1,88	1,44	1,15	0,17	4,18	9,83	4,73	2,37
Obornik+ granulat	0,12	3,76	0,52	1,47	0,12	3,42	0,43	1,32	0,57	3,48	7,12	3,72	2,17
Osad+ granulat	0,54	6,92	0,44	2,63	0,14	2,75	1,22	1,37	0,09	4,94	9,09	4,71	2,90
Granulat	0,12	2,00	2,07	1,40	0,10	1,52	1,26	0,96	0,24	5,64	9,00	4,96	2,44
$\bar{x}$	0,23	3,62	1,19		0,12	2,40	1,09		0,27	4,56	8,76		
$\bar{x}$	1,68				1,20				4,53				

F_1= 0,21
F_2= 3,52
F_3= 3,68
NIR lata = 1,04
NIR frakcja = 1,04
NIR obiekty – n.i.

Wydaje się, że wprowadzone odpady nie przyczyniły się znacząco do wzrostu mobilnych form oznaczanych metali w glebie. Podobne spostrzeżenie wysunęli Gorlach i Gambuś [6]. Oznaczyli oni zbliżone ilości frakcji mobilnych w glebie po wniesieniu osadów ściekowych i obornika.

4. Podsumowanie

1. Stosowany granulat otrzymany z osadów ściekowych z obornikiem, z osadami i bez nich nie powodował wzrostu zawartości Cd, Ni, Cr w glebie;
2. Stosowanie odpadów nie powodowały znacznego wzrostu mobilnych frakcji metali ciężkich w glebie;
3. Udział frakcji mobilnych metali w ogólnej zawartości modyfikowana była bardziej warunkami meteorologicznymi i właściwościami gleby wzniesionymi odpadami.

Literatura

1. **An Y-J., Kim Y-M., Jeong S-W**.: *Combined effect of Cooper, cadmium and lead upon cucumis salivus growth and bioacumulation.* Sci. Total Environ. 326: 85-93, 2004.
2. **Asami T., Kubota M., Oriaksa K**.: *Distrybution of different fractions of cadium, zinc, lead and copper in unpolluted and polluted soil*. Water, Air ad Soil Pollution 83:187-194, 1995.
3. **Baran S., Oleszuk P., Żukowska G.:** *Zasoby i gospodarka odpadami organicznymi w Polsce.* Acta Agrophysica, 73, 17-34. 2002.
4. **Boruszko D., Butarewicz A., Dąbrowski W., Magrel L.:** *Badania nad ostatecznym wykorzystaniem odwodnionych osadów ściekowych do nieprzemysłowego wykorzystania.* Wyd. Politechnika Białostocka, ss.107, 2005.
5. **Filipek-Mazur B., Mazur K., Gondek K**.: *Zawartość metali ciężkich w glebie jako efekt zagrożenia osadami pochodzenia garbarskiego i ich kompostowanie.* Zesz. Probl. Podst. Nauk Roln. z. 467; 489-497, 1999.
6. **Gorlach E., Gambuś F**.: *Wpływ osadów ściekowych na zawartość metali ciężkich w glebie i roślinach oraz ich przemieszczanie się w profilu grupowym*. Zesz. Probl. Podst. Nauk Roln. 1999 z. 467; 505-511. 1999.
7. **Han F.X., Banin A., Kingery W.L., Triplett G.B., Zhou L.X., Zheng S.J., Ding W.X.**: *New approach to studiem of heavy metal redistribution in soil.* Advances in Environmental Research 8: 113-120. 2003.
8. **Kabata-Pendias A., Pendias H**.: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wyd. PWN Warszawa 1999.
9. **Karczewska A., Szerszeń L., Khydri J**.: *Frakcje niklu w glebach wytworzonych z różnych skał macierzystych Polski i Syrii.* Zesz. Prob.. Post. Nauk Rol. 4486: 117-123. 1997.

10. **Kubica K., Robak J., Kubica S.:** *Otrzymywanie kompaktowych materiałów o charakterze użytkowym z popiołów lotnych osadów ściekowych.* Mat. Konf. II Międzynarodowa Konf. Naukowo-Techniczna nt.: Rekultywacja terenów zdegradowanych. 10-11.04.2003, AR Szczecin. 2003.
11. **Lipiński W., Bednarek W.**: *Występowanie kadmu i niklu w glebach o różnym składzie granulometrycznym.* Zesz. Prob.. Post. Nauk Rol. 448a: 231-235. 1997.

Impact of Organic and Mineral-Organic Wastes on Heavy Metals Mobility in Soil

Abstract

Organic wastes make up considerable part in wastes produced in municipal economy and industry. Their quantity in Poland grows and the majority of them is landfilled. Municipal sewage sludge as well as industrial wastewater sludge belong to this group. The most important contradiction of applying sludge and other wastes is too high content of heavy metals and biological contamination.

The aim of undertaken investigations was an assessment of general content and mobility of selected metals in soil, in the result of the direct and sequent acting of processed and not processed organic wastes.

Investigations were conducted on the base of field experiment which was planted on soil produced from the average clay which pH was neutral in the year 2001. In autumn of 2001 on the plots of 40 m^2 15 t/ha of manure + 230 kg of granulate produced from municipal sewage sludge, 7,5 t/ha of sludge from diary industry + 230 kg of granulate and 430 kg/ha of granulate was applied.

Granulate was produced at The Institute of Chemical Carbon Processing in Zabrze. Numerous investigations of sewage sludge conducted show, that it is poor in potassium (its content is not higher than 1% of dry matter). That is why it was decided initially to test possibility of preparation of granulated organic-mineral fertilizers tha base of municipal sewage sludge and saltpetre (KNO_3).

Applied granulate obtained from sewage sludge with manure, with sludge and without it did not cause the growth of Cd, Ni, Cr content in the soil.

Application of wastes did not cause considerable growth of mobile fractions of heavy metals in the soil.

The part of mobile fractions of metals in general content was modified by meteorological conditions and proprieties of soil rather than wastes.

13

Zastosowanie piasków odpadowych do wykonywania posadzek przemysłowych

Wiesława Głodkowska, Janusz Kobaka
Politechnika Koszalińska

1. Wprowadzenie

Beton jest najpowszechniej stosowanym budowlanym materiałem kompozytowym, do którego wytworzenia rocznie na świecie zużywa się 20 mld ton kruszywa. W przeliczeniu na każdego mieszkańca globu oznacza to zużycie 3 ton kruszywa rocznie [1]. Produkcja betonu może więc w sposób znaczący wpływać na środowisko naturalne. Do jego produkcji stosuje się mieszankę kruszywa grubego, najczęściej żwiru oraz drobnego, głównie piasku kwarcowego. Proporcje kruszywa grubego do drobnego w betonie zwykłym wynoszą w przybliżeniu 3:1. Jeżeli proporcje występowania tych składników w miejscu ich pozyskiwania byłyby podobne lub składniki te występowałyby oddzielnie, ich wydobycie przebiegałoby bezodpadowo. Na obszarze geograficznym Polski, a w szczególności w regionie Pomorza tak jednak nie jest. Przyjmuje się, że około 90% złóż kruszyw grubych znajduje się w regionie południowym Polski, 6% w regionie środkowym i tylko 4% w regionie północnym [2]. Powoduje to deficyt kruszyw gruboziarnistych w regionie północnej Polski.

Zlokalizowanie większości złóż kruszyw grubych w południowej Polsce przy dużym zapotrzebowaniu na to kruszywo, a także wysokie koszty transportu z regionów południowych Polski, przyczyniły się do opracowania technologii pozyskiwania kruszywa grubego przez jego wypłukiwanie ze złóż. Technologię tę nazwano hydroklasyfikacją. Ilość pozyskanego kruszywa grubego w wyniku hydroklasyfikacji stanowi wagowo do 30% w stosunku do kruszywa pozostawionego jako odpad zalegający na hałdach. Efektem stosowania hydroklasyfikacji kruszyw naturalnych jest pozostawienie hałd wypłukanego kruszywa w postaci piasku pozbawionego frakcji grubych.

W latach 1954÷1990 na potrzeby przemysłu eksploatowano 644 krajowe złoża piasków. Na terenie wielu z nich prowadzona była hydroklasyfikacja. Tereny byłych wyrobisk powinny być poddane kosztownej rekultywacji. Alternatywą dla rekultywacji byłych wyrobisk może być możliwość wykorzystania zalegających w nich odpadów jako pełnowartościowego surowca budowlanego [3, 4, 5]. Częściowe zastąpienie betonu zwykłego konstrukcyjnym kompozytem drobnoziarnistym ze zbrojeniem rozproszonym może znacznie ograniczyć dalszą degradację środowiska przez zredukowanie hydroklasyfikacji kruszywa, jak również spowodować stopniowe zmniejszanie się hałd piasku. Pomimo znaczącej liczby nowych materiałów konstrukcyjnych, kompozyty te mogą stać się w takich zastosowaniach podstawowym materiałem dzięki swym właściwościom użytkowym, wielostronności zastosowań i stosunkowo niskiej cenie jednostkowej.

2. Znaczenie badań doświadczalnych

Od lat 70-tych prowadzone są w kraju badania nad zastosowaniem kompozytów cementowych na bazie kruszywa drobnego, które mogłyby być alternatywą dla betonu zwykłego [3, 6]. Równolegle prowadzono badania nad wprowadzeniem do mieszanki betonowej rozproszonych włókien, najczęściej stalowych, poprawiających niektóre jej właściwości [4, 7]. Efektem tych prac było sformułowanie podstawowego składu materiału mineralnego modyfikowanego stalowym zbrojeniem rozproszonym. Do najważniejszych zalet tego kompozytu, które odróżniają go od tradycyjnego betonu można zaliczyć: wytrzymałość na rozciąganie, podwyższoną odporność na obciążenia dynamiczne a także lepsze zachowanie podczas zniszczenia, które nie następuje gwałtownie. Kompozyty te mają także większą odporność na ścieranie i charakteryzują się korzystniejszą mrozoodpornością [7, 8]. Ponadto użycie kruszywa drobnego jako wypełniacza umożliwia dodawanie większych objętości włókien stalowych niż w przypadku mieszanki żwiru i piasku [5].

Szczególne znaczenie ma aspekt ekologiczny wykorzystania piasków odpadowych. Zagospodarowanie piasków drobnych na większą niż dotąd skalę pozwoli na znaczne zmniejszenie hałd powstałych w procesie hydroklasyfikacji złóż kruszyw w regionie Pomorza (rys. 1). Na bazie piasków odpadowych możliwe jest wytworzenie drobnokruszywowych kompozytów konstrukcyjnych o szerokim spektrum zastosowań w budownictwie.

Rys. 1. Widok ogólny hałd piasków odpadowych na Pomorzu (gm. Białogard)
Fig. 1. Waste sand dump in Pomerania (Białograd)

3. Opis badań doświadczalnych

3.1. Cel badań

Obecnie kompozyty mineralne ze zbrojeniem rozproszonym znajdują coraz szersze zastosowanie w przemyśle budowlanym. Stosowane są między innymi do wytwarzania cienkich płyt okładzin budynków, elementów cienkich powłok jako przekryć budynków, do budowy nawierzchni mostów, tuneli, wzmacniania wyrobisk kopalnianych, wreszcie do wznoszenia obiektów obciążonych dynamiczne.

Z uwagi na zadowalające właściwości mechaniczno-fizyczne jednym z częstych zastosowań kompozytów ze zbrojeniem rozproszonym są posadzki przemysłowe. Zagadnieniom tym poświęcono wiele prac badawczych i analitycznych [9÷13]. Jednak nadal otwartym pozostaje problem zagospodarowania piasków odpadowych do produkcji materiałów posadzkowych. Badaniami objęto więc te cechy kompozytu, które wynikają z kryteriów wytrzymałościowych i użytkowych posadzek przemysłowych.

Celem badań doświadczalnych było określenie wpływu dodatku rozproszonych włókien stalowych na wybrane właściwości konstrukcyjnego kompo-

zytu na bazie piasków odpadowych. Kolejnym zadaniem było wyselekcjonowanie takiego kompozytu, którego właściwości spełniłyby wymagania stawiane materiałom posadzkowym.

3.2. Materiały i elementy próbne

Do wykonania elementów próbnych użyto piasek pochodzenia polodowcowego pozyskany po procesie hydroklasyfikacji (tabela 1) z Podwilcza (gm. Białogard), cement portlandzki CEM II/A-V 42,5R, pył krzemionkowy oraz superplastyfikator zawierający aktywną pucolanę. Zbrojenie rozproszone stanowiły włókna stalowe o kształcie haczykowatym i smukłości $\lambda=l/d=62,5$ (l=50mm, d=0,8 mm) [14].

Tabela 1. Charakterystyka granulometryczna kruszywa użytego w badaniach
Table 1. Granulometric composition of sand used in experiments

Lp.	Frakcja kruszywa	Pozostałość na sicie [%]	Przechody [%]
1	0,0÷0,125	2,6	2,6
2	0,125÷0,25	15,0	17,6
3	0,25÷0,5	35,1	42,3
4	0,5÷1,0	30,2	52,7
5	1,0÷2,0	16,4	82,9
6	2,0÷4,0	0,6	99,3
7	4,0÷8,0	0,1	100,0

Matrycę kompozytu drobnokruszywowego zaprojektowano metodą analityczno-doświadczalną. Skład matrycy zmodyfikowano poprzez zastosowanie dodatku pyłów krzemionkowych oraz domieszki uplastyczniająco-upłynniającej pozwalającej na uzyskanie stosunku w/c=0,38. Jako zmienną składową kompozytu przyjęto zawartość włókien stalowych, które dozowano co 0,5% w stosunku do objętości kompozytu, do 2,5%. Włókna w mieszance kompozytu rozmieszczone były w sposób przypadkowy.

Badania wytrzymałości na ściskanie, rozciąganie przy rozłupywaniu, gęstości oraz dynamicznego modułu sprężystości kompozytu drobnokruszywowego wykonano na próbkach sześciennych o boku 150 mm. Wytrzymałość na ściskanie określono wg PN-EN 12390-3 [15], natomiast na rozciąganie przy rozłupywaniu wg metodyki przedstawionej w PN-EN 12390-6 [16]. Gęstość pozorną oznaczono zgodnie z zaleceniami [17], a dynamiczny moduł sprężystości zdefiniowany został na podstawie analizy prędkości przebiegu fali ultradźwiękowej [18]. Odporność na ścieranie kompozytu określono wg zasad przed-

stawionych w PN-84/B-04111 [19] na próbkach sześciennych o boku 71 mm. Przebieg skurczu utwardzania kompozytu (zawartość włókien 1%) w czasie wyznaczono zgodnie z instrukcją ITB 194 [20] na belkach o wymiarach 100x100x400 mm.

Elementy próbne przewidziane do badań doraźnych [21] rozformowano po 2 dniach i do czasu badania, przez okres 28 dni, przechowywano w temperaturze 20±2ºC i wilgotności względnej powietrza 100%. Belki przeznaczone do badań reologicznych przechowywano w warunkach naturalnych, o średniej dobowej temperaturze 20ºC i średniej wilgotności powietrza 50%. Pomiary prowadzono do chwili ustabilizowania się odkształceń elementów próbnych wywołanych skurczem.

Liczbę próbek niezbędną do określenia średniej wartości statystycznej badanej cechy wyznaczono na podstawie statystycznej analizy wyników badań wstępnych za pomocą rozkładu *t*-Studenta przy tolerancji υ=10% i poziomie istotności α=0,05.

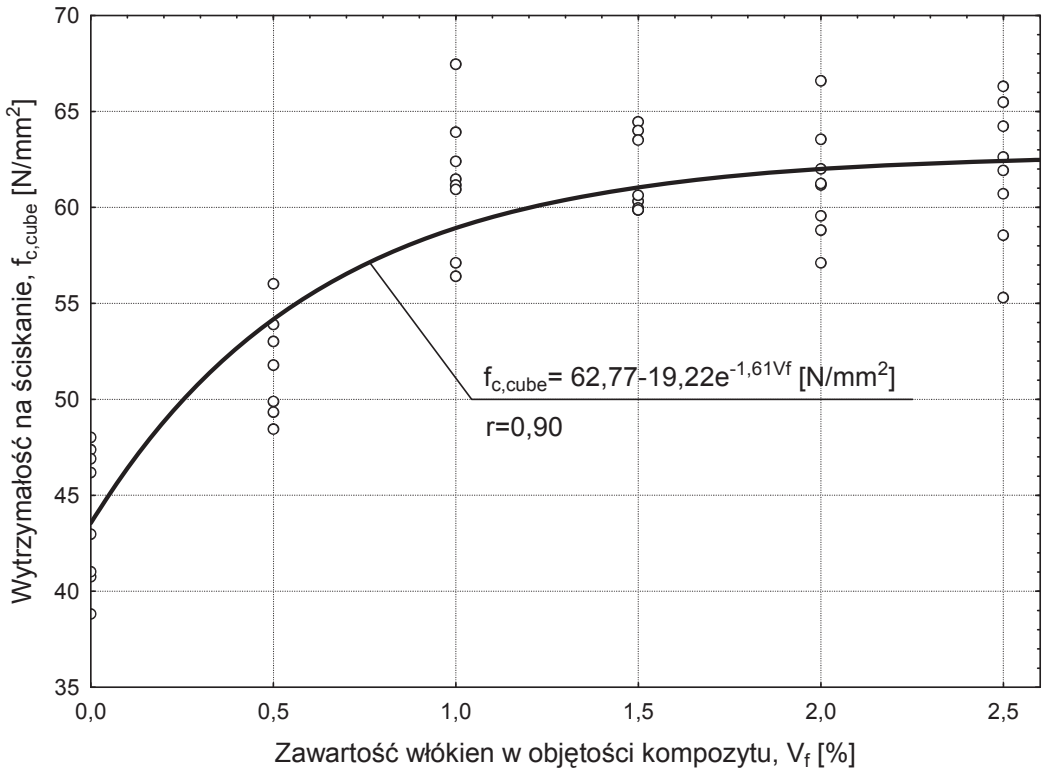
Badania dynamicznego modułu sprężystości oraz gęstości pozornej przeprowadzono na 96 próbkach: po 16 próbek dla każdego kompozytu o różnej zawartości włókien. Wytrzymałość kompozytu w warunkach ściskania i rozciągania przy rozłupywaniu określono na 48 próbkach, po 8 próbek dla każdego kompozytu. Skurcz badano na 16 próbkach, po 8 próbek dla każdego kompozytu, natomiast do oznaczenia ścieralności, dla każdego rodzaju kompozytu, użyto po 6 elementów. Dla każdej badanej cechy kompozytu drobnokruszywowego wykonano po 8 próbek kontrolnych (bez włókien), które do czasu obciążenia przechowywano w tych samych warunkach cieplno-wilgotnościowych, jak próbki z włóknami.

4. Wyniki i analiza badań

W opracowaniu wyników badań wykorzystano rozkład t-Studenta i test zgodności Grubbsa, na podstawie których określono średnie wartości cech materiałów objętych badaniami. Wyznaczona na podstawie rozkładu t-Studenta liczba próbek potrzebnych do określenia średniej wartości badanych cech statystycznie była wystarczająca.

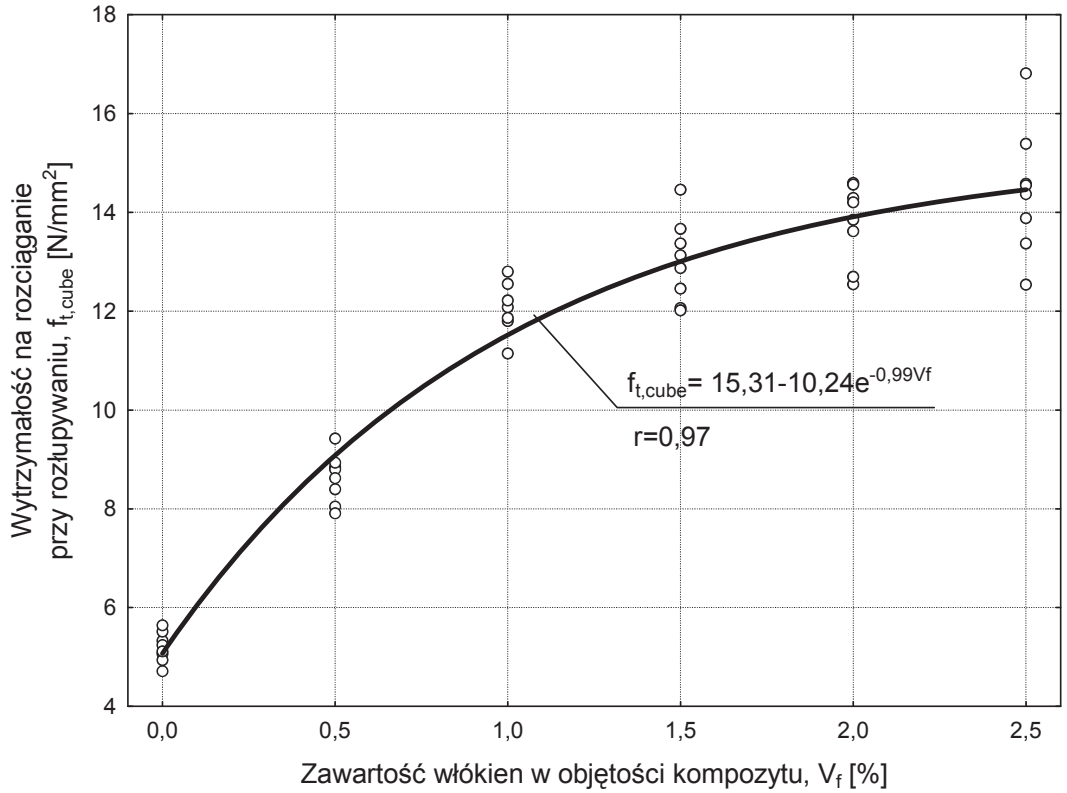
Z analizy wyników badań wytrzymałości na ściskanie wynika, że włókna stalowe dodawane do kompozytu o objętości do 1,5% efektywnie zwiększają jego wytrzymałość. Powyżej tego poziomu nie następuje już istotny wzrost jego wytrzymałości na ściskanie. Dodatek włókien stalowych o objętości 1% zwiększa wytrzymałość na ściskanie ok. 33% w stosunku do materiału bez włókien, natomiast wytrzymałość kompozytu zawierającego 2,5% włókien jest większa jedynie o 2% w stosunku do kompozytu zawierającego 1,5% włókien (rys. 2). Uzyskane wyniki badań wskazują, że pod względem ekonomicznym maksy-

malna zawartość włókien stalowych z uwagi na wytrzymałość przy ściskaniu drobnokruszywowych kompozytów na bazie piasków odpadowych wynosi 1,5%.



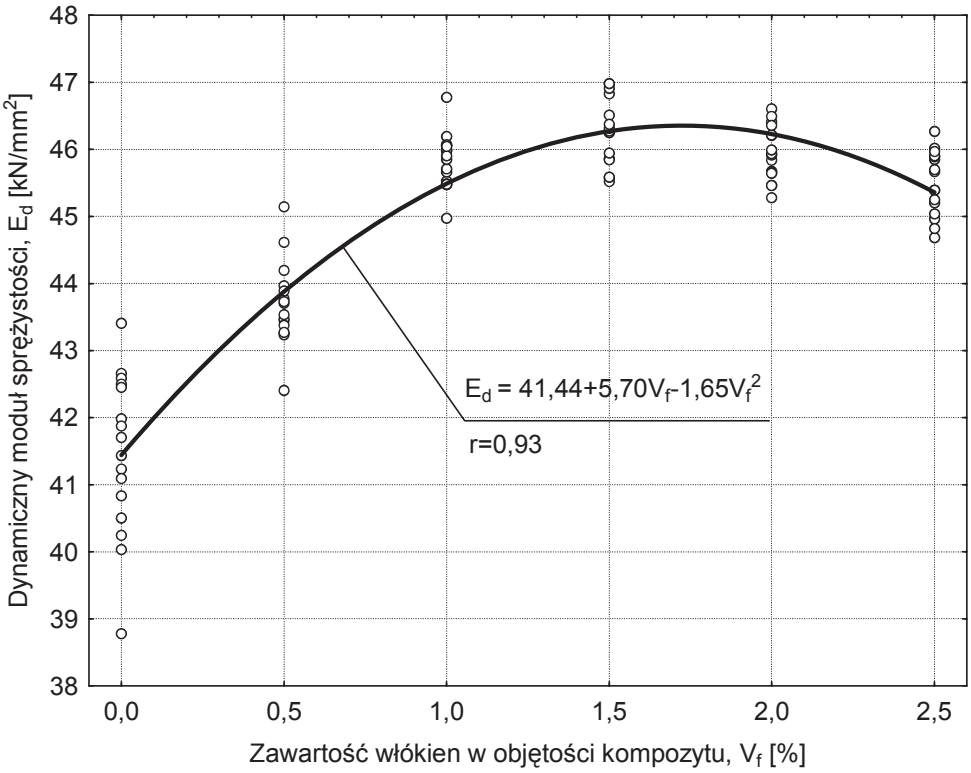
Rys. 2. Zależność wytrzymałości na ściskanie kompozytu drobnokruszywowego od zawartości włókien stalowych
Fig. 2. Compression strength of fine aggregate composite vs. content of steel fibres

Badania wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu kompozytu drobnokruszywowego (rys. 3) wykazały również korzystny wpływ dodatku włókien stalowych. Wraz ze wzrostem zawartości włókien zwiększa się jego wytrzymałość na rozciąganie. Linia trendu pokazująca przebieg tej zależności nie jest jednak prostoliniowa, ulega stopniowemu zakrzywieniu. Przy wysokiej zawartości włókien rzędu 2% wzrost wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu nie rekompensuje nakładów kosztu wykonania takiego kompozytu, wzrastającego wprost proporcjonalnie do objętości użytego zbrojenia rozproszonego.



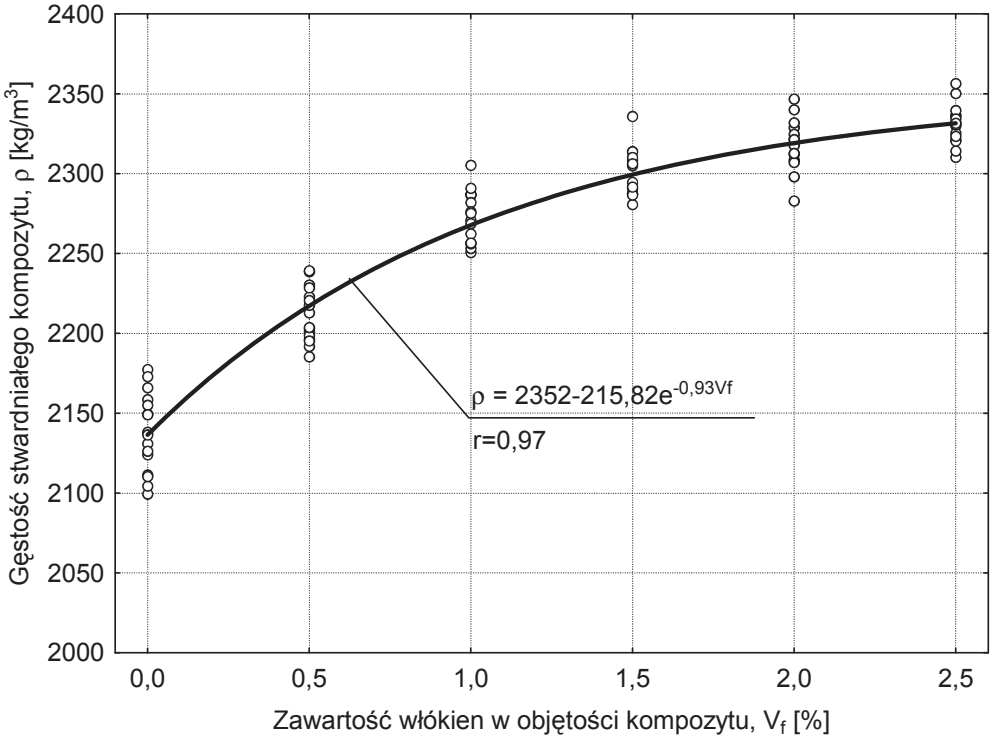
Rys. 3. Zależność wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu kompozytu drobnokruszywowego od zawartości włókien stalowych
Fig. 3. Tensile strength at splintering of fine aggregate composite vs. content of steel fibres

Włókna stalowe o objętości do 1,5% także wpływają znacząco na wzrost dynamicznego modułu sprężystości (rys. 4). Z analizy krzywej regresji wynika, że zawartość włókien, przy której wartość dynamicznego modułu sprężystości osiąga maksimum – wynosi 1,7%. Powyżej tej granicy następuje pogorszenie badanej wielkości fizycznej. Można przypuszczać, że przyczyną zaobserwowanych zmian jest powiększające się, wraz z zawartością włókien stalowych w mieszance, jej napowietrzenie. Powyższe przypuszczenia autorów potwierdzają także wyniki badań gęstości pozornej drobnokruszywowego kompozytu.



Rys. 4. Zależność dynamicznego modułu sprężystości kompozytu drobnokruszywowego od zawartości włókien stalowych
Fig. 4. Dynamic elasticity module of fine aggregate composite vs. content of steel fibres

Z analizy wyników badań gęstości pozornej ρ kompozytów objętych badaniami wynika naturalna zależność (rys. 5): wzrost gęstości wraz z dodatkiem włókien stalowych. Przyczyną zaobserwowanej relacji jest kilkakrotnie większa gęstość stali w stosunku do gęstości matrycy kompozytu. Zależność ta nie przebiega jednak prostoliniowo, jak można by się spodziewać z rachunku zastępowania matrycy włóknami stalowymi. Po przekroczeniu objętości włókien w mieszance kompozytu równej 1,5% (por. rys. 5) obserwuje się bardzo powolny wzrost jego gęstości. Zjawisko to należy tłumaczyć tym, że włókna mają zdolność do napowietrzania mieszanki [22], a następstwem jest zwiększona porowatość stwardniałej matrycy i w konsekwencji mniejszy przyrost jej gęstości. Powierzchnia zespolenia pojedynczego włókna z matrycą maleje wraz ze wzrostem ilości pustych przestrzeni w postaci porów lub kawern w mieszance, osłabiając tym samym przyczepność włókien do matrycy. Zaobserwowane zjawisko wydaje się być kluczem do wyjaśnienia przyczyn pogarszania się niektórych właściwości mechanicznych takich kompozytów i ma zasadnicze znaczenie dla mechanizmu działania i niszczenia się ustroju oraz jego trwałości.



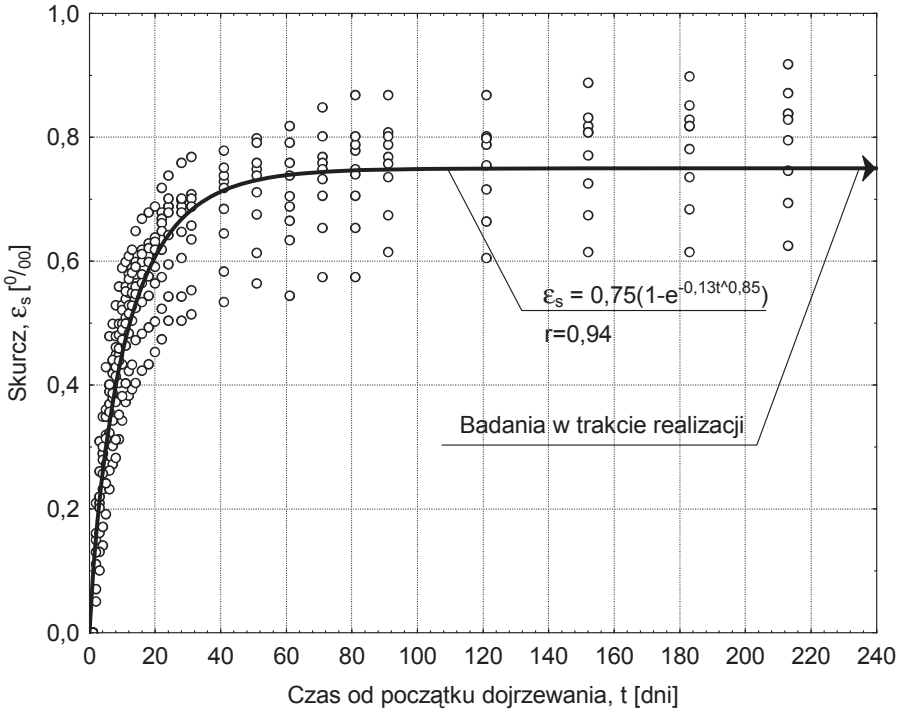
Rys. 5. Zależność gęstości objętościowej stwardniałego kompozytu drobnokruszywowego od zawartości włókien stalowych
Fig. 5. Volume density of hard fine aggregate composite vs. content of steel fibres

Zależność skurczu utwardzania (skurcz swobodny) kompozytu drobnokruszywowego ze zbrojeniem rozproszonym od czasu może być aproksymowana funkcją wykładniczą (rys. 6).

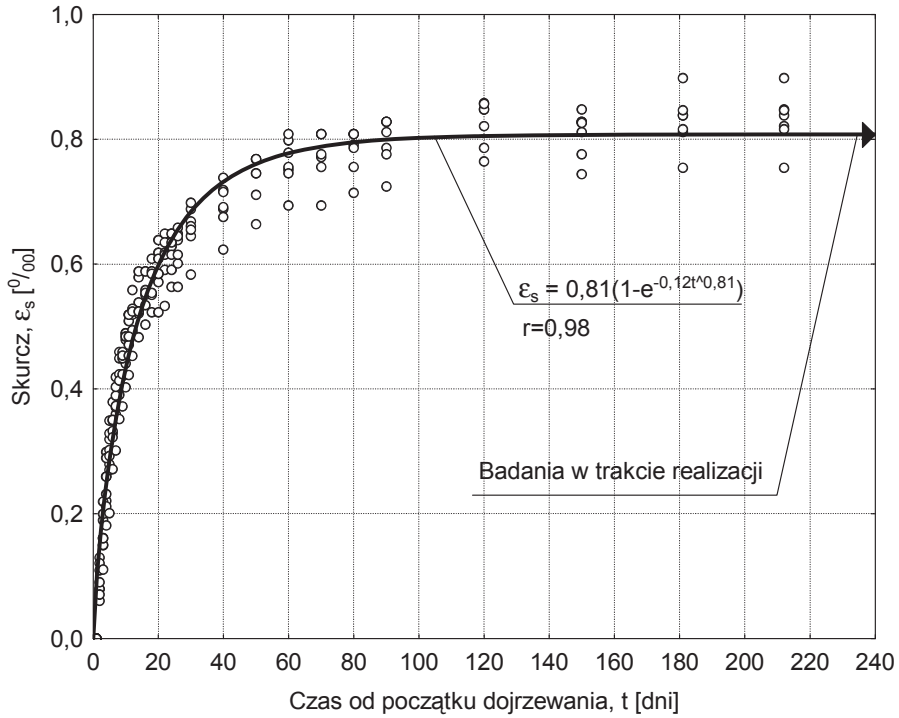
Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że skurcz kompozytu objętego badaniami był około dwukrotnie większy niż skurcz utwardzania betonu zwykłego. Wynika to z zastosowania w badanym kompozycie drobnego kruszywa w postaci piasku odpadowego. Jednak zaletą takiego wypełniacza jest to, że można znacznie polepszyć jego właściwości mechaniczne stosując większą objętość włókien stalowych niż w przypadku tradycyjnych kompozytów o wypełniaczach żwirowo-piaskowych.

Badania skurczu utwardzania kompozytów drobnokruszywowych o różnej zawartości włókien stalowych obecnie są w fazie realizacji.

Zależność ścieralności kompozytu objętego badaniami od zawartości włókien stalowych może być aproksymowana wielomianem drugiego stopnia (rys. 7).



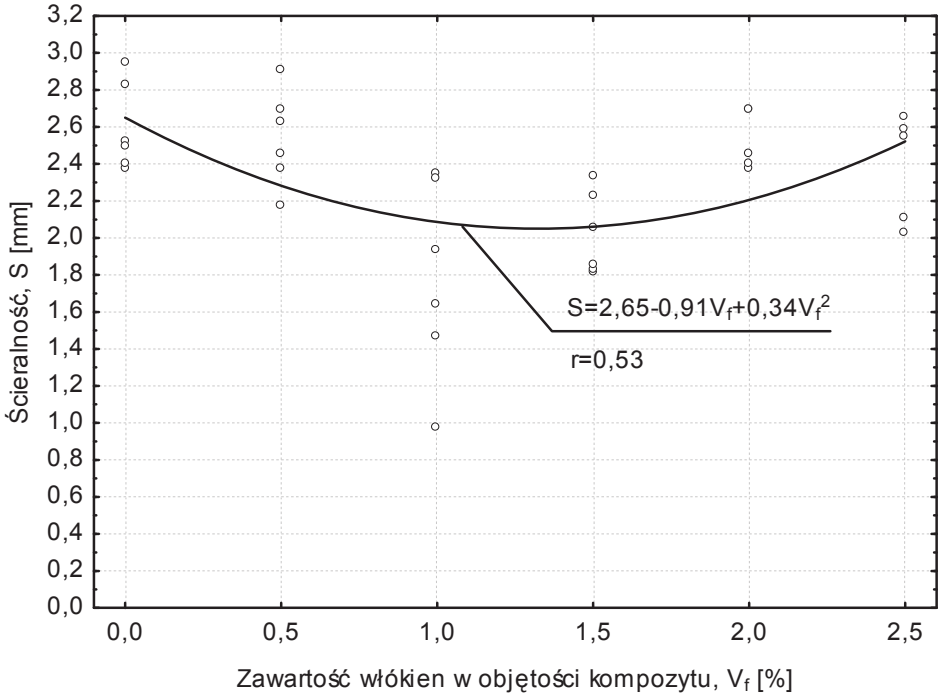
a)



b)

Rys. 6. Przebieg w czasie skurczu utwardzania kompozytu drobnokruszywowego: a) z dodatkiem włókien stalowych o objętości 1%, b) bez dodatku włókien stalowych

Fig. 2. Time course of contraction during hardening of fine aggregate composite: a) with 1% of volume of steel fibres, b) without steel fibres



Rys. 7. Zależność ścieralności kompozytu drobnokruszywowego od zawartości włókien stalowych
Fig. 7. Abrasibility of fine aggregate composite vs. content of steel fibres

Wyniki badań odporności na ścieranie kompozytu wykazują pozytywny wpływ włókien stalowych na tę właściwość. Z analizy krzywej regresji wynika, że przy objętości włókien równej 1,3% kompozyt drobnokruszywowy wykazuje najmniejszą ścieralność. Różnica między największą ścieralnością kompozytu, odpowiadającą zerowej objętości włókien stalowych, a ścieralnością uznaną na podstawie analizy wyników badań za najmniejszą – przekracza 20%. Powyżej objętości włókien równej 1,3% obserwuje się spadek odporności na ścieranie kompozytu drobnokruszywowego. Pogorszenie tej właściwości ma związek, podobnie jak w przypadku wytrzymałości na ściskanie, modułu sprężystości oraz gęstości pozornej kompozytu, ze zwiększającą się wraz ze wzrostem zawartości włókien porowatością matrycy.

Zgodnie z normą PN-83/B-06256 „*Beton odporny na ścieranie*" ścieralność materiału nie powinna być większa niż 2,5 mm dla betonu użytkowanego w warunkach dużego i ciężkiego obciążenia ruchem. Z rys. 7 wynika, że kompozyt drobnokruszywowy na bazie piasków odpadowych z zawartością włókien od 0,5 do 2% spełnia te wymagania.

Reasumując wyniki eksperymentu należy stwierdzić, że dla zawartości włókien stalowych w mieszance od 0 do 1,5% właściwości konstrukcyjnego kompozytu drobnokruszywowego na bazie piasków odpadowych ulegają

znacznej poprawie. Powyżej 1,5% następuje spadek niektórych z badanych cech materiału, bądź nieznaczna ich poprawa. Zawartość włókien stalowych równa 1,5% wydaje się więc wartością bliską optymalnej z uwagi na podstawowe właściwości jakimi powinien charakteryzować się kompozyt posadzkowy. Ponieważ włókna są najdroższym składnikiem kompozytu należałoby rozważyć możliwość zmniejszenia włókien w mieszance do 1%, czyli o 1/3. Przy takiej zawartości włókien, wymienione właściwości (tablica 2) drobnokruszywowego kompozytu na bazie piasków odpadowych byłyby średnio o 4% gorsze, a z punktu widzenia kosztów materiałowych oszczędności znaczne.

Tabela 2. Wybrane właściwości konstrukcyjnego kompozytu drobnokruszywowego na bazie piasków odpadowych
Table 2. Selected features of construction fine aggregate composite on the base of waste sand

Badana cecha	Ilość włókien [%]	
	1,0	1,5
Wytrzymałość na ściskanie [N/mm^2]	58,93	61,05
Wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu [N/mm^2]	11,51	12,99
Dynamiczny moduł sprężystości [kN/mm^2]	45,49	46,28
Gęstość [kg/m^3]	2267	2299
Ścieralność [mm]	2,08	2,05

5. Wnioski

W świetle uzyskanych wyników badań i analiz nasuwają się następujące wnioski ogólne:

1. Podstawowe właściwości mechaniczno-fizyczne drobnokruszywowych kompozytów na bazie piasków odpadowych ze zbrojeniem rozproszonym o zawartości 1% odpowiadają wymaganiom stawianym materiałom konstrukcyjnym. Właściwości takiego kompozytu spełniają podstawowe kryteria jakimi powinien charakteryzować się materiał na posadzki przemysłowe.
2. Duże zasoby kruszyw drobnych w regionie północnej Polski występujące w postaci odpadów poprodukcyjnych mogą stać się bogactwem dla tego Regionu, a tym samym podstawowym składnikiem materiałów przeznaczonych do wytwarzania cienkościennych elementów konstrukcyjnych.

Literatura

1. **Czarnecki L., Kurdowski W.:** *Tendencje kształtujące przyszłość betonu.* Dni Betonu 2006.
2. **Kondratowicz W.:** *Jednorodność udziału piasku w krajowych kruszywach naturalnych przeznaczonych do betonu. Stan i znaczenie.* Prace Naukowe Instytutu Budownictwa Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1978.
3. **Petrażycki B., Kobaka J.:** *Zastosowanie betonu drobnokruszywowego do produkcji elementów prefabrykowanych.* Konferencja Techniczna Przemysłu Betonów Kruszywo-Cement-Beton, Jadwisin 1978.
4. Praca zbiorowa (red. Brandt A.M.): *Własności mechaniczne i struktura kompozytów betonowych.* Zakład Narodowy Imienia Ossolińskich, Wydawnictwo Polskiej Akademii Nauk, Wrocław-Warszawa-Kraków-Gdańsk 1974.
5. **Maidl B.R.:** *Steel Fibre Reinforced Concrete.* Ernst & Sohn, Berlin, 1995.
6. **Mianowski K.M.:** *Zarysowanie rozciąganych elementów betonowych ze zbrojeniem rozproszonym.* PWN, Warszawa, 1976.
7. **Jamroży Z.:** *Drutobeton.* Politechnika Krakowska, Kraków 1985.
8. **Katzer J., Kobaka J.:** *Dynamic serviceability of steel fiber reinforced concrete after freezing and thawing test.* European Symposium on Service Life and Serviceability of Concrete Structures, Espoo, Finland 2006.
9. **Brandt A.:** *Fibre reinforced cement-based composites (FRC) after 40 years of developement in building and civil engineering.* Composite Structures, Vol. 86, Issue 1-3, 3-9, 2008.
10. **Barros J.A.O, Figueiras J.A.:** *Model for the analysis of steel fibre reinforced concrete slabs on grade.* Comuters and Structures, Vol. 79, Issue 1, 97-106, 2001.
11. **Stirmer N., Ukrainczyk V.:** *Test method for measuring resistance of industrial floor overlays to impact loading.* Materials and Structures, Vol. 39, Issue 10, 1029-1040, 2006.
12. **Yoshihiro O.:** *Crack-free concrete for outside industrial floors in the absence of wet curing and contraction joints.* Cement and Concrete Composites, Vol. 30, Issue 10, 887-891, 2008.
13. **Khaloo A.R., Afshari M.:** *Flexural behaviour of small steel fibre reinforced concrete slabs.* Cement and Concrete Composites, Vol. 27, Issue 1, 141-149, 2005.
14. Aprobata Techniczna ITB, Nr AT-15-2095/99.
15. PN-EN 12390-3, *Badania betonu. Część 3: Wytrzymałość na ściskanie próbek do badania*.
16. PN-EN 12390-6, *Badania betonu. Część 6: Wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu próbek do badania*.
17. PN-EN 12390-7, *Badania betonu. Część 7: Gęstość betonu*.
18. **Neville A.:** *Właściwości betonu.* Polski Cement, Kraków 2000.
19. PN-84/B-04111, *Materiały kamienne. Oznaczanie ścieralności na tarczy Boehmego*.
20. Praca zbiorowa, *Instrukcja 194/98. Badania cech mechanicznych betonu na próbkach wykonanych w formach.* Instytut Techniki Budowlanej, Warszawa 1998.
21. PN-EN 12390-2, *Badania betonu. Część 2: Wykonywanie i pielęgnacja próbek do badań wytrzymałościowych.*

22. **Aruntas H.Y. et al.:** *Effect of super plasticizer and curing conditions on properties of concrete with and without fiber.* Materials Letters, 62, 3441-3443, 2008.

Application of Waste Sands for Making Industrial Floors

Abstract

Concrete is the most commonly known composite material used in civil engineering, thus concrete production influences significantly the natural environment especially in developing countries. The main component of cement composite is aggregate which covers from 60% to 80% of cement composite volume. Global annual production of concrete, mortar and other cement based composites consumes 20 billion tonne of different aggregate. It means that about 3 tonne of aggregate is used per person per year. The production of ordinary concrete usually consumes coarse aggregate (e.g. gravel) and fine aggregate (e.g. sand) in weight proportion approximately equal to 3:1. If the weight proportion of the occurring of coarse aggregate and fine aggregate in a specific geographical region were close to 3:1, then the production of cement composites would be entirely balanced and would be carried out without any aggregate waste. Unfortunately, natural resources of coarse and fine aggregates can be found in very different weight proportions. For example, natural aggregates in Pomerania region in Poland are of glacial origin and they occur in a form of sands and all-in-aggregates. Production of ordinary concrete based on such, locally available fine aggregate is hindered. High transport costs of coarse aggregate from distant pit deposits (often over 200km) to the production facility, force producers to use the process of hydroclassification of natural all-in-aggregate in order to receive coarse aggregate. Approximately half of documented deposits of aggregate in the Pomerania region is constituted by deposits hydroclassified during the exploitation. Process of hydroclassification allows to divide all-in-aggregate into coarse aggregate and fine aggregate. Waste fine aggregate is a by-product of hydroclassification process. Because of a huge deficit of coarse aggregate in the region, coarse aggregate obtained during hydroclassification of all-in-aggregate is constantly being sold and always on demand enlarging heaps of waste sand.

In the paper an issue of waste sand utilization was raised. Various civil engineering applications of waste fine aggregate cement composites have proved that meticulously made fine aggregate cement composite is characterized by satisfactory strength and durability in order to be applied in civil engineering as a standard construction material. One of examples how to resolve the waste sand utilization problem could be its application for the production of steel fiber reinforced mineral composites used for industrial floors. The authors introduced their tests results based on selected properties of fine aggregate fibrous composites with different amounts of steel fiber. The study is a small part of a broad research program.

14

Porównanie efektywności wnikania masy dla mieszadeł z napowietrzaniem bełkotkowym[1]

Andrzej Heim, Jacek Stelmach
Politechnika Łódzka

1. Wprowadzenie

Mieszanie mechaniczne z jednoczesnym napowietrzaniem jest ważnym procesem przemysłowym [1]. Znajduje ono zastosowanie m.in. w procesie oczyszczania ścieków. Dlatego nadal trwają badania mające na celu udoskonalenie już istniejących typów mieszadeł lub skonstruowanie nowych, bardziej efektywnych mieszadeł. Przez efektywność mieszadła w procesie wnikania masy rozumie się najczęściej osiągniecie jak największych wartości współczynnika wnikania masy (lub strumienia przenikającej masy) przy jak najmniejszych nakładach energetycznych. Jednak przy tak sformułowanym problemie można zdefiniować wiele funkcji celu, niezbędnych do obliczeń optymalizacyjnych. Najprostszą z nich jest [2, 3]:

$$\mathrm{Ef} = \left(\mathrm{w}_1 \cdot \mathrm{k_L a}\right) / \left(\mathrm{w}_2 \cdot \mathrm{P_G}\right) \tag{1}$$

W powyższej zależności $k_L a$ jest objętościowym współczynnikiem wnikania masy, P_G mocą mieszania podczas napowietrzania, a w_1 i w_2 oznaczają wagi przykładane do wnikania masy i mocy mieszania ($w_1 + w_2 = 1$). Jednak mimo swej prostoty (np. nie jest wymagana normalizacja), tak sformułowana funkcja celu często prowadzi do matematycznie słusznego wniosku, że najefektywniej pracuje mieszadło przy małej częstości obrotowej. Z procesowego punktu widzenia nie jest do dobre rozwiązanie, gdyż strumień masy w tych warunkach jest również mały. Dlatego też w niniejszej pracy zdecydowano się następująco zdefiniować funkcję celu [3]:

[1] Praca wykonana w ramach działalności statutowejW-10/1/2009/Dz.St.

$$Ef = w_1 \cdot k_L a^* - w_2 \cdot P_G^* = w_1 \cdot \frac{k_L a}{(k_L a)_{max}} - w_2 \cdot \frac{P_G}{P_{G_{max}}} \tag{2}$$

Aby użyć zależności (2) należy najpierw przeprowadzić normalizację, tzn. podzielić wartości $k_L a$ i P_G przez największe wartości $(k_L a)_{max}$ i P_{Gmax} występujące we wszystkich porównywanych układach. Ponieważ zarówno $k_L a$, jak i P_G zależą od parametrów procesowych takich jak częstość obrotowa mieszadła N i objętościowe natężenie przepływu gazu V, to najpierw należy określić te zależności.

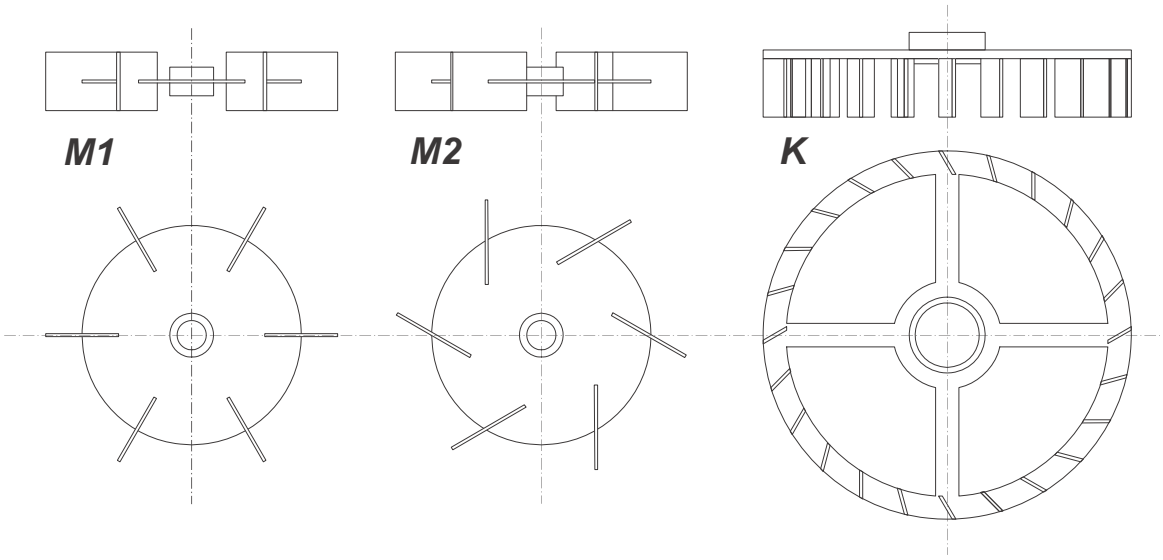
Celem niniejszej pracy jest porównanie obliczonych na podstawie równania (2) efektywności wnikania tlenu z pęcherzyków powietrza do wody dla kilku konstrukcji mieszadeł.

2. Badania

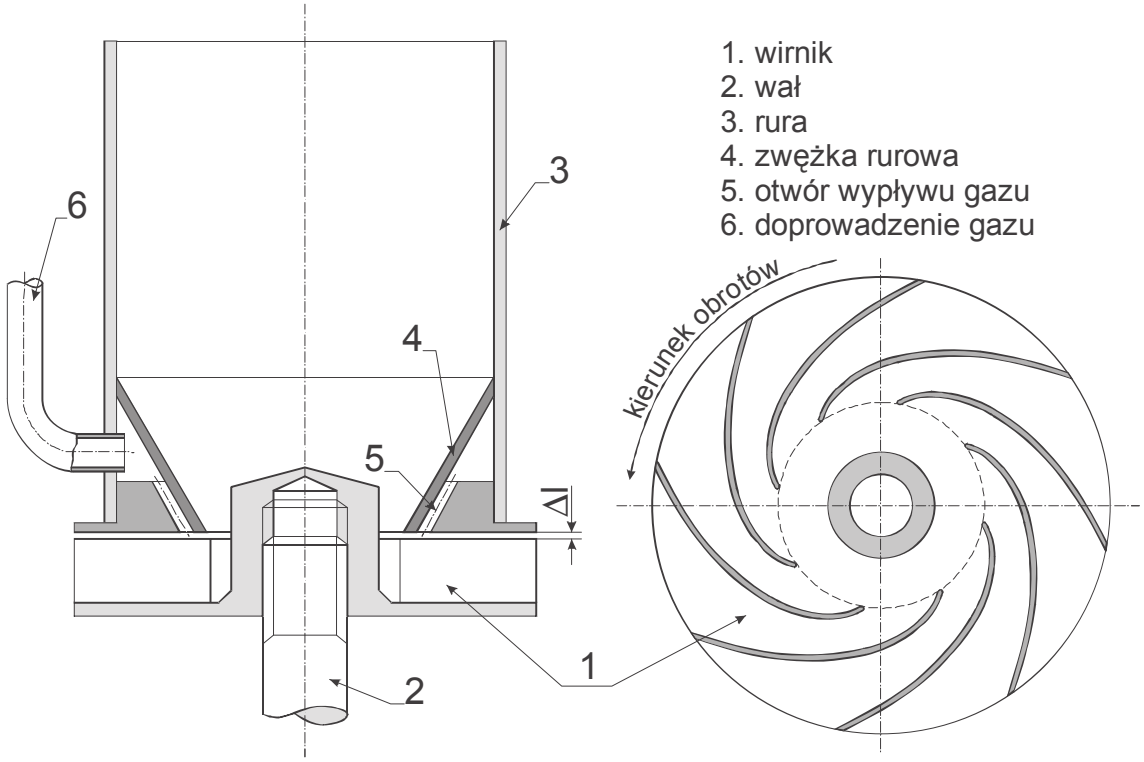
Badania efektywności procesu wnikania masy podczas mieszania z napowietrzaniem przeprowadzono w płaskodennym zbiorniku cylindrycznym o średnicy $T = 300$ mm. W zbiorniku umieszczone były cztery przegrody o szerokości $B = 0{,}1 \cdot D$ (nie dotyczy to mieszadła cyrkulacyjnego pracującego w zbiorniku bez przegród). Zbiornik był wypełniony wodą destylowaną ($t = 20°C$) do wysokości $H = D = 300$ mm. W pomiarach z mieszadłami turbinowymi i z łopatkami wstęgowymi w dnie zbiornika umieszczona była bełkotka dostarczająca powietrze ze zbiornika sprężarki, natomiast w przypadku mieszadła cyrkulacyjnego, jego komora powietrzna była połączona ze sprężarką. Strumień dostarczanego gazu wynosił od $V = 1$ m^3/h do $V = 4$ m^3/h, co odpowiada obciążeniu aparatu od 2,8 do 56,5 m^3/(m^{2}h). W ściance bocznej zbiornika umieszczona była elektroda tlenowa mierząca zmiany stężenia tlenu podczas napowietrzania. Tlen z wody był usuwany przez jej przedmuchiwanie azotem.

Do badań użyto następujących typów mieszadeł (w dalszej części pracy używane będą poniższe oznaczenia liczbowe):

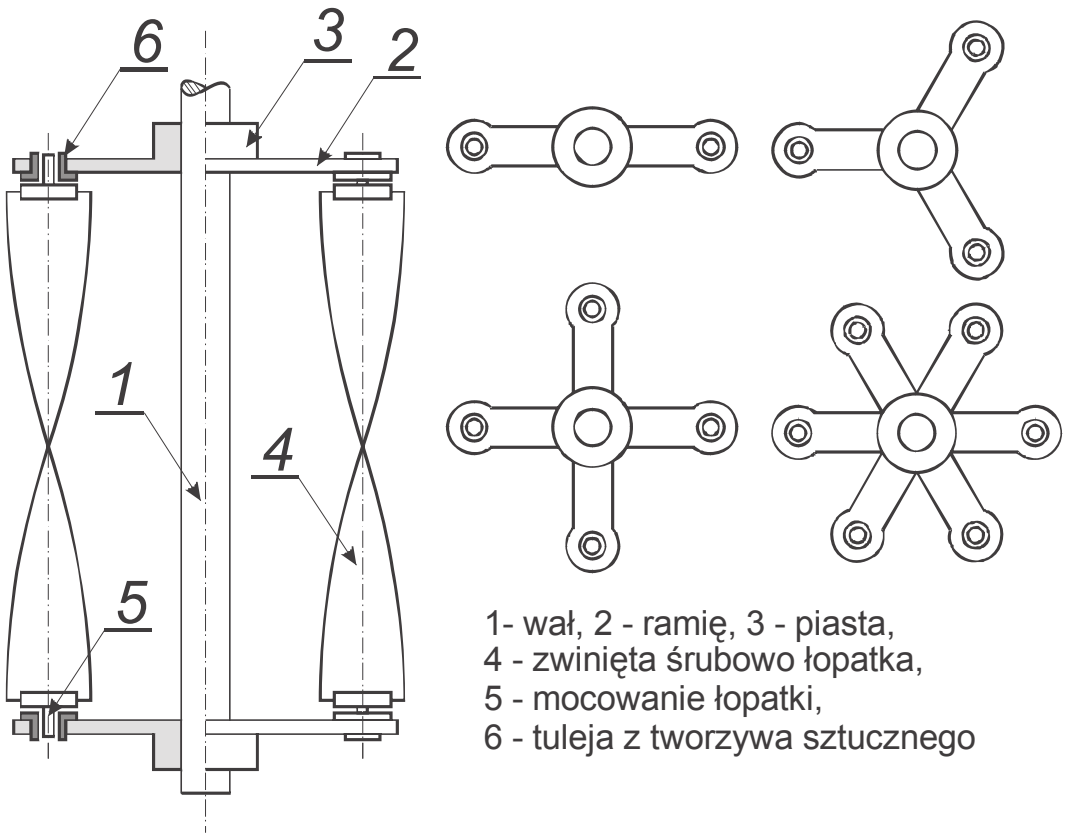
1. turbinowo-tarczowego (rys. 1 – M1),
2. turbinowo-tarczowego z kierownicą strug (rys. 1 – M1 + K),
3. turbinowo-tarczowego z odchylonymi łopatkami z kierownicą (rys. 1 – M2 + K),
4. cyrkulacyjnego [4] (rys. 2),
5. ze zwiniętymi śrubowo łopatkami wstęgowymi w liczbie od 2 do 6 [5, 6, 7] (rys. 3).



Rys. 1. Mieszadła turbinowo-tarczowe i kierownica
Fig. 1. Turbine impellers and stator



Rys. 2. Mieszadło cyrkulacyjne
Fig. 2. Circulation impeller



Rys. 3. Mieszadło ze zwiniętymi śrubowo łopatkami wstęgowymi
Fig. 3. Impeller with coiled helical rotary paddles

Mieszadła turbinowo-tarczowe miały średnicę $D = T/3 = 100$ mm (wewnętrzna średnica statora wynosiła 110 mm), średnica wirnika mieszadła cyrkulacyjnego wynosiła $D = 130$ mm, natomiast największa odległość między końcami mieszadła z łopatkami wstęgowymi (przyjęta za jego średnicę) wynosiła $D = 146$ mm. Częstość obrotowa mieszadeł była regulowana w zakresie od $N = 200$ do $N = 800$ min^{-1} (tj. od 3,33 do 13,33 s^{-1}).

3. Omówienie wyników

3.1. Zapotrzebowanie mocy bez napowietrzania

Omawiane w niniejszej pracy mieszadła mogą pracować również bez dyspergowania gazu w cieczy. Wówczas moc mieszania jest większa niż w układzie dwufazowym i ze względu na dobór silnika napędowego jej znajomość jest niezbędna. Równanie wymiarowe służące do obliczania mocy mieszadeł ma postać:

$$P = C \cdot N^{a} \cdot z^{c} \tag{3}$$

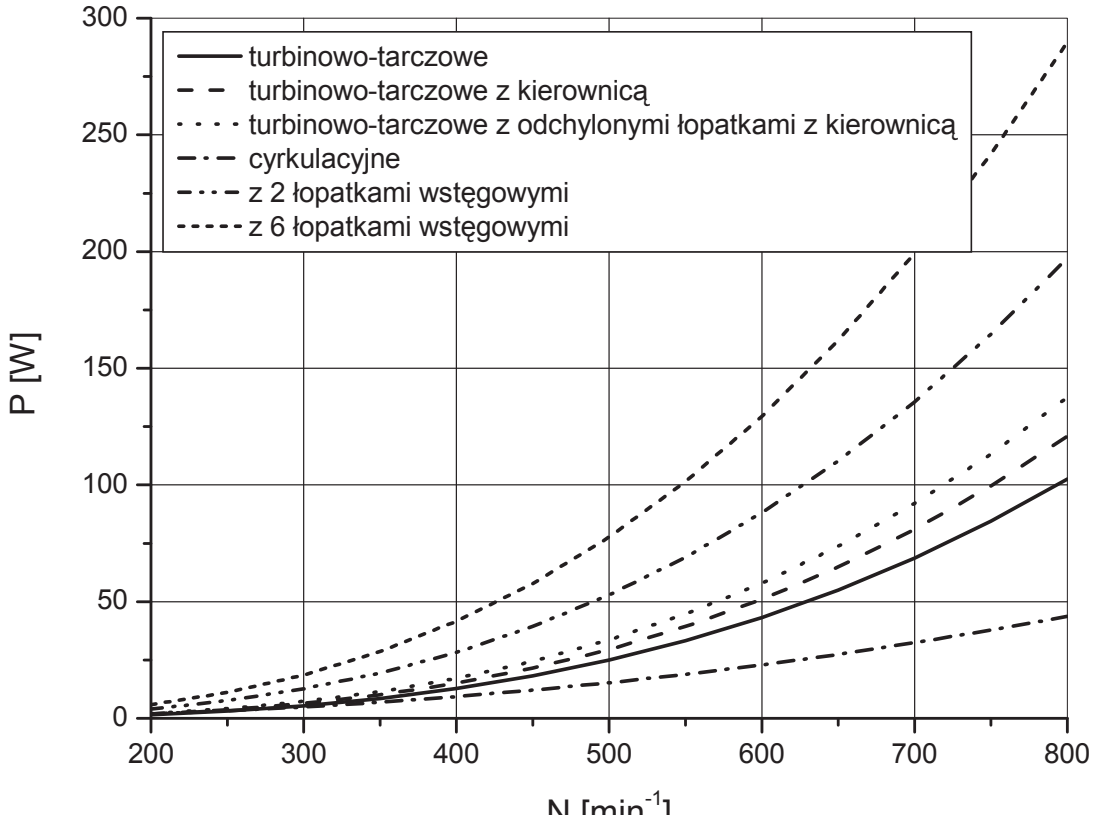
Wartości współczynnika *C* i wykładników potęg obliczone metodą najmniejszych kwadratów po linearyzacji przez obustronne zlogarytmowanie zestawiono w tabeli 1 (dla częstości obrotowej *N* wyrażonej w [min^{-1}]).

Tabela 1. Wartości współczynników regresji dla równaniu (3)
Table 1. Values of regresion coefficients for equation (3)

Mieszadło	C	a	c	$Eu=P/(N^3D^5\rho)$
1	0,0432	3	0	4,32
2	0,051	3	0	5,10
3	0,058	3	0	5,80
4	$1{,}47\cdot10^{-5}$	9/4	0	1,43÷0,50
5	$1{,}15\cdot10^{-6}$	2,8	0,35	1,65÷2,43

Wartość wykładnika potęgi przy częstości obrotowej (równanie (3)) nie różni się znacząco od wartości 3 podawanej w literaturze przedmiotu. Odrębnego potraktowania wymaga mieszadło cyrkulacyjne. Ponieważ to mieszadło pracuje w mieszalniku bez przegród to przy wale tworzy się lej, który już przy stosunkowo niewielkiej częstości obrotowej dochodzi do wirnika mieszadła. Powietrze z leja zaczyna wówczas wpływać w przestrzeń wirnika, co powoduje zmniejszenie zapotrzebowania mocy. Bezwzględne zapotrzebowanie mocy dla badanych mieszadeł przedstawiono na rysunku 4. Jak wynika z jego analizy największą mocą mieszania charakteryzuje się mieszadło z łopatkami wstęgowymi. Decyduje o tym duża, w porównaniu do pozostałych badanych konstrukcji, powierzchnia łopatek.

W tabeli 1 zestawiono również wartości liczby Eulera (mocy mieszania) dla poszczególnych mieszadeł. Największe wartości występują dla mieszadeł turbinowo-tarczowych, przy czym wprowadzenie kierownicy strug (statora) zwiększa moc mieszania. Ze względu na większą średnicę mieszadło z łopatkami wstęgowymi ma mniejsze wartości liczby mocy mieszania niż mieszadło turbinowo tarczowe.



Rys. 4. Zapotrzebowanie mocy
Fig. 4. Power consumption

3.2. Zapotrzebowanie mocy podczas napowietrzania

Gdy mieszadło pracuje w układzie dwufazowym ciecz-gaz obserwuje się zmniejszenie mocy mieszania w porównaniu do układu jednofazowego. Moc mieszania z jednoczesnym napowietrzaniem opisano wymiarowym równaniem korelacyjnym

$$P_G = C_1 \cdot N^a \cdot V^b \cdot z^c \tag{4}$$

Dla częstości obrotowej mieszadeł *N* wyrażonej w [min^{-1}] i strumienia gazu *V* w [m^3/h] wartości współczynników równania (4) zestawiono w tabeli 2.

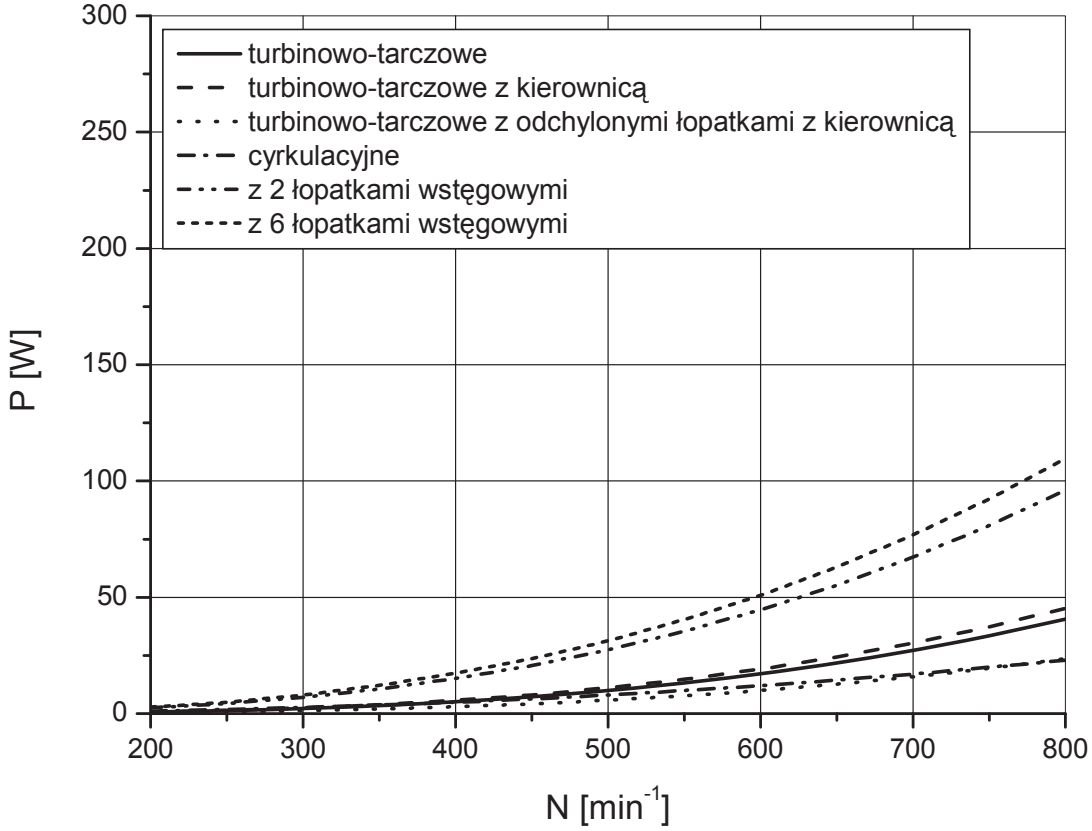
W przypadku dostarczania gazu przez bełkotkę pod mieszadło moc mieszania jest proporcjonalna częstości obrotowej w potędze trzeciej (mieszadła turbinowo-tarczowe) lub też wartość wykładnika potęgi przy częstości obrotowej jest niewiele mniejsza od 3 (mieszadło ze zwiniętymi śrubowo łopatkami). Znacząco od tych wartości, podobnie jak podczas mieszania bez napowietrzania, odbiega wykładnik potęgi w przypadku mieszadła cyrkulacyjnego. Jego mniejsza wartość sugeruje, że w pobliżu wirnika gęstość mieszaniny ciecz-gaz jest mniejsza niż ma to miejsce dla pozostałych mieszadeł. Dlatego też wartość

bezwzględna wykładnika potęgi przy strumieniu gazu jest mniejsza niż dla mieszadeł turbinowo-tarczowych. Równie mała wartość tegoż wykładnika dla mieszadła z łopatkami zwiniętymi śrubowo może wskazywać, że to mieszadło nie najlepiej dysperguje gaz w cieczy.

Tabela 2. Wartości współczynników regresji dla równaniu (4)
Table 2. Values of regresion coefficients for equation (4)

Mieszadło	C_1	a	b	c
1	$9{,}26\cdot10^{-8}$	3	-1/3	0
2	$12{,}25\cdot10^{-8}$	3	-1/4	0
3	$7{,}99\cdot10^{-8}$	3	-2/5	0
4	$8{,}50\cdot10^{-6}$	9/4	-1/6	0
5	$2{,}00\cdot10^{-6}$	8/3	-1/6	1/8

Na rysunku 5 przedstawiono zapotrzebowanie mocy badanych mieszadeł podczas napowietrzania przy natężeniu przepływu $V = 4$ m^3/h.



Rys. 5. Zapotrzebowanie mocy podczas napowietrzania
Fig. 5. Power consumption with aeration

W mieszaninie dwufazowej ciecz-gaz następuje około dwukrotne zmniejszenie mocy mieszania przy tej samej częstości obrotowej mieszadła w porównaniu do układu jednofazowego. Jedynie dla mieszadła z 6-oma łopatkami wstęgowymi zaobserwowano większe, bo ok. 2,5 krotne zmniejszenie mocy mieszania.

3.3. Objętościowy współczynnik wnikania masy

Zależność objętościowego współczynnika wnikania masy od zmiennych procesowych opisano zależnością wymiarową:

$$k_L a = C_2 \cdot N^a \cdot V^b \cdot z^c \tag{5}$$

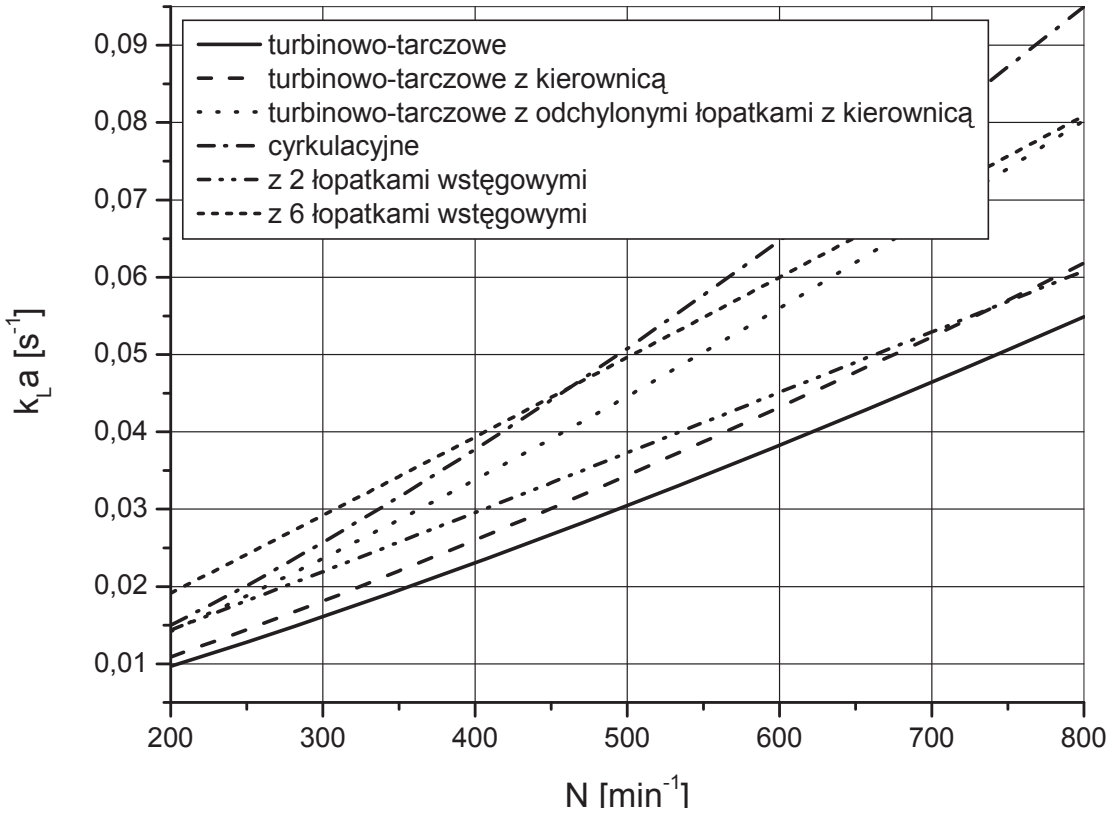
Wartości współczynników regresji równania (5) zestawiono w tabeli 3, dla częstości obrotowej mieszadeł N wyrażonej w [min^{-1}] i strumienia gazu V w [m^3/h].

Tabela 3. Wartości współczynników regresji dla równaniu (5)
Table 3. Values of regresion coefficients for equation (5)

Mieszadło	C_2	a	b	c
1	$1{,}22 \cdot 10^{-5}$	5/4	1/8	0
2	$1{,}22 \cdot 10^{-5}$	5/4	1/8	0
3	$1{,}33 \cdot 10^{-6}$	5/4	1/4	0
4	$2{,}39 \cdot 10^{-5}$	8/7	1/7	0
5	$3{,}25 \cdot 10^{-5}$	1	1/3	1/4

Dla wszystkich przebadanych typów mieszadeł wykładnik potęgi przy częstości obrotowej jest albo równy jedności, albo nieco od niej większy Oznacza to, że zmiana wartości objętościowego współczynnika wnikania masy jest w przybliżeniu wprost proporcjonalna do zmiany częstości obrotowej mieszadła przy określonym strumieniu gazu. Wpływ zmian strumienia gazu w dwóch przypadkach (mieszadła ***3*** i ***5***) jest znacząco różny od pozostałych. Znacznie większa wartość wykładnika potęgi sugeruje nieco inny mechanizm dyspergowania gazu przez oba typy mieszadeł. Szczegółowe wyjaśnienie tej zależności wymaga dalszych badań i wychodzi poza ramy niniejszej pracy.

Na rysunku 6 przedstawiono zależność objętościowego współczynnika wnikania masy $k_L a$ dla badanych mieszadeł przy strumieniu gazu wynoszącym $V = 4\ m^3/h$.

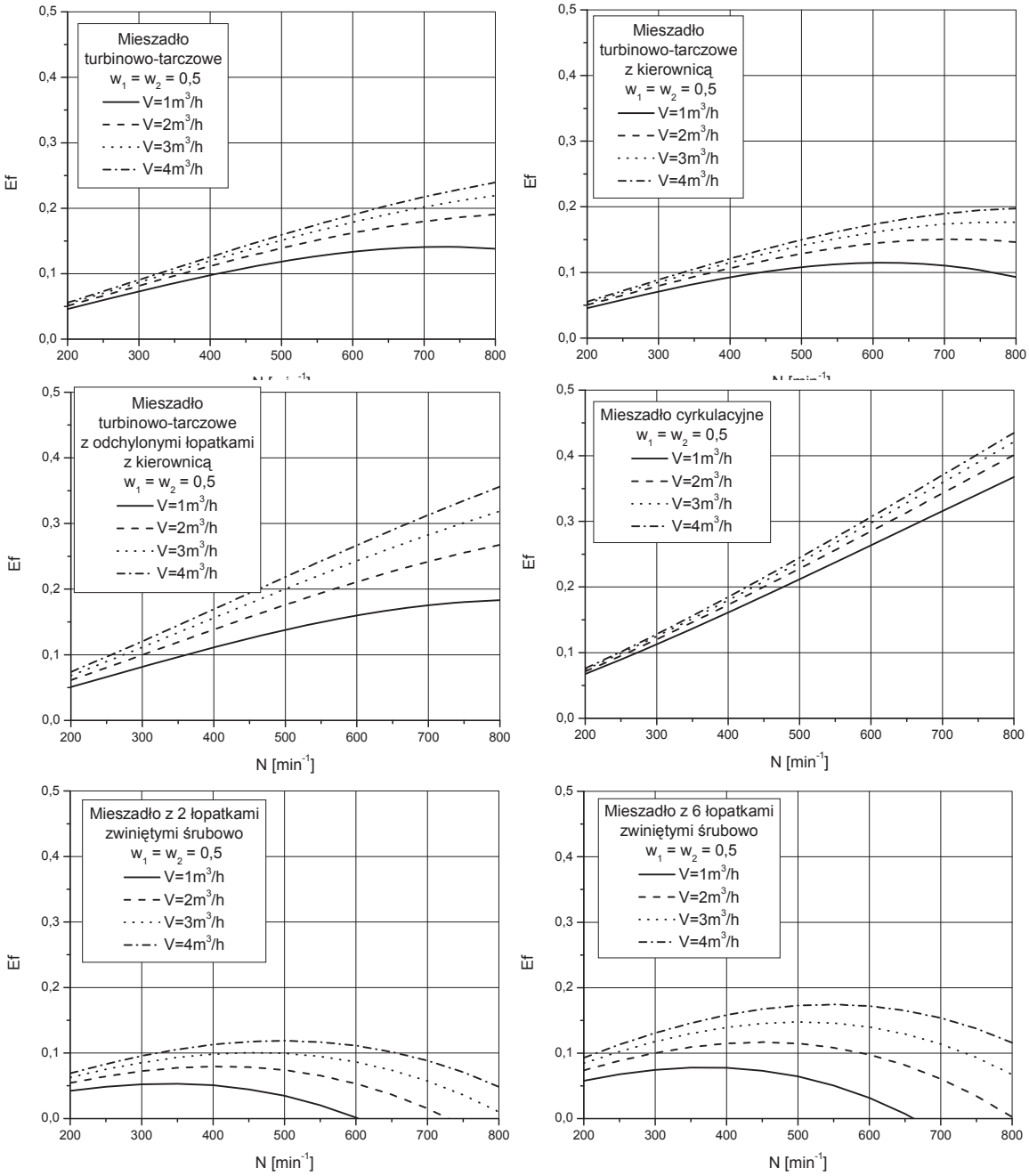


Rys. 6. Objętościowy współczynnik wnikania masy
Fig. 6. Volumetric mass transfer coefficient

Najmniejsze wartości k_La uzyskane zostały dla mieszadła turbinowo-tarczowego. Zastosowanie kierownicy strug (statora) zwiększa wartości k_La dla tego mieszadła, jednak jeszcze większy efekt daje odchylenie łopatek. Przy większych częstościach obrotowych osiąga się wówczas wartości k_La zbliżone do mieszadła z 6-oma łopatkami wstęgowymi. Mieszadło to zapewnia najlepsze wnikanie masy w zakresie mniejszych częstości obrotowych ($N < 475$ min^{-1}), natomiast zmniejszanie liczby łopatek znacząco zmniejsza wartości k_La. Przy częstościach obrotowych większych od 500 min^{-1} najlepsze warunki dla wnikania masy stwarza mieszadło cyrkulacyjne.

3.4. Efektywność pracy

Efektywność procesu wnikania tlenu podczas mieszania z napowietrzaniem obliczano w oparciu o równanie (2). Uzyskane rezultaty dla wartości wag $w_1 = w_2 = 0,5$ przedstawiono na rysunku 7 (dla ułatwienia porównań skale na wykresach są jednakowe).



Rys. 7. Porównanie efektywności dla $w_1 = w_2 = 0,5$
Fig. 7. Efficiency comparison for $w_1 = w_2 = 0,5$

Z porównania wykresów efektywności wynika, że dwa mieszadła, tj. mieszadło turbinowo-tarczowe z odchylonymi łopatkami z kierownicą oraz mieszadło cyrkulacyjne wykazują największą efektywność wnikania masy w przebadanym zakresie zmienności częstości obrotowej i strumienia gazu.

W wszystkich przebadanych układach mieszająco-napowietrzających zwiększenie strumienia gazu przy ustalonej częstości obrotowej skutkuje zwiększeniem efektywności wnikania masy. Jednak ze względu na zjawisko zachłystywania się mieszadła stwierdzenie to jest prawdziwe tylko do pewnej wartości natężenia przepływu gazu. Należy w tym miejscu zauważyć, że stosowane w doświadczeniach obciążenie mieszalnika fazą gazową jest kilka razy mniejsze od podawanej w literaturze wartości maksymalnej dla mieszadła turbinowo-tarczowego (500 $m^3/(m^2h)$). Jednak już przy tych obciążeniach fazą gazową obserwowano silne pienienie się zawiesin biologicznych. Jest to niekorzystne zjawisko i jego eliminacja wymaga instalowania mechanicznych „łamaczy" piany lub stosowania środków chemicznych.

Gdy na wykresie występują maksima efektywności, to można zauważyć, że przesuwają się one w kierunku większych częstości obrotowych gdy zwiększa się strumień gazu. Spośród przebadanych konstrukcji w zakresie mniejszych częstości obrotowych najefektywniej pracuje mieszadło z łopatkami ślimakowymi. Może to być ważne w przypadku napowietrzania zawiesin biologicznych, w których zachodzi niebezpieczeństwo niszczenia powstających struktur mikroorganizmów.

Największą efektywność wykazują mieszadło turbinowo-tarczowe z odchylonymi łopatkami z kierownicą oraz mieszadło cyrkulacyjne, szczególnie w zakresie większych częstości obrotowych.

W przypadku mieszadła ze zwiniętymi śrubowo łopatkami większe efektywności uzyskuje się dla większej liczby łopatek, przy ustalonych pozostałych parametrach procesowych. Jednak zwiększenie liczby łopatek z 2 do 6 powoduje wzrost efektywności jedynie o ok. 50%.

4. Wnioski

W omawianym przypadku użyto równych wartości wagowych. Jeżeli jednak z procesowego punktu widzenia ważniejsze jest osiągnięcie dużych wartości objętościowego współczynnika wnikania masy, nawet kosztem zwiększenia zapotrzebowania mocy, to należy zwiększyć wartość wagową przy członie wnikania masy. Nie powinno to jednak zmienić prawdziwości następnych wniosków.

W przebadanym zakresie zmienności parametrów procesowych największą efektywność wnikania masy wykazują: mieszadło cyrkulacyjne oraz mieszadło turbinowo-tarczowe z odchylonymi łopatkami z kierownicą.

Zastosowanie kierownicy strug do standardowego mieszadła turbinowo-tarczowego prawie nie zmienia jego efektywności.

W zakresie mniejszych częstości obrotowych mieszadło z 6-oma śrubowo zwiniętymi łopatkami wykazuje dobrą efektywność wnikania masy.

Literatura

1. **Paul E.L., Atiemo-Obeng V.A., Kresta S.M.:** *Handbook of industrial mixing*. John Wiley &Sons, New Jersey 2004.
2. **Kuncewicz Cz., Stelmach J.:** *A self-aspirating disk impeller – an optimization attempt*. Mat. 10th Europ. Conf. on Mixing, Delft, 2000.
3. **Stelmach J.:** *Efektywność mieszadeł turbinowo-tarczowych z kierownicą*. Przemysł Chemiczny, 85 (8-9), 2006.
4. Patent nr 267426 – Urządzenie do mieszania gazu z cieczą.
5. Patent nr 151391.
6. **Rzyski E., Stelmach J.:** *Napowietrzanie z użyciem mieszadła ze zwiniętymi śrubowo łopatkami wstęgowymi*. Inż. Apar. Chem., 44 (36), 2005.
7. **Stelmach J., Rzyski E., Heim A.:** *Operating efficiency of an impeller with coiled rotary paddles*, Inż. Chem. Proc. 27, 2006.

Comparison of Mass Transfer Efficiency for Impellers with Sparger Aeration

Abstract

In the study the mass transfer efficiency for several types of impellers (a turbine-disc impeller, a turbine-disc impeller with a stator, a turbine impeller with bent rectangular paddles, a circulation impeller and an impeller with coiled helical rotary paddles) with sparger aeration was compared. The impeller efficiency was defined as follows:

$$Ef = w_1 \cdot k_L a^* - w_2 \cdot P_G^* = w_1 \cdot \frac{k_L a}{(k_L a)_{max}} - w_2 \cdot \frac{P_G}{P_{G_{max}}}$$

where:

w_1 and w_2 – weighted values,
$k_L a$ – volumetric mass transfer coefficient,
P_G – power consumption with aeration.

The power consumption and volumetric mass transfer coefficient were determined as functions of process parameters (rotation frequency, gas flow, number of paddles). Next the maximum values of $k_L a$ and P_G were calculated for normalization of equation. In this paper equal values $w_1 = w_2 = 0.5$ were assumed (the power consumption and mass transfer have the same weight).

The greatest efficiency in the investigated scope of process variables may be attributed to a circulation impeller and a turbine impeller with bent rectangular paddles with a stator. A particularly high efficiency is attained by those impellers in the range of high rotation frequencies. Nevertheless, at this point one may observe the process of

destruction of microorganism structures. Hence, an impeller with six coiled helical rotary paddles, working effectively in the range of smaller rotation frequencies, is suitable for aeration of biological suspensions.

The results for other weighted values are not presented in this paper but impeller rating is the same. For $w_1 = 0.25$ maximum values are shifted in small rotational frequency direction and for $w_1 = 0.75$ the situation is opposite.

The impeller with coiled helical rotary paddles will be investigated.

15

Wpływ nawożenia na przyrosty pędów klonów wierzby krzewiastej w 2008 roku w okolicach Koszalina[1]

Leszek Styszko
Politechnika Koszalińska,
Centrum Naukowo-Badawcze Energii Odnawialnej

Diana Fijałkowska, Monika Sztyma
Politechnika Koszalińska

1. Wstęp

Odnawialne źródła energii (OZE) będą miały znaczący udział w bilansie energetycznym w Polsce [7]. Podstawowym źródłem energii odnawialnej w Polce jest biomasa, a jej udział w bilansie paliwowym coroczne wzrasta. Uważa się, że biomasa jest najmniej kapitałochłonnym odnawialnym źródłem energii, a jej produkcja może praktycznie przebiegać samoistnie. Niewykorzystane tereny rolnicze, mogą być w przyszłości wykorzystane do produkcji biopaliw. Są też stwierdzenia skrajne, że rośliny energetyczne można uprawiać na glebie o dowolnej jakości – nawet na nieużytkach [1, 6]. Zapotrzebowanie na biomasę stałą do energetyki systemowej i cieplnej w 2020 roku wyniesie około 17,5 mln ton suchej masy [3]. Coroczne wyprodukowanie takiej ilości biomasy wymagać będzie opracowania efektywnej technologii jej pozyskiwania, z uwzględnieniem gatunków i odmian, oraz warunków uprawy i zbioru.

Celem pracy była ocena wzrostu pędów kilku klonów wierzby krzewiastej (*Salix viminalis*) w czwartym roku po sadzeniu, uprawianych w rejonie Koszalina, na glebie lekkiej, na zróżnicowanym nawożeniu organicznym i mineralnym.

---

[1] Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2008-2011 jako projekt badawczy

2. Materiał i metoda

Dziewięć klonów wierzby wysadzono w I dekadzie kwietnia 2005 roku na polu doświadczalnym Politechniki Koszalińskiej – w Kościernicy, na glebie lekkiej klas IVb-V przy zagęszczeniu 33,2 tys. karp na hektarze [9]. Zimą 2005/2006 roku skoszono pierwszoroczne odrosty pędów. Na istniejących nasadzeniach wierzby, w 2006 roku założono doświadczenie ścisłe metodą losowanych podbloków w układzie zależnym w trzech powtórzeniach, gdzie podblokami I rzędu były cztery kombinacje nawozowe, a II rzędu – dziewięć klonów wierzby. Poletko ma powierzchnię 34,5 m^2 (2,3 x 15,0 m). Na poletku o szerokości 230 cm, w jego centralnej części znajdują się trzy rzędy karp wierzby rozmieszczone co 40 cm, a z każdej strony zewnętrznych rzędów znajduje się wolna przestrzeń o szerokości 75 cm.

W ramach kombinacji nawozowych zastosowano: obiekty bez nawożenia (a), nawożone kompostem w ilości 15 $t \cdot ha^{-1}$ świeżej masy (b), nawożone kompostem jak w kombinacji „b" i hydrofoską 16 w ilości N – 90 $kg \cdot ha^{-1}$, P_2O_5 – 90 $kg \cdot ha^{-1}$ i K_2O – 90 $kg \cdot ha^{-1}$ (c) oraz nawożone kompostem jak w kombinacji „b" i hydrofoską 16 w ilości N – 180 $kg \cdot ha^{-1}$, P_2O_5 – 180 $kg \cdot ha^{-1}$ i K_2O – 180 $kg \cdot ha^{-1}$ (d). W kwietniu 2006 roku zastosowano pogłównie, zgodnie ze schematem doświadczenia, nawożenie kompostem oraz hydrofoską 16. Nawozy te ręcznie wymieszano z glebą. W latach 2007 i 2008, przed ruszeniem wegetacji wierzby, wysiano tylko nawóz hydrofoskę 16. Do zwalczania chwastów zastosowano herbicydy doglebowe przed sadzeniem wierzby w kwietniu 2005 roku oraz nalistne w maju w latach 2005 i 2006. W latach tych także zwalczano szkodniki żerujące na liściach. We wrześniu 2007 roku zamontowano 12 piezometrów. Pomiary nie wykazały występowania lustra wody gruntowej do głębokości 600 cm. Oznacza to, wzrost pędów odbywał się wyłącznie z wody opadowej.

Do badań włączono klony wierzby: 1047 (A), 1054 (B), 1023 (C), 1013 (D), 1052 (E), 1047D (F), 1956 (G), 1018 (H) i 1033 (K).

W latach 2005÷2008 roku podczas wegetacji wierzby wykonywano obserwacje odrastania pędów na 10 roślinach, dokonując pomiarów wysokości pędów i ich grubości oraz liczby pędów w krzaku w czterech terminach (31 V, 30 VI÷31 VII, 30 VIII i 30 XI). Pomiary grubości pędów wykonano suwmiarką na wysokości 10 cm od ziemi.

Dla badanych cech wykonano analizy wariancji oraz oceniono strukturę procentową komponentów wariancyjnych dla modelu mieszanego. Istotność efektów oceniono testem F.

Dane o przebiegu pogody w okresie styczeń – grudzień z lat 2005÷2008 zaczerpnięto z automatycznej stacji meteorologicznej IHAR w Boninie oddalonej w linii prostej o 10 km od pola doświadczalnego w Kościernicy.

3. Wyniki i dyskusja

Wegetacja klonów wierzby rozpoczęła się w III dekadzie kwietnia 2008 roku. Warunki atmosferyczne w okresie wegetacji przytoczono w tabeli 1, a w tabeli 2 – podano dodatkowo dane o opadach w latach 2005÷2008.

W 2008 roku spadło 855 mm opadów, z czego w okresie wegetacji wierzby – 459 mm. Rozkład opadów był nierównomierny. Głęboka susza wystąpiła w maju, a posucha – w lipcu. Natomiast duże ilości opadów wystąpiły w sierpniu. W następstwie suszy, która trwała od 19 kwietnia do 11 czerwca 2008 r. (7,0 mm opadów deszczu) następowało zamieranie części pędów w krzakach wierzby.

Dane w tabeli 2 pokazują, że w latach 2005÷2008 spadło dużo opadów (w 2005 r. – 704,4 mm i w 2007 r. – 1062,0 mm), ale ich rozkład w okresie wegetacji był nierównomierny. Głębokie susze wystąpiły w kwietniu 2005 r., w maju 2008 r. i w lipcu 2006 roku, a duże ilości opadów (przeciętnie >3 mm dziennie) w 2005 r. w lipcu, w 2006 r. – w sierpniu, w 2007 r. w czerwcu i lipcu oraz w 2008 roku – w sierpniu.

Tabela 1. Dane meteorologiczne dla Bonina k. Koszalina w okresie kwiecień÷październik 2008 według IHAR Bonin
Table 1. Meteorological data for Bonin near Koszalin from April to October 2008 according to IHAR Bonin

Miesiąc	Opad, mm	Średnia dobowa temperatura powietrza	Współczynnik Sielianinowa
Kwiecień [IV]	64,8	7,3	2,96
Maj [V]	6,4	12,6	0,16
Czerwiec [VI]	85,4	16,0	1,78
Lipiec [VII]	55,4	18,1	0,99
Sierpień [VIII]	135,2	17,3	2,52
Wrzesień [IX]	44,4	12,6	1,17
Październik [X]	67,4	9,1	2,39
Okres IV÷X	459,0	13,3	1,61
Okres I÷XII	855	9,2	2,53

Ilości opadów w okolicach Koszalina były wyższe niż na polderze Nielegowo w Wielkopolsce [8] od 63 mm w 2005 roku do 361,4 mm w 2007 roku, czyli od 21% do 123%). Stąd pomimo nierównomiernego rozkładu opadów deszczu w okresie wegetacji, to warunki uprawy wierzby na Pomorzu według kryterium opadów (> 575 mm rocznie) w latach 2005 – 2008 były korzystniejsze niż w Wielkopolsce, co potwierdza opracowanie IUNG [5].

Tabela 2. Opady [mm] w Boninie k. Koszalina w latach 2005÷2008 według IHAR Bonin
Table 2. Precipitation [mm] for Bonin near Koszalin in years 2005÷2008 according to IHAR Bonin

Miesiąc	Lata			
	2005	2006	2007	2008
Kwiecień [IV]	10,8	62,2	34,6	64,8
Maj [V]	86,8	69,8	75,0	6,4
Czerwiec [VI]	30,6	68,6	126,6	85,4
Lipiec [VII]	96,4	21,2	203,6	55,4
Sierpień [VIII]	74,6	233,2	74,2	135,2
Wrzesień [IX]	31,4	55,4	99,8	44,4
Październik [X]	33,4	38,8	40,6	67,4
Okres IV÷X	364,0	549,2	654,4	459,0
Okres I÷XII	704,4	753,4	1062,0	855,0

Analiza komponentów wariancyjnych wykazała w stosunku do wcześniejszych prac autora [9, 10, 11] wzrost relatywnego znaczenia czynnika losowego, nawożenia i współdziałania nawożenia z klonami, a malejące znaczenie długości okresu wegetacji wierzby i jej klonów (tabela 3).

Tabela 3. Wpływ badanych czynników na zmienność cech w doświadczeniu polowym w 2008 roku.
Table 3. Influence of tested factors on the variability of characteristics in the field experiment in 2008

Komponent wariancyjny	Poziomy czynnika	Struktura procentowa komponentów wariancyjnych		
		długość pędów	grubość pędów	liczba pędów
Terminy obserwacji [A]	4	9,6***	2,8**	5,2
Nawożenie [B]	4	4,4	10,6*	7,3***
Klony wierzby [C]	9	7,7***	2,5***	4,1***
Współdz. BA		0,0	0,0	0,0
Współdz. CB		9,4***	8,7***	4,6*
Współdz. CA		0,0	0,0	0,0
Współdz. CBA		0,0	0,0	0,0
Czynniki losowe		68,9	75,4	78,8
Suma		100,0	100,0	100,0

Istotność przy poziomie ufności: *α=0,05; **α=0,01; ***α=0,001;

Tabela 4. Wpływ badanych czynników na analizowane cechy
Table 4. Influence of tested factors on analysed characteristics

Badany czynnik	Poziomy czynnika	Długość pędów, cm	Grubość pędów, mm	Liczba pędów w krzaku, sztuk
Terminy obserwacji [A]	I	293,5	16,1	4,43
	II	299,6	16,9	4,43
	III	337,6	17,6	3,67
	IV	329,8	17,8	4,19
	$NIR_{0,05}$	11,0***	0,8**	0,58
Nawożenie [B]	a	306,5	16,1	4,53
	b	292,1	15,4	4,45
	c	332,2	18,0	3,66
	d	329,7	18,8	4,07
	$NIR_{0,05}$	36,4	2,3*	0,40***
Klony wierzby [C]	A	346,3	18,2	3,97
	B	327,1	16,5	3,85
	C	326,9	17,3	3,71
	D	303,5	18,3	4,55
	E	324,9	16,4	4,18
	F	323,3	17,6	4,68
	G	277,9	16,5	4,28
	H	305,2	16,4	4,44
	K	301,1	16,5	3,96
	$NIR_{0,05}$	15,5***	1,1***	0,48***

Istotność przy poziomie ufności: *α=0,05; **α=0,01; ***α=0,001;
Dla NIR podano wartość liczbową dla poziomu ufności α=0,05

Przeciętny przyrost długości i grubości pędów w okresie wegetacji 2008 roku wyniósł odpowiednio 36 cm i 1,7 mm (tabela 4). Przeciętne różnice między klonami wyniosły 68 cm długości i 1,9 mm grubości pędów. Przeciętny efekt nawożenia na długość pędów nie był udowodniony, a był istotny dla grubości pędów (3,4 mm).

Przyrosty długości pędów w okresie wegetacji były największe w pierwszym roku – 185,3 cm (2006 r.), mniejsze w drugim roku – 95,4 cm (2007 r.), a najmniejsze w trzecim roku uprawy – 36,3 cm (2008 r.) [4, 11]. Podobnie było z przyrostami grubości pędów. W pierwszym roku uprawy osiągnęły one grubość 10,7 mm, w drugim – 3,1 mm i w trzecim – 1,7 mm [2, 11].

W analizach wykazano istotne efekty współdziałania nawożenia z klonami wierzby (tabela 3). Dla jej zobrazowania podano dane o wpływie tej interakcji dla długości i grubości pędów (tabela 5 i 6).

Tabela 5. Wpływ nawożenia na długość pędów u odmian wierzby
Table 5. Influence of fertilization on length of shoot of salix clones

Klon wierzby	Kombinacje nawozowe				
	a	b	c	d	różnice pomiędzy wartościami skrajnymi
A	330,0	319,1	360,3	375,8	56,7
B	295,7	317,8	358,8	335,9	63,1
C	321,9	303,7	364,3	317,7	60,6
D	305,6	312,0	292,2	304,4	19,8
E	290,4	307,4	329,0	372,9	82,5
F	320,6	273,6	375,9	323,5	102,3
G	305,4	269,1	270,8	266,5	38,9
H	313,3	245,5	319,4	342,5	97,0
K	276,1	280,6	319,7	327,9	51,8
$NIR_{0,05}$		31,0 i 46,6***			

Mniejsza wartość $NIR_{0,05}$ dla porównania kombinacji nawozowych w klonie, a większa dla porównania klonów w ramach kombinacji nawozowych

Tabela 6. Wpływ nawożenia na grubość pędów u odmian wierzby
Table 6. Influence of fertilization on thickness of shoot of salix clones

Klon wierzby (C)	Kombinacje nawozowe (B)				
	a	b	c	d	różnice pomiędzy wartościami skrajnymi
A	16,7	15,5	18,9	21,9	6,4
B	13,6	15,6	18,2	18,5	4,9
C	16,3	15,7	19,3	17,8	3,6
D	17,9	18,6	18,2	18,5	0,7
E	14,2	15,1	16,4	20,0	5,8
F	17,1	14,2	20,9	18,2	6,7
G	18,2	15,2	15,7	16,8	3,0
H	16,4	12,9	17,4	18,9	6,0
K	14,9	15,4	16,9	18,7	3,8
$NIR_{0,05}$		2,2 i 3,1***			

Mniejsza wartość $NIR_{0,05}$ dla porównania kombinacji nawozowych w klonie, a większa dla porównania klonów w ramach kombinacji nawozowych

Na dziewięć badanych klonów tylko jeden (klon D) nie zareagował w przyroście długości i grubości pędów na nawożenie (tabela 5 i 6). Reakcja pozostałych klonów nie była jednakowa. Najdłuższe i najgrubsze pędy w kombinacji bez nawożenia (a) dał klon G, w kombinacji z nawożeniem kompostem

(b) – klon D, w kombinacji z nawożeniem kompostem i niskim mineralnym (c) – klony C i F oraz przy długości pędów dodatkowo klon B, a w kombinacji z nawożeniem kompostem i wysokim mineralnym – klony A, E, H i K oraz przy grubości pędów – klon B.

Analizy powyższe są pierwszymi w literaturze danymi wskazującymi na zróżnicowaną reakcję klonów wierzby na nawożenie organiczne i mineralne. Brak reakcji na nawożenie lub też wydanie najdłuższych i najgrubszych pędów w kombinacji bez nawożenia wskazuje, że klony te można zaliczyć do grupy o małych wymaganiach nawozowych (klony D i G). Klony o średnich wymaganiach nawozowych to te, które miały najdłuższe i najgrubsze pędy w kombinacji „c", czyli klony C i F oraz klon B przy długości pędów. Klony o dużych wymaganiach nawozowych to te, które miały najdłuższe i najgrubsze pędy w kombinacji „d", czyli klony A, E H i K oraz klon B przy grubości pędów.

Ostateczną klasyfikację klonów pod względem ich wymagań nawozowych uzyska się dopiero po ocenie plonu suchej masy, bowiem nie wszystkie klony po zbiorze po drugiej wegetacji zawierały tę sama jej ilość [12].

4. Wnioski

1. W rejonie Koszalina w okresie wegetacji wierzby w 2008 roku (kwiecień÷październik) spadło mniej opadów niż w latach 2006 i 2007, ale więcej niż 2005 roku.
2. Wstępnie wyodrębniono trzy grupy klonów wierzby pod względem wymagań nawozowych biorąc pod uwagę ich roczne przyrosty długości i grubości pędów. Do grupy klonów o bardzo małych wymaganiach nawozowych zakwalifikowano klony D i G, o średnich – klony C i F oraz klon B przy długości pędów, a o wysokich – klony A, E, H i K oraz klon B przy grubości pędów.

Literatura

1. **Faber A.**: *Potencjał uprawy roślin energetycznych w Polsce*. Wieś Jutra, 7(84), 21-22, 2005.
2. **Fronczek A.**: *Wpływ nawożenia kompostem z osadów komunalnych na zawartość fosforu w glebie przy uprawie wierzby energetycznej.* Praca magisterska, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej, Koszalin, 75s., 2007.
3. **Grzybek A.**: *Prognoza wykorzystania odnawialnych źródeł energii w sektorze rolnym na tle przemian*. [W:] Rozwój energii odnawialnej na Pomorzu Zachodnim. Praca zbior. pod red. Piotra Lewandowskiego i Władysława Nowaka. Koszalin, 8-9 grudnia 2004, 211-218, 2004.
4. **Grodzki K.**: *Wpływ nawożenia kompostem z osadów komunalnych na zawartość azotu mineralnego w glebie przy uprawie wierzby energetycznej*. Praca magisterska, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej, Koszalin, 59s., 2007.

5. **Jadczyszyn J**.: *Lokalizacja przestrzenna plantacji.* W:] Ciechanowicz W., Szczukowski S. (red), Paliwa i energia XXI wieku. WSIiZ, Oficyna Wydawnicza WIT, Warszawa, 218-230, 2006.
6. **Kotowski W.:** *Możliwości i granice*. Agroenergetyka nr 2(24), 10-12, 2008.
7. **Lewandowski W.M.:** *Proekologiczne odnawialne źródła energii.* Wyd. czwarte uaktualnione. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa: 432s, 2007.
8. **Przybyła Cz., Kozaczyk P., Sielska I., Bykowski J., Mrozik K.:** *Zmiany uwilgotnienia gleb polderu Nielegowo w okresach wegetacyjnych lat 2005 do 2007*, Rocznik Ochrony Środowiska Tom 11, w druku, 2009.
9. **Styszko L., Kustra W**.: *Obserwacje rozwojowe wierzby genotypów wierzby krzewiastej w okolicach Koszalina*. Koszalińskie Studia i Materiały Nr 9, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalin, 73-80, 2006.
10. **Styszko L., Fijałkowska D., Sztyma M.:** *Obserwacje rozwojowe klonów wierzby krzewiastej w 2006 roku w okolicach Koszalina*. Politechnika Koszalińska. Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej nr 23, 819-825, 2007.
11. **Styszko L., Fijałkowska D., Sztyma M.:** *Obserwacje rozwoju wierzby energetycznej w 2007 roku.* Rocznik Ochrony Środowiska Tom 10. 425-432, 2008.
12. **Styszko L., Fijałkowska D., Sztyma M.:** *Plonowanie klonów wierzby krzewiastej (Salix spp.) w zróżnicowanych warunkach uprawy na terenach odłogowanych na Pomorzu Środkowym*. Warszawa, PAN KPZK, Biul. Z. 239, 172-180, 2008.

Influence of Fertilization on Shoot of *Salix viminalis* Growth in the Year 2008 in Koszalina Region

Abstract

The paper estimates growing of shoot of *Salix viminalis* in the third year after mowing one-year old shoots of nine clones grown in Koszalin region, on the light soil, with application of compost from municipal sediments and diverse doses of the commercial fertilizer.

In Koszalin region during vegetation period of salix in 2008 (April-October) precipitation was lower than in years 2006 and 2007, and higher than in 2005.

Initially three groups of salix clones were distinguished in relation to fertilization requirements taking into consideration their yearly increases of length and thickness shoot. Clones D and G were classified into the group of clones with very small fertilization requirements, clones C and F and clone B with the length of speeds were classified into the group with average fertilization requirements, and clones A, E, H and K and clone B with thickness of shoot were classified into the group with high fertilization requirements.

Only one clone (clone D) out of nine investigated did not react in increase of length and thickness of shoot on fertilization (tables 5 and 6). The reaction of remaining

eight clones was not equal. The longest and thickest shoots in the combination without fertilization (a) gave clone G, in the combination with fertilization with the compost (b) – clone D, in the combination with fertilization with the compost and low mineral (c) - clones C and F and with the length of shoots additionally clone B, and in the combination with fertilization with the compost and high mineral – clones A, E, H and K and with the thickness of shoot - clone B.

Analyses presented in the paper are the first in the literature data proving diverse reaction of salix clones on organic and mineral fertilization.

The final classification of clones regarding their fertilization requirements will be gained after crop of dry mass assessment, because not all clones after harvesting after second vegetation contained equal amount of dry mass [12].

16

Efektywność funkcjonowania gminnych oczyszczalni ścieków

Czesław Przybyła, Jerzy Bykowski
Uniwersytet Przyrodniczy, Poznań

Janusz Filipiak
Przedsiębiorstwo Usług Komunalnych, Rokietnica

1. Wstęp

Ochrona środowiska w zakresie gospodarki wodno-ściekowej powinna polegać na odprowadzeniu do wód lub gleby ścieków o ładunkach zanieczyszczeń dopuszczalnych z punktu widzenia zachowania w środowisku zdolności do samooczyszczenia [1, 13]. Procesy samooczyszczenia są bowiem skutecznym a zarazem najtańszym procesem unieszkodliwiania zanieczyszczeń [3]. Zachowanie warunków do samooczyszczania się odbiorników wiąże się z potrzebą znacznego obniżania ładunków zanieczyszczeń zawartych w odprowadzanych ściekach, do wartości określanych jako dopuszczalne. Obniżanie takie odbywa się w oczyszczalniach ścieków, przy czym z punktu widzenia ochrony środowiska, niezwykle istotna jest efektywność funkcjonowania urządzeń.

2. Cel i metodyka badań

Celem pracy była analiza efektywności funkcjonowania gminnych oczyszczalni ścieków, na przykładzie trzech wybranych obiektów (A, B i C) zlokalizowanych w Wielkopolsce i zróżnicowanych pod względem technologicznym. Do oceny efektywności zastosowano stopień obniżenia trzech podstawowych zanieczyszczeń ścieków (zawiesina ogólna, ChZT i BZT_5), obliczony jako iloraz różnicy wartości parametrów w ściekach surowych i oczyszczonych do jego wartości w ściekach surowych. Wskaźniki podstawowe uzupełniono dwoma wskaźnikami eutroficznymi, a mianowicie: usuwaniem azotu ogólnego oraz fosforu ogólnego. Obliczenia wskaźników podstawowych wyko-

nano dla serii 73 par pomiarów (ścieki surowe i ścieki oczyszczone), w tym 18 dla oczyszczalni (A), 33 dla oczyszczalni (B) i 22 dla oczyszczalni (C). Analizę zanieczyszczeń eutroficznych dla oczyszczalni (A) wykonano na podstawie 8, a w oczyszczalni (C) – 7 par pomiarów.

Praca została wykonywana na podstawie dostępnych opracowań projektowych, obowiązujących przepisów prawa oraz wyników badań laboratoryjnych udostępnionych przez zakłady eksploatujące obiekty. Pobranie i przygotowanie próbek oraz oznaczenia chemiczne wykonano zgodnie ze stosownymi rozporządzeniami [9, 10, 11, 12], obowiązującymi w okresie wykonywania badań.

3. Charakterystyka analizowanych gminnych oczyszczalni ścieków na tle gospodarki wodno-ściekowej gmin

Gmina, na której jest zlokalizowana pierwsza z analizowanych czyszczalni ścieków (A) obejmuje powierzchnię 79 km^2. W jej granicach znajduje się 10 sołectw, które tworzy 16 wsi. Gmina jest obszarem o wysokiej, na tle innych gmin wiejskich Wielkopolski, dynamice zaludnienia. Pod koniec 2006 roku gminę zamieszkiwało 9,1 tys. osób. Przewidywana liczba mieszkańców w 2010 roku ma wynosić 9,4 natomiast w 2020 roku – 12,3 tys. Rozwój ludnościowy gmina zawdzięcza przede wszystkim wysokiemu przyrostowi migracyjnemu, który w minionym dziesięcioleciu wielokrotnie przewyższał przyrost naturalny. Chociaż ma ona charakter rolniczy, w ostatnich latach coraz więcej terenów jest przekształcanych pod budownictwo mieszkaniowe i aktywizację gospodarczą [6].

Z analizy opracowań wynika, że gmina zmierza do pełnego zbilansowania gospodarki wodno-ściekowej, w kierunku pełnego zaspokojenia potrzeb ludności i drobnej działalności gospodarczej, na poziomie ok. 12 tysięcy mieszkańców.

Gmina charakteryzuje się wysokim stopniem zwodociągowania. Trzy stacje wodociągowe produkują wodę w podstawowych parametrach zgodną z wartościami określonymi w normie. Gmina posiada również rozbudowaną sieć kanalizacji grawitacyjnej, tłocznej oraz sieć kanalizacji podciśnieniowej.

Na terenie gminy są zlokalizowane dwie oczyszczalnie ścieków. Pierwsza, jest niewielką oczyszczalnią typu „Miniflo" o przepustowości maksymalnej 70,2 m^3/d, przystosowaną do odbioru ścieków sieciowych z okolicznych bloków.

Główna w gminie – poddana analizie oczyszczalnia ścieków (A), jest oczyszczalnią mechaniczno-biologiczną o przepustowości średnio dobowej 1200 m^3/dobę, co umożliwia przyjęcie i oczyszczenie ścieków pochodzących od ok. 9000 mieszkańców równoważnych. Ścieki przyjmowane przez oczyszczalnię mają charakter wyłącznie bytowy. Oczyszczalnia działa od 1995 roku, kiedy powstał pierwszy bioblok o przepustowości maksymalnej 400 m^3/d. Drugi ciąg technologiczny wybudowano i włączono do eksploatacji w 2000 roku. W ten sposób maksymalna przepustowość zwiększona została do 800 m^3/dobę. Kolej-

na rozbudowa i modernizacja miała miejsce w 2007 roku, kiedy to dobudowano trzeci bioblok, w wyniku czego maksymalna dobowa przepustowość zwiększyła się do 1560 m^3/dobę.

Procesy technologiczne realizowane są w uproszczonym układzie oczyszczalni typu mechaniczno-biologicznej bez sedymentacji wstępnej. Oczyszczalnia zapewnia oczyszczenie ścieków dopływających kanalizacją sanitarną ze wszystkich skanalizowanych obecnie miejscowości w gminie oraz miejscowości, co do których istnieją plany skanalizowania i przyłączenia do analizowanej oczyszczalni. Oczyszczalnia od 30 listopada 2007 roku może przyjmować również ścieki ze zbiorników bezodpływowych w ilości ok. 200 m^3/dobę.

Druga z analizowanych oczyszczalni ścieków (B), jest zlokalizowana w gminie obejmującej powierzchnię gminy 108 km ^{2}, w skład której wchodzi 11 sołectw. Liczba mieszkańców gminy stale rośnie i jest efektem przyrostu naturalnego i ruchów migracyjnych. Stan ludności na dzień 30 czerwca 2007 wyniósł 14 011 osób. Sieć wodociągowa obejmuje swym zasięgiem całą powierzchnię gminy. Od 2002 roku podłączonych jest 99% gospodarstw domowych, a łączna długość sieci wodociągowej w gminie wynosiła 128,9 km [7].

System kanalizacyjny posiada obecnie 6 miejscowości. W pozostałych miejscowościach nie ma systemowej kanalizacji sanitarnej, a ścieki bytowe odprowadzane są do zbiorników bezodpływowych (szamb), okresowo opróżnianych systemem asenizacyjnym.

Obecnie w gminie są eksploatowane dwie oczyszczalnie ścieków, przy czym analizowana (B) odbiera ścieki z 4 miejscowości, o najbardziej rozbudowanej sieci kanalizacji sanitarnej.

Od 2000 do połowy 2008 roku oczyszczalnia funkcjonowała jako oczyszczalnia typu „LEMNA" o średniej dobowej przepustowości 350 m^3/dobę. Od sierpnia 2008 roku oczyszczalnia funkcjonuje jako mechaniczno-biologiczna o przepustowości 800 m^3/dobę, z możliwością dalszej jej rozbudowy do przepustowości 1600 m^3/dobę.

Ostatnia z analizowanych oczyszczalni ścieków (C) jest zlokalizowana w gminie obejmującej powierzchnię 116,6 km², a tworzą ją 5 sołectw oraz 4 osiedla [8]. Obecna liczba mieszkańców wynosi około 13,0 tys., w perspektywie do 18 tys. – w 2015 roku. Gmina nie ma charakteru rolniczego. W ostatnich latach zauważalna jest wyraźna tendencja do zmniejszania się liczby gospodarstw, co spowodowane jest zmianą kwalifikacji gruntów i przeznaczaniem ich przede wszystkim na cele budownictwa mieszkaniowego.

Dane statystyczne wskazują, że do sieci wodociągowej jest podłączonych blisko 100% gospodarstw domowych. Gorzej przedstawia się kwestia

kanalizacji sanitarnej – obecnie przyłączonych jest 50% wszystkich gospodarstw z terenu gminy [2].

Analizowana oczyszczalnia ścieków (C) oddana do eksploatacji w 2002 roku, jest oczyszczalnią mechaniczno-biologiczną o dobowej przepustowości 600 m^3/d. Z uwagi na słaby stopień skanalizowania gminy, przyjmowane ścieki o charakterze bytowym, są w 92% dowożone wozami asenizacyjnymi.

4. Analiza efektywności funkcjonowania gminnych oczyszczalni ścieków

Jak wynika z tabeli 1 podstawowe parametry ścieków surowych dostarczanych do trzech analizowanych oczyszczalni były istotnie zróżnicowane. Maksymalne stężenia zawiesiny ogólnej wynosiły od 1616 do 3422 mg/dm^3, przy średnich wartościach w przedziale od 549 do 1286 mg/dm^3. W analizowanym okresie, minimalne stężenia zawiesiny ogólnej w komunalnych ściekach surowych nie zeszły poniżej progu 300 mg O_2/dm^3. Równie zróżnicowane jest chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT), którego maksymalne wartości wynosiły od 2478 do prawie 7500 mg O_2/dm^3, a średnie wartości tego parametru w ściekach surowych dostarczanych do analizowanych oczyszczalni wahały się od 808 do 2357 mg O_2/dm^3. Na zróżnicowanie parametrów ścieków surowych wskazuje też wskaźnik BZT_5, którego wartości maksymalne wynosiły od 855 do 3564 mg O_2/dm^3, przy średnich wartościach od 408 do 850 mg O_2/dm^3. Pod względem wymienionych powyżej parametrów, najgorszą jakość wykazywały ścieki surowe dostarczane do oczyszczalni C, jak to już wspomniano uprzednio w 92% dowożone wozami asenizacyjnymi.

Efektywność funkcjonowania oczyszczalni ścieków jest określana na podstawie porównania ładunków zanieczyszczeń w oczyszczonych ściekach z wartościami dopuszczalnymi oraz wskaźników minimalnego usuwania zanieczyszczeń, wskazanymi w stosownych rozporządzeniach.

Z punktu widzenia suwania zawiesiny ogólnej należy uznać analizowane oczyszczalnie za w pełni efektywne, zgodnie z obowiązującymi przepisami prawnymi i wydanymi pozwoleniami wodno-prawnymi, jej stężenie w odprowadzanych ściekach nie powinna przekraczać 35÷40 mg/dm^3, a minimalny stopień usuwania zanieczyszczeń powinien być większy od 90%.

Tabela 1. Wybrane właściwości ścieków surowych i oczyszczonych oraz stopień oczyszczenia w analizowanych obiektach w latach 2002-2008

Table 1. Selected properties of raw and treated wastewater and the efficiency of removal of pollutants in the objects analyzed in the years 2002-2008

Parametr		Stan ścieków surowych i oczyszczonych											
		oczyszczalnia A				oczyszczalnia B				oczyszczalnia C			
		ścieki surowe	ścieki oczyszczone	zawartość dop. i liczba przekr.	stopień oczysz-czenia (%)	ścieki surowe	ścieki oczyszczone	zawartość dop. i liczba przekr.	stopień oczysz-czenia (%)	ścieki surowe	ścieki oczyszczone	zawartość dop. i liczba przekr.	stopień oczysz-czenia (%)
Zawiesina ogólna (mg/dm^3)	max.	3422	67	35-40 3 (17%)	99,2	1616	138	25-35 14 (42%)	99,9	2260	40	30-35 1 (5%)	99,9
	min.	311	10		84,5	331	4		63,1	306	2		97,0
	średnia	749	28		94,3	549	50		88,7	1286	9		99,0
ChZT ($mg\ O_2/dm^3$)	max.	2478	195	125 1 (6%)	96,7	3328	400	125 19 (58%)	98,4	7475	105	125 0 (0%)	99,4
	min.	388	49		73,7	818	40		63,8	670	32		93,8
	średnia	808	75		88,3	1324	171		85,4	2357	49		97,1
BZT_5 ($mg\ O_2/dm^3$)	max.	1550	42	25 1 (6%)	98,9	855	108	20-25 20 (61%)	98,2	3564	16	20-25 0 (0%)	99,7
	min.	156	5		85,1	356	11		67,8	310	3		97,3
	średnia	408	16		94,4	515	47		90,0	850	7		99,0
Azot og. ($mg\ N/dm^3$)	max.	233	96	30 8 (100%)	75,8	brak danych				210	56	30 3 (43%)	99,6
	min.	112	56		14,6					144	1		61,9
	średnia	166	67		46,7					166	21		88,9
Fosfor og. ($mg\ P/dm^3$)	max.	28	20	5 7 (87%)	86,8					34	4	5 0 (0%)	98,6
	min.	12	3		20,8					12	1		68,5
	średnia	20	8		50,5					19	1,5		87,9

Jak wynika z tabeli 1, w analizowanym okresie we wszystkich badanych oczyszczalniach A, B i C, stwierdzano przekroczenie tego parametru w ściekach odpływających, odpowiednio w 17, 42 i 5% wykonanych pomiarów. Ponadto, w przypadku oczyszczalni B, funkcjonującej jako oczyszczania typu „LEMNA", obliczony średni stopień efektywności usuwania zawiesiny ogólnej wyniósł 88,7% i nie przekroczył wymaganej wartości 90%. W pozostałych oczyszczalniach osiągnięto wymagany średni stopień efektywności usuwania zanieczyszczeń, przy czym w przypadku oczyszczalni C, charakteryzującej się najgorszymi właściwościami doprowadzanych ścieków surowych, średnia efektywność usuwania zawiesiny ogólnej wyniosła aż 99%. Dalsza analiza tabeli 1 pozwala na stwierdzenie, że w eksploatowanej jako typu „LEMNA" oczyszczalni B, aż w 60% przeprowadzonych pomiarów stwierdzono przekroczenie dopuszczalnej wartości parametrów ChZT i BZT_5. W skrajnych przypadkach, wartości tych parametrów w ściekach oczyszczonych czterokrotnie przekraczały wartości dopuszczalne. Ze względów środowiskowych, w przypadku tej oczyszczalni, decyzję o zmianie od sierpnia 2008 roku technologii oczyszczania ścieków na mechaniczno-biologiczny można uznać za uzasadnioną. Należy jednak zauważyć, że Maślanka i Popławski w pracy dotyczącej analizy efektywności ekonomicznej oczyszczalni ścieków typu „LEMNA" funkcjonującej w gminie Mniów (woj. świętokrzyskie) wykazali korzystną strukturę kosztów eksploatacji oraz dobrą efektywność ekonomiczną tego typu inwestycji. Koszty jednostkowe oczyszczania ścieków w tym obiekcie wynosiły 1,44 zł /m^3, co pozwala zalecić stosowanie tego typu oczyszczalni na obszarach wiejskich [5]. Jednostkowy koszt oczyszczenia ścieków w mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków A (bez kosztów na sieciach i przepompowniach) wynosił natomiast w roku 2005 – 3,53, w roku 2006 – 4,05 a w roku 2007 – 4,24 złotych za m^3/rok.

Analizę środowiskowej efektywności funkcjonowania gminnych oczyszczalni ścieków w oparciu o parametry podstawowe uzupełniono, w przypadku oczyszczalni A i C, o dwa wskaźniki eutroficzne – azot ogólny i fosfor ogólny. Jak wynika z dalszej analizy tabeli 1, w oczyszczalni A – 100% z analizowanych 8 próbek wykazało przekroczenie dopuszczalnego stężenia azotu ogólnego, a 87% stężenia fosforu ogólnego. Natomiast w gminnej oczyszczalni C, na 7 analizowanych próbek nie stwierdzono przekroczenia dopuszczalnego stężenia fosforu ogólnego w odprowadzanych ściekach, a w 43% pobranych próbek wstępowało przekroczenie dopuszczalnego stężenia azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych. Tak pozytywny wynik w oczyszczalni C uzyskano dzięki zastosowaniu w procesie technologii SBR do usuwania związków biogennych, jednak jednostkowy roczny koszt oczyszczenia 1 m^3 ścieków na tym obiekcie w 2007 roku przekroczył 7 złotych. Tak wysoki jednostkowy koszt

oczyszczenia ścieków wiązać należy z niepełnym obciążeniem oczyszczalni, które obecnie nie przekracza 200 m^3 na dobę.

Na istotną rolę aspektu ekonomicznego w ocenie efektywności inwestycji z zakresu oczyszczania ścieków zwraca uwagę Manteuffel Szoege [4].

5. Wnioski

1. Ścieki komunalne dostarczane do gminnych oczyszczalni mogą być istotnie zróżnicowane pod względem wartości podstawowych właściwości fizyczno-chemicznych. Iloraz wartości maksymalnej do minimalnej analizowanych parametrów wahał się w przypadku zawiesiny ogólnej od 4,9 do 11,0, chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) – od 4,1 do 11,1, a w przypadku biologicznego zapotrzebowania tlenu BZT_5 – od 2,4 do 11,5. Z analizowanych gmin, najgorszą jakością charakteryzowały się ścieki dostarczane do oczyszczalni w 92% wozami asenizacyjnymi.
2. Aktualny stan mechaniczo-biologicznych gminnych oczyszczalni ścieków pozwala na uzyskanie zadawalającej technicznej efektywności funkcjonowania urządzeń. Podstawowe właściwości fizyczno-chemiczne ścieków oczyszczonych mieściły się w decydującej większości wypadków w granicach wymagań norm oraz uzyskanych pozwoleń wodno-prawnych.
3. Badania prowadzone w warunkach Wielkopolski nie potwierdziły wniosków z badań innych autorów o wysokiej technicznej efektywności funkcjonowania oczyszczalni typu „LEMNA". W około 50% wykonanych pomiarów, podstawowe parametry ścieków oczyszczonych nie spełniały wymagań norm. Ponieważ w zrównoważonym rozwoju środowiska niezwykle ważny jest również aspekt ekonomiczny, stąd w analizach efektywności funkcjonowania gminnych oczyszczalni ścieków należy również brać pod uwagę i ten aspekt.

Literatura

1. **Heidrich Z, Tabernacki J., Sikorski M.:** *Wiejskie oczyszczalnie ścieków*. Wyd. Arkady. 1984.
2. Koncepcja skanalizowania i zwodociągowania gminy C.
3. **Kuczewski K, Paluch J.:** *Oczyszczanie ścieków bytowo-gospodarczych na terenach wiejskich w oczyszczalniach roślinno-glebowych.* Wyd. AR Wrocław 1997.
4. **Manteuffel Szoge H.:** *Ocena ekonomicznej efektywności oczyszczalni komunalnych. Rachunek społeczny i rachunek przedsiębiorstwa.* Wyd. SGGW Warszawa. 141, 2001.
5. **Maślanka K., Popławski Ł.:** *Analiza efektywności ekonomicznej oczyszczalni ścieków typu „Lemna" w gminie Mniów w woj. Świętokrzyskim.* Inżynieria Rolnicza. Nr 8 (28): 169-179, 2001.

6. Plan Rozwoju Lokalnego Gminy A.
7. Plan Rozwoju Lokalnego Gminy B na lata 2004 – 2013.
8. Plan Rozwoju Lokalnego Gminy C.
9. Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 5 listopada 1991 r. w sprawie klasyfikacji wód oraz warunków, jakim powinny odpowiadać ścieki wprowadzane do wód lub do ziemi (Dz. U. z 1991 r. Nr 116 poz. 503).
10. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 29 listopada 2002 roku w sprawie warunków jakim muszą odpowiadać ścieki odprowadzane do odbiornika. (Dz. U. z 2002 r. Nr 212 poz. 1799)
11. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 8 lipca 2004 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz. U. z 2004 r. Nr 168 poz. 1763).
12. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. Dz. U. z 2004 r. Nr 168 poz. 1763).
13. **Szpindor A.:** *Zaopatrzenie w wodę i kanalizacja wsi*. Wyd. Arkady. Warszawa, 2002.

Technical Effectiveness of Municipal Wastewater Treatment Plants

Abstract

The objective of the presented paper was the analysis of the technical effectiveness of municipal wastewater treatment plants shown on the example of three selected objects (A, B and C) localized in Wielkopolska and differentiated regarding the technological aspect.

The wastewater treatment effectiveness was estimated on the basis of the reduction achieved in three basic wastewater treatment parameters, i.e. in general suspension, requirement for chemical oxygen (RCHO) and requirement for biological oxygen (RBO).

The parameter values were measured both in the raw wastewater and in the purified ones. The difference of these values was divided by the value of the raw wastewater. The received basic indicators were supplemented with two eutrophic properties, i.e. with the reduced values of total nitrogen and total phosphorus. A series of 73 pairs of measurements (in the raw and the purified sewages) were carried out (10 pairs in plant A; 33 pairs in plant B and 29 pairs in plant C). Eutrophic results obtained in plant A included 8 measurements and 7 measurements in plant C.

The presented work was done basing on the available elaborated designs, on the valid legal regulations and on results of laboratory studies made available by institutions using such objects. Sampling and preparation of samples, as well as chemical determinations were done according to the corresponding regulations valid in the period of the above studies.

The investigations have shown that municipal wastewater supplied to municipal treatment plants are significantly differentiated regarding the basic quality properties. The maximal value of total suspension ranged between 4.9 and 11,0; In case of chemical oxygen requirements, the values were 4.1-11.1 and in reference to biological oxygen requirements, the range was 2.4-11.5.

Among the analyzed communes, the worst quality was found in the wastewater supplied to the treatment plants (in 92%) in waste removal carriages. The actual mechanical and biological conditions of the municipal treatment plants permits to obtain a satisfactory effectiveness of their work. The basic parameters of the purified wastewater, in the majority of cases, were contained within the limits of the required standards and according to the legal permissions obtained by the wastewater treatment plants.

Studies carried out in conditions of Wielopolska did not confirm the conclusions drawn by other authors regarding the technical effectiveness of the "Lemna" type treatment plants. There, in about 50% of measurements, the basic parameters of the purified wastewater did not meet the required standards.

Since in the balanced environment development, the economic aspect is also very important, therefore, in the analysis referring to the effectiveness of the functioning of municipal wastewater treatment plants, the economic aspect must be also taken into consideration.

17

Automatyczne sterowanie jakością spalania paliwa stałego w kotłach przemysłowo-grzewczych

Aleksander Szkarowski, Sylwia Janta-Lipińska
Politechnika Koszalińska

1. Wstęp

Jednym z głównych problemów naukowo-technicznych w zakresie doskonalenia spalania paliwa organicznego jest konieczność wspólnego rozpatrywania skomplikowanych i często nawzajem sprzecznych zagadnień podwyższenia ekonomiczności jego wykorzystywania i jednoczesnego zmniejszenia emisji szkodliwych składników spalin do atmosfery.

Nowoczesne wysokoefektywne rozwiązania inżynieryjno-techniczne w tym kierunku realizowane są najczęściej na dużych obiektach energetycznych, gdzie nawet pojedyncze wdrażanie nowej technologii lub sprzętu daje zauważalny efekt ekonomiczny i ekologiczny. Natomiast kotły małej i średniej mocy o przeznaczeniu przemysłowo-grzewczym znajdują się jakby na poboczu rozwoju techniki spalania. Znaczna część eksploatowanych obecnie kotłów takiego rodzaju jest przestarzała konstrukcyjnie. Ich praca charakteryzuje się niskim poziomem technologicznym zarówno ze względu na oszczędzanie energii jak i w sensie ekologicznym.

Należy zauważyć, że w dzisiejszych czasach nie wszystkie zakłady przemysłowe i ciepłownicze mogą pozwolić sobie na zakup nowego sprzętu. Należy przyznać jednak, że większość kotłów jest niezawodna i przez dłuższy czas może być jeszcze eksploatowana. Dlatego przy rozwiązaniu kompleksowego zagadnienia energo-ekologicznego spalania paliwa w funkcjonujących kotłach przemysłowych i grzewczych na pierwszym miejscu znajdują się środki naukowo-techniczne wykorzystujące ukryte rezerwy istniejącego sprzętu. To pozwala zamiast kosztownej zmiany sprzętu na maksymalne wykorzystanie jego możliwości eksploatacyjnych.

We współczesnej terminologii naukowo-technicznej taki kierunek badań i opracowań definiuje się jako zagadnienie energo-ekologicznej modernizacji (rehabilitacji) działających urządzeń techniki cieplnej [14]. W poprzednich publikacjach [1, 2, 3] udowodniono możliwości osiągnięcia wskaźników sprawności i ekologiczności kotłów przy spalaniu paliwa gazowego i ciekłego w istniejących kotłach odpowiadających wymaganiom UE przez wdrażanie technologicznych środków bez zmiany sprzętu lub jego kosztownej przebudowy. Celem przedstawionych w niniejszym artykule badań było rozpowszechnienie opracowanych metod na kotły na paliwie stałym.

2. Wybór sposobu optymalizacji spalania paliwa

Rozmaitość metod rozwiązywania zagadnienia energo-ekologicznej optymalizacji spalania paliwa wynikająca z ogromnej rozmaitości urządzeń paleniskowych i palnikowych nie została jeszcze sklasyfikowana w jednolity sposób. W związku z ważnością tej kwestii autorzy proponują następującą klasyfikację kierunków energo-ekologicznej modernizacji funkcjonującej techniki grzewczej (rys. 1). Jednym z najbardziej perspektywicznych rozwiązań energo-ekologicznej modernizacji jest optymalizacja procesu spalania wg kryterium ekonomiczności i ekologicznej doskonałości.

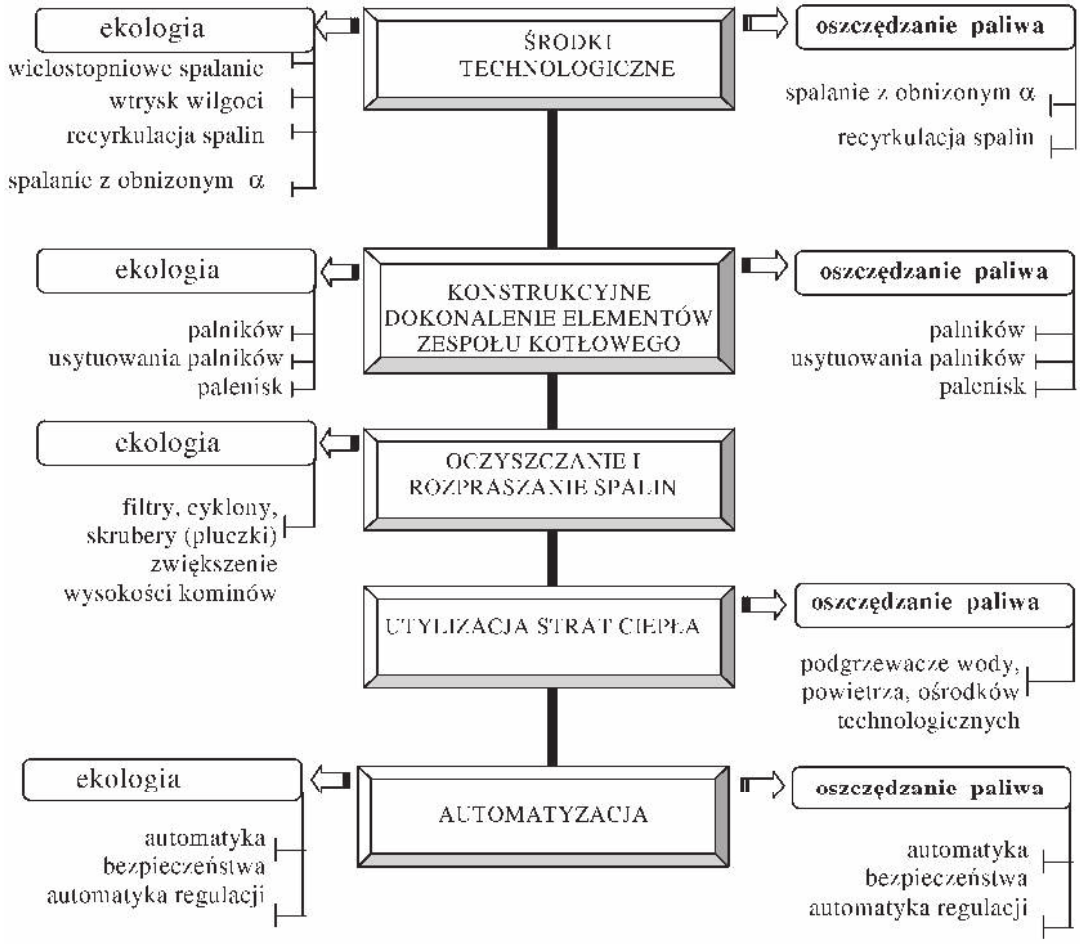
Należy tutaj podkreślić uniwersalny charakter automatyzacji, doskonalenia konstrukcyjnego i rozwiązań technologicznych. To właśnie one w pewnych warunkach pozwalają jednocześnie rozwiązać zagadnienia oszczędzania paliwa i podwyższenia ekologicznych wskaźników jego spalania zapewniając tym samym rozwiązanie zdefiniowanego kompleksowego zagadnienia energo-ekologicznej optymalizacji spalania paliwa.

Doskonalenie konstrukcyjne kotłów jest jednym ze sposobów modernizacji pozwalającym jednocześnie rozwiązywać ekologiczną i energooszczędną składową procesu optymalizacji. Wśród głównych kierunków doskonalenia konstrukcyjnych elementów zespołu kotłowego wyróżnia się:

- doskonalenie konstrukcji palników,
- doskonalenie konstrukcji komór paleniskowych,
- optymalizacja schematu usytuowania palników.

Doskonalenie konstrukcji palników przewiduje zastosowanie technologicznych metod spalania paliwa:

- spalania dwustopniowego,
- recyrkulacji spalin,
- spalania ze skrajnie obniżonym α,
- wprowadzenia wilgoci do strefy spalania.



Rys. 1. Klasyfikacja kierunków energo-ekologicznej optymalizacji
Fig. 1. Classification of the energy and ecology optimization

Rozwiązania tego rodzaju skierowane są jednocześnie na zdławienie tlenku azotu i zwiększenie zupełności spalania paliwa. Efektywność takich rozwiązań w znacznym stopniu zależy od możliwości podstawowego i pomocniczego sprzętu kotłowego, konstrukcji palników, palenisk, wentylatorów nadmuchowych i wyciągowych, stopnia automatyzacji kontroli i regulacji parametrów technologicznych.

Zgromadzone doświadczenie z wdrażania rozwiązań technologicznych na kotłach energetycznych pozwala wnioskować o istnieniu znacznej rezerwy ze względu na ich zastosowanie przy spalaniu paliwa na kotłach grzewczych i przemysłowych [8, 9, 10, 11, 14].

Szereg badań w zakresie technologii środków doskonalenia spalania paliwa na kotłach przemysłowo-grzewczych ujawnił możliwość zmniejszenia emisji NO_x o 20÷60% z wykorzystaniem technologicznych rozwiązań [14].

Nowym osiągnięciem autorów okazuje się być stwierdzenie, że podwyższeniu sprawności spalania paliwa towarzyszy zmniejszeniu emisji NO_x [4].

Jednym z najważniejszych zagadnień przy wykorzystaniu rozwiązań technologicznych jest optymalizacja parametrów wywierających wpływ na wartość uogólnionego energo-ekologicznego kryterium. Osiągnąć maksymalny efekt optymalizacji można wyłącznie poprzez wykorzystanie automatycznej regulacji sterowanych czynników na podstawie mikroprocesorowych układów automatyki. Wymagana dokładność utrzymywania wartości sterowanych czynników nie jest osiągana przy wykorzystaniu tradycyjnych środków automatyki a tym bardziej przy regulacji ręcznej. Poza tym naturalne wahania czynników wpływu nie mające praktycznego znaczenia przy pracy kotła wg jego paszportu nie są dopuszczalne przy rozważaniu zagadnień optymalizacji, ponieważ wiele z wartości optymalnych znajduje się na granicy niedopału chemicznego.

Automatykę kotłowni umownie można podzielić na dwie części, ze względu na przeznaczenie, ale często połączone są one w jednym układzie ze względu na kontrolowany parametr [12]. Tymi częściami są automatyka bezpieczeństwa i automatyka regulacji.

Do parametrów kontrolowanych zalicza się:

- przepływy: pary, wody, paliwa, niekiedy powietrza i spalin,
- ciśnienie: pary, wody, gazu, paliwa, powietrza,
- podciśnienie: w elementach i przewodach spalinowych kotła i sprzętu pomocniczego,
- temperatura: pary, wody, paliwa, powietrza i spalin,
- poziom wody: w walczaku, cyklonach, zbiornikach, odgazowywaczach,
- poziom paliwa w zasobnikach i zbiornikach,
- skład gazów spalinowych, pary i wody.

Z doświadczenia automatyzacji kotłowni przemysłowo-grzewczych [12, 13] wynika, że pełna regulacja procesu spalania kotłowego, sprawności spalania paliwa (przepływ powietrza) oraz podciśnienia w palenisku pozwala osiągnąć 10% oszczędzania paliwa, zmniejszyć liczebność personelu obsługującego, zmniejszyć częstotliwość i wielkość prac remontowych, a także podwyższyć kulturę pracy [12].

Do szczegółów znanych układów automatyki regulacji kotłów typu WR-25 odnosi się występowanie sterowania przepływem paliwa, przepływem powietrza (tylko proporcjonalnie do przepływu paliwa, ze stałym stosunkiem przy wszystkich obciążeniach), podciśnieniem w palenisku, poziomem wody w walczaku kotła oraz mało rozwiniętych systemów regulacji automatycznej z zakresu środków technologicznych lub braku owych [7, 12].

Najbliższą ze względu na istotę techniczną do rozpatrywanej w referacie ideologii automatycznej optymalizacji regulowanych parametrów z zakresu środków technologicznych jest system sterowania sprawnością spalania paliwa [12]. W określonych warunkach system ten daje możliwość optymalizacji stosunku „paliwo-powietrze" przez spalanie ze skrajnie obniżonym nadmiarem powietrza.

We współczesnej technice kotłowej stosuje się wiele schematów sterowania sprawnością pracy kotła. Najbardziej rozpowszechnione w praktyce są układy sterujące przepływem powietrza odpowiednio do wartości stężenia wolnego tlenu w spalinach lub proporcjonalnie do przepływu paliwa.

3. Analityczne uzasadnienie i opracowanie układów automatycznego sterowania jakością spalania paliwa

Obiektem regulacji jest kocioł rusztowy wodny WR-25 o przeznaczeniu przemysłowo-grzewczym. Kotły wodne to typoszereg: WR 1,25; WR2,5; WR 5; WR 10; WR 25; WR 46.

Tabela 1. Typoszereg kotłów rusztowych WR
Table 1. WR grate boiler series

Rodzaj kotła	Wydajność maksymalna [MW]
WR-1,25	1,4
WR-2,5	2,8
WR-5	6,0
WR-10	12,0
WR-25	30,0
WR-46	54,0

Kotły wyposażone są w tradycyjne palenisko warstwowe z mechanicznym rusztem łuskowym (rys. 2). Większość pracujących obecnie kotłów tego typu, zwłaszcza tych o mniejszej wydajności i mocy nie ma podgrzewaczy powietrza oraz bardzo rzadko stosuje się w nich rozdział powietrza na powietrze pierwsze i drugie.

Typ paleniska i rusztu oraz sposób składowania zależą od rodzaju paliwa tj. od sortymentu, wartości opałowej, ilości części mineralnej, wilgotności oraz od temperatury spiekania, mięknięcia i topliwości części mineralnych (popiołu). Zadanie palenisk rusztowych jest doprowadzenie w sposób płynny i ciągły paliwa na ruszt stosownie do obciążenia kotła, zapewnienie odpowiedniej temperatury oraz doprowadzenie powietrza w ilości niezbędnej do całkowi-

tego spalania paliwa. Ważnym czynnikiem jest odpowiedni rozdział powietrza na powietrze pierwsze (pierwotne) podawane przez układ strefowy rusztu oraz powietrze wtórne podawane przez dysze zbudowane w ścianach komory paleniskowej (dysze mogą znajdować się na dwóch poziomach na ścianie przedniej lub na ścianach bocznych komory paleniskowej).

Rys. 2. Kocioł WR-25 na paliwo stałe z wielostrefowym doprowadzeniem powietrza
Fig. 2. Soild fuel boiler WR-25 with distributed input of air

W komorze paleniskowej wyposażonej w ruszt taśmowy lub łańcuchowy paliwo zalega w postaci warstwy, a proces spalania zachodzi na całej długości rusztu. Od miejsca zsypu węgla na ruszt w kierunku posuwu rusztu następują kolejno procesy: nagrzewanie i suszenie, odgazowywanie, zapłon, spalanie i wypalanie koksu. Procesy te zależą od rodzaju paliwa, a zwłaszcza od zawartości części lotnych w węglu, co decyduje o podziale powietrza do poszczególnych stref. Wadą kotła z paleniskiem rusztowym jest trudność utrzymania optymalnego współczynnika nadmiaru powietrza w obszarze mały obciążeń,

a to z kolei prowadzi do wzrostu emisji tlenków azotu. Wzrost współczynnika nadmiaru powietrza dla małych obciążeń jest spowodowany koniecznością chłodzenia rusztu. Najlepszym sposobem zapewnienia odpowiednich prędkości powietrza przez rusztowiny i warstwę paliwa jest zastosowanie recyrkulacji spalin (pobór spalin zza wentylatora wyciągowego spalin i podanie z powietrzem pod ruszt). Recyrkulacja spalin do komory paleniskowej powoduje obniżenie w niej temperatury, a to prowadzi do zmniejszenia emisji tlenków azotu.

Aby zapewnić odpowiednią prędkość powietrza drugiego w celu dobrego wymieszania spalin (strugi bogate i ubogie w tlen) na wylocie dysz należy również wprowadzić część spalin. Spalanie paliw bogatych w części lotne powoduje znaczny wzrost temperatury w przedniej części paleniska i powstawanie tlenków azotu. Można temu zapobiec przez odpowiedni rozdział powietrza do stref rusztu oraz rozdział na powietrze pierwsze i drugie. W ten sposób można wyrównać rozkład temperatur w przekroju poprzecznym komory paleniskowej. Na rozkład temperatury w komorze paleniskowej ma również wpływ, ukształtowanie sklepienia zapłonowego. Kąt nachylenia sklepienia przedniego oraz jego długość mają wpływ na proces odgazowywania węgla. W niższej temperaturze odgazowywania i dla zmniejszenia prędkości spalania wyzwala się mniej części lotnych co daje mniejszy udział związków lotnych zawierających azot, a część azotu paliwowego pozostaje w koksie dopalanym w końcowej części rusztu.

Ilość przereagowanego azotu z koksu jest mniejsza od wytworzonego tlenku azotu w fazie gazowej z azotu zawartego w częściach lotnych. Można to zrealizować przez kierowanie spalin zza kotła do poszczególnych stref rusztu (zmniejszenie nadmiaru powietrza) oraz bezpośrednio do paleniska w celu wymieszania spalin bogatych i ubogich w tlen. W tym przypadku dysze powietrza wtórnego umieszcza się w górnej części komory paleniskowej. Emisja pyłu w kotłach rusztowych zależy od rodzaju spalonego paliwa i zawartości części mineralnych w węglu. W kotłach rusztowych 70÷80% popiołu w postaci żużla przechodzi do leja żużlowego, a pozostała część zostaje unoszona ze spalinami. Część lotnego popiołu wytrąca się w lejach poszczególnych ciągów kotła, a pozostała część jest oddzielana w urządzeniach odpylających. Obecnie stosuje się odpylacze cyklonowe, filtry tkaninowe, a większych jednostkach – elektrofiltry.

Małe zawartości popiołu w spalinach z kotłów rusztowych umożliwiają stosowanie prostszych i tańszych instalacji odpylających niż przy kotłach z paleniskami pyłowymi lub fluidalnymi.

Zawartość części mineralnych w węglu nie powinna być zbyt mała (10÷25%) gdyż po spaleniu żużel tworzy warstwę ochronną tylniej części rusztu przed promieniowaniem jądra płomienia (przegrzanie rusztu). Duża ilość części mineralnych w węglu nie ma wpływu na proces spalania, charakterystyka topliwości popiołu natomiast, a zwłaszcza temperatura spiekania i temperatura mięknienia decydują o poprawnej pracy kotła (szlakowanie). Zdolność szlakowania

mają popioły, w temperaturze między punktem pięknienia a topienia. Temperatura ta zależy od składu chemicznego części mineralnych (związki żelaza, wapnia i magnezu obniżają temperaturę pięknienia i topliwości natomiast tlenki krzemu i glinu zwiększają temperaturę topliwości). Zawartość związków żelaza, którego ilość w węglu waha się w dość szerokich granicach, decyduje o szlakowaniu. Dla przykładu popiół o składzie SiO_2 – 43%, Fe_2O_3 – 13%, MgO – 5%, CaO – 3% ma temperaturę mięknienia 1200ºC, popiół o zawartości SiO_2 – 55%, Fe_2O_3 – 6%, MgO – 0,2%, CaO – 1,4% ma natomiast temperaturę mięknienia 1480ºC. Konstrukcja kotła, a zwłaszcza komory paleniskowej, powinna być taka, aby następowało całkowite i zupełne spalenie, nie tworzyła się szlaka i nie występowało szlakowanie powierzchni ogrzewalnych [5].

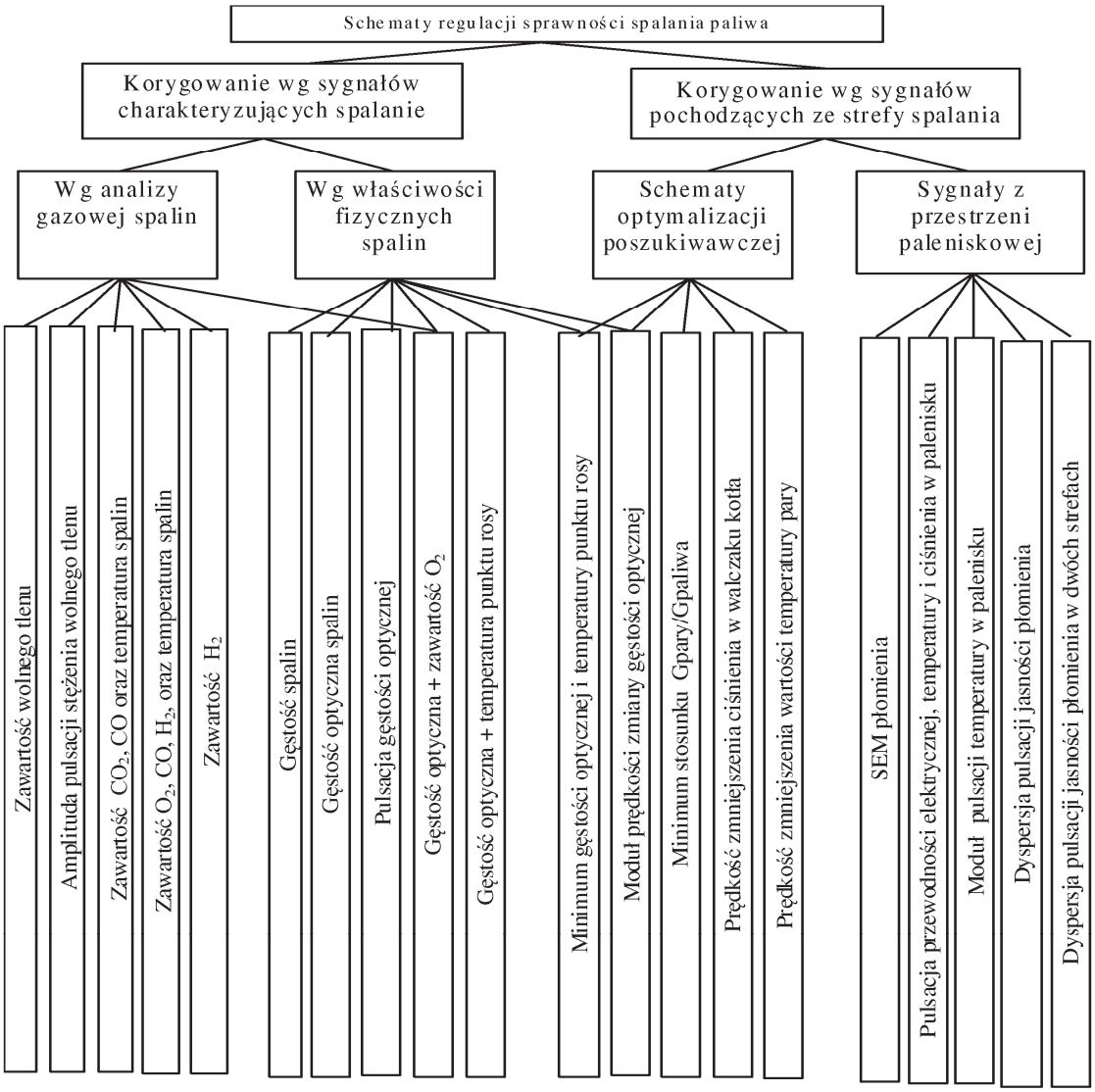
4. Uzasadnienie koncepcji regulacji automatycznej

We wcześniejszych publikacjach autorzy sformułowali zasady spalania paliwa z zastosowaniem metody regulowanego resztkowego niedopału chemicznego [4]. To wymaga określenia zależności bezwzględnej wartości niedopału chemicznego (CO_e, mg/m^3) i tlenków azotu NO_x (mg/m^3) od wydajności i trybu powietrznego paleniska, które wyrażane jest przez przepływ gazu i powietrza. Do tej pory automatyzacja ograniczona była tylko do regulacji poziomów w walczaku kotła. Rozwój automatyzacji procesów technologicznych wykazuje, że charakterystycznym szczegółem opracowania systemu sterowania jest w pierwszej kolejności nie przeszukiwanie optymalnych algorytmów funkcjonowania, lecz wybór optymalnego systemu informatyczno-pomiarowego [15]. Wybór typu i ilości kanałów łączności obiektu z regulatorem i usytuowanie punktów odbioru sygnałów charakteryzujących prace obiektu wywiera decydujący wpływ na jakość funkcjonowania układu sterowania.

Opracowanie systemów regulacji sprawności zużycia paliwa można podzielić na dwie grupy w zależności od stosowanych sygnałów korygujących. W pierwszej grupie korygowania dostarczanie powietrza wykonuje się według sygnałów charakteryzujących wyniki spalania paliwa, natomiast w drugiej – według sygnałów odbieranych w trakcie spalania. Z kolei pierwszą grupę sygnałów korygujących można podzielić na dwie samodzielne podgrupy. Jedna z nich wykorzystuje skład gazowy produktów spalania zaś druga podgrupa oparta jest na sygnałach, które powstają na drodze pomiaru właściwości fizycznych spalin. Poszukiwanie schematów sterowania ekonomicznością jest bardzo zróżnicowane według sygnałów charakteryzujących reakcje spalania np. poprzez korygowanie dostarczanego powietrza wg wartości SEM (Siła Elektromotoryczna), które powstaje w dwóch równoległych usytuowanych w płomieniu prętach. Uważa się, że wartość SEM zależy od współczynnika nadmiaru powietrza oraz wydajności zespołu kotłowego, co pozwala wiarygodnie charaktery-

zować proces spalania – poprzez pomiar pulsacji przewodności elektrycznej płomienia i temperatury czyli na podstawie średniocałkowej wartości tych pulsacji, które kształtują sygnał sterujący (rys. 3).

W schematach regulacji „paliwo-powietrze" sygnał regulacji stosuje się jako korygujący. W przypadku zmiany ciśnienia w głównej magistrali włącza się regulator paliwa zmieniający jego dopływ do palników. Tę zmianę przekazuje się do regulatora powietrza, który odpowiednio zmienia przepływ powietrza do momentu aż impuls wg przepływu powietrza skompensuje impuls wg przepływu paliwa.



Rys. 3. Klasyfikacja sposobów regulacji sprawności
Fig. 3. Classification of the efficiency regulation methods

W przypadku zmiany wartości opałowej paliwa niezmienna pozostaje zawartość tlenu w spalinach przy niezmiennej wydajności kotła. Można stwierdzić, że informacje o zawartości wolnego tlenu polepszają pracę rozpatrywanego schematu, jak również innych schematów recyrkulacji stosunku „paliwo-powietrze". Warianty udoskonalonych w ten sposób układów okazują się duże i skomplikowane w nastawianiu. Dlatego dalszym rozwojem stają się schematy regulacji ekonomiczności, w których funkcje regulatora spełnia sam regulator wolnego tlenu w spalinach.

Podkreślić należy, że schematy sterowania ekonomicznością oparte wyłącznie na informacji o zawartości wolnego tlenu w realnych warunkach eksploatacji nie zawsze się sprawdzają. Na przykład jeśli z jakichkolwiek przyczyn pojawi się niedopał chemiczny wówczas zawartość wolnego tlenu w spalinach zwiększa się regulator wolnego tlenu dążąc do utrzymania zadanego nadmiaru powietrza zmniejszy jego przepływ a to spowoduje dalsze zwiększenie niedopału i odpowiednich strat paliwa. Dlatego też proponuje się stosować impuls wg amplitudy pulsacji wolnego tlenu. Wiadomo jest, że sprawność kotła osiąga maksymalną wartość gdy suma strat ciepła od niedopału chemicznego i strat spalinowych będzie minimalna. Dlatego powstał układ wykorzystujący sygnały o temperaturze spalin i zawartości w nich CO_2 i CO.

W późniejszych pracach tego kierunku sygnał o zawartości CO_2 którego stabilność charakteryzuje optymalny tryb spalania tylko dla określonego paliwa i przy niezmiennym obciążeniu cieplnym paleniska zastąpiony został sygnałem o zawartości wolnego tlenu.

Zgodnie z propozycją w [16] sygnał wg CO i H_2 w schemacie regulacji dopływu powietrza jest głównym i blokuje inne sygnały w przypadku zwiększenia produktów niedopału powyżej zadanej normy. W innych trybach gdy straty ciepła od niedopału chemicznego są mniejsze od wartości granicznej sterowanie dopływem powietrza wykonuje się według zawartości wolnego tlenu i temperatury spalin. Należy jeszcze raz podkreślić, że stabilność tylko tych dwóch parametrów nie charakteryzuje w pełni optymalnego trybu spalania ponieważ przy różnych obciążeniach kotła optymalna wartość współczynnika nadmiaru powietrza również się różni.

Sposób optymalizacji procesu spalania z wykorzystaniem korygującego sygnału według minimum strat od niedopału chemicznego zaproponowano w [17]. Jako sygnał charakteryzujący te straty przyjęto stężenie H_2 w spalinach na poziomie 0,005%. Działanie układu różni się w trybach stabilnych i w trybach przejściowych.

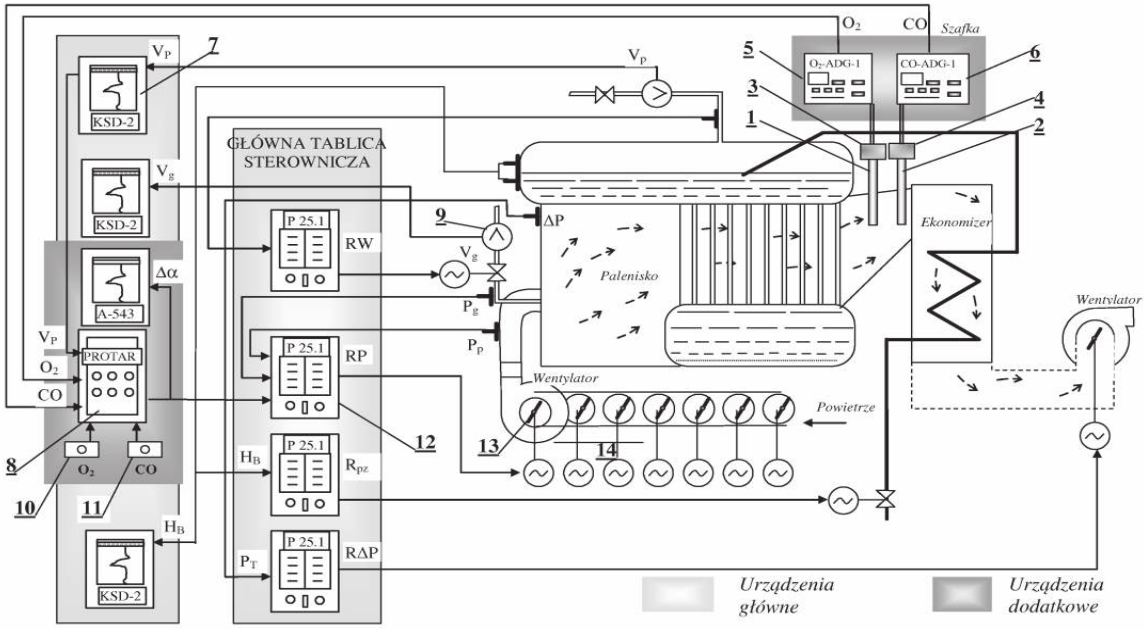
Analiza znanych układów regulacji ekonomiczności ze względu na zgodność z głównymi celami tej regulacji wskazuje że najbardziej efektywnym jest układ z wykorzystaniem regulujących i korygujących impulsów na podstawie informacji o zawartości tlenu i tlenku węgla [18]. Konieczność pomiaru zawartości CO, według większości autorów w sposób najbardziej pełny i opera-

tywny charakteryzuje zupełność spalania i częściowo ekologiczną czystość procesu [19].

Analiza wyników badań określających wartość uogólnionego kryterium energo-ekologicznego w strefie regulowanego resztkowego niedopału chemicznego za pomocą modelu fizyko-matematycznego świadczy o wiarygodności kryterium optymalności procesu paleniskowego odpowiadającego określonej zawartości CO w spalinach. Wartość optymalnego stężenia CO odniesiona do jednakowego nadmiaru powietrza (np. α=1) zależy od rodzaju palnika i obciążenia kotła. Jednak wykorzystanie wyłącznie informacji o niedopale chemicznym w układzie automatycznej regulacji stosunku „paliwo powietrze" ograniczone jest w wyniku występowania tzw. „ślepych stref", w których regulator nie uzyskuje wystarczającej informacji ilościowej niezbędnej do regulacji [7]. Taka sytuacja powstaje w przypadku odchylenia faktycznego nadmiaru powietrza ustalanego przez główny układ automatyki według stosunku „ciśnienie gazu/ ciśnienie powietrze" ustalonego podczas nastawiania kotła. Przyczynami takiego odchylenia są zmiany wartości czynników zewnętrznych rozpatrzonych w rozdziale 2 podczas opracowania modelu fizyko-matematycznego z uwzględnieniem bardzo wąskiej strefy nadmiaru powietrza przy spalaniu według metody RRNCH oraz niewystarczającej dokładności regulacji przepływu powietrza od strony głównego układu automatyki. W przypadku przewyższenia optymalnej wartości α_{opt} względem faktycznej wartości α_f, z uwzględnieniem lawinowego charakteru wzrostu stężenia tlenku węgla wartość CO wychodzi poza granice przedziałów pomiarowych analizatora i cały system regulacji trafi do górnej ślepej strefy. Odwrotnie w przypadku przewyższenia α_f od α_{opt} brak śladów niedopału chemicznego wprowadza system regulacji do dolnej „ślepej strefy". Poza tym brak informacji o wartości nadmiaru powietrza powoduje zniekształcenie faktycznej zawartości CO obniżając ją 1,2÷1,4 razy (czyli o 20÷100 ppm). Ten fakt wymaga obowiązkowo stosować pomiar stężenia O_2, którego wartość zmienia się niemal proporcjonalnie do przepływu powietrza w strefie krytycznych wartości α.

5. Funkcjonalny schemat blokowy SAR

Zgodnie z wybraną ideologią budowy SAR opracowano system sterowania jakością spalania paliwa [6]. Funkcjonalny schemat blokowy zespołu z opracowanym systemem kontroli i sterowania jakością spalania paliwa pokazano na rys. 4.



Rys. 4. Funkcjonalny schemat blokowy zespołu kotłowego z systemem sterowania spalaniem paliwa
Fig. 4. Functional block scheme of the boiler unit with the fuel burning control system

Głównym przeznaczeniem regulatora stosunku „paliwo-powietrze" jest korygowanie liniowej zależności między ciśnieniem paliwa a powietrza realizowanego w głównym realizatorze przepływu powietrza zgodnie ze zmianami zewnętrznych czynników zakłócających, które mogą wywierać wpływ na optymalność trybu spalania.

Koncepcja opracowanego systemu optymalnego sterowania przewiduje, że do istniejącego układu automatycznej regulacji dołącza się dodatkowo regulator korygujący wykonany na bazie programowanego regulatora mikroprocesorowego (w oryginalnej wersji –„PROTAR" lub „Miniterm-300"). Takie rozwiązanie pozwala zrealizować algorytm regulacji po praktycznie nieograniczonej złożoności.

6. Wnioski

1. Porównawcza analiza metod podwyższania efektywności i jakości spalania paliwa stałego w kotłach przemysłowo-grzewczych ujawniła niewątpliwe zalety kierunku technologicznego z obowiązkowym zastosowaniem automatycznej regulacji wyznaczonych czynników.
2. Jedną z najbardziej efektywnych metod odpowiadającą koncepcji mało kosztownej modernizacji jest spalanie paliwa z regulowanym resztkowym niedopałem chemicznym z zastosowaniem układu automatycznej optymalizacji regulacji parametrów wyznaczających przebieg procesu spalania.

3. Analiza doświadczenia wdrażania środków technologicznych na kotłach przemysłowo-grzewczych świadczy o ich na ogół wysokiej efektywności, która jednak w znacznym stopniu uzależniona jest od typu i stanu technicznego wykorzystywanego sprzętu podstawowego i pomocniczego.
4. Z uwzględnieniem koncepcji energo-ekologicznej modernizacji istniejących urządzeń techniki kotłowej można polecić następujący schemat jej realizacji:
   - automatyzacja regulacji stosunku „paliwo-powietrze",
   - optymalizacja spalania na zasadzie technologicznej metody regulowanego resztkowego niedopału chemicznego,
   - optymalizacja spalania z zastosowaniem technologicznej metody wtrysku wilgoci do SDW (ewentualnie – uproszczonej recyrkulacji produktów spalania).
5. Głównym czynnikiem ograniczającym, który obecnie nie pozwala osiągnąć maksymalnego efektu energo-ekologicznego przy zastosowaniu środków technologicznych jest brak lub niski poziom automatycznej regulacji czynników wyznaczających przebieg procesu spalania, a tym bardziej ich optymalizacji. To uzasadnia istotną potrzebę opracowania udoskonalonych niedrogich i szybko wdrażanych systemów automatycznej optymalizacji trybów spalania.

Literatura

1. **Szkarowski A., Janta-Lipińska S.:** *Регулируемый остаточный химнедожог как инструмент оптимизации сжигания топлива*. Materiały IV Międzynarodowej Naukowo-Praktycznej Konferencji Nowoczesnych Naukowych Osiągnięć, Przemyśl 2008.
2. **Szkarowski A., Janta-Lipińska S.:** *Fuel combustion optimizing by regulated level of chemical underburn*. Proceedings of the 21st International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, Cracow-Gliwice June 24-27, 2008.
3. **Szkarowski A., Janta-Lipińska S.:** *Энергетическая и экологическая оценка сжигания топлива с регулируемым остаточным химнедожогом*. V Международная научно-практическая конференция Новые топлива с присадками, Sankt Petersburg 2008.
4. **Szkarowski A., Nowikow O., Okatjew A., Kociergin M.:** *Intelektualny system sterowania jakością spalana paliwa*". Kompleksowe i szczegółowe problemy ochrony środowiska. VI Ogólnopolska Konferencja Naukowa. Koszalin-Ustronie Morskie, 2003.
5. **Kruczek St.:** *Kotły. Konstrukcje i obliczenia*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2001.

6. **Крыжановский В.Н.:** *Модельные исследования образования окислов азота в топливо-сжигающих устройствах // Окислы азота в продуктах сгорания топлива*. Киев. – С. 35-39, 1981.
7. **Кочергин М.А.:** *Особенности ведения режимов горения с использованием системы регулирования экономичным сжиганием топлива*". Тезисы докл. Междунар научн.-техн. конф. молодых ученых и студетов, С.-Петерб. гос. архитектур.-строит. ун-т.– СПб.– Ч. 2.– С.132-135, 2000.
8. **Котлер В.Р., Беликов С.Е., Кругляк Е.Д.:** *Снижение выбросов оксидов азота при сжигании газа в котле ДЕ-25-14ГМ*. Пром. энергетика. №1. С. 29-31, 1993.
9. **Котлер В.Р., Енякин Ю.П.:** *Реализация и эффективность технологических методов подавления оксидов азота на ТЭС*. Теплоэнергетика. №6. С. 2-9, 1994.
10. **Беликов С.Е., Котлер В.П.:** *Малые котлы и защита атмосферы. – М.*". Энергоатомиздат. 125 с, 1996.
11. **Иванов В.В.:** *Исследование методов сокращения выбросов токсичных продуктов сгорания в котлах разной мощности при сжигании газа и мазута. Теория и практика сжигания газа*". Л.. С. 325-327, 1981.
12. **Лохматов В.М.:** *Автоматизация промышленных котельных*. Л.: Энергия. 208 с, 1970.
13. **Новиков О.Н., Шкаровский А.Л. Кочергин М.А.:** *Снижение вредных выбросов при сжигании топлива в котлах и печах регулированием соотношения „топливо-воздух*". Тез. докл. семинара "HI-TECH Investments Innovations". СПб. С.64-65, 1999.
14. **Шкаровский А.Л.:** *Повышение эффективности защиты воздушного бассейна при сжигании газообразного и жидкого топлива*. Дис. д-ра. техн. Наук, С.-Петерб. гос. архитектур.–строит. ун-т. СПб. 354 с, 1997.
15. **Ротач В. Я.:** *Теория автоматического управления теплоэнергетиче-скими процессами*". М.: Энергоатомиздат. 296 с, 1985.
16. А. с. 274297 (СССР). -Б. И., 1970. №21
17. А. с. 231701 (СССР). -Б. И., 1968. №36.
18. **Шкаровский А.Л., Кочергин М.А., Новиков О.Н.:** *Выбор сигналов коррекции для систем регулирования экономичным сжиганием топлива.* Докл. 56-й науч. Конф. профессоров, преподавателей, науч. работников, инженеров и аспирантов ун-та, С.-Петерб. гос. архитектур.–строит. ун-т.– СПб. Ч.1. С. 112–113, 1999.
19. **Новиков О.Н., Шкаровский А.Л. Кочергин М.А.:** *Снижение вредных выбросов при сжигании топлива в котлах и печах регулированием соотношения „топливо-воздух"*. Тез. докл. семинара "HI-TECH Investments Innovations". СПб. С.64-65, 1999.

Automatic Control of Burning Quality of Solid Fuel in Industrial Heating Boilers

Abstract

The issue of improvement of organic fuel combustion provides for common solving of complex and often contrary problems of increase of its economic use and, at the same time, decrease of emission of harmful components into the atmosphere. One of the most perspective solutions of energy-saving and ecological modernization is optimization of the combustion process according to the criterion of economy and ecological excellence.

Technological measures constitute one of the ways of modernisation (figure 1), which, at the same time, makes it possible to solve the ecological and energy-saving constituent of the optimisation process without applying expensive structure changes. Such solutions are, at the same time, oriented on choking of nitrogen oxide and increase of completeness of fuel combustion. The effectiveness of such solutions largely depends upon capacities of basic and auxiliary boiler equipment, burner construction, furnaces, pressure and exhaust fans, control automation degree and quality of technological parameters.

One of the most significant issues relating to use of technological solutions is optimisation of parameters affecting the value of generalised energy-saving and ecological criterion. It is possible to achieve maximum optimisation effect only by use of automatic control of controlled factors on the basis of microprocessor automation systems. In practice, the most commonly used systems are systems of "fuel-air" relation, which control air flow in accordance with the concentration value of free oxygen or in proportion to the fuel flow. As shown in their definition, such systems cannot ensure simultaneous solving of fuel saving problems and decrease of emission of harmful fuel components into the atmosphere.

Test results as well as experience gained from numerous implementations of the team proved that it is possible to achieve promptness and ecological efficiency in relation to the existing boilers complying with requirements of the EU for gas and liquid fuel combustion. The aim of further research was to disseminate the methods developed in relation to boilers fueled by solid fuel. The subject of the research was a series of WR boilers designed to operate for industrial and heating purposes (Table 1). The boilers are equipped with a traditional layered furnace with a mechanical scaly bed (Figure 2).

Following selection and justification of control ideology (Figure 3), the authors developer rules for automatic control of fuel combustion quality. The concept of optimal control makes it possible to realize its algorithm on the basis of simultaneous measurements of oxygen and carbon dioxide in the fumes. The algorithm is a basis of operation of solid fuel combustion automatic control system (Figure 4), which contains a new element, namely zonal control of air flow. The envisaged effect of the system use is 10% of fuel saving per year with accompanying decrease of nitrogen oxides emission into the atmosphere by 20÷60%.

18

Wpływ wysokości i rozkładu opadów atmosferycznych na uwilgotnienie gleb wytworzonych z gruntów pogórniczych[1]

Czesław Szafrański, Piotr Stachowski, Paweł Kozaczyk
Uniwersytet Przyrodniczy, Poznań

1. Wstęp

Morfogenetyczna działalność górnictwa w rejonie Konińskiego Zagłębia Węgla Brunatnego, zaznaczyła się na powierzchni około 15000 ha. Planuje się objęcie odkrywkową eksploatacją dalszych 3000 ha [2]. Ukształtowana przez górnictwo nowa rzeźba powierzchni i nowa pokrywa glebowa, wpisane zostały na trwale w środowisko. Powstające zwałowiska, pomimo iż w skali kraju zajmują niewielki areał, to w rejonach, gdzie jest górnictwo odkrywkowe, stanowią stosunkowo duży udział w powierzchni użytków rolnych. Miejsce gleb, najczęściej niskich klas bonitacyjnych, zajęły grunty pogórnicze określane również jako użytki pokopalniane. Charakteryzując się zmiennością, determinowaną budową litologiczną i technologią robót górniczych [3]. Przekształcone zostają również stosunki wodne i reżim hydrologiczny obszarów przyległych. Jak wskazuje Mioduszewski [5] zasoby wodne powstają w przestrzeni tworzonej przez obszary rolne i leśne w wyniku zmiennych w czasie i przestrzeni opadów atmosferycznych. Jest to szczególnie ważne na gruntach pogórniczych, gdzie występuje duża zależność uwilgotnienia od warunków pogodowych. Grunty te charakteryzują się typowo opadowo-retencyjną gospodarką wodną, w której jedynym źródłem wody są opady atmosferyczne, gdyż zwierciadło wody gruntowej zalega bardzo głęboko i nie ma wpływu na uwilgotnienie wierzchnich warstw tych gruntów [13]. Jakość powstającej w procesie rekultywacji gleby jest często wyższa niż gleb zalegających na tym terenie przed eks-

[1] Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2006-09 jako projekt badawczy

ploatacją. Rolę człowieka, w tej prowadzonej z konieczności gospodarczej działalności, należy postrzegać jednak nie tylko jako dewastatora rolniczej i leśnej przestrzeni produkcyjnej, lecz również jako kreatora jej nowej jakości i wartości. Dotychczas prowadzone badania koncentrowały się głównie na zmianach zachodzących w środowisku glebowym wskutek odwadniającego oddziaływania górnictwa odkrywkowego [7, 8], jak również na zrekultywowanych terenach pogórniczych [13]. Skuteczność zabiegów rekultywacyjnych na tych terenach w dużej mierze uzależniona jest od uwilgotnienia gruntów pogórniczych [8]. Wiedza o uwilgotnieniu wierzchnich warstw gruntów pogórniczych może być bardzo przydatna przy podejmowaniu decyzji o sposobie rekultywacji i zagospodarowania zwałowisk oraz przy doborze gatunków i odmian roślin do ich obsiania i nasadzenia.

Celem pracy była ocena wpływu wysokości i rozkładu opadów atmosferycznych na uwilgotnienie wierzchnich warstw użytkowanych rolniczo gleb powstałych z gruntów pogórniczych w zróżnicowanych (pod względem opadów i temperatur powietrza) okresach wegetacyjnych 2004 i 2007 roku.

2. Materiał i metody badań

W pracy przedstawiono wyniki badań i obserwacji terenowych prowadzonych na terenie pola doświadczalnego Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu, zlokalizowanego 10 km na północ od Konina. Obszar objęty badaniami położony jest w południowej części zwałowiska wewnętrznego odkrywki Pątnów, na którym od trzydziestu lat prowadzone są statyczne doświadczenia polowe nad: tempem procesów glebotwórczych różnymi systemami uprawy, nawożenia oraz użytkowania gruntów pogórniczych, i wielkością uzyskiwanych plonów.

Badania i obserwacje terenowe są prowadzone na 5 doświadczalnych powierzchniach o wielkości 0,14 ha każda, o zróżnicowanym ich rolniczym użytkowaniu: naturalna sukcesja, lucerna siewna, żyto ozime, ugór zielony (uprawa żyta ozimego-przyorywanego w I dekadzie czerwca, i mieszanki jednorocznych roślin motylkowych-przyorywanej w I dekadzie września na nawóz zielony) i czarny ugór. Na podstawie wykonanych wierceń i odkrywek gleboznawczych wyznaczono, na każdej powierzchni zasięgi gleb o podobnej budowie profilu. Profile te są charakterystyczne w 70-80% dla badanych powierzchni. W pracy poddano szczegółowej analizie kształtowanie się zmian zasobów wodnych w 5 profilach, typowych dla analizowanych powierzchni doświadczalnych, o nawożeniu mineralnym na poziomie 1 NPK. Przez pierwsze 10 lat zastosowano zwiększone nawożenie fosforowo-potasowe, które po 1988 roku zmniejszono zgodnie z potrzebami nawozowymi uprawianych roślin w ilości: od 160 kg N, 80 kg K_2O, 40 kg P_2O_5. Na wybranych powierzchniach wykony-

wano systematyczne, z częstotliwością dwutygodniową, pomiary wilgotności gleby za pomocą sondy profilowej.

W wierzchnich warstwach badanych profili glebowych mierzono infiltrację (0-30 cm) i perkolację (30-60 cm) metodą podwójnych pierścieni, w 4 powtórzeniach dla każdego poziomu [6]. Skład granulometryczny oraz właściwości fizyczne, chemiczne i wodne badanych profili glebowych oznaczono w laboratorium Katedry Melioracji, Kształtowania Środowiska i Geodezji UP w Poznaniu metodami powszechnie znanymi i stosowanymi w gleboznawstwie [6, 9]:

- skład granulometryczny oznaczono metodą areometryczną Casagrande'a w modyfikacji Prószyńskiego z podziałem materiału glebowego na grupy granulometryczne,
- gęstość stałej fazy gleby (właściwa) oznaczono piknometrem,
- porowatość (pełną pojemność wodną) obliczono na podstawie gęstości właściwej i objętościowej,
- zawartość węgla organicznego oznaczono metodą Tiurina, po czym przeliczono ją na zawartość próchnicy (M.O.) wg wzoru: M.O.= C org · 1,724 [6],
- gęstość objętościową określono na podstawie próbek objętościowych o nienaruszonej strukturze, pobranych w 4 powtórzeniach z każdego poziomu cylindrami o pojemności $V = 100\ cm^3$.

Właściwości wodne określono na podstawie krzywych sorpcji wody (pF) i na ich podstawie ustalono ilość wody łatwo dostępnej dla roślin ($R_{WŁD} = Ru$) jako 2/3 wartości różnicy między zawartością wody odpowiadającej polowej pojemności wodnej R_{PPW}, (pF = 2,0), a wilgotnością trwałego więdnięcia R_{WTW}, (pF = 4,2) [11].

Przebieg warunków meteorologicznych przeanalizowano na podstawie codziennych pomiarów opadów atmosferycznych na własnym punkcie pomiarowym oraz wyników codziennych pomiarów temperatury powietrza ze stacji meteorologicznej KWB „Konin" w Kleczewie.

3. Wyniki badań

Zwałowisko wewnętrzne, na którym znajduje się pole doświadczalne zbudowane zostało w połowie lat 70-tych metodą nieselektywnej gospodarki nadkładem. Zalicza się do typu zwałowisk o wierzchowinie dostosowanej do poziomu terenów przyległych. Wierzchnią warstwę zwałowiska wewnętrznego odkrywki "Pątnów" tworzy mieszanina wszystkich występujących w nadkładzie materiałów: glin zwałowych, piasków czwartorzędowych, sporadycznie piasków mioceńskich i iłów. Rozmieszczenie oraz zmieszanie skał nadkładowych było bardzo przypadkowe. W wierzchniej warstwie badanego zwałowiska, występuje zmienność gruntów w układzie przestrzennym i profilowym [1]. Analizowane

gleby pod względem kategorii agronomicznej należą do gleb średnich, a zawartość części spławianych pozwala je zaklasyfikować do glin lekkich silnie lub słabo spiaszczonych. Ilościowy udział poszczególnych frakcji jest charakterystyczny dla gleb terenów pogórniczych Konińskiego Zagłębia Węglowego [12].

Szczegółowe badania gleboznawcze wykazały, że wierzchnią warstwę zwałowiska tworzą grunty pogórnicze o uziarnieniu od piasku luźnego do gliny ciężkiej. Przeważają utwory o składzie granulometrycznym piasków gliniastych i glin piaszczystych [13], co stwierdzono w analizowanych profilach glebowych. Gęstość objętościowa w wierzchniej warstwie (0-25 cm) badanych profili wynosi od 1,68 do 1,87 $Mg \cdot m^{-3}$, średnio 1,77 $Mg \cdot m^{-3}$. Natomiast głębsze warstwy wykazują większe zagęszczenie, gdyż średnia gęstość objętościowa osiąga wartość 1,84 $Mg \cdot m^{-3}$ (tabela 1). Związane to jest z mniejszą zawartością substancji organicznej i słabą penetracją korzeni roślin uprawnych. Wzrost gęstości objętościowej gleb zaobserwować można już w warstwie 25-40 cm. Największy wzrost gęstości objętościowej wystąpił w warstwie 40-70 cm, w której gęstość objętościowa wahała się od 1,58(profil 2) do 1,98$Mg \cdot m^{-3}$ (profil 1). W tej warstwie (40-70 cm), stwierdzono największe zróżnicowanie gęstości objętościowej pomiędzy warstwą orną i podorną, które wynoszą od 0,01(profil 1) do 0,14 $Mg \cdot m^{-3}$(profil 2), średnio 0,10 $Mg \cdot m^{-3}$. Związane to może być z większą liczbą zabiegów uprawowych i pielęgnacyjnych stosowanych na ugorze zielonym oraz czarnym ugorze.

Na badanych powierzchniach doświadczalnych, istnieje zróżnicowanie w zawartości substancji organicznej. Najmniejszą zawartością próchnicy charakteryzują się gleby na powierzchniach z naturalną sukcesją i czarnym ugorze. Natomiast na dwóch pozostałych powierzchniach, z uprawą żyta ozimego i na ugorze zielonym, zawartość substancji organicznej szczególnie w warstwie 0-40 cm, jest o połowę wyższa i wynosi średnio 1,00% (tabela 1). Spowodowane jest to stosowaniem na tych powierzchniach wieloletnich, zróżnicowanych zabiegów rekultywacji i zagospodarowania rolniczego, których celem jest szybszy przyrost substancji organicznej i wytworzenie poziomu próchnicznego.

Zróżnicowanie składu granulometrycznego badanych powierzchni, wpłynęło także na różnice we właściwościach wodnych analizowanych profili gleb pogórniczych.

Stan retencji odpowiadający polowej pojemności wodnej (R_{PPW}), w warstwie 0-100 cm jest najmniejszy w profilach glebowych usytuowanych na powierzchni z naturalną sukcesją i lucerną i osiąga wartość od 176 mm (profil 2) do 226 mm (profil 1). W pozostałych profilach glebowych, stan retencji przy PPW jest większy i wynosi średnio 278 mm (tabela 1).

Przeprowadzone badania wykazały także istotne różnice w zawartości wody łatwo dostępnej dla roślin ($R_{WŁD}$), która w analizowanych profilach glebowych, waha się od 82 mm (profil 2) do 147 mm (profil 5).

Tabela 1. Skład granulometryczny i wybrane właściwości fizyczne, chemiczne i wodne gleb na obszarach pogórniczych

Table 1. Texture groups and some physical, chemical and water properties of soils of post-mining areas

Nr profilu Roślina **Profile No** Plant	Warstwa Layer	Skład* granulometryczny Texture	Gęstość objętościowa Bulk density	Materia org. Organic matter	Stan retencji w warstwie water storage in layer 0-100 cm			k $cm \cdot h^{-1}$	
	cm		$Mg \cdot m^{-3}$	%	R_{PPW} mm	$R_{WŁD}$ mm	R_{WTW} mm	0-30 cm	30-60 cm
1 naturalna sukcesja	0-25	**gp**	1,87	0,59	226	123	42	10,8	1,12
	25-40	**gp**	1,99	0,53					
	40-70	**pg**	1,98	0,41					
	70-100	**pg**	1,96	0,42					
2 lucerna lucerne	0-25	**gp**	1,68	0,34	176	82	54	8,48	1,38
	25-40	**p**	1,72	1,13					
	40-70	**p**	1,58	0,72					
	70-100	**pg**	1,62	0,11					
3 żyto ozime winter rye	0-25	**g**	1,81	1,60	266	122	83	1,28	0,15
	25-40	**gp**	1,98	1,85					
	40-70	**gl**	1,91	1,19					
	70-100	**gl**	1,97	0,78					
4 ugór zielony green fallow	0-25	**gp**	1,72	1,02	287	124	101	1,37	0,15
	25-40	**gl**	1,69	1,23					
	40-70	**g**	1,80	1,02					
	70-100	**g**	1,88	1,12					
5 czarny ugór black fallow	0-25	**gp**	1,79	0,90	280	147	60	1,08	0,66
	25-40	**gl**	1,82	0,86					
	40-70	**gl**	1,92	0,80					
	70-100	**gp**	1,97	0,76					

*skład granulometryczny wg PN-R04033, Texture group according to: PN-R04033,
R_{PPW} – stan retencji przy polowej pojemności wodnej, water storage at field capacity,
$R_{WŁD}$ – stan retencji odpowiadający wodzie łatwo dostępnej dla roślin, water storage at easy accessible for plants,
R_{WTW} – stan retencji przy wilgotności trwałego więdnięcia, water storage et wilting point,
k – wartość współczynnika infiltracji ustalonej dla warstwy ornej (0-30 cm) i współczynnika perkolacji dla warstwy podornej (30-60 cm), value vertical percolation in layer (0-30 cm) and vertical percolation in layer (30-60 cm)

Przeprowadzone badania terenowe wykazały również istotne różnice w przepuszczalności wierzchnich warstw badanych gleb (tab.1). Współczynniki infiltracji ustalonej w warstwie 0-30 cm, na powierzchni z naturalną sukcesją roślinną i z uprawą lucerny siewnej wahają się od 8,48 $cm \cdot h^{-1}$ do 10,8 $cm \cdot h^{-1}$. Na pozostałych trzech powierzchniach, współczynnik infiltracji w warstwie 0-30 cm oscyluje od 1,08 $cm \cdot h^{-1}$ (profil 5) do 1,37 $cm \cdot h^{-1}$ (profil 4). Kilkakrotnie

mniejsze wielkości uzyskano w warstwie 30-60 cm badanych gleb. Szybkość przesiąkania wody w tej warstwie jest większa także w profilach typowych dla naturalnej sukcesji roślinnej i lucerny siewnej. Natomiast pomierzone współczynniki perkolacji w pozostałych analizowanych profilach wahały się od 0,15 $cm \cdot h^{-1}$ (profil 3 i 4) do 0,66 $cm \cdot h^{-1}$ (profil 5). Potwierdzają się spostrzeżenia innych autorów [10, 14], że utwory o składzie granulometrycznym glin lekkich i glin, pochodzące z glin zwałowych szarych, deponowane na zwałowiskach są w wysokim stopniu skonsolidowane, mało przepuszczalne oraz charakteryzują się dużą ściśliwością.

Przy ocenie uwilgotnienia lat hydrologicznych, poza wysokością opadów i temperatur powietrza oraz ich odchyleń od średnich z wielolecia, bardzo istotne jest także następstwo półroczy hydrologicznych. Biorąc pod uwagę powyższe czynniki, przyjęto że rok hydrologiczny 2003/04 z sumą opadów 462 mm, niższą od średniej z wielolecia o 55 mm, jako rok suchy, a rok hydrologiczny 2006/07, z sumą opadów 578 mm, wyższą od średniej z wielolecia o 61 mm, uznano jako mokry.

Najmniejsze zapasy wody we wszystkich profilach wystąpiły w suchym okresie wegetacyjnym 2004 roku, w którym suma opadów 923 (mm) była o 83 mm niższa od średniej z wielolecia. We wszystkich analizowanych profilach zapasy wody, w okresie od kwietnia do sierpnia spadły poniżej dolnej granicy wody łatwo dostępnej dla roślin WŁD (tabela 2). Najmniejsze zapasy wody wystąpiły w profilach glebowych charakterystycznych dla powierzchni z uprawą lucerny (nr 2) i pokrytych naturalną sukcesją roślinną (nr 1) i wahały się od 65 mm (profil 2) do 74 mm (profil 1). Natomiast w profilach glebowych, typowych dla powierzchni z uprawą żyta ozimego (profil 3), ugoru zielonego (profil 4) oraz pozostających w czarnym ugorze (profil 5), minimalne zapasy wody były większe i wahały się od 117 mm (profil 3) do 143 mm (profil 5). Obniżenie zapasów wody w okresie wegetacyjnym 2004 roku, spowodowane było niższymi od średnich z wielolecia sumami opadów w kolejnych miesiącach tego okresu. Jednak korzystny rozkład opadów i przebieg temperatur powietrza w tym okresie umożliwił optymalny rozwój wegetatywny i generatywny roślin.

Pomimo pojawienia się krótkotrwałych niedoborów opadów w okresie wegetacyjnym 2004 roku nie wpłynęło to na rozwój i plonowanie roślin uprawianych na glebie wytworzonej z gruntów pogórniczych. Plony żyta wyniosły 32,7 $dt \cdot ha^{-1}$ i były wyższe o 8% od średnich uzyskiwanych na tych glebach. W kwietniu suma opadów była niższa od średniej z wielolecia o 15 mm, a deficyt opadów dla żyta wyniósł 17 mm. W tym okresie mógł jednak korzystać z wody retencjonowanej w glebie w półroczu zimowym, w którym suma opadów była zbliżona do średniej z wielolecia (190 mm). W maju, gdy zboża przechodzą trzy fazy rozwojowe (strzelanie w źdźbło, kłoszenie i kwitnienie), suma opadów była optymalna, zbliżona do średniej z wielolecia (49 mm). Po-

nadto w kwietniu i maju temperatura była niższa od średniej z wielolecia odpowiednio o 0,9°C i 1,1°C. Według Małeckiej [4] niskie temperatury powietrza w okresie intensywnego wzrostu wegetatywnego sprzyjają oszczędnemu gospodarowaniu wodą przez zboża oraz właściwej dystrybucji asymilatów między korzeniami a pędami. W następnych miesiącach temperatury powietrza były również zbliżone do średnich. Również plon lucerny (95 $dt \cdot ha^{-1}$) był wyższy o 13% od przeciętnie uzyskiwanego na gruntach pogórniczych, w ciągu 10-letniego użytkowania rolniczego. Pomimo, że znajdowała się na powierzchni o małych zdolnościach retencyjnych, jej głęboki system korzeniowy mógł korzystać z wody zgromadzonej w niżej położonych warstwach gleby.

W mokrym okresie wegetacyjnym 2007 roku, w którym suma opadów (373 mm) była wyższa o 53 mm od średniej z wielolecia, najwyższe zapasy wody były zbliżone do PPW, a minimalne zapasy wody we wszystkich profilach kształtowały się na poziomie 72% zapasów przy PPW. Pomimo braku niedoborów opadów, niekorzystny ich rozkład spowodował, że uzyskano niższe plony.

Dla plonowania żyta ważne są nie tylko optymalna ilość opadów w okresie wiosenno-letnim, ale przede wszystkim w półroczu zimowym, w którym suma opadów w okresie od stycznia do marca 2007roku była wyższa od średniej z wielolecia, odpowiednio o 57 mm i 17 mm. Również w kwietniu i maju sumy opadów były wyższe od średnich odpowiednio o 17 mm i 7 mm. Woda okresowo stagnowała na powierzchni, a rośliny rozwijały się w warunkach nadmiernego uwilgotnienia gleby. Niższe od średnich z wielolecia temperatury powietrza w okresie kwitnienia żyta (w maju o 1,9°C), spowodowały jego słabe zapylenie.

Również wyższa od średniej z wielolecia suma opadów (o 80 mm) przed zbiorem rośliny, nie sprzyjała uzyskaniu optymalnego plonu.

Dlatego też, z uwagi na wyżej wymienione warunki uzyskany plon żyta 27,7 $dt \cdot ha^{-1}$, był niższy od średniego o 9%. Plon lucerny (84 $dt \cdot ha^{-1}$) był zbliżone do przeciętnie uzyskiwanych na gruntach pogórniczych.

Przeprowadzona analiza wskazała, że ważną rolę w kształtowaniu się wielkości plonu roślin uprawianych na glebach powstałych z gruntów pogórniczych, odgrywa nie sumaryczna ilość opadów w okresie wegetacji, a ich rozkład. W okresie wegetacji 2004 roku, w którym pojawiły się niedobory opadów, plony żyta i lucerny były wyższe, gdyż ilość opadów w okresie ich największego zapotrzebowania w pełni pokryła ich potrzeby wodne.

Tabela 2. Maksymalne i minimalne zapasy wody w warstwie 0-100 cm oraz liczba dni z niedoborami wody w analizowanych okresach wegetacyjnych
Table 2. Maximum and minimum water contents in layer 0-100 cm number of days with water deficiencies in analysed vegetation periods

Okres bilansowy Balance period	Nr powierzchni, (profilu) No of area, (profile)	Użytkowanie Use	Zapasy wody w warstwie Contents water in layer 0-100 cm				Liczba dni z opadami (dni) Number of days with precipitation (days)
			max (mm)	% PPW	min (mm)	% PPW	
1.04-	1	sukcesja naturalna succession of plants	**216**	*96*	**74**	*33*	
30.09	2	lucerna lucerne	**170**	*96*	**65**	*37*	
2004	3	żyto ozime winter rye	**233**	*88*	**117**	*44*	**52**
(suchy)	4	ugór zielony green fallow	**239**	*83*	**120**	*42*	
(dry)	5	czarny ugór black fallow	**241**	*86*	**143**	*51*	
1.04-	1	sukcesja naturalna succession of plants	**215**	*95*	**167**	*74*	
23.09	2	lucerna lucerne	**193**	*110*	**135**	*77*	
2007	3	żyto ozime winter rye	**240**	*90*	**190**	*71*	**65**
(mokry)	4	ugór zielony green fallow	**257**	*90*	**186**	*65*	
(wet)	5	czarny ugór black fallow	**254**	*91*	**200**	*71*	

Wnioski

1. Szczegółowa analiza uwilgotnienia gleb wytworzonych z gruntów pogórniczych, w dwóch okresach wegetacyjnych o różnej sumie opadów potwierdziła, że ważną rolę w kształtowaniu ich zasobów wodnych odgrywa wysokość opadów.
2. Badania wykazały, że większe wahania uwilgotnienia gleb tych terenów zaobserwowano w suchym okresie wegetacyjnym 2004 roku, w którym minimalne zapasy wody spadły okresowo poniżej ilości wody łatwo dostępnej dla roślin.
3. Przeprowadzone badania potwierdziły również, że ważną rolę w kształtowaniu wielkości plonu roślin uprawianych na glebach pogórniczych odgrywa nie tylko ilość opadów, lecz ich rozkład, a także przebieg temperatur powie-

trza. Stwierdzono, że w okresach wiosenno-letnich, różnych dla rozwoju roślin decyduje to o ich rozwoju i plonowaniu.

4. W okresie wegetacji 2004 roku, w którym pojawiły się niedobory opadów, plony żyta i lucerny były wyższe, gdyż ilość opadów w okresie największego zapotrzebowania w pełni pokryła potrzeby wodne. Plon żyta wyniósł 32,7 $dt \cdot ha^{-1}$ i był wyższy o 8% od średnio uzyskiwanych na gruntach pogórniczych Również plon lucerny (95 $dt \cdot ha^{-1}$) był wyższy (o 13%) od przeciętnie uzyskiwanego na gruntach pogórniczych, w ciągu 10-letniego użytkowania rolniczego.
5. W mokrym okresie wegetacyjnym 2007 roku, pomimo korzystnej ilości opadów uzyskano niższe plony, gdyż wystąpiły okresy o niekorzystnym rozkładzie opadów. Wyniosły one dla żyta 27,7 $dt \cdot ha^{-1}$ i były niższe od średnich o 9%, a lucerny (84 $dt \cdot ha^{-1}$) były zbliżone do przeciętnie uzyskiwanych na gruntach pogórniczych.

Literatura

1. **Gilewska M**.: *Rekultywacja biologiczna gruntów pogórniczych na przykładzie KWB "Konin"*. Rocz. AR Poznań Zesz. 211, 59, 1991.
2. **Gilewska M**.: *Morfogenetyczna działalność górnictwa odkrywkowego w rejonie Konina i Turka.* Rocz. Gleboznawcze tom LIX, nr 2, 48-56, 2008.
3. **Gilewska M., Otremba K**.: *Zmienność przestrzenna wybranych właściwości gruntów pogórniczych.* Rocz. AR Poznań, CCCXLII, Melior. Inż. Środ. 23, 83-93, 2002.
4. **Małecka I**: *Studia nad plonowaniem pszenicy ozimej w zależności od warunków pogodowych i niektórych czynników agrotechnicznych.* Rocz. AR Poznań Zesz. 335, 122, 2003.
5. **Mioduszewski W**.: *Woda na obszarach wiejskich*. Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie. Tom 6 zeszyt 1 (16), Warszawa 2006.
6. **Mocek A., Drzymała St., Maszner P**.: *Geneza, analiza i klasyfikacja gleb*. Wyd. A R- Poznań, 416, 2000.
7. **Mocek A., Owczarzak W., Kaczmarek Z**.: *Zmiany zalegania wód gruntowych w glebach otaczających wyrobisko węgla brunatnego „Koźmin"*. Rocz. AR Poznań CCCXLII, Melior. Inż. Środ. 23, 331-342, 2002
8. **Owczarzak W., Mocek A**.: *Wpływ opadów atmosferycznych na gospodarkę wodną gleb antropogenicznych przyległych do odkrywek kopalni węgla brunatnego.* Zesz. Nauk. Uniwersytetu Zielonogórskiego 131, 276-286, 2004
9. **POLSKA NORMA PN-R-04033**: *Gleby i utwory mineralne – podział na frakcje i grupy granulometryczne.* Wyd. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa, 1998.
10. **Rząsa S., Młynarek Z**.: *Właściwości fizyczne glin zwałowych zlodowacenia środkowopolskiego (Riss) Niziny Wielkopolskiej.* PTPN. Prace Kom. Nauk Rol. i Nauk Leś., Tom XXIV, 245-264, 1968.
11. **Smedema L., Rycroft D**.: *Land drainage: planning and desing of agricultural drainage systems.* Basford Academic and Educatioral Ltd. London, 29-34, 1983.
12. **Spychalski W., Gilewska M**: *Wybrane właściwości chemiczne gleby wytworzonej z osadów pogórniczych.* Rocz. Gleboznawcze tom LIX, nr 2, 207-215, 2008.

13. **Szafrański Cz., Stachowski P**.: *Skład granulometryczny i właściwości fizykowodne rekultywowanych gruntów pogórniczych.* Rocz. AR Poznań 292, Melior. Inż. Środ. 18, 91-101, 1997.
14. **Wasilewski S**.: *Ocena przydatności gruntów przekształconych Zagłębia Konińskiego do rekultywacji rolniczej. Cz. 1. Właściwości gruntów pogórniczych.* Arch. Ochr. Środ. 1 Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN Konin-Zabrzu, 57-79, 1979.

Influence of Density and Distribution of Water Precipitation on the Moisture of Postmining Grounds

Abstract

This paper presents the results of field research and observations carried on five experimental areas located at the "Pątnów" inner waste heap. Static field research has been made in this area for thirty years and the analyses show the influence of different types of farming on the rate of soil processing.

The soil moisture of postmining grounds was analysed in detail during two vegetation periods of different precipitation density.

It concludes that during the vegetation period in 2004 the precipitation decreased about 88 mm from the average of previous years and that the minimal water reserves decreased below the water level easily accessible to plants. However, during the wet vegetation period in 2007, because of high level of precipitation, we observed unfavorable water distribution which influenced the development and crops of cultivated plants.

It confirmed that the dynamics of moisture in the soil of postmining grounds depends mainly on the distribution and not only on the density of water precipitation.

During the vegetation period in 2004, the crops of rye and lucerne were higher than that of 2007, because the density, optimum water distribution and the air temperature occurred during the period of the plants intensive needs of water and fully satisfied their development needs.

19

Wybrane problemy zaopatrzenia w gaz jednostek osadniczych w Polsce

Antoni Waldemar Żuchowicki
Politechnika Koszalińska

Jakub Żuchowicki
Polskie Górnictwo Naftowe i Gazownictwo

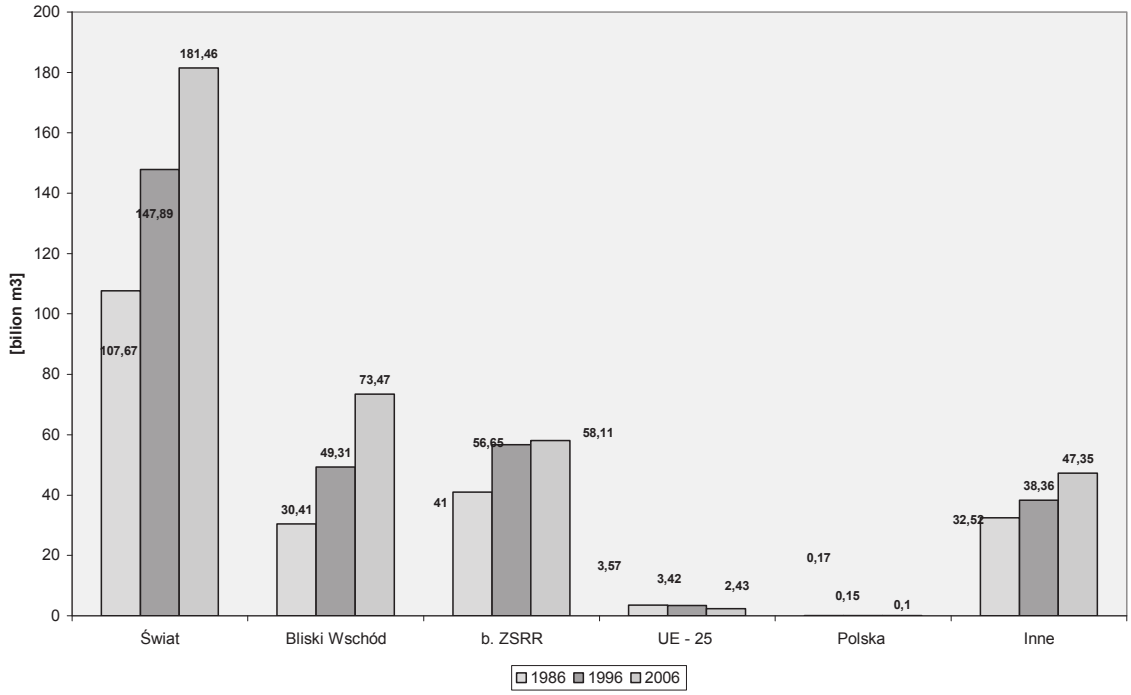
1. Wprowadzenie

System gazowniczy, wśród systemów liniowych takich jak zaopatrzenie w wodę, ciepło, energię elektryczną, kanalizacja, telekomunikacja, wyróżnia się koniecznością pozyskania większości medium ze źródeł położonych poza granicami kraju. Charakterystyczną cechą rynków gazowniczych jest wciąż silne scentralizowanie. Odnosi się to zarówno do podaży surowca, importu do Polski, przesyłania gazu, jak również jego magazynowania. W skali europejskiej (jak również światowej) od kilku lat utrzymuje się tendencja szybszego wzrostu popytu na gaz i ropę naftową niż ich podaży, czego efektem jest wzrost cen tak ropy naftowej, jak i gazu ziemnego. Prognozy międzynarodowych ośrodków analitycznych przewidują, że sytuacja taka utrzyma się w przyszłości.

Obecnie szacuje się, że światowe udokumentowane zasoby gazu ziemnego wynoszą (2006 r.) ok. 181,46 bilionów m^3 gazu ziemnego, z czego w rejonie Bliskiego Wschodu – 73,47 bilonów m^3, w krajach byłego Związku Radzieckiego ok. 58,11 bilionów m^3, w krajach Unii Europejskiej ok. 2,43 bilionów m^3, a w Polsce ok. 0,10 biliona m^3. Przy czym warto podkreślić, że na przestrzeni ostatnich 20 lat, tzn. w latach 1986÷2006 nastąpił znaczny (ok. 70%) przyrost światowych udokumentowanych zasobów gazu, przede wszystkim w krajach Bliskiego Wschodu. Jednakże zarówno w całej Unii, jak i w Polsce ilości te się zmniejszyły.

Tabela 1. Udokumentowane zasoby gazu ziemnego
Table 1. Documented resources of natural gas

[bilion m^3]	1986	1996	2006	zmiana % 1986 = 100%
Świat	107,67	147,89	181,46	169%
Bliski Wschód	30,41	49,31	73,47	242%
b. ZSRR	41	56,65	58,11	142%
UE – 25	3,57	3,42	2,43	68%
Polska	0,17	0,15	0,1	59%



Rys. 1. Udokumentowane zasoby gazu ziemnego
Fig. 1. Documented resources of natural gas

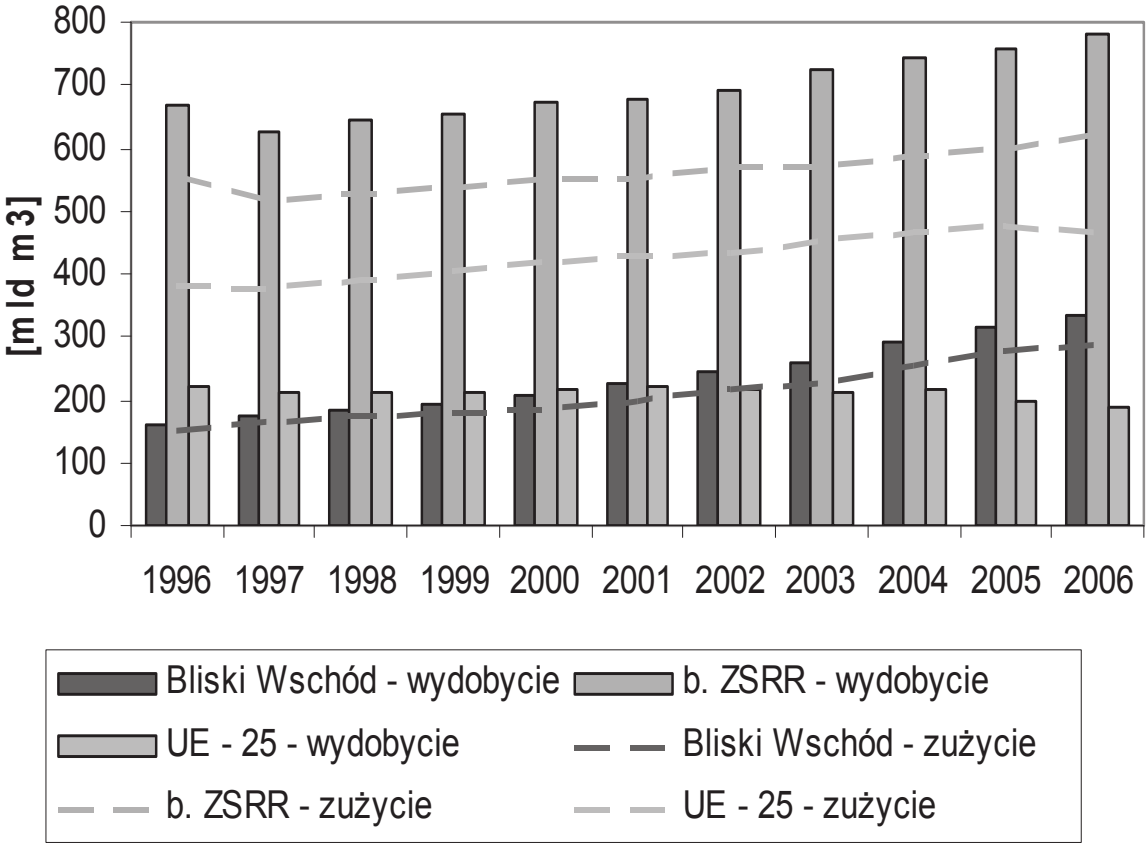
Wydobycie gazu ziemnego zarówno w Polsce (ok. 4 mld m^3/rocznie), jak i w Unii Europejskiej, od 10 lat utrzymuje się na podobnym poziomie. W krajach byłego ZSRR dosyć istotnie wzrasta, natomiast na Bliskim Wschodzie rośnie w sposób gwałtowny.

Tabela 2. Wydobycie gazu ziemnego
Table 2. Production of natural gas

[mld m^3]	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
Świat	2227,9	2231,5	2279,5	2343,7	2425,2	2482,1	2524,6	2614,3	2703,1	2779,8	2865,3
Bliski Wschód	158	175,4	184	193,8	206,8	224,8	244,7	259,9	290,7	317,5	335,9
b. ZSRR	669	627,4	644,5	656,2	674,5	677,3	691,9	723,5	745,8	760	779,3
UE – 25	219	211,1	209,8	213,1	218,4	220,1	215,4	212	215,3	199,8	190

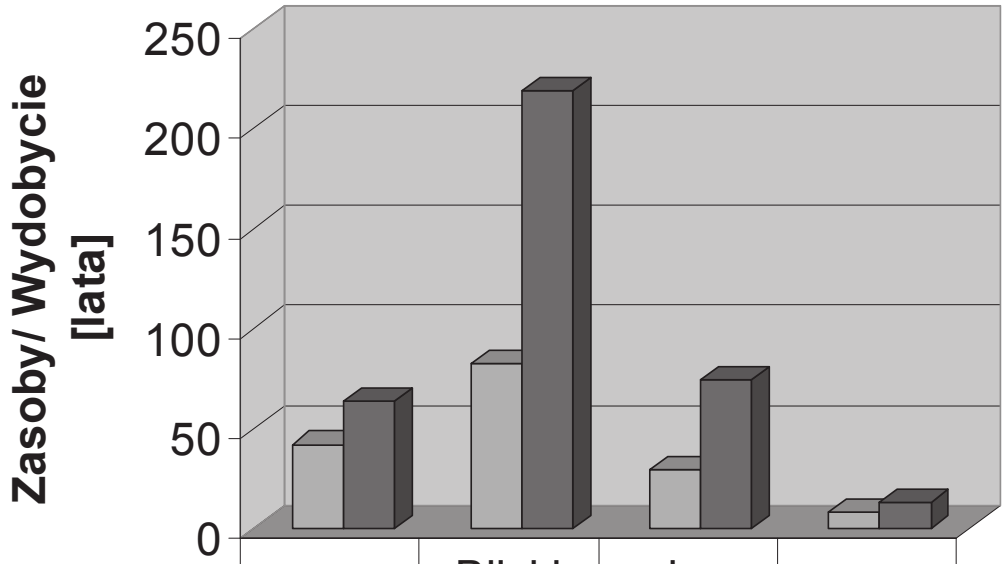
Tabela 3. Zużycie gazu ziemnego
Table 3. Consumption of natural gas

[mld m^3]	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
Świat	2247,8	2241,7	2275,9	2327,9	2428	2449,7	2530,2	2589,8	2696	2780	2850
Bliski Wschód	150,7	164,9	173,7	180,1	185,4	198,4	215,1	226,1	252,8	276,8	289,3
b. ZSRR	553,9	519,1	529,4	536,2	551,9	552,9	570,3	571,3	587,7	597,1	621,1
UE – 25	378,9	376,6	391,4	406,8	420	430,3	431,2	450,1	463,6	473,8	467,4



Rys. 2. Zużycie gazu ziemnego w wybranych regionach świata na tle jego wydobycia
Fig. 2. Consumption of natural gas in selected regions of the World against its production

Jak można wyliczyć, z danych przedstawionych dla wydobycia na poziomie obecnym, zasoby światowe gazu ziemnego zostaną wyczerpane w przeciągu ok. 63 lat, licząc od roku 2006. Wskaźnik ten, zasoby/wydobycia jest o ok. 50% wyższy dla gazu ziemnego niż dla ropy naftowej, dla której w ujęciu globalnym wynosi ok. 42. Biorąc to pod uwagę, można z dużą dozą prawdopodobieństwa założyć, że w przyszłości coraz większą rolę, jako surowiec energetyczny, będzie odgrywał gaz ziemny w stosunku do ropy naftowej. Na rysunku 3 przedstawiono porównanie wskaźników rezerwy/wydobycia dla ropy naftowej i gazu ziemnego w wybranych regionach świata.



	Świat	Bliski Wschó	b. ZSRR	UE - 25
ropa naftowa	42	83	30	8
gaz ziemny	63	219	75	13

Rys. 3. Wskaźniki zasoby/wydobycia dla ropy naftowej i gazu ziemnego w wybranych regionach świata – stan dla roku 2006

Fig. 3. Resurces/production indices for petroleum and natural gas in selected regions of the World – in the year 2006

2. Zapotrzebowanie na gaz ziemny w Polsce

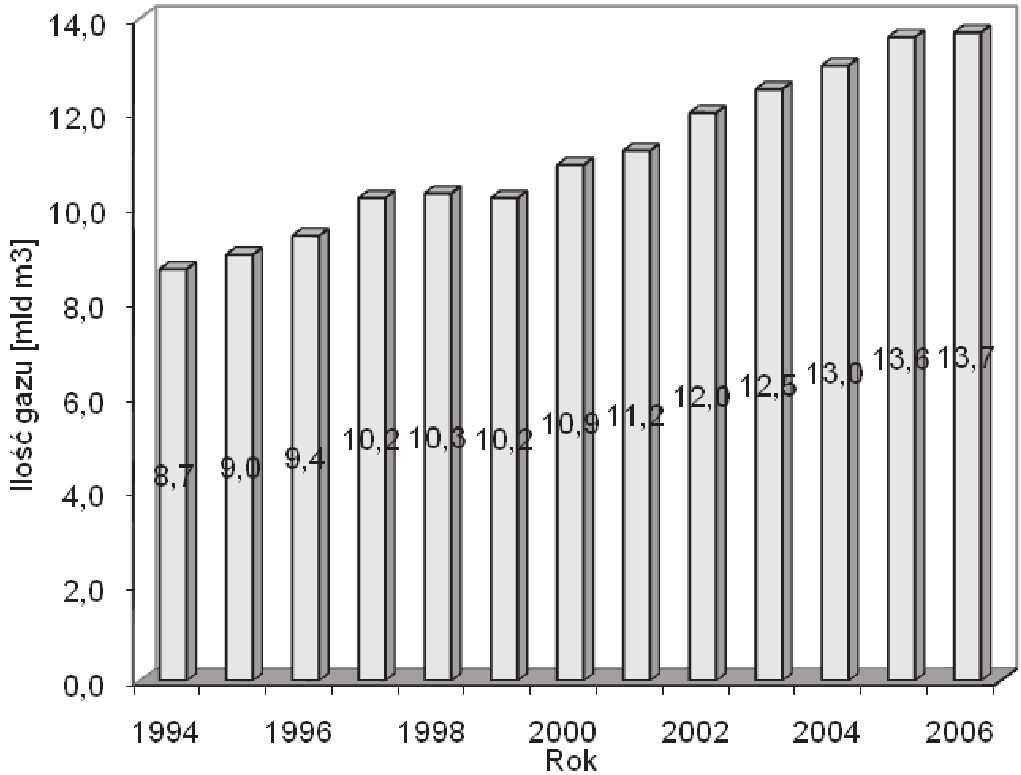
Długoterminowy bilans pozyskania gazu w Polsce wskazuje na to, że obecna sytuacja, w której ok. 70% ilości gazu jest pozyskiwana z zagranicy, a jedynie ok. 30% wydobywana w kraju, nie ulegnie znacznej zmianie. W roku 2006 całkowite zużycie gazu w Polsce wyniosło ok. 13,7 mld Nm^3, natomiast ok. 0,6 mld m^3 zostało zmagazynowanych i zostało pochłonięte przez straty gazu.

Zapotrzebowanie to zostało pokryte: w 73% (10 mld m^3) z importu, a w 27% (4,3 mld m^3) ze złóż krajowych. W pracy przeprowadzono analizę prognozowanego zapotrzebowania na gaz w najbliższych latach, z której wynika, że przy zachowaniu na obecnie zagwarantowanym przez umowy handlowe dostaw gazu ziemnego, bardzo prawdopodobne jest wystąpienie niedoborów gazu ziemnego w Polsce.

W pracy oszacowano poziom na jakim musi być zabezpieczona niezawodność dostaw gazu ziemnego do jednostek osadniczych w Polsce, a także przeanalizowano optymalny sposób zabezpieczenia tych dostaw.

Tabela 4. Zużycie (sprzedaż) gazu ziemnego w latach 1994÷2006 w przeliczeniu na gaz wysokometanowy
Table 4. Consumption (sale) of natural gas in years 1994÷2006 calculated to high-methane gas

Rok	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
Ilość gazu [mld m^3]	8,7	9,0	9,4	10,2	10,3	10,2	10,9	11,3	12,0	12,5	13,0	13,6	13,7

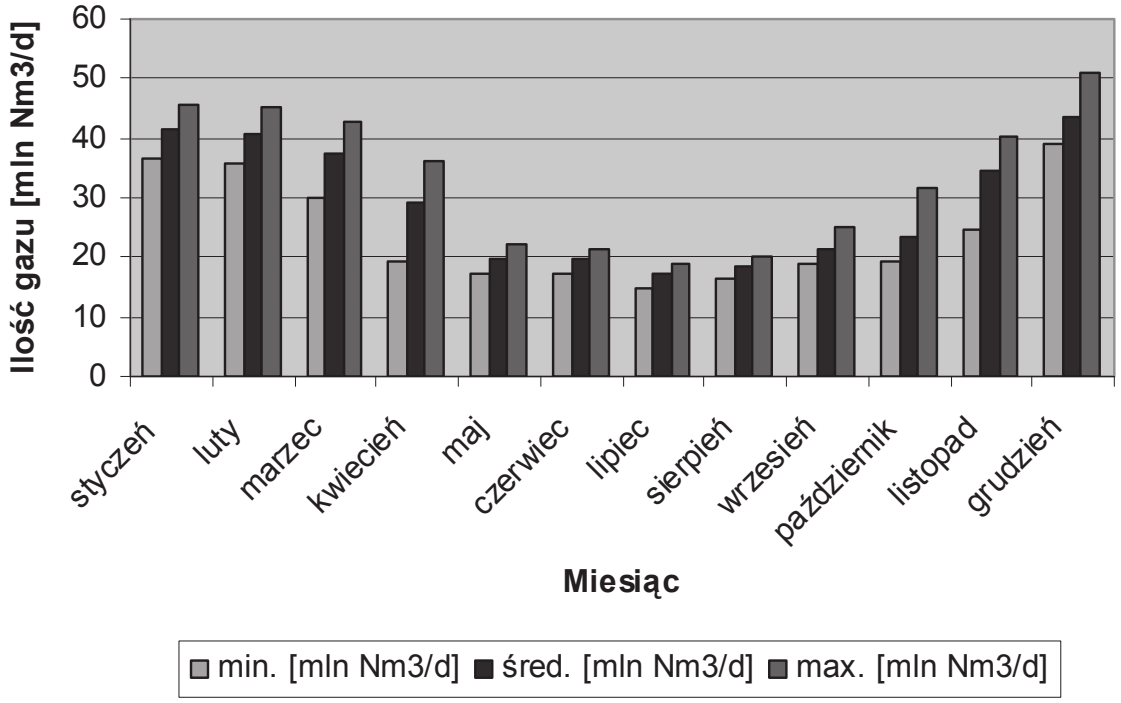


Rys. 4. Sprzedaż gazu ziemnego w latach 1994÷2006 w Polsce w przeliczeniu na gaz wysokometanowy
Fig. 4. Sale of natural gas in Poland in years 1994÷2006 calculated to high-methane gas

Tabela 5. Wielkość dobowego zużycia gazu wysokometanowego przez odbiorców w Polsce w ujęciu miesięcznym dla roku 2001

Table 5. Daily consumption of high-methane gas by consumers in Poland in moths in the year 2001

Miesiąc	styczeń	luty	marzec	kwiecień	maj	czerwiec
Min. [mln Nm^3/d]	36,45	35,93	29,88	19,38	17,33	17,19
śred. [mln Nm^3/d]	41,37	40,65	37,34	29,13	19,9	19,75
Max. [mln Nm^3/d]	45,47	45,33	42,59	36,03	22,29	21,41
Miesiąc	lipiec	sierpień	wrzesień	paźdz.	listopad	grudzień
Min. [mln Nm^3/d]	14,76	16,49	18,75	19,18	24,69	39,02
śred. [mln Nm^3/d]	17,26	18,32	21,35	23,37	34,63	43,42
Max. [mln Nm^3/d]	19,05	20,31	25,04	31,47	40,08	50,82



Rys. 5. Wielkość dobowego zużycia gazu wysokometanowego przez odbiorców w Polsce w ujęciu miesięcznym dla roku 2001

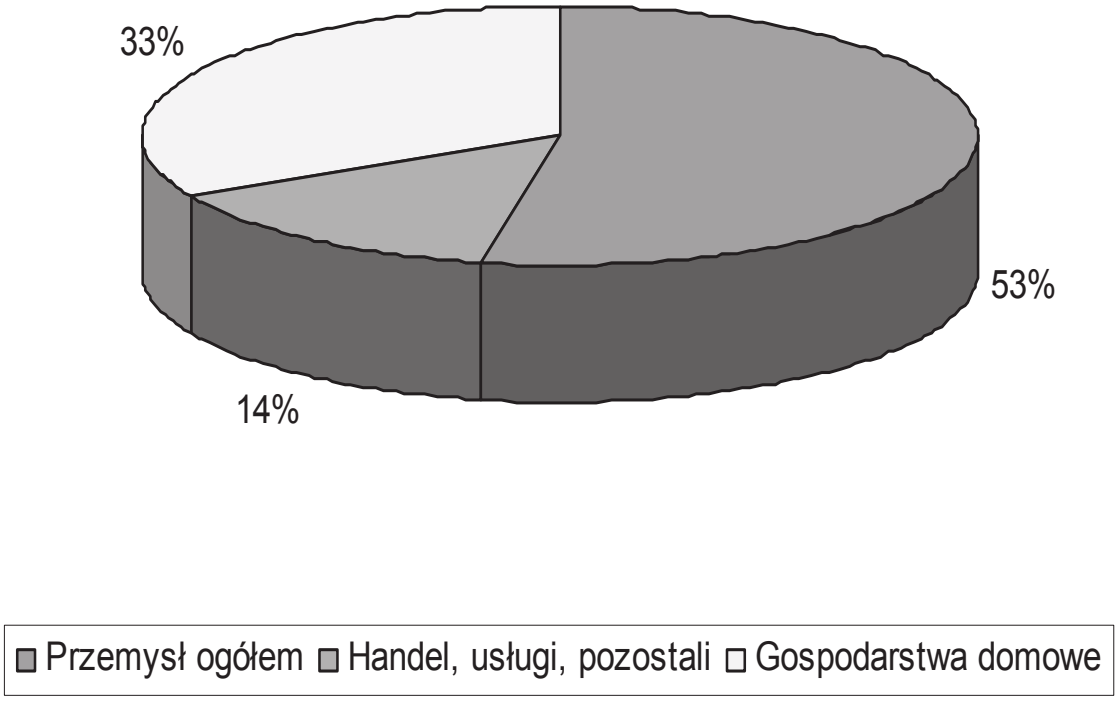
Fig. 5. Daily consumption of high-methane gas by consumers in Poland in moths in the year 2001

Wyzwaniem jest nie tylko pozyskanie odpowiedniej ilości gazu ziemnego do systemu, ale również zaspokojenie potrzeb odbiorców w okresie szczytowego zapotrzebowania na gaz ziemny, które np. w okresie zimowym może być kilkukrotnie wyższe niż w okresie letnim.

W pracy przeanalizowano zapotrzebowanie na gaz ziemny w Polsce w ujęciu wieloletnim, oraz nierównomierność zapotrzebowania w ujęciu sezonowym i dobowym.

Tabela 6. Struktura zużycia gazu w Polsce w roku 2001
Table 6. Structure of gas consumption in Poland in the year 2001

	Sprzedaż z systemu [mln m^3]	Sprzedaż poza syst. [mln m^3]	Ogółem [mln m^3]	%
Przemysł ogółem	5797	201	5998	53
Handel, usługi, pozostali	1542	37	1579	14
Gospodarstwa domowe	3705	0	3705	33
Razem	11044	238	11282	100



Rys. 6. Struktura zużycia gazu w Polsce w roku 2001
Fig. 6. Structure of gas consumption in Poland in the year 2001

3. Czynniki posiadające istotny wpływ na niezawodność zaspokojenia wielkości zapotrzebowania w gaz

Podstawowymi parametrami niezbędnymi do oceny zapewnienia niezawodności dostaw gazu ziemnego są:

- popyt na gaz ziemny,
- podaż gazu ziemnego (wydobycie i dostawy z zewnątrz),
- przepustowość systemu przesyłowego,
- pojemność i wydajność systemu magazynowego.

Głównym zadaniem systemów zaopatrujących zarówno pojedynczych odbiorców gazu, jak również i obiekty formujące daną jednostkę osadniczą jest zagwarantowanie możliwości jak największego stopnia bezpieczeństwa energetycznego – którego wymiernym wskaźnikiem jest gwarantowana wielkość dostaw gazu. Największe wymagania w zakresie bezpieczeństwa energetycznego stawiane są, oczywiście, w odniesieniu do systemu pracujących na rzecz zaspokojenia potrzeb całego państwa.

Analiza informacji zawartych w dostępnej literaturze wykazała, że wskazane jest dokonanie badań nad systemami zaopatrującymi Polskę w gaz. Celowym jest opracowanie metod (rozwiązań technicznych) umożliwiających analizę pracy systemu zaopatrzenie w gaz jednostek osadniczych na terenie Polski.

Stworzenie modelu rozwiązania technicznego, który zwiększyłby niezawodność zaspokojenia potrzeb w zakresie dostawy gazu w sposób perspektywiczny. Koniecznym jest opracowanie podstaw naukowych dla stworzenia teoretycznego modelu zapewnienia dostaw gazu, uwzględniającego faktyczne uwarunkowanie techniczne i ekonomiczne, jak również potencjalne sytuacje kryzysowe. Przy ocenie zdolności istniejącego systemu zaopatrzenia w gaz jednostek osadniczych na terenie Polski koniecznym jest dokonanie analizy warunków jego pracy.

Analiza zależności pomiędzy wielkością dostawy gazu a jego wielkością zużycia w warunkach uwzględniających sytuację rzeczywistą, jak również i teoretycznie możliwe do zaistnienia. Ten proces poznawczy umożliwi stworzenie optymalnego modelu rozwiązania technicznego zaopatrzenia jednostek osadniczych w Polsce w gaz ziemny. Z uwagi na kompleksowość omawianego zagadnienia koniecznym jest uwzględnienie w przedmiocie badań zarówno wybranych jednostek osadniczych, jak również globalnej analizy systemu gazowniczego w Polsce.

Przedmiotem badań były wybrane jednostki osadnicze, których profil zużycia gazu odzwierciedla przeciętną strukturę zużycia gazu.

Procedura analizowania i wyboru rozwiązań technicznych systemu zaopatrzenia w gaz jednostek osadniczych Polski powinna być przeprowadzana z uwzględnieniem następujących danych:

- wydobycie krajowe,
- import gazu,
- zatłaczanie do i z podziemnych magazynów gazu,
- zmiany ciśnienia w systemie gazowniczym,
- działań terrorystycznych i innych czynników zakłócających normalne funkcjonowanie systemów dostaw gazu.

Analizę problemów niezawodności dostaw gazu należy przeprowadzać biorąc pod uwagę, zarówno możliwości techniczne pracujących systemów [1, 2, 7÷9, 17÷21, 48÷52] jak i aspekty nowoczesnych rozwiązań technicznych urządzeń gazowych [39÷47] oraz możliwości wykorzystania do tej pory nie w pełni docenianych w naszym kraju źródeł pozyskiwania gazu [3, 13÷16, 22÷36].

Literatura

1. **Barczyński A.:** *Sieci gazowe polietylenowe, projektowanie, budowa, użytkowanie*. pod redakcją A. Barczyńskiego, SITPNIK, 2006.
2. **Bąkowski K.:** *Gazyfikacja. Gazociągi, stacje redukcyjne, instalacje i urządzenia gazowe*. WNT, Warszawa, 1996.
3. Biuletyn URE: *Sprawozdanie z działalności Prezesa URE – 2006*, nr 3, 2007.
4. BP *Statistical Review of World Energy*. 2007.
5. Changing Nature of LNG Contracts, Conference Documentation, 2006.
6. **Dopke J.:** *Zależność zużycia gazu ziemnego w gospodarstwach domowych od liczby stopniodni grzania*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, nr 3, 2007.
7. **Fedorowicz R., Kołodziński E., Solorz L.:** *Komputerowe modelowanie przesyłania gazu.* Oficyna Wydawnicza Cyber, Warszawa 2002
8. **Fedorowicz R., Kłodziński E., Solarz L.:** *Bezpieczeństwo użytkowania sieci przesyłowych gazu w warunkach zagrożeń terrorystycznych.* Problemy eksploatacji. Wydawnictwo Instytutu Eksploatacji. Radom 2004 1/2004 (52), 2004.
9. *Gas and Electricity Study in the Baltic Sea Region – BalticGas.* BALTREL, 2001.
10. *Gas Transportation in Europe. A country – by – country analysis.* EJC Energy. 1997.
11. **Jaskólski K.:** *Zużycie energii w postaci różnych nośników przez polską wieś*. Miesięcznik INSTAL 7-8 2000.
12. *Rynek gazu 2006.* Praca zbiorowa pod redakcją Henryka Kapronia. Wydawnictwo KAPRINT Lublin 2006.
13. **Krzak J.:** *Europejski rynek gazu ziemnego.* Biuro Analiz Sejmowych Infos nr 4, 2006.
14. LNG 2006, London – Conference Documentation.
15. LNG Making Gas Markets Global, Paris 2005 – Conference Documentation.
16. LNG Perspektywy rozwoju i wdrożenie w Polsce. Warszawa 2006 – materiały konferencyjne.
17. Materiały konferencyjne: Gazociąg czy terminal LNG. Dywersyfikacja źródeł dostaw gazu do Polski. Warszawa, 2006.
18. **Michałowski W.S., Trzop S.:** *Rurociągi dalekiego zasięgu.* Wydawnictwo Fundacja Odysseum, Warszawa 2005.

19. **Molenda J.:** *Gaz ziemny – paliwo i surowiec*. WNT Warszawa 1996.
20. **Molenda J., Steczko K.:** *Ochrona środowiska w gazownictwie i wykorzystaniu gazu.* WNT Warszawa 2000.
21. **Osiadacz A.J.:** *Simulation and analysis of gas networks*. E.&F.N. SPON London 1987.
22. **Osiadacz A.J., Zelman H., Krawczyński T.:** *Pakiet do symulacji statycznej sieci gazowych o dowolnej konfiguracji. SimNetSSV v 1.1.* Gaz Woda i Technika Sanitarna nr 6/1995.
23. **Piecuch T.:** *Praktische anwemdung der pyrolyse bei der verwertung von abfällen pyrolytische verwertungseinrichtung vom Typ WPS.* Montanuniversität Leoben (Austria). Monographie, Programm SOCRATES-ERASMUS 2002,
24. **Piecuch T.:** *Termiczna utylizacja odpadów – wdrażać czy nie?* Wydawca Komisja Ekosfery, Polska Akademia Nauk, Oddział w Gdańsku, Szczecin 1999.
25. **Piecuch T.:** *Termiczna utylizacja odpadów i ochrona powietrza przed szkodliwymi składnikami spalin.* Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej, 1998.
26. **Piecuch T.:** *The Pyrolytic Convective waste Utiliser* Kluwer Environmental Science Research – Volume 58, 91-102, 2000.
27. **Piecuch T., Dąbek L., Juraszka B.:** *Spalanie i piroliza odpadów oraz ochrona powietrza przed szkodliwymi składnikami spalin*. Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej, 2002.
28. **Piecuch T., Dąbrowski T., Hryniewicz. T., Żuchowiski A.W:** *Polish Made Pyrolityc Convective Waste Utilizer of WPS Type. Structure, Principle of Operation and Evaluation Problem of Residue Management After Thermal Waste Utilization.* Journal of Solid Waste Technology and Management. Volume 26, Nos 3&4, 168-186, 1999.
29. **Piecuch T., Dąbrowski T., Piekarski J., Dąbrowski J.:** *Eniergieticzeskoje ispoljzowanije otchodow organiczieskoj chimii czastj I.* Kwartalnik GAZinform, Sankt-Petersburg, 2/2007, 74-77, 2007.
30. **Piecuch T., Dąbrowski T., Piekarski J., Dąbrowski J.:** *Ispolzowanie otchodow organiczeskoj chimii dla proizwodztwa piroliznogo gaza.* Inżyniernye sistemy. Nauczno-techniczno Żurnał, No 3 (36), 66-71, 2008.
31. **Piecuch T., Dąbrowski T., Piekarski J., Dąbrowski J.:** *Tiechnołogija proizwodstwa piroliznogo gaza.* Kwartalnik GAZinform, Sankt-Petersburg, 3/22, 45-47, 2008.
32. **Piecuch T., Piekarski., Dąbrowski T., Dąbrowski J.:** *Eniergieticzeskoje ispoljzowanije otchodow organiczieskoj chimii – czastj II.* Kwartalnik GAZinform, Sankt-Petersburg, 3/2007, 80 81, 2007.
33. **Piecuch T.:** *Wirtschaftliche aspekte der thermalen abfallverwertung.* Montanuniversität Leoben (Austria). Monographie, Programm SOCRATES-ERASMUS. 2002.
34. **Piecuch T.:** *Spalanie – jako metoda termicznej utylizacji odpadów – zalety i wady.* Energia odnawialna na Pomorzu Zachodnim. Wykorzystanie energii odnawialnej – szanse i zagrożenia. Fundacja Rozwoju Pomorza Zachodniego, Szczecin, 197-209, 2007.
35. **Piecuch T.:** *Termiczna neutralizacja, likwidacja i utylizacja odpadów.* Rozwój energii odnawialnej na Pomorzu Zachodnim. Fundacja Rozwoju Pomorza Zachodniego, Szczecin, 301-314, 2004.
36. **Piecuch T.:** *Zarys metod termicznej utylizacji odpadów.* Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej, 2006.

37. Polskie Górnictwo Naftowe i Gazownictwo, *Raport roczny 1993, Raport roczny 1994, Raport roczny 1996, Raport roczny 1997, Raport roczny 1998, Raport roczny 1999, Raport roczny 2000, Raport roczny 2001, Raport roczny 2002, Raport roczny 2004, Raport roczny 2005, Raport roczny 2006.*
38. *Program wprowadzania konkurencyjnego rynku gazu w Polsce i harmonogram jego wdrażania.* Ministerstwo Gospodarki, Pracy i Polityki Społecznej. Warszawa, 2004.
39. *Standard for the Production, Storage, and Handling of Liquefied Natural Gas (LNG).* NFPA 59A, Edition 2006.
40. **Szkarowski A., Kadel V.:** *Interrelation of a global and local level of analysis in environment protection*. PLEA 2002. Design with the Environment. Proceeding of the 19th International Conference. Toulouse, France, 657-660, 2002.
41. **Szkarowski A.:** *Technologia redukcji emisji NO_x metodą dozowanego skierowanego balastowania płomienia*. Rocznik Ochrona Środowiska, t. 3, 53-73, 2001.
42. **Szkarowski A.:** *Zasady obliczeń zdławienia NO_x metodą dozowanego skierowanego wtrysku balastu wodnego*. Rocznik Ochrona Środowiska. t. 4, 365-378, 2002.
43. **Szkarowski A., Nowikow O., Okatjew O., Kociergin M.:** *Intelektualny system sterowania jakością spalania paliwa*. Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej, seria Inżynieria Środowiska Nr 21, 117-126, 2003.
44. **Шкаровский А.Л., Кочергин М.А.:** *К вопросу о допустимом уровне химнедожога при сжигании органического топлива.* Газ-Информ. С.-Петербург. № 3. 20-22, 2003.
45. **Szkarowski A., Maliszewska A.:** *Optymalizacja spalania paliwa poprzez regulowany poziom niedopału chemicznego.* Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej, seria Inżynieria Środowiska Nr 22, 545-553, 2005.
46. **Wilk K.:** *Badania dyfuzyjnych palników gazowych.* Monografia, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej nr 785, 1984.
47. **Wilk K.:** *Teoretyczno – doświadczalny model procesu spalania w dyfuzyjnym płomieniu gazowym.* III Konferencja „Problemy Badawcze Energetyki Cieplnej, tom II Warszawa, 1997.
48. **Wilk K.:** *Energetyka a środowisko naturalne.* V konferencja Naukowo-Techniczna „Ochrona powietrza – zmniejszenie zanieczyszczeń", organizator SIiTPCh Gliwice, Ustroń – Jaszowiec, 1998.
49. **Żuchowicki A.W., Twardowska W., Gajdecki A., Kuczyński W.:** *Problemy miejstnoj gazifikacii niebolszych gorodow na Pobierieżie Baltijskowo Moria.* Mieżwiezowskij tematiczeskij sbornik trudow LISI – Sankt Petersburg, 88-95, 1993.
50. **Żuchowicki A.W., Usidus D,:** *R.B.M. jakość i bezpieczeństwo w instalacjach gazowych.* Pismo Polskiej Korporacji Techniki Sanitarnej, Grzewczej, Gazowej i Klimatyzacji Nr 5, 28-30, 1997.
51. **Żuchowicki A.W., Janusz P., Fijałkowski N.:** *Analiza rozbiorów gazu na podstawie wydobycia i dystrybucji gazu przez P.P.U. PETRICO w Karlinie* Wydawnictwo: Politechniki Koszalińskiej Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Zeszyty naukowe Seria: Inżynieria Środowiska Nr 19, 43-48, 2000.

52. **Żuchowicki A.W., Janusz P., Fijałkowski N.:** *Analiza awaryjności sieci gazowej w Koszalinie oraz charakterystyka metod polepszających jej niezawodność.* Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Zeszyty naukowe Seria: Inżynieria Środowiska Nr 19, 32-41, 2000.
53. **Жуховицкий В.:** *Особенности потребления газа в Северной части Польши.* Proceedings of the 3th International Scientific Conference Quality of Indoor Air and Environment, Volgograd, (Volgograd State University of Architecture and Civil Engineering) (in press), 2004.

Selected Problems of Gas Supply to Settlements in Poland

Abstract

The gas system, among such linear systems as water supply, heat supply, electric energy supply, sewage systems, telecommunication, is distinguished by the necessity of gaining the majority the medium from sources beyond borders of Poland. Centralization is still strong characteristic gas markets. It concerns both supply of gas, import to Poland, sending the gas, and also its storage. In the European scale (and also in the World scale) for several years there is tendency of quicker growth of demand on gas and petroleum than their supply. The effect of such tendency is growth of prices petroleum and natural gas. The prognoses of international analytic centres foresee that such situation will stay in the future.

Currently it is estimated that the World's documented resources of natural gas are approx. 181.46 billions of m^3 (for the year 2006). 73.47 billions of m^3 are located in the Near East, approx. 58,11 billions of m^3 in the countries of former Soviet Union, approx. 2,43 billions of m^3 in the countries of European Union, and approx. 0,10 billion m^3 in Poland. It is necessary to underline, that during last 20 years, i.e. in the years 1986÷2006 increased considerably (approx. 70%) the World's documented resources of gas, first of all in the countries of Near East. Yet both in whole EU, and in Poland those quantities decreased.

The main aim of systems supplying both the individual consumers of gas, as well as objects creating given settlement is to guarantee the possibility as largest degree of energetic safety – measured by guaranteed amount of supplies. The largest requirements in the range of energetic safety are for, obviously, the system working to satisfy demand of the whole state.

Analysis of data from accessible literature showed that investigations should be carried out on systems supplying gas Poland. It is purposeful to work out methods (technical solutions) allowing to analyse work of the gas supply system in Poland.

In the paper the selected problems concerning the operating reliability of gas systems are presented. Some data concerning existent world resources of natural gas and its consumption in global system are given. The variability of gas demand by the country consumers of services in the system of characteristic time intervals have been illustrated. The directions of action and factors having an essential effect on the improvement possibilities in the energetic safety of country are delivered.

20

Aparat hybrydowy ze złożem ziarnistym w instalacji spalania odpadów

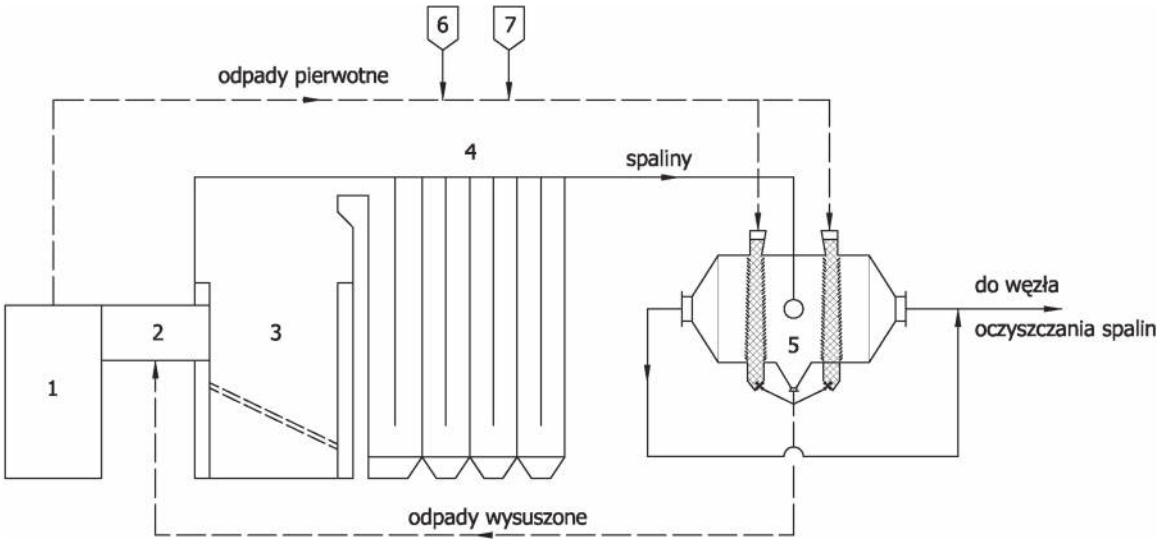
Jan Hehlmann, Ewa Pietrasik, Edyta Kujawska, Dominik Bania
Politechnika Śląska, Gliwice

1. Wstęp

Jednym z obecnie stosowanych sposobów utylizacji zarówno odpadów komunalnych jak i przemysłowych jest ich spalanie. Metoda ta jest stosowana ze względu na możliwość bieżącej likwidacji odpadów i zmniejszenie ich objętości z jednoczesnym wytworzeniem użytecznych form energii. Procesowi spalania odpadów towarzyszy szereg problemów, między innymi takich jak: zapewnienie odpowiedniej wartości opałowej odpadów, ograniczenie emisji substancji szkodliwych (pyłów, dwutlenku siarki, tlenku węgla, tlenków azotu, WWA i dioksyn) znajdujących się w gazach spalinowych [3, 7].

Odpady komunalne charakteryzuje znaczna niejednorodność a także zmienna wartość opałowa, wynosząca w krajowych uwarunkowaniach około (4…7) MJ/kg, która nie gwarantuje autogennego prowadzenia procesu spalania [9÷14]. W takich przypadkach niezbędne jest zastosowanie współspalania odpadów komunalnych z dodatkowym paliwem.

W celu maksymalnego ograniczenia emisji szkodliwych związków, projektowane instalacje spalania odpadów wyposażone są w złożone systemy oczyszczania spalin i utylizacji popiołów, których koszt dochodzi nawet do ¾ kosztów całej spalarni. Sposobem na obniżenie kosztów eksploatacyjnych może być wykorzystanie ciepła spalin do suszenia specjalnie preparowanego złoża, które oczyszcza spaliny z pyłów i składników gazowych, a następnie podlega współspalaniu z odpadami, przyczyniając się do podwyższenia ich wartości opałowej oraz stabilizacji procesu spalania. Koncepcję współspalania odpadów z jednoczesnym oczyszczaniem spalin i układ urządzeń do realizacji tego sposobu przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Schemat instalacji spalania odpadów z zastosowaniem aparatu hybrydowego z przesuwnym złożem. 1 – system rozładunku i przygotowania odpadów, 2 – zasobnik na odpady, 3 – komora spalania, 4 – kocioł, 5 – aparat z przesuwnym złożem, 6 – zasobnik wapna ($CaCO_3$), 7 – zasobnik biopaliwa lub paliwa alternatywnego

Fig. 1. Waste combustion installation with the use of hybrid apparatus with slidable bed. 1 – system of unloading and waste preparation, 2 – waste container, 3 – combustion chamber, 4 – boiler, 5 – apparatus with slidable bed, 6 – limestone container ($CaCO_3$), 7 – container for biofuel or alternative fuel

Metoda ta polega na wykorzystaniu aparatu z przesuwnym złożem, który jest zlokalizowany bezpośrednio za kotłem, zastępując filtr tkaninowy. Część odpadów transportowana jest do aparatu, który zaprojektowano jako urządzenie hybrydowe, realizujące równocześnie proces suszenia odpadów, odpylania gazów spalinowych jak i ich częściowego adsorpcyjnego oczyszczania. Sorbent, w postaci mączki kamienia wapiennego oraz paliwo dodatkowe – alternatywnie biopaliwo, jest dozowane do strumienia rozdrobnionych odpadów kierowanych do dwóch stref filtracyjnych aparatu (poz. 5 na rys. 1).

Preparowane złoże przepływa grawitacyjnie przez aparat podlegając wysuszeniu do wilgotności krytycznej tzn., że suszenie odbywa się według kryteriów I okresu suszenia. Wydzielająca się para wodna nasyca gazy spalinowe oraz sorbent wapniowy, stymulując proces adsorpcji SO_2, w wyniku którego powstaje $CaSO_3$ i $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Wysuszone odpady, o podwyższonej wartości opałowej, są recyrkulowane do komory odpadów pierwotnych i podlegają współspalaniu z pozostałą częścią odpadów. Ustalenie właściwej proporcji strumienia odpadów surowych i recyrkulowanych, pozwala na poprawę sprawności energetycznej kotła oraz poprawę relacji ekonomiczno – ekologicznych instalacji oczyszczania spalin. Odpylone i wstępnie oczyszczone spaliny podle-

gają bowiem dalszemu procesowi uzdatniania w instalacji oczyszczania spalin wg znanych metod [7, 19, 20, 21].

Istnieje też możliwość wytwarzania alternatywnych paliw formowanych na bazie osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków, z dodatkiem różnych biokomponentów. Tego typu paliwo, o wartości opałowej (14…18) MJ/kg, może być dostarczane z drugiego zasobnika tworząc kolejny komponent złoża, podwyższający w rezultacie wartość opałową spalanych odpadów komunalnych. Jednocześnie uzyskuje się możliwość bezpiecznego zagospodarowania uciążliwych osadów ściekowych.

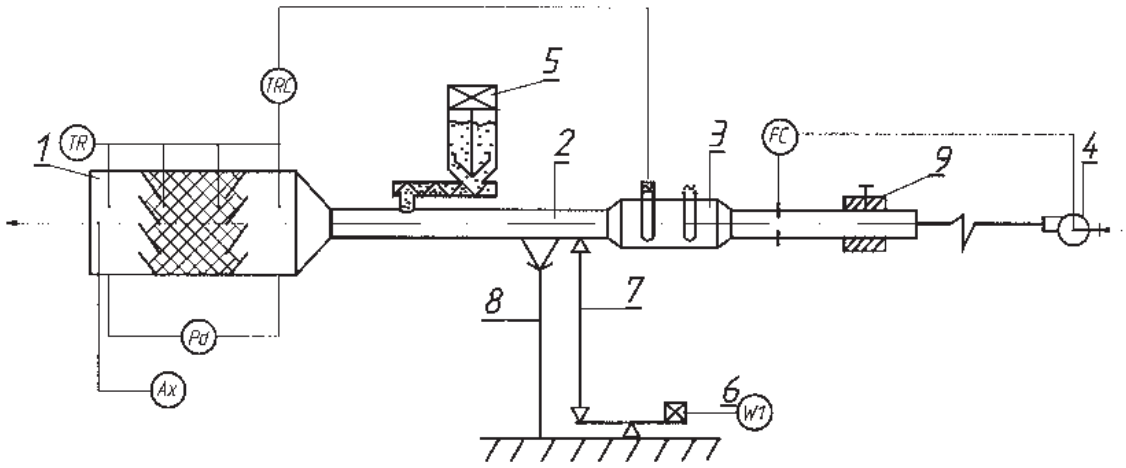
Uznając celowość stosowania aparatów ze złożem ziarnistym, szczególnie ze względu na możliwość realizacji procesów w konwencji układów hybrydowych, przeprowadzono badania procesu odpylania, suszenia oraz oporów przepływu gazu przez złoże ziarniste.

2. Część eksperymentalna

2.1. Stanowisko doświadczalne

Badania kompleksowe, obejmujące proces odpylania gazu, suszenia złoża i oporów przepływu przeprowadzono w instalacji laboratoryjnej przedstawionej na rys. 2. Instalacja umożliwiała pomiar: skuteczności odpylania złóż ziarnistych, szybkości suszenia złoża oraz pomiar oporów przepływu gazu przy jego zmiennych; prędkościach, temperaturach, stężeniach zapylenia a także zmiennych parametrach złoża.

Podstawowym elementem instalacji jest komora z żaluzjowymi ścianami, pomiędzy którymi umieszcza się badany materiał. Komora usytuowana jest na dwuramiennej dźwigni, zaopatrzonej w grzejnik i dozownik pyłu. Komora wyposażona jest w zespół termometrów (TR) i (TRC) umożliwiający precyzyjną stabilizację temperatury przed warstwą. Przepływ powietrza jest wymuszony wentylatorem o regulowanej wydajności (FC), mierzonej za pomocą kryzy. Cały układ posiada podparcie, zaś startowe położenie zerowe jest ustalane za pomocą przesuwnego obciążnika. Stabilne, początkowe stężenie zapylenia ustalano za pomocą cechowanego dozownika a wartości końcowe mierzono metodą aspiracyjną w oparciu o sondę zerową (Ax), przy czym, zmiana skuteczności odpylania i oporów przepływu złoża w funkcji czasu jest oceniana z uwzględnieniem efektu akumulacji pyłu w złożu. Pomiary kinetyki suszenia prowadzi się odrębnie. W tym przypadku ubytek wilgoci jest rejestrowany za pomocą wagi, w określonych przedziałach czasowych $\Delta\tau$.



Rys. 2. Schemat stanowiska do kompleksowych badań procesowych w złożu ziarnistym; 1 – komora z żaluzjowymi ścianami, 2 – dźwignia, 3 – grzejnik, 4 – wentylator, 5 – dozownik pyłu, 6 – waga rejestrująca ubytek masy złoża w procesie suszenia, 7 – transmiter ubytku masy złoża, 8 – podparcie układu dźwigniowego, 9 – przesuwny obciążnik równoważący układ

Fig. 2. Stand for complex process research in the granular bed; 1 – chamber with shutter walls, 2 – lever, 3 – heater, 4 – fan, 5 – dust feeder, 6 – analytical balance with registration of mass decrement of the bed in the drying process, 7 – transmitter of mass decrement of the bed, 8 – support of balance system, 9 – slidable weight

Badania procesu odpylania i oporów przepływu przeprowadzono dla modelowych złóż ziarnistych o cechach aplikacyjnych, których charakterystyczne parametry ustalono w oparciu o badania dodatkowe, a wyniki przedstawiono w tabeli 1 [2, 17].

Tabela 1. Charakterystyczne parametry badanych złóż
Table1. Characteristic parameters of tested beds

Złoże	Średnica zastępcza ziarna d_z 10^3 [m]	Porowatość złoża ε [m^3/m^3]	Sferyczność ψ
Koksik	4,87	0,613	0,399
Żwir	4,27	0,375	0,887
Polistyren	2,25	0,379	0,767

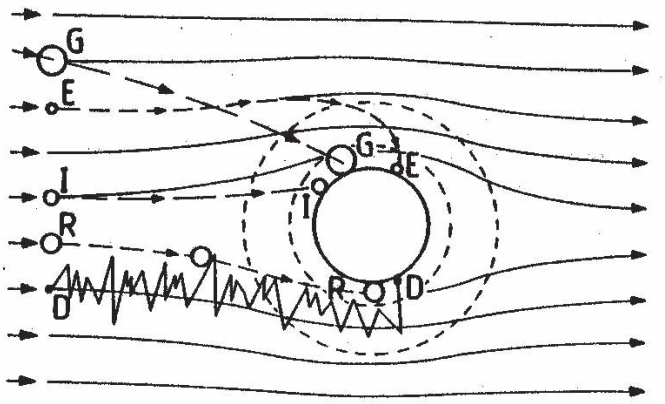
2.2. Badania procesu odpylania

Analiza literaturowa procesu odpylania w złożach ziarnistych [2, 4, 21] wskazuje, że wpływ na skuteczność odpylania mają:

- wielkość elementów tworzących złoże filtracyjne,
- grubość warstwy złoża,
- porowatość warstwy,
- prędkość przepływu gazu,
- ilość pyłu akumulowana w złożu,
- film cieczowy na ziarnach złoża lub jednoczesne suszenie złoża wilgotnego.

Przepływowi aerozolu przez złoże ziarniste towarzyszą siły związane z ruchem cząstek pyłu i gazu, oporem opływu elementów złoża oraz siłami zewnętrznymi. Ich szczegółową analizę prezentują wyczerpująco Hehlmann, Użow, Kabsch i Warych [2, 4, 5, 21].

W obszarze ziarnistej warstwy filtracyjnej występuje wielokrotny efekt podziału i łączenia się strug gazu, intensyfikujący kontakt pyłu z elementami złoża. Z aerozolu następuje wydzielenie pyłu na pojedynczym ziarnie w wyniku jednoczesnego działania mechanizmów: inercyjnego, zaczepienia, grawitacyjnego opadania, dyfuzyjnego, elektrostatycznego a także specyficznego oddziaływania efektu rekombinacji strug [2, 8]. Występujące mechanizmy elementarne ilustruje rys. 3.



Rys. 3. Zderzenia ziaren z pojedynczym elementem filtracyjnym wskutek oddziaływania mechanizmów: D – dyfuzyjnego, I – bezwładnościowego, E – elektrostatycznego, G – grawitacyjnego, R – zaczepienia

Fig. 3. Particles collision with singular filtration element as a result of the following mechanisms interaction: D – diffusional, I – inertial, E – electrostatic, G – gravitational, R – catch

W zależności od parametrów warstwy ziarnistej i aerozolu, szybkości i sposobu naprowadzenia strumienia aerozolu, proces odpylania zachodzi według jednego lub jednocześnie według kilku mechanizmów. Dla przebadanego

układu na całkowitą skuteczność procesu η mają wpływ parametry reprezentujące następujące mechanizmy elementarne:

$$\eta = f(k_I, k_R, k_G, k_D, k_E, k_A) \tag{1}$$

Przyjmując selektywny udział poszczególnych mechanizmów odpylania sformułowano równanie skuteczności odpylania η w postaci (2) lub (3):

$$\eta = 1 - exp\left[-\frac{1{,}5(1-\varepsilon)\cdot\psi\cdot H\cdot k}{\varepsilon\cdot d_z\cdot w_0}\right] \tag{2}$$

$$\eta = 1 - \exp\,(Mo^*) \tag{3}$$

gdzie:

ε – porowatość złoża, [m^3/m^3]
ψ – sferyczność elementów złoża,
H – wysokość złoża,[m]
k – współczynnik szybkości odpylania, [m/s]
d_z – zastępcza średnica ziarna złoża polidyspersyjnego ustalona w oparciu o analizę sitową, [m]
w_0 – prędkość przepływu czynnika suszącego,[m/s]
$Mo*$ – zmodyfikowana liczba Margulesa

Funkcyjną zależność współczynnika szybkości odpylania k można zapisać jako:

$$k = f\left(d_z, d_p, \rho_g, \rho_p, \eta, w_0, g\right) \tag{4}$$

gdzie:

d_p – zastępcza średnica ziarna pyłu, [m]
ρ_g – gęstość gazu, [kg/m^3]
ρ_p – gęstość pyłu, [kg/m^3]
D – kinematyczny współczynnik dyfuzji, [m^2/s]
g – przyspieszenie siły ciężkości, [m/s^2]

Stosując metodę analizy wymiarowej, opracowano empiryczne równanie korelacyjne dla złoża ziarnistego w postaci:

$$Mo^* = x_1 \cdot Stk^{x_2} \cdot Fr^{x_3} \cdot Pe^{x_4} \cdot Pz^{x_5} \tag{5}$$

gdzie:

Stk – liczba Stokesa, $Stk = \left(d_p^2 \cdot w_0\right)/\left(v_g \cdot d_z\right)$
Fr – liczba Froude,$Fr = w_0^2/(d_z \cdot g)$

Pe – liczba Peckleta, $Pe = (w_0 \cdot d_z)/D$
Pz – parametr złoża, $Pz = [1{,}5(1-\varepsilon)\psi \cdot H]/(\varepsilon \cdot d_z)$
ν_g – kinematyczny współczynnik lepkości gazu, [m^2/s]
$x_{1...5}$ – stała i wykładniki w równaniu (5).

Wyznaczenie stałej i wykładników w równaniu kryterialnym wymagało przeprowadzenia badań procesu odpylania aerozolu w warstwie ziarnistej utworzonej z materiałów modelowych. W badaniach procesu odpylania pyłem testowym był talk techniczny o zastępczej średnicy ziarna d_p=17,86·10^{-6} m (badania prowadzono na złożu żwiru i koksiku) oraz pył bieli tytanowej z pieca kalcynacyjnego o zastępczej średnicy d_z=2,54·10^{-6} m i temperaturze 175°C, przy czym badania przeprowadzono przy stężeniu zapylenia c_p=5,81·10^{-3} kg/Nm^3 na złożu kulek korundowych o średnicy d_z=3,18·10^{-3} m.

Całość pomiarów wykonano dla:

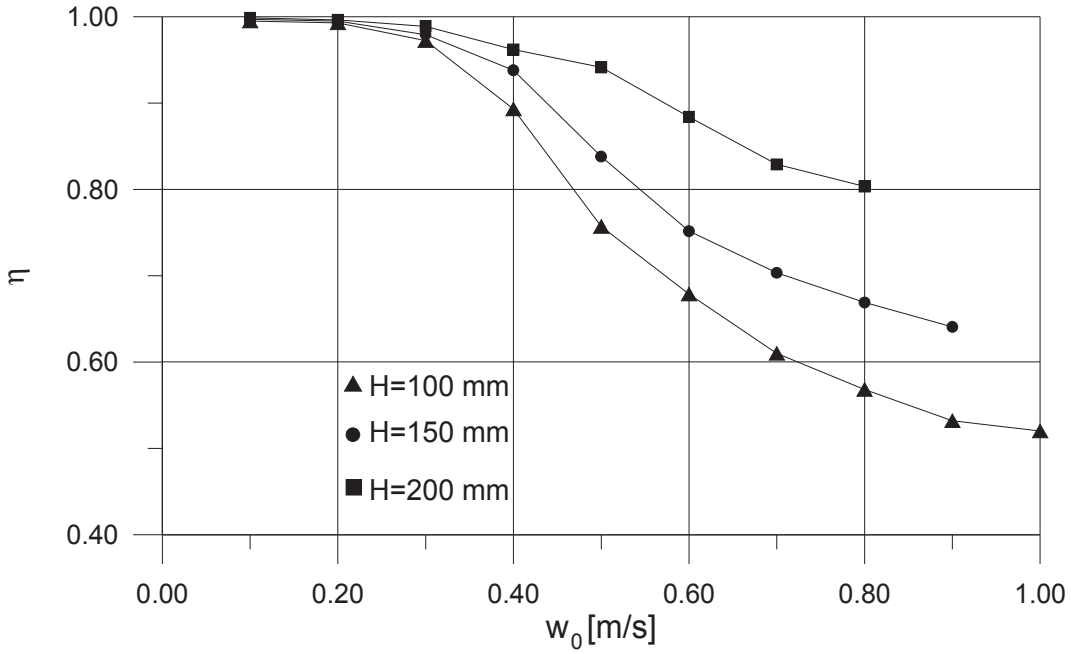
- początkowych stężeń zapylenia c_p = ⟨1...10⟩·10^{-3} kg/m^3,
- prędkości przepływu gazu w_0 = ⟨0,1...1,0⟩ m/s,
- grubości warstwy H = ⟨50...200⟩·10^{-3} m.

Graficzną interpretację wyników badań przedstawiono na rys. 4 i 5. Analiza wykresów wskazuje, że złoża ziarniste w zakresie prędkości ⟨0,1...0,3⟩ m/s mogą spełniać rolę wysokosprawnego odpylacza o skuteczności ⟨96...99⟩%, zaś w przypadku wyższych prędkości przepływu mogą stanowić odpylacz pierwszego stopnia o skuteczności powyżej 70%, przy czym procesowi odpylania może towarzyszyć jednoczesne suszenie złoża bądź utylizacja ciepła i odzysk pylistego produktu.

Dane doświadczalne procesu odpylania opracowano w oparciu o równanie skuteczności odpylania (2) i równanie kryterialne (5). Zastosowano metodę estymacji nieliniowej quasi-Newtona używając programu STATISTICA 6. Otrzymane wartości stałej i wykładników zestawiono w tabeli 2.

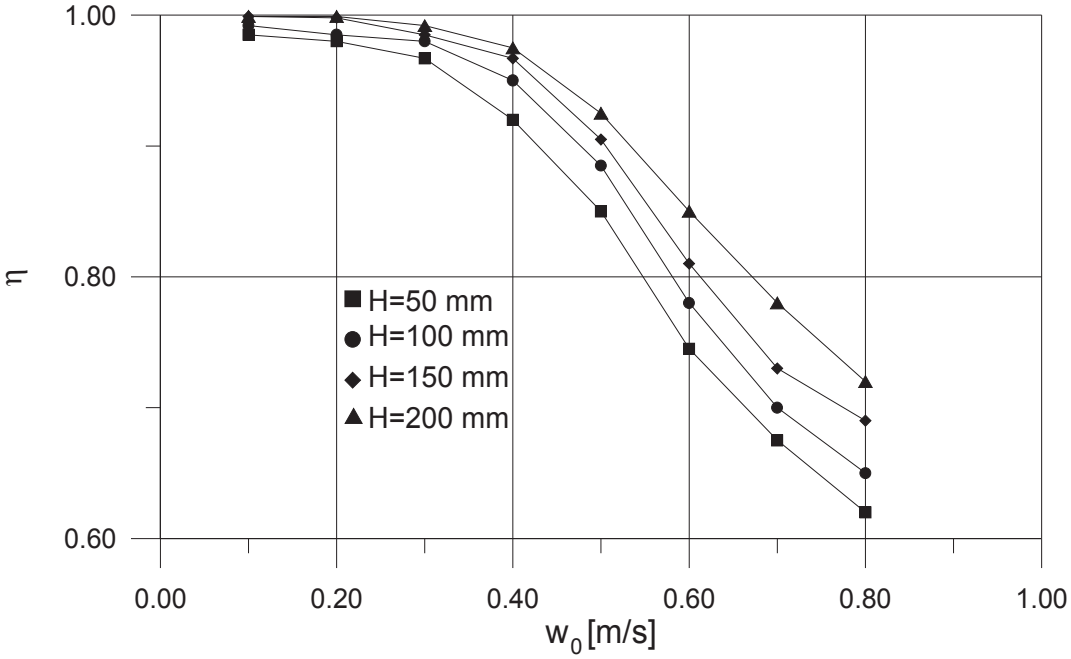
Tabela 2. Stałe i wykładniki szczegółowych równań korelacyjnych, dotyczących skuteczności odpylania
Table 2. Constants and exponents of detailed correlation equations for gas cleaning efficiency

Materiał ziarnisty	$Mo^* = x_1 \cdot Stk^{x_2} \cdot Fr^{x_3} \cdot Pe^{x_4} \cdot Pz^{x_5}$					Współczynnik korelacji R
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	
Koksik	0,302	0,355	-0,769	0,229	0,253	0,93
Żwir	0,333	0,241	-0,713	0,129	0,417	0,98
Polistyren	0,244	0,104	-0,666	0,116	0,318	0,91



Rys. 4. Zależność skuteczności odpylania od prędkości przepływu gazu dla różnych grubości złoża żwiru

Fig. 4. Dependence of gas cleaning efficiency on the gas flow velocity for different thickness of gravel



Rys. 5. Zależność skuteczności odpylania od prędkości przepływu gazu dla różnych grubości złoża koksiku

Fig. 5. Dependence of gas cleaning efficiency on the gas flow velocity for different thickness of quick coke bed

Wyznaczono ogólne równanie korelacyjne dla połączonych zbiorów wartości doświadczalnych; dla złóż koksiku (stosowanych do oczyszczania spalin w kotłach małej mocy – kotły centralnego ogrzewania), złóż żwirowych i korundowych (stosowanych w wysokotemperaturowych węzłach technologicznych) oraz złóż polistyrenowych (modelujących obecność tworzyw sztucznych w odpadach). Uzyskano następujące równanie empiryczne:

$$Mo^* = 0{,}405 \cdot Stk^{0{,}113} \cdot Fr^{-0{,}644} \cdot Pe^{0{,}153} \cdot Pz^{0{,}55} \tag{6}$$

Współczynnik regresji równania R=0,95.

Opracowane równania są słuszne dla następujących zakresów zmienności liczb bezwymiarowych: $Mo^* \in \langle 0{,}173 \div 5{,}671 \rangle$, $Stk \in \langle 8{,}809 \cdot 10^{-4} \div 90{,}99 \cdot 10^{-4} \rangle$, $Fr \in \langle 0{,}453 \div 45{,}305 \rangle$, $Pe \in \langle 1{,}687 \cdot 10^{8} \div 30{,}61 \cdot 10^{8} \rangle$, $Pz \in \langle 3{,}88 \div 167{,}56 \rangle$.

Interpretacja równania (6) wskazuje, że:

- skuteczność odpylania w złożu ziarnistym rośnie wraz ze wzrostem liczby Stokes'a, reprezentującej prawdopodobieństwo zderzeń inercyjnych, a także ze wzrostem liczby Froude'a, przy czym ten łączny efekt spełniają w zasadzie frakcje pyłu o większych wymiarach;
- podwyższenie skuteczności odpylania następuje również ze wzrostem cech dyfuzyjnych układu, reprezentowanych liczbą Peckleta oraz ze wzrostem bezwymiarowego parametru złoża Pz,
- korzystne jest stosowanie złóż regularnych o porowatości $\varepsilon<0{,}5$ i sferyczności $\psi \rightarrow 1$ (warunki te spełnia złoże korundowe, a w przybliżeniu złoże żwirowe);
- złoże koksiku, reprezentujące materiały szorstkie, powoduje istotne obniżenie skuteczności odpylania przy $w_0>0{,}3$ m/s, co ma niewątpliwy związek z generowaniem wirów w pobliżu szorstkiej powierzchni elementów złoża.

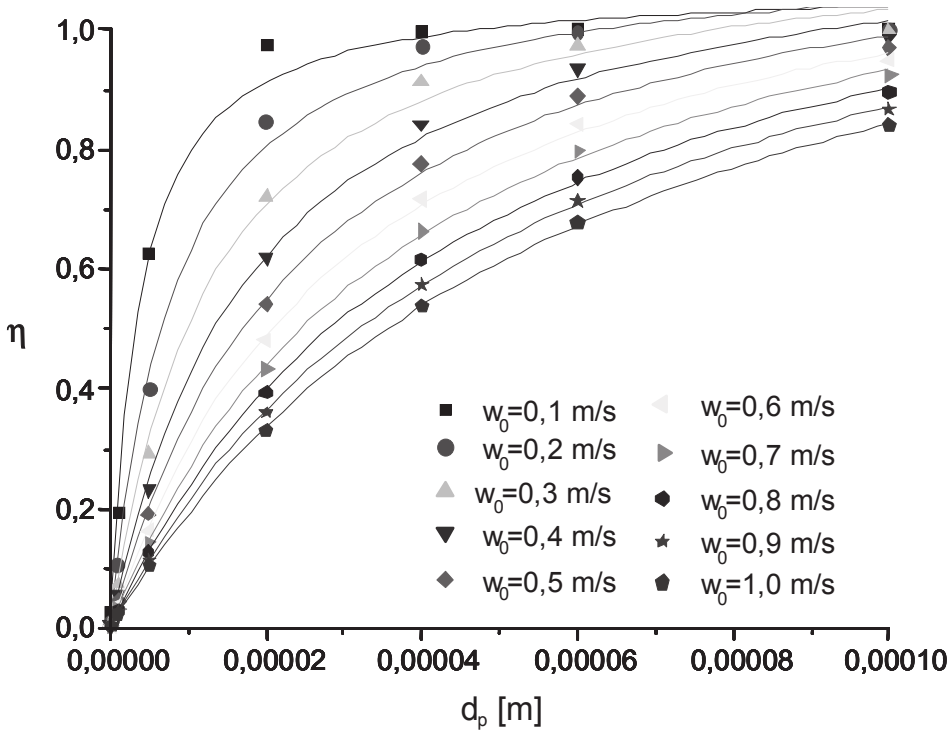
Opracowane równanie może być również wykorzystane do prognozowania frakcyjnej skuteczności odpylania dla innych rodzajów pyłów występujących w instalacjach przemysłowych. W tym celu przekształcono równanie (6) do postaci

$$\eta = 1 - e^{-Mo_i^*} \tag{7}$$

umożliwiającej generowanie wykresów skuteczności frakcyjnej $\eta_i=f(d_p)$ przy zadanych wartościach liczby określającej strukturę złoża (Pz) i prędkości przepływu w_0 lub wykresów $\eta_i=f(w_0)$ przy założonej wartości (Pz) i zmieniającej się średnicy d_p. Przykładową zależność $\eta_i=f(d_p)$ przedstawia rysunek 6. Przedstawioną symulację przeprowadzono dla złoża koksiku o grubości H= 50 mm i średnicy zastępczej $d_z = 4{,}87 \cdot 10^{-3}$ m, oraz aerozolu powietrze – polidyspersyj-

ny pył talku. Dla pyłów polidyspersyjnych całkowitą skuteczność odpylania η_{og} oblicza się wg wzoru:

$$\eta_{og} = \sum x_i \cdot \eta_i = \sum x_i \left(1 - e^{-Mo_i^*}\right) \tag{8}$$



Rys. 6. Zależność η_i=f(d_p) dla różnych prędkości przepływu gazu $w_0 \in$ <0,1...1> m/s
Fig. 6. η_i=f(d_p) relation for variable gas flow velocities $w_0 \in$ <0,1...1> m/s

Projektowanie urządzenia odpylającego może być podporządkowane; bądź to całkowitej skuteczności odpylania, bądź skuteczności odpylania wybranej frakcji. Parametrami procesu odpylania w złożu ziarnistym są: struktura złoża; w tym grubość H i porowatość ε, średnica zastępcza ziarna d_z i jego sferyczność oraz prędkość gazu w_0, jego lepkość i gęstość.

2.3. Badania oporów przepływu gazu przez złoże ziarniste

Jednym z istotnych parametrów projektowych odpylacza są opory przepływu gazu. Uwzględnić należy dwa przypadki:

1. pracę urządzenia z przepływem gazów czystych, kiedy to wszystkie parametry złoża oraz prędkość przepływu gazu w złożu jest stała,
2. pracę urządzenia z przepływem aerozolu, kiedy to wyżej wymienione parametry są zmienne w czasie.

Przypadek pierwszy jest stanem odpowiadającym procesowi suszenia, adsorpcji lub początkowej fazie procesu odpylania. Wraz z upływem czasu, skuteczne odpylanie aerozolu prowadzi do kumulacji pyłu w złożu, czemu towarzyszą zmiany struktury złoża, szczególnie porowatości ε i współczynnika kształtu ziaren ψ, a więc warunków aerodynamicznych. Ponadto, obserwuje się wzrost oporów przepływu o charakterystyce uzależnionej od wielu indywidualnych cech tj.: początkowego stężenia zapylenia aerozolu, skuteczności odpylania i prędkości przepływu gazu czyli ładunku pyłu kumulowanego w jednostce czasu w warstwie, a także ewentualnej dyslokacji elementów złoża np. w filtrach z przesuwną warstwą ziarnistą.

Równania obliczeniowe dotyczące tego zagadnienia, bazujące na kapilarnym modelu warstwy, dają wyniki znacznie odbiegające od danych eksperymentalnych [2, 3, 16, 17]. Lepsze rezultaty uzyskuje się w oparciu o model energetyczny, bazujący na charakterystycznych parametrach złoża i zmiennych parametrach przepływowych.

W wyniku analizy wymiarowej zjawiska, opracowano równanie korelacyjne opisujące opory przepływu przy przepływie gazu przez złoże ziarniste:

$$Eu = x_1 \cdot Re^{x_2} \cdot Pz^{x_3} \tag{9}$$

gdzie:

Eu – liczba Eulera, $Eu = \Delta p/\left(w_0^2 \cdot \rho_g\right)$

Re – liczba Reynoldsa, $Re = \left(w_0 \cdot d_z \cdot \rho_g\right)/\eta_g$

W celu wyznaczenia stałej oraz wykładników równania (9), dla złóż koksiku, żwiru polistyrenu i korundu przeprowadzono badania na instalacji przedstawionej na rys. 2. Charakterystyczne parametry przebadanych złóż ziarnistych przedstawia tabela 1. Zakres pomiarowy obejmował: grubości złoża H=⟨0,05...0,2⟩ m oraz prędkości przepływu gazu w_0=⟨0,1...1,0⟩ m/s. Wyniki badań opracowano metodą statystyczną quasi-Newtona, za pomocą programu STATISTICA 6. Wykładniki oraz uzyskane stałe przedstawia tabela 3.

Współczynnik regresji równania (10) wynosi R=0,92. Równanie to jest słuszne dla następujących przedziałów zmienności liczb bezwymiarowych:

Eu ∈ ⟨159,22÷9228,14⟩, Re ∈⟨ 14,32÷261,48⟩, Pz ∈⟨3,89÷167,56⟩.

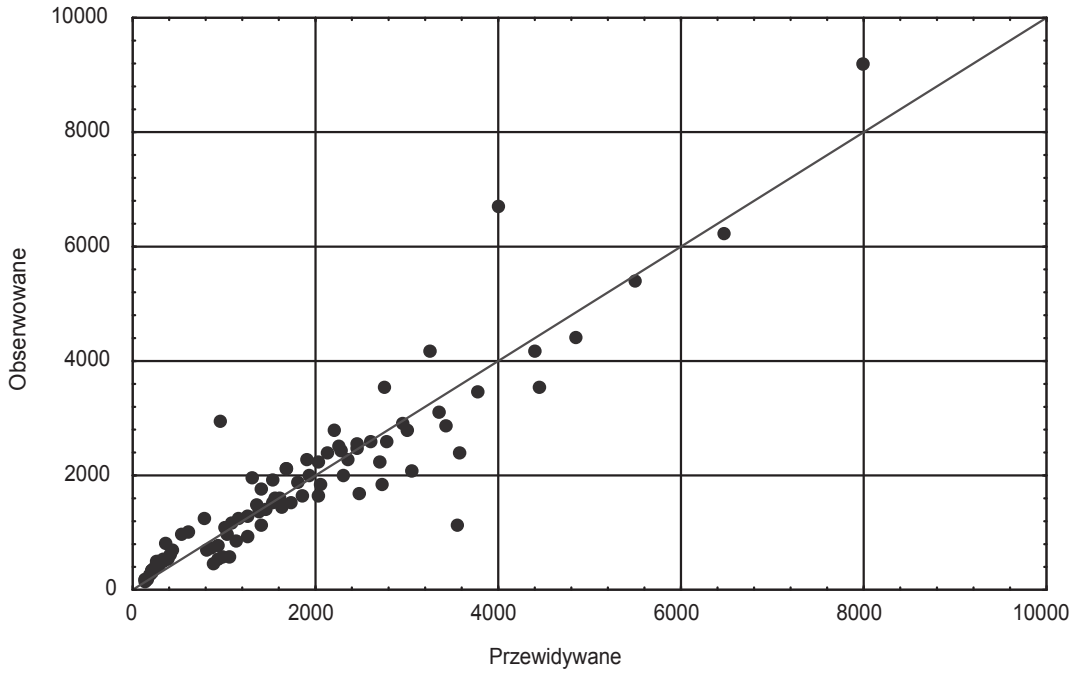
Rozkład wartości liczb Eulera obserwowanych i przewidywanych wg korelacji (10) przedstawia rysunek 7.

Tabela 3. Stałe i wykładniki równania korelacyjnego oporów przepływu przez złoże
Table 3. Constants and exponents of correlation equation of pressure drop across the bed

Materiał ziarnisty	$Eu = x_1 \cdot Re^{x_2} \cdot Pz^{x_3}$			Współczynnik korelacji R
	x_1	x_2	x_3	
Koksik	1113	-0,695	1,186	0,94
Żwir	59	-0,539	1,371	0,86
Polistyren	464	-0,615	0,89	0,97
Kulki korundowe	52	-0,542	1,382	0,98

Poprzez połączenie wyników badań poszczególnych złóż utworzono bazę danych, która posłużyła do opracowania ogólnego równania korelacyjnego:

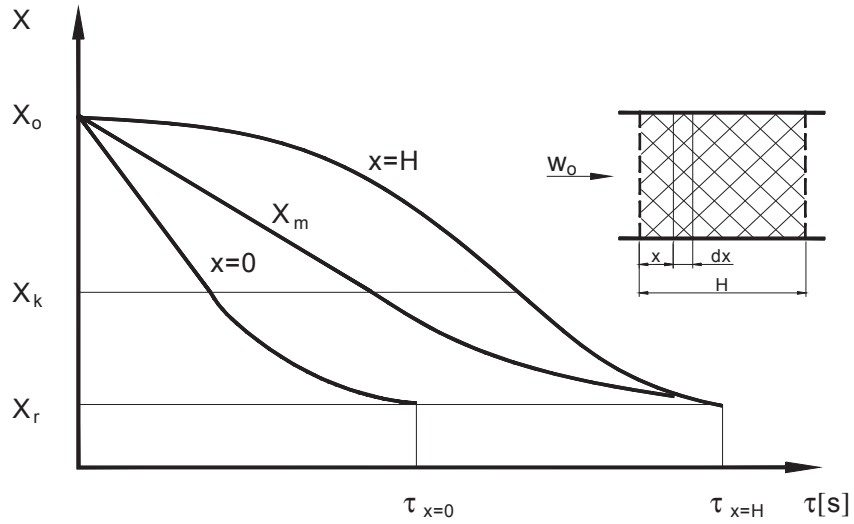
$$Eu = 898 \cdot Re^{-0,542} \cdot Pz^{0,713} \tag{10}$$



Rys. 7. Rozkład wartości liczb Eulera obserwowanych i przewidywanych wg równania korelacyjnego (10)
Fig.7. Distribution of Eulers Numbers experimental and predicted according to correlation equation No.10

2.4.Badania procesu suszenia złóż ziarnistych

Cechą charakterystyczną procesu suszenia w złożu ziarnistym, z przepływem czynnika suszącego przez złoże, jest przesuwanie się frontu suszenia zgodnie z kierunkiem przepływu czynnika suszącego (rys. 8).



Rys. 8. Przebieg krzywych szybkości suszenia materiału przy przepływie czynnika suszącego przez złoże
Fig. 8. Drying curves of material when the drying agent flows through the bed

Suszenie złóż ziarnistych może być przedstawione za pomocą krzywej opisującej średnią szybkość suszenia X_m [3, 6, 18]. Dla takiego przypadku dobrze sprawdza się model czasu suszenia bazujący na addytywnym ujęciu I i II okresu suszenia [3, 18]:

$$\tau = \frac{1}{\kappa}\left[(X_1 - X_{kr}) + (X_{kr} - X_r) ln \frac{(X_{kr} - X_r)}{(X_2 - X_r)}\right] \tag{11}$$

gdzie:

κ – współczynnik szybkości suszenia, [1/s],
X_1 – początkowa zawartość wilgoci, [kg/kg],
X_{kr} – krytyczna zawartość wilgoci, [kg/kg],
X_r – równowagowa zawartość wilgoci, [kg/kg],
X_2 – końcowa zawartość wilgoci, [kg/kg].

W oparciu o analizę procesu wymiany ciepła i masy w procesie suszenia, opracowano empiryczne równanie kryterialne umożliwiające wyznaczenie liczby intensywności suszenia Ls, która w swojej definicyjnej postaci zawiera współczynnik szybkości suszenia κ

$$Ls = (\kappa \cdot d_z)/(v_g \cdot a) \tag{12}$$

$$Ls = x_1 \cdot Re^{x_2} \cdot Gu^{x_3} \cdot (H/d_z)^{x_4} \tag{13}$$

gdzie:

a – powierzchnia właściwa złoża, [m^2/m^3],
Gu – bezwymiarowa liczba Guchmana, $Gu = (T_s - T_m)/T_s$,
T_s – temperatura termometru suchego,
T_m – temperatura termometru mokrego.

Wyznaczenie stałej i wykładników równania kryterialnego wymagało przeprowadzenia modelowych badań procesu suszenia. Badania te przeprowadzono dla złóż: koksiku, żwiru i kulek glinokrzemianowych reprezentujących odmienne cechy w zakresie kinetyki procesowej. Charakterystyczne parametry przebadanych złóż ustalono w oparciu o badania dodatkowe, których wyniki przedstawiono w tabeli 4 [3].

Tabela 4. Charakterystyczne parametry badanych złóż
Table 4. Characteristic parameters of examined beds

Rodzaj materiału	Średnica ziaren $d_z \cdot 10^3$ [m]	Porowatość ε[m^3/m^3]	Gęstość usypowa ρ_u [kg/m^3]	Sferyczność ψ
Kulki glino-krzemianowe	3,15	0,401	965,72	1
	5	0,457	1023,5	1
Koksik	4,87	0,613	592	0,399
Żwir	0,78	0,305	1593	0,912
	2,39	0,347	1460	0,903
	4,27	0,375	1464	0,887

Badania procesu suszenia przeprowadzono w zakresach zmienności parametrów procesowych odpowiadających również procesowi odpylania aerozoli:

- prędkość przepływu powietrza suszącego $w_0 \in \langle 0{,}4..1{,}2 \rangle$ m/s,
- grubość warstwy suszonego materiału $H \in \langle 50...200 \rangle \cdot 10^{-3}$m,
- temperatura gazu suszącego $t \in \langle 90..190 \rangle$°C.

Podstawą uogólnienia wyników badań było równanie modelowe (11), określające czas suszenia oraz równanie kryterialne (13). Otrzymane dane doświadczalne opracowano metodą estymacji nieliniowej quasi-Newtona za pomocą programu STATISTICA 6. Obliczone wartości stałej i wykładników zestawiono w tabela 5.

Tabela 5. Stałe i wykładniki równań korelacyjnych
Table 5. Constants and exponents of correlation equations

Materiał ziarnisty	$Ls = x_1 \cdot Re^{x_2} \cdot Gu^{x_3} \cdot (H/d_z)^{x_4}$				Współczynnik korelacji R
	x_1	x_2	x_3	x_4	
Kulki glinokrzemianowe	$0{,}8 \cdot 10^{-5}$	0,99	0,61	-0,89	0,99
Żwir	$1{,}9 \cdot 10^{-5}$	0,92	0,37	-1,51	0,95
Koksik	$16{,}2 \cdot 10^{-5}$	1,07	0,81	-1,04	0,98

Analiza wartości liczb bezwymiarowych równania (13) wskazuje, że intensywność procesu suszenia:

- rośnie wraz z liczbą Reynoldsa, przy czym w przypadku ziaren o szorstkiej powierzchni (glinokrzemiany i koksik) wpływ ten jest silniejszy (wykładnik bliski 1), co tłumaczy się zwiększoną burzliwością w strefie opływu ziarna w złożu,
- rośnie wraz ze wzrostem psychrometrycznej różnicy temperatur (T_s-T_m) występującej w liczbie Guchmana,
- maleje ze wzrostem względnej grubości złoża (H/d_z), co wynika z obserwowanego strefowego suszenia materiału i przesuwania się frontu suszenia w kierunku przepływu czynnika suszącego.

W wyniku przeprowadzonych badań opracowano równania korelacyjne, umożliwiające wyznaczenie czasu suszenia a także optymalnej wartości inwariantu (H/d_z)dla materiałów zawierających wilgoć powierzchniową (żwir, kulki szklane) oraz materiałów kapilarno-porowatych (kulki glinokrzemianowe, koksik).

3. Podsumowanie

Przedstawione badania poszerzają możliwości aplikacyjne aparatów ze złożem ziarnistym. Opisany proces odpylania gazu i jego równoczesne wykorzystanie jako czynnika suszącego, może być zastosowany w instalacji spalania odpadów stałych. Suszenie odpadów przed ich termiczną utylizacją daje możliwość podwyższenia ich wartości opałowej o 27÷30%, co przekłada się bezpośrednio na wydajność cieplną kotła.

Przeprowadzone badania dowiodły możliwość uzyskania skuteczności odpylania w zakresie od 60 do 99,9%. Rozwiązanie takie, może zatem stanowić pierwszy stopień odpylania bądź stopień końcowy w zależności od struktury złoża, właściwości gazu i pyłu oraz wybranych obciążeń powierzchni filtracyjnej a także sekwencji aparatów w linii oczyszczania gazów spalinowych z instalacji spalania odpadów komunalnych.

W wyniku badań opracowano równanie kryterialne procesu odpylania na złożu ziarnistym (5) oraz równanie oporów przepływu gazu przez polidyspersyjne złoże ziarniste (9), a także równania korelacyjne służące do obliczenia czasu suszenia dla różnych materiałów ziarnistych. Równania te mogą stanowić podstawę procedur projektowych urządzeń wykorzystywanych w instalacji spalania odpadów, a także w instalacjach odpylania gazów technologicznych.

Literatura

1. **Coy C.:** *Gidrodinamika mnogofaznych sistiem*. Mir, Moskwa 1971.
2. **Hehlmann J.:** *Ph.D. Thesis*. Politechnika Śląska, 1975.
3. **Hehlmann J., Pietrasik E.:** *Ekologiczne paliwa formowane. Wybrane aspekty inżynierii produktu*. Monografia, Gliwice 2005.
4. **Hehlmann J., Pikoń J.:** *Analysis of the dust collection process on granular beds*. Air Conservation vol. 10, Warsaw, 28-37, 1977.
5. **Kabsch P.:** *Odpylanie i odpylacze.* WNT, Warszawa 1992.
6. **Kneule F.:** *Suszenie*. Warszawa, Arkady, 1970.
7. **Konieczyński J.:** *Ochrona powietrza przed szkodliwymi gazami*. Gliwice 2004.
8. **Perry R.H., Green D.W.:** *Perry's Chemical Engineers' Handbook 7th ed*. McGraw-Hill 1997.
9. **Piecuch T.:** *Termiczna utylizacja odpadów – wdrażać czy nie ?*. Monografia, Wydawnictwo Komisji Ekosfery Polskiej Akademii Nauk Oddział Gdańsk z siedzibą w Szczecinie, 1999.
10. **Piecuch T., Dąbek L., Juraszka B.:** *Spalanie i piroliza odpadów oraz ochrona powietrza przed szkodliwymi składnikami spalin.* Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej, 2002.
11. **Piecuch T.:** *Zarys metod termicznej utylizacji odpadów.* Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej, 2006.
12. **Piecuch T., Juraszka B.:** *Spalanie osadów pokoagulacyjnych zawierających kleje organiczne oraz utylizacja powstałych popiołów.* Wydawnictwo IGSMiE PAN Kraków, Polityka Energetyczna, Tom 10 zeszyt 2, 2007.
13. **Piecuch T., Dąbrowski T., Dąbrowski J., Piekarski J.:** *Energetyczne wykorzystanie odpadów przemysłu chemii organicznej.* Kwartalnik Gazinform, Sankt-Petersburg, 2/2007.
14. **Piecuch T., Dąbrowski J., Dąbrowski T., Rytlewska A.:** *Badania laboratoryjne nad możliwością współspalania miału węglowego i osadów ściekowych z Zakładu Przetwórstwa Ryb.* Zeszyty Naukowe Politechniki Koszalińskiej Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Seria Inżynieria Środowiska Nr 23, 2007.
15. **Praca zbiorowa:** *Badania procesu suszenia materiałów ziarnistych*. BW-487 Pol Śl. Gliwice 2000.
16. **Praca zbiorowa:** *Badania suszarki z przesuwnym złożem*. BW-325, Pol Śl. Gliwice 1993.
17. **Praca zbiorowa:** *Nowe paliwa formowalne o zmniejszonej emisji substancji szkodliwych*. Badania własne BW-477, Pol. Śl. Gliwice 1995.

18. **Strumiłło Cz.:** *Podstawy teorii techniki suszenia*. WNT, Warszawa 1983.
19. **Użow W.N.:** *Oczistka promyszlennych gazow filtrami.* Chemia, Moskwa 1970.
20. **Warych J.:** *Oczyszczanie gazów. Procesy i aparatura*. WNT, Warszawa 1998.
21. **Warych J.:** *Oczyszczanie przemysłowych gazów odlotowych*. WNT, Warszawa 1994.

Hybrid Apparatus with Granular Bed in the Installation of Waste Combustion

Abstract

Combustion of municipal and industrial waste is widely used method of utilization. However it is accompanied by a number of problems, mainly related to ensuring adequate calorific value and reducing emission of pollutants in the exhaust gas (dust, sulfur dioxide, carbon monoxide, nitrogen oxides, dioxins and PAHs).The designed waste incinerating plants equipped with complex systems of harmful compounds emission reduction, flue gas treatment and disposal of ashes accounts for 75% of the whole incinerating plant capital costs. The way to reduce costs can be a usage of the flue gas heat for drying specially preparated bed. This bed purifies flue gas from the dust and gas components and then undergoes co-combustion with waste, contributing to an increase of calorific value and stabilization of the combustion process.

This paper presents potential use of the apparatus with sliding granular bed as a hybrid device for simultaneous removal of solid and gas pollutants from flue gas, as well as skin-drying of the bed. Finding this solution advisible, comprehensive process researches of the gas cleaning, drying and gas pressure drop across model granular beds have been carried out. The laboratory installation enabled measurement of gas cleaning effectiveness, rate of bed drying and gas pressure drop in its variables; flow velocity in the range of $w_0=\langle 0.1...1\rangle$m/s, temperatures $t=\langle 90...190\rangle^{o}$C, dust concentration $c_p=\langle 1...10\rangle\cdot 10^{-3}$ kg/m^3 and also different parameters of the bed have been used. Based on the collected results, the criterion equations of gas cleaning process, drying and pressure drop for model granular beds have been developed. Research and analysis of the results showed that: 1) the drying of waste prior to their thermal disposal gives the possibility of increasing their calorific value for about 27÷30%, which translates directly into the calorific effect of the boiler, 2) the possibility to obtain the gas cleaning efficiency in the range of 60 to 99.9%.

Such solution may be a first stage of dedusting or a final one, depending on the structure of bed, dust and gas properties and selected load of filtration surface as well as the sequences of apparatuses in the line of flue gas treatment from the municipal waste incinerating installation. Developed calculation methods are helpful in designing equipment for the beds drying and waste gases cleaning in the waste disposal process i.e.: in waste incinerating plants, in the plants of formed biofuel production, or when inert beds are used as high performance filter deduster especially in the case of high-temperature gases with recovery of the powdery product (eg. installation of Titanium White).

21

Równanie Darcy jako podstawa analizy teoretycznej szczególnych przypadków procesu filtracji

Tadeusz Piecuch
Politechnika Koszalińska

1. Wstęp

Proces filtracji doczekał się w literaturze światowej w tym także i polskiej ogromnej ilości różnorodnych publikacji analizujących ten proces zarówno od strony badawczej jak i od strony teoretycznej m.in. [1÷69].

Pierwsze znaczące publikacje ukazały się prawie sto lat temu a do wybitnych badaczy tego procesu należy zaliczyć takich autorów jak Darcy, Kozeny, Carman, Tiller, Ořlicek, Le Lec, Heerkies, Haas, Dahllstrőm, Luckert, Żużikow i wielu innych, a wśród polskich badaczy m.in. Koch, Wroński, Palica, i inni.

Oczywiście badacze ci reprezentują różne podejścia do analizy procesu filtracji, aczkolwiek najczęściej bazą tych rozważań są pierwotne ujęcia zapisu procesu filtracji wg Darcyego i Jego uczniów.

Autor niniejszej publikacji także posłuży się wyjściowym zapisem równania Darcyego do analizy tegoż procesu, prowadząc rozważania i zapisy w tzw. układzie ciężarowym jednostek; wielu autorów np. m.in. M. Palica prowadzi tego typu analizy w układzie masowym [19÷24, 50].

2. Ogólne teoretyczne założenia modelowe przebiegu procesu filtracji

Ogólnie znane równanie Darcyego na określenie prędkości jest równaniem odnoszącym się do przepływu płynu (cieczy) przez warstwę porowatą, przy czym ciecz jest tu układem jednofazowym. Tymczasem proces filtracji to napływ na przegrodę porowatą układu dwufazowego czyli mieszaniny cieczy i ciała stałego.

Zatem napływ mieszaniny na tzw. przegrodę, czyli proces filtracji, może mieć następujące warianty m.in. [46]:

- napływ mieszaniny na przegrodę, którą stanowi tylko siatka filtracyjna
- napływ mieszaniny na przegrodę, którą stanowi siatka filtracyjna oraz usypane na tej siatce filtracyjne złoże porowate

W pierwszym układzie odniesienia jw. faza stała napływającej mieszaniny zatrzymuje się na siatce filtracyjnej tworząc osad filtracyjny. Natomiast w drugim przypadku jw. mogą zaistnieć trzy alternatywny procesu filtracji, tj.

- napływająca faza stała mieszaniny zatrzymuje się tylko w porach złoża filtracyjnego
- napływająca faza stała tworzy tylko warstwę osadu filtracyjnego na złożu filtracyjnym
- napływająca faza stała mieszaniny zatrzymuje się częściowo w porach złoża filtracyjnego, a częściowo tworzy osad filtracyjny na złożu filtracyjnym.

Spróbujmy zatem przeanalizować w oparciu o przyjęte modele wielowariantowe jw. przebieg procesu filtracji wychodząc najpierw z ogólnego bazowego równania Darcyego przepływu płynu przez ogólnie przegrodę porowatą.

3. Przepływ płynu przez przegrodę porowatą

Pod pojęciem płynu (tu cieczy) będziemy rozumieli układ jednofazowy, a więc ciecz tzw. jednorodną o określonej stałej lepkości i stałym ciężarze właściwym; do rozważań można więc przyjąć, że jest to po prostu woda.

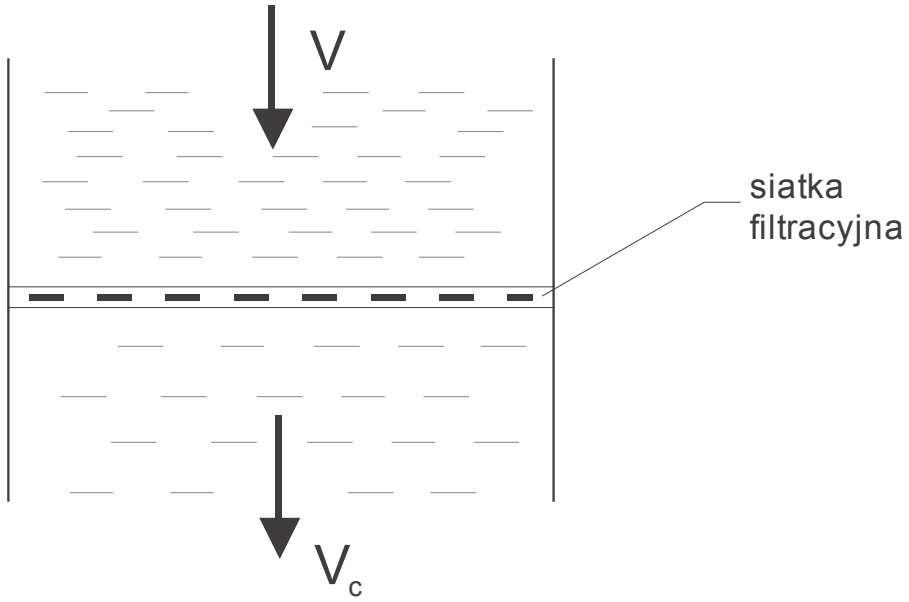
Taka ciecz przepływa więc przez przegrodę porowatą rys. 1 z określoną prędkością „u" atakując powierzchnie przegrody „A", a więc jako iloczyn tych dwóch parametrów napływając z określoną wydajnością objętościową „ $\dot{V}$ ", co ujmuje najprostszy zapis równania Darcyego (analog prawa Ohma w elektronice) [5, 12, 13, 14, 47].

$$\dot{V} = \frac{\Delta p}{R} \tag{1}$$

gdzie:

R – całkowity opór przegrody porowatej,

Δp – różnica ciśnień cieczy po obu stronach przegrody.



Rys. 1. Napływ cieczy na siatkę filtracyjną
Fig. 1. Inflow of liquid on filtration net

Odnośna przegroda porowata może tu być tylko siatką filtracyjną, której opór R_s określa równanie jak niżej m.in. [5, 11, 12, 15, 16].

$$R_s = t' \frac{\mu}{A} \tag{2}$$

gdzie:

t' – stała siatki (wyznaczana doświadczalnie),
μ – dynamiczny współczynnik lepkości cieczy,
A – powierzchnia przegrody, tu powierzchnia siatki filtracyjnej.

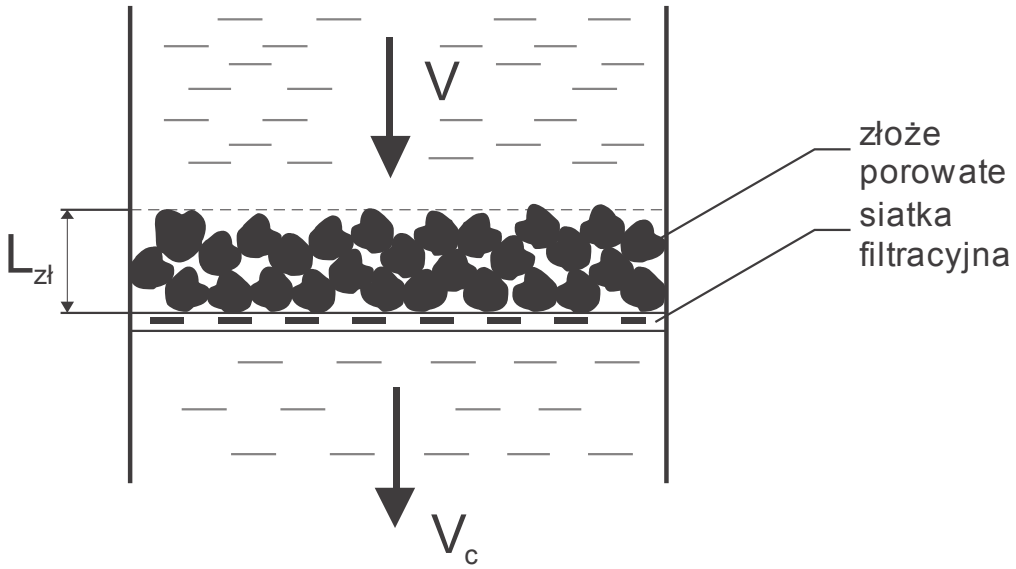
Natomiast jeżeli przegrodą jest złoże (filtracyjne) porowate to opór złoża $R_{zł}$ określa równanie

$$R_{zł} = \alpha \cdot \frac{L_{zł}}{A} \tag{3}$$

gdzie:

α – opór właściwy złoża porowatego,
$L_{zł}$ – grubość złoża porowatego,
A – powierzchnia przegrody, tu powierzchnia złoża porowatego.

W praktyce najczęściej złoże porowate jest usypane na przegrodzie porowatej podtrzymującej to złoże – rys. 2. Taką przegrodą jest często właśnie siatka filtracyjna.



Rys. 1. Napływ cieczy na złoże porowate usypane na siatce filtracyjnej
Fig. 2. Inflow of liquid on porous bed located on filtration net

Zatem równanie przepływu objętościowego przez przegrodę porowatą złożoną z siatki filtracyjnej oraz usypanej na niej warstwy złoża porowatego będzie miało postać:

$$\dot{V} = \frac{\Delta p}{t' \frac{\mu}{A} + \alpha \frac{L_{zł}}{A}}, \tag{4}$$

przy czym istnieje zależność, że opór właściwy określa równanie 5.

$$\alpha = \frac{\mu}{K} \tag{5}$$

gdzie:

K – stała przepuszczalności.

Powyżej sformułowane równanie 4 na określenie przepływu objętościowego $\dot{V}$ nie jest równaniem filtracji, lecz równaniem przepływu płynu przez warstwę porowatą złoża posiadającą określoną porowatość (ε) określona dla przepływu laminarnego równaniem Kozeny-Carmana m.in. [5, 8, 9, 56].

$$\frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} = k \cdot \Delta p^s \tag{6}$$

gdzie:

ε – porowatość,

s – współczynnik ściśliwości złoża porowatego (teoretycznie zmieniający się od wartości 0 do wartości 1),
k – stała Kozeny (wyznaczana doświadczalnie dla danych warunków procesu).

Równocześnie istnieje związek funkcyjny między parametrem tzw. przepuszczalności „K" oraz ściśliwością warstwy porowatej „s" i ciśnieniem napływu medium Δp na tę warstwę, co określa równanie (7)

$$K = \frac{b}{\Delta p^{s}} \tag{7}$$

gdzie
b – stała równania (wyznaczana doświadczalnie dla danej warstwy złoża).

Wprowadzając zatem równania (6) oraz (7) do równania ogólnego przepływu (4) otrzymamy równanie (8)

$$\dot{V} = \frac{\Delta p}{t'\frac{\mu}{A} + \frac{\mu}{b}\cdot\Delta p^{s}\cdot\frac{L_{zł}}{A}}, \tag{8}$$

oraz równanie 9

$$\dot{V} = \frac{\Delta p}{t'\frac{\mu}{A} + \frac{\mu}{b}\cdot\frac{(1-\varepsilon)^{2}}{k\cdot\varepsilon^{3}}\cdot\frac{L_{zł}}{A}}. \tag{9}$$

W praktyce inżynierskiej warstwa złoża porowatego jest najczęściej nieściśliwa (szczególnie przy mniejszych ciśnieniach i złożach gruboziarnistych).

Zatem przyjmuje się często w przybliżeniu, że współczynnik ściśliwości „s" równa się zero, czyli wartość ciśnienia do potęgi zero równa się jeden, co upraszcza zapis równania (8).

Natomiast wartość współczynnika porowatości ε w równaniu (9) w przypadku przepływu płynu przez warstwę porowatą w przybliżeniu nieściśliwą – jest stała. Zatem powyższe formuły klasycznej teorii przepływu płynu przez przegrody porowate (siatka filtracyjna, złoże porowate) nie są jeszcze formułami opisującymi proces filtracji.

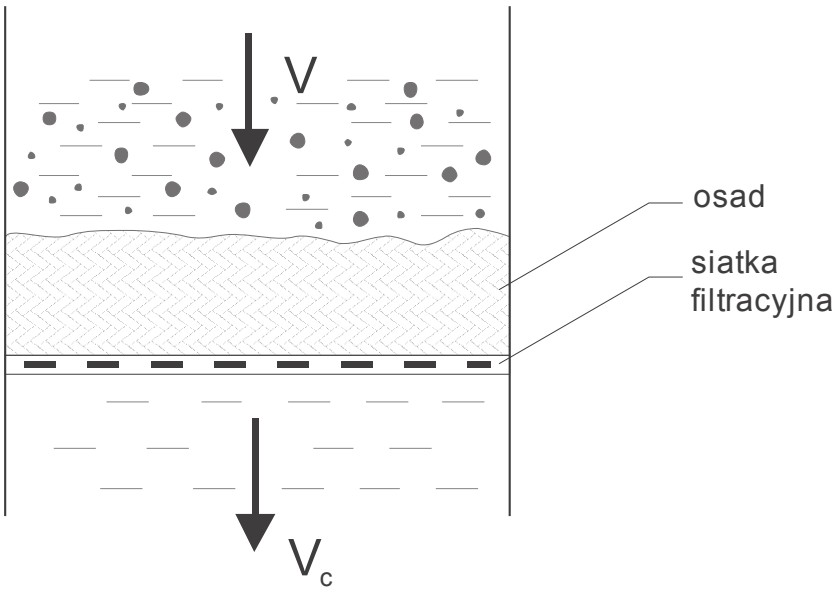
4. Proces filtracji na siatce filtracyjnej

W przypadku procesu filtracji mieszaniny cieczy i ciała stałego kierowanej na siatkę filtracyjną przyjmijmy czysto teoretycznie upraszczające założenie, że wszystkie ziarenka tworzące fazę stałą mieszaniny zostają zatrzymane na siatce filtracyjnej tworząc warstwę osadu filtracyjnego (rys. 3).

Przy takim założeniu, formalnie wielkość ziaren mieszaniny kierowanej do procesu filtracji muszą przekraczać wielkość oczek siatki filtracyjnej lub odpowiadać filtracji wg teorii tzw. mostów wg Hertjessa-Hassa wielokrotnie opisywanej przez autora publikacji, m.in. w [25, 37, 47].

Przyjmuje się, iż oczka siatki filtracyjnej nie ulegają zamykaniu przez ewentualne blokowanie ziarna ciała stałego.

Taki model filtracji jak na rys. 3 odpowiada w przybliżeniu np. w praktyce filtracji na filtrach próżniowych lub prasach filtracyjnych.



Rys. 3. Napływ mieszaniny na siatkę filtracyjną
Fig. 3. Inflow of suspension on filtration net

Powyższe teoretyczne założenie można opisać równaniem (10) jak niżej

$$V \cdot \beta = L_{os} \cdot A(1 - \varepsilon_{os}) \cdot \delta_s \tag{10}$$

gdzie:

V – objętość mieszaniny kierowanej do procesu filtracji,
β – zagęszczenie fazy stałej w całkowitej objętości mieszaniny,
L_{os} – grubość utworzonego na siatce filtracyjnej osadu filtracyjnego,
ε_{os} – porowatość utworzonego na siatce osadu filtracyjnego,

Δ_s – ciężar właściwy fazy stałej tworzącej mieszaninę.

Podzielmy obustronnie powyższe równanie 10 przez kwadrat powierzchni filtracyjnej otrzymując tym samym zapis jak niżej

$$\frac{V \cdot \beta}{A^2(1-\varepsilon)\cdot \delta_s} = \frac{L_{os}}{A}, \tag{11}$$

a następnie wprowadźmy iloraz L_{os}/A do równania (8) – przy czym oczywiście grubość warstwy osadu na siatce filtracyjnej L_{os} znajduje się w zapisie tego równania w miejsce grubości warstwy porowatej złoża $L_{zł}$ w omówionym dla równania (8) wariancie.

Otrzymamy więc ostatecznie następujący zapis równania filtracji mieszaniny napływającej na siatkę filtracyjną (12) – dla stałego cisnienia Δp i zmieniającej się z czasem wydajności objętościowej.

$$\dot{V} = \frac{\Delta p}{t'\frac{\mu}{A} + \frac{\mu}{b}\cdot \Delta p^s \cdot \frac{V \cdot \beta}{A^2(1-\varepsilon_{os})\delta_s}} \tag{12}$$

Powyższe równanie można napisać także następująco

$$\frac{V}{t} = \frac{\Delta p}{t'\frac{\mu}{A} + \frac{\mu}{b}\cdot \Delta p^s \cdot \frac{V \cdot \beta}{A^2(1-\varepsilon_{os})\delta_s}}, \tag{13}$$

w którym to równaniu (13) przepływ $\dot{V}$ zastąpiono ilorazem objętości mieszaniny i czasu potrzebnego na jej przefiltrowanie przez siatkę filtracyjną.

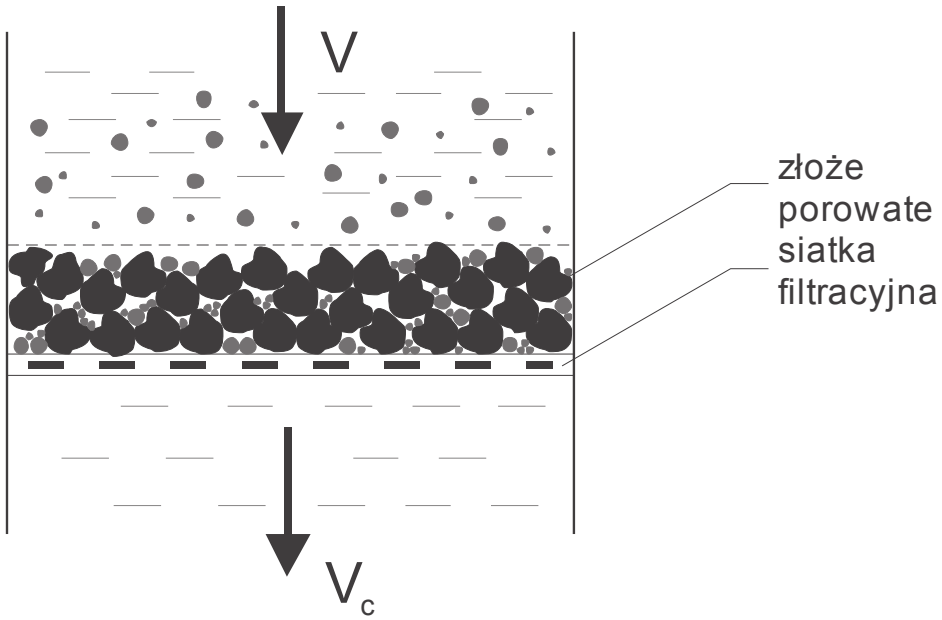
Oczywiście, jeżeli przyjmiemy, że ciśnienie filtracji Δp będzie miało wartość stałą, to z biegiem czasu nagromadzania się osadu na siatce filtracyjnej będzie zwiększał się ogólny opór filtracji, a tym samym będzie malał wydatek objętościowy V.

Jeżeli więc przyjmiemy, że lewa strona równania (12) to średni przepływ objętościowy w czasie trwania procesu – to jednocześnie odnosił się on będzie do średniej warstwy grubości osadu L_{os} w czasie trwania procesu.

Ogólne równanie filtracji dla tego przypadku wg zapisu (12) można także odnieść do stałego przepływu medium czyli V/t = constans. Oczywiście wówczas ciśnienie filtracji Δp występujące w liczniku będzie zmienne w czasie.

5. Proces filtracji na siatce filtracyjnej ze złożem porowatym z pełną kolmatacją bez przyrostu warstwy osadu

W tym teoretycznym wariancie procesu filtracji mamy więc taką filtrację w której to wszystkie ziarenka tworzące fazę stałą mieszaniny kierowanej na ogólnie złoże filtracyjne zatrzymają się wewnątrz tego złoża porowatego usypanego na siatce filtracyjnej jeszcze przed rozpoczęciem procesu filtracji (rys. 4).



Rys. 4. Napływ mieszaniny na złoże porowate usypane na siatce filtracyjnej z kolmatacją złoża
Fig. 4. Inflow of suspension on porous bed located on filtration net with bed colmatation

W takim przypadku wszystkie ziarenka ciała stałego mieszaniny ulokują się w porach tej warstwy porowatej (np. żwiru, który często tworzy taką warstwę) a równocześnie nie zgromadzi się żaden osad na tej warstwie porowatej. Tym samym więc zmniejszy się porowatość warstwy porowatej z porowatości pierwotnej do znacznie mniejszej porowatości końcowej.

Aby więc opisać taki model skorzystajmy z ogólnego zapisu równaniem (9) modyfikując go do postaci jak w równaniu (14)

$$\dot{V} = \frac{\Delta p}{t'\frac{\mu}{A} + \frac{\mu}{b} \cdot \frac{(1-\varepsilon_{zł_{śr}})^2}{k \cdot \varepsilon^3_{zł_{śr}}} \cdot \frac{L_{zł_{śr}}}{A}} \tag{14}$$

gdzie:

$\varepsilon_{zł_{śr}}$ – średnia porowatość złoża w trakcie trwania procesu.

Wprowadzając więc do powyższego zapisu (14) parametr średniej porowatości złoża w trakcie trwania procesu filtracji – która to porowatość zmieni się od pierwotnej największej do końcowej najmniejszej, otrzymamy po lewej stronie równania (14) wydajność objętościową procesu $\dot{V}$ także jako średnią wydajność odfiltrowania porcji nadanej zawiesiny o objętości V w czasie t filtracji.

Właśnie w przypadku takiego zapisu równania (14) tj. w przypadku wprowadzenia parametru średniej porowatości złoża, które ulega kolmatacji w trakcie trwania procesu – adaptuje się ogólne równanie przepływu płynu przez warstwę porowatą, do równania filtracji (14) mieszaniny ziaren fazy stałej i cieczy w warstwie porowatej usypanej na siatce filtracyjnej (stanowiącej tu głównie podporę dla usypania warstwy porowatej – co jest charakterystyczne dla filtrów złożowych tzw. grawitacyjnych).

Analizując dalej zapis wg równania (14) łatwo zauważyć, że zmiana parametru porowatości pozostaje w funkcji ilości skolmatowanych ziarn w złożu porowatym.

Tę całkowitą ilość ziarn, czyli fazy stałej w zawiesinie można wyliczyć z prostego równania, czyli z definicji wskaźnika zagęszczenia:

$$Q_s = V \cdot \beta \tag{15}$$

gdzie:

Q_s – ilość ciężarowa fazy stałej w objętości mieszaniny V kierowanej do procesu filtracji,

β – wskaźnik zagęszczenia mieszaniny, czyli ciężaru fazy stałej Q_s w całkowitej objętości zawiesiny V podawany jako zagęszczenie ciężarowe.

$$\beta = \frac{Q_s}{V} \tag{16}$$

Zatem uogólniając w efekcie takiego procesu filtracji, końcowa porowatość złoża $\varepsilon_{zł_{kon}}$ będzie ogólnie funkcją objętości fazy stałej zawiesiny Vs, która tworzyła mieszaninę z cieczą (wodą), co można ująć w formie ogólnego zapisu funkcyjnego (17).

$$\varepsilon_{zł_{kon}} = f(V_s) = f\left(\frac{Q_s}{\delta_s}\right) \tag{17}$$

W tym miejscu można by sugerować np. określenie w oparciu o badania zależności empirycznej funkcji wg zapisu (17) i wprowadzenia tej funkcji to zapisu równania (14), ale oczywiście w odniesieniu do korekty średniej porowatości złoża. Takie badania mające charakter podstawowy mogą jednak budzić pewne wątpliwości, co do realności ich wykonania w aspekcie dokładności.

6. Model teoretyczny procesu filtracji na siatce filtracyjnej ze złożem porowatym z przyrostem osadu na złożu bez procesu kolmatacji złoża

W przypadku takiego modelu filtracji przyjmujemy, czysto teoretycznie, iż całość fazy stałej tworzącej jej mieszaninę z cieczą (wodą) zatrzymuje się na warstwie porowatej usypanej na siatce filtracyjnej a więc ziarenka fazy stałej mieszaniny nie wnikają w pory złoża porowatego, a jedynie wyłącznie tworzą nową warstwę osadu na tym złożu (rys. 5).

Tak więc w przypadku takiej teoretycznej filtracji na całkowity opór filtracji, który w zapisie ogólnego równania tworzy po prawej stronie jego mianownik, będą składały się 3 opory, tj.:

- opór siatki R_s,
- opór złoża $R_{zł}$,
- opór osadu R_{os},

co można zapisać ogólnym równaniem (18)

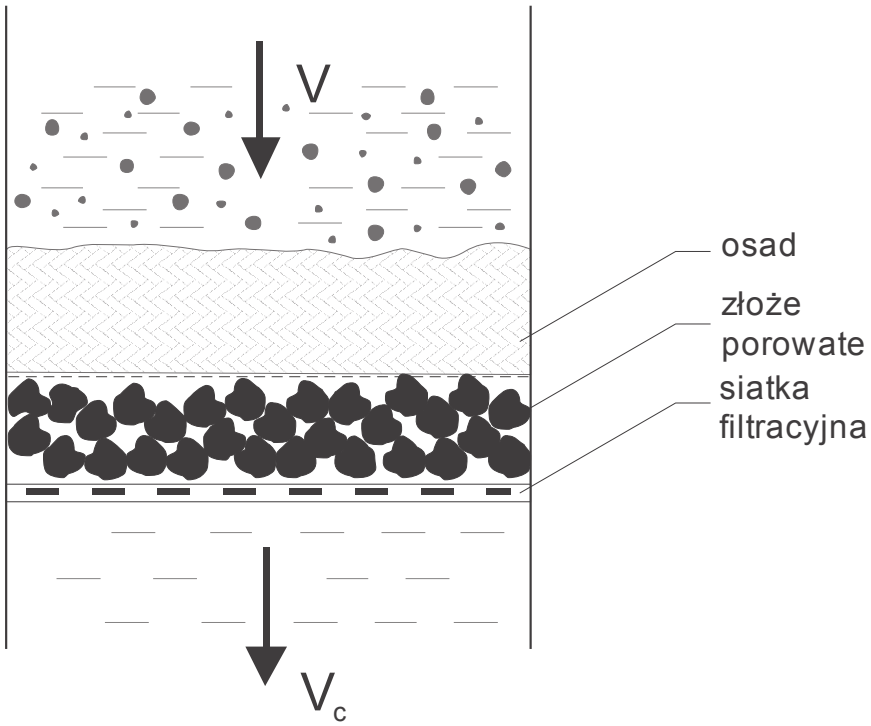
$$\dot{V} = \frac{\Delta p}{R_s + R_{zł} + R_{os}}, \tag{18}$$

a następnie uzupełnić powyższe równanie (18) do pełnego zapisu funkcyjnego występujących w nim ww. oporów jak niżej (19).

$$\dot{V} = \frac{\Delta p}{t'\frac{\mu}{A} + \frac{\mu}{b}\cdot\frac{(1-\varepsilon_{zł})^2}{k\cdot\varepsilon^3_{zł}}\cdot\frac{L_{zł}}{A} + \frac{\mu}{b}\cdot\Delta p^s\,\frac{Q_{s_{os}}}{A^2(1-\varepsilon_{os})\cdot\delta_s}} \tag{19}$$

gdzie:

$\varepsilon_{zł}$ – porowatość stała złoża usypanego na siatce filtracyjnej,
ε_{os} – porowatość osadu utworzonego na złożu porowatym.

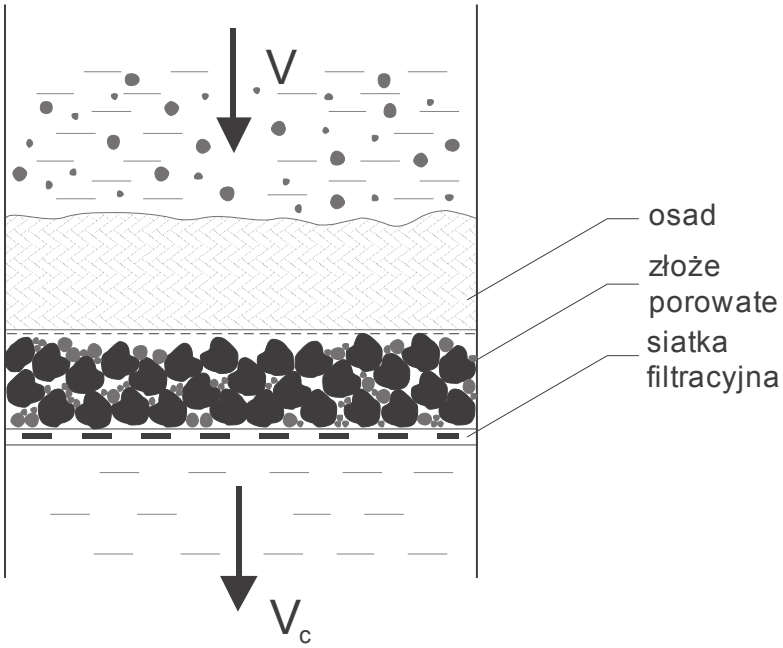


Rys. 5. Napływ mieszaniny na złoże porowate usypane na siatce filtracyjnej z osadem filtracyjnym na złożu porowatym
Fig. 5. Inflow of suspension on porous bed located on filtration net with filtration deposit on porous bed

Porowatość osadu utworzonego z ziaren mieszaniny kierowanej do procesu na złożu porowatym można w przybliżeniu przyjąć – nie popełniając tu większego błędu jako porowatość stałą. Oczywiście, jeżeli ciśnienie filtracji Δp jest znaczne (np. w prasach filtracyjnych), a osad jest ściśliwy – to można operować w tym równaniu porowatością średnią osadu w trakcie trwania procesu.

7. Proces filtracji na siatce filtracyjnej ze złożem porowatym z przyrostem osadu na złożu z jednoczesnym procesem kolmatacji złoża

W przypadku praktycznych zastosowań filtracji, np. w typowym układzie technologicznym oczyszczalni ścieków komunalnych (tzw. piaskowniki) najczęściej mamy do czynienia właśnie z filtracją grawitacyjną z jednoczesną kolmatacją warstwy złoża porowatego (piasku, żwiru) usypanego na siatce filtracyjnej (lub innej przegrodzie typu rusztu), na które to złoże kieruje się ścieki zawiesinowe (mieszaninę) do procesu filtracji, a zatrzymanie fazy stałej mieszaniny następuje zarówno wewnątrz złoża porowatego właśnie w jego porach jak i równocześnie na złożu porowatym (rys. 6).



Rys. 6. Napływ mieszaniny na złoże porowate usypane na siatce filtracyjnej z kolmatacją złoża porowatego i jednoczesnym powstaniem osadu na siatce filtracyjnej

Fig. 5. Inflow of suspension on porous bed located on filtration net with colmatation of porous bed and simultaneous deposit growth on filtration net

Powyższe można zapisać w formie prostego równania rozdziału ziarenek zawiesiny na te, które wnikną w złoże porowate i tam pozostaną (kolmatacja) oraz na te, które utworzą osad na tym złożu, co przestawia równanie (20).

$$Q_{S_N} = Q_{S_{kol}} + Q_{S_{os}} \tag{20}$$

gdzie:

Q_{S_N} – ilość masowa lub ciężarowa fazy stałej w mieszaninie kierowanej do procesu filtracji,

$Q_{S_{kol}}$ – ilość masowa lub ciężarowa fazy stałej mieszaniny kierowanej do procesu filtracji, która zatrzymała się w złożu porowatym (kolmatacja),

$Q_{S_{os}}$ – ilość masowa lub ciężarowa fazy stałej mieszaniny kierowanej do procesu filtracji, która utworzyła osad na złożu porowatym.

Uwzględniając powyższe założenia proces filtracji w tym wariancie, można opisać równaniem (21).

$$\dot{V} = \frac{\Delta p}{t'\frac{\mu}{A} + \frac{\mu}{b} \cdot \frac{(1-\varepsilon_{zł_{śr}})^2}{k \cdot \varepsilon^3_{zł_{śr}}} \cdot \frac{L_{zł}}{A} + \frac{\mu}{b}\Delta p^s \frac{Q_{s_{os}}}{A^2(1-\varepsilon_{os})\delta_s}} \tag{21}$$

gdzie:

$\varepsilon_{zł_{śr}}$ – średnia porowatość złoża porowatego w trakcie trwania procesu filtracji z kolmatacją złoża,

ε_{os} – stała porowatość osadu filtracyjnego nagromadzonego na złożu porowatym.

W zapisie równania (21) przyjęto, że porowatość nagromadzonego osadu ε_{os} jest wartością stałą w trakcie trwania procesu, co w większości przypadków spotykanych w praktyce nie powoduje większego błędu dla rozważań filtracji na filtrach grawitacyjnych złożowych - a tego rodzaju proces rozważany jest w tym wariancie.

Także analiza teoretyczna zapisu równania (21) sugeruje dalsze ewentualne kierunki badań o charakterze podstawowym procesu filtracji, tak, aby znaleźć zależność funkcyjną np. analityczno-empiryczną dla konkretnej mieszaniny stanowiącej zawiesinowy ścieki rzeczywiste – $\varepsilon_{zł} = f\left(Q_{S_{kol}}\right)$ i wprowadzenie sformułowanego empirycznie równania do zapisu równania (21).

8. Resume

Przeprowadzona powyżej analiza teoretyczna różnych warunków (sposobów) procesu filtracji nie jest oczywiście kompletna, można by ją poszerzać i uściślić.

Przede wszystkim przedstawiony powyżej tok rozważań opiera się głownie na założeniu procesu filtracji pod stałym ciśnieniem (Δp = constans) a wówczas w trakcie trwania procesu maleje prędkość filtracji, a więc maleje z czasem także wydajność objętościowa $\dot{V}$.

Oczywiście można utrzymać w pewnych granicach trwania czasu filtracji stały przepływ $\dot{V}$, ale wówczas ze względu na wzrost oporów filtracji należy zwiększać, także stopniowo, ciśnienie filtracji Δp w czasie jej trwania.

Często w praktyce mamy do czynienia z taką filtracją, gdzie równocześnie obniża się ciśnienie filtracji, równocześnie maleje prędkość filtracji a jeżeli mamy np. do czynienia z filtracją z jednoczesnym przyrostem warstwy osadu oraz kolmatacją złoża porowatego – to i także obniża się porowatość złoża i może się obniżać porowatość osadu, gdy jest on ściśliwy i pod dużym ciśnieniem.

Powyższe można więc zapisać dla wariantu filtracji określonego równaniem (21) (siatka filtracyjna, złoże porowate z kolmatacją, osad filtracyjny na złożu) jak w poniższym zapisie różniczkowym w pochodnych cząstkowych wobec czasu trwania filtracji – równanie (22).

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\Delta p(t)}{t'\frac{\mu}{A} + \frac{\mu}{b} \cdot \frac{(1-\varepsilon_{zł}(t))^2}{k \cdot \varepsilon_{zł}^3} \cdot \frac{L_{zł}}{A} + \frac{\mu}{b} \Delta p^s \frac{Q_{s_{os}}}{A^2 (1-\varepsilon_{os}(t))\delta_s}} \tag{22}$$

gdzie:

$\frac{dV}{dt}$ – pochodna zmiany przepływu objętościowego wobec czasu filtracji,

$\Delta p(t)$ – ciśnienia filtracji zmienne w czasie,

$\varepsilon_{zł}(t)$ – porowatość złoża filtracyjnego zmienna w czasie,

$\varepsilon_{os}(t)$ – porowatość osadu filtracyjnego zmienna w czasie.

Oczywiście pozostaje otwarty problem rozwiązania takiego równania różniczkowego opisanego przykładowo przez pochodne cząstkowe.

Wreszcie należy zauważyć, że równania te, będące wynikiem transformacji klasycznych równań przepływu płynu przez warstwy porowate nie zawierają niezwykle istotnego czynnika, którym jest parametr wielkości ziaren złoża porowatego wobec parametru wielkości ziaren tworzących fazę stała mieszaniny kierowanej do procesu filtracji. Takie badania modelowe procesu filtracji można oczywiście prowadzić np. dla wąskich klas ziarnowych fazy stałej mieszaniny kierowanej do procesu wobec pewnej przyjętej średnicy ziaren złoża porowatego, ale zawsze będą one dalekie od realnej praktyki inżynierskiej. W warunkach rzeczywistych mamy najczęściej do czynienia ze stosunkowo dużą rozpiętością średnicy umownej ziaren fazy stałej mieszaniny kierowanej do procesu filtracji jak i ziaren tworzących złoże porowate. Często nie są one jednakowe, a są znacznie zróżnicowane (co najwyżej są do siebie zbliżone w pewnym ewentualnym wąskim przedziale wielkości średnic ziaren).

Dlatego też w przypadku szeroko rozumianych procesów filtracji z punktu widzenia zastosowań inżynierskich bardziej przydatne są formuły analityczno-empiryczne konstruowane na podstawie wyników badań prowadzonych na konkretnej mieszaninie (ścieku zawiesinowym) rzeczywistej, przy czym najważniejszymi zmiennymi wynikowymi procesu są najczęściej zawartość wilgoci w osadzie filtracyjnym (chodzi o jego transportowalność) oraz wydajność m.in. [25, 29, 30, 35÷39, 48, 49].

Można znaleźć wiele przykładów zastosowań takich formuł.

Spis symboliki

A – powierzchnia filtracyjna [m^2],
– *filtration surface,*
K – stała przepuszczalności [m^2],
– *permeability constant,*
L_{os} – grubość osadu [m],
– *deposit thickness,*
$L_{zł}$ – grubość złoża [m],
– *bed height,*
Q – ciężar mieszaniny [kG],
– *suspension weight,*
Q_s – ciężar fazy stałej w mieszaninie [kG],
– *solids weight in suspension,*
Q_c – ciężar fazy ciekłej w mieszaninie [kG],
– *liquid phase weight in suspension,*
$Q_{S_{kol}}$ – ciężar ziarn skolmatowanych w parach złoża [kG],
– *solids weight colmatated in pores of bed,*
$Q_{S_{os}}$ – ciężar ziarn tworzonych w osadzie na złożu porowatym [kG],
– *weight of grains created in deposit on porous bed,*
Q_{S_N} – ciężar ziarn w mieszaninie kierowanej do procesu filtracji [kG],
– *weight of grains in suspension directed to filtration process,*
R – opór całkowity [$kG \cdot s/m^5$],
– *total resistance,*
R_s – opór siatki filtracyjnej [$kG \cdot s/m^5$],
– *resistance of filtration net,*
$R_{zł}$ – opór złoża porowatego [$kG \cdot s/m^5$],
– *resistance of porous bed,*
R_{os} – opór osadu filtracyjnego [$kG \cdot s/m^5$],
– *resistance of filtration deposit,*
Δp – ciśnienie [kG/m^2],
– *pressure,*
V – objętość mieszaniny [m^3],
– *suspension volume,*
V_s – objętość fazy stałej w mieszaninie [m^3],
– *volume of solid phase in suspension,*
V_c – objętość cieczy w mieszaninie [m^3],
– *volume of liquid phase in suspension,*

$\dot{V}$ – objętościowy napływ mieszaniny [m^3/s],
– *volume inflow of suspension,*

$\dot{V}_s$ – objętościowy napływ fazy stałej w mieszaninie [m^3/s],
– *volume inflow of solid phase in suspension,*

$\dot{V}_c$ – objętościowy przepływ cieczy w mieszaninie [m^3/s],
– *volume inflow of liquid phase in suspension,*

b – stała w równaniu Kozeny [kG],
– *constant in Kozena equation,*

k – stała Kozeny w równaniu Kozeny-Carmana [-],
– *Kozena constant in Kozena-Carman equation,*

t – czas trwania przepływu (procesu) [s],
– *flow (process) duration time,*

t' – stała siatki filtracyjnej [m^{-1}],
– *constant of filtration net,*

u – prędkość przepływu [m/s],
– *flow velocity,*

s – współczynnik ściśliwości w równaniu Kozeny-Carmana [-],
– *compressibility coefficient in Kozena-Carman equation,*

α – opór właściwy filtracji [$kG \cdot s/m^4$],
– *specific resistance of filtration,*

β – zagęszczenie ciężarowe [kG/m^3],
– *weight concentration,*

ε – porowatość [-],
– *porosity,*

ε_{os} – porowatość osadu [-],
– *porosity of deposit,*

$\varepsilon_{zł_{sr}}$ – średnia porowatość złoża [-],
– *average porosity of bed,*

μ – współczynnik lepkości dynamicznej [$kG \cdot s/m^2$],
– *dynamic viscosity coefficient,*

δ_s – ciężar właściwy fazy stałej – ziarenek mieszaniny [kG/m^3].
– *specific weight of solid phase – grains of suspension.*

Uwaga:

Układ jednostek przy parametrach fizykalnych podanych w powyższym wykazie symboliki jest ujęty w układzie ciężarowym – technicznym (tj. kilogram siła – ciężar, metr, sekunda). Gdyby prowadzono powyższy zapis w ukła-

dzie SI (kilogram masa, newton siła – ciężar, sekunda) wówczas należy podać lepkość μ [N · s/m^2], zagęszczenie masowe β [kg/m^3], ilość kierowanej mieszaniny (podobnie ilość fazy stałej i ciekłej w mieszaninie) jako masę [kg], opór R [N · s/m^5], opór właściwy α [N · s/m^4], gęstość [kg/m^3], ciśnienie Δp [N/m^2], uwzględniając w równaniach przy wprowadzaniu masy i gęstości parametr przyspieszenia ziemskiego g [m/s^2].

Literatura

1. **Anielak A. M.:** *Analityczno-empiryczne kryterium filtracji ciśnieniowej i rotacyjnej*. Praca doktorska. Promotor prof. dr hab. inż. Tadeusz Piecuch, Politechnika Śląska, Gliwice 1982.
2. **Anielak A. M.: Piecuch T.:** *Analityczno-empiryczne kryterium filtracji ciśnieniowej i odśrodkowej zawiesiny poflotacyjnych odpadów cynku i ołowiu*. Archiwum Górnictwa – PAN, Tom 29, z.3, 1984.
3. **Anielak A. M., Piecuch T.:** *Analityczno-empiryczne kryterium filtracji ciśnieniowej i odśrodkowej zawiesiny poflotacyjnych odpadów rud miedzi*. Rudy i Metale Nieżelazne Nr 3, 1984.
4. **Anielak A., Piecuch T.:** *Vergleich der Entwäserung bei Druck und Zentrifugalfiltration mit Statistischen Modellen*. Chemische Technik 3, 1987.
5. **Brown. G.G. i inni.** Praca zbiorowa. *Inżynieria chemiczna. Operacje jednostkowe*. PWN Warszawa 1960.
6. **Dahlstrom D.A., Nickolaus N.:** *Theory and practice ofcontinuous pressure filtration*. Chemical Engineering Progres, Nr 3, 1956.
7. **Dohnal J.:** *Die mechanische eingeschaften des filterkuchens und ihr Einfluss auf die Form der allgemeinen Filtergleichung*. Chemische Technick Nr 5, 1968.
8. **Grace H.P.:** *Resistance of compressibility of filter cakes*. Chemical Engineering Progres. Part. I, Nr 6, 1953.
9. **Grace H.P.:** *Resistance and compressibility of filter cakes*. Chemical Engineering Progress. Part. II, Nr, 1953.
10. **Hertjess P.M.:** *Industrial filtration*. Departamentof Chemical Engineering, Technical University-Delf. 1948.
11. **Hertjess P.M., Haas H.:** *Studies in filtration Recueil Trav*. Chim. Pays-Bas. Nr 6, 1949.
12. **Ives K.J.:** *New concepts in filtration*. Water and Water Engineering Nr 8, 1961.
13. **Koppitz K.:** *Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Filterteorie auf die Sateinkohle – Filterarbeit*. Teil 1. Aufbereitungs – Technik Nr 9, 1970.
14. **Koppitz K.:** *Untersuchungen überdies Anwendbarkeit der Filterteorie auf die Steinkohle-Fiilterarbeit*. Teil 2. Aufbereitungs – Technik Nr 12, 1970.
15. **Le Lec P.:** *Variatons de permeabilite des gateax de filtration*. Genie Chimique Nr 3, 1962.
16. **Le Lec. P.:** *Die Kompressibilitat der filterkuchen und ihr Einflu auf die filter gleichungen*. Chemische Technick. Nr, 1968.
17. **Miller S.A.:** *Filtration. Industrial and Engineering Chemistry*. Nr 1. 1955.

18. **Orlicek A.F.:** *Les principes physiques dela filtration*. Genie Chimigue. 1956.
19. **Palica M., Jaschik M., Waluś J., Buzek J.:** *Odwadnianie zawiesin gipsów poneutralizacyjnych otrzymywanych w różnych stanach technologicznych procesu, cz. I. Filtracja ciśnieniowa*. Ochr. Pow. i Probl. dp., 3, 1998.
20. **Palica M., Kocurek J.:** *Badanie strefy kompresji ściśliwych osadów filtracyjnych*. Raport merytoryczny pracy BW 528/RCh-5/97, Instytut Inżynierii Chemicznej i Budowy Aparatury Politechniki Śląskiej, praca niepublikowana, Gliwice, 1997.
21. **Palica M., Kocurek J.:** *Rozdzielanie zawiesin ciał stałych w cieczach na drodze filtracji z kompresją tworzonego osadu. I. Teoretyczny opis filtracji z równoczesną kompresja osadu*. Rocznik Ochrona Środowiska Tom 4. Rok 2002.
22. **Palica M., Kocurek J.:** *Rozdzielanie zawiesin ciał stałych w cieczach na drodze filtracji z kompresją tworzonego osadu. II. Wyznaczenie parametrów filtracyjnych zawiesin oraz doświadczalna weryfikacja modelu*. Rocznik Ochrona Środowiska Tom 5. Rok 2003.
23. **Palica M., Mróz W., Zabłocki J.:** Patent P –298268.
24. **Palica M., Pęczek K., Kurowski Ł., Niemirowski J.:** *Periodyczna filtracja wirowa zawiesiny zrzutowej po wirówce BIRD'a, zawierający dodatek flokulantu Magnafloc 336*. Rocznik Ochrona Środowiska Tom 10. Rok 2008.
25. **Piecuch T.:** *Badania efektywności procesu filtracji mułów węgli surowych w świetle doświadczeń*. Praca doktorska. Promotor prof. dr hab. inż. Józef Sówka. Politechnika Śląska Gliwice 1972.
26. **Piecuch T., Anielak A.M, Koniecko G.:** *Zastosowanie filtracji rotacyjnej do oczyszczania ścieków farbiarskich*. Gaz Woda i Technika Sanitarna 5, 1983.
27. **Piecuch T., Anielak A.M.:** *Vielstufige Druckfiltration*. 17. Diskussiontagung Mechanische Flussigeitsabtrennung. Dresden 21-22 Oktober 1980.
28. **Piecuch T., Opiełka A.:** *Technologiczne badania pracy prasy filtracyjnej typu ROW*. Zeszyty Naukowe AGH – Nr 574 – seria Górnictwo, 1976.
29. **Piecuch T., Piekarski J.:** *Badanie procesu filtracji ciśnieniowej zawiesiny poprodukcyjnej z zakładu przetwórstwa drewna Polspan-Kronospan*. Monografia Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, Vol. 11, rok 2003.
30. **Piecuch T., Piekarski J.:** *Numeryczne modelowanie procesu filtrosorpcji*. Grant KBN Nr 2T09D 00127, rok 2006.
31. **Piecuch T., Sówka R. Nawrocki J.:** *Badania nad zastosowaniem różnych siatek filtracyjnych w procesie filtracji próżniowej mułów poflotacyjnych odpadów miedziowych*. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej Nr 472, Seria Górnictwo Nr 74, 1976.
32. **Piecuch T., Sówka J.:** *Stan badań teoretycznych i praktycznych nad procesem filtracji zawiesin*. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej Nr 403, Seria Górnictwo, Gliwice, 1974.
33. **Piecuch T., Sówka R., Smyk A.:** *Filtracja próżniowa zawiesin poflotacyjnych odpadów miedziowych z użyciem flokulantów*. Rudy i Metale Nieżelazne Nr 6, 1976.
34. **Piecuch T., Sówka R., Sówka J.:** *Empiryczne równanie na określenie wydajności jednostkowej filtratu poflotacyjnego odpadów miedziowych*. Zeszyty Naukowe AGH Nr 447, Górnictwo Nr 57, Kraków 1974.

35. **Piecuch T., Sówka R., Sówka J.:** *Empiryczne równanie na określenie zawartości wilgoci w osadzie filtracyjnym poflotacyjnych odpadów miedziowych*. Rudy i Metale Nieżelazne, Nr 6, 1974.
36. **Piecuch T., Sówka R., Sówka J.:** *Empiryczne równanie na określenie zagęszczenia filtru poflotacyjnego odpadów miedziowych*. Inż. i Aparat. Chem. Zeszyt Nr 4-6, 1974.
37. **Piecuch T.:** *Analityczno-empiryczny model procesu filtracji próżniowej zawiesin mułów węglowych*. (praca habilitacyjna). Zeszyty Naukowe Pol. Śląskiej Nr 434, seria Górnictwo, 1975.
38. **Piecuch T.:** *Analiza teoretyczna przepływu medium przez modelowe wirówki sitowe*. Monografia, Wydawnictwo P.T.P.N.oZ., Częstochowa 1984.
39. **Piecuch T.:** *Badania procesu filtracji ciśnieniowej poflotacyjnych koncentratów miedzi*. Rudy i Metale Nieżelazne, Nr 10, 1978.
40. **Piecuch T.:** *Badania procesu filtracji ciśnieniowej poflotacyjnych odpadów miedzi*. Rudy i Metale Nieżelazne, Nr 12, 1978.
41. **Piecuch T.:** *Hipoteza możliwości wspólnego zapisu procesu filtracji i sedymentacji jako równania pędu*. Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej, Seria Inżynieria Środowiska Nr 12, 1988.
42. **Piecuch T.:** *Ocena wskaźników techniczno-ekonomicznych filtrów próżniowych*. Separator 3, 1970.
43. **Piecuch T.:** *Podstawy sedymentacyjnej teorii procesu filtracji*. Zeszyty Naukowe Politechniki Częstochowskiej. Seria Nauki Podstawowe Nr 21. 1980.
44. **Piecuch T.:** *Problemy oceny jakości odfiltrowania osadów węglowych na filtrach*. Biuletyn NOT, INT-E-JMZ, PW. 1973.
45. **Piecuch T.:** *Równanie czasu przepływu rotacyjnego ścieku przez wirówkę filtracyjną*. Archiwum Ochrony Środowiska PAN, z 3-4, 1985.
46. **Piecuch T.:** *Studium teoretyczne procesu filtracji grawitacyjnej*. Monografia, Wydawnictwo P.T.P.N.oZ., Częstochowa 1984.
47. **Piecuch T.:** *Technika wodno-mułowa – urządzenia i procesy*. Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej. Koszalin 2007.
48. **Piecuch T.:** *Wydajność filtratu zawiesiny flotacyjnej koncentratu PbS*. Rudy i Metale Nieżelazne 12/1977.
49. **Piecuch T.:** *Zawartość wilgoci w filtracyjnym osadzie galeny*. Rudy i Metale Nieżelazne 11, 1976.
50. **Palica M., Kocurel J.:** *Wybrane zagadnienia teorii filtracjii i kompresji osadów*. Monografia. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej. 2001.
51. **Suttle H.K.:** *Filtration*. Chemical Process Engineering Nr 8, 1962.
52. **Suttle H.K.:** *Filtration. Adrances in filtration in the theoretical and practical fields*. Chemical Process Engineering Nr 2, 1960.
53. **Suttle H.K.:** *Theoretical and practical adrances, atmospheric pollution problems; filter media; filters in unit processes, etc*. Chemical Process Engineering. Nr 2 1957.
54. **Tiller F.M.:** *Filtration theory today*. Chemical Engineering Progress Nr 6, 1966.

55. **Tiller F.M.:** *Numerical methods for constant rate and constanst pressure filtration based on Kozeny'a low*. /Lamar State College of Technology Beaumont Texas/Chemical Engineering Progress. Nr 9, 1953.
56. **Tiller F.M.:** *The role of porosity in filtration. Analytic Equations for Constant Rate Filtration*. Chemical Engineering Progress. Nr 6, 1955.
57. **Wroński S., Laskowski L.K.:** *Równanie filtracji izobarycznej układów tworzących osady w oporze właściwym zmiennym w czasie*. Prace Inst. Inż. Chem. Politechniki Warszawskiej. T. III, 1974.
58. **Wroński S., Pluciński J.:** *Jednoczesne przenoszenie pędu i masy w płynach nienewtonowskich*. Prace Inst. Inż. Chemicznej Politechniki Warszawskiej. T. III, Nr 4, 1974.
59. **Wroński S., Ptasiński J., Siwiński J.:** *Badania filtracyjnego rozdzielania zawiesiny ciała stałego w cieczy nienewtonowskiej*. Sprawozdanie Inst. Inż. Chem. Politechniki Warszawskiej. Warszawa 1970.
60. **Wroński S., Ptasiński J., Siwiński J.:** *Badanie własności układów filtracyjnych złożonych z rozdrobnionego ciała stałego i cieczy nienewtonowskich*. Prace Inst. Inż. Chem. Pol. Warszawskiej. Warszawa 1972.
61. **Wroński S., Ptasiński J., Siwiński J.:** Chem. Techn. 25, 1973.
62. **Wroński S., Ptasiński J., Siwiński J.:** Prace Inst. Chem. Politechniki Warszawskiej 1. Warszawa 1972.
63. **Wroński S.:** Chem. Techn. 20, 1968.
64. **Wroński S.:** Referat na Konferencji Naukowej Inż. i Aparatury Chemicznej PAN. Arturówek 1968.
65. **Zużikow W.A.:** *O mietodach oprediedielenia udielnogo soprotiwlenja filtrowalnych osadow*. Chimiczieskoje i Nieftionnoje Maszinostrojenie Nr 3, 1966.
66. **Zużikow W.A.:** *Zakonomiernosti filtrowania pri rozdielenji rassłaiwajuszczichsja suspienzji na filtrie*. Chimiczieskaja Promyszlennost, Nr 4, 1960.
67. **Żuzikow W.A.:** *Filtracja. Teoria i praktyka rozdzielania zawiesin*. Tłumaczenie z j. rosyjskiego WNT. Warszawa 1985.
68. **Luckert K.:** *Bewertung einer Apparatkombination*. Doktorat Dissertation Technische Hohschule. Magdeburg 1973.
69. **Luckert K.:** *Analiza procesu filtracji mułów ściekowych przy zastosowaniu powierzchniowych materiałów filtracyjnych*. II Ogólnopolska Konferencja Naukowa nt. „Kompleksowe i Szczegółowe Problemy Inżynierii Środowiska". Ustronie Morskie 01.1987. Materiały Konferencyjne Zeszyt 3b/1987. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej (Organizator prof. Tadeusz Piecuch – Instytut Inżynierii Sanitarnej Politechniki Częstochowskiej).

Darcy Equation as the Basis of Theoretical Analysis of Special Cases of the Filtration Process

Abstract

Theoretical analysis of the various conditions (ways) of the filtration process was conducted. Analysis was based mainly on assumption of constant pressure of process (Δp = constans). In such case velocity of the filtration and also volumetric flow $\dot{V}$ decrease during process.

Obviously constant flow $\dot{V}$ can be maintained in certain range of duration of the filtration, but then because of increase of filtration resistances, it is necessary to increase filtration pressure also gradually.

Often in practice there are such cases of filtration, when simultaneously pressure of filtration drops, velocity of filtration decreases, and in the case of filtration with simultaneous deposit growth and colmatation of porous bed, then also porosity of the bed also drops and porosity of deposit may decrease when it is compressible and under large pressure.

Such case may be described, as for filtration variant defined by equation (21) (filtration net, porous bed with colmatation, filtration deposit on the bed), with differential notation in partial derivatives against duration time of filtration – equation (22).

Of course problem of solution of such differential equation described for example by partial derivatives is still open.

It also has to be noticed, that those equations, being the result of transformation of classic equations of liquid flow through porous bed, do not contain essential factor – size of grains creating porous bed against size of grains being solid phase of suspension inflowing to filtration process. Such model investigations may be conducted e.g. for the narrow grain classes of solid phase of suspension directed to the process against certain, assumed diameter of grains of the porous bed, but they will always be far from the real engineer's practice. In real life in most cases the range of size of grains being solod phase of suspension directed to filtration process is very wide. Also grain size of porous bed is also wide. Often they are not equal, and are considerably diverse (at most they are approximate in certain possible narrow range of diameters of grains).

That is why analytical-empirical equations constructed on the basis of the results of investigations carried out using real suspension (suspension wastewater) are more useful in engineer's applications. And the most important resulting variables are water content in filtration cake (transportation feature) and efficiency [25, 29, 30, 35÷39, 48, 49].

Many examples of application of such equations can be found.

22

Ciągłość działania rozległych układów technicznych

Stanisław Biedugnis, Mariusz Smolarkiewicz
Politechnika Warszawska

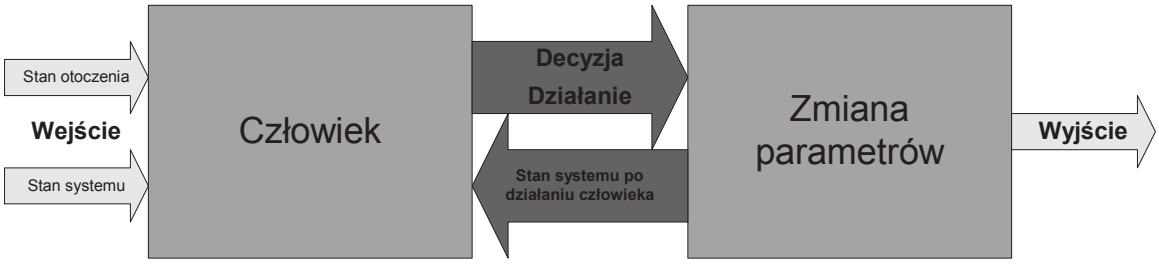
Paweł Podwójci
Wydział Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii, Płock,
Politechnika Warszawska

Andrzej Czapczuk
Politechnika Warszawska

1. Wstęp

Ciągłość działania współczesnych systemów technicznych, rozumiana wielowymiarowo, obejmuje w swej treści zarówno niezawodność funkcjonowania jak i bezpieczeństwo ich działania. Bezpieczne działanie systemu oznacza jego funkcjonowanie nie stwarzające zagrożenia dla ludzi. Rola człowieka w bezpiecznym działaniu całego systemu technicznego realizowana jest na dwóch płaszczyznach (rys. 1): jako twórcy (projektanta i wykonawcy systemu) oraz eksploatatora (operatora i konserwatora systemu).

Systemy zaopatrzenia w wodę są potencjalnie niebezpieczne. Istniejący system kontroli jakości wody, najczęściej pozbawiony nowoczesnego monitoringu jej jakości, nie daje gwarancji dostatecznie wczesnego podjęcia działań ochronnych [8]. Przedostanie się do wody cyjanków i rozprowadzenie jej do odbiorców kończy się śmiertelnymi zatruciami. Mogą też incydentalnie wystąpić inne wysoce szkodliwe związki. Często nawet niewielkie dawki niebezpiecznych związków kumulują się w organizmie (np. ołów systematycznie odkłada się w szpiku kostnym), co dopiero po latach daje ewidentnie negatywne skutki.



Rys. 1. Wpływ człowieka na działający system; *Źródło: materiały własne*
Fig. 1. Impact of human being on working system

2. Czterofazowy system zarządzania kryzysowego

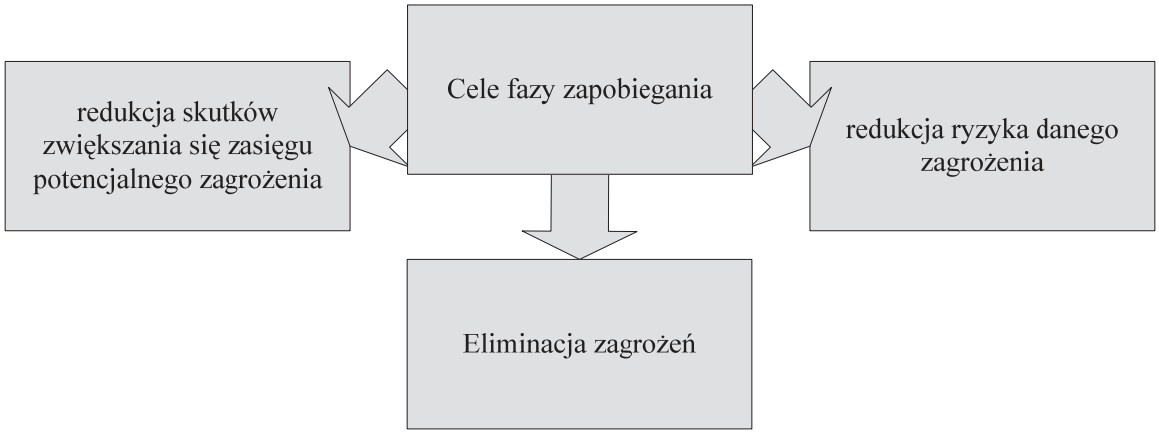
Metody szacowania ryzyka wynikającego z rozwoju cywilizacyjnego wiążą się z identyfikacją, zagrożeń oraz oceną i hierarchizowaniem ryzyka związanego z technicznymi wypadkami. Do takich wypadków możemy zaliczyć: duże pożary, wybuch i wycieki trujących substancji przynoszących szkodę środowisku lub klęski żywiołowe mogące przyczynić się do powstania wypadku technicznego, w wyniku np. obsunięcia ziemi, czy też powodzi. Metody te stanowią podstawowe narzędzie zarządzania ryzykiem technicznym.

Większość systemów ochrony stworzonych do tej pory skupiało się na skutecznym reagowaniu na zdarzenie. Poprzez szereg lat reagowania na awarie techniczne – służby ratownicze (Straż Pożarna, Policja, Służby Medyczne jak i wyspecjalizowane służby techniczne) stały się dobrze przygotowane do niesienia pomocy w czasie sytuacji zagrażającej życiu i mieniu ludzkiemu. Jednak umiejętność skutecznego reagowania nie zmniejsza liczby zdarzeń. Co więcej – ich liczba stale rośnie. W następstwie tych zjawisk rozwinął się w Polsce czterofazowy model zarządzania kryzysowego obejmujący takie fazy jak (rys. 2): zapobieganie, przygotowanie, reagowanie i odbudowa. Wszystkie te fazy są bardzo ważne. Jednak największe wysiłki powinny być skierowane na fazę zapobiegania, ponieważ skuteczne zapobieganie jest w stanie zminimalizować częstotliwość występowania awarii, a więc także ilość ofiar i strat finansowych.

Według James A. Gordona faza zapobiegania ma na celu: eliminację zagrożeń, redukcję ryzyka danego zagrożenia, redukcję skutków zwiększania się zasięgu potencjalnego zagrożenia.

Aby zminimalizować skutki potencjalnego zagrożenia i przygotować się na nie, należy przeprowadzić szczegółową analizę ryzyka związanego z danym zagrożeniem technicznym. Taka analiza pozwala na wyeliminowanie lub przynamniej ograniczenie ewentualnych zagrożeń. Skuteczna analiza ryzyka technicznego wymaga zastosowania szeregu ogólnych reguł dotyczących jej przeprowadzania. Podczas analizy tego typu ryzyka należy uwzględnić szereg

charakterystycznych cech danego obszaru, na którym znajduje się analizowany obiekt techniczny. Związane to jest z tym, że zagrożenia techniczne występują we wszystkich rodzajach układów technicznych niezależnie od ich wielkości i przeznaczenia. Zdarzenia niekorzystne związane z zagrożeniami technicznymi najczęściej występują na poziomie poszczególnych modułów technicznych (awaria samochodu, awaria pompy, pęknięcie zbiornika, pęknięcie przewodu). Ich nakładanie się – efekt domina, może powodować rozszerzenie się awarii i przejście jej w stan awarii całego systemu (awaria wodociągu przesyłowego, zerwanie przesyłowej trakcji elektrycznej, awaria całej linii produkcyjnej).



Rys. 2. Cele fazy zapobiegania; *Źródło: Czapczuk, 2007*
Fig. 2. Aims of prevention phase

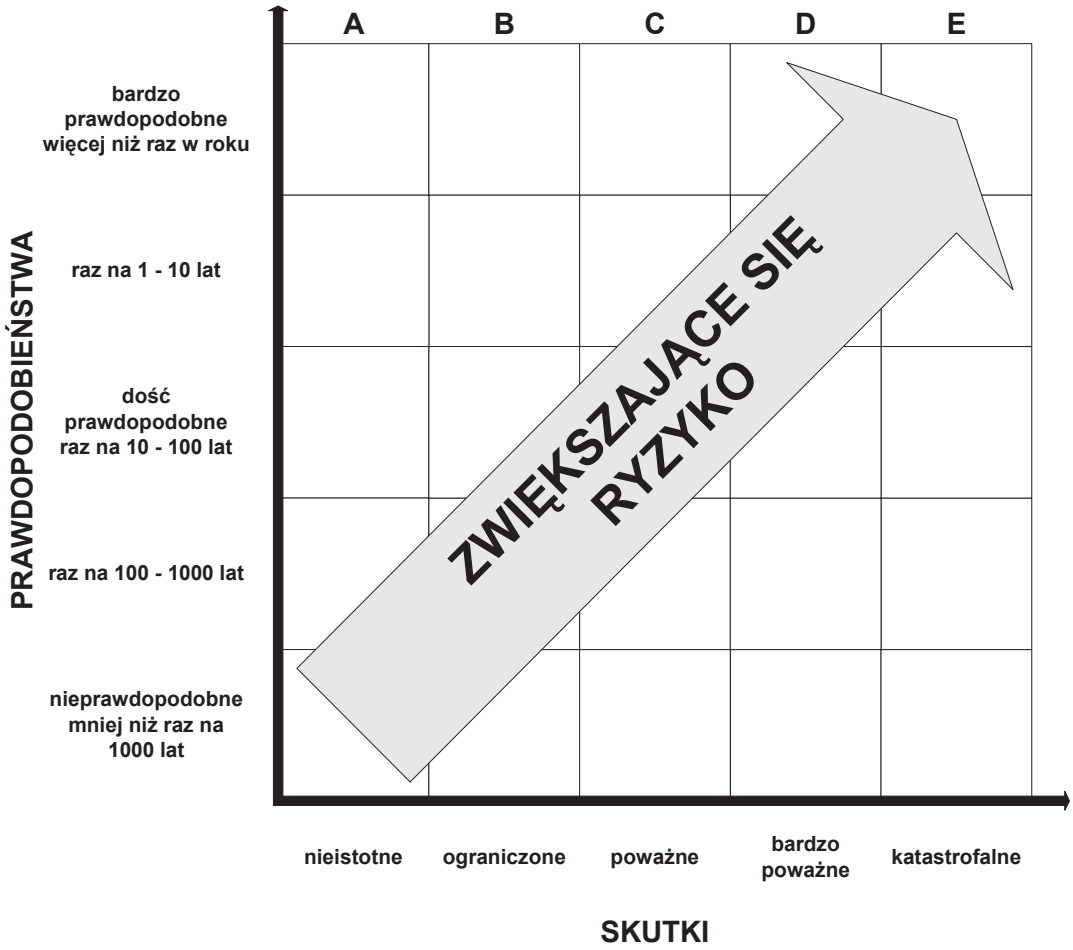
Mapy ryzyka stanowią jedną z najskuteczniejszych metod wdrożenia fazy zapobiegania w czterofazowym modelu zarządzania kryzysowego. Mapy ryzyka technicznego pozwalają na globalną i pełną ocenę dowolnego systemu technicznego.

3. Miara ryzyka

Ryzyko to miara charakteryzująca bezpieczeństwo (poziom bezpieczeństwa) lub jego poczucie, wyrażona poprzez wartość prawdopodobieństwa wystąpienia niekorzystnego zdarzenia w określonym czasie wraz z jego skutkami oddziałującymi negatywnie na zdrowie i życie ludzi, mienie lub środowisko. Powyższa definicja wskazuje na istnienie dwóch aspektów określenia ryzyka: prawdopodobieństwo wystąpienia zdarzenia w określonym czasie oraz skutki tego zdarzenia. Analiza zagrożeń opiera się na badaniu wzajemnego powiązania prawdopodobieństwa i skutków wystąpienia zdarzenia. Obydwie wartości na raz bardzo rzadko można określić liczbowo, a tym samym z dużą precyzja, jednak w wielu przypadkach nawet zgrubne określenie tych liczb jest wystarczają-

co dokładne, aby stwarzały one podstawę do podejmowania odpowiednich decyzji i przyjmowania miar by, przeciwdziałać ryzyku. Zmniejszenie ryzyka polega więc na zmniejszeniu prawdopodobieństwa

Analiza zagrożeń obejmuje klasyfikację zagrożeń indywidualnych uwzględniając prawdopodobieństwo, skutki oraz czas ostrzegania. Praca ta może być uproszczona jeżeli do jej wykonania wykorzysta się matrycę (macierz) ryzyka (mapy ryzyka) przedstawiono na rysunku poniżej. Prawdopodobieństwo zdarzenia związanego z określonym zagrożeniem można podzielić na pięć klas w zależności od oszacowania częstotliwości jego wystąpienia (rys. 3).



Rys. 3. Prawdopodobieństwo zdarzenia związanego z określonym zagrożeniem; *Źródło: www.rudnicki.com.pl*

Fig. 3. Probability of event connected with specific threat

4. Ciągłość działania

Przedsiębiorstwa posiadające w swoich zasobach rozległe systemy techniczne winny posiadać rozbudowany system bezpieczeństwa ciągłości działania. W wielu opracowaniach „ciągłość działania" sprowadzana jest tylko do zagadnień technicznych [6]. DYREKTYWA KOMISJI 2006/73/WE z dnia 10 sierpnia 2006 r. „wprowadzająca środki wykonawcze do dyrektywy 2004/39/WE Parlamentu Europejskiego i Rady w odniesieniu do wymogów organizacyjnych i warunków prowadzenia działalności przez przedsiębiorstwa inwestycyjne oraz pojęć zdefiniowanych na potrzeby tejże dyrektywy" ujmuje to zagadnienie w szerszym aspekcie. Dyrektywa bezpośrednio dotyczy przedsiębiorstw inwestycyjnych aczkolwiek może zostać w prosty sposób odniesiona do przedsiębiorstw strategicznych takich jak przedsiębiorstwa komunalne w tym wodociągi. Artykuł 5 omawianej dyrektywy jak i Artykuł 13 ust. 2–8 dyrektywy 2004/39/WE wprowadzają następujące wymogi:

- ust. 2. Państwa członkowskie wymagają, by przedsiębiorstwa inwestycyjne ustanowiły, wprowadziły i utrzymywały systemy i procedury, które zapewniają właściwy stopień bezpieczeństwa, integralności i poufności informacji, uwzględniając przy tym charakter takich informacji,
- ust. 3. Państwa członkowskie wymagają, by przedsiębiorstwa inwestycyjne ustanowiły, wprowadziły i utrzymywały odpowiednią politykę utrzymywania ciągłości działalności gospodarczej, której celem jest zachowanie najważniejszych danych i funkcji oraz utrzymanie usług i działalności inwestycyjnej w razie przerwy w funkcjonowaniu systemów i procedur – a jeśli nie jest to możliwe – możliwie szybkie przywrócenie takich danych i funkcji oraz możliwie szybkie wznowienie usług i działalności inwestycyjnej.

Przytoczone powyżej wymogi pozwalają traktować ciągłość działania jako zbiór procesów zachodzących na wszystkich płaszczyznach funkcjonowania przedsiębiorstwa. Procesy w równym stopniu występują na płaszczyźnie technicznej, społecznej i ekonomicznej. Zakres procesu ciągłości działania powinien obejmować:

- identyfikację kluczowych procesów i ich zasobów,
- analizę ryzyka,
- analizę wpływu zdarzenia na przedsiębiorstwo,
- listę procesów krytycznych,
- budowę strategii przetrwania,
- budowę minimalnej akceptowalnej konfiguracji,
- analizę dostępnych i brakujących rozwiązań,
- opracowanie strategii przetrwania,

- budowę procedur awaryjnych i odtworzeniowych.

Tak przygotowane procedury awaryjne i odtworzeniowe dotyczące wszystkich aspektów pracy przedsiębiorstwa w sposób kompleksowy zapewniają jego ciągłość działania.

5. Podsumowanie

Ciągłość działania rozległych układów technicznych i bezpieczeństwo rozległych układów technicznych to pojęcia bliskoznaczne. Istnieje jednak między nimi subtelna różnica. Bezpieczeństwo działania posiada swoje korzenie w pojęciu niezawodność. „Jestem niezawodny więc działam cały czas". Bezpieczeństwo poszerza pojęcie niezawodności i w pewien sposób je zawiera. Bezpieczeństwo to ogół działań by system był bezpieczny to przewidywanie wszelkich zjawisk nie pożądanych. Natomiast ciągłość działania to tak naprawdę efekt niezawodności i bezpieczeństwa. Ciągłość działania to cel sam w sobie.

Niniejszy artykuł jest głosem w polemice związanej z rozwijającą się dziedziną nauki jaką jest bezpieczeństwo, a w szczególności bezpieczeństwo techniczne. Stara się zhierarchizować pojęcia związane z tą dziedziną w aspekcie układu człowiek, natura, technika.

Literatura

1. **Aven T.:** *Reliability and Risk Analysis*. London and New York, Elsevier, 1992.
2. **Denczew S.:** *Organizacyjne, techniczno-technologiczne oraz ekonomiczne możliwości usprawnienia zjawiska „uszkodzenie – usunięcie" w procesie eksploatacji układów wodociągowych.* w: Gaz, woda i technika sanitarna, nr 9/2003.
3. **Denczew S.:** *Wstępna analiza niezawodności zaopatrzenia w wodę m. st. Warszawy.* w: Gaz, Woda i Technika Sanitarna nr 7/99.
4. **Denczew S.:** *Organizacja i zarządzanie infrastrukturą komunalną w ujęciu systemowym.* Wydawnictwo SGSP, Warszawa, 2006.
5. **Jaźwiński J., Ważyńska-Fiok K.:** *Bezpieczeństwo systemów.* Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1993.
6. **Opychał L.:** *Metoda analizy i oceny ryzyka awarii opracowana dla polskich budowli hydrotechnicznych*, Instytut MiGW, Warszawa, 2005.
7. **Szopa T.:** *Podstawy modelowania bezpieczeństwa.* W materiałach z VI Symp. Bezpieczeństwa Systemów, Kiekrz, 1996.
8. **Wieczysty A., Lubowiecka T., Iwanejko R.:** *Niezawodność człowieka w biotechnicznym systemie zaopatrzenia w wodę.* Materiały III Międzynarodowej (XV Krajowej) Konferencji Naukowo-Technicznej Zaopatrzenie w wodę miast i wsi, Poznań, 9-21, 1998.

Operational Continuity of Extensive Technical Circuits

Abstract

Operational continuity of extensive technical circuits, as understood from multidimensional point of view, means not only their operational reliability, but also their safety of use. Safe operation of a system means functioning, in which there are no symptoms of hazard for human use. The role of the human in safe functioning of the overall technical system is accomplished on two levels: as a creator (a designer and a builder of the system), and as an exploiter (an operator and a maintenance technician of the system).

Water supply systems are potentially hazardous. Existing water control system, which most frequently are deprived of high-tech monitoring techniques for water quality, does not guarantee a suitable, early start of preventive measures [Rak i Wieczysty 1991, Wieczysty et al. 1994].

Penetration of cyanides to water and distribution of the water to consumers results in lethal intoxications. From time to time some other highly hazardous compounds can be found. Even small doses of highly toxic compounds can frequently accumulate in a human body (ex. lead is continuously being deposited in bone marrow), albeit it takes years for visibly negative results to develop.

Risk evaluation methods resulting from civilization progress are based on identification of hazards and evaluation, as well as classification of risk associated with technical incidents.

Risk is a measure of safety (safety level) or the feeling of safety defined as the value of probability of occurrence of an unfavourable incident and its results at a given time, which negatively affect human health and life, property or the environment.

23

Rolnicze i środowiskowe znaczenie próchnicy glebowej i metodyka jej bilansu

Tadeusz Pałosz
Politechnika Koszalińska

1. Próchnica i jej znaczenie dla rolnictwa i środowiska

Próchnica (humus) jest bezpostaciową substancją organiczną (SO) o ciemnej barwie występującą w glebie, powstająca z rozłożenia martwych resztek roślinnych i zwierzęcych. Stanowi ona 70÷80% całości SO gleby [2] i stąd przyjmuje się w ogólnym znaczeniu, że SO jest synonimem próchnicy. Pojęciem szerszym jest natomiast materia organiczna (MO) gleby, która oprócz próchnicy obejmuje wszystkie inne glebowe składniki organiczne, takie jak: nawozy organiczne, resztki pożniwne i zwierzęce oraz produkty działalności życiowej organizmów glebowych [15]. Budowa chemiczna próchnicy jest skomplikowana i jeszcze nie w pełni poznana, chociaż wiadomo że podstawowymi jej składnikami są stabilne związki polifenolowe, chinony i in. W laboratoriach badawczych przyjęto wyróżniać różne związki próchnicowe (kwasy fulwowe, huminowe, huminy) według ich rozpuszczalności w kwasach i zasadach.

Za jeden ze wskaźników jakości próchnicy uznaje się stosunek zawartości węgla kwasów huminowych do węgla kwasów fulwowych; większe wartości tego stosunku są charakterystyczne dla gleb żyźniejszych [21].

Zasoby próchnicy w poziomie próchnicznym gleb mineralnych Polski stanowią 0,6 do 2,0% i wahają się od 40 t/ha dla gleb płowych, 80 t/ha dla gleb brunatnych do ponad 200 t/ha dla czarnoziemów i 80÷100 t/ha dla gleb leśnych [2].

Próchnica jest nieodzownym czynnikiem decydującym o żyzności gleby, ze względu na swoje unikalne cechy fizyko-chemiczne, a mianowicie:

- koloidalna struktura próchnicy sprawia że olbrzymie powierzchnie wewnętrzne cząstek próchnicy są zdolne zatrzymywać wodę w ilości kilkakrotnie większej od swojej masy;

- struktura taka pozwala także na sorpcję wielu składników pokarmowych w stopniu 4÷12 razy większym niż części mineralne;
- próchnica wraz z wydzielinami śluzowymi drobnoustrojów stanowi lepiszcze strukturotwórcze dla fazy stałej gleby;
- próchnica posiada dużą zdolność do adhezji na swej powierzchni wielu substancji szkodliwych (np. pestycydów) aż do momentu ich rozkładu przez mikroorganizmy;
- ze względu na ciemne zabarwienie próchnica absorbuje promienie cieplne i przyśpiesza nagrzewanie się gleby;
- próchnica zwiększa zdolności buforowe gleb, regulując i stabilizując ich odczyn;
- próchnica i inne rodzaje MO są źródłem węgla dla mikroorganizmów bytujących w glebie;
- próchnica jest rezerwuarem wszystkich niezbędnych dla roślin składników pokarmowych [16].

Skład chemiczny próchnicy jest w przybliżeniu następujący: 60% C, 30% O_2, 6% N, 1,2% P, 0,9% S oraz wiele mikroelementów. Proporcjonalny stosunek najważniejszych makroelementów w próchnicy C:N:P:S wynosi więc odpowiednio 10:1:0,2:0,15. Globalnie rzecz biorąc gleby zawierają dwa razy więcej węgla niż atmosfera ziemska (odpowiednio 1500 mld t i 700 mld t), stąd też nic dziwnego że próchnica wzbudza wielkie zainteresowanie ekologów jako ważne medium sekwestracji CO_2.

Ekologiczna rola próchnicy poprzez sekwestrację CO_2 polega więc na wykorzystaniu dodatkowej możliwości ograniczenia koncentracji tego gazu w atmosferze. Ocenia się że obecnie globalna sekwestracja węgla w glebach wynosi 2,4 g C na m^2 rocznie [20]. Ostatnio pojawiły się opinie o możliwości zwiększenia sekwestracji CO_2 w glebie poprzez uprawę niektórych roślin (np. turzycowate – *Cyperaceae*, wiechlinowate – *Poaceae*, w tym m.in. wybrane odmiany zbóż), które unieruchamiają duże ilości węgla w tzw. skamieniałościach roślinnych (fitolity) zbudowanych z krzemionki. Po obumarciu takich roślin, fitolity dostają się do gleby, gdzie mogą wiązać i unieruchamiać węgiel na tysiąclecia [17]. Również ekologiczny system gospodarowania w rolnictwie daje o wiele większe możliwości sekwestracji CO_2 w próchnicy glebowej w porównaniu do systemu konwencjonalnego i integrowanego [22]. Zgodnie z badaniami tych autorów z lat 2004÷2005 bilans MO w gospodarstwach ekologicznych z rejonu kujawsko-pomorskiego był dodatni i wynosił 1,07 t ha^{-1} rok^{-1}, gdy tymczasem w badanych gospodarstwach konwencjonalnych tego rejonu zaznaczył się bilans lekko ujemny (-0,02 t ha^{-1} rok^{-1}. Było to spowodowane większym udziałem w płodozmianie roślin pastewnych i większą obsadą inwen-

tarza w gospodarstwach ekologicznych w porównaniu do gospodarstw konwencjonalnych.

Według szacunków dla Europy Północnej przejście z systemu rolnictwa konwencjonalnego do ekologicznego może skutkować corocznym wzrostem zapasu MO w glebie o 100 do 400 kg ha^{-1} rok^{-1} w ciągu pierwszych 50 lat [4].

2. Procesy rozkładu i reprodukcji próchnicy

Zasoby SO gleby i w tym próchnicy podlegają ciągłym, dynamicznym procesom przemian ilościowych i jakościowych. Sytuacją optymalną w danych warunkach glebowo-klimatycznych jest stan równowagi między dopływem SO do gleby i stopniem jej mineralizacji. Ponadto stanem idealnym z punktu widzenia rolnictwa i środowiska byłby stan przybliżonej równowagi między różnymi formami próchnicy, lecz z pewną przewagą aktywnych frakcji próchnicy w okresie największego zapotrzebowania na składniki pokarmowe przez rośliny i z przewagą bardziej stabilnych jej form (huminy) w okresie spoczynku wegetacyjnego.

Zapewnienie ciągłości przemian próchnicy jest możliwe przy wysokiej aktywności biologicznej gleby (obecność drobnoustrojów) oraz pod warunkiem cyklicznego dostarczania świeżej MO. Jeśli coś zakłóci proces przemian, np. nastąpi wniesienie dużych dawek mineralnych nawozów azotowych to rozwój bakterii odpowiedzialnych za rozkład białek do $N\text{-}NH_4$ zostanie wstrzymany. Po pewnym czasie procesy przemian powrócą do normy, jeśli jednak sytuacja taka będzie się powtarzać z roku na rok to zdolność gleby do przetwarzania świeżej MO będzie poważnie ograniczona.

Mineralizacja MO jak również próchnicy przebiega w przyśpieszonym tempie w następujących warunkach: temperatura ok. 20°C, zwiększona aeracja, odpowiednia wilgotność (50÷70% PPW) i pH ok. 7,0, zbilansowana zawartość składników pokarmowych oraz odpowiedni stosunek C:N masy organicznej (węższy niż 30:1). Świeża MO posiada zwykle szeroki stosunek C:N, który wynosi 500:1 (trociny), 100:1÷60:1 (słoma zbóż) i 25:1 (obornik). Jeśli więc wprowadzimy do gleby MO o szerokim stosunku C:N (szerszym niż 30:1), to drobnoustroje glebowe mając do dyspozycji dużo węgla lecz mało azotu będą pobierać brakujący azot z zasobów glebowych, co może prowadzić do deficytu tego pierwiastka dla roślin. Aby temu zapobiec mamy do dyspozycji dodanie do takiej MO azotu w formie mineralnej (1÷1,5% wagowo) lub jej uprzednie przekompostowanie przed wprowadzeniem do gleby.

Stopień mineralizacji próchnicy w glebie jest ściśle uzależniony od stopnia zaopatrzenia roślin w azot mineralny [14]. Im większy deficyt dostępnego dla roślin azotu w glebie, tym większa część zasobów próchnicy ulega procesowi mineralizacji i na odwrót im większe nawożenie azotem tym mniej-

szy ubytek substancji organicznej, a wyższy współczynnik humifikacji MO. Można to wyrazić wzorem [6]:

$$B_{SO} = \frac{D_m + R_n}{100} - (N_b \cdot s) \quad (1)$$

gdzie:

B_{SO} – prognozowany bilans (saldo) SO w t ha^{-1}
D – dawka obornika (nawozów org.) w t ha^{-1},
R – masa resztek pożniwnych w t ha^{-1},
m, n – współczynniki humifikacji obornika (m) i resztek pożniwnych (n) w%,
N_b – ilość brakującego azotu z nawozów na pokrycie pełnego zapotrzebowania na ten składnik,
s – stosunek C:N w próchnicy (średnio 10).

Zahamowaniu procesu mineralizacji MO i próchnicy sprzyja natomiast oszczędna uprawa roli. Ostatnie badania [7, 19] wykazały że przy zastąpieniu orki płytszymi i bezodkładnicowymi uprawkami można zmniejszyć straty C w glebie o około 30%. Według innych opinii uprawa zerowa prowadzi jedynie do redystrybucji masy organicznej gleby i jej skoncentrowania w przypowierzchniowej warstwie gleby [23]. Uważa się również, że proces mineralizacji SO ulega zahamowaniu praktycznie do zera w okresie tzw. miesięcy spoczynkowych – bez uprawy roli (jesień, zima ; *ang. soil resting months)* [24]. Każde przedłużenie tego okresu np. przez uprawę roślin wieloletnich (motylkowate, trawy) wpływa więc pozytywnie na saldo próchnicy w glebie.

Proces tworzenia się próchnicy w glebie nazywamy humifikacją. W wyniku tego procesu tworzą się nowe zapasy próchnicy w miejsce tych, które uległy mineralizacji, a w przypadku zastosowania zwiększonych dawek świeżej MO następuje stopniowy wzrost zasobów próchnicy w stosunku do stanu początkowego. W końcu procesu humifikacji dochodzi do zawężenia stosunku C:N do wartości 10:1 i stabilizacji procesu. Efektywność tworzenia się próchnicy z MO zależy m.in. od rodzaju tych substancji, co wyrażamy tzw. współczynnikami humifikacji. Wartości tych współczynników wynoszą: 8% dla resztek pożniwnych z roślin okopowych, 15% dla resztek z kukurydzy, 20÷25% dla słomy zbóż, 35% dla obornika i 40% dla łubinu i seradeli uprawianych na zielony nawóz [1, 3, 15]. W średnich warunkach agrotechnicznych humifikacja ma stosunkowo mały udział w przemianach MO, o czym świadczą następujące liczby: około 60÷70% węgla zawartego w MO idzie do atmosfery w formie CO_2, 5÷10% jest asymilowane przez biomasę i reszta, to jest około 20% jest zawarte w nowo wytworzonej próchnicy [25].

3. Metody bilansu próchnicy

Celem bilansu próchnicy jest ocena zmian w zapasie próchnicy, które są wynikiem uprawy różnych roślin w płodozmianie i wprowadzenia do gleby MO.

Niezależnie od stosowanej metody bilansu próchnicy jego zasada ideowa może być przedstawiona następującym równaniem:

$$\text{Saldo (SD)} = (a - b) \tag{2}$$

gdzie:

SD – saldo próchnicy,
a – przychód próchnicy z MO w glebie,
b – ubytek próchnicy w wyniku jej mineralizacji.

Uprawiane rośliny wpływają na przyrost netto lub ubytek próchnicy w glebie zarówno poprzez swój specyficzny system korzeniowy (masa korzeniowa, depozyty korzeni w glebie) jak również specyficzne wymagania co do uprawy roli (intensywność uprawy, przerwy w uprawie) i stosowanego nawożenia organicznego i mineralnego. Na podstawie ilości i rodzaju pozostawianych resztek pożniwnych i stosowanych nawozów organicznych można oszacować wpływ danej rośliny na reprodukcję próchnicy w glebie. Jeśli ilość dostarczonej do gleby MO jest znacznie niższa lub znacznie przekracza zapotrzebowanie na próchnicę w danych warunkach, to może to stwarzać brzemienne w skutki problemy rolnicze i środowiskowe. Wiadomo na przykład, że pod wpływem nawożenia organicznego, zwłaszcza obornikiem zawartość azotu mineralnego w glebie wzrasta bardziej niż przy równoważnym nawożeniu azotowym mineralnym [16]. Wychodzi temu naprzeciw obowiązująca od 2004 r. Dyrektywa Azotanowa UE, określająca maksymalną dawkę N, ha^{-1}, rok^{-1} w nawozach organicznych na 170 kg (=30 t obornika x 0,59% N ≈ 170 kg N).

Impulsem do bilansowania próchnicy glebowej stało się opracowanie począwszy od 1977 roku teoretycznych i eksperymentalnych modeli, takich jak: model Rothamsted i modele symulacyjne degradacji materiału organicznego [18].

Jedną z pierwszych, bardziej udanych prób oceny bilansu próchnicy w płodozmianach była zaproponowana przez Łykowa [13] metoda azotowo-węglowa przydatna dla gleb o niskim poziomie nawożenia azotem. Była to interesująca, chociaż pracochłonna i wymagająca wielu danych wyjściowych i wprowadzenia wielu zmiennych współczynników metoda bilansowa. Kolejne etapy obliczeniowe tej metody dla każdej rośliny w płodozmianie są następujące: 1) przewidywany plon rośliny (dt/ha), 2) szacowany wywóz azotu z plonem (w kg/ha i przy uwzględnieniu rodzaju gleby), 3) przychód azotu w uprawie w kg/ha (obornik, nawożenie mineralne N, resztki pożniwne i suma przychodu), 4)różnica między wywozem i sumarycznym przychodem N w kg/ha, 5) dziesię-

ciokrotna wartość tej różnicy (zakładając, że C:N w próchnicy wynosi 10:1), 6) ilość nowo wytworzonej próchnicy w kg/ha (uwzględniając takie źródła przychodu jak: resztki pożniwne i nawozy organiczne i odpowiednie współczynniki humifikacji) i 7) saldo próchnicy jako różnica wartości dla etapów 5 i 6.

Biorąc pod uwagę obecny stan wiedzy trzeba zaznaczyć, że w metodzie Łykowa nie została uwzględniona taka pozycja bilansu azotu jak mobilny N_{min} występujący wiosną w zasobach gleb, który w naszych warunkach kształtuje się na poziomie 40÷60 kg/ha.

Za podstawową jednostkę w obliczeniach bilansu próchnicy przyjmuje się obecnie zwykle 1kg węgla C_{org} w shumifikowanej masie organicznej. W 1 kg próchnicy znajduje się 0,58 kg węgla a więc 1 kg C odpowiada 1,72 kg próchnicy. Jednostką pochodną stosowaną w Niemczech jest też: 1 HE (niem. *Humuseinheit*) odpowiadająca 1 t s. m. próchnicy i 580 kg $C_{org.}$ [12].

W Polsce przyjęła się metoda bilansowania próchnicy przy zastosowaniu tzw. współczynników reprodukcji lub degradacji SO (*niem.: Ersatz- und Bedarfskoeffizienten,* Kundler i in. 1981) (tabela 1).Współczynniki te przyjęto w Kodeksie Dobrej Praktyki Rolniczej, opublikowanym przez Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi w 2004r. Wartości tych współczynników dla różnych roślin i różnych rodzajów gleb odpowiadają ilości s. m. SO w t/ha, o jaką gleba zostanie wzbogacona (+) lub zubożona (-) w wyniku jednorocznej uprawy danej rośliny [6]. Porównując te współczynniki z jednostką HE, można stwierdzić że ich wartość bezwzględna „1,0" odpowiada w przybliżeniu 1 HE (=580 kg C).

Tabela 1. Współczynniki reprodukcji i degradacji glebowej substancji organicznej (wg [11]; cyt. za [5])
Table 1. Reproduction and degradation coefficients of a soil organic matter (according to [11]; after [5])

Roślina lub nawóz organiczny	Jedn.	Współczynniki reprodukcji (+) lub degradacji (-) w t SO dla gleb:		
		lekkie	średnie	ciężkie
Okopowe	1 ha	-1,26	-1,40	-1,54
Kukurydza	1 ha	-1,12	-1,15	-1,22
Zboża, oleiste	1 ha	-0,49	-0,53	-0,56
Strączkowe	1 ha	+0,32	+0,35	+0,38
Trawy w polu	1 ha	+0,95	+1,05	+1,16
Motylkowate, mieszanki	1 ha	+1,89	+1,96	+2,10
Obornik (25% s.m.)	10 t	+0,70		
Gnojowica (7% s.m.)	10 t	+0,28		
Słoma (86% s.m.)	10 t	+1,80		

Przykład obliczenia salda wg tabeli 1 i dla następującego płodozmianu na glebie lekkiej: ziemniak 1 ha (25 t obornika) – kukurydza 1 ha – owies 1 ha – żyto 1 ha.

Zgodnie z wzorem (2), a = 25 · 0,07 = 1,75, b = 1,26 + 1,12 + 0,49 + 0,49 = 3,36, SD = 1,75 – 3,36 = -1,61, a więc SD jest ujemne. Aby uzyskać zerowe saldo należy zmodyfikować płodozmian lub wprowadzić dodatkową ilość MO (np. przyorać ok. 10 t słomy).

Bardziej kompleksowa metoda bilansu próchnicy opracowana została w Niemczech w 2004 r. przez Stowarzyszenie Niemieckich Instytutów Rolniczych (VDLUFA) [10]. Zalecane dla tej metody wartości w kg Humus-C podano jako wartości dolne i górne. Wartości dolne dotyczą głównie gleb w dobrej kulturze przy optymalnym mineralnym nawożeniu N, a wartości górne dla gleb z wieloletnim niedoborem próchnicy (tabela 2).

Tabela. 2. Zmiany zasobów próchnicy glebowej w kg Humus-C, ha^{-1}, rok^{-1} dla różnych upraw i MO wnoszonej do gleby [10]

Table 2. Changes of soil humus resources in kg of humus-C, ha^{-1}. $year^{-1}$ for different crops and organic matter given to soil [10]

Rodzaje upraw i **MO**	kg Humus-C	
	Wart. dolna	Wart. górna
Buraki cukrowe	-760	-1300
Ziemniak	-760	-1000
Kukurydza na ziel./kiszonkę	-560	-800
Zboża, oleiste, włókniste	-280	-400
Strączkowe	160	240
Wieloletnie pastewne w plonie głównym	600	800
Wsiewki motylkowatych	200	300
Masa organiczna (MO) t^{-1}:		
Słoma	80÷110	
Liście buraczane	8	
Obornik świeży	34	
Obornik przefermentowany	40	
Obornik przekompostowany	62	
Gnojowica świńska	8	
Gnojowica bydlęca	9	
Pomiot ptasi	22	
Kompost	58	

Przykład obliczenia salda (SD) wg tabeli 2 i dla następującego płodozmianu, ha^{-1} dla gleb w dobrej kulturze (wartości dolne): ziemniak (20 t oborni-

ka) – pszenica oz. (3 t słomy) – jęczmień oz. – peluszka – żyto/wsiewka – koniczyna z trawami.

Zgodnie z wzorem (2), a = (20 · 40) + (3 · 110) + 160 + 200 + 600 = 2090, b = 760 + 280 + 280 + 280 = 1600, SD = 2090 – 1600 = +490, a więc dzięki nawożeniu obornikiem i słomą oraz uprawie roślin motylkowatych bilans jest dodatni.

Metoda VDLUFA przewiduje następującą ocenę sald bilansu próchnicy podaną w tabeli 3.

Tabela. 3. Ocena salda próchnicy (SD) dla metody VDLUFA
Table 3. Assessment of humus balance for VDLUFA method

SD		Ocena
kg C ha^{-1} rok^{-1}	Grupa	
<-200	A bardzo niskie	Niekorzystny wpływ na glebę i plony
-200 do -76	B niskie	Średniookresowo tolerowane, szczególnie na glebach bogatych w próchnicę
-75 do 100	C optymalne	Optymalne plony przy małym ryzyku strat
101 do 300	D wysokie	Średniookresowo tolerowane, szczególnie na glebach ubogich w próchnicę
>300	E bardzo wysokie	Zwiększone ryzyko wymywania N, mała efektywność nawożenia N

Ponieważ wynik bilansu podany w przykładzie do tabeli 2 wyniósł **490** dla 6 lat, a rocznie wynosi około **82** kg C**,** co kwalifikuje go do grupy C (optymalnej).

Ostatnie badania w zakresie doskonalenia bilansowania próchnicy [8, 9] wykonane w Niemczech koncentrowały się na weryfikacji metody VDLUFA w odniesieniu do wartości dolnych i górnych tej metody. Wykazano, że celu utrzymania na tym samym poziomie inicjalnych zasobów próchnicy wartości dolne były bardziej adekwatne dla gleb lekkich środkowo-wschodnich Niemiec, natomiast wartości górne dla gleb gliniastych zachodnich i wschodnich Niemiec a także dla gleb lekkich wilgotnego klimatu zachodnich i południowych Niemiec. Zweryfikowane i uściślone zostały również współczynniki humifikacji dla różnych nawozów organicznych w zależności od ich dawek (wraz ze wzrostem dawki współczynniki maleją, przy czym w największym stopniu dla nawozów zielonych). Zróżnicowano ponadto dynamikę wartości C_{org} w glebach w zależności od ich składu mechanicznego. Zaproponowano także uwzględnić mineralne nawożenie azotem przez przyjęcie minimalnej dawki 50 kg N-Saldo

na 1 ha rocznie, aby zakwalifikować uzyskane średnioroczne saldo próchnicy do grupy E (SD > 300 kg C ha^{-1}) w metodzie VDLUFA. Natomiast dla rolnictwa ekologicznego proponuje się przyjąć znacznie wyższe wartości dodatnie salda próchnicy (SD), niż podane w tabeli 3 dla metody VDLUFA.

Literatura

1. **Asmus F., Görlitz H.:** *Einfluss organischer und mineralischer Düngung auf die organische Substanz und den Stickstoffgehalt einer Tieflehm-Fahlerde.* Archiv für Acker- und Pflanzenbau und Bodenkunde, 22(2), 123-129. 1978.
2. **Bednarek R., Dziadowiec H., Pokojska U., Prusinkiewicz Z.:** *Badania ekologiczno-gleboznawcze.* Wydawnictwo PWN, Warszawa 2005.
3. **Dietz Th., Bachtaler G.:** *Auswirkungen unterschiedlicher Fruchtfolge, Düngung und Bodenbearbeitung auf den Humusgehalt der Böden.* Landwirtschaftliches Jahrbuch 55, 368-377, 1978.
4. **Foereid B., Hogh-Jensen H.:** *Carbon sequestration potential of organic agriculture in northern Europe – a modelling approach.* Nutr. Cycl. Agroecosyst. 68(1), 13-24, 2004.
5. **Fotyma M.**, **Mercik S.:** *Chemia rolna.* PWN Warszawa,1992.
6. **Gorlach E., Mazur T.:** *Chemia rolna.* PWN Warszawa, 2001.
7. **Johnson J. M.F., Allmaras R.R., Reicosky D.C.:** *Estimating source carbon from crop residues, roots and rhizodepositis using the national grain-yield database.* Agron. J.89, 622-636, 2006.
8. **Kolbe H.:** *Verification of the VDLUFA humus balance method using long-term field trials.* Archives of Agronomy and Soil Science, vol. 51(2), 221-239, 2005.
9. **Kolbe H.:** *Einfache Methode zur standortangepassten Humusbilanzierung von Ackerland unterschiedlicher Anbauintensität* http://orgptints.org/view/projects/wissenschaftstagung-2007.html
10. **Körschens M. (red.):** *Humusbilanzierung. Methode zur Beurteilung und Bemessung der Humusversorgung von Ackerland. Standpunkt VDLUFA,* Bonn, 2004.
11. **Kundler P., Eich D., Liste H-J., Rauhe K.:** *Mehr tun als nur ersetzen.* Neue Deutsche Bauernzeitung 36, 8-9, Berlin 1981.
12. **Leithold G., Hülsbergen K.J., Michel D., Schönmeier H.:** *Humusbilanz- Methoden und Anwendung als Agrar- Umweltindikator,* Initiativen zum Umweltschutz, Osnabrück, 5, 43-54, 1997.
13. **Łykov A.M.:** *K mietodikie rascziotnogo opriedielenia gumusowogo balansa poczvy v intiensivnom ziemliedelii.* Izviestija TSHA, 6, 14-20, Moskva 1979.
14. **Mazur T.** (red.) *Azot w glebach uprawnych.* PWN Warszawa, 1991.
15. **Mazur T.**: *Stan i perspektywa bilansu substancji organicznej w glebach uprawnych*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 421a, 267-276, 1995.
16. **Mazur T.:** *Rolnicze i ekologiczne znaczenie glebowej substancji organicznej.* Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 422, 9-19, 1995.

17. **Parr J.F., Sullivan L.A.:** *Deposition of plant silica: a long-live soil fraction containing easily quantifiable carbon.* International Symposium on Organic Matter Dynamics in Agro-Ecosystems 16th-19th July, Poitiers France (INRA), 2007.
18. **Paul E.A., Clark F.E.:** *Mikrobiologia i biochemia gleb,* Wyd. Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin 2000.
19. **Reicosky D.C.:** *Effect on conservation tillage on soil organic carbon dynamics.* In: Sustaining the global farm, Selected papers from 10th International Soil Conservation, 1999.
20. **Schlesinger W.H.:** *Evidence from chronosequence studies for a low carbon storage potential of soils,* Nature, 348, 232-234, 1990.
21. **Skowrońska M.:** *Wpływ stosowania odpadów na wybrane wskaźniki jakościowe gleby,* Proceedings of ECOpole, vol. 1. No. 1/2 227-232, 2007.
22. **Stalenga J., Kawalec A.:** *Emission of greenhouse gases and soil organic matter balance in different farming systems.* Int. Agrophysics, 22, 287-290, 2008.
23. www.gga.org.kirkby
24. www.greengard.se/cperspapp.htm
25. www. nofa.org/tnf/humus.php

Agricultural and Environmental Significance of Soil Humus and Methods of Its Balance

Abstract

In the present paper the significance of a soil humus for agriculture and environment with a consideration of a modern approaches in this area is presented.

The agricultural significance of the humus is appreciated since a long time but its environmental importance was noticed only in a recent time. It concerns mainly the hopes promised in a sequestration increasing of CO_2 by the humus thanks to an increase of its resources or by cultivation of selected plants strongly binding C_{org} in so called phytoliths.

Ecological role of soil humus by sequestration of CO_2 consists in usage of additional possibility of limiting of CO_2 concentration in the atmosphere. It is estimated that global sequestration of carbon in soils is 2.4 g C per m^2 annually [20].

Also ecological system of management in agriculture gives much bigger possibilities of CO_2 seqestration in soil humus, when compared to the conventional and integrated system [22].

In the paper the optimal conditions accelerating and optimizing the process of humification of organic matter in soil was also characterized.

In the third chapter of the paper a short survey and evaluation of balance methods of the soil humus elaborated and used in Europe since 1970's years was presented.

24

Metody określania kosztów środowiskowych i zasobowych spowodowanych użytkowaniem wód

Rafał Miłaszewski
Politechnika Białostocka

1. Wstęp

Ramowa Dyrektywa Wodna Unii Europejskiej (RDW) stawia następujące wymagania związane z polityką opłat za usługi wodne:

- zapewnienie realizacji celów środowiskowych zawartych w RDW;
- określenie wkładu różnych użytkowników zasobów wodnych, czyli przemysłu, gospodarki komunalnej i rolnictwa, w pokryciu kosztów usług wodnych;
- uwzględnienie kosztów środowiskowych i zasobowych przy ustalaniu cen za wodę i ścieki;
- osiągnięcie pełnego zwrotu kosztów usług wodnych;
- opracowywanie polityki opłat za usługi wodne w gminie [1].

Usługi wodne, według Ramowej Dyrektywy Wodnej, są definiowane jako wszystkie usługi, które dla gospodarstw domowych, instytucji publicznych lub innej działalności ekonomicznej, umożliwiają:

- pobór, gromadzenie w zbiornikach, magazynowanie, uzdatnianie i dystrybucję wód powierzchniowych lub podziemnych;
- zbieranie ścieków i urządzenia oczyszczające, które następnie odprowadzają oczyszczone ścieki do wód powierzchniowych.

Spełnienie tych wymagań jest powiązane z dwoma podstawowymi zasadami w zakresie opłat za usługi wodne, czyli:

- zasadą sprawca zanieczyszczenia płaci,
- zasadą zwrotu kosztów usług wodnych.

Ramowa Dyrektywa Wodna zaleca wyróżnienie trzech grup odbiorców usług wodnych, czyli odbiorców komunalnych, przemysłu i rolnictwa. Jednakże rolnictwo, w odróżnieniu od gospodarki komunalnej i przemysłu, korzysta z wody nieprzetworzonej, pobieranej bezpośrednio ze źródła pierwotnego. Jednostki obsługujące rolników odpowiadają za realizację inwestycji. Świadczą one tzw. usługi melioracyjne polegające, m.in. na wykonywaniu urządzeń nawadniających grunty rolne i użytki zielone (urządzenia deszczowniane, zastawki, jazy na ciekach wodnych). Spółki wodne pobierają opłaty, m.in. za konserwację rowów melioracyjnych.

Presja wywierana przez funkcjonowanie sektorów gospodarki komunalnej, przemysłu i rolnictwa na zasoby wodne powoduje powstawanie kosztów środowiskowych i zasobowych. Koszty te należy uwzględnić przy opracowaniu analiz ekonomicznych gospodarowania wodami, wymaganych w Ramowej Dyrektywie Wodnej.

W referacie omówiono metody określania kosztów środowiskowych i zasobowych.

2. Źródła antropopresji na zasoby wodne

W Polsce analizowano presje na środowisko wodne spowodowane przez:

- punktowe źródła zanieczyszczeń komunalnych i przemysłowych,
- źródła obszarowe zanieczyszczeń pochodzenia rolniczego,
- pobory wód powierzchniowych i podziemnych.

W tabeli 1 zestawiono źródła antropopresji na zasoby wodne w odniesieniu do poszczególnych grup użytkowników wód, czyli gospodarstw domowych, przemysłu i rolnictwa.

Punktowymi źródłami zanieczyszczeń są ścieki odprowadzane do wód powierzchniowych systemami kanalizacyjnymi. Zanieczyszczenia zasobów wodnych ze zbiorczych systemów odprowadzania płynnych nieczystości pochodzą z komunalnych i przemysłowych oczyszczalni ścieków. Zanieczyszczenia ze źródeł punktowych stanowią zagrożenie zwłaszcza dla wód powierzchniowych, do których są odprowadzane. Do wód gruntowych mogą przedostawać się tylko incydentalnie, w przypadku nieszczelności lub awarii systemu kanalizacyjnego.

Tabela 1. Źródła antropopresji na zasoby wodne; źródło: [7]
Table 1. Sources of anthropopressure on water resources

Użytkownicy wód	**Rodzaj antropopresji na:**		
	wielkość zasobów	**jakość zasobów**	
		źródła punktowe	**źródła obszarowe**
Gospodarstwa domowe	• pobór wód podziemnych, • pobór wód powierzchniowych	ścieki z systemów kanalizacyjnych	–
Przemysł	• pobór wód podziemnych, • pobór wód powierzchniowych	ścieki z systemów kanalizacyjnych	spływy z terenów zakładów przemysłowych
Rolnictwo	pobór wód powierzchniowych	–	spływy powierzchniowe z użytków i gruntów rolnych
Koszty zewnętrzne	koszty zasobowe	koszty środowiskowe	

Trudniej jest określić jakość i ilość zanieczyszczeń wód pochodzących ze źródeł obszarowych. Zanieczyszczenia antropogeniczne tego typu pochodzą głównie z obszarów zurbanizowanych oraz rolnych. Spływy z terenów zamieszkanych i przemysłowych zawierają substancje niebezpieczne, takie jak metale ciężkie i związki ropopochodne. Intensywność spływów zależy od rodzaju podłoża. W przypadku terenu utwardzonego spływ powierzchniowy jest większy niż w sytuacji naturalnego gruntu, który jest przepuszczalny i część zanieczyszczeń przedostaje się do gruntu, gdzie jest zatrzymywana. Pozostałe zanieczyszczenia dostają się do wód podziemnych i za ich pośrednictwem mogą przedostać się także do wód powierzchniowych. Spływy z terenów użytkowanych rolniczo zawierają przede wszystkim substancje biogenne, a zwłaszcza związki azotu. Pochodzą one ze stosowanych przez rolników nawozów organicznych i mineralnych oraz od zwierząt gospodarskich.

Na wielkość zanieczyszczeń powierzchniowych ma wpływ ukształtowanie terenu, przepuszczalność utworów geologicznych oraz warunki pogodowe. Istotne znaczenie ma wielkość opadów na danym obszarze.

Ostatnią grupą źródeł zanieczyszczenia wód są źródła liniowe. Substancje zanieczyszczające mogą pochodzić ze środków transportu, rurociągów, ga-

zociągów oraz kanałów ściekowych. Nie są one także związane bezpośrednio z usługami wodnymi. Mogą pojawić się incydentalnie w przypadku nieszczelności sieci kanalizacyjnej.

Zanieczyszczenia przedostające się do wód powierzchniowych powodują pogorszenie się jakości wody, a co za tym idzie zaburzenia w funkcjonowaniu ekosystemów wodnych i powiązanych z nimi ekosystemów lądowych. Jednakże nie tylko przyroda cierpi na skutek zanieczyszczenia zasobów wodnych. Skutki odczuwane są także przez ludność i gospodarkę narodową. Straty ponoszone przez ludność oraz poszczególne sektory gospodarki w związku z emisją ścieków są bardzo zróżnicowane. Na ich wielkość ma wpływ przede wszystkim sposób wykorzystania zanieczyszczonej wody. Zakłady przemysłowe nie mające wysokich wymagań w zakresie jakości wody odczują pogorszenie się jej parametrów w sposób nieznaczny. Jednakże wraz ze wzrostem wymagań zakład będzie musiał ponosić coraz większe koszty na uzdatnianie wody, by zachować jakość produkcji oraz nie dopuścić do uszkodzenia urządzeń.

3. Pojęcie kosztów środowiskowych i zasobowych oraz ich podział

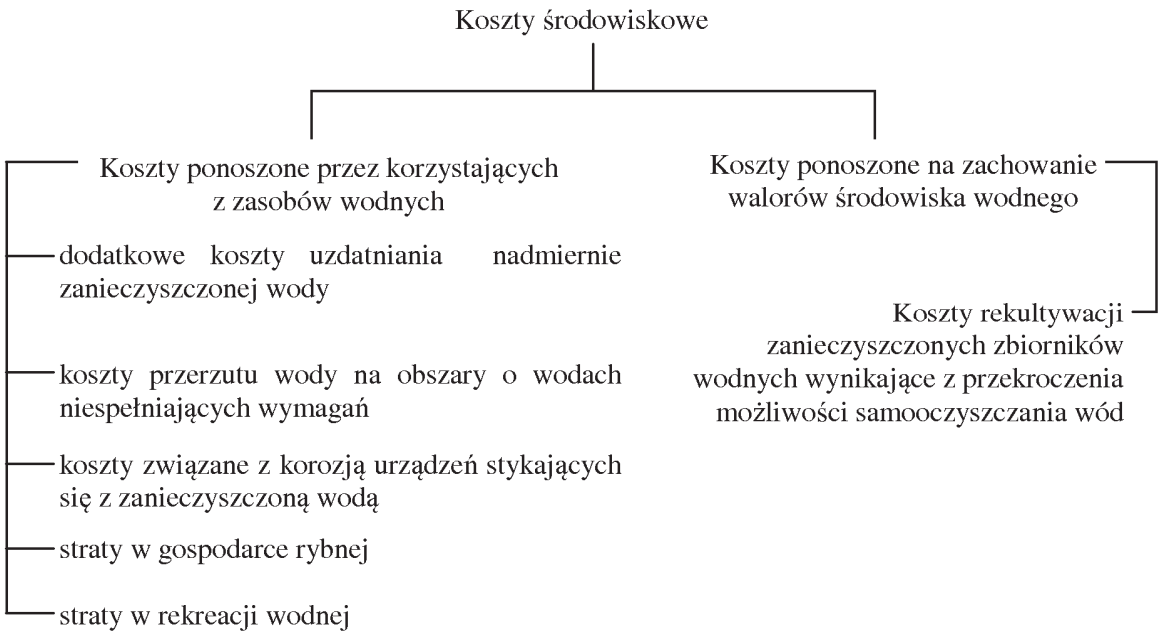
Koszty wynikające z antropopresji na zasoby wodne nazywamy kosztami środowiskowymi i zasobowymi. Z ekonomicznego punktu widzenia koszty środowiskowe są definiowane jako efekty zewnętrzne działań człowieka. Zanieczyszczenie zasobów wodnych generuje koszty zewnętrzne. Zanieczyszczający sprawia, że inni korzystający z wody muszą ponosić dodatkowe koszty, na przykład uzdatniania wody, chociaż to właśnie zanieczyszczający je spowodował i osiągnął korzyści. Jeżeli zaś woda używana do celów produkcyjnych staje się mniej zanieczyszczona, to maleją koszty i rosną zyski firmy pobierającej zanieczyszczoną wodę, ale bynajmniej nie dlatego, że doszło do transakcji z zanieczyszczającymi wodę.

Według podręcznika dotyczącego analiz ekonomicznych, opracowanego przez grupę WATECO (WAter ECOnomy), koszty środowiskowe i zasobowe można definiować w następujący sposób:

- koszty środowiskowe to wartość strat w środowisku i ekosystemach, które są powodowane korzystaniem z wód oraz strat ponoszonych przez podmioty korzystające ze środowiska (naruszonego w wyniku korzystania);
- koszty zasobowe to koszty utraconych korzyści, które inne podmioty mogłyby osiągnąć, gdyby zasoby wodne i ich zdolność odnawiania nie były uszczuplane w rezultacie istniejącego sposobu ich wykorzystania [2].

Zgodnie z podaną powyżej definicją koszty środowiskowe wynikające z zanieczyszczenia wód można podzielić, ze względu na podmioty ponoszące straty wywołane zanieczyszczeniem wód, na koszty, które będą musieli ponieść

inni użytkownicy wód oraz koszty związane z zachowaniem lub przywróceniem walorów środowiska przyrodniczego. Klasyfikację kosztów środowiskowych według tego kryterium przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Klasyfikacja kosztów środowiskowych; źródło: [4, 5]
Fig. 1. Classification of environmental costs

Jak wynika z rysunku 1 możliwe jest zidentyfikowanie sześciu rodzajów kosztów środowiskowych ponoszonych przez użytkowników zasobów wodnych i tylko jednego rodzaju kosztów środowiskowych ponoszonych na rzecz zachowania walorów środowiska wodnego.

4. Analiza metod wartościowania środowiska

Metody określania kosztów środowiskowych i zasobowych spowodowanych użytkowaniem zasobów wodnych są oparte na dorobku metodycznym związanym z wartościowaniem środowiska przyrodniczego.

Badania nad wartościowaniem środowiska przyrodniczego rozwijają się dynamicznie od początku lat dziewięćdziesiątych. Wypracowano szereg metod, które najczęściej dzieli się na metody bezpośredniego i pośredniego wartościowania (tabela 2).

Tabela 2. Klasyfikacja metod wartościowania środowiska przyrodniczego; źródło: [9]
Table 2. Classification of natural environment valuation methods

<table>
<tr><th colspan="2">Metody bezpośredniego wartościowania</th><th colspan="3">Metody pośredniego wartościowania</th></tr>
<tr><td rowspan="2">Eksperyment</td><td rowspan="2">Metoda wyceny warunkowej</td><td>Metody wykorzystujące rynki konwencjonalne</td><td colspan="2">Metody wykorzystujące rynki zastępcze</td></tr>
<tr><td>Metody kosztowe: oddziaływanie-skutek, substytucyjna, odtworzeniowa, prewencyjna, kompensacyjna, rachunek kosztów utraconych możliwości</td><td>Metody z funkcją produkcji gospodarstwa domowego (w tym metoda kosztów podróży)</td><td>Metoda cen przyjemności (hedoniczna)</td></tr>
</table>

Ogólnie metody wartościowania efektów zewnętrznych związanych z wykorzystaniem lub zanieczyszczeniem środowiska można podzielić na:

- metody bezpośredniego wartościowania, do których zalicza się przede wszystkim metodę wyceny warunkowej;
- metody pośredniego wartościowania, spośród których można wyróżnić metody kosztowe oraz metodę hedoniczną.

Metoda wyceny warunkowej (*Contingent Valuation Method* – CVM) wykorzystuje możliwości schematów WTP (*Willingness To Pay*) oraz WTA (*Willingness To Accept*). Metoda WTP polega na uzyskaniu od potencjalnych lub aktualnych użytkowników odpowiedzi na pytanie, ile byliby gotowi zapłacić za określone dobro lub dany poziom usług dostarczanych przez środowisko. Alternatywą tej metody jest posłużenie się schematem WTA, który oznacza postawienie użytkownikom pytania, jaką rekompensatę gotowi byliby przyjąć w razie pozbawienia ich możliwości korzystania z określonego dobra lub danego poziomu usług dostarczanych przez środowisko. Metoda wyceny warunkowej znalazła zastosowanie do wyceny całkowitej wartości ekonomicznej, a przede wszystkim wartości nieużytkowej, która jest trudno uchwytna w wypadku zasobów środowiska przyrodniczego. Równocześnie nie cieszy się ona, niestety, zbyt dużym zainteresowaniem prawników i polityków. Formułowane zarzuty dotyczą najczęściej występowania nielosowych błędów, niedokładności metody, arbitralności ocen, ograniczonych możliwości weryfikacji

proponowanych oszacowań. Zapomina się o tym, że zaskakująco wiele podobnie sformułowanych zastrzeżeń można byłoby wprost odnieść do cen rynkowych, które przyjmujemy z całym dobrodziejstwem inwentarza (przykładowo: niedoskonałość rynku, niepełna racjonalność konsumentów i producentów) do podejmowania najważniejszych decyzji gospodarczych i prezentacji statystycznych [9].

W krajach Europy Środkowej i Wschodniej podjęto nieliczne próby zastosowania metody wyceny warunkowej. Tym bardziej godne uwagi są wyniki osiągnięte w Warszawskim Ośrodku Ekonomii Ekologicznej, działającym przy Wydziale Nauk Ekonomicznych Uniwersytetu Warszawskiego, gdzie z powodzeniem przeprowadzono kilka badań nad wyceną ekonomiczną środowiska. W jednym z nich zajmowano się wyceną Bagien Biebrzańskich, pytając respondentów o gotowość do zapłacenia za ochronę terenów bagiennych. W drugim badaniu szacowano wartość wody oligoceńskiej, kierując pytania WTP do mieszkańców (pobierających bezpłatnie wodę w Warszawie z ogólnie dostępnych studzienek) i analizując koszty „podróży" do punktów poboru wody. Najbardziej znane jest „badanie bałtyckie", które miało dać odpowiedź na pytanie, ile gotowi byliby zapłacić mieszkańcy Polski za powstrzymanie procesu eutrofizacji Morza Bałtyckiego, co oznaczałoby w praktyce zminimalizowanie liczby zamkniętych kąpielisk i przywrócenie życia biologicznego na całym obszarze Bałtyku [11].

Podobne badania zostały przeprowadzone w Szwecji i na Litwie, a dla pozostałych krajów leżących w zlewisko Morza Bałtyckiego dokonano oszacowania zgodnie z metodologią podejścia przenoszenia korzyści, czyli adaptacji uzyskanych wcześniej oszacowań do warunków ekonomicznych sąsiednich krajów. W rezultacie okazało się, że obywatele wszystkich krajów położonych w zlewisku Morza Bałtyckiego byliby prawdopodobnie skłonni do zapłacenia 7 miliardów USD rocznie za uzdrowienie Bałtyku, podczas gdy eksperci oszacowali roczny koszt przedsięwzięć zmierzających do powstrzymania eutrofizacji w wyniku redukcji ładunku azotanów odprowadzanych do Bałtyku na niecałe 5 miliardów USD. Oczywiście, deklarowana gotowość do zapłacenia to nie to samo, co gotowy do finansowania fundusz. Jednak porównanie przewidywanych wydatków z sumą oczekiwanych korzyści społecznych, wyrażonych poprzez gotowość do zapłacenia, to bardzo wyraźna wskazówka preferencji społeczeństw związanych z poprawą stanu środowiska i legitymizacja podjęcia działań ochronnych. Oszacowana skłonność do zapłacenia za walory środowiska przyrodniczego powinna dawać wyższe wartości niż cena rynkowa odzwierciedlająca tylko wartość użytkową, przede wszystkim z powodu możliwości uwzględnienia wartości nieużytkowej, a więc takich aspektów środowiska, które nie występują na rynku (funkcje ekosystemowe, bioróżnorodność, estetyka, edukacja, etyka). Metoda wyceny warunkowej może być stosowana do wyceny

wartości użytkowej dobra rynkowego, a następnie uzyskana wycena może zostać skonfrontowana z jego ceną rynkową. Chodzi tu oczywiście o możliwość potwierdzenia wiarygodności i dokładności metody, a nie o zastępowanie cen rynkowych uzyskanymi oszacowaniami [9].

Metody, za pomocą których można dokonywać wyceny w sposób pośredni, wykorzystują wyrażone wartościowo informacje dostępne na rynku. Wyróżnia się zwykle dwie grupy metod pośredniej wyceny:

- metody korzystające z informacji cenowych dostępnych na rynkach konwencjonalnych,
- metody bazujące na informacjach cenowych pochodzących z rynków zastępczych.

Pierwsza grupa metod to metody kosztowe. Za punkt wyjścia przyjmuje się założenie, że pewne wydatki na dobra występujące na istniejących rynkach, a więc koszty, można traktować jako ekwiwalent wartości łączonej z danym zasobem środowiska ocenianym z racji jego użytkowania i czerpania określonych korzyści.

Zestawienie i opisanie kosztowych metod pośredniej wyceny środowiska zaprezentowano w tabeli 3.

Tabela 3. Zestawienie kosztowych metod pośredniej wyceny środowiska; źródło: [9]
Table 3. List of cost methods of indirect valuation of the environment

Metody	Opis
Metoda oddziaływanie-skutek (*dose-response method*)	Opiera się na wykorzystaniu funkcji O-S lub wskaźników O-S, łączonych z odpowiednimi cenami rynkowymi.
Metoda substytucyjna (*substitution method*)	Bierze pod uwagę ceny i koszty dających się zaakceptować substytutów dóbr oraz zasobów środowiska, które są zagrożone lub zostały utracone.
Metoda odtworzeniowa (*restoration method*)	Określa koszty działań, które muszą zostać podjęte, aby odnowić lub zrekultywować zasób środowiska, przywracając mu jego pierwotną wartość.
Metoda prewencyjna (*prevention method*)	Określa koszty działań, które powinny zapobiec zniszczeniu pewnych wartości środowiska lub przynajmniej zmniejszyć skutki szkodliwych oddziaływań.
Metoda kompensacji (*compensation method*)	Bierze za punkt wyjścia określone przez instytucje prawne lub ubezpieczeniowe rekompensaty pieniężne przyznane z tytułu degradacji środowiska.
Metoda utraconych możliwości (*opportunity costs*)	Przedstawia wartość użytkowanych dóbr i zasobów środowiska na podstawie dochodów z alternatywnych, zaniechanych wariantów ich użytkowania.

O – oddziaływanie, S – skutek

Do drugiej grupy metod wyceny środowiska należą te, w których wykorzystuje się informacje cenowe z rynku dóbr pożądanych z powodu swojej charakterystyki zawierającej komponent środowiskowy. Znamy cenę dobra na przykład ziemskiej posiadłości, natomiast nie wiemy, jaka część tej ceny jest rezultatem pięknego, przyrodniczego otoczenia tej posiadłości. Przykładem metody z tej grupy jest metoda cen przyjemności, nazywana także metodą hedoniczną. Metoda hedoniczna jest stosowana do szacowania popytu na te walory środowiska, których cena nie kształtuje się bezpośrednio na rynku. Jej celem jest określenie straty spowodowanej obniżeniem jakości środowiska. Koncepcja tej metody wynika z prostej obserwacji, że cena rynkowa pewnych dóbr zależy od ich nierynkowych charakterystyk, w tym także tych związanych ze środowiskiem przyrodniczym.

Zastosowanie opisanych powyżej metod wartościowania środowiska do wyceny strat środowiskowych natrafia w dotychczasowej praktyce na pewne trudności. Wynikają one niekiedy z braku wypracowanych narzędzi pomiaru, niedostatecznej bazy danych statystycznych bądź ich fragmentaryczności. Ten stan rzeczy powoduje, że wycena strat środowiskowych ma charakter szacunkowy.

Stosowane obecnie w praktyce w Polsce metody wyceny strat środowiskowych można podzielić na następujące grupy:

- oszacowania bezpośrednie,
- oszacowania pośrednie,
- obliczenia z wykorzystaniem wskaźników jednostkowych [6].

Najprostszą, choć nie wszędzie możliwą do zastosowania, jest metoda oszacowań bezpośrednich. Umożliwia ona wyrażenie strat środowiskowych w jednostkach naturalnych na podstawie empirycznych badań szkód ekologicznych, a także przez zastosowanie zdjęć lotniczych i satelitarnych. Pomocne w tych obliczeniach mogą być wzory i współczynniki korelacyjne podawane w literaturze fachowej. Metoda ta znajduje zastosowanie do szacowania takich rodzajów strat, jak na przykład straty surowców odprowadzanych do środowiska ze ściekami, zmniejszenie plonów w rolnictwie w wyniku degradacji gleby, straty powodziowe i straty z powodu korozji, których efektem jest skrócenie czasu użytkowania urządzeń i budowli.

Do pośrednich metod wyceny wartości środowiska, najczęściej stosowanych do szacowania wielkości strat spowodowanych zanieczyszczeniem środowiska wodnego, można zaliczyć niektóre z metod kosztowych (tabela 3), a mianowicie:

- metodę restytucyjną (odtworzeniową),
- metodę substytucyjną,
- metodę kompensacyjną.

Metoda restytucyjna jest oparta na założeniu, że straty powstające na skutek zanieczyszczenia środowiska są równe wielkości nakładów niezbędnych do odtworzenia zdegradowanego zasobu lub waloru środowiska przyrodniczego poprzez przywrócenie społecznie pożądanej ilości i jakości tego elementu. Straty takie powstają na przykład w stawach rybnych napełnianych wodą o niewłaściwej jakości, gdyż ryby hodowane w takich warunkach nie nadają się do konsumpcji.

W metodzie substytucyjnej miernikiem strat są koszty pozyskania w innym miejscu utraconego elementu środowiska wodnego lub koszty budowy i eksploatacji urządzeń mogących spełniać identyczną funkcję, co utracony element środowiska wodnego. Przykładowo, jeżeli lokalne zasoby wodne są tak zanieczyszczone, że nie nadają się do gospodarczego wykorzystania, trzeba wówczas sięgnąć po dalej położone zasoby wody czystej. Nakłady inwestycyjne na takie przerzuty i koszty eksploatacji obiektów i urządzeń używanych do przerzutu wody określają wysokość strat z tytułu zanieczyszczenia lokalnych zasobów. Metoda ta może być również stosowana do szacowania strat spowodowanych utratą rekreacyjnych funkcji naturalnego cieku lub zbiornika wodnego. Substytutem utraconych funkcji rekreacyjnych może być na przykład basen kąpielowy. Przykładem jest Warszawa, w której na plażach nad Wisłą wybudowano baseny napełnione czystą wodą wodociągową, ponieważ woda w Wiśle nie nadaje się już do kąpieli. Koszty budowy takich basenów oraz koszty ich eksploatacji mogą być wyrazem strat związanych z zanieczyszczeniem wód rzeki Wisły, które w wyniku zanieczyszczenia nie nadają się do rekreacyjnego wykorzystania [8].

Podobnie można dokonać próby oszacowania strat z tytułu niemożności korzystania z naturalnych kąpielisk w miejscowościach wypoczynkowych położonych nad zanieczyszczonymi wodami.

Zbliżona do metody substytucyjnej jest metoda kompensacyjna. Na przykład ograniczenie wielkości produkcji w jakimś zakładzie przemysłowym z powodu niedostatecznego zaopatrzenia w wodę może być kompensowane przez zwiększenie produkcji w innym zakładzie, do którego woda jest dostarczana w ilości pokrywającej pełne zapotrzebowanie. W przypadku niemożności produkowania jakiegoś dobra ze względu na złą jakość środowiska – kompensatą tego ubytku, a więc miernikiem straty, może być nawet import.

5. Wskaźniki kosztów środowiskowych i zasobowych

Metoda wskaźnikowa stanowi swoistą kompilację wszystkich metod szacowania strat środowiskowych. Jej istota polega na wykorzystaniu empirycznych oszacowań strat środowiskowych uzyskanych w warunkach porównywalnych lub uśrednionych. Adaptacja tych oszacowań jest możliwa dzięki określeniu wskaźników jednostkowych strat środowiskowych. Informują one

o wielkości przeciętnej straty przypadającej na jednostkę naturalną, czyli m^3, ha, jednego zatrudnionego bądź wyrażonej procentowo. Wówczas są one najbardziej przydatne do szacowania wielkości strat środowiskowych w różnych przedziałach czasowych i dla różnych obszarów. Niekiedy dostępna baza danych empirycznych pozwala je wyrażać wartościowo, co stwarza potrzebę ciągłej ich weryfikacji ze względu na procesy inflacyjne.

Metoda wyrażania strat środowiskowych w postaci wskaźników jednostkowych znalazła zastosowanie przy obliczaniu strat spowodowanych dodatkowymi kosztami uzdatniania nadmiernie zanieczyszczonych wód powierzchniowych ujmowanych dla potrzeb gospodarki komunalnej i przemysłu. W tej metodzie koszty związane z uzdatnianiem wody powierzchniowej (o jakości wymaganej dla określonej gałęzi gospodarki narodowej) przyjęto jako normatywne koszty uzdatniania. Ze względu na zły stan czystości zasobów wód powierzchniowych w naszym kraju w rzeczywistości ujmuje się wodę o gorszej jakości niż wymagana przez odpowiedni normatyw. Zachodzi wtedy konieczność stosowania dodatkowych zabiegów technologicznych, co pociąga za sobą dodatkowe koszty uzdatniania. Wskaźnik (k_d) jednostkowych dodatkowych kosztów uzdatniania nadmiernie zanieczyszczonych wód powierzchniowych można określić za pomocą następującego wzoru:

$$k_d = \frac{K_{rz} - K_n}{Q_r} \tag{1}$$

gdzie:

k_d – jednostkowe dodatkowe koszty uzdatniania wody, zł/m^3,

K_{rz} – rzeczywiste koszty uzdatniania wody o jakości gorszej niż wymagana, zł/rok,

K_n – normatywne koszty uzdatniania wody, odpowiadające uzdatnianiu wody o wymaganej jakości, zł/rok,

Q_r – roczna ilość wody poddawanej uzdatnianiu w danym zakładzie, m^3/rok.

Przy ustalaniu wielkości kosztów środowiskowych, spowodowanych usługami wodnymi, można posłużyć się jednostkowymi wskaźnikami określonymi na podstawie analizy dostępnych opracowań oraz informacji uzyskanych od operatorów usług wodnych. Wielkości tych wskaźników zestawiono w tabeli 4 w podziale na dwie grupy.

Grupa pierwsza obejmuje wartości wskaźników kosztów szkód w środowisku wodnym spowodowanych przez użytkowników wody. Zaliczają się do niej straty spowodowane zmniejszeniem zdolności wód do samooczyszczania,

straty w rybostanie oraz straty spowodowane odprowadzaniem zasolonych wód kopalnianych.

Tabela 4. Orientacyjne wielkości wskaźników kosztów środowiskowych (poziom cen 2003 roku); źródło: opracowanie własne na podstawie danych z literatury fachowej [4, 5, 10] oraz informacji uzyskanych od przedsiębiorstw
Table 4. Approximate values of environmental costs indices (2003 price level)

Nazwa wskaźnika kosztów środowiskowych	Wielkości wskaźników
1. Koszty szkód w środowisku wodnym spowodowane przez użytkowników wody	
1.1. Zmniejszenie zdolności wód do samooczyszczania	1,60 zł/kg O_2 ładunku w odprowadzanych ściekach
1.2. Straty w rybostanie	1062,76 zł/tonę utraconej wielkości połowu ryb
1.3. Straty spowodowane odprowadzaniem zasolonych wód kopalnianych	0,51 zł/m^3 odprowadzanych wód kopalnianych
2. Koszty szkód występujących pośrednio u użytkowników wody	
2.1. Dodatkowe koszty uzdatniania nadmiernie zanieczyszczonych wód powierzchniowych:	0,17 zł/m^3 pobranej wody
2.1.1. Pobieranych na potrzeby gospodarki komunalnej:	0,01 zł/m^3 pobranej wody
2.1.2. Pobieranych na potrzeby energetyki cieplnej:	
- dla obiektów otwartych	0,36 zł/m^3 pobranej wody
- dla obiektów zamkniętych	0,28 zł/m^3 pobranej wody
2.1.3. Pobieranych na potrzeby przemysłu (bez energetyki)	0,74 zł/m^3 transportowanej wody
2.2. Dodatkowe koszty przerzutu i magazynowania wody w przypadku nadmiernego zanieczyszczenia lokalnych zasobów wodnych	1% wartości środków trwałych brutto (w przemyśle i gosp. kom.)
2.3. Straty spowodowane przez korozję budowli i urządzeń stykających się z nadmiernie zanieczyszczoną wodą	2,6% wartości środków trwałych brutto (w energetyce)

Do drugiej grupy zaliczono wartości wskaźników kosztów szkód występujących pośrednio u użytkowników wody. Są to dodatkowe koszty uzdatniania nadmiernie zanieczyszczonych wód ujmowanych dla potrzeb przemysłu i gospodarki komunalnej, dodatkowe koszty przerzutu wody w przypadku nadmiernego zanieczyszczenia lokalnych zasobów wodnych oraz straty spowodowane przez korozję budynków i urządzeń stykających się z zanieczyszczoną wodą.

Na podstawie danych pochodzących z literatury fachowej [4, 5, 10] oraz informacji uzyskanych od przedsiębiorstw oszacowano wielkości wybranych

wskaźników kosztów środowiskowych. Następnie te wielkości przeliczono, za pomocą wskaźników podawanych przez GUS, na poziom cen 2003 roku i zestawiono w tabeli 4.

Koszty zasobowe wynikające z realizacji usług wodnych można natomiast przedstawić jako koszty magazynowania wody oraz koszty związane ze stratami wynikającymi z utraty zdolności wód do samooczyszczania.

Systemy magazynowania wody są inwestycjami długoterminowymi o okresie eksploatacji technicznej dochodzącym do 100 lat. Koszty bieżące i stałe tych systemów określa się zazwyczaj w procentach nakładów inwestycyjnych. Średni jednostkowy koszt eksploatacji zbiornika retencyjnego wynosi 0,02 zł/m^3. Jednostkowy wskaźnik strat spowodowanych zmniejszeniem zdolności wód do samooczyszczania wynosi natomiast 0,92 zł/m^3. Dlatego do określenia kosztów zasobowych można przyjąć wskaźnik równy 0,94 zł/m^3 [7].

6. Wnioski

Przeprowadzona w referacie analiza wykazała, że do oszacowania kosztów środowiskowych i zasobowych można posługiwać się metodami wartościowania środowiska. Spośród metod bezpośredniego wartościowania najczęściej stosuje się metodę wyceny warunkowej. Z kolei spośród metod pośredniego wartościowania zwykle wykorzystuje się metody restytucyjną, substytucyjną i wskaźnikową. Rezultaty określania kosztów środowiskowych i zasobowych mogą być odmienne przy stosowaniu różnych metod. Dlatego też przy ich określaniu należy podawać informację o tym jaką metodę zastosowano do obliczeń.

Odpowiednikami kosztów środowiskowych i zasobowych w Polsce są opłaty za pobór wody i odprowadzanie ścieków. Nie pokrywają one jednak w pełni rzeczywistych strat spowodowanych użytkowaniem zasobów wodnych. Przyjmuje się, że stanowią one jedynie 12% faktycznych strat wywołanych użytkowaniem wód [3].

Literatura

1. Dyrektywa 2000/60/EC Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23.10.2000 roku w sprawie ustanowienia ram działalności Wspólnoty w dziedzinie polityki wodnej, art. 2.
2. *Economics and the Environment. The Implementation Challenge of the WFD - A Guidance Document,* European Commission, Brussels, 2003.
3. **Graczyk A. i in.:,** *Analiza porównawcza poziomu opłat za zrzut ścieków z wielkością strat z tytułu zanieczyszczenia wód powierzchniowych*. Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa 2001.
4. *Materiały do studiowania ekonomiki zaopatrzenia w wodę i ochrony wód,* M. Cygler i R. Miłaszewski (red.), Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 2008.

5. **Miłaszewski R., Rauba K.:** *Koszty środowiskowe spowodowane zanieczyszczeniem wód powierzchniowych.* Materiały Sympozjum Ogólnokrajowego „Hydroprezentacje IX 2006, Śląska Rada NOT-FSNT, Katowice 2006.
6. **Piontek B., Piontek F., Piontek W.:** *Ekorozwój i narzędzia jego realizacji.* Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 1997.
7. **Rauba E.:** *Metoda określania opłat za usługi wodne*. Rozprawa doktorska, Kolegium Ekonomiczno-Społeczne, Szkoła Główna Handlowa, Warszawa 2006.
8. **Symonowicz A.:** *Straty wynikające z zanieczyszczenia zasobów wodnych i niewłaściwej nimi gospodarki*. w: *Ekonomiczne problemy ochrony środowiska*, Liga Ochrony Przyrody, Warszawa 1983.
9. **Śleszyński J.:** *Ekonomiczne problemy ochrony środowiska*. Wyd. ARIES, Warszawa 2000.
10. *Straty gospodarcze spowodowane zanieczyszczeniem środowiska naturalnego w Polsce w warunkach transformacji gospodarczej*. *Część pierwsza* pod red. J. Famielec. Akademia Ekonomiczna w Krakowie, Katedra Polityki Przemysłowej i Ekologicznej, Kraków, sierpień 2001.
11. **Żylicz T., et al.:** *Contingent Valuation of Eutrophication Damage in Baltic Sea Region*. CSERGE, Working Paper, GEC 95-03, 1995.

Methods of Assessment of Environmental and Resource Costs Generated by Water Use

Abstract

The Water Framework Directive (WFD) of the European Union requires that environmental and resource costs be included in the economic analysis of water management.

According to the WFD, environmental and resource costs may be defined as follows:

- environmental costs are the value of environment and ecosystem losses generated during water use and losses incurred by entities using the environment (disturbed in consequence of use);
- resource costs are the costs of lost benefits which could have been derived if water resources and their renewal capacity were not diminished in consequence of the current use.

The objective of the paper is an analysis of the assessment methods of environmental and resource costs generated by water use. These methods are based on methodological achievements associated with valuation of the natural environmental. They are segregated into direct and indirect valuation methods. The paper discusses the Contingency Valuation Method (CVM) which is a direct valuation method as well as the Cost Method which is an indirect valuation method. The Willingness To Pay (WTC)

scheme, a survey-based economic technique used to estimate economic values of all kinds of ecosystem and environmental services, is reviewed as an example which was intended to give an answer on how much residents of the Baltic Sea Region would be willing to pay to clean up the heavily eutrophized Baltic Sea.

Among the most commonly used indirect methods of valuation of the natural environmental the following cost methods for determining the level of environmental and resource costs are discussed in the paper:

- restoration method,
- substitution method,
- compensation method.

The approximate level of environmental and resource cost indices is also presented. Two groups of these costs are discussed, i.e. costs of losses in the aquatic environment generated by water users and costs of losses incurred indirectly by the water end-users.

The index method constitutes a specific compilation of all environmental loss estimate methods. It is used to express ecological losses as unit indices and is applied in accounting losses generated by additional water treatment costs of excessively polluted surface waters abstracted for the benefit of municipal economy and industry.

The results of estimating environmental and resource costs may differ when using different methods. Therefore, in determining them, it is necessary to give information as to which method was used for the calculation.

25

Sorbenty organiczne i mineralne w procesie oczyszczania ścieków

Józef Malej
Politechnika Koszalińska

1. Wstęp

W specyficznych warunkach nawet małe lub bardzo małe ilości odprowadzanych ścieków mogą stanowić zagrożenie dla obszarów podlegających szczególnej ochronie.

Obszary podlegające szczególnej ochronie (zgodnie z Dz. Ust. z dnia 16.12.1991 Nr 116, poz. 504 – w sprawie zasad ustanawiania stref ochronnych źródeł i ujęć wody) na przykład zbiorniki wód powierzchniowych i ich zlewnie – służące do zaopatrzenia w wodę miast i wsi – muszą mieć zapewnioną I klasę czystości wód.

W Polsce ~ 62% wody do zaopatrzenia ludności jest ujmowane z ujęć powierzchniowych tj. rzek, jezior i zbiorników zaporowych (według danych Głównego Urzędu Statystycznego) [6].

Ośrodki rekreacji i wypoczynku często rozmieszczone są w lasach, nad jeziorami lub innymi zbiornikami szczególnie chronionymi. Bywa tak, że wywóz ścieków taborem asenizacyjnym jest niemożliwy. Brak doprowadzenia energii elektrycznej uniemożliwia zrealizowanie klasycznego układu technologicznego oczyszczania ścieków.

Wśród obszarów szczególnie chronionych znajdują się też zbiorniki powierzchniowe wykorzystywane dla celów sportu i rekreacji, np. kąpieliska publiczne.

Wzrost infekcji i skażeń bakteriologicznych plaż i kąpielisk stanowi zagrożenie dla zdrowia ludzi. Oczyszczone ścieki dopływające do wód powierzchniowych są źródłem patogenów powodujących infekcje uszu i oczu podczas kąpieli oraz nurkowania.

W skali światowej liczbę infekcji spowodowanych przenoszeniem wirusów przez wodę szacuje się na około 2 500 000 [6].

Na obszarze Pomorza odbiornikami ścieków oczyszczonych są często strumienie (cieki) o bardzo małym przepływie SNQ = 0,1÷0,3 m^3/s. Wody te o charakterze podgórskim stanowią bądź siedlisko ryb łososiowatych, bądź tarlisko łososi, troci, pstrągów i lipieni. Niekorzystny stopień rozcieńczenia ścieków wodami odbiornika i konieczność szczególnej ochrony tych wód, czasem wymusza zastosowanie doczyszczania odpływów na filtrach nadających się do małych oczyszczalni. Wymieniane są różne rozwiązania [17, 18]:

- filtry piaskowe,
- filtry piaskowo-torfowe,
- filtry torfowe,
- filtry piaskowe z recyrkulacją itp.

Na Pomorzu występują bogate złoża torfu (kopalnia w gminie szczecineckiej). Koło Złocieńca zalegają bogate złoża gliny montmorylonitowej – kopalnia eksploatowana dla potrzeb lokalnych zakładów ceramicznych.

W artykule nie prezentowano sorbentu organicznego jakim jest – powszechnie stosowany – węgiel aktywny. Problematyka sorpcji na węglu aktywnym prezentowana jest w aktualnych publikacjach:

- Piekarski J.: *Metody numeryczne w modelowaniu przebiegu procesu sorpcji*. Monografia. Wydawnictwo Komisji Ekosfery PAN, Oddział w Gdańsku – Filia Szczecin, 2008,
- Piekarski J.: *Numeric simulation of the sorption process*. The 7th International Conference Environmental Engineering. May 22-23. Vilnius. Lithuania. 2008,
- Piekarski J.: *Komputerowe wyznaczanie parametrów równań izoterm adsorpcji. Monografia „Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle”*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, 2008,
- Piekarski J.: *Numeric simulation of selected parameters of the Sorption process*, Polish Journal of Environmental Studies, Vol. 16, No. 2A, Part III, 2007,
- Piekarski J.: *Komputerowe obliczanie czasu pracy złoża sorpcyjnego*. Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej, seria Inżynieria Środowiska, 2005.

2. Analiza specjacyjna osadów – biodostępność metali ciężkich

Oznaczanie całkowitej zawartości metali ciężkich w osadach ściekowych nie odzwierciedla potencjalnego zagrożenia jakie mogą one stwarzać w ekosys-

temie. Pobieranie przez rośliny składników zawartych w osadach ściekowych, po wprowadzeniu ich do gleby, uzależnione jest od warunków środowiskowych. Migracja zanieczyszczeń w glebie – w tym również metali ciężkich – do łańcucha pokarmowego zależy, między innymi, od typu połączeń chemicznych metali. Przykładowo połączenia glinokrzemianowe (frakcja V) i metaloorganiczne (frakcja IV) są praktycznie niedostępne dla roślin. Ewentualne skażenie produktów upraw rolnych metalami ciężkimi należy każdorazowo rozpatrywać kompleksowo, które są zazwyczaj niepowtarzalne. Oto niektóre z nich:

- stężenia metalu w osadzie,
- dawki metalu,
- zawartości metalu w glebie i rodzaju gleby,
- mobilności metalu, wynikającej z formy jego występowania w środowisku,
- czynniki zwiększające mobilność metalu w glebie.

Oznaczenie całkowitej zawartości metali ciężkich (najczęściej stosowana metoda spektrometrii absorpcji atomowej) w osadzie ściekowym nie pozwala na jednoznaczne określenie stopnia zagrożenia dla środowiska. Bez znajomości mechanizmów immobilizacji poszczególnych postaci chemicznych pierwiastków nie można przewidzieć skutków, jakie mogą mieć zmiany parametrów środowiska zewnętrznego na mobilność metali i ich biodostępność [1, 32÷35].

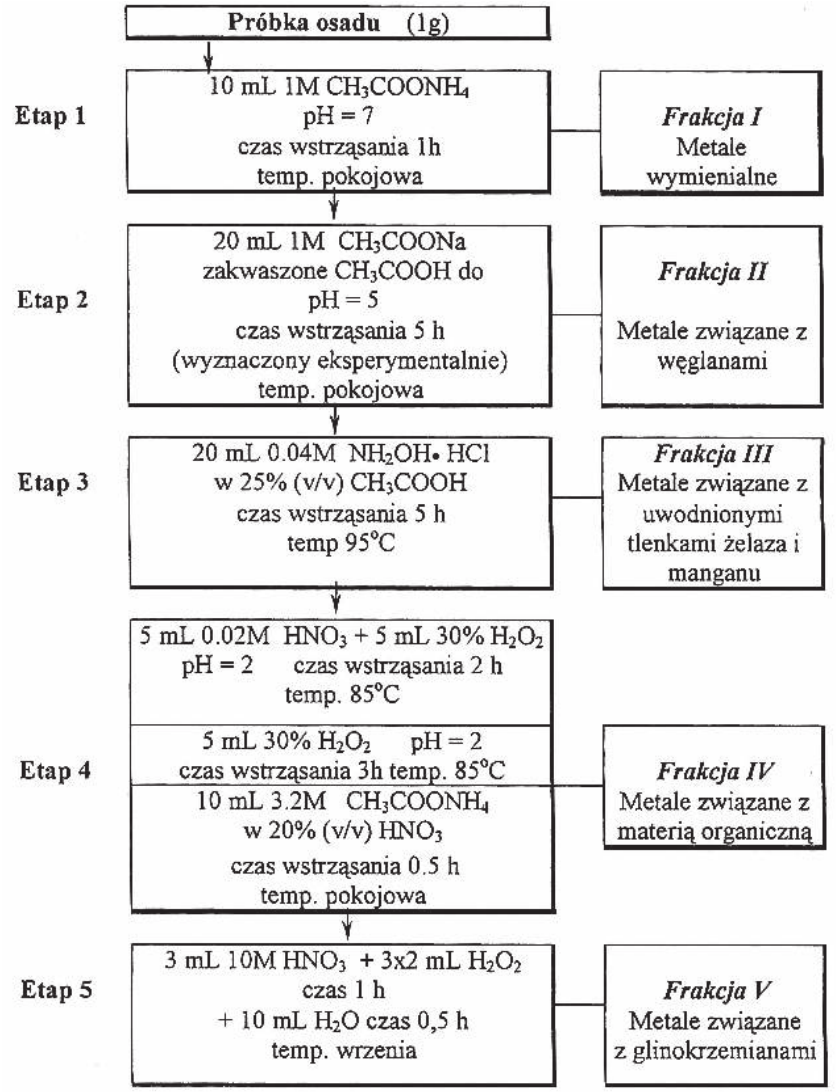
W programowym wykładzie monograficznym (Ogólnopolska Konferencja Naukowa, Politechnika Koszalińska, Koszalin-Ustronie Morskie, 2003) szczegółowo omówiono metodę frakcjonowania metali w osadach dennych, która pozwala na zróżnicowanie ich form [1].

Procedura ekstrakcji sekwencyjnej umożliwia rozdzielenie metali śladowych na formy chemiczne, które w określonych warunkach mogą być uwalniane np.: z osadów do wód nadosadowych a stamtąd pobierane np. przez rośliny uprawne. Na rysunku 1 przedstawiono schemat frakcjonowania metali z osadów dennych [34].

Frakcja pierwsza związana jest z metalami wymienialnymi zaabsorbowanymi na powierzchni ciał stałych. Metale te są najłatwiej dostępne a przejście ich z fazy stałej do wody nadosadowej może nastąpić przy zmianie składu jonowego wody, w wyniku przesunięcia równowagi w układzie sorpcja-desorpcja.

Frakcja II to metale związane z węglanami. Metale te mogą być uwalniane w wyniku obniżenia pH. Frakcja III czyli metale związane z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu jest wrażliwa na zmiany potencjału oksydacyjno-redukcyjnego. Jest ona termodynamicznie nietrwała w warunkach beztlenowych. Frakcja IV to metale związane z materią organiczną. Metale z tej frakcji

są chwilowo niedostępne, jednak z czasem zachodzące procesy rozkładu tlenowego bądź beztlenowego organicznej matrycy spowodują przejście ich do toni wodnej, bądź do jednej z pozostałych frakcji i ulec transformacji w inne nierozpuszczalne formy. Natomiast frakcja V czyli metale związane z frakcją pozostałą zawiera głównie minerały pierwotne i wtórne, z wbudowanymi w swojej sieci krystalicznej atomami metali. W warunkach naturalnych metale te praktycznie nie są dostępne dla organizmów żywych i uważać je można za trwale unieruchomione.



Rys. 1. Schemat frakcjonowania metali z osadów dennych wg zoptymalizowanej procedury Tessiera [34]

Fig. 1. Fractioning of metals from bottom sediments according to optimized Tessier procedure [34]

Przez usunięcie metali należy rozumieć głównie jako proces immobilizacji, czyli odprowadzenia ich do frakcji IV – kompleksów metaloorganicznych lub do frakcji V – trwałych połączeń glinokrzemianowych. Metale we frakcji V są praktycznie niedostępne dla organizmów żywych i tym samym trwale wyłączone z obiegu w środowisku, gdzie zostają zdeponowane lub wykorzystywane przyrodniczo [34, 35].

Biodostępność metalu zawartego w osadzie dennym w dużym stopniu zależeć będzie od formy, w jakiej jest on związany a także od wielu czynników środowiskowych. Wiadomo, że metale związane na drodze adsorpcji fizycznej i chemisorpcji są w stanie równowagi z wodą międzycząsteczkową osadu i mogą bardzo łatwo przenikać do toni wodnej. Będzie to zachodzić szczególnie intensywnie przy zmianie np. zasolenia, głównie przy wzroście zawartości jonów chlorkowych, kompleksujących niektóre z nich. Metale związane na drodze współstrącania z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu oraz z węglanami trudniej przedostają się do toni wodnej. Może to nastąpić przy sprzyjających okolicznościach, i tak przy tlenkach metali – w przypadku powstawania warunków silnie redukujących, a w przypadku węglanów – przy znacznym zakwaszeniu środowiska. Długotrwałe deponowanie tlenków żelaza i manganu oraz węglanów w osadzie może doprowadzić do przekształcenia się tych substancji w trwałe struktury krystaliczne, co spowoduje całkowite wyłączenie współstrąconych metali ciężkich z obiegu.

Biodostępność metali zawartych w matrycy organicznej (frakcja IV) w bardzo dużym stopniu zależy od kinetyki procesów biodegradacji w/w substancji organicznej.

Wskaźniki, takie jak biochemiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT_5), chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT) albo straty przy prażeniu używane są powszechnie, w celu scharakteryzowania zawartości substancji organicznej w ściekach. ChZT i straty przy prażeniu są miarą całkowitego stężenia substancji organicznej, a BZT_5 wykazuje całkowitą (rozpuszczoną i zawiesinową) biodegradowalną część materii organicznej. Żaden z tych wskaźników nie daje szczegółowej informacji na temat udziału ilościowego frakcji biologicznie łatwo rozkładalnej. Szacunkowo biodegradowalność ścieków możemy ocenić, przez wartość ilorazu $ChZT/BZT_5$. Wysoka jego wartość (>2,5) wskazuje na powolny rozkład i dużą ilość substancji nie biodegradowalnych, a niska wartość (<1,8) na podatność zanieczyszczeń do rozkładu biologicznego [20, 21].

Szczegółowa charakterystyka substancji organicznych w ściekach może zostać osiągnięta przez określenie frakcji ChZT. Jedna z frakcji ChZT jest aktywnym składnikiem w przemianach biochemicznych: jest to m. in. biomasa mikroorganizmów. Inne frakcje są m. in. substratem dla tej biomasy. Wśród nich wyróżnia się substraty łatwo biodegradowalne oraz te, które hydrolizują powoli.

Pozostała część materii organicznej jest niebiodegradowalna (interna). Takie frakcjonowanie ChZT ścieków jest powszechnie zastosowane w modelowaniu procesów biochemicznych zachodzących w procesie oczyszczania ścieków osadem czynnym oraz procesów beztlenowych. Udział poszczególnych frakcji substancji organicznych w ściekach miejskich wg modelu ASIM2 (*Activated Sludge SIMulation Program*) przedstawiono na rysunku 2. ChZT ścieków z podziałem na frakcje można obliczać w sposób uproszczony wg zależności:

$$ChZT = S_s + S_i + X_s + X_i$$

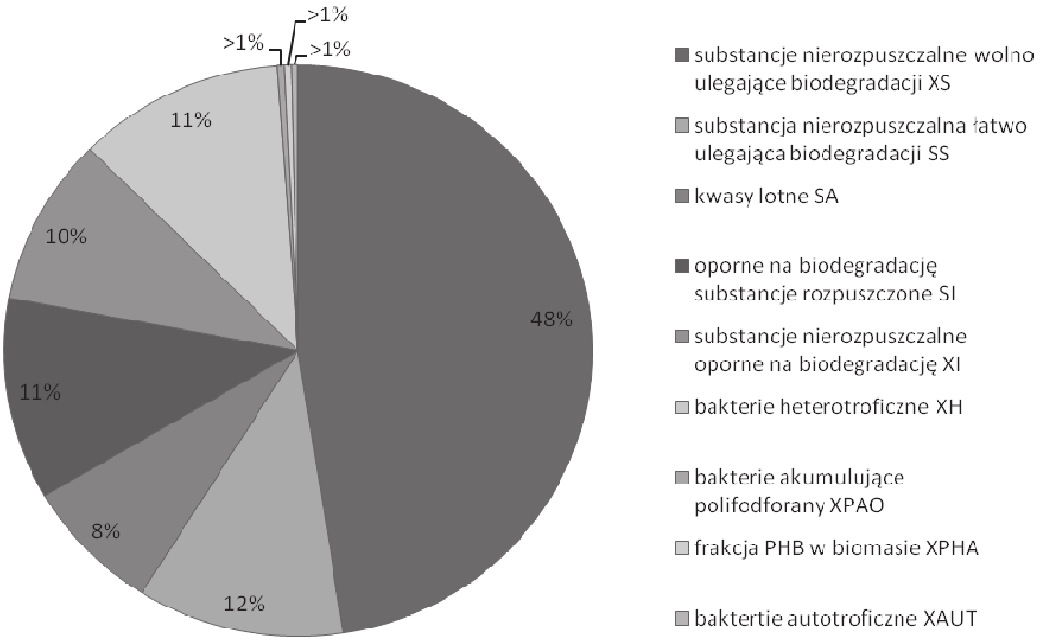
gdzie:

S_s – ChZT rozpuszczonych związków organicznych biologicznie łatwo rozpuszczalnych,
S_i – ChZT rozpuszczonych związków organicznych biologicznie nie rozkładalnych,
X_s – ChZT zawiesin organicznych rozkładalnych,
X_i – ChZT zawiesin organicznych biologicznie nierozkładalnych.

Udział poszczególnych frakcji ChZT ścieków surowych, określony w pomiarach w porównaniu z danymi literaturowymi pokazano w tabeli 1.

Tabela 1. Udział poszczególnych frakcji ChZT ścieków, określony w pomiarach w porównaniu z danymi literaturowymi (dla ścieków surowych) [20, 21]
Table 1. Share of individual COD fractions in wastewater determined during measurements and compared to data from literature (for raw wastewater) [20, 21]

Frakcja	Kappeler i Gujer [%]	Sözen [%]	Kalinowska i Oleszkiewicz [%]	Ekama [%]	Henze [%]	Dane własne [%]		
						surowe	oczyszcz. mech.	oczyszcz. biolog.
S_s	10-20	9	12-25	20-25	24-32	22-27	37-44	<1
S_i	7-11	4	8-10	8-10	8-11	1-3	3-13	39-59
X_s	53-60	77	50	60-65	43-49	54-56	37-45	31-46
X_i	7-15	10	15	5-7	11-20	18-19	12-15	10-15



Rys. 2. Udział frakcji substancji organicznych w ściekach miejskich wg modelu ASM 2 [20, 21]
Fig. 2. Portions of organic substances fractions in municipal wastewater according to model ASM 2 [20, 21]

W Politechnice Koszalińskiej zrealizowano wieloletnie kompleksowe badania – K. Szymański, R. Sidełko i współpracownicy [40]. Dotyczyły one:

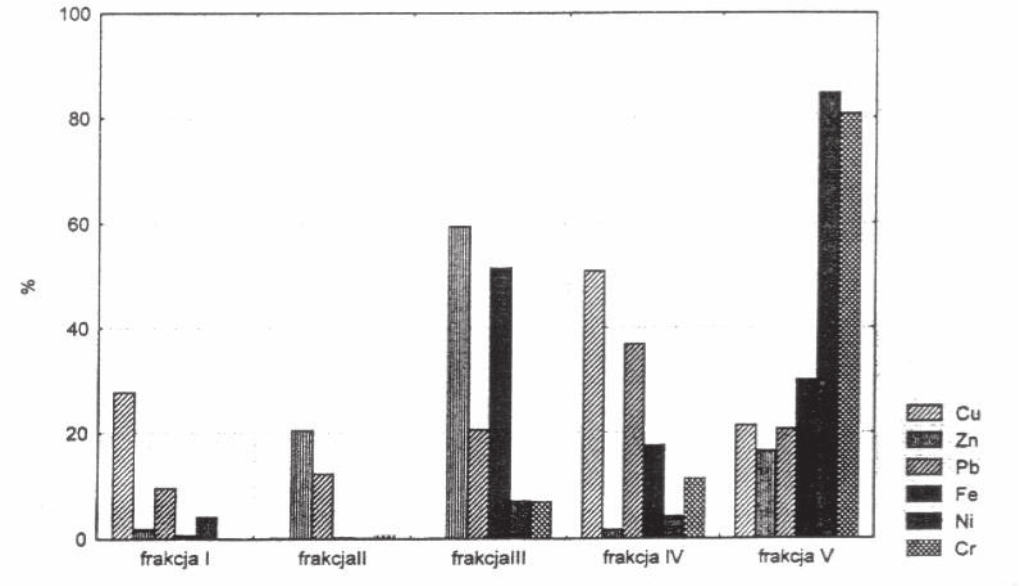
- sorpcji wybranych jonów metali ciężkich z roztworów na złożach piaskowo-bentonitowych [32],
- higienizacji i detoksykacji w procesie unieszkodliwiania osadów ściekowych – higienizacja wapnem,
- udziału różnych frakcji metali w osadach ściekowych – analiza specjacyjna,
- migracji zanieczyszczeń w środowisku gruntowym – migracja metali ciężkich.

Stwierdzono, że:

- udział procentowy metali w osadach ściekowych frakcji I i II był niewielki,
- badane osady mogą być wykorzystane w rolnictwie.

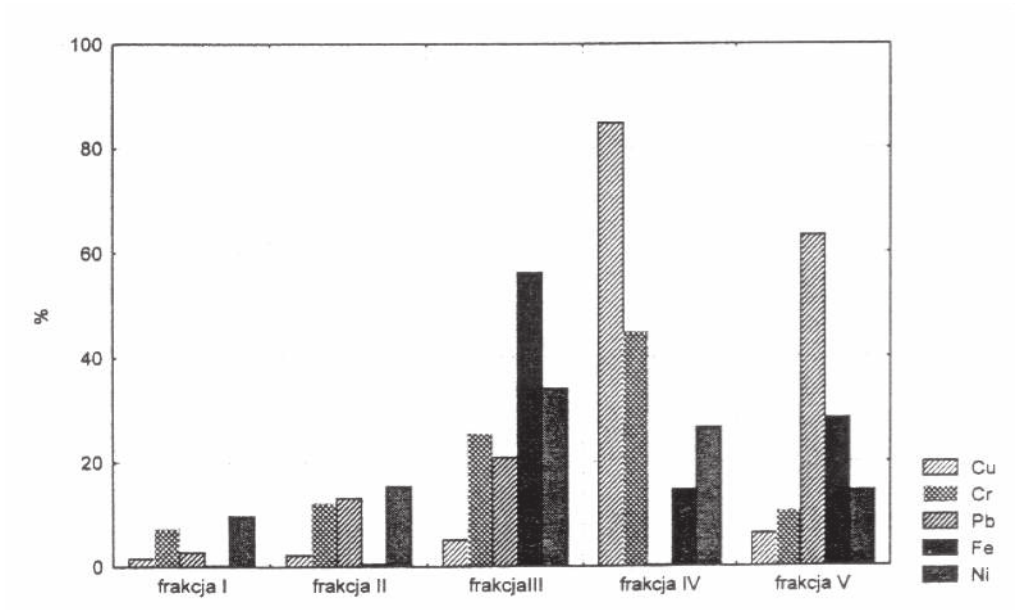
Badane metale: Cu, Zn, Pb, Fe, Ni i Cr – zwłaszcza w grudniu 2000 roku – występowały we frakcjach III, IV i V. Frakcje te stanowią najsilniejsze połączenie chemiczne i są one bioniedostępne. We wnioskach końcowych podano, że badane osady ściekowe mogą być wykorzystane w rolnictwie. Stężenia w nich metali nie przekraczają dopuszczalnych norm zgodnie z wymoga-

mi w tym zakresie [40]. Udział procentowy metali w poszczególnych frakcjach przedstawiają rysunki 3 i 4.



Rys. 3. Udział procentowy metali w poszczególnych frakcjach osadu ściekowego z grudnia 2000 roku wg badań przeprowadzonych w Politechnice Koszalińskiej [40]

Fig. 3. Percentage part of metals in fractions of sewage sludge, research conducted in Koszalin University of Technology, December 2000 [40]



Rys. 4. Udział procentowy metali w poszczególnych frakcjach osadu ściekowego z września 2000 roku wg badań przeprowadzonych w Politechnice Koszalińskiej [40]

Fig. 4. Percentage part of metals in fractions of sewage sludge, research conducted in Koszalin University of Technology, September 2000 [40]

Zmiana form występowania metali ciężkich w osadach ściekowych związana jest z procesami technologicznymi oczyszczania ścieków i przeróbki osadów [30]. Z przeprowadzonych badań wynika, że większość analizowanych pierwiastków w największym zakresie występuje we frakcjach, w których są one silnie związane (frakcja IV – Zn, Cr, Cu, Cd i frakcja V – Pb, Ni). Połączenia, z których wymywanie metali jest najłatwiejsze (frakcja I i II) oraz warunkowane potencjałem redox (frakcja III – oprócz cynku) stanowią mniejszy udział. Największa kumulacja metali występuje w osadach po fermentacji (we frakcjach IV i V), następnie w osadach nadmiernych, natomiast najmniej w osadach odwodnionych, przy czym we frakcji IV w największych ilościach występuje Zn, Cr, Cu, Cd, a we frakcji V Pb i Ni [29÷31].

Na podstawie wyników uzyskanych z przeprowadzonych analiz osadu ściekowego pobranego w dwóch różnych terminach z odmiennych etapów oczyszczania ścieków i przeróbki osadów z oczyszczalni ścieków Zabrze śródmieście można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Przekroczenie (>45% wg [30]) całkowitej zawartości cynku w przefermentowanych osadach ściekowych dyskwalifikuje je jako materiał do rolniczego wykorzystania. Pozostałe zawartości metali ciężkich (Cd, Cu, Cr, Ni) mieszczą się w zakresach zawartości pozwalających na rolnicze wykorzystanie.
2. Analiza form występowania metali śladowych pozwala stwierdzić, że większość analizowanych pierwiastków w największym zakresie występuje we frakcjach, w których są one silnie związane (frakcja IV – Zn, Cr, Cu, Cd i frakcja V – Pb, Ni), co oznacza, że nie stanowią one bezpośredniego zagrożenia dla środowiska. Połączenia, z których wymywania metali jest najłatwiejsze (frakcja I i II) oraz warunkowane potencjałem redox (frakcja III – oprócz cynku) stanowią mniejszy udział.
3. Największa kumulacja metali występuje w osadach po fermentacji (we frakcjach, które nie stanowią bezpośredniego zagrożenia dla ekosystemu – frakcja IV i V), następnie w osadach nadmiernych, natomiast najmniej w osadach odwodnionych.
4. Biorąc pod uwagę etapy oczyszczania ścieków i przeróbki osadów, osady po fermentacji, nadmierne i odwodnione (w sekwencji malejącej) zawierały najwięcej Zn, Cr, Cu, Cd (we frakcji IV), Pb i Ni (we frakcji V).

Rozpatrując kryteria przydatności osadów do przyrodniczego wykorzystania bardzo ważne są informacje o warunkach uwalniania się metali ciężkich do środowiska a tym samym o ich dostępności dla roślin [30].

Mobilność metali ciężkich w glebie zależy od wielu czynników. Do głównych czynników wpływających na łatwość wymywania metali z osadów zalicza się [29, 31]:

- formę związania metali,
- odczyn środowiska glebowego,
- obecność substancji kompleksujących,
- zmiany potencjału redox,
- aktywność metaboliczna mikroorganizmów glebowych,
- stopień zasolenia.

Przy wartości pH w osadzie zbliżonej do 7 (i powyżej) metale są praktycznie nierozpuszczalne, natomiast obniżenie pH poniżej 5 powoduje ich silną demobilizację.

2.1. Immobilizacja metali ciężkich w osadach ściekowych przy użyciu minerałów ilastych, jako sorbentów mineralnych

Immobilizacja metali ciężkich w osadach ściekowych może być przeprowadzona przy użyciu naturalnych minerałów ilastych glinokrzemianowych, do których między innymi zalicza się bentonit, gliny, kaolinit, ilit, montmorylonit, klinoptylolit i muskowit.

W skład glin, iłów, gleb oraz produktów wietrzenia wchodzą zwykle drobnoziarniste uwodnione związki glinokrzemianowe o stosunkowo niewielkiej zawartości wapnia i potasowców, zwane ogólnie minerałami ilastymi lub minerałami iłowymi.

W skład glin i iłów wchodzą również, oprócz właściwych minerałów ilastych, ziarna minerałów odpornych na wietrzenie chemiczne (np. kwarc i łyszczyk), minerały powstałe w samym osadzie (np. piryt, dolomit, glaukonit) oraz składniki pochodzenia biochemicznego (np. kalcyt, substancje humusowe).

Głównym elementem budowy krystalicznej minerałów ilastych są warstwy ośmiościanów (oktaedrów) glinowo-tlenowych (gibsyt) lub magnezowo-tlenowych (brucyt) oraz warstwy czworościanów (tetraedrów) krzemowo-tlenowych (krzemionka) [2, 35].

Wieloletnie badania prowadzone w Politechnice Koszalińskiej [10, 12, 13, 16] dotyczyły zastosowania minerałów ilastych: bentonitu i gliny montmorylonitowej w procesie oczyszczania ścieków.

Wymienione minerały stosowano też do oczyszczania ścieków o bardzo wysokich wskaźnikach zanieczyszczeń. Badaniami objęto ścieki: z fermy hodowli świń w Skarszewie k/Słupska, z Zakładów Przemysłu Włókienniczego w Okonku, z Zakładu Płyt Pilśniowych w Karlinie a także z oczyszczalni ścieków w Dąbkach [13, 16÷19].

Do badań stosowano minerały ilaste w stanie naturalnym lub preparowane ze wspomaganiem substancji alkalizujących – Na_2CO_3, CaO. Użyte minerały posiadały zbliżony skład procentowy – tabela 2.

Tabela 2. Udział tlenków metali w minerałach ilastych wg badań przeprowadzonych w Politechnice Koszalińskiej oraz w Instytucie Geologii w Warszawie [2, 13, 36]
Table 2. Metals oxides in silty minerals, according to research conducted in Koszalin University of Technology and in Geology Institute in Warszawa [2, 13, 36]

Rodzaj składnika	Procentowy udział składników, %			
	I	II	III	IV
SiO_2	60,82	64,18	52,83	52,90
Al_2O_3	18,30	19,41	14,58	13,39
TiO_2	0,24	0,66	–	–
Fe_2O_3	2,22	3,52	5,70	5,12
CaO	9,11	4,95	9,14	9,91
MgO	8,22	4,66	2,34	3,39
K_2O	0,16	0,27	3,26	3,05
Na_2O	0,14	0,16	0,97	1,01

I, II – bentonit i ił bentonitowy z kopalni Źrecze
III, IV – glina z kopalni w Złocieńcu, woj zachodniopomorskie

Podkreśla się duże podobieństwo w składzie procentowym użytych minerałów.

Minerały te posiadają zdolność do wymiany jonowej. Są one bardzo aktywne dzięki dużej całkowitej powierzchni np.: dla montmorylonitu wynosi ona 700÷800 m^2/g. Ma to istotne znaczenie dla procesu. Dla najczęściej występujących minerałów podaje się pojemność sorpcyjną [2, 36]:

- montmorylonit 80÷150 $mval/dm^3$,
- wermikulit 100÷150 $mval/dm^3$,
- endolit 40÷50 $mval/dm^3$,
- haloizyt 5÷10 $mval/dm^3$,
- chloryt 10÷40 $mval/dm^3$,
- kaolinit 3÷15 $mval/dm^3$.

Wiązanie metali ciężkich przez minerały ilaste, zachodzi w trzech nieprzerwanych etapach następujących po sobie tj.:

- transporcie kationu z roztworu ku powierzchni adsorbentu w procesie dyfuzji wynikającej z gradientu stężeń,
- dyfuzji adsorbatu w porach adsorbentu,
- sorpcji właściwej na powierzchni cząstek.

Proces ten odbywa się bardzo gwałtownie. Jak wykazały badania już po 15 minutach metale są zasorbowane w ilości około 90%, a stan równowagi zostaje osiągnięty po 20 godzinach [2, 36].

Minerały ilaste mogą być wykorzystywane do usuwania z roztworów pierwiastków promieniotwórczych. Stwierdzono znaczny procent usunięcia tych pierwiastków zależnie od pojemności sorpcyjnej minerału, gliny i bentonitu:

- dla Sr-90 = 126 mval/100 g,
- dla Sr stabilnego = 115 mval/100 g,
- dla Cezu stabilnego = 97 mval/100 g,
- dla Cezu-137 = 95 mval/100 g.

Dla wybranych metali ustalono wysoką sorpcję [41] np.:

- Mn = 81,0%,
- Zn = 79,0%,
- Pb = 79,0%,
- Cu = 83,0%.

Podkreśla się we wnioskach, że zdolność sorbowania jonów metali z roztworu uzależniona jest od stężenia i odczynu roztworu modelowego. Efektywność procesu wymiany jonowej i sorpcji, jest funkcją odczynu [2, 35]. Na wielkość sorpcji, przy danym stężeniu roztworu, obok rodzaju sorbenta i stężenia jonów wodorowych, wpływa rodzaj sorbowanego jonu, a w szczególności jego wartościowość i promień. Przykładowo, w procesie wymiany jonowej szczególne powinowactwo do struktury minerałów ilastych ma jon Pb^{+2} co może tłumaczyć zbliżony promień jonu wymienianego K^{+} na jon ołowiu:

- K^{+} = 0,12 nm,
- Pb^{++} = 0,13 nm.

W badaniach własnych stwierdzono, że bentonit powodował lekką alkalizację środowiska ścieków nawet bardzo kwaśnych o pH = 4,1÷4,8 do zakresu pH = 7,2÷8,8, zależnie od dawki i początkowego odczynu ścieków [10, 13]. W literaturze podkreśla się, że efektywność procesu wymiany jonowej i sorpcji na minerałach ilastych jest funkcją odczynu [22, 36, 42].

Lekka alkalizacja osadów ściekowych korzystna jest dla efektywnego działania zarówno sorbentów mineralnych jak i organicznych (substancji humusowych).

Metale ciężkie zaadsorbowane przez minerały ilaste (np. gliny, bentonity) tworzą wyjątkowo trwałe połączenia glinokrzemianowe. Metale w tej frakcji (V) są niedostępne dla organizmów żywych i tym samym na trwale wyłączone z obiegu w środowisku. W schemacie frakcjonowania metali analizę specjacyj-

ną przeprowadza się w środowisku kwasu azotowego + nadtlenek wodoru – w temperaturze wrzenia. W celu oznaczenia całkowitej zawartości metali w osadach, przeprowadza się mineralizację stosując: 65% HNO_3, 70% $HClO_4$, 30% H_2O_2 [1, 32, 34, 35].

Uwzględniając warunki mineralizacji i ekstrakcji sekwencyjnej można stwierdzić, że w naturalnych warunkach środowiskowych metale tworzące połączenia glinokrzemianowe (V frakcja) są bioniedostępne. Jest to optymalny proces immobilizacji metali ciężkich.

2.2. Higienizacja i detoksykacja osadów i ścieków – wykorzystanie torfu

Przeprowadzone programowe badania nad zastosowaniem torfu do usuwania zanieczyszczeń a zwłaszcza zanieczyszczeń bakteriologicznych ze ścieków pozwoliły uzyskać określone informacje, które mogą być wykorzystane w praktyce [17, 18].

Torf – skała osadowa pochodzenia roślinnego o niskim stopniu uwęglenia, powstała przez naturalny rozkład (torfienie) substancji roślinnych (mchów, traw, trzcin i in. roślin błotnych), zawierająca co najmniej 50% subst. organicznych (kwasy huminowe, bituminy, proteiny, lignina, celuloza i węglowodany) oraz do 40÷50% subst, mineralnych (ziemi) w stosunku do całej masy suchej. Torf tworzy się zwykle pod wodą w obecności bakterii beztlenowych, a świeżo wydobyty jest produktem miękkim, zawierającym 90% i więcej wody. W przyrodzie torf występuje tworząc torfowiska (pokłady o miąższości 0,5÷10 m), które powstają na ogół w warunkach klimatu umiarkowanego w obszarze zasięgu lodowców w okresie dyluwialnym. W Polsce torf zajmują prawie 15% całej powierzchni. Zależnie od wieku torf ma barwę od żółtej przez brunatną do czarnej. Torf wydobywa się z torfowisk ręcznie lub mechanicznie.

Z punktu widzenia pochodzenia (tj. rodzaju ulegającej rozkładowi roślinności i warunków powstawania) rozróżnia się 4 typy torfu: torf niski (nizinny), wysoki (wyżynny), przejściowy i kołdrowy. Każdy typ dzieli się na 3 podtypy: torf leśny, leśno-bagienny i bagienny. Wg innej klasyfikacji rozróżnia się: torf planktonowy, megaplanktonowy, leśny (drzewny), mszysto-turzycowy, sfangowy i szuwarowy, przy czym obie te klasyfikacje częściowo pokrywają się ze sobą.

W literaturze poświęcono wiele uwagi możliwości wykorzystania gleb torfowych do oczyszczania ścieków. Torf, obok znanych własności sorpcyjnych, przejawia znaczne działanie bakteriobójcze. Stwierdzono, że niektóre torfy wykazują działanie bakteriobójcze i lecznicze [3, 23].

Torf użyty do badań pobrano z torfowiska „Bronowo" k. Połczyna Zdroju. Charakterystyka torfu (1 cm^3) [18]:

- odczyn (pH) – 3,9,

- wilgotność – 86,0%,
- miano C*oli* – 1,0,
- miano *Coli Perfringens* – 2400,
- ogólna ilość bakterii w 1 cm^3 37 °C 24 h – 100000,
- pleśnie + drożdże – 25000.

Powierzchnia torfowiska wynosi około l,2 ha, miąższość średnia 3,6 m, zasoby bilansowe około 33,8 tys. m^3. Typ torfowiska określa się jako przejściowy, mieszany, zbudowany z torfu turzycowego, sfagnowego przy wkładkach torfu drzewnego i trzcinowego. Stopień rozkładu waha się w granicach $H_3 \div H_g$ w skali von Post'a, popielność w granicach 2,96÷11,20%, stopień wilgotności 88,8÷91,5% (dane wg Biura Projektów „Balneoprojekt", Warszawa).

Zakres badań mikrobiologicznych:

- ogólna ilość kolonii bakterii w 1 cm^3 w 20°C/72 h,
- ogólna ilość kolonii bakterii w 1 cm^3 w 37°C/24 h,
- pleśnie + drożdże, ilość kolonii,
- miano *Coli,*
- miano *Coli Perfringens,*
- pałeczki *Salmonella,*
- pałeczki *Shigella*.

Hodowlę i identyfikację stosowano zgodnie z literaturą źródłową.

Do badań użyto ścieki bytowo-gospodarcze po oczyszczalni mechaniczno-biologicznej w sanatorium Borkowo k. Połczyna Zdroju.

Otrzymane wyniki badań nad skutecznością usuwania niektórych rodzajów zanieczyszczeń ze ścieków filtrowanych przez złoże torfowe pozwalają stwierdzić, że w ściekach filtrowanych przez złoże torfowe o różnej miąższości i z różną intensywnością zasilania, następuje bardzo wysoka redukcja wskaźników mikrobiologicznego zanieczyszczenia, w wielu przypadkach osiągając 100%. Niektóre mikroorganizmy redukowane byty ze zmiennymi wartościami: 44,4÷89,0% – miano *Coli* typ kałowy, 70,0÷97,5% – bakterie, pleśnie i drożdże. Notowano także wzrost w filtracie np. pleśni i drożdży, ogólną ilość bakterii po 7, 8 i 9 dniu pracy filtra. Można stwierdzić, że zastosowany w eksperymencie torf o określonej charakterystyce wykazuje wysokie właściwości bakteriobójcze, co zgodne jest z informacją literaturową [3, 23]. Ma to istotne znaczenie przy zastosowaniu torfu do oczyszczania ścieków, bowiem pozwala ograniczyć bakteriologiczne skażenie wód. Wyniki badań mikrobiologicznych przedstawiono w tabeli 3.

Torf zawiera dużą ilość substancji humusowych. Analiza frakcjonowania wykazuje występowanie w humusie glebowym różnych kwasów: humusowych, fulwowych, hymatomelonowych [23].

Badania własne [2, 3, 23] wykazały wysokie właściwości bakteriobójcze badanego torfu. Torf ten jednak miał odczyn kwaśny, pH = 3,9. Dodawany taki torf do osadów ściekowych musi być alkalizowany np. bentonitem lub CaO + bentonit. Trwałe kompleksy substancji humusowych z kationami metali zależne są od odczynu. Trwałość tych kompleksów jest największa w środowisku bliskim obojętnemu. Kompleksy metaloorganiczne labilne ulegają rozpadowi podczas zakwaszeniu środowiska [42÷44].

Zastosowanie torfu w procesie higienizacji osadów ściekowych z dodatkiem bentonitu – substancji alkalizującej i o znacznej zdolności adsorpcji jonowymiennej w stosunku do metali, jest uzasadnione i ma wiele zalet:

- kwasy humusowe – zawarte w torfie tworzą kompleksy metaloorganiczne. Przyczyniają się też do detoksykacji ekosystemu lądowego. Pojemność kompleksująca tych kwasów jest wysoka w stosunku do kadmu, miedzi i ołowiu. Stwierdzono, że około 40% rtęci obecnej w wodach rzek związana jest na trwale z substancjami humusowymi i dlatego metal ten nie stanowi zagrożenia dla organizmów żywych,
- torfy powodują unieszkodliwianie mikroorganizmów chorobotwórczych. Proces ten skuteczny jest podczas leżakowania osadów ściekowych zmieszanych z torfem,
- substancje humusowe – obficie występujące w torfie – sorbują również substancje toksyczne np.: pestycydy, herbicydy i inne,
- cząstki kwasów humusowych wiążą się z cząsteczkami mineralnymi osadów (z minerałami ilastymi) tworząc trwałe struktury. Jest to szczególny rodzaj immobilizacji metali ciężkich poprzez wykorzystanie sorbentów mineralno-organicznych,
- torf jako skała osadowa, pochodzenia organicznego, może być wykorzystywany do detoksykacji ekosystemu lądowego [22],
- torf i bentonit mają bardzo dużą zdolność kumulowania wody. Bentonit sodowy ma szczególną zdolność akumulacji wody – do 1430% w stosunku do swojej masy. Wykorzystanie osadów ściekowych wzbogaconych w torf i bentonit zalecane jest na ubogich, kwaśnych glebach piaszczystych o wysokiej przepustowości wody [26÷28].

Tabela 3. Wyniki badań mikrobiologicznych ścieku surowego i przefiltrowanego przez warstwę torfu L = 0,60 m [18]
Table 3. Results of microbiological tests of raw sewage and sewage after filtration through peat layer L = 0,60 m [18]

Miąższość warstwy L = 0,60 m, temp. 18,0°C																													
Intensywność $\omega_{śr}$ = 0,233 m^3/m^2																													
Oznaczenie wskaźnika						Ogólna ilość kolonii w l ml w 20°C/72h			Ogólna ilość kolonii w 1 ml w 37°C/24h			Pleśnie i drożdże			Miano Coli (typ kałowy)			Miano Coli Perfringens			Pałeczki Salmonella			Pałeczki Shigella		
Zastosowana pożywka						Agar wzbogacony			Agar wzbogacony			Podłoże Sabouraud			Podłoże Kessiera-Swenartona			Podłoże Wilson-Blaira			Podłoże Mac Con-keya			Podłoże „SS”		
						c_d	c_f	R(%)	c_d	c_f	R(%)	c_d	c_f	R(%)	c_d	c_f	R(%)	c_d	c_f	R(%)	Cd	Cf	R(%)	c_d	c_f	R(%)
Lp.	1	Czas d	I	Wysokość ścieków doprowadzonych m^3/m^2	0,390		36000	83,3		nie stw.	100		32,7	99,9	10^{-4}	powyżej 1	100	10^{-3}	powyżej 1	100	700	nie stwierdzono	100	400	nie stwierdzono	100
	2		II		0,585		2000	99,1		2400	96”8		40,0	99,9												
	3		III		0,780		30	99,9		30	99,9		10,0	99,9												
	4		IV		0,962		40	99,9		50	99,9		43,0	99,9												
	5		V		1,082		3000	98,6		560	99,2		1370	97,3												
	6		VI		1,180		200000	7,0		30	99,2		5000	90,0												
	7		VII		1,258		300000	-39,5		61	99,9		30000	40,0												
	8		VIII		1,336		$4{,}8\cdot10^{6}$	-2133		16	99,9		320000	-540,0												
	9		IX		1,368		–	–		–	–		–	–												
	10		X		-		1,9·10'	-9069		5400	92,8		$8{,}6\cdot10^{9}$	$-1{,}7\cdot10^{5}$												

c_d – ścieki doprowadzone; c_f – ścieki przefiltrowane; R – redukcja $R = (c_d - c_r)/c_d \cdot 100\%$

Torfy hamują rozwój mikroorganizmów a nawet powodują ich całkowitą dezaktywację co prowadzi do zahamowania procesów przemian biochemicznego rozkładu matrycy w kompleksach metaloorganicznych (IV frakcja). Immobilizacja metali staje się trwalsza.

W Politechnice Wrocławskiej przeprowadzono kompleksowe badania nad sorpcją metali ciężkich przy użyciu sorbentów organicznych i mineralnych [42÷44]. Stwierdzono między innymi, że:

- w określonych warunkach środowiskowych wskutek interakcji: metal + substancja humusowa, powstają trwałe kompleksy metaloorganiczne, usunięte z obiegu (frakcja IV).
- bentonit zawierający głównie montmorylonity, które są jedynymi minerałami ilastymi tworzącymi z kwasami humusowymi połączenia mineralno-organiczne.
- spośród badanych metali najaktywniejsza w reakcji z substancjami humusowymi była miedź. Miejsce pozostałych metali w ustalonych szeregach było zmienne.
- badania autorki z zastosowaniem substancji humusowych – chemicznie czystych, wyizolowanych z torfu oraz czarnoziemu – udowodniły, że w najwyższym stopniu wiązany był ołów, a ustalony szereg był zgodny z kolejnością ustaloną przez Van Dijka [42÷44]:

$$Pb^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, > Zn^{2+} > Fe^{2+} > Ni^{2+} > Co > Mn > Mg > Ca > Ba.$$

Analiza wyników badań wykazała, że głównym czynnikiem decydującym o rozpuszczalności kwasów humusowych, ich interakcji z jonami badanych metali oraz skuteczności usuwania kwasów humusowych i jonów ołowiu, miedzi, cynku i niklu występujących oddzielnie lub wspólnie w roztworach wodnych było stężenie jonów H^+.

Trwałość połączeń metalo-organicznych jest największa, gdy odczyn jest bliski obojętnemu. W roztworach wodnych o odczynie kwaśnym lub obojętnym ze substancjami humusowymi reagują jony metali lub ich dodatnio naładowane hydroksokompleksy, natomiast przy wyższym pH mogą powstawać również mieszane kompleksy wodorotlenkowe.

W środowisku kwaśnym metale mogą występować w postaci rozpuszczalnych hydroksokompleksów i wolnych jonów. W miarę wzrostu odczynu powstają trudno rozpuszczalne związki, głównie wodorotlenki i węglany. W przypadku ołowiu, cynku i glinu powyżej pH > 10, mogą powstać rozpuszczalne formy ołowinów, cynkanów i glinianów. W osadach o odczynie alkalicznym obserwuje się wzrost jonowymiennych form miedzi, co może być spowodowane powstawaniem ruchliwych anionów $Cu(OH)_3^-$, $Cu(OH)_4^{2-}$ lub $Cu(CO_3)_2^{2-}$ [42÷44].

Zarówno zakwaszenie jak i nadmierna alkalizacja (pH = 11÷12) sprzyja powstawaniu mobilnych form metali. Immobilizowane metale w sorbentach mineralnych i organicznych mogą powrócić do środowiska w niektórych specyficznych warunkach. Każdy proces zakwaszenia środowiska powoduje różnokierunkowe przekształcenie połączeń metaloorganicznych [31÷34].

Badania dotyczące tworzenia kompleksów metaloorganicznych w wodzie Morza Bałtyckiego przeprowadzone w Instytucie Oceanologii PAN wykazały duży udział procentowy tych kompleksów w wodzie morskiej. W tabeli 4 przedstawiono udział procentowy kompleksów organicznych w ogólnym stężeniu metali [24, 25].

Tabela 4. Udział procentowy kompleksów z kwasami humusowymi w ogólnej zawartości wybranych metali śladowych w wodzie Morza Bałtyckiego wg badań Instytutu Oceanologii PAN [24, 25]

Table 4. Percentage part of complexes with humic acids in total content of selected trace metals in water of Baltic Sea according to Institute of Oceanology PAS [24, 25]

Pochodzenie prób	Głębokość	Zawartość kompleksów organicznych w ogólnym stężeniu metali, %				
		Fe	Zn	Ni	Pb	Cu
Głębia Gdańska	0	61	42	62	38	35
	115	47	37	24	43	35
Rynna Słupska	0	42	39	69	28	78
Zatoka Pomorska	0	36	22	20	33	27
Głębia Bornholmska	0	28	35	18	39	22
	75	41	58	35	61	33
Bałtyk Środkowy	0	55	57	50	30	47
	101	54	33	42	39	27
Ławica Słupska	0	23	34	22	35	19
Średnia prób powierzchniowych	–	41	38	40	34	28
Średnia prób przydennych	–	47	43	34	48	32

W literaturze podkreśla się, że kwasy humusowe przyczyniają się do detoksykacji systemów lądowych i morskich.

Tworzenie kompleksów substancji humusowych z kationami metali odgrywa znaczną rolę w ich kumulacji w osadach dennych oraz ma znaczny wpływ na procesy migracji i redystrybucji metali w różnych fazach środowiska wodnego. Odnosi się to głównie do metali ciężkich, których stałe kompleksowania z substancjami humusowymi mają najwyższe wartości. Uniemożliwia to

pobieranie tych metali przez komórki żywych organizmów oraz zabezpiecza częściowo fitoplankton i organizmy wyższe przed wchłanianiem metali toksycznych. Substancje humusowe obecne w środowisku morskim sorbują również pestycydy i herbicydy i kumulują w osadach [24, 25].

Badania osadów dennych Morza Bałtyckiego dowodzą, że zawartość niektórych metali ciężkich (Cu, Ni, Zn, Cd, Co, Pb) koreluje z zawartością substancji organicznych w tych, które stanowią 35÷80% całkowitej zawartości materii organicznej w osadach Morza Bałtyckiego, odgrywają istotną rolę w przenoszeniu metali ciężkich z wody morskiej do osadów dennych. Oddziaływania pomiędzy kwasami humusowymi z bałtyckich osadów dennych i jonami wybranych metali ciężkich badano metodą wyznaczania stałych trwałości kompleksów. W tabeli 5 przedstawiono wartości logarytmów stałych trwałości (lg·K) kompleksów z jonami Ni^{2+}, Cu^{2+} i Zn^{2+} kwasów huminowych i kwasów fulwowych wyizolowanych z osadów dennych Morza Bałtyckiego oraz osadu rzecznego, osadu oceanicznego i gleby.

Wyraźnie zaznaczają się wyższe wartości lg K kwasów fulwowych w porównaniu z kwasami huminowymi. Obserwację tę wyjaśniono większą ilością grup funkcyjnych w kwasach fulwowych. Pempkowiak [24, 25] stwierdził, że wartość stałej trwałości kompleksów cynku z kwasami humusowymi wzrasta wraz z zawartością grup funkcyjnych, a maleje ze wzrastającą masą cząsteczkową.

Tabela 5. Logarytmy stałych trwałości kompleksów kwasów humusowych z osadów dennych Morza Bałtyckiego z jonami Ni^{2+}, Zn^{2+} i Cu^{2+} [24, 25]
Table 5. Logarithms of constants of humic acids complexes durability extracted from bottom sediments from Baltic Sea with Ni^{2+}, Zn^{2+} and Cu^{2+} ions [24, 25]

Pochodzenie próby	lg K_{Ni}		lg K_{Cu}		lg K_{Zn}	
	KF	KH	KF	KH	KF	KH
Zatoka Gdańska	4,82	3,52	6,57	5,62	3,81	3,01
Głębia Gdańska	4,51	3,48	6,87	5,60	3,52	3,27
Rynna Słupska	4,52	3,91	6,29	5,87	3,52	3,41
Głębia Gotlandzka	–	4,12	6,49	5,40	3,38	3,18
Głębia Arkońska	–	–	6,83	5,32	3,42	3,12
Zatoka Kilońska	–	–	6,72	5,18	3,37	3,13
Gleba	5,10	4,15	8,80	5,81	4,25	3,81
Ocean Atlantycki	4,91	3,21	8,31	5,12	4,01	3,37
Rzeka	–	3,82	8,92	5,82	4,27	3,87

KF – kwasy fulwowe, KH – kwasy huminowe

W badaniach własnych Pempkowiak stwierdził znaczną pojemność kwasów humusowych w stosunku do kadmu, miedzi i ołowiu, co obrazuje tabela 6 [24, 25].

Tabela 6. Pojemność kompleksująca kwasów humusowych z Morza Bałtyckiego w stosunku do kadmu, miedzi i ołowiu wg badań przeprowadzonych przez Pempkowiaka [24, 25]

Table 6. Complexing capacity of humic acids from Baltic Sea regarding to cadmium, copper and lead according to Pempkowiak [24, 25]

Pochodzenie kwasów humusowych	Pojemność kompleksująca, μg/mg					
	Pb		Cu		Cd	
KP - osady denne	2,3	0,4	3,7	1,8	0,29	0,1
KH - woda powierzchniowa	0,9	0,2	1,9	0,5	0,15	0,0
H - woda gruntowa	1,8	0,0	4,6	0,1	0,25	0,0

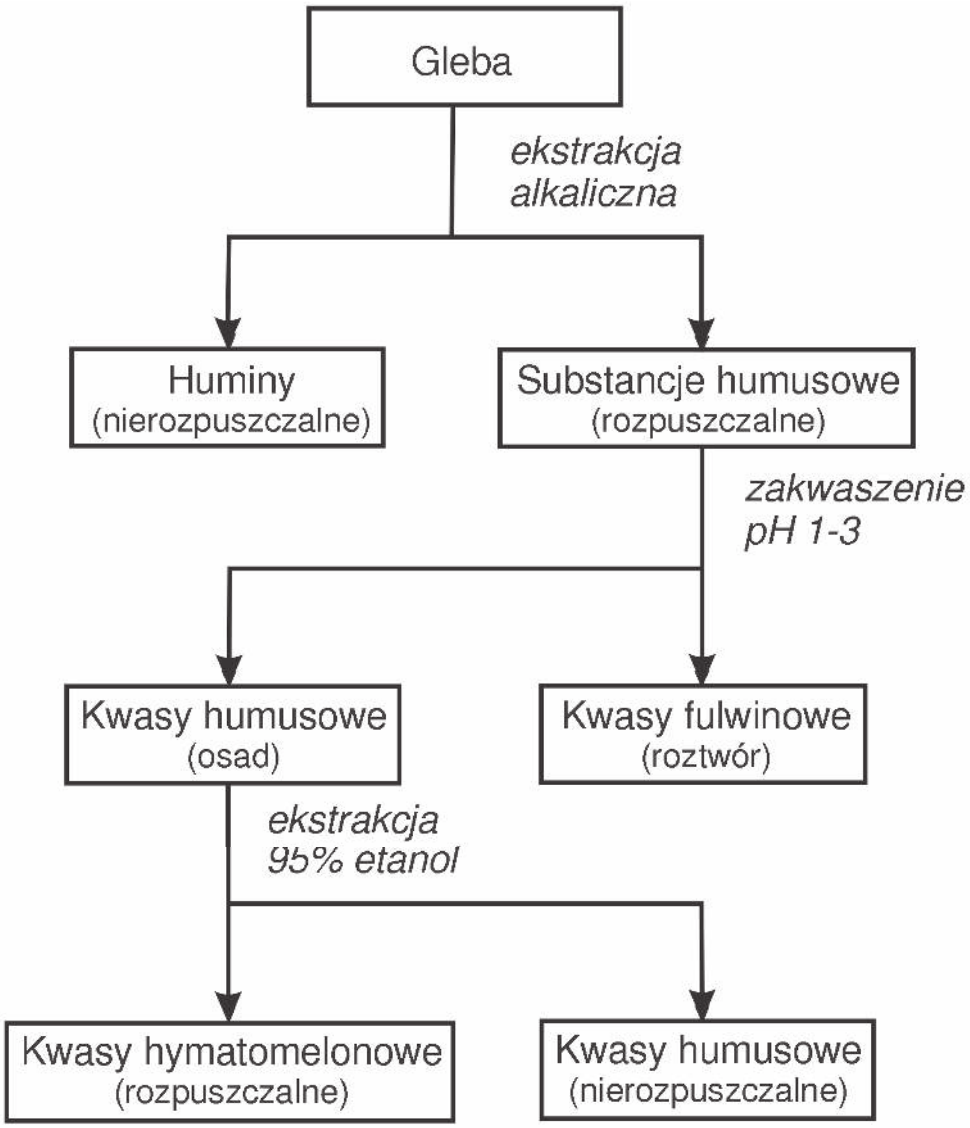
KP – kwasy fulwowe; KE – kwasy humusowe

Autor zwraca uwagę na dwa tworzące się typy kompleksów metaloorganicznych:

- kompleksy labilne – ulegające rozpadowi np. podczas silnego zakwaszenia środowiska,
- kompleksy trwalsze – nie ulegające rozpadowi po zakwaszeniu.

Wieloletnie badania wskazują na znaczącą rolę kwasów humusowych w immobilizacji metali. W ściekach biologicznie oczyszczonych w znacznym procencie występują kwasy humusowe – zwłaszcza kwasy fulwowe. Substancja organiczna zawiera 40÷50% ww. kwasów [42].

W warunkach glebowych substancje humusowe występują w różnych frakcjach, co ilustruje rysunek 5 [42].

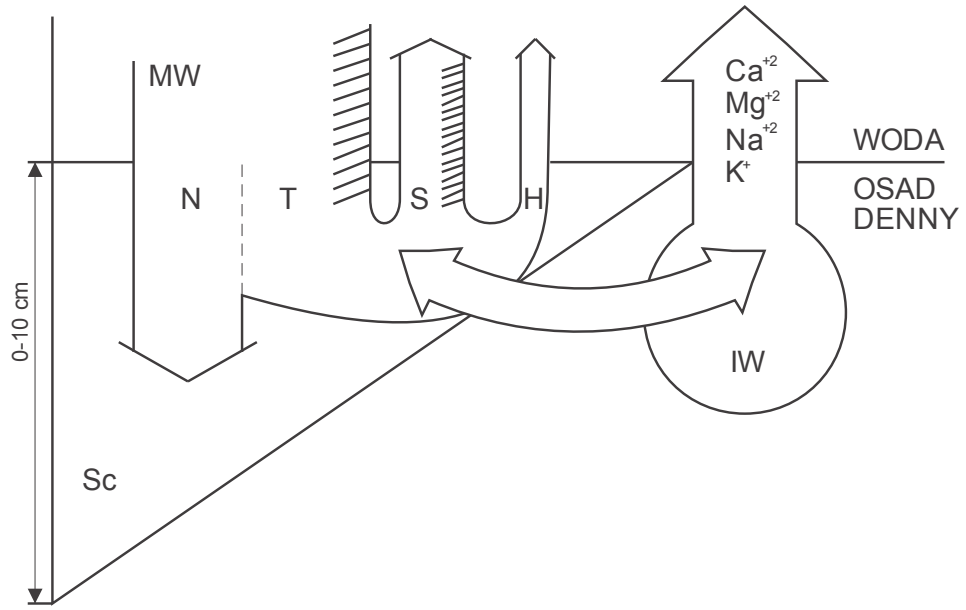


Rys. 5. Schemat frakcjonowania humusu glebowego z zaznaczeniem rozpuszczalności poszczególnych frakcji [42]
Fig. 5. Fractioning of soil humus with selection of solubility of individual fractions [42]

2.3. Sorpcja i desorpcja kationów

Rozpoznanie procesów równowagowych wymiany jonowej na granicy faz woda – osad denny przybliża znajomość wewnętrznego zasilania ekosystemu wodnego i cykli biogeochemicznych krążenia pierwiastków.

Model procesów sorpcji i desorpcji kationów w warstwie kontaktowej woda–osad denny, opracowany przez Korzeniewskiego K. i Moczulską A. [5], przedstawiono na rysunku 6.



Rys. 6. Model koncepcyjny procesów sorpcji i desorpcji kationów w warstwie kontaktowej woda – osad denny; Sc – kompleks sorpcyjny osadów dennych, T – całkowita pojemność sorpcyjna, S – suma zasad wymiennych Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+} i Na^{+}, H – śladowe ilości wymiennych kationów Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, NH_4^{+}, Rb^{+}, Li^{+}, MW – woda naddenna, IW – woda interstycjalna, N – suma niewymiennych kationów, przestrzeń zakreskowana – jony związane w kompleksie sorpcyjnym [4, 5]

Fig. 6. Conceptional model of sorption and desorption process in the contact layer water– bottom sediment; Sc – bottom sediment sorptional complex, T – total sorptional capacity, S – sum of exchange bases Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+} i Na^{+}, H – trace amounts of exchangeable cations Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, NH_4^{+}, Rb^{+}, Li^{+}, MW – over bottom water, IW – interstitial water, N – sum of unexchangeable cations, hatched area – ions boded in sorptional complex [4, 5]

Kompleks sorpcyjny (Sc) stanowi silnie zdyspergowaną część koloidalną osadu, składającą się z organicznych i nieorganicznych związków wielocząsteczkowych o budowie usieciowanej. W zależności od wartości pH i ilościowego stosunku występujących w nim acidoidów do bazoidów wykazywać może ładunek dodatni lub ujemny i w zależności od tego sorbować wymiennie z wody kationy lub aniony. Kompleks sorpcyjny osadów działa na jony selektywnie w zależności od energii wejścia i wyjścia, uzależnionej od wartościowości jonu i stopnia jego uwodnienia.

Z wody naddennej (MW) część kationów wiązana jest przez kompleks sorpcyjny osadów w sposób trwały, nie podlegając wymianie (N). Woda interstycjalna (Iw) oddziałując na fazę stałą osadu tworzy układ dynamiczny o równowadze labilnej. Zachodzi w nim ciągła wymiana jonów między (Sc) a (Iw).

Procesy jonowymienne podlegają prawu działania mas. Na powstały stan równowagi wpływają: skład chemiczny wody, jej odczyn oraz rodzaj, struktura i skład chemiczny osadu.

Podstawowe kationy wymienne osadów dennych, to Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+} i Na^{+}, nazywane łącznie sumą zasad wymiennych (B), oraz H^{+}, Al^{3+} i śladowe ilości Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, NH_4^{+}, Rb^{+}, Li^{+} oznaczone (H).

Całkowitą ilość kationów wymiennych, jaką absorbuje 100 g osadu, przyjęto nazywać całkowitą pojemnością sorpcyjną (T).

Model procesów sorpcji i desorpcji kationów zastosowano do wyjaśnienia zjawisk sorpcyjnych zachodzących na granicy faz woda–osad denny w jeziorach Łętowskim i Szczytno Małe, różniących się między sobą cechami limnometrycznymi i źródłami zasilania [4, 5].

Literatura

1. *Analiza specjacyjna metali w próbkach wód i osadów dennych.* Redaktor **Siepak J.** Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Komitet Nauk Chemicznych. Oddział Poznański. Komisja Analizy Wody Komitetu Chemii Analitycznej PAN. Poznań 1998.
2. **Bolewska A.:** *Mineralogia szczegółowa*. Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1996.
3. **Kłosowska T.:** *Badania nad bakteriobójczym działaniem borowin.* (Maszynopis). 1957.
4. **Korzeniewski K.:** *Hydrochemia.* Wyższa Szkoła Pedagogiczna. Słupsk. 255, 1986.
5. **Korzeniewski K., Moczulska A.**: *Sorption of cations by bottom sediments of Szczytno Małe and Łętowo Lasek, with cage trout culture*. Pol. Arch. Hydrobiol, 32, 131-144, 1985.
6. **Kowal A.L.:** *Odnowa wody. Podstawy teoretyczne procesów*. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wydanie II. Wrocław. 17-18, 1997.
7. **Kozioł I.:** *Sorpcja wybranych metali ciężkich na minerałach ilastych*. Rozprawa doktorska. AGH. Kraków 1991.
8. **Kurowski Z.:** *Wykorzystanie krajowych klinoptylolitów do usuwania azotu amonowego w odnowie wody.* Komunikaty Politechniki Wrocławskiej. Rozprawa doktorska. Wrocław 1977.
9. **Malej J.**: *Odpady i osady ściekowe*, Wyd. Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 2004.
10. **Malej J.:** *Odwadnianie osadów pokoagulacyjnych w procesie oczyszczania gnojowicy przy zastosowaniu bentonitu.* Gaz Woda i Technika Sanitarna, 9-10. 127-128, 1980.
11. **Malej J.:** *Stabilizacja i higienizacja osadów na oczyszczalni ścieków w Sławnie.* Projekt autorski. Biuro Usług Projektowych „Komunalka" w Koszalinie (materiały niepublikowane). Koszalin 2002.
12. **Malej J.:** *Zastosowanie bentonitu w procesie oczyszczania gnojowicy.* Gaz Woda i Technika Sanitarna, 7. 200-202, 1980.

13. **Malej J.:** *Zastosowanie minerałów ilastych w procesie oczyszczania ścieków.* Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna „Współczesne problemy gospodarki wodno-ściekowej. Kołobrzeg-Koszalin. 307-319, 1995.
14. **Malej J., Boguski A.**: *Unieszkodliwianie osadów ściekowych*. 2008 [w druku]
15. **Malej J., Boguski A.**: *Zmniejszenie ładunku zanieczyszczeń w cieczy nadosadowej w procesie zagęszczania osadu*. Rocznik Ochrony Środowiska Tom 2, Rok 2000. 215-231, 2000.
16. **Malej J.**, **Gorzeń A.**: *Zastosowanie bentonitu do wspomagania procesu koagulacji wody*, Ekotechnika 2/34/2005.
17. **Malej J., Kozak M.:** *Usuwanie niektórych rodzajów zanieczyszczeń ze ścieków na złożu torfowym.* Wydawnictwo Gaz, Woda i Technika sanitarna, 4/1992. 81-86, 1992.
18. **Malej J., Kozak M.:** *Zastosowanie filtru piaskowego i torfopiaskowego do doczyszczania ścieków na oczyszczalni typu Bioblok.* Wydawnictwo Gaz, Woda i Technika sanitarna, 9/1993. 234-237, 1993.
19. **Malej J., Piaseczna M.:** *Usprawnienia procesu koagulacji ścieków z przemysłu wełnianego.* Gaz Woda i Technika Sanitarna, 7. 127-128, 1982.
20. **Myszograj S.**: *Charakterystyka frakcji ChZT w procesach mechaniczno-biologicznego oczyszczania ścieków*. II Kongres Inżynierii Środowiska materiały, tom 1, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN 2005, vol. 32, 2005.
21. **Myszograj S.**: *ChZT i BZT_5 – miarą biodegradowalności substancji organicznej*, Ekotechnika 4/36/2005.
22. **Ościk J.:** *Adsorpcja*. PWN. Warszawa 1983.
23. **Pawłowska K.:** *Antybakteryjne działanie borowin krajowych.* (Maszynopis). Lublin 1956.
24. **Pempkowiak J.:** *Rozmieszczenie, pochodzenie i właściwości kwasów humusowych w Morzu Bałtyckim.* Polska Akademia Nauk, Instytut Oceanologii. Wrocław-Warszawa-Kraków-Gdańsk-Łódź. Zakład im. Ossolińskich. Rozprawa habilitacyjna. Wydawnictwo PAN. 1989.
25. **Pempkowiak J.:** *Substancje humusowe w osadach dennych Morza Bałtyckiego.* Rozprawa doktorska – niepublikowana. Sopot 1977.
26. **Rosik-Dulewska Cz.:** *Impact of Municipal Wastewater Treatment and processing Technologies on the Total Content of Trace Metals and their Fractions in Sewage Sludge*. Chemia i Inżynieria Ekologiczna T 10. Nr 5. 427-436, 2003.
27. **Rosik-Dulewska Cz.:** *Oddziaływanie osadów ściekowych na środowisko przy ich nieprzemysłowym wykorzystaniu*. Materiały Szkoły Gospodarki Odpadami. AGH. Kraków-Ryto. 83-93, 2002.
28. **Rosik-Dulewska Cz.:** *Podstawy gospodarki odpadami*. PWN. Warszawa 2002.
29. **Rosik-Dulewska Cz., Karwaczyńska U.:** *Wpływ stabilizacji osadów ściekowych na zawartość frakcji metali śladowych*. Inżynieria Ekologiczna Nr 7. 83-88, 2002.
30. **Rosik-Dulewska Cz., Karwaczyńska U., Głowala K.:** *Zmiana form występowania metali ciężkich w osadach ściekowych w wybranych etapach oczyszczania ścieków i przeróbki osadów.* X Konferencja Naukowo-Techniczna. „Gospodarka odpadami komunalnymi". Komitet Chemii Analitycznej PAN. Gdańsk-Helsinki. 101-121, 2004.

31. **Rosik-Dulewska Cz., Oleszek-Kudlak S.:** *Możliwości wykorzystania osadów ściekowych w świetle nowych regulacji prawnych*. Postępy Nauk Rolniczych Nr 5. 47-59, 2002.
32. **Sidełko R.**: *Sorpcja wybranych jonów metali ciężkich z roztworów na złożach piaskowo-bentonitowych* – Rozprawa doktorska, 1994.
33. **Sidełko R.:** *Złoża piaskowo-bentonitowe, alternatywna metoda podczyszczania odcieków wysypiskowych*. International Symposium on Waste Management and Treatment. Międzyzdroje. 228-235, 1995.
34. **Siepak J.:** *Kierunki i tendencje rozwoju współczesnej analityki próbek środowiskowych*. Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej Nr 21. Koszalin. 55-78, 2003.
35. **Sobczyński T., Siepak J.:** *Badania kumulacji związków biogennych i specjacji metali w osadach dennych jezior Wielkopolskiego Parku Narodowego*. Zeszyty Naukowe Politechniki Koszalińskiej Nr 20. Koszalin. 265-290, 2001.
36. **Stępkowska E.T.:** *Własności fizyko-chemiczne minerałów iłowych*. Praca zbiorowa nt. „Problemy fizyko-chemii i dynamiki gruntów. PAN. Wrocław 1973.
37. **Szymański K.:** M*igracja odcieków z wysypisk odpadów komunalnych w gruncie*. Monografia Wydziału Inżynierii Lądowej i Sanitarnej WSInż w Koszalinie. Koszalin 1987.
38. **Szymański K., Janowska B.:** *Analiza specjacyjna osadów ściekowych jako kryterium oceny ich jakości*. XII Konferencja Naukowo-Techniczna. „Osady ściekowe – problem aktualny". Politechnika Częstochowska. Częstochowa. 117-126, 2001.
39. **Szymański K., Janowska B.:** *Charakterystyka osadów ściekowych z oczyszczalni przymorskich*. Inżynieria i Ochrona Środowiska. Tom 3. Nr 1-2. Częstochowa. 131-144, 2000.
40. **Szymański K., Janowska B.:** *Formy występowania metali ciężkich w osadach ściekowych*. II Międzynarodowa XII Krajowa Konferencja Naukowo-Techniczna. „Nowe spojrzenie na osady ściekowe". Politechnika Częstochowska. Częstochowa. 117-125, 2003.
41. **Szymański K., Sidełko R.:** *Sorpcja metali ciężkich w warunkach kontaktu z bentonitem.* Gosp. Wodna Nr 6. Warszawa 1993.
42. **Świderska-Bróż. M.:** *Interakcja związków humusowych z wybranymi metalami ciężkimi oraz jej wpływ na usuwanie badanych metali z wody.* Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej Nr 54. Wrocław 1985.
43. **Świderska-Bróż. M.:** *Sorpcja metali ciężkich w wodach naturalnych.* Sympozjum „Usuwanie Metali Ciężkich z Wody i Ścieków" Warszawa 1988.
44. **Świderska-Bróż. M.:** *Występowanie, toksyczność i usuwanie metali ciężkich z wód naturalnych.* Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej Nr 13. Wrocław 1985.
45. **Zarzycki R., Wielgosiński G.:** *Problemy zagospodarowania osadów ściekowych*. w: Zarzycki R. (Red.): Gospodarka komunalna w miastach. Wydawnictwo PAN Odział w Łodzi. Łódź 2001.
46. **Żabowski J.:** *Badania nad oczyszczaniem ścieków promieniotwórczych na krajowych glinach i bentonitach*. Zeszyty Naukowe IGK Nr 16. Warszawa 1966.

Organic and Mineral Sorbents in the Process of Wastewater Treatment

Abstract

In specific conditions even small or very small quantities of wastewater may become threat for areas under special protection. In Poland about 62% of water for drinking purposes is taken from superficial intakes: rivers, lakes and barrage reservoirs (according to data from Polish Main Statistical Office) [6]. Recreation and rest centres are often located in forests, at lakes or other particularly protected reservoirs. Sometimes transportation of sewage with wastewater removal vehicles is impossible. The lack of electric energy lines makes impossible application of classic technological arrangement for wastewater treatment.

The unfavourable degree of wastewater dilution with receiving waters and necessity of special protection of receiving waters, sometimes forces use of cleaning of outflows on filters suitable for small wastewater treatment plants. Various solutions are given [17, 18]:

- sand filters,
- sand-peat filters,
- peat filters,
- sand filters with the recirculation.

Change of heavy metals forms of occurrence in sewage sludge is connected with technological processes of wastewater treatment and sewage sludge processing [30].

Consideration of criteria of usefulness of sewage sludge for natural utilization requires information about conditions of heavy metals release to the environment and the their accessibility for plants [30].

Immobilization of heavy metals in sewage sludge can be conducted with application of natural silty aluminosilicate minerals, among others: bentonite, clays, kaolinite, ilite, montmorillonite, klinoptylolite and muskowite. Metals heavy adsorbed by silty minerals (e.g. clays, bentonite) create exceptionally durable aluminosilicate connections. Metals in this fraction (V) are inaccessible for alive organisms and permanently excluded from the circulation in the environment.

Program investigations on application of peat for removal contaminants, especially bacteriological, from wastewater allow to get definite information which may be used in practice [17, 18]. Results obtained during investigations on effectiveness of removal of some kinds of contaminants from wastewater filtered through peat deposit prove, that in wastewater filtered through peat deposit with various depth and with the various intensity of inflow, very high reduction of microbiological contamination is achieved, in many cases 100%.

26

Wpływ czynników fizyko-chemicznych na specjację fosforu w osadach ściekowych powstających w technologii EvU-Perl

Elżbieta Bezak-Mazur
Politechnika Świętokrzyska, Kielce

Agnieszka Mazur
Wyższa Inżynierska Szkoła Bezpieczeństwa i Organizacji Pracy, Radom

1. Wstęp

W osadach ściekowych powstających po oczyszczeniu ścieków komunalnych znajdują się związki fosforu i azotu. Tak więc osady ściekowe można traktować jako wtórne źródło biogenów [14]. Jedną z istotnych informacji pozwalających ocenić rolę osadów jako wtórnego źródła biogenów jest ilość zawartego w nich fosforu biologicznie dostępnego, który może być uwalniany z osadów i wykorzystywany w procesie produkcji pierwotnej. Do określenia zawartości fosforu biologicznie dostępnego wykorzystuje się metody analizy specjacyjnej. W naszych wcześniejszych badaniach wybrano metody analizy specjacyjnej fosforu w osadach [2], a następnie zbadanie jego specjacji w osadach powstających przy oczyszczaniu ścieków z wykorzystaniem różnych rozwiązań technologicznych i różnych warunków prowadzenia procesu oczyszczania. Dotychczas zbadano specjację fosforu w osadzie nadmiernym powstającym podczas oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego [3, 4] i poddawanym działaniu różnych warunków fizyko-chemicznych. W niniejszej pracy zaprezentowano wyniki badań specjacji fosforu w osadzie powstającym w technologii EvU-Perl, stanowiącej swoiste połączenie metody osadu czynnego z zawirowalnym złożem biologicznym. Technologia EvU-Perl jest przykładem zastosowania immobilizacji biomasy w oczyszczaniu ścieków. Biomasa jest unieruchamiana na walcowatych kształtkach wykonanych z materiału polimerycznego. Kształtki stanowią wypełnienie komór napowietrzania [17].

2. Część doświadczalna

2.1. Wybór obiektu badań

Badano specjację związków fosforu w osadzie nadmiernym pochodzącym z oczyszczalni wykorzystującej technologię EvU-Perl, będącą swoistym połączeniem metody osadu czynnego z zawirowalnym złożem biologicznym.

2.2. Wpływ natleniania na specjację fosforu

Próbki osadu nadmiernego o objętości 30 cm^3 natleniano prowadząc barbotaż powietrzem o natężeniu przepływu 50 dm^3/godz. w czasie 5, 10, 20, 30, 40, 50 i 60 minut.

2.3. Badanie wpływu ultradźwięków na specjację fosforu

Próbki osadu nadmiernego o objętości 30 cm^3 poddano działaniu ultradźwięków wykorzystując myjkę ultradźwiękową Merck eurolab, przy zastosowaniu 100% mocy. Nadźwiękawianie prowadzono przez 3, 6, 9, 12 i 15 minut.

2.4. Badanie wpływu obecności czynników strącających

Próbki osadu nadmiernego o objętości 30 cm^3 zadano 5 cm^3 0,3 M roztworu czynnika strącającego, tj. $FeCl_3$ lub $Al_2(SO_4)_3$. Czas działania czynnika strącającego wynosił 0,5, 1, 2, 5, 10, 20, 30, 45, 50, 60, 70 i 80 minut.

2.5. Badanie wpływu temperatury na specjację fosforu

Próbki osadu nadmiernego o objętości 30 cm^3 zadano 5 cm^3 0,3M roztworu czynnika strącającego, tj. $FeCl_3$ lub $Al_2(SO_4)_3$, a następnie termostatowano przez 1 godzinę w temperaturach: 5, 10, 15, 20, 25, 30^0C.

2.6. Metodyka specjacji

W zmodyfikowanych wymienionymi w punktach 2-5 czynnikami osadzie wykonano specjację związków fosforu metodą Goltermana [6]. Pozwala ona na wydzielenie czterech frakcji. Są to:

- frakcja I – otrzymana w wyniku dwukrotnej, dwugodzinnej ekstrakcji 40 cm^3 0,05M Ca-EDTA, zawierająca fosfor zasocjowany z tlenkami i hydroksytlenkami żelaza, manganu;
- frakcja II – otrzymana w wyniku 18-godzinnej ekstrakcji 40 cm^3 0,10M Na-EDTA, zawierająca fosfor zasocjowany z węglanami;
- frakcja III – otrzymana w wyniku dwugodzinnej ekstrakcji 20 cm^3 0,50M H_2SO_4, zawierająca fosfor występujący w rozpuszczalnych połączeniach z materią organiczną;

- frakcja IV – otrzymana w wyniku dwugodzinnej ekstrakcji 20 cm^3 2,00M NaOH pozostałości po roztwarzaniu nadtlenodisiarczanem w środowisku kwasu siarkowego, zawierająca tzw. fosfor pozostały, czyli związany z glinokrzemianami oraz zawarty w materii organicznej w postaci połączeń nie ulegających działaniu kwasu siarkowego we frakcji III.

Po każdym etapie ekstrakcji próbkę sączono, przemywano wodą destylowaną, a w ekstraktach oznaczano fosfor.

2.7. Oznaczanie fosforu

W ekstraktach uzyskanych po poszczególnych etapach ekstrakcji oznaczano zawartość fosforu jako fosfor ogólny. Oznaczanie wykonano, zgodnie z PN, metodą spektrofotometrtyczną, po uprzednim utlenieniu próby nadtlenodisiarczanem (VI) potasu [13]. W oznaczeniach wykorzystano spektrofotometr Marcel Media.

2.8. Analiza statystyczna wyników

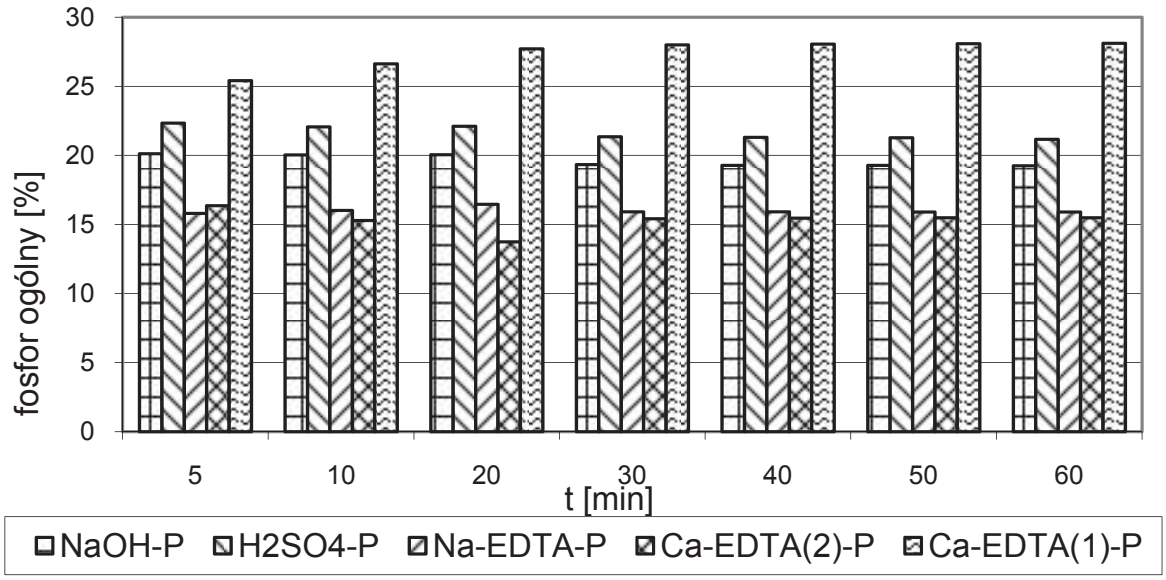
W celu określenia zależności między specjacją fosforu (zmienna zależna) a wpływem wybranych czynników fizyko-chemicznych: obecność tlenu, nadźwiękawianie, zmiana temperatury, obecność czynników strącających przy zróżnicowanym czasie działania (zmienna niezależna) zastosowano analizę regresji wielokrotnej [5]. Do obliczeń wykorzystano moduły programu Statistica Pl.

3. Wyniki i ich dyskusja

Uśrednione wyniki (z trzech serii badań) specjacji osadu wyjściowego i osadów modyfikowanych wybranymi czynnikami fizyko-chemicznymi przedstawiono w tabeli 1 i na rys. 1÷6.

Tabela 1. Wyniki analizy specjacyjnej osadu
Table 1. Results of the speciation analysis of the sludge samples

Frakcja	Oznaczenie frakcji	% udział frakcji
I	Ca-EDTA (1)-P	25,35 } 41,8
	Ca-EDTA (2)-P	16,27
II	Na-EDTA-P	20,24
III	H_2SO_4-P	22,09
IV	NaOH-P	15,86



Rys. 1. Wpływ czasu natleniania na średnią zawartość fosforu [%] wyrażonego jako fosfor ogólny w osadzie nadmiernym pochodzącym ze złoża biologicznego, z podziałem na frakcje uzyskane metodą Goltermana

Fig. 1. The effect of oxygenation on the average total-P content [%] in biofilter surplus sludge, P-fractionation obtained with the Golterman method

Spośród kilku znanych w literaturze [6, 15, 9] metod specjacji fosforu wybrano metodę Goltermana. Jak wykazały nasze wcześniejsze badania [2], metoda ta ma kilka istotnych zalet, przemawiających za jej wykorzystaniem do specjacji fosforu w osadach. Należy do nich zaliczyć:

1) używanie odczynników chelatujących, takich jak Ca-EDTA, Na-EDTA, niehydrolizujących. W ten sposób unika się zmiany odczynu próby i ewentualnego rozpuszczania związków fosforu przy zmieniającym się odczynie;
2) formy fosforu otrzymywane w kolejnych ekstraktach są nieaktywne względem siebie, nie adsorbują wzajemnie i nie utrudniają dostępu kolejnego ekstrahenta;
3) czas ekstrakcji jest stosunkowo krotki;
4) frakcja I, czyli frakcja uzyskiwana po dwukrotnej ekstrakcji Ca-EDTA, jest utożsamiana wprost z frakcją mobilną i biologicznie dostępną [7,10].

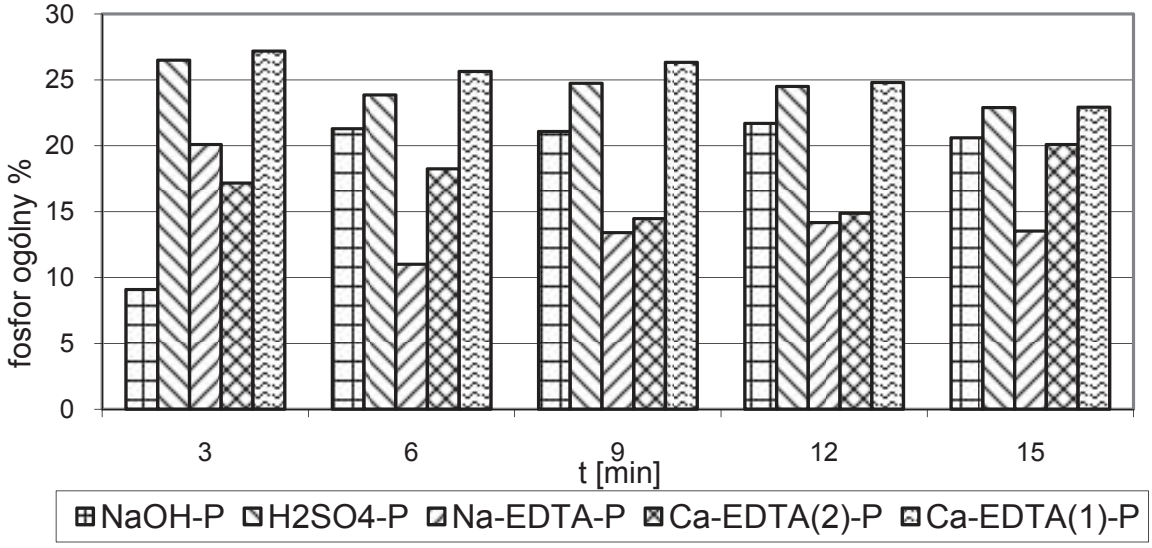
Ilości fosforu uwalnianego z osadów podczas biologicznego oczyszczania ścieków zależą od warunków chemicznych, biologicznych i fizycznych panujących w oczyszczalni. Jednym z podstawowych warunków decydujących o uwalnianiu i gromadzeniu fosforu w osadach jest obecność tlenu. W warunkach anaerobowych (beztlenowych) ma miejsce uwalnianie fosforu przez tzw. zwrotne rozpuszczanie [8], natomiast w warunkach aerobowych (tlenowych)

fosfor jest przyswajany przez bakterie obecne w masie osadu lub w błonie biologicznej.

Doceniając rolę natleniania w defosfatacji, wybraliśmy jako jeden z czynników natlenianie. Próbki osadu były napowietrzane w czasie od 5 do 60 minut. Następnie dla każdej z nich, włącznie z próbką zerową (nienatlenianą), wykonano analizę specjacyjną fosforu. Wyniki tej analizy, w wersji procentowych udziałów frakcji specjacyjnych, są przytoczone na rys. 1, a w tabeli 1 podano procentowe udziały frakcji w próbce nienatlenionej. Natlenianie sprzyja wzrostowi udziału frakcji I, czyli frakcji fosforu zasocjowanego z tlenkami i hydroksytlenkami żelaza i manganu. Wzrost udziału procentowego tej frakcji wynosi prawie 2% z 41,80% dla osadu nienatlenianego do 43,53% po 30 minutach natleniania i 43,58% po 60 minutach. Udziały pozostałych frakcji zmieniają się w granicach jednego procenta. Wzrost udziału frakcji I można powiązać z możliwością utleniania żelaza obecnego w osadzie do nierozpuszczalnego wodorotlenku $Fe(OH)_3$, który ze związkami fosforu tworzy asocjaty podlegające sedymentacji. Zdaniem Kentzera [10], utlenianie żelaza i tworzenie asocjatów oraz redukcja żelaza i rozpuszczanie asocjatów są podstawowym mechanizmem decydującym o przemieszczaniu fosforu z wody do osadu i odwrotnie. Podczas natleniania badanego osadu zastają stworzone warunki do utleniania związków żelaza, a następnie do utworzenia sedymentujących asocjatów z zaadsorbowanymi związkami fosforu, co znalazło odzwierciedlenie we wzroście procentowego udziału frakcji Ca-EDTA-P w osadzie.

Wybór ultradźwięków jako czynnika wpływającego na specjację fosforu był podyktowany coraz liczniejszymi doniesieniami o ich wykorzystywaniu w technologii oczyszczania ścieków i w kondycjonowaniu osadów ściekowych [12]. Wykorzystywanie ultradźwięków jest związane z oddziaływaniem mechanicznym, chemicznym i cieplnym na błony komórek bakteryjnych [16].

Dla badanych próbek osadu pod wpływem ultradźwięków wzrasta udział frakcji I, a zwłaszcza jej części uzyskiwanej po drugiej ekstrakcji, tj. Ca-EDTA(2) (rys. 2). W miarę wzrostu czasu nadźwiękawienia, udział tej frakcji wzrósł z wyjściowych 16,27% do 20,09% po 15 minutach działania czynnika. Drugą frakcją, dla której zaobserwowano zmiany procentowych udziałów pod wpływem działania ultradźwięków, była frakcja NaOH-P (rys. 2). Już po 6 minutach działania ultradźwięków udział tej frakcji wzrósł do 21,0%. Wpływ ultradźwięków na tę frakcję, zawierającą fosfor w postaci połączeń organicznych, należy powiązać ze zmianami budowy związków organicznych pod wpływem ultradźwięków [16].



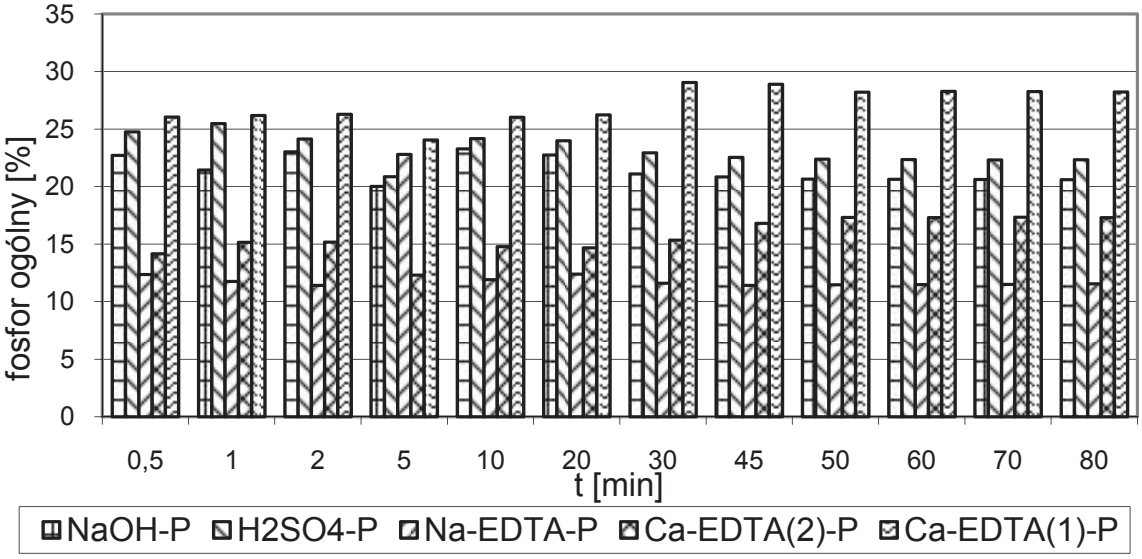
Rys. 2. Wpływ czasu nadźwiękawiania na średnią zawartość fosforu [%] wyrażonego jako fosfor ogólny w osadzie nadmiernym pochodzącym ze złoża biologicznego, z podziałem na frakcje uzyskane metodą Goltermana

Fig. 2. The effect of ultrasonification on the average total-P content [%] in biofilter surplus sludge; P-fractionation obtained with the Golterman method

Kolejnym analizowanym czynnikiem była obecność substancji strącających. Są one stosowane przy usuwaniu fosforu metodami chemicznymi, np. w wersji strącania symultanicznego, gdy odczynniki strącające są dawkowane do komory osadu czynnego [10]. Wpływ substancji strącających na specjację fosforu zbadano poddając osady działaniu 0,3M roztworów chlorku żelaza (III) oraz siarczanu glinu, w czasie od 0,5 minuty do 80 minut.

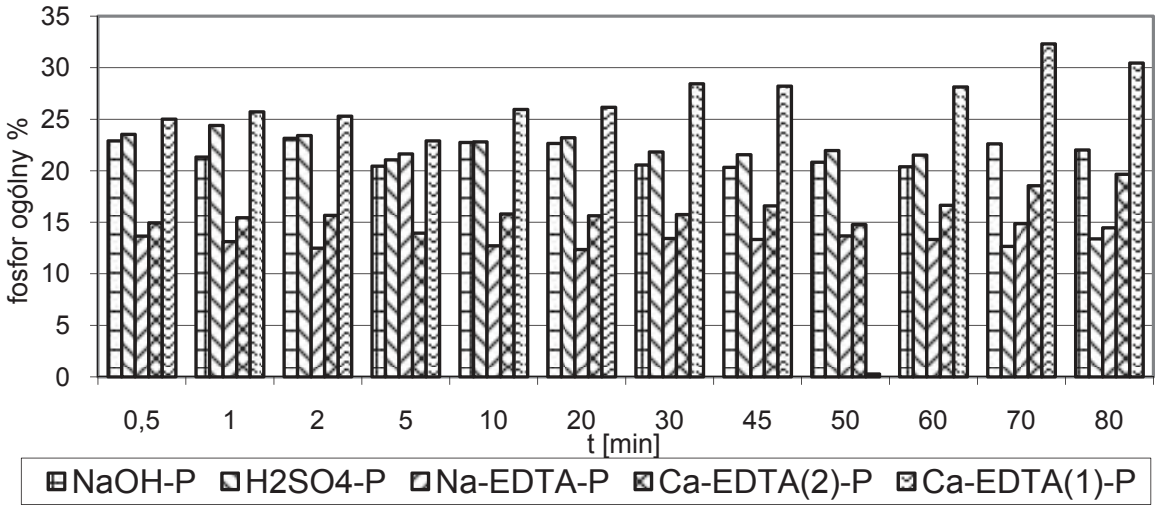
Wyniki analizy specjacyjnej, zaprezentowane na rys. 3 i 4, wskazują na dominację frakcji I, czyli Ca-EDTA(1)-P i Ca-EDTA(2)-P. Udziały omawianej frakcji wzrastają w miarę wydłużania czasu kontaktu z czynnikiem strącającym. W przypadku zastosowania jako czynnika strącającego $FeCl_3$ udział frakcji I wzrasta z wyjściowych 41,80% do 46,62% po 60 minutach kontaktu, zaś w przypadku zastosowania czynnika strącającego, jakim jest $Al_2(SO_4)_3$, wzrost udziału frakcji I wynosi prawie 2%.

Znając wpływ temperatury na szybkość reakcji chemicznych, w tym szybkość reakcji hydrolizy zachodzących po dodaniu czynników strącających [11], przeanalizowano wpływ temperatury na specjację fosforu. W tym celu termostatowano w temp. od 0 do 30^0C próbki osadów poddane działaniu czynnika strącającego. Wyniki specjacji uzyskane dla próbek termostatowanych w obecności chlorku żelaza (III) wskazują tylko na około 2% wzrost udziału frakcji Ca-EDTA(1)-P i Na-EDTA-P (rys. 5). Wpływ temperatury w obecności drugiego czynnika strącającego, tj. $Al_2(SO_4)_3$, jest analogiczny (rys. 6).



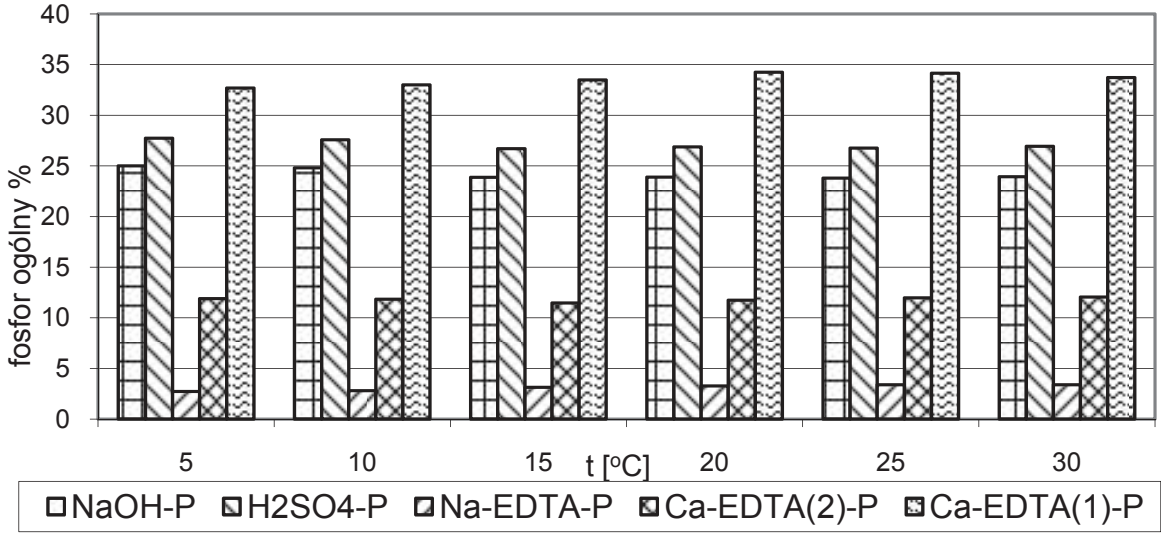
Rys. 3. Wpływ substancji strącającej $FeCl_3$ o stężeniu 0,30 M przy różnym czasie działania, na średnią zawartość fosforu [%] wyrażonego jako fosfor ogólny, w osadzie nadmiernym pochodzącym ze złoża biologicznego z podziałem na frakcje uzyskane metodą Goltermana

Fig. 3. The effect of the time-dependent precipitation of $FeCl_3$ (0.30 M cncentration) on the average total-P content [%] in biofilter surplus sludge; P-fractionation obtained with the Goltrman method



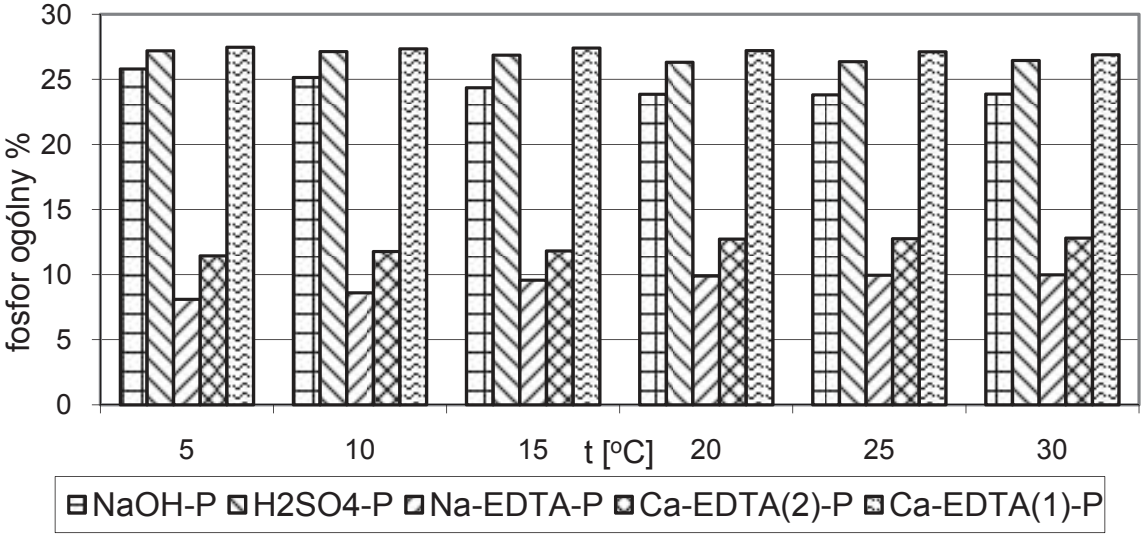
Rys. 4. Wpływ substancji strącającej $Al_2(SO_4)_3$ o stężeniu 0,30 M przy różnym czasie działania, na średnią zawartość fosforu [%] wyrażonego jako fosfor ogólny, w osadzie nadmiernym pochodzącym ze złoża biologicznego, z podziałem na frakcje uzyskane metodą Goltermana

Fig. 4. The effect of the time-dependent precipitation of $Al_2(SO_4)_3$ (0.30 M concentration) on the average total-P content [%] in biofilter surplus sludge; P-fractionation obtained with the Golterman method



Rys. 5. Wpływ temperatury na średnią zawartość fosforu [%] wyrażonego jako fosfor ogólny, w osadzie nadmiernym z podziałem na frakcje uzyskane metodą Goltermana, w obecności czynnika strącającego $FeCl_3$ o stężeniu 0,30 M

Fig. 5. The effect of temperature changes on the average total-P content [%] in biofilter surplus sludge in the presence of a precipitating medium ($FeCl_3$ with a concentration of 0.30 M); P-fractionation obtained with the Golterman method



Rys. 6. Wpływ temperatury na średnią zawartość fosforu [%] wyrażonego jako fosfor ogólny w osadzie nadmiernym pochodzącym ze złoża biologicznego z podziałem na frakcje uzyskane metodą Goltermana, w obecności czynnika strącającego $Al_2(SO_4)_3$ o stężeniu 0,30 M

Fig. 6. The effect of temperature changes on the average total-P content [%] in biofilter surplus sludge in the presence of precipitating medium ($Al_2(SO)_4$ with a concentration of 0.30 M); P-fractionation obtained with the Golterman method

Dla osadu ze złoża biologicznego EvU-Perl uzyskano znacznie mniejsze różnice udziałów frakcji specjacyjnych fosforu w porównaniu z badanym wcześniej [3, 4] osadem pochodzącym z oczyszczalni wykorzystującej metodę osadu czynnego. Przyczyn mniejszego wpływu czynników fizyko-chemicznych na specjację należy upatrywać w ruchu kształtek złoża, które osłabiają działanie czynników. Tym niemniej, w celu określenia zależności pomiędzy udziałem form specjacyjnych fosforu w osadach a wpływem czynników fizyko-chemicznych, przeprowadzono analizę regresji wielokrotnej. Uzyskane w jej wyniku wartości współczynników zebrano w tabeli 2.

Tabela 2. Wartości współczynników czynnikowych określających wpływ parametrów fizyko-chemicznych na specjację fosforu w osadzie
Table 2. Values of the factor coefficients determining the effect of the physical and chemical parameters on the P speciation in sewage sludge

Frakcja	natlenianie	nadźwiękawianie	$FeCl_3$	temperatura	czas
	A	B	C	D	E
Ca-EDTA(1+2)-P	6,329	0,665	1,291	0,321	0,823
Na-EDTA-P	6,389	0,642	1,313	0,353	0,885
H_2SO_4-P	6,372	0,568	1,305	0,404	0,812
NaOH-P	6,345	0,526	1,274	0,411	0,805

Dane zebrane w tabeli pozwalają na zapisanie równań dla poszczególnych frakcji fosforu w postaci:

$$[\text{Ca-EDTA(1+2)-P}] = 6,329A + 0,065B + 1,291C + 0,321D + 0,823E$$

$$[\text{Na-EDTA-P}] = 6,389A + 0,642B + 1,313C + 0,353D + 0,885E$$

$$[H_2SO_4\text{-P}] = 6,372A + 0,568B + 1,305C + 0,404D + 0,812E$$

$$[\text{NaOH-P}] = 6,345A + 0,526B + 1,274C + 0,411D + 0,805E$$

gdzie:

[...] – stężenie fosforu w danej frakcji
A – natlenianie
B – nadźwiękawianie
C – stężenie substancji strącającej
D – temperatura
E – czas

Reasumując powyższe dane należy stwierdzić, że na specjację fosforu w osadzie pochodzącym ze złoża biologicznego EvU-Perl największy wpływ ma natlenianie. Wpływ pozostałych badanych parametrów jest mniejszy. Pod wpływem natleniania wzrasta udział frakcji mobilnej i biologicznie dostępnej, co stwarza korzystniejsze warunki dostępności fosforu przy rolniczym wykorzystywaniu osadów ściekowych.

Literatura

1. **Bever J., Stein A., Teichman H.:** *Zaawansowane metody oczyszczania ścieków.* Oficyna Wydawnicza Projprem-Eko, Bydgoszcz 1997.
2. **Bezak-Mazur E., Mazur A.:** *Specjacja fosforu w osadach ściekowych.* II Kongres Inżynierii Środowiska, Monografia Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, Materiały Konferencyjne, 33, 281-289, 2005.
3. **Bezak-Mazur E., Mazur A.:** *Wpływ wybranych czynników fizyko-chemicznych na specjację fosforu w osadzie nadmiernym.* Ekol. Techn. Suplemet. XIV, 5-7, 2006.
4. **Bezak-Mazur E., Mazur A.:** *Wpływ warunków prowadzenia defosfatacji na specjację fosforu w osadach ściekowych.* Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inzynierii Srodowiska Politechniki Koszalińskiej, 22, 133-142, 2005.
5. **Brandt S.:** *Analiza danych. Metody statystyczne i obliczeniowe.* Tłum. L Szymanowski, PWN, Warszawa, 2002.
6. **Golterman H.L.:** *Fractionation of sediment phosphate with chelating compounds: a simplification, and comparison with other methods.* Hydrobiologia, 335, 87-95, 1996.
7. **Golterman A.:** *Reflections on fractionation and bioavailability of sediment bound phosphate.* Arch. Hydrobiol., 30, 1-4, 1998.
8. **Hartmann L.:** *Biologiczne oczyszczanie ścieków.* Wyd. Instalator Polski, Warszawa, 1999.
9. **Hieltjes A., Lijklema L.:** *Fractionation of inorganic phosphats in calcareous sediment.* J. Environ. Qual., 9, 405-407, 1980.
10. **Kentzer A.:** *Fosfor i jego biologicznie dostępne frakcje w osadach jezior o różnej trofii.* Rozprawa habilitacyjna, UMK, Toruń, 2001.
11. **Kowal A., Świderska-Bróż M.:** *Oczyszczanie wody.* PWN, Warszawa – Wrocław, 1996.
12. **Nowak D., Wójcik-Szczedzińska M., Bień J.:** *Charakterystyka osadów ściekowych w aspekcie mikrobiologicznym.* Mat. Konf. *Osady ściekowe w praktyce,* Częstochowa – Ustroń, 21-26, 1998.
13. Polska Norma – PN-EN 1189-2000: *Woda i ścieki. Oznaczanie fosforu. Oznaczanie fosforu ogólnego po utlenieniu nadtlenodisirczanem (VI) potasu.*
14. **Szustakowski M.:** *Usuwanie i odzyskiwanie fosforu ze ścieków.* Chem. Inż. Ekol., t.8, nr 12, 1249-1255, 2001.
15. **Williams J.D., Syers J.K., Walker T.W.:** *Fractionation of soil inorganic phosphate by a modification of Chang and Jackson's procedure.* Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 31-45, 1967.

16. **Zieleniewicz-Madej E., Samp P.:** *Ultradźwiękowa dezintegracja osadu nadmiernego przed stabilizacją tlenową.* II Kongres Inżynierii Środowiska PAN, Mat. Konf. tom I, Lublin, 32, 981-989, 2005.
17. **Żubrowska-Suduł M.:** *Przegląd badań nad oczyszczaniem ścieków z zastosowaniem technologii złoża ruchomego.* Rozprawa doktorska, Politechnika Warszawska, Warszawa, 2002.

The Effect of Selected Physical and Chemical Factors on Speciation of Phosphorus in Sewage Sludge Produced with Application of the Evu-Perl Technology

Abstract

Amounts of phosphorus liberated from sewage sludge during biological wastewater treatment depend on chemical, biological and physical conditions which are found in a treatment plant. Presence of oxygen is one of the basic conditions which decides of phosphorus liberation and accumulation. Under anaerobic conditions liberation of phosphorus through so-called return dissolving takes place [8], while under aerobic conditions phosphorus is assimilated by bacteria present in the sludge mass or in the biological film.

Phosphorus speciation in sewage sludge obtained with the EvU-Perl technology was analyzed using the Golterman method. The investigation was conducted for sludge samples subjected to the action of such factors as oxygenation, ultrasonification, precipitation and temperature changes in reference to unprepared sludge. The results show that the predominant fraction of phosphorus, with the content being more than 40%, is Ca-EDTA-P with phosphorus in the biologically available form. Oxygenation is reported to have the greatest influence on P speciation.

For a sludge from biological deposit EvU-Perl substantially lower differences of part of phosphorus speciation fractions in comparison to examined earlier [3, 4] sewage sludge coming from wastewater treatment plant using activated sludge method. Lower influence of physico-chemical factors on speciation is caused by movement of shapes used in the deposit, which weaken impact of factors. Even so, in order to determine dependence between part of phosphorus speciation forms in sewage sludge and impact of phisico-chemical factors, analysis of multiple regression was conducted. Values of coefficients achieved after analysis are given in table 2.

To sum up data in table 2 following conclusions may be formulated:

- oxygenation has the biggest impact on speciation of phosphorus in sewage sludge coming from biological deposit EvU-Perl,
- influence of other examined parameters is lower,
- part of mobile and biologically available fractions is increasing during oxygenation; this creates favourable conditions of phosphorus availability when sewage sludge is used in agriculture.

27

Wpływ czasu przetrzymania wsadu w bioreaktorze na stabilizację kompostu[1]

Robert Sidełko
Politechnika Koszalińska

1. Wstęp

Gospodarka osadami ściekowymi to, przede wszystkim, kwestia unieszkodliwiania osadów przez poddanie ich procesom przekształceń chemicznych, fizycznych bądź biologicznych (ustawa o odpadach z 27 kwietnia 2001r. – Dz.U. Nr 62, poz.628). W przypadku stosowania metod biologicznych, efektem jest uzyskanie tzw. stabilizatów, czyli materiału o niskiej aktywności biologicznej [1]. Jednocześnie stabilizacja osadów jest warunkiem *sine quanon* ich rolniczego wykorzystania. Zarówno fermentacja jak i kompostowanie osadów stanowią uznane metody biologicznego przetwarzania. Zgodnie z trzecim dokumentem roboczym w sprawie wykorzystania osadów ściekowych, opublikowanym w Brukseli (ENV.E./LM, 27 kwietnia 2000r.), oba procesy są klasyfikowane jako tzw. tradycyjne sposoby przetwarzania osadów.

Kompostowanie osadów może dotyczyć zarówno osadów surowych, jak również osadów po fermentacji [5]. Stosowanie technologii z wykorzystaniem obu procesów w różnej konfiguracji, jest uwarunkowane wieloma czynnikami [2]. W przypadku, gdy zagospodarowanie osadów polegać będzie na rolniczym wykorzystaniu, to kompostowanie powoduje zmianę kwalifikacji produktu. Uzyskany w ten sposób kompost, jako nawóz organiczny, podlega ustawie o nawozach i nawożeniu, co znacznie zwiększa możliwości jego wykorzystania.

Stosowane obecnie technologie kompostowania są rozwinięciem dwóch podstawowych metod, polegających na prowadzeniu całego procesu jednoeta-

[1] Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2007-2008 jako projekt badawczy rozwojowy

powo z wykorzystaniem pryzm kompostowych, bądź w układzie dwuetapowym, z zastosowaniu reaktorów w trakcie trwania intensywnego rozkładu (I-etap) i dojrzewaniem kompostu w warunkach polowych (II-etap) [4]. Podstawową zaletą układów wykorzystujących reaktory jest możliwość monitorowania zmian parametrów technologicznych, głównie: wilgotności, intensywności napowietrzania i temperatury, co zapewnia szybki przebieg pierwszej tzw. gorącej fazy kompostowania. Wymiernym efektem stosowania reaktorów w układach dwuetapowych powinno być skrócenie fazy intensywnego rozkładu materii organicznej, a w rezultacie całego cyklu produkcyjnego. Dotychczas nie opracowano formuły określającej związek między czasami trwania obu etapów, co w praktyce ułatwiłoby zarówno eksploatację, jak i projektowanie kompostowni odpadów organicznych, w tym również osadów ściekowych.

2. Cel, zakres i metodyka badań

Celem przeprowadzonych badań było ustalenie szybkości rozkładu materii organicznej w trakcie dojrzewania kompostu w warunkach polowych, w zależności od czasu przetrzymania wsadu w bioreaktorze.

Przedstawione w artykule wyniki dotyczą wybranego etapu badań (jednego z czterech), prowadzonych przez Katedrę Gospodarki Odpadami Politechniki Koszalińskiej na terenie kompostowni komunalnych osadów ściekowych w Kościerzynie. Metoda badań terenowych, prowadzonych w skali technicznej, zakładała monitorowanie pięciu niezależnych cykli, różniących się czasem przetrzymania masy organicznej – wsadu, w bioreaktorze. Wsad stanowiły odwodnione mechanicznie osady i słoma rzepakowa w stosunku masowym obu komponentów wynoszącym średnio 4,93 (osady/słoma), a objętościowym 0.79. Każdy cykl obejmował dwie fazy produkcji kompostu. Pierwsza faza tzw. gorąca, przebiegała w warunkach bioreaktora obrotowego o pojemności 125 m^3 wyposażonego w układ napowietrzania mechanicznego i w zależności od cyklu trwała odpowiednio: 7, 10, 14, 18 i 21 dni. W drugiej fazie tzw. dojrzewania, kompost świeży kierowany był na pryzmy, gdzie w warunkach polowych był przetrzymywany przez cztery miesiące.

Badania laboratoryjne próbek kompostów obejmowały badania fizykochemiczne i mikrobiologiczne. W prezentowanym materiale zaprezentowano jedynie wyniki oznaczeń substancji organicznej i pomiaru temperatury kompostu w trakcie trwania całego procesu.

Próbki do badań były pobierane i przygotowywane do analiz zgodnie z normami:

- PN-Z-15011-1 pt. Kompost z odpadów komunalnych. Pobieranie próbek,
- PN-R-04006 pt. Nawozy organiczne. Pobieranie i przygotowanie próbek obornika i kompostu.

- PN-Z-15011-3 pt. Kompost z odpadów komunalnych. Oznaczenie: pH, zawartości substancji organicznej, węgla organicznego, azotu, fosforu i potasu.

2. Wyniki badań

Zmiany temperatury w kolejnych fazach kompostowania dla poszczególnych cykli, przedstawiono na rysunku 1. Konstrukcja wykresów nawiązuje do sposobu prowadzenia badań, polegającego na okresowym, zgodnym z długością przyjętych cykli, ujmowaniu z reaktora objętości ok. 2 m^3 kompostu świeżego, przygotowania pryzm i kontynuowania badań w warunkach polowych. Stwierdzono, że w dniu wyładunku i formowania pryzmy, niezależnie od rodzaju cyklu, następowało obniżenie temperatury kompostu. Przykładowo, w cyklu 7-dniowym, z 60°C do 36°C. Jednak w kolejnych dobach obserwowano gwałtowny wzrost temperatury, która osiągała różne wartości i utrzymywała się przez określony czas, charakterystyczny dla poszczególnych cykli.

Zauważalny wzrost temperatury na przedstawionych wykresach, jest skutkiem okresowego przerzucania pryzm. Amplituda tych wzrostów sukcesywnie maleje w miarę upływu czasu, co dodatkowo świadczy o postępującym procesie mineralizacji. Wartość uzyskanej temperatury w trakcie tzw. próby samozagrzewania, jest podstawą stosowanego w różnych krajach indeksu stabilności RI (Rottegrad Index) [8].

Zawartość substancji organicznej (*so*), niezależnie od długości cyklu, ulegała stopniowemu obniżaniu. Przykładowo, w cyklu 7- dniowym (rys. 2), podczas fazy dojrzewania ilość sub. org. z 79,3% s.m. spadła do 68,7% s.m., co daje ubytek *so* rzędu 13%. W pozostałych cyklach, obniżenie zawartości substancji organicznej w trakcie trwania badań nie przekroczyło 15%.

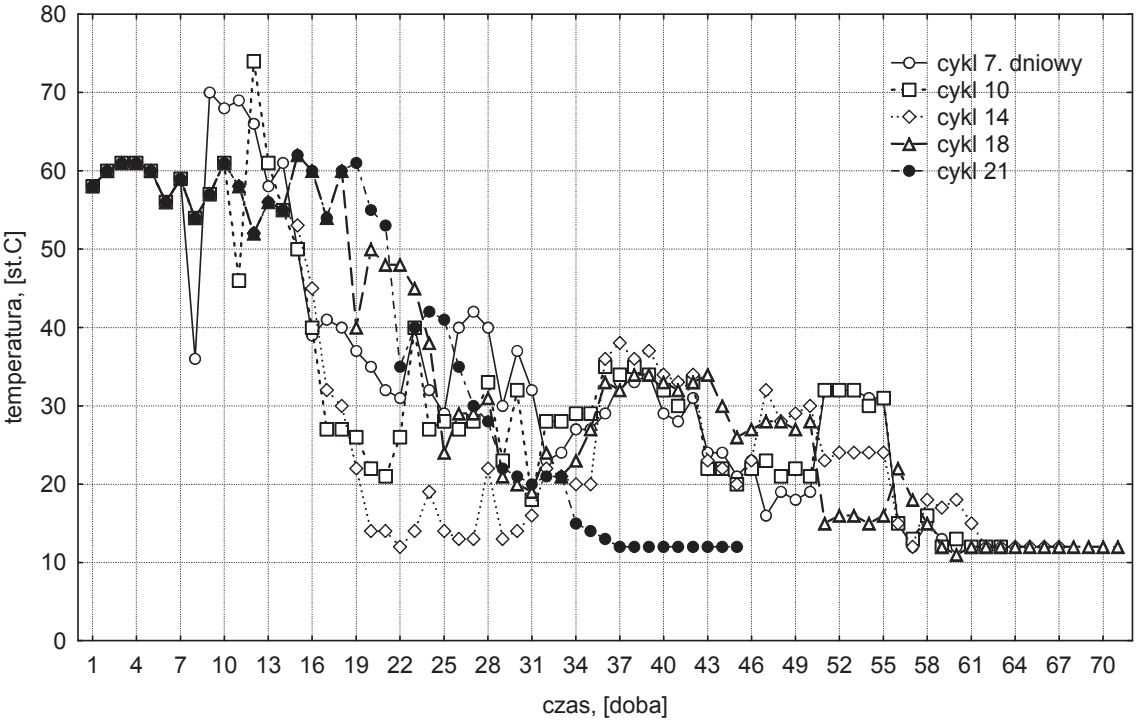
3. Analiza wyników badań

Obserwowany w trakcie prowadzenia badań, gwałtowny wzrost temperatury w pierwszej fazie kompostowania, jest wynikiem przemian biochemicznych, które mają charakter reakcji egzotermicznych [9]. Stosunkowo niewielkie zmiany średniej temperatury wsadu w trakcie trwania badań, wynoszącej ok. 56°C, są efektem regulacji ilości doprowadzanego do bioreaktora powietrza. Intensywność napowietrzania jest w tym wypadku czynnikiem decydującym o równowadze termodynamicznej układu [10]. W cyklach 7 i 10-dniowych stwierdzono wzrost temperatury w pierwszych dniach po uformowaniu pryzm, czego nie obserwowano w cyklach pozostałych. Charakterystyczne jest to, że w cyklu 7- dniowym temperatura ok. 70°C utrzymywała się przez 3 dni, a w cyklu 10- dniowym przez 1 dzień. Można zatem przypuszczać, że dłuższe przetrzymanie wsadu w bioreaktorze skuteczniej wyczerpuje zasoby tzw. łatwo

biodegradowalnych związków organicznych. W pryzmach, gdzie straty energii w wyniku konwekcji są zasadniczym elementem bilansu cieplnego, strumień ciepła generowany przez procesy utleniania substancji organicznej warunkuje wartość temperatury kompostu. Wyrównanie temperatur wewnątrz pryzmy, z temperaturą otoczenia w kolejnych cyklach, tj.: 7, 10, 14, 18 i 21-dniowych, nastąpiło odpowiednio po: 60, 57, 56, 50 i 34 dniach. Zmiany zawartości *so*, niezależnie od cyklu, przebiegały w podobny sposób (tabela 1.).

Tabela 1. Zmiany zawartości *so* w trakcie kompostowania
Table 1. Changes *om* (organic matter) concentration during composting

czas [doba]	substancja organiczna, [% s.m.]				
	cykl 7d.	cykl 10d.	cykl 14d.	cykl 18d.	cykl 21d.
0	77,5	77,5	77,5	77,5	77,5
1	73,8	73,8	73,8	73,8	73,8
7	79,3	79,3	79,3	79,3	79,3
10	75,4	84,2	84,2	84,2	84,2
14	76,9	83	74	76	76
18	75	81,5	73	83,5	83,5
21	80,3	81,3	82	71,6	74,4
28	80	78,7	81,5	83	76
35	72,9	77,3	77,8	82,5	81,2
43	70	78	77,6	80,3	79,3
49	69,3	76,9	78,2	75,5	78
61	71,3	78,2	70,6	80	79,5
77	72,1	75	78,9	78,8	79,5
91	68,7	76	77	78,4	78,1
105	–	74	77,4	78,5	77
119	-	-	71	75,8	77,3
132	-	-	-	70	73
163	-	-	-	-	67

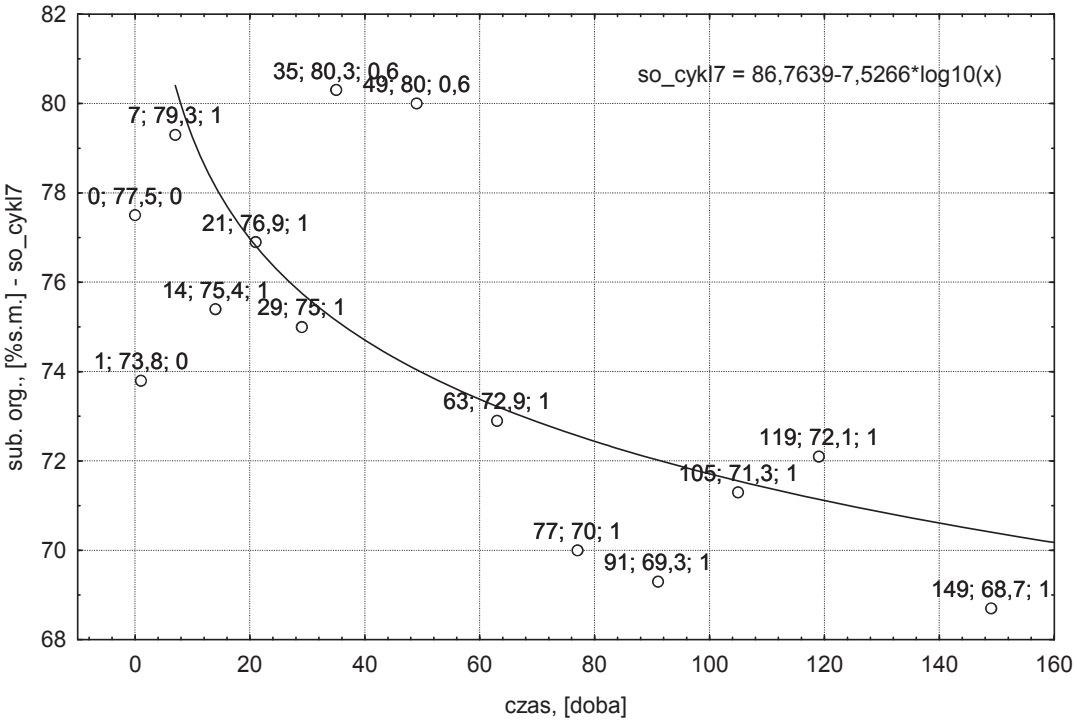


Rys. 1. Zmiany temperatury kompostu w trakcie badań
Fig. 1. Changes of temperature during composing research

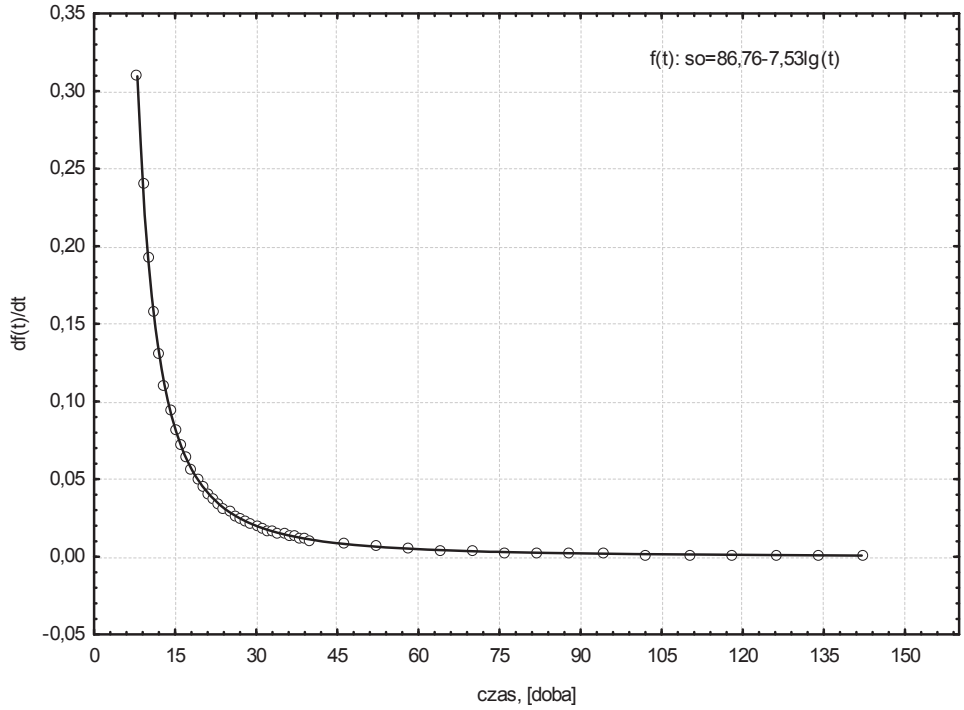
Podczas trwania fazy gorącej, zaznaczonej podkreśleniem odpowiednich liczb w tabeli 1, obserwowano wzrost wartości *so* wynikający z postępującą w tym czasie homogenizacją masy kompostowej. Sposób załadunku reaktora, polegający na jednoczesnym podawaniu podajnikiem ślimakowym osadów i materiału strukturalnego, wykluczał uzyskanie jednorodnego materiału w momencie rozpoczęcia kompostowania. Ustalona w tych warunkach wartość *so* jest średnią ważoną, gdzie wagi stanowią udziały poszczególnych składników (odwodnione osady ściekowe i słoma rzepakowa) w masie analizowanej próbki. Dojrzewanie kompostu w pryzmach wiąże się ze stopniowym spadkiem zawartości związków organicznych. Funkcję opisującą te zmiany uzyskano wykonując aproksymację wyników, z pominięciem danych dla pierwszej fazy, przez ustalenie wartości zerowych współczynników wagowych (rys. 2). Otrzymane w ten sposób funkcje stanowiły podstawę obliczeń szybkości procesu stabilizacji, mierzonego spadkiem wartości *so* w czasie, zdefiniowanej jako:

$$df(t_0)/dt, \text{ gdzie: } f(t)=so \qquad (1)$$

Wartości pochodnych (1), dla cyklu 7-dniowego przedstawiono na rysunku 3.

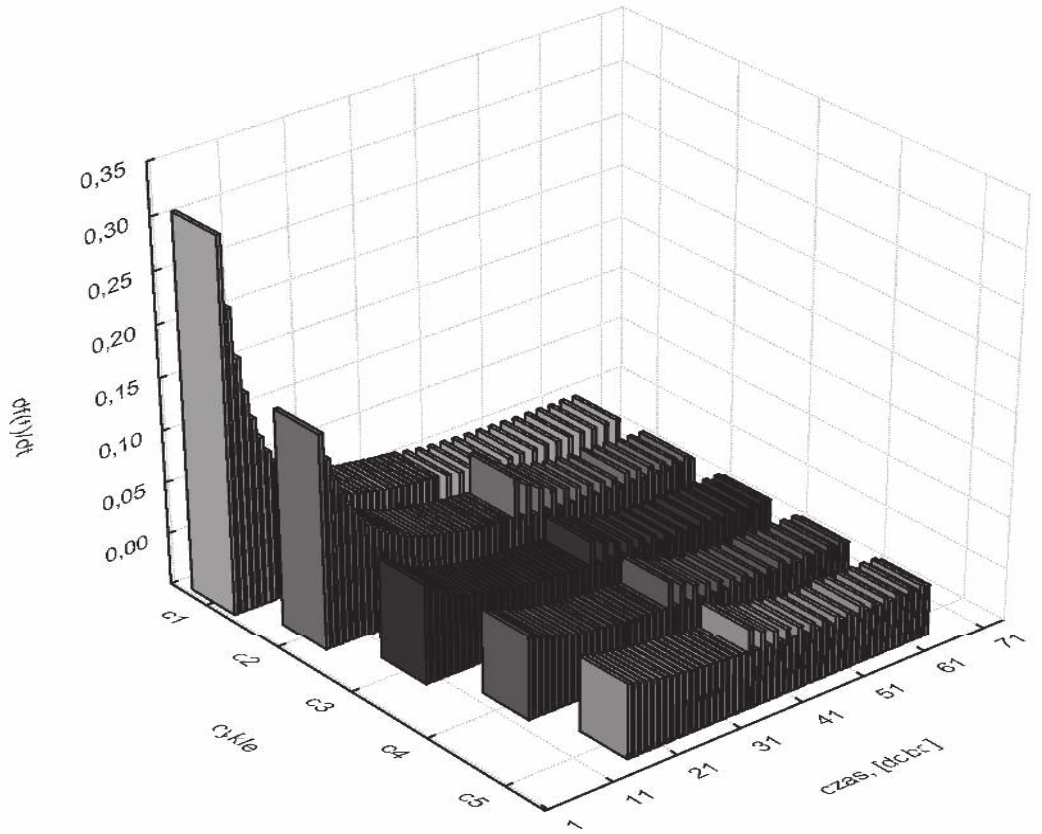


Rys. 2. Zmiana zawartości *so* w drugiej fazie kompostowania – cykl 7-dniowy
Fig. 2. Changes *om* concentration during 2nd stage of composting – 7 days cycle

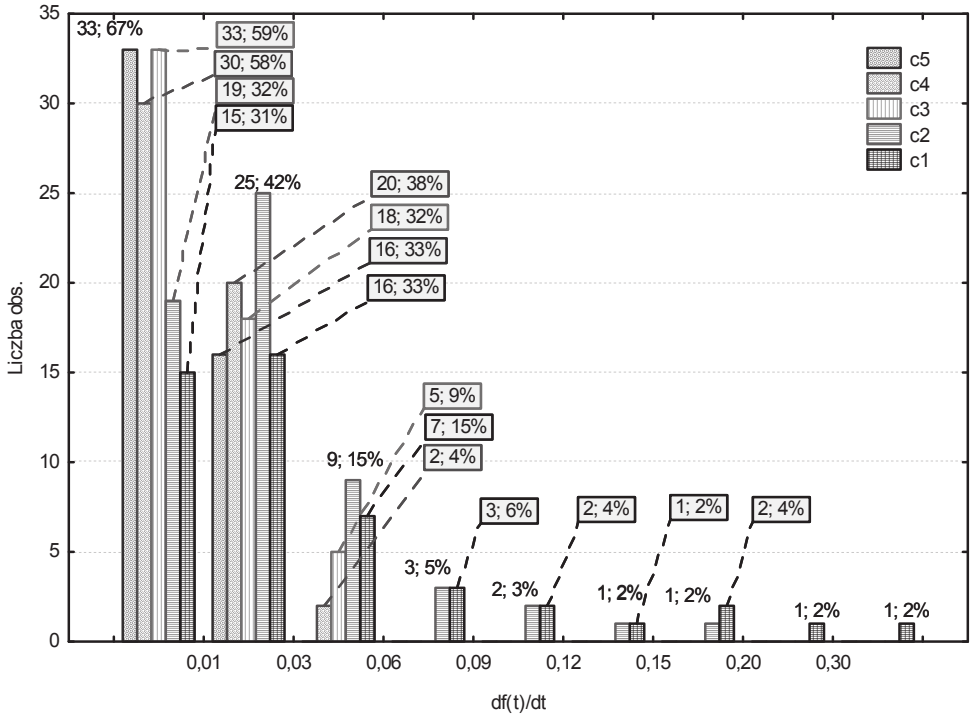


Rys. 3. Wykres szybkości rozkładu substancji organicznej- cykl 7-dniowy
Fig. 3. Graph of organic matter degradation rate – 7 days cycle

Rozkład uzyskanych wyników wyraźnie wskazuje na gwałtowny spadek szybkości procesu w pierwszych 20 dniach dojrzewania kompostu w warunkach polowych oraz stopniowe spowolnienie w kolejnych dniach. Porównanie zmian prędkości procesu rozkładu *so* dla pięciu badanych cykli, różniących się czasem przetrzymania kompostu w reaktorze, przeprowadzono w oparciu o histogram 3D przedstawiony na rysunku 4. Charakter zmian kolejnych wykresów wskazuje, że dłuższe przetrzymanie wsadu w bioreaktorze skutkuje mniej intensywnymi przemianami biochemicznymi w okresie dojrzewania kompostu w pryzmach. Świadczyć o tym mogą również histogramy 2D przedstawione na rysunku 5, obrazujące częstotliwość występowania różnych wartości $df(t_0)/dt$ w kolejnych cyklach. Przykładowo w cyklu 7-dniowy, w trakcie drugiej fazy kompostowania (pryzmy), dwukrotnie stwierdzono wartości zmiennej zależnej powyżej 0,2. W przedziale wartości $df(t_0)/dt$ w zakresie 0,06÷0,2 występują już przypadki związane z cyklem 10-dniowym. W przedziale najniższych wartości $df(t_0)/dt$, największym udziałem wynoszącym 67% wszystkich analizowanych danych, wyróżniał się cykl 21-dniowy. W tym samym przedziale, ilość danych, związanych z cyklami: 18, 14, 10 i 7-dniowymi stanowiła odpowiednio: 58, 59, 32 i 31% wszystkich danych.



Rys. 4. Wykres przestrzenny zmian $df(t_0)/dt$ dla różnych cykli
Fig. 4. The 3D-graph of $df(\mathbf{t_0})/dt$ changes for different cycles



Rys. 5. Histogram $df(t_0)/dt$ dla różnych cykli
Fig. 5. Histogram of $df(t_0)/dt$ for different cycles

4. Podsumowanie

Przedstawione w artykule wyniki stanowią fragment badań, których celem jest ustalenie związku pomiędzy czasem trwania dwóch faz kompostowania w układach dwuetapowych. Zmiany, zarówno temperatury jak i zawartości substancji organicznej w czasie trwania procesu, są jednym z wielu wskaźników opisujących proces stabilizacji kompostu [3, 6, 7]. Przeprowadzona analiza uzyskanych wyników uzasadnia stwierdzenie, że dłuższy czas przetrzymania wsadu w reaktorze skutkuje krótszym okresem stabilizacji. Podstawą takiego wniosku jest charakter zmian oznaczanych wielkości fizycznych oraz interpretacja obliczonych gradientów substancji organicznej. Zmiany obu wskaźników interpretowano w kontekście stabilności kompostu, co nie jest jednoznaczne z osiągnięciem jego dojrzałości. Trudno bowiem wnioskować, że 37 dni kompostowania, przy założeniu 21 dni przetrzymania wsadu w reaktorze (rys. 1 – cykl 21 d.), zapewnia uzyskanie kompostu dojrzałego. W tym względzie badania obejmowały oznaczania pozostałych wskaźników fizyko-chemicznych, w tym również tzw. indeksów humifikacji. Powyższe wyniki będą stanowiły treść kolejnych publikacji w Roczniku Ochrony Środowiska.

Literatura

1. **Jędrczak A.:** *Biologiczne przetwarzanie odpadów*. Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa 2007r.
2. **Epstein E.:** *The science of composting*. Technomic Publishing Company. 1997.
3. **Garcia C., Hernandez T., Costa.:** *Changes in carbon fraction during composting and maturation of organic waste*. Environmental Management. Vol. 3. 1991.
4. **Bilitewski B., Hardtle G., Marek K.:** *Podręcznik Gospodarki Odpadami.* Seidel Przywecki Sp. z .o.o., Warszawa 2003.
5. **Bień J.B.:** *Osady Ściekowe. Teoria i praktyka*. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej. Częstochowa 2002.
6. **Bernal M.P., Paredes C., Sanchez-Monedero M.A., Cegarra J.:** *Maturity and stability parameters of compost prepared with a wide range of organic waste*. Bioresource Technology. Vol 63, 91-99. 1998.
7. **Zmora-Nahum S., Markovitch O., Tarchitzky J., Chen Y.:** *Dissolved organic carbon (DOC) as a parameter of compost maturity*. Solid Biology and Biochemistry. Vol.37, 2109-2116. 2005.
8. **Hue N.V., Liu J.:** *Predicting compost stability*. Compost Science and Utilization. Vol. 6, 6-13. 1995.
9. **Goyal S., Dhull S.K., Kapoor K.K.:** *Chemical and biological changes during composting of different organic waste and assessment of composting maturity*. Bioresources Technology. Vol. 96, 1584-1591. 2005.
10. **Weppen P.:** *Process calorimetry on composting of municipal organic waste*. Biomass and Bioenergy, Vol. 21, 289-299, 2001.

Relationship Between Time of Feedstock Retention in Reactor and Compost Stabilization Process

Abstract

This study presented investigation results of temperature and organic matter changes during two stages composting process. The feedstock components were dewatered not digested sewage sludge and rape straw as a structural material. The aim of investigation concerned determination of relationship between time of composting duration in rotating rector (125 m^3 volume) and time of stabilization of compost in periodically browsed windrows. Five cycles with different time of feedstock retention were monitored: 7, 10, 14, 18 and 21 days. The second stage of composting in all cycles lasted five months. The results show that longer compost retention in reactor effectively reduce time needed for compost stabilization.

Results presented in this paper are a part of investigations which have on aim determination of relationship between duration time of two phases of composting in two stage systems. Changes of both, temperature and content of organic substances durin the

process, are one of many parameters which describe process of compost stabilisation [3, 6, 7]. Conducted analysis of achieved results allows to state that longer retention time of feedstock in the reactor causes shorter period of stabilisation. The basis of such conclusion is character of changes of determined physical parameters and interpretation of calculated gradients of organic substances. Changes of both parameters were interpreted in the context of compost stability, which is not synonymous with achieving its maturity. It is hard to conclude, that 37 days of composting, with assumption of 21 days of retention of feedstock in the reactor (fig. 1 – 21 days cycle), assures gaining mature compost. In this regard examinations also included determinations of other physico-chemical parameters, including so-called humification index. Those results will be the content of next papers in the Annual Set of Environment Protection.

28

Główne źródła rtęci w organizmach ludzi nie narażonych zawodowo[1]

Ewa Leśniewska, Małgorzata Iwona Szynkowska, Tadeusz Paryjczak
Politechnika Łódzka

1. Wstęp

Rtęć zajmuje jedno z pierwszych miejsc na liście najbardziej niebezpiecznych, globalnych zanieczyszczeń środowiska. Nie pełni żadnej znanej roli biologicznej, jest natomiast toksyczna dla wszystkich żywych organizmów.

Skażenie rtęcią, początkowo postrzegane jako poważny problem lokalny, stanowi obecnie problem powszechny. Wynika to ze specyficznej natury tego metalu, która zdeterminowana jest mnogością jego form, dużą lotnością i ruchliwością w środowisku. Toksyczne działanie rtęci i jej związków zależy głównie od formy w jakiej występuje (rtęć elementarna, nieorganiczne i organiczne związki rtęci), od drogi wniknięcia do organizmu, dawki oraz czasu ekspozycji. Najbardziej groźne dla człowieka (zwłaszcza dla płodu i małych dzieci) są organiczne związki metylortęciowe, ponieważ uszkadzają one przede wszystkim ośrodkowy układ nerwowy [58÷61].

Rtęć uwolniona do środowiska naturalnego pozostaje w nim, przemieszczając się w różnej postaci pomiędzy jego elementami: powietrzem, wodą, osadami, glebą oraz organizmami żywymi. Ze względu na swoją stosunkowo dużą lotność może zostać przeniesiona na duże odległości. Nie ulega biodegradacji i dlatego bardzo długo utrzymuje się w środowisku, gromadząc się w łańcuchach troficznych i przedostając się do organizmu ludzkiego.

W środowisku naturalnym rtęć występuje głównie w łupkach węglowych i łupkach bitumicznych oraz zasadowych skałach krystalicznych, w glebach gliniastych i torfowych, oraz stanowi zanieczyszczenie paliw kopalnych.

---

[1] Praca finansowana ze środków KBN w latach 2006-2009, projekt badawczy N2007 07531/3611.

W węglu jego koncentracja dochodzi do 1 ppm, a w ropie naftowej czasami przekracza 2 ppm, co jest wynikiem geochemicznej właściwości rtęci – powinowactwa do związków siarki i związków organicznych [23].

Związki rtęci o bardzo zróżnicowanych właściwościach chemicznych i fizycznych włączane są w różne cykle obiegu przyrodniczego. Biogeochemiczny obieg rtęci zależy nie tylko od jej stężenia, ale i od fizyczno-chemicznych reakcji określających formy występowania. Specyficzne zachowanie się rtęci w różnych ekosystemach utrudnia pełne przewidywanie ekologicznych i zdrowotnych skutków zanieczyszczenia.

Źródła emisji rtęci do środowiska dzieli się na dwie podstawowe grupy. Pierwsza z nich jest to emisja naturalna, głównie z wyziewów wulkanicznych i podwodnych. Do drugiej, znacznie bardziej niebezpiecznej, zaliczamy gospodarczą działalność człowieka.

Emisja rtęci do atmosfery ze źródeł antropogenicznych wzrosła wraz z uprzemysłowieniem. Spowodowana jest przede wszystkim spalaniem paliw kopalnych i odpadów komunalnych, produkcją w procesach przemysłowych stosujących rtęć i jej związki, produkcją cementu, hutnictwem, oraz paleniskami domowymi. Okazuje się, że jednym z głównych źródeł emisji antropogenicznej rtęci (30-60%) jest spalanie paliw kopalnych, głównie węgla kamiennego i brunatnego [25, 51, 15]. Analizując diagramy przedstawione w Komunikacie Komisji dla Rady i Parlamentu Europejskiego z Brukseli z roku 2004 [7] przedstawiające emisję rtęci ze spalania węgla w różnych krajach europejskich możemy zaobserwować, że Polska pozostaje największym emiterem tego toksycznego metalu zarówno dla dużych elektrowni powyżej 50 MW (~27%), jak i małych elektrowni poniżej 50 MW (~37%) (dla porównania Hiszpania czy Niemcy odpowiednio po ~14 i 12%).

Emisje te powiększają pulę rtęci krążącą w środowisku. Zatem wydaje się konieczne, aby monitorować i kontrolować akumulowanie się rtęci w organizmach żywych, w faunie i florze oraz człowieku.

Globalne emisje atmosferyczne wzrosły w latach 1990÷2000 aż o ok. 20%. Poziom emisji w Europie spadł w tym okresie o około 60%, lecz Europa pozostaje nadal znaczącym źródłem rtęci odkładającej się na innych kontynentach i w Arktyce.

Rtęć pomimo znacznych ograniczeń emisji spowodowanych znacznymi zmianami w technologiach przemysłowych, oczyszczania gazów odlotowych i utylizacji odpadów [48], normatywami prawnymi i realizacją zaleceń Unii Europejskiej – powszechnie występuje w środowisku, we wszystkich jego komponentach i w całych łańcuchach troficznych, ponieważ nigdy nie ginie w środowisku, trzeba zatem pamiętać, że zanieczyszczenie dzisiaj naszego środowiska będzie stanowiło również problem w przyszłości [33]. Racjonalne zagospodarowa-

nie rtęci stwarza poważne trudności, gdyż według szacunków WHO, 26% rtęci wykorzystywanej przez człowieka stanowi odpad i trafia do środowiska [36].

Kluczowym celem powinno być obniżenie poziomów rtęci w środowisku oraz stopnia narażenia ludzi na kontakt z rtęcią, w szczególności z metylortęcią. Eliminacja problemu metylortęci odkładającej się głównie w rybach prawdopodobnie będzie wymagać dziesiątek lat, ponieważ obecny poziom skażenia wynika z emisji rtęci w przeszłości i jego zmniejszenie będzie wymagać czasu, nawet w przypadku zaprzestania emisji [53]. Działanie toksyczne metylortęci spowodowało masowe zatrucia (tysiące przypadków zatrucia, setki zgonów) głównie w Japonii, w okolicach zatoki Minamata i Niigata [17, 55] oraz Iraku [20]. Te wydarzenia spowodowały coraz większe zainteresowanie społeczności międzynarodowej problemami, jakie niesie ze sobą ten toksyczny pierwiastek.

Istnieje więc powszechny międzynarodowy konsensus, co do potrzeby ograniczenia uwalniania rtęci do środowiska i jak najszybszego jej wycofania, gdziekolwiek jest to tylko możliwe.

2. Strategia Wspólnoty w zakresie rtęci

Rada Zarządzająca Programu Narodów Zjednoczonych ds. Ochrony Środowiska (UNEP) w 2003 roku uznała, że dowody świadczące o znacznym negatywnym wpływie rtęci i związków rtęci na ludzi i środowisko są na tyle wystarczające, aby podjąć dalsze działania na szczeblu międzynarodowym celem zmniejszenia zagrożenia wynikającego z uwolnień rtęci i jej związków do środowiska. Jednak w decyzji ustanawiającej Program na rzecz międzynarodowych działań dotyczących rtęci nie podjęto wiążących postanowień na poziomie światowym.

W dniu 28 stycznia 2005 r. Komisja przyjęła Komunikat dla Rady i Parlamentu Europejskiego dotyczący Strategii Wspólnoty w zakresie rtęci. W marcu 2006 roku rezolucję w sprawie strategii Wspólnoty w zakresie rtęci przyjął Parlament Europejski. Zaproponowano w niej 20 działań dotyczących wszystkich aspektów cyklu „życia rtęci" [25]. Poniżej przedstawiono wybrane podjęte już Decyzje:

2.1. Bezpieczna utylizacja baterii i akumulatorów

Stanowisko w sprawie baterii i akumulatorów oraz zużytych baterii i akumulatorów ma z założenia zminimalizować negatywny ich wpływ na środowisko, a tym samym poprawę jego stanu. W tym celu kolejna Dyrektywa [10] zakazuje wprowadzania do obiegu niektórych baterii i akumulatorów zawierających rtęć lub kadm. Promuje również wysoki poziom zbierania i recyklingu zużytych baterii i akumulatorów.

Zakazem wprowadzania do obrotu objęte są wszystkie baterie i akumulatory, w których zawartość wagowa rtęci wynosi powyżej 0,0005%. Nie stosuje się zakazu do ogniw guzikowych o zawartości rtęci nie wyższej niż 2%.

Państwa Członkowskie podejmują działania mające na celu selektywną zbiórkę zużytych baterii i akumulatorów, co pozwoli na osiągnięcie wysokiego poziomu ich recyklingu i redukcji ilości toksycznych składników w strumieniu mieszanych odpadów komunalnych.

Według Dyrektywy system zbierania powinien być tak opracowany, aby nie obciążał kosztami końcowych użytkowników, ani też nie wprowadzał obowiązku zakupu nowej baterii lub akumulatora. Zobowiązuje również dystrybutorów do nieodpłatnego zbierania zużytych baterii i akumulatorów.

Dyrektywa ustanawia docelowe poziomy zbierania zużytych baterii i akumulatorów dla Państw Członkowskich. Minimalne poziomy zbierania jakie muszą być osiągnięte to:

- 25% do dnia 26 września 2012 roku,
- 45% do dnia 26 września 2016 roku.

2.2. Ograniczenia w zakresie wprowadzania do obrotu niektórych urządzeń pomiarowych zawierających rtęć

W lipcu 2007 roku Parlament Europejski zaakceptował propozycję zakazu stosowania rtęci w termometrach lekarskich oraz w innych urządzeniach pomiarowych przeznaczonych do otwartej sprzedaży konsumentom [11]. Sprzedaż nowych termometrów rtęciowych zarówno profesjonalnych jak i domowych jest zabroniona od 3 kwietnia 2009 roku, z wyjątkiem dodatkowych sześciu miesięcy dla barometrów. Istniejące urządzenia już znajdujące się na rynku mogą być w dalszym ciągu używane, naprawiane oraz kupowane lub sprzedawane w obrocie wtórnym.

2.3. Bezpieczne składowanie i zakaz wywozu rtęci metalicznej

Od 15 marca 2011 roku ma obowiązywać rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie bezpiecznego składowania oraz zakaz wywozu rtęci metalicznej, rud rtęci i jej innych związków [12]. Związki rtęci wykorzystywane w celach naukowych nie będą objęte zakazem. Posłowie uzgodnili, że odpady zawierające rtęć powinny być składowane pod ziemią, w kopalniach soli lub w głębokich formacjach skalnych albo w specjalnych miejscach na powierzchni w sposób bezpieczny dla ludzkiego zdrowia i środowiska do czasu ich unieszkodliwienia. Komisja rozważy wprowadzenie zakazu importu rtęci do 2010 roku.

3. Rtęć w rybach

Stężenie rtęci w rybach jest bardzo zróżnicowane i zależy od wielu aspektów. Bardzo ważny jest czynnik geograficzny związany z obszarem bytowania i jakością dostępnego pokarmu, jak również biologiczny wynikający z cech gatunkowych, takich jak wielkość organizmu i jego tkanki mięśniowej oraz mechanizmu wchłaniania.

Rtęć wskutek metabolizmu mikroorganizmów może się przekształcić w metylortęć gromadząc się w organizmach (biokoncentracja) lub akumulować w łańcuchach troficznych (biomagnifikacja). Dotyczy to zwłaszcza środowiska wodnego, ryb oraz ssaków morskich. Stężenie rtęci w tkankach ryb, ptaków i ssaków wodnych może być nawet od 10 000 do 100 000 razy wyższe niż w otaczającej wodzie [5, 42].

Rtęć w tkankach mięśni ryb może nawet osiągnąć poziomy milion razy wyższe niż stężenie tego toksycznego metalu w wodzie. Metylortęć budzi największy niepokój. Jest bowiem silną neurotoksyną, która włączając się do łańcucha pokarmowego akumuluje się w rybach drapieżnych, w całej żywej przyrodzie oraz ludziach. Największe ilości rtęci akumulowane są w rybach znajdujących się na szczycie łańcucha pokarmowego, np. w tuńczyku czy mieczniku. Udowodniono też, że wysokie stężenia rtęci mogą występować w ptakach jedzących ryby i ssakach tj. wydrach, nurach, norkach. W mięśniach zwierząt ziemnowodnych, pochodzących z tej samej okolicy, stwierdzono następujące ilości rtęci: bóbr (roślinożerny) – 0,032 μg/g, szop (wszystkożerny) – 0,278 μg/g, wydra (rybożerna) – 0,889 μg/g [28].

Szacuje się, że 75÷95% rtęci w rybach i owocach morza ma formę metylortęci [16]. Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności (EFSA) w dniu 24 lutego 2004 roku wydał opinię dotyczącą występowania rtęci i metylortęci w żywności i zatwierdził PTWI (tymczasowe tolerowane tygodniowe pobranie) na poziomie 1,6 μg związków metylortęci na 1 kg masy ciała [44]. W przypadku kobiet w ciąży metylortęć atakuje rozwijający się mózg płodowy oraz centralny układ nerwowy. Nawet stosunkowo małe ilości mogą indukować u dzieci poważne utrudnienia w chodzeniu, mówieniu, słyszeniu czy pisaniu. Także niemowlęta mogą być wystawione na jej działanie w wyniku karmienia piersią. EPA (Agencja Ochrony Środowiska, Environmental Protection Agency) szacuje, że na świecie około 7 milionów kobiet i dzieci regularnie zjada ryby zanieczyszczone rtęcią powyżej poziomu uznawanego za bezpieczny [18].

EFSA stwierdził, że zawartości rtęci wykrywane w produktach żywnościowych innych niż ryby i owoce morza budziły mniejszy niepokój. W tych innych rodzajach środków spożywczych rtęć z reguły nie występuje w postaci metylortęci, dlatego też uważa się, że stanowią one mniejsze zagrożenie.

Maksymalne dopuszczalne poziomy dla niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych dla krajów UE podaje Rozporządzenie Komisji (WE) [44] . Średnia całkowita zawartość rtęci w jadalnych częściach produktów rybołówstwa nie może przekraczać 0,50 mg/kg świeżej masy. Ta średnia granica jest jednak zwiększona do 1,0 mg/kg świeżej masy dla jadalnych części gatunków ryb takich jak np. halibut, szczupak, grenadier, rekin, tuńczyk. Powyższe Rozporządzenie obowiązuje od dnia 1 marca 2007 roku.

Najnowsze Rozporządzenie [46] będzie obowiązywać od dnia 1 lipca 2009 roku i zmienia dotychczas obowiązujące ponieważ, z nowych informacji wynika, że dobre praktyki w rolnictwie i rybołówstwie nie pozwalają na utrzymanie zawartości ołowiu, kadmu i rtęci w niektórych gatunkach organizmów wodnych na tak niskim poziomie jak jest to wymagane w załączniku do rozporządzenia aktualnie obowiązującego [44]. Do gatunków ryb dla których najwyższe dopuszczalne stężenie rtęci ustalono na poziomie 1,0 mg/kg świeżej masy dodano miętusa królewskiego i węgorza różowego.

Wysokie zawartości ołowiu, kadmu i rtęci zostały stwierdzone w niektórych suplementach diety. Wykazano, że suplementy te mogą mieć znaczący udział w narażeniu konsumentów na te toksyczne metale. Określono zatem najwyższy dopuszczalny poziom rtęci w suplementach diety i wynosi on 0,10 mg/kg świeżej masy [46].

3.1. Wybrane wyniki badań zawartości rtęci w rybach z Morza Bałtyckiego, Wisły i Odry oraz dostępnych w handlu

3.1.1. Poziom rtęci w zależności od miejsca bytowania ryb

W mięsie ryb o dużym znaczeniu gospodarczym dla krajów europejskich – śledzia, szprota, dorsza, czarniaka i plamiaka – średnia zawartość rtęci nie przekracza 0,1 μg/g. W 1 g mięsa ryb drapieżnych jest ok. 0,5-1,0 μg rtęci, a w przypadku szczególnie dużych osobników do kilku μg/g [38].

Na podstawie wieloletnich danych z piśmiennictwa zauważono, że stężenie rtęci w rybach odłowionych z Wisły jest czterokrotnie wyższe w porównaniu do ryb z innych łowisk [52].

W obszarach strefy brzegowej Morza Bałtyckiego zarówno w wodzie, zawiesinie, jak i w osadzie występują wyższe stężenia rtęci niż w obszarach oddalonych od strefy brzegowej [2,3]. Zaobserwowano trzykrotnie wyższą koncentrację rtęci w skrzelach oraz dwukrotnie wyższą w gonadach storni zatokowej w porównaniu ze stornią pełnomorską. W tkance mięśniowej ryb, dla której wyniki stężeń Hg były najwyższe, wystąpiło mniejsze zróżnicowanie, a poziom rtęci był tylko 30% większy w rybach z zatoki w porównaniu z organizmami z otwartego morza [1].

W latach 1996–2000 przeprowadzono badania [41] ryb odłowionych w Międzyodrzu (dolny bieg Odry) oraz w rejonie Wrocławia (górny bieg Odry). Największe ilości rtęci oznaczono w mięśniach okoni oraz boleni z rejonu Międzyodrza, u których wykazano odpowiednio 0,28 i 0,23 mg Hg/kg. Stężenia tego metalu w mięśniach ryb pozostałych gatunków były niższe, lecz we wszystkich przypadkach porównanie ryb z górnego biegu Odry ze złowionymi w dolnym biegu rzeki wskazywało, że wyższe zawartości rtęci występowały w mięśniach ryb z drugiego obszaru.

Badania ryb odłowionych z Wisły w pobliżu Warszawy i Włocławka wykazały wyższe średnie stężenie rtęci w rybach odłowionych w 2002 roku w porównaniu z 1998 i 2000 rokiem. W roku 2002 badano tylko ryby odłowione w zbiorniku włocławskim w pobliżu tamy, gdzie gromadzi się najwięcej zanieczyszczeń. Wcześniejsza praca wykazywała, że ryby z okolic Włocławka są bardziej zanieczyszczone metalami ciężkimi w porównaniu do ryb odłowionych w okolicach Warszawy czy Zalewu Zegrzyńskiego [50]. W rybach odłowionych w 2000 roku w Zalewie Zegrzyńskim wykryto średnio 0,130 mg Hg/kg.

3.1.2. Poziom rtęci w poszczególnych tkankach ryb

W rybach odłowionych w polskiej strefie brzegowej Bałtyku w sezonie zimowym, wysokie stężenie rtęci w porównaniu ze skrzelami czy gonadami oznaczono w tkance mięśniowej. Skrzela wszystkich ryb poddanych analizie, oznaczały się niską koncentracją Hg, co wskazuje, że wchłanianie rtęci z wody podczas oddychania w niskich temperaturach ma mniejsze znaczenie niż pobieranie z pokarmem. Poziom zanieczyszczeń w gonadach organizmów zwykle zmienia się w skali roku i jest to związane z detoksykacją organizmów i wydalaniem związków toksycznych poprzez ikrę [35]. W narządach rozrodczych śledzia z Zatoki Puckiej stwierdzono najwyższe stężenie rtęci w porównaniu z gonadami siei, okonia czy storni. Wynika to prawdopodobnie z przenoszenia metalu z tłuszczem do tkanki rozrodczej.

W pracy [41] zawartość rtęci w rybach odłowionych z Odry oznaczono w próbkach mięsni, wątroby, nerek i skrzeli. Porównując zawartości rtęci w narządach ryb zauważono, że w większości przypadków najwyższe stężenia tego pierwiastka występowały w mięśniach. Wyjątek stanowiła wyższa zawartość rtęci w nerkach płoci oraz w nerkach i wątrobach rozpióra z wód Międzyodrza (dolny bieg Odry) [41]. Średnie stężenie rtęci w wątrobie ryb stanowi około 50÷70% średniego stężenia rtęci w mięśniach ryb. Podsumowując, można stwierdzić, że ryby kumulują rtęć głównie w tkance mięśniowej, w mniejszym stopniu w wątrobie i jelitach [49].

3.1.3. Poziom rtęci w tkance mięśniowej

Na zawartość rtęci w mięśniach ryb wpływ wywiera wiele następujących czynników: zawartość rtęci w wodzie, temperatura, zawartość tlenu rozpuszczonego oraz węgla organicznego, odczyn wody, rodzaj spożywanego pokarmu, jak również gatunek, wiek oraz rozmiar ryb [9].

Zawartość rtęci w mięśniach ryb drapieżnych jest przyjętym obecnie wskaźnikiem poziomu zanieczyszczenia ekosystemów wodnych [26].

Rtęć w badanych rybach w Zatoce Puckiej była nierównomiernie akumulowana zarówno w poszczególnych rybach tego samego gatunku, jak i w ich narządach czy samych tkankach. Stężenie rtęci w tkance mięśniowej w pobliżu płetwy ogonowej dorsza było dwudziestokrotnie wyższe, a u storni nawet trzydziestokrotnie wyższe w porównaniu z mięśniami w okolicy głowy. Jest to prawdopodobnie związane z intensywniejszym przyrostem w okolicach płetwy ogonowej, gdzie koncentracja rtęci się zwiększa [1].

W badaniach ryb odłowionych w Wiśle w pobliżu Warszawy i Włocławka wykonanych w latach 1998, 2000 i 2002 najwyższe stężenie rtęci, dla ryb drapieżnych oznaczono w mięśniach bolenia 0,45 mg/kg i 0,35 mg/kg świeżej masy w 2002 roku oraz szczupaka – 0,25 mg/kg w 2000 roku. Wśród ryb niedrapieżnych najwyższy poziom rtęci oznaczono w mięśniach leszcza – 0,33 mg/kg w 2000 roku i 0,31 mg/kg w 2002 roku. Średnie stężenie rtęci w mięśniach badanych ryb wynosiło 0,122 mg/kg w 1998 roku, 0,169 mg/kg w 2000 roku i 0,209 mg/kg w 2002 roku [49].

Według danych GUS, zawartość rtęci w mięśniach karpi w ostatnich latach była znacznie niższa, średnio wynosiła 0,035 mg/kg, a w 2001 roku mieściła się w zakresie od 0,003 mg/kg do 0,148 mg/kg, z medianą 0,024 mg/kg [49].

Wyniki badań zawartości rtęci całkowitej w tkance mięśniowej ryb, dostępnych w handlu i pochodzących z prywatnych hodowli z okolic Łodzi, zostały opublikowane w 2005 roku [54] przez autorów niniejszej pracy. Uzyskano następujące wyniki [Hg w mg/kg] : dla ryb zakupionych w sklepach – łosoś 0,092; płotka 0,168; śledź 0,359; tuńczyk 0,415; dla ryb pochodzących z prywatnej hodowli – karp 0,156; zębacz 0,296; okoń 0,320.

W ostatnim okresie na rynku polskim pojawiło się wiele nowych gatunków ryb. W pracy [39] przedstawiono wyniki badań chemicznych: ryby maślanej, okonia nilowego, suma afrykańskiego i pangi. Metale toksyczne (Cd, Pb, As, Hg) występują w badanych rybach na niskim poziomie i nie stwarzają zagrożeń dla zdrowia konsumentów. Jedynie w mięśniach ryby maślanej odnotowano podwyższoną zawartość rtęci (średnio 0,3 mg/kg), przy dopuszczalnej jej zawartości wynoszącej 0,5 mg/kg. Zawartość metali toksycznych w mięśniach pozostałych badanych gatunków ryb występuje na podobnym poziomie jak ich zawartości w rybach bałtyckich.

4. Amalgamaty stomatologiczne

Rtęć jest jednym ze składników amalgamatów stosowanych w wypełnieniach stomatologicznych, stanowiąc do 50% wagowych.

Amalgamaty to ogólna nazwa stopów metali. Tworzy się je przez rozpuszczenie innych metali w rtęci w warunkach otoczenia. Większość metali tworzy amalgamaty. Nierozpuszczalne w rtęci jest m.in. żelazo, dlatego jest wykorzystywane na naczynia do przechowywania amalgamatów. Po ogrzaniu rtęć wyparowuje całkowicie z amalgamatów, dlatego też wykorzystywana jest np. do ekstrakcji srebra lub złota z rudy [8].

Amalgamat stomatologiczny inaczej zwany ortęcią powstaje, gdy mieszany jest stop srebra z rtęcią. W skład stopu wchodzą również cyna i miedź w formie drobnych cząstek Ag_3Sn i Ag-Sn [8]. Kiedyś, w amalgamatach niskomiedziowych powstawał produkt cynowo-rtęciowy, nazywany fazą γ_2 ($Sn_{7\text{-}8}Hg$ o strukturze heksagonalnej). Cynowa faza (γ_2) jest najmniej pożądanym produktem reakcji, ponieważ powoduje zwiększenie podatności amalgamatu na korozję i zmniejsza jego wytrzymałość mechaniczną [37]. Obecnie w amalgamatach wysokomiedziowych faza γ_2 została wyeliminowana. Wzrosła więc odporność amalgamatu na korozję i pęknięcia brzeżne [8].

Stop srebrowo-cynowy zawiera metale w stosunku 3:1 i jest produkowany w postaci miałkiego proszku, który po zmieszaniu z podobną ilością rtęci daje dwa produkty reakcji:

$$\underset{\gamma}{Ag_3Sn} + Hg \rightarrow \underset{\gamma_1}{Ag_2Hg_3} + \underset{\gamma_2}{Sn_7Hg}$$

Rtęć reaguje tylko z atomami znajdującymi się na powierzchni cząstek stopu, tworząc cienki płaszcz reakcji, która spaja razem rdzenie oryginalnych cząstek w związany amalgamat, który nie zawiera wolnych cząsteczek rtęci.

Aby ograniczyć wydzielanie rtęci z amalgamatu w trakcie wiązania, wprowadzono stop rtęciowo-indowy zamiast czystej rtęci. Amalgamatami wolnymi od rtęci określa się amalgamaty zawierające gal zamiast rtęci. Nie stosuje się ich często, ponieważ są mniej odporne na korozję niż amalgamaty wysokomiedziowe z rtęcią [8].

Obecnie wykorzystuje się wyłącznie amalgamaty w formie kapsułkowej. Zarówno proszek srebra, jak i rtęć pakowane są do małych zgrzewanych pojemników i umieszczane jednocześnie w jednorazowych kapsułkach [21, 57]. Plomby amalgamatowe ze względów kosmetycznych nie wykorzystuje się do zębów przednich [47].

Amalgamat nie posiada zdolności adhezji ani w stosunku do szkliwa, ani zębiny. Istnieje możliwość powstania mikroszczeliny pomiędzy wypełnieniem a tkankami zęba. Mikroprzenikanie po założeniu wypełnienia można zre-

dukować przez pokrycie ścian ubytku lakierem. Amalgamat jest uznawany za materiał niedrażniący, ale jego brak zdolności do wiązania z tkankami zęba pozwala na wnikanie bakterii w głąb ubytku wzdłuż wypełnienia i uszkadzanie przez nie miazgi poprzez kanaliki zębinowe. Ściany ubytku znajdujące się naprzeciw miazgi powinny zostać pokryte materiałem podkładowym zamykającym kanaliki zębinowe [37].

Amalgamat jest uznany za materiał bezpieczny dla ludzkiego organizmu, tym niemniej coraz częściej pojawiają się w literaturze badania budzące wątpliwości. Uważa się, że rtęć może być uwalniana z wypełnień amalgamatowych do jamy ustnej [34, 56] będąc głównym źródłem ekspozycji na rtęć ludzi nie narażonych zawodowo i ludzi, w diecie których ryby i owoce morza pojawiają się rzadko.

W krajach Unii Europejskiej nie rekomenduje się zakładania amalgamatów. W Polsce wykorzystuje się je tylko w przychodniach publicznej służby zdrowia. Już w 2006 roku resort zdrowia deklarował, że czyni starania, by za 4-5 lat Polacy nie mieli już w zębach amalgamatowych wypełnień. Nawet zwolennicy amalgamatu twierdzą, że człowiek nie powinien mieć więcej niż 6-7 takich plomb.

Z wypełnienia wykonanego z amalgamatu rtęciowego o składzie: 52% rtęci, 33% srebra, 12,5% cyny i 2% miedzi, rtęć w postaci par uwalnia się w ilościach 85,1÷326 μg Hg/m^3 do 7 dni po wypełnieniu [31].

Jednak do tej pory nie dowiedziono, że rtęć przedostaje się z wypełnienia w ilościach zagrażających zatruciu organizmu. Badań dotyczących wymywania rtęci z amalgamatów jest jak dotąd niewiele, a ich wyniki bywają dyskusyjne. Tym niemniej, autorzy wielu prac badając zawartość rtęci np. we włosach czy w moczu, osób posiadających wypełnienia amalgamatowe i bez nich, stwierdzają dla pierwszej grupy zauważalnie większe stężenia rtęci w badanych próbkach. Boszke i inni [6] stwierdzają, że większe zawartości rtęci, statystycznie istotne, były w moczu badanych posiadających wypełnienia amalgamatowe (0,12-1,97 Hg [μg · dm^{-3}]) w porównaniu z grupą kontrolną (0,13-0,95 Hg [μg · dm^{-3}]). Podkreślają przy tym, że stężenia w moczu pacjentów mieściły się w zakresie 1-5 μg Hg· dm^{-3}, tolerowanym u ludzi nie narażonych zawodowo na związki rtęci [56].

Autorzy niniejszej pracy badali uwalnianie jonów rtęci z amalgamatów dentystycznych. Wyniki zostaną wkrótce opublikowane [29].

W stomatologii amalgamatów używa się od stu pięćdziesięciu lat, ale ostatnio obserwuje się unikanie wypełnień amalgamatowych zabezpieczając się przed ewentualnym zagrożeniem zdrowia pacjenta i personelu medycznego. Uważa się, że alergicy uczuleni na amalgamaty i osoby, którym bardzo zależy na wyglądzie zębów – mogą wymienić je na wypełnienia kompozytowe, które

łatwo dopasować kolorystycznie do naturalnego odcienia zębów. Przy usuwaniu wypełnień amalgamatowych trzeba jednak zachować określone procedury.

Należy również zaznaczyć, że materiały stanowiące wypełnienia stomatologiczne takie jak kompozyty czy porcelana mają jednak w stosunku do amalgamatów gorsze właściwości mechaniczne. Ponadto stosowanie wypełnień kompozytowych również może stanowić w pewnym stopniu zagrożenie dla zdrowia pacjenta, bowiem polimery wchodzące w skład tych wypełnień mogą mieć działanie niepożądane [43].

Uzasadniona jest opinia, że należy ograniczać obciążenie organizmu rtęcią, stosując do wypełnień amalgamaty bez fazy gamma-2. Wypełnień amalgamatowych nie powinno się stosować u kobiet w ciąży i u osób z chorobami nerek [36].

5. Rtęć w kosmetykach

Substancje konserwujące są niezbędnymi składnikami kosmetyków. Jednak nie są to składniki o działaniu korzystnym dla skóry. Ciągle aktualny jest temat poszukiwania efektywnych, a jednocześnie w pełni bezpiecznych konserwantów. Godnym polecenia jest stosowanie w kosmetykach naturalnych substancji o działaniu antyseptycznym. Timerosal (thiomerosal, merthiolate, vitaseptol – sól sodowa kwasu 2-etylortęciotiosalicylowego) jest konserwantem głównie w kosmetykach kolorowych stosowanych do makijażu okolicy oczu. W kosmetykach do makijażu i demakijażu oczu jego maksymalne stężenie może wynosić 0,007% (tj. 70 ppm w przeliczeniu na rtęć) [30, 13]. O obecności związków rtęci w kosmetykach donoszono już we wcześniejszych pracach [14, 24].

6. Rtęć składnikiem leków

W latach trzydziestych ubiegłego stulecia do konserwowania szczepionek zaczęto stosować timerosal. Uznano wtedy, że jego dodatek jest niezbędny jako środek zapobiegający namnażaniu się grzybów czy bakterii w szczepionce umieszczonej w opakowaniu wielodawkowym. Z czasem, w miarę jak rosła liczba szczepionek dawanych niemowlętom, rosła tez ilość wstrzykiwanego dzieciom, timerosalu. Timerosal to w 50% rtęć. W sumie dziecko w pełni szczepione w latach dziewięćdziesiątych mogło otrzymać około 237,5 mikrogramów rtęci w pierwszych piętnastu miesiącach życia. W październiku 1998 roku Agencja Żywności i Leków (FDA) zakazała stosowania timerosalu w lekach sprzedawanych bez recepty. Każda szczepionka zawierająca ten składnik przekracza zalecenia Agencji Ochrony Środowiska (EPA) wynoszące 0,1 mikrograma/kg dziennie. W 1999 roku Administracja Żywności i Leków uznała, że niemowlęta, które były szczepione preparatami zawierającymi tiomersal

mogły wchłonąć łącznie ilość rtęci przekraczającą federalne zalecenie bezpieczeństwa. W 2001 roku FDA poprosiła producentów szczepionek aby usunęli timerosal ze szczepionek dla dzieci (w Danii już w 1992 roku wycofano szczepionki zawierające timerosal). Przed wydaniem zakazu przez FDA, rtęć była dodawana do kropel do oczu, preparatów do szkieł kontaktowych, sprejów do nosa, kremów antykoncepcyjnych, kremów na hemoroidy, zastrzyków przeciw alergiom i środków antyseptycznych takich jak Mercurochrome i Merthiolate.

Zatrucie rtęcią zostało powiązane z wieloma chorobami, m. in. takimi jak artretyzm, Alzheimer, multiple sclerosis, fibromyalgia, lapus, syndrom chronicznego zmęczenia, depresja, bipolar disorder, schizofrenia, trudności w nauce i ADHD [32].

Dyskusję zapoczątkował artykuł opublikowany w The Lancet w 1998 r., dotyczący szczepionki złożonej (MMR) przeciwko śwince, odrze i różyczce.

Naukowcy twierdzą, że nie ma związku między obecnością timerosalu w szczepionkach, a chorobami u dzieci o podłożu neurologicznym czy psychologicznym [np. 19].

W Polsce dostępne są szczepionki nie zawierające lub zawierające tylko śladowe ilości timerosalu. Nie ma go w szczepionkach w opakowaniach jednodawkowych, m.in. Engerix B czy Vaxigrip.

7. Metody analizy

Najbardziej rozpowszechnioną metodą analizy metali, w tym także rtęci jest absorpcyjna spektrometria atomowa (ASA). W nowoczesnych spektrometrach możliwe jest stosowanie różnych atomizerów. Najstarszą techniką atomizacji jest atomizacja w płomieniu palnika (F-ASA), oznaczenie większości pierwiastków jest możliwe na poziomie mg/dm^3. Obecnie często stosuje się atomizery elektrotermiczne, którymi są najczęściej kuwety grafitowe. Oznaczenie pierwiastków śladowych możliwe jest nawet na poziomie ng/dm^3. Innymi technikami jest generacja wodorków oraz oznaczanie zawartości rtęci techniką zimnych par (CV-AAS). Przy zastosowaniu koncentratora, granica wykrywalności nawet ng/dm^3. Procedurę oznaczania rtęci w produktach żywnościowych tą metodą podaje norma PN-EN 13806:2003 [22].

Najprostszą techniką emisyjnej spektrometrii atomowej jest płomieniowa emisyjna spektrometria atomowa (F-AES). Pojawienie się plazmowych źródeł wzbudzenia spowodowało dalszy rozwój tej techniki. Największe zastosowanie analityczne znalazła atomowa spektrometria emisyjna z indukcyjnie sprzężoną plazmą (ICP-AES).

Atomowa spektrometria fluorescencyjna (AFS) daje dobre efekty w analizie pierwiastków tworzących lotne wodorki oraz rtęci techniką zimnych par (CV-AFS).

Najnowszą metodą jest spektrometria mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie wzbudzonej (ICP-MS). Przewyższa ona wcześniej wymienione metody pod względem czułości i granic wykrywalności. Najczęściej stosuje się detektor kwadrupolowy. Od kilku lat wykorzystywany jest w tej technice również analizator czasu przelotu (TOF).

Wśród metod analitycznych wykorzystywanych do oznaczania zawartości rtęci należy jeszcze wymienić między innymi, neutronową analizę aktywacyjną [40] i chromatografię gazową [4].

Jedną z najczęściej stosowanych do oznaczania zawartości rtęci jest technika zimnych par atomowej spektroskopii absorpcyjnej (cold vapour atomic absorption spectroscopy – CV AAS), która jest szeroko stosowana ze względu na szybkość i prostotę oznaczenia oraz to, że występujące interferencje można łatwo usunąć [27]. Metoda ta charakteryzuje się wysoką czułością, szczególnie gdy stosuje się zatężanie par rtęci przez tworzenie amalgamatu ze złotem.

Instytut Chemii Ogólnej i Ekologcznej Politechniki Łódzkiej posiada automatyczny analizator rtęci MERCURY-SP-3D japońskiej firmy Nippon Instruments Corporation [53]. Oznaczanie zawartości rtęci głównie jest na nim wykonywane, chociaż Instytut dysponuje większością omówionych powyżej technik.

Sposób pobierania próbek i metody analiz do celów urzędowej kontroli poziomów rtęci reguluje Rozporządzenie Komisji (WE) [45].

Literatura

1. **Bełdowska M. Zawalich K. Kwaśniak J. Falkowska L.:** *Rtęć w rybach w polskiej strefie brzegowej Bałtyku.* Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, 31, 394, 2007.
2. **Bełdowska M.:** *Morze jako magazyn i źródło atmosferycznej rtęci (na przykładzie basenu Gdańskiego).* Praca doktorska, Uniwersytet Gdański 2004.
3. **Bełdowski J.:** *Uwarunkowania oraz znaczenie stężeń i specjacji rtęci w osadach dennych zachodniej części Basenu Gdańskiego.* Praca doktorska, Uniwersytet Gdański 2004.
4. **Berlin M.:** *Handbook on Toxicology of Metals*, Elsevier, vol. 2, Amsterdam 1990.
5. **Boening D. W.:** *Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review,* Chemosphere, 40, 1335, 2000.
6. **Boszke L., Kowalski A., Surdacka A., Czajka-Jakubowska A.:** *Rtęć w moczu mieszkańców Poznania.* Materiały konferencji: Rtęć w środowisku, Identyfikacja zagrożeń dla zdrowia człowieka, I Ogólnopolska Konferencja Naukowa, 181, Gdynia 9-11 maja 2007.
7. *Consultation Document.* Commission of the European Communites , Brussels, 15 March 2004.

8. **Craig R. G., Powers J. M., Wataha J. C.:** *Dental materials. Properties and manipulation. Wydawnictwo* Mosby Inc., polskie wydanie, *Materiały stomatologiczne* pod redakcją Limanowskiej – Shaw H., Wydawnictwo Medyczne Urban & Partner, Wrocław 2000.
9. **Downs S. G., MacLeod C. L., Lester J. N.:** *Mercury in precipitation and its relation to bioaccumulationin fish*. Water Air Soil Poll, 108, 149, 1998.
10. Dyrektywa 2006/66/WE z dnia 6 września 2006 roku.
11. Dyrektywa 2007/51/WE z dnia 25 września 2007 roku.
12. Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej, 2007/C 168/09 z dnia 20 lipca 2007 roku.
13. Dziennik Ustaw Nr 72, poz. 642 zał. 4, z dnia 30 marca 2005 roku.
14. **Fisher A. A.:** *Contact Dermatitis.* Williams & Wilkins, Baltimore 1995.
15. **Fitzgerald W. F.:** *Is mercury increasing in the atmosphere? The need for an atmospheric mercury network.* Water, Air and Soil Pollution, 80, 245, 1995.
16. **Gochfeld M.:** *Cases of mercury exposure, bioavailability, and absorption*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 56, 174, 2003.
17. **Graeme K. A., Pollack C. V.:** *Heavy metal toxicity, part I: arsenic and mercury.* J Emerg Med., 16, 45, 1998.
18. *Health Effects of Mercury*. Environmental Working Group: Mercury falling: an analysis of mercury pollution from coal-burning power plants, Washington, 1999.
19. **Heron J., Golding J.:** *Thimerosal Exposure in Infants and Developmental Disorders: A Prospective Cohort Study in the United Kingdom Does Not Support a Casual Association.* Pediatrics, 114 (3), 577, 2004.
20. **Houeto P., Sandouk P., Baud F. J., Levillain P.:** *Elemental mercury vapour toxicity: treatment and levels in plasma and urine.* Hum. Exp. Toxicol., 13, 848, 1994.
21. **Jakubik M.:** *Biomaterials for dentistry fillings – the properties.* The diploma. Gdansk University of Technology, Mechanical Department, Gdańsk, 2005.
22. **Juszczak L.:** *Chemiczne zanieczyszczenia żywności i metody ich oznaczania – cz. I.* Laboratorium Przemysłowe, 3, 38, 2008.
23. **Kabata-Pendias A., H. Pendias H.:** *Biogeochemia pierwiastków śladowych.* PWN, Warszawa, 1993.
24. **Kiawai K., Zhang X-M., Nakagawa M. i wsp.:** *Allergic contact dermatitis due to mercury in a wedding ring and cosmetic.* Contact Dermatitis, 31,330, 1994.
25. Komunikat Komisji dla Rady i Parlamentu Europejskiego, *Strategia Wspólnoty w zakresie rtęci.* Bruksela, 28 stycznia 2005.
26. **Kozak E., Sebastian M., Suchy M., Szczepaniak W., Szpadt R., Zawada A.:** *Zanieczyszczenia środowiska rtęcią i jej związkami.* PIOŚ, Warszawa 1994.
27. **Krata A., Bulska E.:** *Critical evaluation of analytical performance of atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry for mercury determination.* Spectr. Acta, B, 60, 345, 2005.
28. **Lech T.:** *Wpływ rtęci i jej związków na środowisko współczesnego człowieka.* Wiadomości chemiczne 52, 87, 1998.
29. **Leśniewska E., Szynkowska M. I., Paryjczak T.:** *Uwalnianie rtęci z amalgamatów dentystycznych,* publikacja w przygotowaniu.
30. **Malinka W.:** *Zarys chemii kosmetycznej.* Volumed, Wrocław 1999.

31. **Marek M.:** *Relase of mercury from dental amalgam.* J. Dent. Res., 69, 1167, 1990.
32. Nałęcz-**Jawecki G.** :*Badanie toksyczności środowiska wodnego metodą bioindykacji*. Biuletyn Wydziału Farmaceutycznego Akademii Medycznej w Warszawie, 2, 2003.
33. *Natural Resources Defense Council*. Environmental Working Group: Mercury falling: an analysis of mercury pollution from coal-burning power plants, 1999.
34. **Olędzka A.:** *Pełzająca śmierć – rtęć w plombach*. Wegetariański Świat, 5, 8, 1998.
35. **Pazdro K.:** *Oszacowanie narażenia organizmów w morskich ekosystemach przybrzeżnych na ksenobiotyki z grupy trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO).* Rozprawy i Monografie, 20, 2007.
36. **Piątkowska D.,** (red): *Kompendium próchnicy zębów*. WM, Warszawa 1999.
37. **Pitt Ford T. R.:** *Odbudowa zębów.* PZWL, Warszawa 1994.
38. **Plessi M. Bertelli D., Monzani A.:** *Mercury and selenium content in selected seafood.* J. Ford Composition and Analysis, 14, 461, 2001.
39. **Polak-Juszczak L., Usydus Z.:** *Nowe na polskim rynku gatunki ryb – ocena chemiczna.* Wiadomości Rybackie, Pismo Morskiego Instytutu Rybackiego w Gdyni, 5-6, (151), 11, 2006.
40. Praca zbiorowa,: *Kryteria zdrowotne środowiska. Rtęć.*Wydawnictwo Instytutu Medycyny Pracy w Łodzi, Warszawa 1983.
41. **Protasowicki M. Ciereszko W., Perkowska A., Ciemniak A., Bochenek I., Brucka-Jastrzębska E.:** *Metale ciężkie i chlorowane węglowodory w niektórych gatunkach ryb z rzeki Odry.* Ochrona Środowiska, 9, 95, 2007.
42. **Rand G.:** *Fundamentals of aquatic toxicology*. Taylor & Francis, Washington 1995.
43. **Reichl F.X.,Walther U., Durner J., Kehe K., Hickel R., Kunzelmann K. H., Spakl W., Hume W. R., Benschop H., Forth W.:** *Cytotoxicity of dental composite components and mercury compounds in lung cells*. Dent.Mater., 17, 95, 2001.
44. Rozporządzenie Komisji (WE) nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 roku.
45. Rozporządzenie Komisji (WE) nr 333/2007 z dnia 28 marca 2007 roku.
46. Rozporządzenie Komisji (WE) nr 629/2008 z dnia 2 lipca 2008 roku.
47. **Rymkiewicz S., Świeczko-Żurek B.:** *Kierunki rozwoju materiałów kompozytowych na wypełnienia stałe jako alternatywy amalgamatów stomatologicznych*. Politechnika Gdańska, Wydział Mechaniczny, Gdańsk 2005.
48. **Smith C. M., Trip L. J.:** *Mercury policy and science in northeastern North America: the mercury action plan of the New England governorsand eastern Canadian premiers.* Ecotoxicology, **14**, 19, 2005.
49. **Stężyca E., Bzdęga J., Pawlikowska K., Siwicki A.:** *Zawartość rtęci w rybach z Wisły w latach 1998 – 2002.* Prob. Hig. Epidemiol., 86, 27, 2005.
50. **Stężyca E., Bzdęga J., Siwicki A.:** *Zanieczyszczenie kadmem, ołowiem i rtęcią ryb odłowionych z Zalewu Zegrzyńskiego i Wisły.* Problemy Higieny, 73, 138, 2001.
51. **Swaine D. J.:** *Why trace elements are important.* Fuel Process. Technol. 21, 65, 2000.
52. **Szprengier-Jurkiewicz T.:** *Skażenie rtęcią żywności pochodzenia zwierzęcego w Polsce.* Med. Wet., 52, 163-166, 1996.

53. **Szynkowska M I., Leśniewska E., Paryjczak T.:** *Konieczność kontrolowania rtęci w środowisku*. Przem. Chem., 82(3), 240, 2003.
54. **Szynkowska M.I., Albińska J., Leśniewska E., Paryjczak T.:** *Determination of mercury cntent in different species of fish.* Chemistry for Agriculture. Development in Production and use of new Agrochemicals (ed. Górecki H., Dobrzański Z., Kafarski P.), vol.6, 533, 2005.
55. **Wang Q., Kim D., Dionysiou D. D., Sorial G. A., Timberlake D.:** *Sources and remediation for mercury contamination in aquatic systems – a literature review*. J. Environmental Pollution 131, 323, 2004.
56. WHO, *Environmental health criteria 118. Inorganic mercury*. Geneva, 1991.
57. www.corrosion-doctors.org/Implants/amalgam.htm.
58. **Goyer R.A.:** *Toxic effect of heavy metals.* In: Casarett and Donll's Toxicology. The Basic Science of Poisoning. M.O. Amadur, J. Donll, C.D. Klaassen. Pergamon Press, 623-680, 1991.
59. **Osame M., Hamanda R.:** *Minamata disease and other mercurysyndrome.* In: Toxicology of Metals. Wyd. L.W. Chang. Lewis Publishers, 337-351, 1996.
60. **Szkilnik R., Nowak P., Kiszka W., Brus R., Konecki J.:** *Zawartość amin biogennych oraz wychwyt (3H)glukozy w mózgu szczurów prenatalnie narażonych na rtęć.* Konferencja „Metabolizm Leków i Ksenobiotyków". Bukowina Tatrzańska. Streszczenia 20 (P–1–4), 2000.
61. **Szkilnik R., Durczok A., Brus R., Konecki J., Kuballa G.:** *Wpływ kwimpirolu (agonisty receptorów dopaminowych D2) na wychwyt (3H) glukozy w mózgu dorosłych szczurów narażonych na rtęć we wczesnym okresie rozwoju osobniczego.* XXXVII Zjazd Polskiego Towarzystwa Biochemicznego, Toruń, streszczenia 360 (P–14D–72), 2001.

Main Sources of Mercury in Human Organisms not Exposed Professionally

Abstract

Toxic sources of mercury emission into the environment and human organisms were given. The strategy of Union concerning mercury as well as some of its decisions were presented. In the case of people not exposed to mercury professionally diet rich in fish and dental amalgam are the main sources of mercury.

Some results of studies of mercury content in fish were presented. Current regulations in force determining maximal acceptable norms for mercury content in fish, fish products and diet supplements were given. It was pointed out that 75-95% of mercury in fish and seafood is in the form of methylmercury, which is the strong neurotoxin, the current PTWI norm (EFSA) is 1.6 μg of methylmercury compounds per a kilo of body mass (1.6 μg/kg bw/week). The amounts of mercury found in food products other than fish and seafood are not so worrying because in the case of these

products mercury does not appear in the form of methylmercury, which poses less threat.

Mercury amalgams used as dental fillers were characterized. UE does not recommend amalgams as dental fillers. Even those in favour using claim that a man should not have more than 6-7 of such fillers them. So far no studies proved that the amount of mercury released from a amalgam dental fillers into organism is can lead to poisoning. However, authors of many studies of mercury content in hair or urine carried out in 2 groups of people which and without amalgam dental fillers found out that the content of mercury was noticeably higher among those with the amalgam fillers. It was recognized that using amalgam without gamma –2 phase would reduce the exposure to mercury. Amalgam dental fillers should not be used in the case of pregnant women and people suffering from kidney disorders. Some attention was paid to mercury compounds which can possibly appear as preservation substances (mainly thimerosal) in some cosmetics, medicines and vaccines. Methods of mercury analysis were presented. 57 publications were cited.

29

Analiza wybranych parametrów kolmatacji w procesie filtracji grawitacyjnej

Jacek Piekarski
Politechnika Koszalińska

1. Wprowadzenie

Filtracja to proces technologiczny polegający na rozdziale fazy stałej od ciekłej. Ścieki kierowane do procesu filtracji grawitacyjnej stanowią roztwór chemiczny jednofazowy lub są mieszaniną zawartych w fazie ciekłej zanieczyszczeń stałych (układ dwufazowy – ciekły) [4, 6]. Zatrzymywanie zanieczyszczeń ze ścieków o charakterze mieszaniny polega na mechanicznym działaniu warstwy filtracyjnej, przez klinowanie w jej porach zanieczyszczeń stałych tj. kolmatację [8, 10]. Proces kolmatacji jest zjawiskiem złożonym, w którym obok mechanicznego zatrzymania fazy stałej w złożu porowatym, mogą zachodzić zjawiska kolmatacji fizycznej, chemicznej oraz biologicznej [2, 3]. Kolmatacja fizyczno-chemiczna wywołana jest adsorpcją cząstek fazy stałej ścieków na powierzchni ziaren warstwy filtracyjnej, najczęściej w warunkach polaryzacji elektrostatycznej tych ziaren. Kolmatacja chemiczna wywołana jest osadzaniem się na ziarnach osadu w postaci węglanów wapnia i związków żelaza oraz innych substancji mineralnych nierozpuszczalnych w danych warunkach. Proces kolmatacji chemicznej potęguje się wraz ze wzrostem prędkości przepływu. Kolmatacja biologiczna wywołana jest zatrzymaniem w osadzie bakterii, których aktywność może zwiększyć proces kolmatacji [12]. Analiza wypływu poszczególnych parametrów na przebieg procesu filtracji pozwala stwierdzić, że precyzyjny opis filtracji jest trudny, dlatego niezbędne są eksperymenty prowadzone w możliwie szerokim zakresie zmienności parametrów, by opis procesu filtracji był możliwie dokładny [1, 5, 7, 9].

Celem niniejszej pracy była analiza wpływu wielkości uziarnienia frakcji stałej tworzącej kolmatację na zmianę wartości zagęszczenia masowego fazy stałej oraz współczynnika filtracji i kolmatacji w procesie filtracji grawitacyjnej na złożu porowatym.

2. Metoda badań

W ramach badań przeprowadzono cykl eksperymentów z zastosowaniem jako nadawy zawiesiny węglowej o zagęszczeniu β_N=1000 mg/dm^3. Wykorzystano złoże filtracyjne ze SUW w Koszalinie o charakterystyce przedstawionej w tabeli 1 oraz na rysunku 2. Złoże filtracyjne każdorazowo umieszczano w wypełnionym wodą cylindrze z przeźroczystego tworzywa o średnicy D=5 cm, wolno zasypując go małymi partiami piasku, który w sposób naturalny osadzał się na dnie. Kolumna wypełniana była złożem filtracyjnym do wysokości L_F=30 cm (1478 g piasku krzemionkowego). W dolnej części kolumny filtracyjnej, na przewodzie o średnicy d=1,6 cm, łączącym złoże z naczyniem przelewowym umieszczono zawór odcinający oraz zawór spustowy do poboru próbek filtratu. Następnie porcjami do kolumny wprowadzano zawiesinę węglową o zagęszczeniu β_N=1000 mg/dm^3 i temperaturze około T=21°C do wysokości zwierciadła medium L_N=17 cm nad złożem filtracyjnym. Wybór węgla jako frakcji stałej tworzącej zawiesinę kolmatacyjną, wynikał z kontrastu koloru w stosunku do złoża, i tym samym łatwości obserwacji zjawiska kolmatacji w procesie filtracji grawitacyjnej. Różnica pomiędzy początkową wysokością zwierciadła zawiesiny oraz zwierciadłem filtratu w naczyniu przelewowym wynosiła h_0=36 cm. Zawiesinę ponad złożem filtracyjnym mieszano aby zapobiec opadaniu cząstek fazy stałej i tworzeniu się nieprzepuszczalnej warstwy kolmatanta na powierzchni złoża filtracyjnego.

W serii badań mierzono czas t [s] obniżania się zwierciadła nadawy w kolumnie filtracyjnej na wysokości L=13 cm w zależności od ilości przefiltrowanego medium V [cm^3] dla trzech frakcji fazy stałej tworzącej zawiesinę, tj.: φ_K<0,04 mm, $\varphi_K \in$ <0,063÷0,08> mm; $\varphi_K \in$ <0,08÷0,125> mm. Następnie wykonano badania wartości wskaźnika zagęszczenia β_F [mg/dm^3] filtratu. Doświadczenie kończono w momencie znacznego wydłużenia się czasu filtracji.

W trakcie pomiaru różnica wysokości hydraulicznych $\Delta H(t) = H_A(t) - H_B$, wymuszająca przepływ zawiesiny przez warstwę porowatego materiału filtracyjnego ulegała zmianie. W rezultacie zmieniał się strumień objętości $q_V(t)$ przepływającej zawiesiny. W takich doświadczalnych warunkach równanie wg Darcy'ego, umożliwiające wyznaczenie strumienia objętościowego q_V, przyjmuje postać:

$$q_V(t)=K\cdot A\cdot \Delta H(t)\cdot L_F^{-1} \left[m^3\cdot s^{-1}\right] \tag{1}$$

gdzie:

K – współczynnik filtracji, [m/s],
A – powierzchnia filtracji, [m^2],
ΔH – różnica wysokości hydraulicznych, [m],
L_F – wysokość warstwy filtracyjnej, [m].

gdzie:

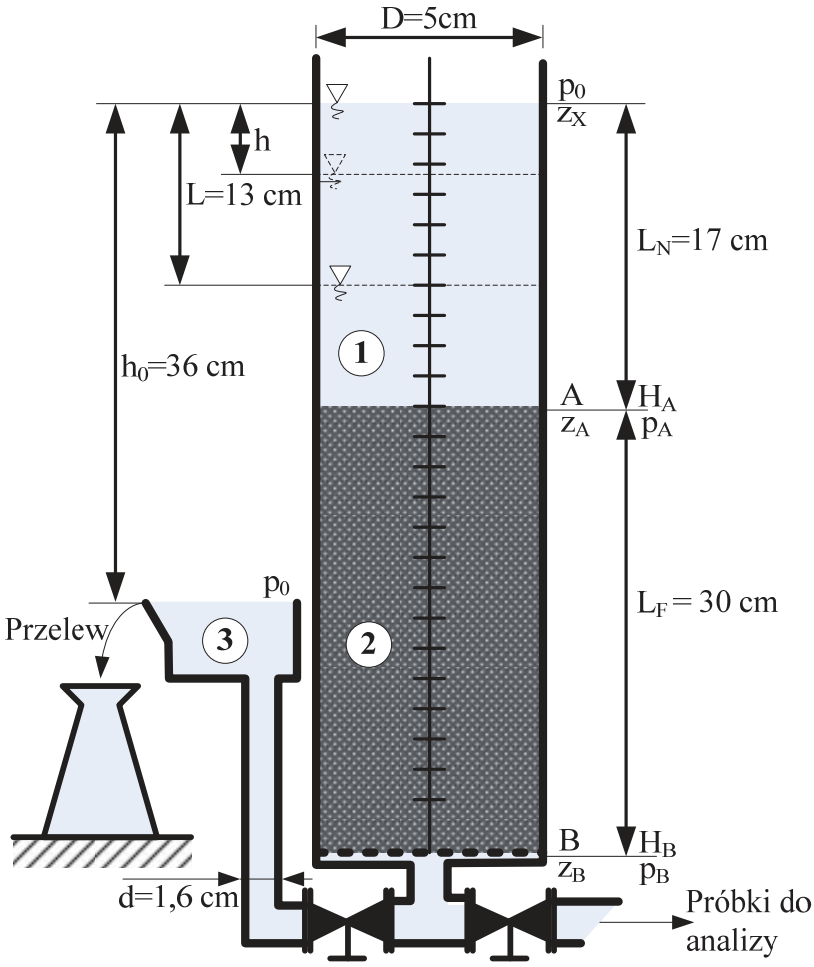
$$\Delta H(t)=H_A-H_B \text{ [m]} \tag{2}$$

Uwzględniając wysokości hydrauliczne H_A i H_B wynoszące:

$$H_A=\left(p_0+\gamma\cdot(z_x-z_A)\right)\cdot\gamma^{-1}+z_A \text{ [m]};\ H_B=\left(p_0+\gamma\cdot\left(z_x-(h(t)+z_B)\right)\right)\cdot\gamma^{-1}+z_B \text{ [m]} \tag{3}$$

z różnicy $\Delta H(t)$ (2) oraz podstawienia (3) do (1) wynika:

$$q_V(t)=K\cdot A\cdot h(t)\cdot L_F^{-1}\ \left[m^3\cdot s^{-1}\right] \tag{4}$$



Rys. 1. Schemat stanowiska laboratoryjnego do badań współczynnika kolmatacji w procesie filtracji grawitacyjnej (1 – porcja zawiesiny, 2 – złoże filtracyjne, 3 – naczynie przelewowe)

Fig. 1. Test stand for research on colmatation coefficien during gravitational filtration process (1 – suspension, 2 – filtration bed, 3 – overflow vessel)

Strumień objętościowy zawiesiny przez filtracyjną warstwę porowatą nazywany również wydatkiem filtracyjnym, zależy od szybkości ruchu medium w przewodzie łączącym kolumnę filtracyjną z naczyniem przelewowym. Zwierciadło medium obniży się w czasie dt [s] o wysokość dh [m], w związku z tym, można zapisać:

$$q_V = a \cdot \frac{dh}{dt} \; [m^3 \cdot s^{-1}] \tag{5}$$

Po uwzględnieniu (4) i (5) oraz uporządkowaniu w granicach od $h=h_0$ [m] (początkowa wysokość zwierciadła nadawy po czasie t=0 s) do $h=h_K$ [m] (końcowa wysokość zwierciadła nadawy po czasie $t=t_K$) otrzymuje się:

$$\int_{h_0}^{h_K} \frac{dh}{h} = \frac{K}{L_F} \cdot \frac{A}{a} \cdot \int_0^{t_K} dt \; [m \cdot s^{-1}] \tag{6}$$

Rozwiązaniem równania jest wyrażenie, które na podstawie pomiaru czasu t_K [s], w którym powierzchnia zwierciadła medium przemieści się z wysokości h_0 [m] na wysokość h_K [m] umożliwia wyznaczenie współczynnika filtracji K [m/s]:

$$K = -\frac{L_F}{t_K} \cdot \frac{A}{a} \cdot Ln\left(\frac{h_K}{h_0}\right) \; [m \cdot s^{-1}] \tag{7}$$

Uwzględniając wysokość spadku poziomu medium L [m] po czasie t [s] oraz wielkość średnicy kolumny filtracyjnej D [m] oraz przewodu łączącego z naczyniem przelewowym d [m]:

$$L = h_0 - h_K \; [m]; \; a = 0{,}25 \cdot \pi \cdot d^2 \; [m^2]; \; A = 0{,}25 \cdot \pi \cdot D^2 \; [m^2] \tag{8}$$

otrzymuje się równanie umożliwiające obliczanie współczynnika filtracji K [m/s] [13]:

$$K = -\frac{L_F}{t_K} \cdot \frac{d^2}{D^2} \cdot Ln\left(1 - \frac{L}{h_0}\right) \; [m \cdot s^{-1}] \tag{9}$$

gdzie:

a – powierzchnia przekroju poprzecznego przewodu, [m^2],
A – powierzchnia przekroju poprzecznego kolumny filtracyjnej, [m^2],
d – średnica wewnętrzna przewodu, [m],
D – średnica wewnętrzna kolumny filtracyjnej, [m],
L_F – wysokość warstwy filtracyjnej, [m],
t_K – czas infiltracji określonej ilości nadawy, [s],
L – spadek poziomu medium po czasie t, [m],
h_0 – odległość między górnym poziomem nadawy w kolumnie filtracyjnej i poziomem w naczyniu przelewowym w czasie $t=t_K$, [m].

W trakcie serii badań obliczano współczynnik filtracji czystego złoża K_0 dla zagęszczenia β_N=0 g/dm^3 oraz współczynnik filtracji złoża K_i po wprowadzeniu kolejnych porcji zawiesiny V [cm^3] o zagęszczeniu β_N=1000 g/dm^3. Na tej podstawie obliczono wartość współczynnika kolmatacji η [-] z równania:

$$\eta = K_0 \cdot K_i^{-1} \text{ [-]} \tag{10}$$

gdzie:

K_0 – współczynnik filtracji czystego złoża, [m/s],

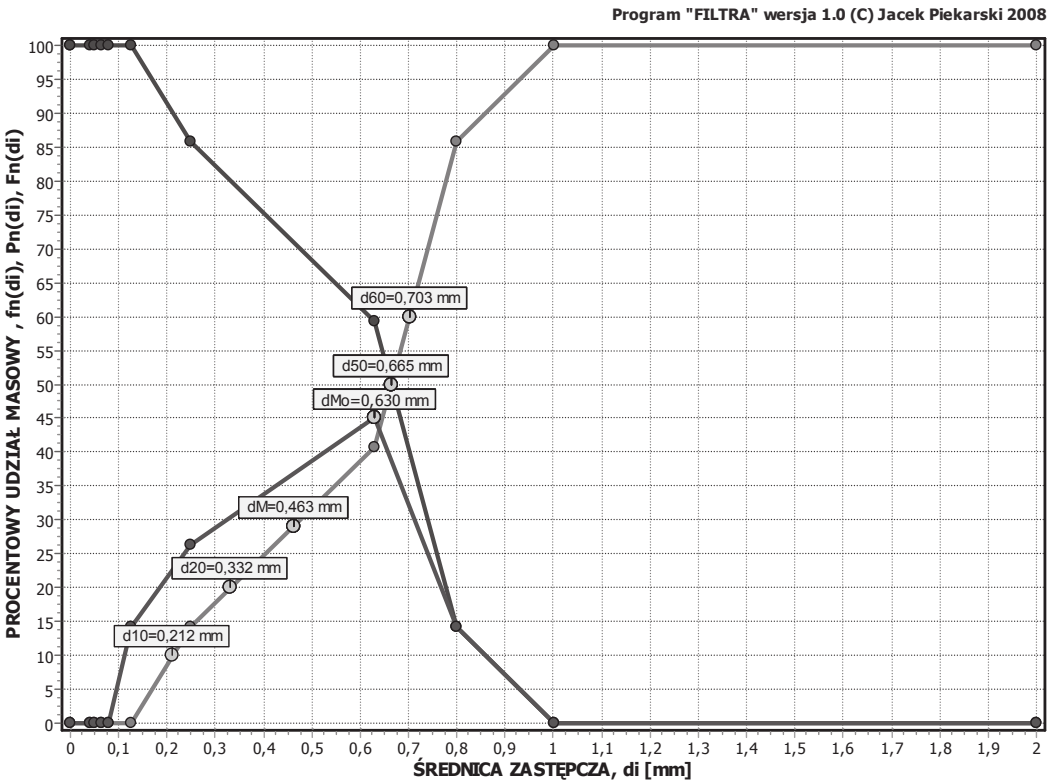
K_i – współczynnik filtracji skolmatowanego złoża , [m/s].

3. Wyniki badań

Złoże filtracyjne wykorzystane do badań zjawiska kolmatacji w procesie filtracji grawitacyjnej w pierwszej serii badań poddane zostało analizie granulometrycznej, której wyniki w postaci udziału masowego, sumarycznego udziału masowego oraz średnic charakterystycznych przedstawiono w tabeli 1 oraz na wykresie 2.

Tabela 1. Wyniki analizy granulometrycznej złoża filtracyjnego
Table 1. Grain size ditribution of filtration bed

Lp.	Zakres średnic d		Zawartość frakcji		Suma zawartości frakcji		
	min	max	q_I	γ_I	$\Phi_N(d_I)$		$F_N(d_I)$
	[mm]		[g]	[%]	[g]	[%]	[%]
1	0	40	0,12	0,008	0,12	0,008	100
2	40	50	0,16	0,011	0,28	0,019	99,992
3	50	63	0,17	0,012	0,45	0,031	99,981
4	63	80	0,33	0,022	0,78	0,053	99,969
5	80	125	0,36	0,024	1,14	0,077	99,947
6	125	250	210,13	14,218	211,27	14,295	99,923
7	250	630	390,34	26,411	601,61	40,706	85,705
8	630	800	667,01	45,132	1268,62	85,838	59,294
9	800	1000	208,83	14,130	1477,45	99,968	14,162
10	1000	2000	0,47	0,032	1477,92	100,000	0,032

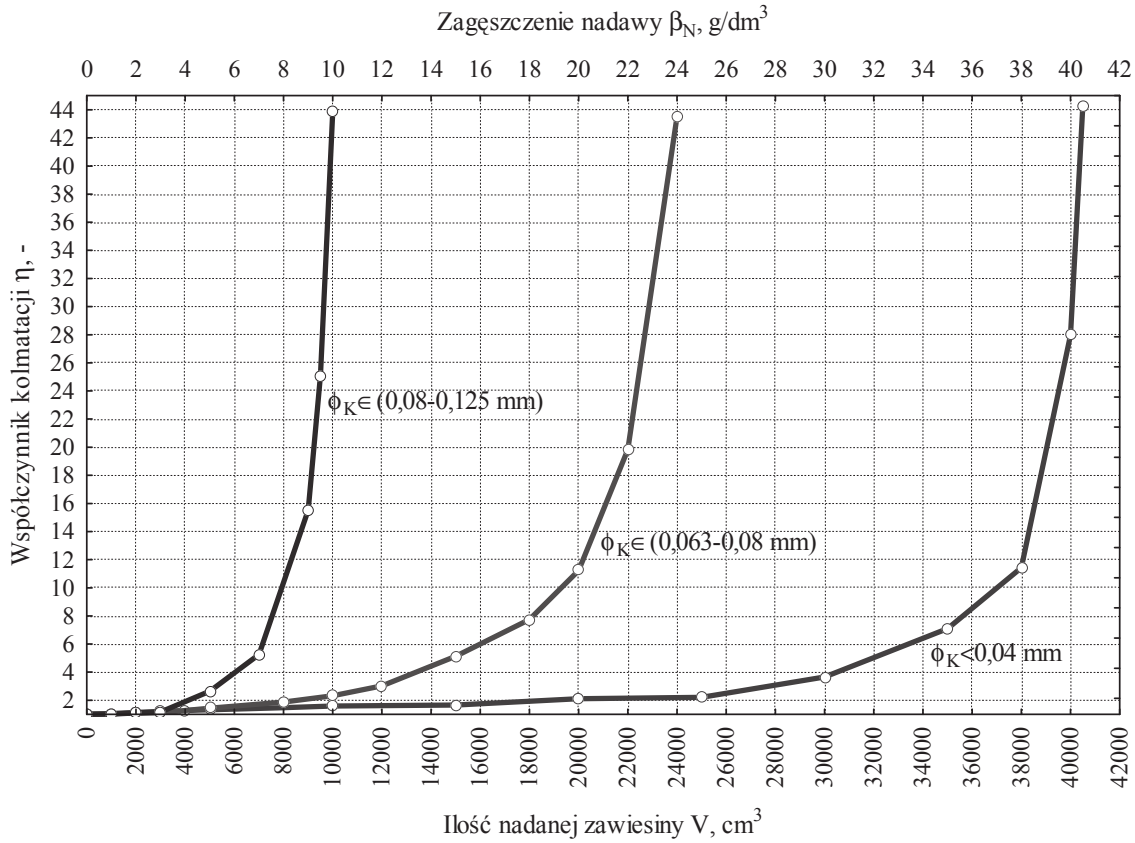


Rys. 2. Krzywa udziału masowego $f_N(d_i)$ oraz sumarycznego udziału masowego $F_N(d_i)$ i $\Phi_N(d_i)$ w zależności od wielkości średnicy zastępczej d_i [μm] z uwzględnieniem średnicy modalnej d_{Mo}, medialnej d_{ME}, miarodajnej d_{10}, d_{20}, d_{60}

Fig. 2. Mass fraction $f_N(d_i)$ and total mass fraction $F_N(d_i)$ and $\Phi_N(d_i)$ curves depending on substitute diameter value d_i [μm] considering modal d_{Mo}, medial d_{ME}, reliable d_{10}, d_{20}, d_{60} diameters

Na podstawie badań przedstawionych w tabeli 1 oraz na wykresie – rysunek 2, można stwierdzić, iż średnica modalna (tzw. dominanta) d_{MO} odpowiadająca maksimum krzywej udziału ilościowego $f_N(d_i)$ wynosi 630 μm. Obliczona średnica medialna (tzw. mediana) d_{ME} równa 50% udziału ilościowego wynosi 665 μm. Pozostałe wielkości charakterystyczne wynoszą odpowiednio d_{10}=212 μm, d_{20}=332 μm oraz d_{60}=703 μm. Na podstawie otrzymanych wielkości średnic obliczono przy pomocy równań matematycznych analityczno-empirycznych współczynniki filtracji K [m/s]. Współczynnik niejednorodności uziarnienia będący ilorazem charakterystycznych średnic ziaren d_{60} oraz d_{10} wynosi U=3,31 ($U \in <1 \div 5>$) oraz średnica d_{10} wynosząca 212 μm mieści się w zakresie stosowalności (0,1 mm<d_{10}<3,0 mm) formuły Hazena do obliczania współczynnika filtracji, który dla temperatury zawiesiny nadanej do procesu

T=21°C, wynosi K_H=2,6E-4 m/s. Na podstawie równania Seelheima współczynnik filtracji zależny od wartości średnicy medialnej d_{Me} i wynosi K_S=2,10E-4 m/s. Wg formuły USBSC tzw. amerykańskiej współczynnik filtracji wynika z wartości średnicy efektywnej d_{20} i wynosi K_A=3,79E-4 m/s. Natomiast wg formuły Krügera współczynnik filtracji wynosi K_K=2,60E-4 m/s. Tak więc wartości współczynnika filtracji obliczone na podstawie równań wg Hazena oraz Krügera w przybliżeniu odpowiadają wartości tego współczynnika, obliczonego na podstawie badań laboratoryjnych złoża nieskolmatowanego metodą zmiennego ciśnienia (2,60E-4÷2,87E-4 m/s).



Rys. 3. Wykres wpływu zmian ilości nadanej zawiesiny V [cm^3] oraz zagęszczenia nadawy β_N [g/dm^3] na wartość wskaźnika kolmatacji η [-] złoża filtracyjnego dla różnych frakcji fazy stałej kolmatanta φ_K [mm]

Fig. 3. Graph of influence of inflowing suspension volume V [cm^3] and solids concentration in inflowing suspension β_N [g/dm^3] on colmatation coefficient value η [-] of filtration bed for different fractions of solid phase of colmatant φ_K [mm]

W tabeli 2 przedstawiono wyniki badań wpływu zmiany czasu obniżania zwierciadła medium t [s] w kolumnie filtracyjnej oraz zagęszczenia fazy stałej w nadawie β_N [g/dm^3] na wartość współczynnika filtracji K [m/s] i kolmatacji η [-] oraz wskaźnika zagęszczenia fazy stałej w filtracie β_F [mg/dm^3] dla fazy stałej tworzącej kolmatację o wielkości φ_K<0,04 mm.

Tabela 2. Wyniki badań wpływu zmiany czasu obniżania zwierciadła medium t [s] w kolumnie filtracyjnej oraz zagęszczenia fazy stałej w nadawie β_N [g/dm^3] na wartość współczynnika filtracji K [m/s] i kolmatacji η [-] oraz wskaźników zagęszczenia fazy stałej w filtracie β_F [mg/dm^3] dla fazy stałej tworzącej kolmatację o frakcji φ_K <0,04 mm

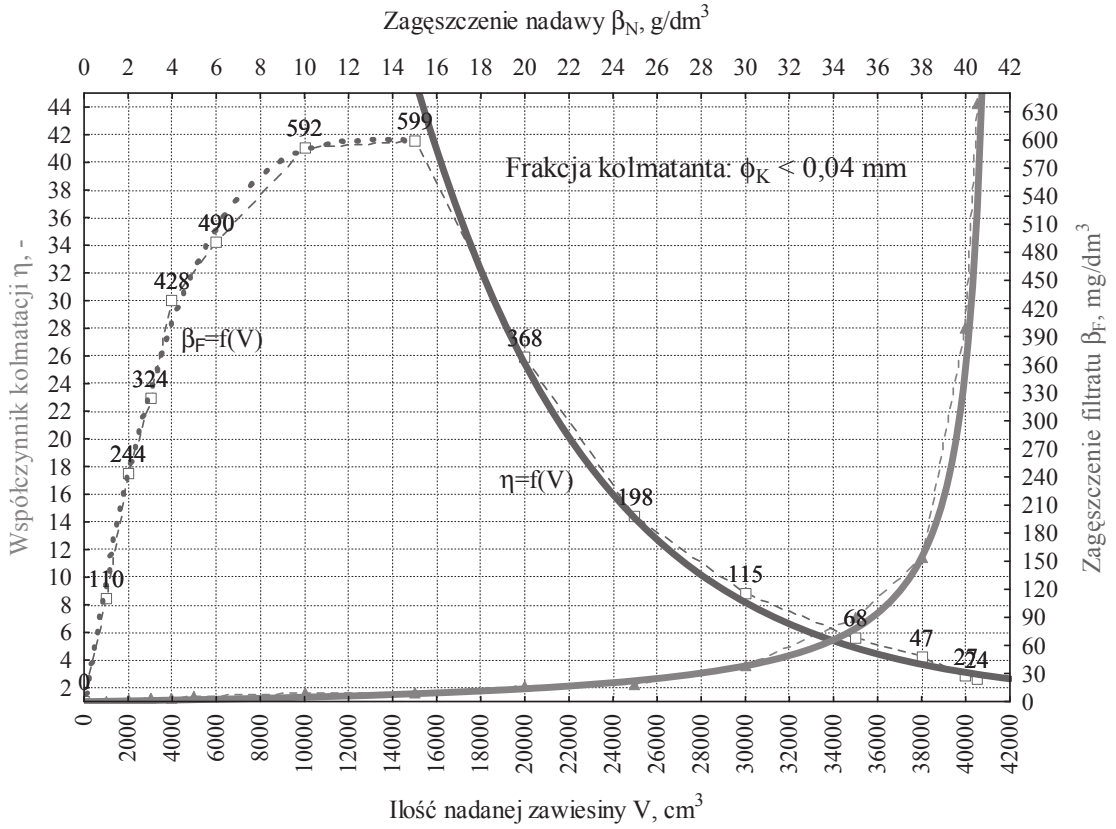
Table 2. Time of suspension level drop t [s] in filtration column and solids concentration in inflowing suspension β_N [g/dm^3] on the value of filtration K [m/s] and colamatation η [-] coefficients and values of solids concentration in filtrate β_F [mg/dm^3] for colmatant fraction φ_K <0,04 mm

Lp.	Ilość medium	Czas obniżania	Współczynnik		Zagęszczenie	
			filtracji	kolmatacji	nadawy	filtratu
	V	t	K	η	β_N	β_F
	cm^3	s	m/s	–	g/dm^3	mg/dm^3
1	0*	53	260E-06	1,00	0	0
2	1000	56	246E-06	1,06	1	110
3	2000	61	226E-06	1,15	2	244
4	3000	64	215E-06	1,21	3	324
5	4000	67	205E-06	1,27	4	428
6	5000	71	194E-06	1,34	5	490
7	10000	84	164E-06	1,59	10	592
8	15000	88	156E-06	1,67	15	599
9	20000	112	123E-06	2,11	20	368
10	25000	117	118E-06	2,20	25	198
11	30000	193	71,3E-06	3,65	30	115
12	35000	376	36,6E-06	7,10	35	68
13	38000	605	22,7E-06	11,45	38	47
14	40000	1481	9,29E-06	27,99	40	27
15	40500	2340	5,88E-06	44,22	40,5	24

(*) – wartość odnosi się do złoża nieskolmatowanego

Do procesu filtracji grawitacyjnej wprowadzono porcjami – tabela 2, każdorazowo zawiesinę o zagęszczeniu β_N=const=1000 g/dm^3 w ilości całkowitej V=40,5 dm^3. Czas obniżania zwierciadła zawiesiny zmieniał się w zakresie

od 53 s (w przypadku czystego złoża) do 2340 s (dla złoża skolmatowanego). Obliczona na tej podstawie wartość współczynnika kolmatacji zmieniała się od η=1 do około η=44, przy której stwierdzono praktycznie całkowite zablokowanie przepływu na skutek zatrzymania fazy stałej z nadanej do procesu zawiesiny w złożu filtracyjnym.



Rys. 4. Wykres wpływu zmian ilości nadanej zawiesiny V [cm^3] oraz zagęszczenia nadawy β_N [g/dm^3] na wartość wskaźnika kolmatacji η [-] złoża filtracyjnego oraz zagęszczenia fazy stałej w filtracie β_F [mg/dm^3] dla frakcji fazy stałej kolmatanta φ_K<0,04 mm

Fig. 4. Graph of influence of inflowing suspension volume V [cm^3] and solids concentration in inflowing suspension β_N [g/dm^3] on colmatation coefficient value η [-] of filtration bed and solids concentration in filtrate β_F [mg/dm^3] for colmatant fraction φ_K <0,04 mm

Przebieg zmienności współczynnika kolmatacji η [-], w zależności od ilości nadanej zawiesiny V [cm^3] w granicach od 0 do 40,5 dm^3, opisuje równanie otrzymane w wyniku estymacji nieliniowej: η=(1+1,64E-7·V)/(1-2,4E-5·V) – rysunek 3. W trakcie trwania procesu filtracji grawitacyjnej wartość wskaźnika zagęszczenia fazy stałej w filtracie β_F wzrosła maksymalnie do około

599 mg/dm^3 dla V=15 dm^3 nadanej zawiesiny. Stwierdzono również, w trakcie tej części badań, niewielki przyrost wartości współczynnika kolmatacji η od 1 do 1,6. Następnie w miarę wzrostu wartości współczynnika kolmatacji η w zakresie od 1,6 do około 44, wartość wskaźnika zagęszczenia fazy stałej w filtracie β_F [mg/dm^3] uległa wykładniczo zmniejszeniu do około 24 mg/dm^3 – rysunek 4. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, iż do wartości współczynnika kolmatacji około η=1,6, frakcja stała kolmatanta o uziarnieniu φ_K<0,04 mm została zatrzymana równomiernie, w całej objętości złoża filtracyjnego, co wynikało z dużej różnicy wielkości frakcji ziarnowej złoża filtracyjnego oraz frakcji kolmatującej – procentowy iloraz średniej wielkości fazy stałej frakcji kolmatującej oraz średnicy modalnej złoża filtracyjnego wynosi 2,82%.

Powyżej η=1,6 w złożu filtracyjnym, nastąpiło zmniejszenie porowatości międzyziarnowej, jak również w całej jego objętości, na różnej wysokości, powstały wyraźne blokujące przepływ, warstwy zatrzymanej fazy stałej kolmatanta – rysunek 7B, które spowodowały w dalszym etapie badań, wykładniczy wzrost wartości współczynnika kolmatacji η [-] oraz przyczyniły się do spadku wartości zagęszczenia fazy stałej w filtracie β_F [mg/dm^3].

W tabeli 3 przedstawiono wyniki badań wpływu zmiany czasu obniżania zwierciadła medium t [s] w kolumnie filtracyjnej oraz zagęszczenia fazy stałej w nadawie β_N [g/dm^3] na wartość współczynnika filtracji K [m/s] i kolmatacji η [-] oraz wskaźnika zagęszczenia fazy stałej w filtracie β_F [mg/dm^3] dla fazy stałej tworzącej kolmatację o wielkości $\varphi_K \in$ <0,063÷0,08> mm. Do procesu filtracji grawitacyjnej, analogicznie jak w przypadku φ_K<0,04 mm, porcjami wprowadzono – tabela 3, każdorazowo zawiesinę o zagęszczeniu β_N=const=1000 g/dm^3 w ilości całkowitej V=24 dm^3. Czas obniżania zwierciadła zawiesiny zmieniał się w zakresie od 52 s (w przypadku czystego złoża) do 2286 s (dla złoża skolmatowanego). Obliczona na tej podstawie wartość współczynnika kolmatacji zmieniała się od η=1 do około η=43,5. Przebieg zmienności współczynnika kolmatacji η [-] w zależności od ilości nadanej zawiesiny V [cm^3] w granicach od 0 do 24 dm^3, opisuje równanie otrzymane w wyniku estymacji nieliniowej: η=(1+0,574E-4·V)/(1-0,4E-4·V) – rysunek 3.

W trakcie trwania procesu filtracji grawitacyjnej wartość wskaźnika zagęszczenia fazy stałej w filtracie β_F [mg/dm^3] wzrosła maksymalnie do około 295 mg/dm^3 dla V=8 dm^3 nadanej zawiesiny. W tej części badań stwierdzono niewielki przyrost wartości współczynnika kolmatacji η w zakresie od 1 do 1,88. Następnie w miarę wzrostu wartości współczynnika kolmatacji η od 1,88 do około 43,5, wartość wskaźnika zagęszczenia fazy stałej w filtracie β_F uległa wykładniczo zmniejszeniu do około 20 mg/dm^3 – rysunek 5.

Tabela 3. Wyniki badań wpływu zmiany czasu obniżania zwierciadła medium t [s] w kolumnie filtracyjnej oraz zagęszczenia fazy stałej w nadawie β_N [g/dm^3] na wartość współczynnika filtracji K [m/s] i kolmatacji η [-] oraz wskaźników zagęszczenia fazy stałej w filtracie β_F [mg/dm^3] dla fazy stałej tworzącej kolmatację o frakcji $\varphi_K \in$ <0,063÷0,08> mm

Table 2. Time of suspension level drop t [s] in filtration column and solids concentration in inflowing suspension β_N [g/dm^3] on the value of filtration K [m/s] and colamatation η [-] coefficients and values of solids concentration in filtrate β_F [mg/dm^3] for colmatant fraction $\varphi_K \in$ <0,063÷0,08> mm

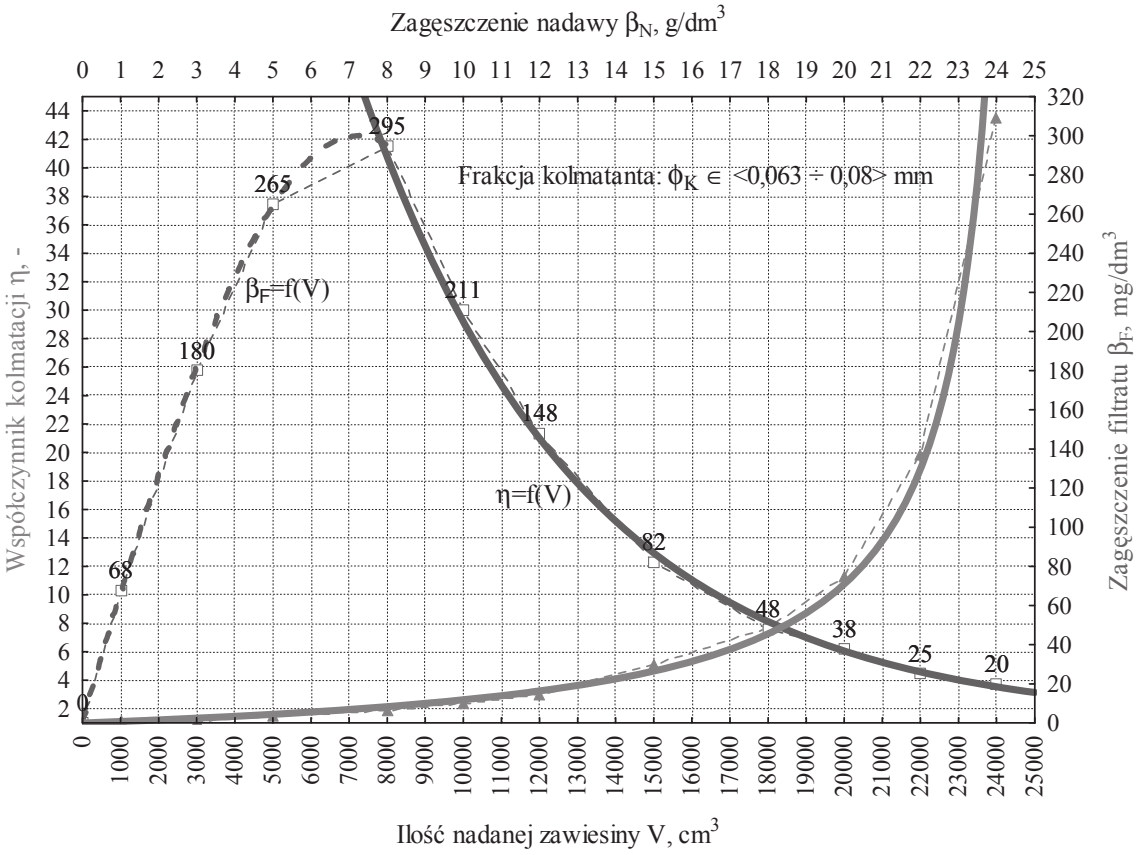
Lp.	Ilość medium	Czas obniżania	Współczynnik		Zagęszczenie	
			filtracji	kolmatacji	nadawy	filtratu
	V	t	K	η	β_N	β_F
	cm^3	s	m/s	–	g/dm^3	mg/dm^3
1	0	52	265E-06	1,00	0	0
2	1000	56	246E-06	1,07	1	68
3	3000	59	233E-06	1,12	2	180
4	5000	76	181E-06	1,45	5	265
5	8000	99	139E-06	1,88	8	295
6	10000	122	113E-06	2,32	10	211
7	12000	159	86,6E-06	3,03	12	148
8	15000	269	51,2E-06	5,12	15	82
9	18000	407	33,8E-06	7,75	18	48
10	20000	590	23,3E-06	11,24	20	38
11	22000	1042	13,2E-06	19,85	22	25
12	24000	2286	6,02E-06	43,52	24	20

(*) – wartość odnosi się do złoża nieskolmatowanego

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że do wartości współczynnika kolmatacji około η=1,88, frakcja stała kolmatanta o uziarnieniu $\varphi_K \in$ <0,063÷0,08> mm koncentrowała się, podobnie jak w przypadku φ_K<0,04 mm, w całej objętości złoża.

Najwięcej zatrzymanej fazy stałej zaobserwowano w górnej części złoża. Wynikało to z mniejszej, w stosunku do kolmatanta o uziarnieniu φ_K<0,04 mm, różnicy wielkości frakcji ziarnowej złoża filtracyjnego oraz frakcji kolmatującej – procentowy iloraz średniej wielkości fazy stałej frakcji kolmatującej oraz średnicy modalnej złoża filtracyjnego wynosił 10,07%. Powyżej η=1,88 w złożu filtracyjnym, w górnej jego części powstała wyraźna, blokująca przepływ, warstwa zatrzymanej fazy stałej kolmatanta – rysunek 7C oraz 7E, powodująca wykładniczy wzrost wartości współczynnika kolmatacji

η [-] oraz przyczyniając się do spadku wartości zagęszczenia fazy stałej w filtracie β_F [mg/dm^3] w miarę wzrostu ilości nadanej zawiesiny V [cm^3].



Rys. 5. Wykres wpływu zmian ilości nadanej zawiesiny V [cm^3] oraz zagęszczenia nadawy β_N [g/dm^3] na wartość wskaźnika kolmatacji η [-] złoża filtracyjnego oraz zagęszczenia fazy stałej w filtracie β_F [mg/dm^3] dla frakcji kolmatanta $\varphi \in$ <0,063÷0,08> mm

Fig. 5. Graph of influence of inflowing suspension volume V [cm^3] and solids concentration in inflowing suspension β_N [g/dm^3] on colmatation coefficient value η [-] of filtration bed and solids concentration in filtrate β_F [mg/dm^3] for colmatant fraction $\varphi \in$ <0,063÷0,08> mm

W tabeli 4 przedstawiono wyniki badań wpływu zmiany czasu obniżania zwierciadła medium t [s] w kolumnie filtracyjnej oraz zagęszczenia fazy stałej w nadawie β_N [g/dm^3] na wartość współczynnika filtracji K [m/s] i kolmatacji η [-] oraz wskaźnika zagęszczenia fazy stałej w filtracie β_F [mg/dm^3] dla fazy stałej tworzącej kolmatację o wielkości $\varphi_K \in$ <0,08÷0,125> mm.

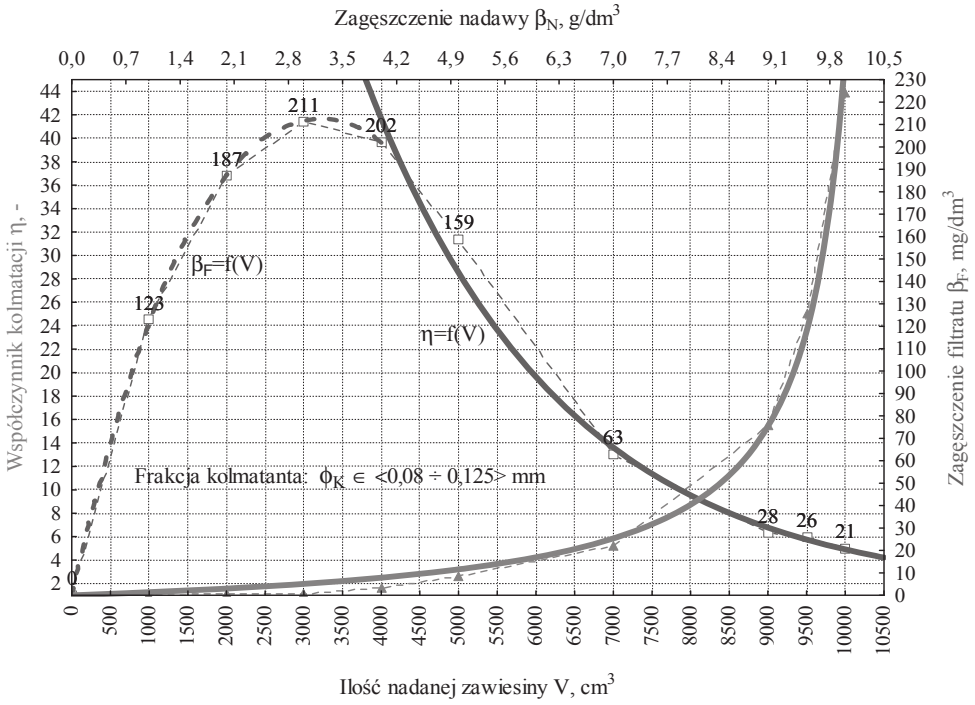
Tabela 4. Wyniki badań wpływu zmiany czasu obniżania zwierciadła medium t [s] w kolumnie filtracyjnej oraz zagęszczenia fazy stałej w nadawie β_N [g/dm^3] na wartość współczynnika filtracji K [m/s] i kolmatacji η [-] oraz wskaźników zagęszczenia fazy stałej w filtracie β_F [mg/dm^3] dla fazy stałej tworzącej kolmatację o frakcji $\varphi \in$ <0,08÷0,125> mm

Table 2. Time of suspension level drop t [s] in filtration column and solids concentration in inflowing suspension β_N [g/dm^3] on the value of filtration K [m/s] and colamatation η [-] coefficients and values of solids concentration in filtrate β_F [mg/dm^3] for colmatant fraction $\varphi \in$ <0,08÷0,125> mm

Lp.	Ilość medium	Czas obniżania	Współczynnik		Zagęszczenie	
			filtracji	kolmatacji	nadawy	filtratu
	V	t	K	η	β_N	β_F
	cm^3	s	m/s	–	g/dm^3	mg/dm^3
1	0	48	287E-06	1,00	0	0
2	1000	49	281E-06	1,01	1	123
3	2000	53	260E-06	1,09	2	187
4	3000	57	241E-06	1,18	3	211
5	4000	81	170E-06	1,67	4	202
6	5000	128	108E-06	2,63	5	159
7	7000	255	54,0E-06	5,26	7	63
8	9000	753	18,3E-06	15,52	9	28
9	9500	1217	11,3E-06	25,13	9,5	26
10	10000	2124	6,48E-06	43,83	10	21

(*) – wartość odnosi się do złoża nieskolmatowanego

Do procesu filtracji grawitacyjnej wprowadzono porcjami – tabela 4, każdorazowo zawiesinę o zagęszczeniu β_N=const=1000 g/dm^3 w ilości całkowitej V=10 dm^3. Czas obniżania zwierciadła zawiesiny zmieniał się w zakresie od 48 s (w przypadku czystego złoża) do 2124 s (dla złoża skolmatowanego). Obliczona na tej podstawie wartość współczynnika kolmatacji zmieniała się od η=1 do około η=43,8, przy której nastąpiło zablokowanie przepływu, na skutek zatrzymania fazy stałej z nadanej do procesu zawiesiny w złożu filtracyjnym. Przebieg zmienności współczynnika kolmatacji η [-] w zależności od ilości nadanej zawiesiny V [cm^3], w granicach od 0 do 24 dm^3, opisuje równanie otrzymane w wyniku estymacji nieliniowej: η=(1+0,137E-3·V)/(1-0,95E-4·V) – rysunek 3. W trakcie trwania procesu filtracji grawitacyjnej wartość wskaźnika zagęszczenia fazy stałej w filtracie β_F wzrosła maksymalnie do około 211 mg/dm^3 dla V=3 dm^3 nadanej zawiesiny.

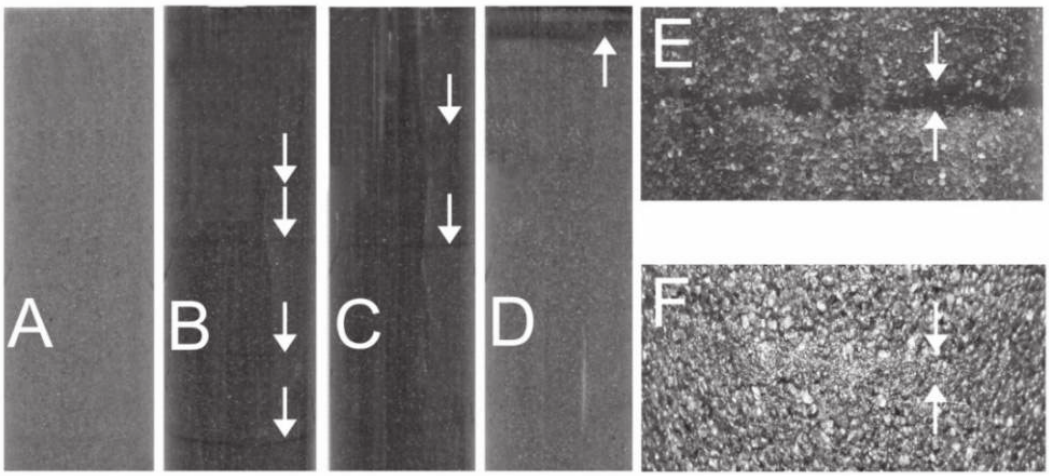


Rys. 6. Wykres wpływu zmian ilości nadanej zawiesiny V [cm^3] oraz zagęszczenia nadawy β_N [g/dm^3] na wartość wskaźnika kolmatacji η [-] złoża filtracyjnego oraz zagęszczenia fazy stałej w filtracie β_F [mg/dm^3] dla frakcji kolmatanta $\varphi \in$ <0,08÷0,125> mm

Fig. 6. Graph of influence of inflowing suspension volume V [cm^3] and solids concentration in inflowing suspension β_N [g/dm^3] on colmatation coefficient value η [-] of filtration bed and solids concentration in filtrate β_F [mg/dm^3] for colmatant fraction $\varphi \in$ <0,08÷0,125> mm

W trakcie tej części badań zaobserwowano niewielki przyrost wartości współczynnika kolmatacji η w zakresie od 1 do 1,17. Następnie w miarę wzrostu wartości współczynnika kolmatacji η od 1,17 do około 43,8 wartość wskaźnika zagęszczenia fazy stałej w filtracie β_F uległa wykładniczo zmniejszeniu do około 21 mg/dm^3 – rysunek 6. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że do wartości współczynnika kolmatacji około η=1,17, frakcja stała kolmatanta o uziarnieniu $\varphi_K \in$ <0,08÷0,125> mm koncentrowała się najwięcej w górnej, przypowierzchniowej części złoża filtracyjnego, co wynikło tym razem z niewielkiej różnicy wielkości frakcji ziarnowej złoża filtracyjnego oraz frakcji kolmatującej. Procentowy iloraz średniej wielkości fazy stałej frakcji kolmatującej oraz średnicy modalnej złoża filtracyjnego wynosi 14,44%. Powyżej η=1,17 w złożu filtracyjnym, jedynie w górnej jego części, powstała blokująca przepływ warstwa zatrzymanej fazy stałej kolmatanta – rysunek 7D oraz 7F, powodując podobnie jak poprzednio, wykładniczy wzrost wartości współ-

czynnika kolmatacji η [-] oraz spadek wartości zagęszczenia fazy stałej w filtracie β_F [mg/dm^3] w miarę wzrostu ilości nadanej zawiesiny V [cm^3].



Rys. 7. Widok złóż filtracyjnych skolmatowanych różnymi frakcjami fazy stałej w nadanej zawiesinie oraz warstwy kolmatacji: A – złoże przed procesem filtracji; B – φ_K<0,04 mm; C – $\varphi_K \in$ <0,063÷0,08> mm; D – $\varphi_K \in$ <0,08÷0,125> mm; E – widok warstwy kolmatanta, F – przekrój poprzeczny złoża filtracyjnego z uwzględnieniem warstwy kolmatanta

Rys. 7. Filtration beds colmatated with various fractions of solids in inflowing suspension and colamatation layer: A – bed before filtration; B – φ_K<0,04 mm; C – $\varphi_K \in$ <0,063÷0,08> mm; D – $\varphi_K \in$ <0,08÷0,125> mm; E – colmatant layer, F – cross section of filtration bed with colmatant layer

4. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań zjawiska kolmatacji w procesie filtracji grawitacyjnej stwierdzono, iż zatrzymanie fazy stałej z nadanej zawiesiny zależy od wielkości jej uziarnienia. Frakcja najdrobniejsza (φ_K<0,04 mm) kolmatanta migrowała, stopniowo zatrzymując się pomiędzy wolnymi przestrzeniami całej objętości złoża filtracyjnego. Po wprowadzeniu do procesu filtracji zawiesiny w ilości V>15 dm^3 (co odpowiadało η>1,67), nastąpiło powstanie na różnej wysokości złoża kilku tzw. blokad kolmatacyjnych, które determinowały przepływ. Wykorzystana w badaniach średnia frakcja kolmatanta ($\varphi_K \in$ <0,063÷0,08> mm) zatrzymana została najwięcej, w górnej części złoża filtracyjnego. Powyżej V=8 dm^3 (co odpowiadało η>1,67) zawiesiny skierowanej do procesu, powstała mniejsza ilość blokad kolmatacyjnych, które w tym przypadku charakteryzowały się większą grubością (około 0,5 cm). Największa frakcja kolmatanta ($\varphi_K \in$ <0,08÷0,125> mm) uległa zatrzymaniu, tworząc blokadę, w warstwie przypowierzchniowej złoża filtracyjnego – około 1 cm od powierzchni złoża.

Powstała w porach złoża blokada kolmatacyjna spowodowała obniżenie wartości współczynnika filtracji, a tym samym wzrost wartości współczynnika kolmatacji ($1<\eta<44$). Wartość wskaźnika zagęszczenia fazy stałej w filtracie wzrastała w zależności od ilości wprowadzonej zawiesiny oraz w odniesieniu do wartości współczynnika kolmatacji $\eta<2$. Powyżej wartości ($\eta>2$), w trakcie dalszego wprowadzania do procesu filtracji grawitacyjnej kolejnych porcji zawiesiny, zagęszczenie fazy stałej w filtracie uległo obniżeniu na skutek wzrostu ogólnej wielkości blokady kolmatacyjnej. Niezależnie od wielkości frakcji stałej tworzącej zawiesinę, przepływ medium przez złoże filtracyjne uległ zatrzymaniu przy wartości współczynnika kolmatacji około $\eta=43\div44$.

Literatura

1. **Biedugnis S.:** *Metody informatyczne w wodociągach i kanalizacji.* Wydawnictwo Politechniki Warszawskiej, 1998.
2. **Hotloś H., Kotowski A., Ciężak J.:** *Wpływ procesu kolmatacji i odkładania się osadów na wodochłonność basenów infiltracyjnych na przykładzie ujęć wodociągowych m. Wrocławia*. Ochrona Środowiska, PZITS nr 402, T.II, 1983.
3. **Ives K. J.:** *Deep Bed Filtration – Theory and Practise.* Filtration & Separation, 17, March-April, 1980.
4. **Kowal A.:** *Odnowa wody – podstawy teoretyczne procesów.* Podręcznik Politechniki Wrocławskiej, 1996.
5. **Palica M., Kocurek J.:** *Wybrane zagadnienia teorii filtracji i kompresji osadów.* Monografia, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2001.
6. **Piecuch T.:** *Studium teoretyczne procesu filtracji grawitacyjnej wraz z informacją o aktualnych problemach gospodarki wodnej i ściekowej.* Monografia Polskiego Towarzystwa Nauk o Ziemi, Częstochowa, 1984.
7. **Piekarski J.:** *Wybrane przykłady obliczeń komputerowych zastosowanych w inżynierii środowiska.* Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej, 2004.
8. **Piekarski J.:** *Analiza geometryczna modelu procesu filtracji grawitacyjnej na różnych złożach przy zjawisku kolmatacji osadu.* Monografia Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, Vol. 11, 2005.
9. **Piekarski J.:** *Metody numeryczne w modelowaniu przebiegu procesu sorpcji.* Monografia, Wydawnictwo Komisji EKOSFERY PAN, Szczecin, 2008.
10. **Rup K.:** *Procesy przenoszenia zanieczyszczeń w środowisku naturalnym.* Podręcznik WNT, 2006.
11. **Skolasińska K.:** *Efekty przepływu zawiesiny przez osady piaszczyste: eksperyment.* Sedimentologica, 2007.
12. **Zaradny H.:** *Matematyczne metody opisu i rozwiązań przepływu wody w nienasyconych i nasyconych gruntach i glebach*. Wydawnictwo Instytutu Budownictwa Wodnego, 23, 1990.
13. **Żurawski M., Skonieczny J., Koniecki A.:** *Współczynnik filtracji – zmodyfikowana metoda Kamieńskiego*. Zeszyty Naukowe UAM, Poznań, 1971.

Analysis of Selected Parameters of Colmatation in the Process of Gravitational Filtration

Abstract

Colmatation during filtration process consists in mechanical stopping of solids in the porous deposit. Three types of colmatation may take place in the same time: physical, chemical and biological. Physical and chemical colmatation is caused by adsorption of solids from wastewater on the surface of grains of filtration layer, most often under conditions of electrostatic polarization of those grains. Chemical colmatation is caused by embedding of calcium carbonates, iron compounds and other mineral substances indissoluble under given conditions on grains of filtration layer. The process of chemical colmatation increases along with the growth of flow velocity. Biological colmatation is caused by stopping bacteria in the filtration layer. Bacteria activity can enlarge the colmatation process. Analysis of the influence of individual parameters on the colmatation during filtration process allows to affirm that the precise description of this phenomenon is very difficult, that is why experiments in as wide as possible range of parameters variability in order to create accurate description of the filtration process.

The aim of this research was to analyse influence of fraction of solids causing colmatation on the value of solids concentration in filtrate and value of filtration and colmatation coefficients during gravitational filtration on porous bed. Experiments were conducted with the use of the filtration deposit from Water Treatment Plant in Koszalin. Crumbled carbon was used as a solid fraction of filtrated suspension. Its colour was in clear contrast with grains of deposit which allowed visual observation of colmatation during gravitational filtration.

The investigations showed, that the smallest fraction of the suspension solid phase φ_K <0.04 mm was stopped in the whole volume of the filtration bed. But when inflowing volume was greater several so-called colmatation blockades were created, limiting flow on different heights of the bed.

When medium fraction size of solids in the suspension $\varphi_K \in$ <0.063÷0.08> mm was investigated particles of suspension were uniformly stopped mainly in the upper part of the filtration bed. When the volume of suspension was bigger, less colmatation blockades were created but they were.

In the case of the biggest fraction size of solids in the suspension $\varphi_K \in$ <0.08÷0.125> mm, solid phase of suspension was stopped in the superficial layer of filtration bed (about 1 cm below surface of the bed).

Colmatation blockades arising in the porous bed caused decrease of filtration coefficient, and at the same time increase of colmatation coefficient ($1<\eta<44$).

30

Całkowite utlenianie katalityczne lotnych chloropochodnych występujących w ciekłych odpadach przemysłowych z syntezy organicznej

Zbigniew Gorzka, Andrzej Żarczyński, Tadeusz Paryjczak,
Marek Kaźmierczak, Marcin Zaborowski
Politechnika Łódzka

1. Wstęp

Organiczne związki chloru zwykle są klasyfikowane jako wysoce toksyczne dla organizmów żywych, a także trudno ulegające biodegradacji. W krajowym przemyśle są one produkowane jako półprodukty lub wyroby finalne w setkach tys. ton rocznie, metodami zwykle powodującymi jednoczesne powstawanie gazowych, ciekłych i stałych odpadów przemysłowych. Oprócz procesów syntezy organicznej liczącym się źródłem ich emisji do środowiska jest użytkowanie produktów zawierających związki chloroorganiczne. Utylizacja odpadów chloroorganicznych przy braku opłacalności recyklingu w Polsce realizowana jest metodą wysokotemperaturowego spalania w około 1350°C [1÷3]. Wysoka temperatura, długi czas reakcji (2,5 s) oraz szybkie schładzanie spalin pozwalają na utrzymanie równoważnika toksyczności polichlorowanych dibenzo-p-dioksyn oraz polichlorowanych dibenzofuranów (PCDD/Fs) na poziomie niższym od 0,1 ng TEQ/m^3 wymaganego przepisami prawa [1, 4÷6].

Istnieje możliwość obniżenia temperatury reakcji do zakresu 300÷600°C dzięki zastosowaniu odpowiednich katalizatorów. Badania wskazują, że do eliminacji związków chloroorganicznych w fazie gazowej mogą być używane katalizatory o budowie ziarnistej lub monolitycznej, co ze względu na obniżenie temperatury reakcji może być atrakcyjne ekonomicznie [7÷17]. Dobór katalizatorów o różnej budowie, aktywnych i odpornych na ich dezaktywację w reakcjach utleniania organicznych związków chloru jest głównym celem naszych badań, realizowanych w aspekcie możliwości obniżenia temperatury procesu [11, 14, 15, 18÷21].

Znaczną część rezultatów doświadczeń przedstawiono w latach 1999÷2007 na kolejnych konferencjach „Kompleksowe i szczegółowe problemy inżynierii środowiska". W poprzednich dwóch edycjach Konferencji (2005 i 2007) prezentowane były wyniki badań dotyczące unieszkodliwiania chlorohydryn propylenowych z udziałem katalizatora monolitycznego wykonanego z kordierytu, zawierającego platynę (0,09%) i rod (0,04%) jako składniki aktywne na warstwie pośredniej z γ-Al_2O_3 [14, 21]. W niniejszej pracy zamieszczono rezultaty utleniania wysokochlorowanych pochodnych metanu i etanu uzyskane z udziałem tego samego katalizatora. Związki będące przedmiotem badań występują w odpadach powstających przy otrzymywaniu chlorku winylu w krajowym przemyśle chemicznym. Chloropochodne, zwłaszcza etanu, są uważane za trudne do całkowitego utleniania tak termicznego jak i katalitycznego [2÷4, 7, 9÷11, 13, 17].

2. Część doświadczalna

Doświadczenia realizowano w skali laboratoryjnej metodą ciągłą w aparaturze przedstawionej już we wcześniejszej publikacji [11]. Zasadniczym elementem zestawu doświadczalnego był rurowy reaktor kwarcowy, zawierający katalizator monolityczny umieszczony we wnętrzu pieca ogrzewanego elektrycznie. Organiczne związki chloru dozowano wraz ze strumieniem powietrza do odparowalnika, do którego doprowadzano również wodę. Stąd mieszanina substratu, powietrza i pary wodnej była tłoczona do reaktora, gdzie w warstwie katalizatora następował proces utleniania. Produkty reakcji po ich ochłodzeniu, stanowiły gazy poreakcyjne oraz kondensat wodny. Część spalin była pobierana do analizy na zawartość dioksyn.

Warunki i parametry badań były następujące:

- stężenie tetrachlorometanu (T_4CM) w mieszaninie powietrzno-parowej – 500 mg/m^3, stężenie 1,1,1-trichloroetanu (T_3CE) – 850 mg/m^3, stężenie 1,1,2,2-tetrachloroetanu (T_4CE) – 950 mg/m^3,
- czas kontaktu (τ_k) – 0,36 s. Stosowano katalizator monolityczny o nośniku kordierytowym, zawierający 0,09% platyny i 0,04% rodu w stosunku do jego masy całkowitej, naniesione na warstwę pośrednią z γ-Al_2O_3. Monolit miał kształt walca o średnicy 21 mm i długości 76 mm, wyciętego z bloku monolitycznego udostępnionego przez Zakład Produkcji Katalizatorów JMJ Sp. Puchalski i Krawczyk w Kaliszu.
- natężenie dozowania wody do odparowalnika (Q) wynosiło – 32,5 g/h,
- natężenie przepływu powietrza (Q_p) – 215 dm^3/h,
- wpływ temperatury reaktora (T) na proces utleniania substratów badano w zakresie 250÷600°C.

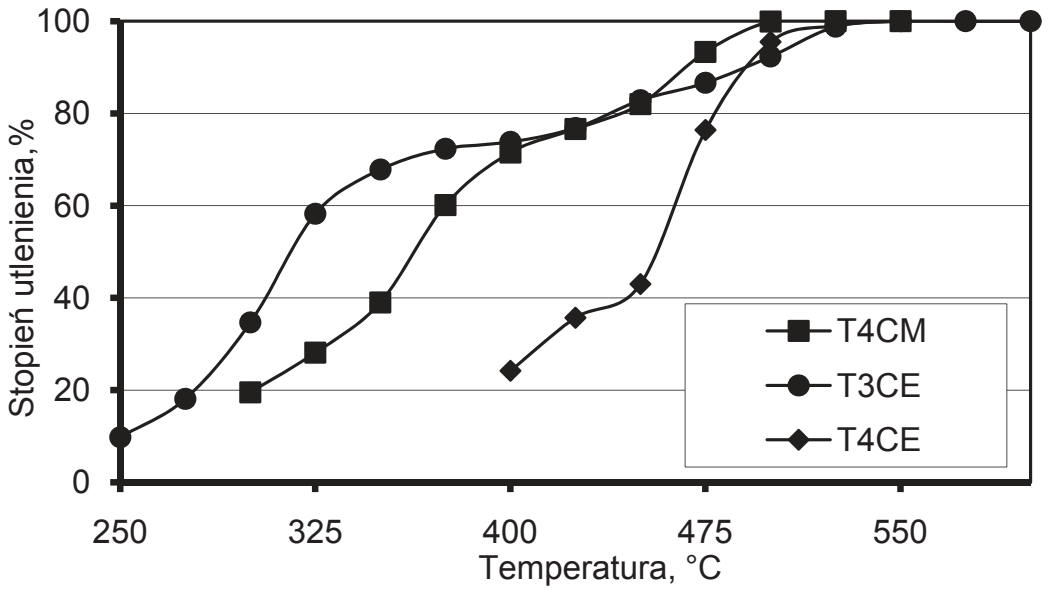
- W kondensacie oznaczano stężenie:
- ogólnego węgla organicznego (OWO) za pomocą automatycznego analizatora węgla TOC 5050A firmy Shimadzu;
- chlorków metodą Mohra i formaldehydu metodą spektrofotometryczną z użyciem chlorowodorku fenylohydrazyny [22].
- W spalinach m. in. oznaczano stężenia:
- tlenku węgla za pomocą automatycznego analizatora gazów GA-20 firmy Madur; formaldehydu metodą analogiczną jak w kondensacie po pobraniu próbek spalin według Polskiej Normy [22]; chloru metodą spektrofotometryczną z użyciem oranżu metylowego [23];
- PCDD/Fs po wydzieleniu z gazów spalinowych (10 m^3) metodą sorpcji na oczyszczonym sorbencie XAD-2. Pobieranie, wzbogacanie i oczyszczanie próbek spalin na zawartość PCDD/Fs wykonano w oparciu o normę PN-EN-1948-1,2,3: 2006 [24] w Laboratorium Ochrony Środowiska Instytutu Biopolimerów i Włókien Chemicznych w Łodzi.

3. Wyniki doświadczeń

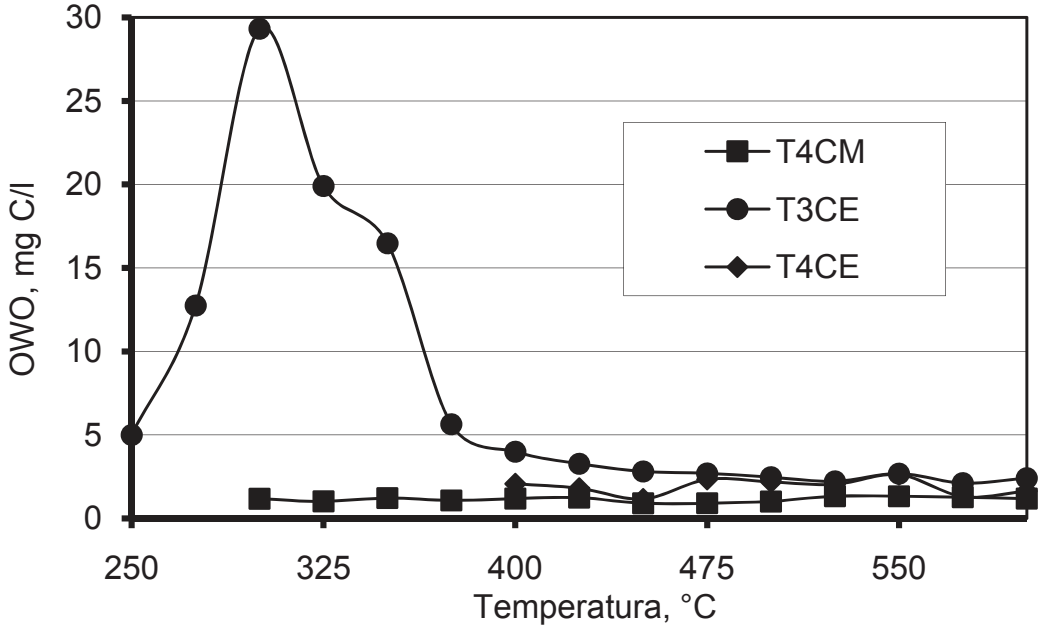
Wyniki doświadczeń przedstawiono na rys. 1÷5 oraz w tabeli 1. Zależność stopnia utlenienia T_4CM, T_3CE i T_4CE od temperatury reakcji zamieszczona jest na rys. 1. Całkowite utlenienie substratów zachodziło w temperaturach: 500°C (T_4CM) oraz 550°C (T_3CE i T_4CE) przy czasie kontaktu 0,36 s.

Rozpuszczalne w wodzie produkty organiczne utleniania T_4CE były odbierane wraz z kondensatem. Miarą ich stężenia była wartość OWO kondensatu. Wskaźnik ten został przedstawiony w postaci krzywych na rys. 2. Względnie niskie wartości OWO 2÷3 mg C/l praktycznie w całym zakresie temperatury doświadczeń wskazują na nie tworzenie się w znaczących stężeniach rozpuszczalnych w wodzie, organicznych produktów pośrednich utleniania T_4CM i T_4CE. Z kolei w reakcji utleniania T_3CE stwierdzono maksymalną wartość OWO – 29,3 mg C/l w temperaturze 300°C i dopiero wzrost temperatury do 450°C zredukował ten wskaźnik poniżej 3 mg C/l.

Formaldehyd w kondensacie występował tylko podczas utleniania T_3CE (rys. 3). Stężenie tego związku w produktach reakcji zmieniało się wraz ze wzrostem temperatury, od wartości 2,6 mg/l w temperaturze 250°C, przez 18,3 mg/l w 325°C do zera w 550°C. Z kolei formaldehyd w spalinach występował w zakresie temperatury 250÷425°C, najwięcej 0,53 mg/m^3 w temperaturze 325°C. W reakcji utleniania T_3CE stwierdzono także występowanie tlenku węgla w spalinach w zakresie temperatury 250÷400°C, najwyższe stężenie wynosiło 15 mg/m^3 w temperaturze 325°C (rys. 4).



Rys. 1. Zależność stopnia utlenienia wybranych związków chloroorganicznych od temperatury reakcji z udziałem katalizatora monolitycznego Pt-Rh [15, 18÷20]
Fig. 1. Dependence of conversion degree of some chloroorganic compounds on temperature of their oxidation with monolithic catalyst Pt-Rh [15, 18÷20]

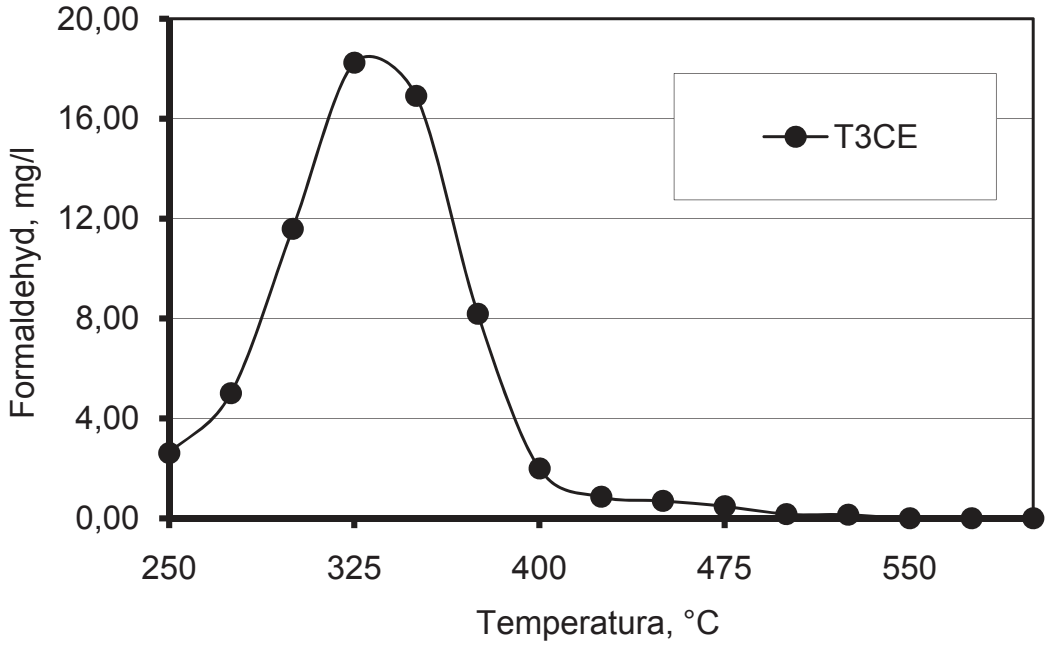


Rys. 2. Zależność stężenia OWO w kondensacie od temperatury reakcji utleniania substratów [15, 18÷20]
Fig. 2. Dependence of TOC concentration in a condensate on temperature of substrates oxidation [15, 18÷20]

Tabela 1. Wyniki analizy próbek spalin na zawartość PCDD/Fs w reakcjach utleniania T_4CM, T_3CE i T_4CE z udziałem katalizatora Pt-Rh, $\tau = 0{,}36$ s

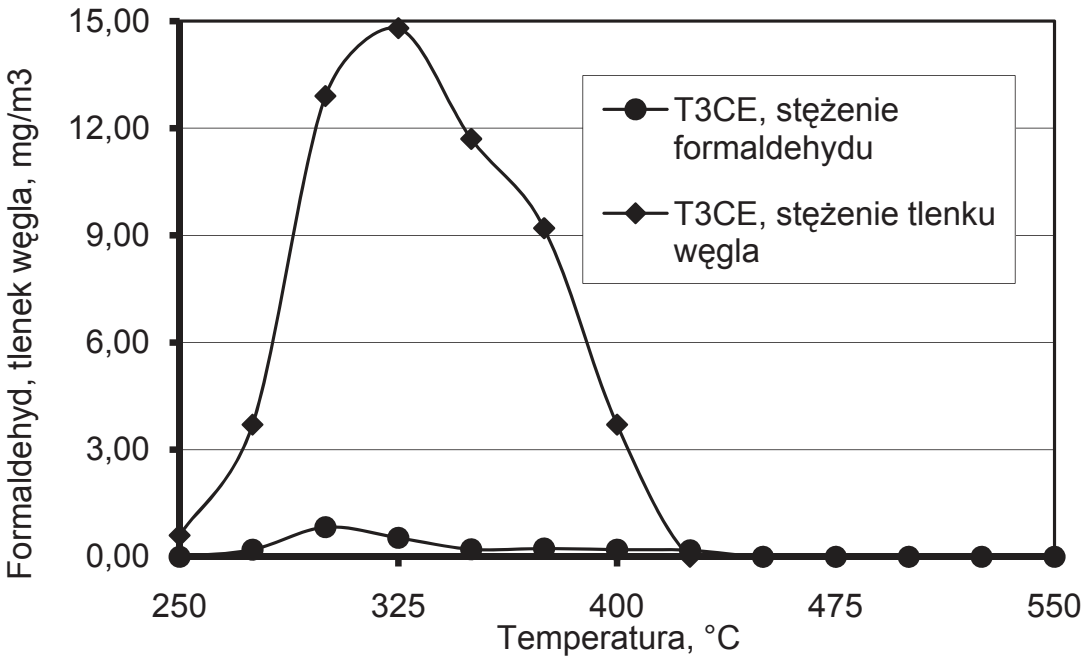
Table 1. Analysis results of combustion gases for determination of PCDD/Fs contents sampled in oxidation reaction of T_4CM, T_3CE i T_4ChE, $\tau = 0.36$ s

Związek utleniany; temperatura	Kongenery 2,3,7,8-PCDDs	Kongenery 2,3,7,8-PCDFs	Stężenie sumaryczne PCDD/Fs
	nazwa	nazwa	ng TEQ/m^3
T_4CM; T = 550°C [18]	Nie wykryto	2,3,7,8-TCDF 1,2,3,4,7,8-P_6CDF 1,2,3,6,7,8-P_6CDF 1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF	< 0,0154
T_3CE; T = 550°C [20]	Nie wykryto	1,2,3,7,8-P_5CDF 2,3,4,7,8-P_5CDF2,3,4,6,7,8-H_6CDF 1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF	< 0,0270
T_4CE; T = 550°C [18,19]	Nie wykryto	2,3,7,8-TCDF	< 0,0035*



Rys. 3. Zależność stężenia formaldehydu w kondensacie od temperatury reakcji utleniania T_3CE [20]

Fig. 3. Dependence of formaldehyde concentration in a condensate on temperature of T_3CE oxidation [20]



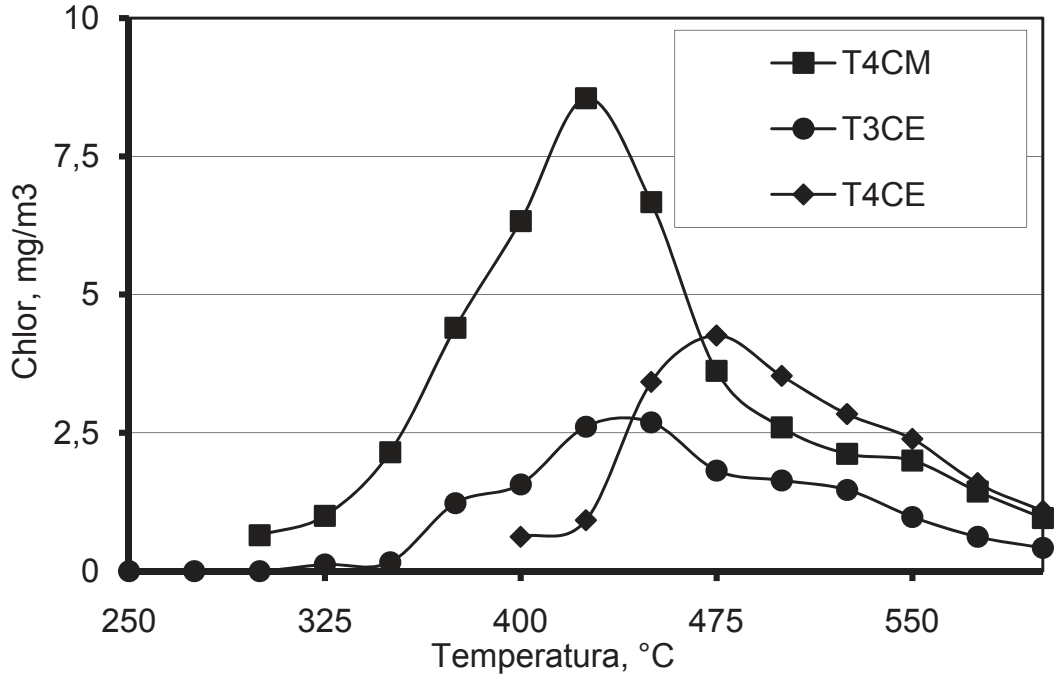
Rys. 4. Zależność stężenia formaldehydu i tlenku węgla w spalinach od temperatury reakcji utleniania T_3CE [20]

Fig. 4. Dependence of formaldehyde and carbon monoxide concentration in combustion gases on temperature of T_3CE oxidation [20]

Spalanie związków chloroorganicznych, powoduje zawsze powstawanie chlorowodoru, a często i chloru gazowego. Chlorowodór wydzielano ze spalin podczas ich ochładzania i odbierano jako rozcieńczony kwas solny zawarty w kondensacie [18,20]. Na rys. 5 przedstawiono wykres zależności stężenia chloru w spalinach od temperatury reakcji utleniania substratów. Stwierdzono w nich występowanie niewielkich ilości chloru mimo obecności pary wodnej w zakresie temperatury 250÷600°C. Stężenie chloru rosło wraz ze wzrostem temperatury od zakresu 0÷0,65 mg/m^3 w 300°C aż do wartości maksymalnych odpowiednio w temperaturach: 425°C – 8,5 mg/m^3 (T_4CM), 450°C – 2,7 mg/m^3 (T_3CE) i 475°C – 4,3 mg/m^3 (T_4CE). Chlor jest reaktywnym produktem odchlorowania i utleniania organicznych związków chloru, może powstawać również w reakcji Deacona na skutek utleniania chlorowodoru.

Pobrano próbki spalin do analizy na zawartość PCDD/Fs z procesu utleniania badanych chloropochodnych w temperaturze 550°C, z udziałem katalizatora platynowo-rodowego (tabela 1). Wartości równoważnika toksyczności (TEQ) zostały obliczone jako maksymalne zawartości PCDD/Fs z uwzględnieniem dolnych granic oznaczalności 17 kongenerów, uważanych za szczególnie toksyczne i podlegających analizie stosownie do wymagań prawa [6]. W warunkach reakcji nie stwierdzono obecności kongenerów PCDDs, ale oznaczono

kilka kongenerów PCDFs, które występowały w bardzo niskich stężeniach, toteż równoważniki toksyczności próbek spalin były znacznie niższe od wartości dopuszczalnej 0,1 ng TEQ/m^3.



Rys. 5. Zależność stężenia chloru w spalinach od temperatury reakcji utleniania substratów [15, 18÷20]

Fig. 5. Dependence of chlorine concentration in combustion gases on temperature of substrates oxidation [15, 18÷20]

Zakresy oznaczalności poszczególnych grup kongenerów PCDD/Fs:

- TCDDs, TCDFs – tetrachlorodibenzo-p-dioksyny, tetrachlorodibenzofurany, oznaczalność powyżej 0,03 ng/próbkę,
- P_5CDDs, P_5CDFs – pentachlorodibenzo-p-dioksyny, pentachlorodibenzofurany, oznaczalność powyżej 0,03 ng/próbkę,
- H_6CDDs, H_6CDFs – heksachlorodibenzo-p-dioksyny, heksachlorodibenzofurany, oznaczalność powyżej 0,06 ng/próbkę,
- H_7CDDs, H_7CDFs – heptachlorodibenzo-p-dioksyny, heptachlorodibenzofurany, oznaczalność powyżej 0,06 ng/próbkę,
- OCDD, OCDF – oktachlorodibenzo-p-dioksyna, oktachlorodibenzofuran, oznaczalność powyżej 0,06 ng/próbkę.

Wyniki analizy próbek spalin wskazują na skuteczne przeciwdziałanie przez badany katalizator powstawaniu PCDD/Fs w reakcjach utleniania wyżej wymienionych substratów.

Nie stwierdzono obniżenia się aktywności badanego monolitycznego katalizatora platynowo-rodowego w okresie jednego roku doświadczeń utleniania różnych organicznych związków chloru. Uzyskane wyniki świadczą o możliwości obniżenia temperatury ich unieszkodliwiania do 550°C, w porównaniu do obecnie stosowanego spalania wysokotemperaturowego około 1350°C, realizowanego w przemyśle.

4. Wnioski

1. Całkowite utlenienie substratów w obecności badanego katalizatora następowało w temperaturach: 500°C (T_4CM) i 550°C (T_3CE i T_4CE) oraz wyższych przy czasie kontaktu 0,36 s.
2. Produktami końcowymi procesu utleniania TChE były ditlenek węgla oraz para wodna i kwas solny, natomiast produktami pośrednimi formaldehyd, tlenek węgla, chlor i dioksyny.
3. Proces nie powodował powstawania PCDDs, natomiast w spalinach były obecne w śladowych stężeniach kongenery PCDFs. Równoważnik toksyczności próbek spalin pobranych w temperaturze 550°C wynosił: 0,0154 ng TEQ/m^3 (T_4CM), 0,0270 ng TEQ/m^3 (T_3CE) i 0,0035 ng TEQ/m^3 (T_4CE).
4. Badany katalizator nie uległ dezaktywacji w okresie jednego roku pracy.
5. Uzyskane wyniki świadczą o możliwości obniżenia do 550°C temperatury unieszkodliwiania odpadowych, chloropochodnych z udziałem monolitycznego katalizatora platynowo-rodowego w porównaniu do obecnie stosowanego spalania wysokotemperaturowego około 1350°C.

Literatura

1. **Przondo J., Rogala J.:** *Przemysłowa instalacja spalania ciekłych odpadów chloroorganicznych w Z.Ch."Rokita" S.A.,* Przem. Chem., 75, 98-101, 1996.
2. **Ścigała R., Maślanka A.:** *Energetyczne spalanie paliw jako potencjalne źródło emisji dioksyn i furanów,* Chemik, **4**, 91-94, 2000.
3. **Lewandowski G., Milchert E., Doroczyński A.:** *Spalanie odpadowych chloropochodnych organicznych z odzyskiem chlorowodoru,* Przem. Chem., 84, 516-519, 2005.
4. **Makles Z., Świątkowski A., Grybowska S.:** *Niebezpieczne dioksyny*, Arkady, Warszawa 2001.
5. **European Parliament and the Council Directive 2000/76/EC of December 2000** on the incineration of waste. – OJ No 332, p. 91, 2000/12/28.

6. **Rozporządzenie Ministra Środowiska** w sprawie standardów emisyjnych z instalacji z dn. 20. 12. 2005 r., Dz. U. 2005, nr 260, poz. 2181.
7. **Spivey J. J., Butt J. B.**: *Literature review: Deactivation of catalysts in the oxidation of volatile organic compounds,* Catal. Today, **11**, 465-500, 1992.
8. **Boos R., Budin R., Harlt H., Stock M., Würst F.:** *PCDD- and PCDF- destruction by a SCR-Unit in a municipal waste incinerator,* Chemosphere, **3**, 375-382, 1992.
9. **Cybulski A., Moulijn J. A.:** *Monoliths in heterogenous catalysis*, Catal. Rev.-Sci. Eng., 36, 179-270, 1994.
10. **Nowicki B., Hetper J.:** *Badanie aktywności katalizatorów w reakcji spalania chlorku winylu w powietrzu,* Chem. Inż. Ekol., 3, 423-429, 1995.
11. **Gorzka Z., Żarczyński A., Kaźmierczak M., Paryjczak T., Szczepaniak B.:** *Utlenianie 1,1,2,2-tetrachloroetanu w obecności katalizatora platynowego KP-910,* Zesz. Nauk. Politech. Koszalińskiej Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Seria: Inżynieria Środowiska, **21**, 461-473, 2003.
12. **Koyer-Gołkowska A., Musialik-Piotrowska A., Rutkowski J.:** *Oxidation of chlorinated hydrocarbons over Pt-Rh-based catalyst. Part 1. Chlorinated methanes,* Catal. Today, 90, 133-138, 2004.
13. **Sarbak Z.:** *Kataliza w ochronie środowiska,* Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu im. A. Mickiewicza, Poznań 2004.
14. **Gorzka Z., Zaborowski M., Żarczyński A., Paryjczak T., Kaźmierczak M.:** *Badania aktywności katalizatora monolitycznego w procesie utleniania chlorohydryny propylenowej*, Zesz. Nauk. Politech. Koszalińskiej Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Seria: Inżynieria Środowiska, **22,** 227-237, 2005.
15. **Żarczyński A., Gorzka Z., Paryjczak T., Kaźmierczak M.:** *Utylizacja tetrachloropochodnych z udziałem katalizatorów monolitycznych,* Przem. Chem. **85(8-9)**, 1095-1098, 2006.
16. **Paryjczak T., Lewicki A.:** *Kataliza w zielonej chemii*, Przem. Chem., **85(2),** 85-95, 2006.
17. **Finocchio E., Busca G., Notaro M.:** *A review of catalytic processes for the destruction of PCDD and PCDF from waste gases,* Appl. Catal. B: Environmental, **62,** 12 – 20, 2006.
18. **Żarczyński A., Zaborowski M., Paryjczak T., Gorzka Z., Kaźmierczak M.:** *Application of catalysts in treatment of selected waste chloroorganic compounds*, Pol. J. Chem. Tech., **9(2),** 61-64, 2007.
19. **Kaźmierczak M., Gorzka Z., Żarczyński A., Paryjczak T., Zaborowski M.:** *Activity of granular and monolithic catalysts during oxidation of selected organic chlorine compounds,* Environmental Engineering, Edited by L. Pawłowski, M. R. Dudzińska, A. Pawłowski, pp. 365-369, Taylor & Francis Group, Londyn 2007.
20. **Żarczyński A., Gorzka Z., Kaźmierczak M., Zaborowski M.:** *Oxidation of 1,1,1- trichloroethane with the appplication of catalysts containing noble metals*, Pol. J. Environ. Stud., **16(2A, Part III),** 730-733, 2007.

21. **Gorzka Z., Żarczyński A., Kaźmierczak M., Paryjczak T., Zaborowski M., Małecka A., Stufka-Olczyk J.:** *Termiczne i termokatalityczne utlenianie dichlorohydryny propylenowej,* Zesz. Nauk. Politech. Koszalińskiej Wydz. Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Seria: Inżynieria Środowiska, **23**, 2007, 363-372.
22. **PN-76/Z-04045.** Oznaczanie formaldehydu na stanowiskach pracy metodą kolorymetryczną z fenylohydrazyną.
23. **PN-75/Z-0403**7. Oznaczanie chloru na stanowiskach pracy metodą kolorymetryczna z oranżem metylowym.
24. **European Standard EN-1948, ICS 13.040.40:** Stationary source emissions. Determination of the mass concentration of PCDD/Fs. Part 1. Sampling, Part 2. Extraction and clean-up, Part 3. Identification and Quantification (PN-EN-1948-1,2,3: 2006).

Total Catalytic Oxidation of Volatile Chloroorganics Occurring in Liquid Industrial Wastes from Organics Synthesis

Abstract

Activity of a monolithic catalyst containing platinum (0.09%) and rhodium (0.04%) was investigated in the oxidation process of chloroorganic compounds, e.g. tetrachloromethane, 1,1,1-trichloroethane and 1,1,2,2-tetrachloroethane, occurring in wastes from vinyl chloride production. The temperature range was from 250 to 600°C and the contact time was 0.36 s. Gaseous and liquid reaction products were analysed, including determination of PCDD/Fs content in combustion gases in the temperature of 550°C.

Total oxidation of the substrates in the presence of the investigated catalyst was found in the temperature of 500 °C (T_4CM) and 550°C (T_3CE and T_4CE) and higher. The final products of the substrates oxidation were as follows: carbon dioxide, water vapour and dilute hydrochloric acid. Formaldehyde, carbon monoxide and chloride were intermediate products. However, trace presence of a few congeners of polychlorinated dibenzofuranes (PCDFs) was determined. Toxicity equivalent of combustion gases sampled in the temperature of 550°C was 0.0154 ng TEQ/m^3 (TCM), 0.0270 ng TEQ/m^3 (TCE) and 0.0035 ng TEQ/m^3 (TChE), i.e. below 0.1 ng TEQ/m^3 – the admissible value required by law regulations.

The results prove the possibility of the temperature decrease to 550°C during treatment of chloroorganic derivatives of methane and ethane with application of the catalyst, in comparison with a high-temperature process applied in the temperature of about 1350°C in industrial plants.

31

Technologiczne aspekty wypieku pieczywa z określeniem punktów krytycznych zanieczyszczeń mikrobiologicznych (surowiec, urządzenia, produkt)

Ewa Czerwińska, Wojciech Piotrowski
Politechnika Koszalińska

1. Wstęp

Podstawowym produktem zbożowym dostarczającym konsumentom cennych składników odżywczych jest chleb. Jego spożycie na jedną osobę rocznie wynosi około 100 kg. W Polsce produkuje się sześć rodzajów pieczywa: mieszane pszenno – żytnie, żytnie, pszenne zwykłe, wyborowe, półcukiernicze i dietetyczne. Badania zaprezentowane w niniejszej pracy dotyczą produkcji pieczywa mieszanego. Jego podstawowy skład to mąka pszenna i żytnia oraz dodatki przewidziane recepturą m.in.: mleko, ekstrakt słodowy, miód, tłuszcz, nasiona roślin oleistych. Pieczywo to produkowane jest na zakwasie z dodatkiem drożdży. W zależności od proporcji i typów użytej mąki pszennej i żytniej oraz sposobów fermentacji ciasta uzyskuje się chleb o cechach zbliżonych do pieczywa pszennego lub żytniego. Stosunek ilościowy mąki żytniej do pszennej jest ściśle sprecyzowany w odpowiednich recepturach, a jakość pieczywa powinna odpowiadać wymaganiom Polskiej Normy PN-93/A-74103 „Pieczywo mieszane" [10, 11, 13].

Kryterium oceny pieczywa w zakresie jego wartości handlowej wiąże się z kontrolą jakości surowców oraz wyrobu gotowego, a także z prawidłowością przechowywania i transportu surowców oraz produktów gotowych. Monitorowanie stanu technicznego pomieszczeń magazynowych, hali produkcyjnej, jak również sposobu składowania surowców i produktów (w zakresie czystości, przewiewności, wpływu warunków atmosferycznych oraz uszkodzeń i zabrudzeń wyrobu gotowego) wpływa na wartość technologiczną produktu finalnego. Badania ujęte w normie jakościowej PN-92/A-74103 wymieniają ocenę organo-

leptyczną pieczywa na zasadzie oceny punktowej (PN-A-74108:1996), badania fizykochemiczne oraz mikrobiologiczne, które należy wykonywać zgodnie z normami czynnościowymi powoływanymi w normach podmiotowych [16,17].

Pieczywo należy do produktów nietrwałych i niekorzystne zmiany zaczynają się w nim pojawiać bezpośrednio po wypieku. Procesy te są związane zarówno z częściowymi ubytkami wilgoci, czyli czerstwieniem chleba (bez udziału mikroorganizmów), jak i rozwojem bakterii, grzybów pleśniowych i drożdży. Utrzymanie dobrej jakości mikrobiologicznej pieczywa wiąże się z wykorzystaniem mąki wolnej od zanieczyszczeń mikroorganizmami, zgodnym z recepturą przygotowaniem ciasta, prawidłowym przebiegiem procesu wypieku oraz odpowiednimi warunkami przechowywania [3].

Celem pracy była ocena ryzyka zanieczyszczenia mikrobiologicznego z określeniem Krytycznych Punktów Kontroli na linii produkcyjnej pieczywa mieszanego.

2. Materiał i metoda badań

2.1. Materiał i metody badań mikrobiologicznych

Próby materiału pobrano w dwóch terminach 01.09.2006r. i 21.03.2007r. w jednej z piekarni na terenie Koszalina. Skontrolowano czystość mikrobiologiczną:

- **powietrza** w pomieszczeniach w których jest produkowany żur, z hali produkcyjnej i miejsca schładzania pieczywa. Czystość mikrobiologiczną powietrza oceniono metodą sedymentacji wg normy PN-ISO-7218/1998. Zakres oznaczeń podstawowych dotyczył ogólnej liczby bakterii mezofilnych w 1 m^3 powietrza oraz liczby grzybów pleśniowych oraz drożdży. Ocenę stopnia zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego bakteriami interpretowano zgodnie z normą PN-89/Z-04111/02, natomiast w przypadku zanieczyszczenia grzybami powoływano się na normę PN-89/Z-04111/03.
- **wody** (pochodzącej z ujęcia miejskiego). Próbki wody (w ilości 500 ml) pobierano zgodnie z normą PN-74/C-04620/02, a jej badania prowadzono zgodnie z normami PN-EN ISO 9308/2004 (Wykrywanie i oznaczanie ilościowe bakterii grupy coli), PN-ISO 6222/2004 (Określenie ogólnej liczby koloni na agarze odżywczym metodą posiewu wgłębnego).
- **mąki pszennej typ 750 i żytniej typ 720** (magazynowanej w silosach stojących na zewnątrz piekarni). Próbki pobrano zgodnie z normą: PN-A-74104:1986 (Pieczywo. Pobieranie próbek. Kontrola jakości) w ilości 250 g, a badanie wykonano zgodnie z normą PN-A-74022:2003 dla Przetworów zbożowych. Mąki pszennej i normą PN-A-74032:2003 dla Przetworów zbożowych. Mąki żytniej

- **żuru** (przygotowanego dzień wcześniej w zbiorniku o pojemności 400 l). Próbkę pobrano i zbadano z godnie z normą PN-A-74102:1999 (Wyroby i półprodukty piekarskie. Pobieranie próbek i metody badań mikrobiologicznych).
- **pieczywa mieszanego** wyprodukowanego w nocy, schłodzonego i zapakowanego w folię. Do badań wzięto jeden bochenek chleba ostudzonego, z którego przygotowano próbkę w ilości 10g do badań zgodnie z normą PN-A-74104:1986.
- **pieczywa czerstwego** pochodzącego ze zwrotów lub źle wypieczonego (zdeformowany). Do badań pobrano cały bochenek chleba, z którego następnie przygotowano próbki w ilości 10g zgodnie z normą PN-A-74104:1986.

Badania mikrobiologiczne zostały wykonane zgodnie z normą PN-A-74102:1999 (Wyroby i półprodukty piekarskie. Pobieranie próbek i metody badań mikrobiologicznych).

Tabela 1. Rodzaje zastosowanych podłóż i parametry hodowli
Table 1. Types of mediums used and parameters of culture

Lp.	Rodzaj podłoża	Parametry inkubacji	
1.	Agar odżywczy	37°C / 48 h	Mezofile
2.	Agar odżywczy	55°C / 48 h	Termofile
3.	Agar odżywczy	37°C / 72 h	Przetrwalniki
4.	Podłoże Endo	44°C / 48 h	Escherichia coli
5.	Agar Sabourauda z chloramfenikolem	20°C / 5 dni	Grzyby i drożdże

Ocenę czystości mikrobiologicznej badanych surowców i produktów wykonano stosując posiew głębinowy rozcieńczonych próbek metodą zalewową Kocha. Hodowlę wyizolowanych i identyfikowanych bakterii prowadzono na agarze odżywczym, a grzybów na podłożu Sabourauda z chloramfenikolem. Wykorzystane podłoża zestawiono w tabeli 1. Kryterium oceny była liczba form wegetatywnych i przetrwalnych bakterii. Identyfikację wyhodowanych bakterii wykonano za pomocą analizatora mini API firmy bioMerieux stosując testy API 50 CHB, ID 32 STAPH, ID 32 GN. Identyfikację grzybów pleśniowych do rodzaju wykonano na podstawie cech makro- i mikroskopowych uwzględniając struktury morfologiczne takie jak: budowa strzępek, zarodni (pływkowych, sporangialnych) i zarodników (pływkowych, sporangialnych) oraz trzonków konidialnych, zespołu konidialnego i (lub) zarodników konidialnych. Przy identyfikacji wyhodowanych drożdży zastosowano test firmy bioMerieux ID 32 C.

2.2. Metody badań fizykochemicznych mąki, pieczywa i żuru

Oznaczono kwasowość maki, pieczywa i żuru wg normy PN-A-74028:1993 (Przetwory zbożowe oznaczanie kwasowości) oraz wilgotność maki i pieczywa wg normy: PN-A-74009:1998 (Ziarno zbóż i przetwory zbożowe oznaczanie wilgotności za pomocą wilgotnościomierzy elektrycznych).

3. Wyniki badań

Przeprowadzona analiza ilościowa skażeń mikrobiologicznych (tabela 2, 3, 4) wykazała, że zanieczyszczenie powietrza w poszczególnych pomieszczeniach piekarni było niewielkie, a dominującą mikroflorą były bakterie z rodzaju *Bacillus*. Wartości stężeń wyizolowanych bakterii kształtowały się na bezpiecznym poziomie (liczba bakterii w poszczególnych pomieszczeniach wykryta w terminie I i II – hala produkcyjna: $2{,}2\cdot10^2$ jtk/m^3, $4\cdot10^1$ jtk/m^3, schładzalnia: $3{,}6\cdot10^1$ jtk/m^3, $2{,}3\cdot10^1$ jtk/m^3, pomieszczenie żur I: $6{,}3\cdot10^1$ jtk/m^3, $9{,}7\cdot10^2$ jtk/m^3, pomieszczenie żur II: $4{,}3\cdot10^1$ jtk/m^3, $1{,}0\cdot10^1$ jtk/m^3) tzn. nie przekroczyły wartości norm dopuszczalnych dla powietrza pomieszczeń produkcyjnych, czyli: $7{,}5\cdot10^2 \div 1{,}0\cdot10^7$ jtk/m^3 (4).

Kontrola parametrów zanieczyszczenia powietrza w poszczególnych pomieszczeniach wykonana w terminie I wykazała duże zanieczyszczenie grzybami z rodzaju *Rhizopus,* które spowodowały przerost płytek hodowlanych (przekroczenie normy). W terminie II liczba wyizolowanych grzybów była w monitorowanych pomieszczeniach mniejsza (hala produkcyjna: $3{,}1\cdot10^1$ jtk/m^3, schładzalnia: $2{,}5\cdot10^1$ jtk/m^3, pomieszczenie żur I: $4{,}5\cdot10^1$ jtk/m^3, pomieszczenie żur II: $1{,}0\cdot10^1$ jtk/m^3), nie przekroczyła dopuszczalnej normy, a oprócz *Rhizopus* wykryto również obecność *Penicillium.*

Badania wody czerpanej z wodociągów miejskich wykazały w obu terminach obecność zanieczyszczeń mikroflorą bakteryjną. Wykryta w terminie I w wodzie liczba bakterii ($3{,}3\cdot10^2$ jtk/cm^3) była wyższa od najwyższej dopuszczalnej wartości $1{,}0\cdot10^2$ jtk/cm^3 (Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 19 listopada 2002). Natomiast liczba bakterii w terminie II ($5{,}0\cdot10^1$ jtk/cm^3) przekroczyła normę dopuszczalną dla wody z wodociągów sieciowych w stopniu niewielkim [12].

Tabela 2. Analiza ilościowa zanieczyszczeń mikrobiologicznych
Table 2. Quantitative analysis of microbiological contamination

Materiał badany	**I termin – grudzień**		**II termin – marzec**	
	Mikroorganizmy	Ilość/jtk	Mikroorganizmy	Ilość/jtk
Powietrze w hali produkcyjnej	Bakterie Grzyby	**jtk/m^3** $2{,}2\cdot10^2$ przerost	Bakterie Grzyby	**jtk/m^3** $4\cdot10^1$ $3{,}1\cdot10^1$
Powietrze w schładzalni	Bakterie Grzyby	**jtk/m^3** $3{,}6\cdot10^1$ przerost	Bakterie Grzyby	**jtk/m^3** $2{,}3\cdot10^1$ $2{,}5\cdot10^1$
Powietrze w pomieszczeniu na żur I	Bakterie Grzyby	**jtk/m^3** $6{,}3\cdot10^1$ przerost	Bakterie Grzyby	**jtk/m^3** $9{,}7\cdot10^2$ $4{,}5\cdot10^1$
Powietrze w pomieszczeniu na żur II	Bakterie Grzyby	**jtk/m^3** $4{,}3\cdot10^1$ przerost	Bakterie Grzyby	**jtk/m^3** $1{,}0\cdot10^1$ $1.0\cdot10^1$
Woda z wodociągów miejskich	Bakterie Grzyby	**jtk/cm^3** $3.3\cdot10^2$ -	Bakterie Grzyby	**jtk/cm^3** $5{,}0\cdot10^1$ -
Mąka pszenna typ 750	Bakterie mezofilne Bakterie termofilne Przetrwalniki Grzyby	**jtk/g** $1{,}6\cdot10^2$ $4{,}0\cdot10^1$ $2{,}3\cdot10^1$ $2{,}3\cdot10^1$	Bakterie mezofilne Bakterie termofilne Przetrwalniki Grzyby	**jtk/g** $3{,}2\cdot10^2$ $3{,}9\cdot10^2$ $1{,}7\cdot10^1$ $6{,}3\cdot10^1$
Mąka żytnia typ 720	Bakterie mezofilne Bakterie termofilne Przetrwalniki Grzyby	**jtk/g** $3{,}0\cdot10^2$ $3{,}0\cdot10^1$ $1{,}3\cdot10^1$ $1{,}0\cdot10^1$	Bakterie mezofilne Bakterie termofilne Przetrwalniki Grzyby	**jtk/g** $3{,}2\cdot10^2$ $2{,}2\cdot10^2$ $2{,}0\cdot10^1$ $3{,}2\cdot10^2$
Żur	Bakterie mezofilne Przetrwalniki Grzyby	**jtk/g** $3{,}7\cdot10^1$ $3{,}0\cdot10^1$ $1{,}4\cdot10^2$	Bakterie mezofilne Przetrwalniki Grzyby	**jtk/g** $3{,}0\cdot10^1$ $8{,}3\cdot10^1$ $3{,}7\cdot10^1$
Pieczywo mieszane	Bakterie mezofilne Przetrwalniki Grzyby	**jtk/g** $5{,}1\cdot10^1$ $5{,}1\cdot10^1$ $2{,}6\cdot10^2$	Bakterie mezofilne Przetrwalniki Grzyby	**jtk/g** $1{,}0\cdot10^1$ $3{,}0\cdot10^1$ $5{,}0\cdot10^1$
Pieczywo czerstwe	Bakterie mezofilne Przetrwalniki Grzyby	**jtk/g** $5{,}1\cdot10^1$ $5{,}7\cdot10^1$ $1{,}5\cdot10^2$	Bakterie mezofilne Przetrwalniki Grzyby	**jtk/g** $3{,}0\cdot10^1$ $1{,}4\cdot10^1$ $1{,}5\cdot10^1$

Bakteryjne zanieczyszczenie mąki pszennej typ 750 wykryto w obu terminach. Wyizolowano zarówno bakterie mezofilne (I temin $1,6 \cdot 10^2$ jtk/g; II termin $3,2 \cdot 10^2$ jtk/g), jak i termofilne (odpowiednio: $4,0 \cdot 10^1$ jtk/1g; $3,9 \cdot 10^2$ jtk/g). W obu terminach stwierdzono także obecność form przetrwalnych bakterii (odpowiednio $2,3 \cdot 10^1$ jtk/g, $1,7 \cdot 10^1$ jtk/g), a także obecność grzybów ($2,3 \cdot 10^1$ jtk/g, $6,3 \cdot 10^1$ jtk/g). Skażenie mąki żytniej typ 720 bakteriami mezofilnymi kształtowało się na poziomie $3,0 \cdot 10^2$ jtk/g w terminie I oraz $3,2 \cdot 10^2$ jtk/g w terminie II, a liczba bakterii termofilnych – odpowiednio $3,0 \cdot 10^1$ jtk/g i w II $2,2 \cdot 10^2$ jtk/g. Liczba endospor bakterii wynosiła odpowiednio $1,3 \cdot 10^1$ i $2 \cdot 10^1$ jtk/g. Zanieczyszczenie surowca grzybami było niewielkie i kształtowało się na poziomie $1,0 \cdot 10^1$ jtk/g w terminie I i $3,2 \cdot 10^2$ jtk/g w II.

Skażenie mikrobiologiczne żuru kształtowało się na niższym poziomie w stosunku do badanych surowców (maki pszennej i zytniej). Liczba bakterii mezofilnych w obu terminach była zbliżona i wyniosła $3,7 \cdot 10^1$ jtk/g i $3,0 \cdot 10^1$ jtk/g, natomiast form przetrwalnych w I terminie było $3,0 \cdot 10^1$ jtk/g i $8,3 \cdot 10^1$ jtk/g w II. Liczba grzybów była w I terminie ($1,4 \cdot 10^2$ jtk/g) większa aniżeli w terminie II ($3,7 \cdot 10^1$ jtk/g).

W pieczywie mieszanym wyizolowano w terminie pierwszym $5,1 \cdot 10^1$ bakterii mezofilnych, a w drugim $1,0 \cdot 10^1$ jtk/g. Liczba form przetrwalnych wyniosła odpowiednio $5,1 \cdot 10^1$ jtk/g i $3,0 \cdot 10^1$ jtk/g. W obu terminach wyizolowano grzyby ($2,6 \cdot 10^2$ jtk/g i $5,0 \cdot 10^1$ jtk/g). Podobne skażenie bakteriami mezofilnymi wykazano w przypadku pieczywa czerstwego (odpowiednio $5,1 \cdot 10^1$ jtk/g i $3,0 \cdot 10^1$ jtk/g). W obu terminach zaobserwowano również nieznaczne zanieczyszczenie formami przetrwalnymi ($5,7 \cdot 10$ jtk/g i $1,4 \cdot 10^1$ jtk/g), natomiast grzybami nieco wyższe w stosunku do pozostałych mikroorganizmów ($1,5 \cdot 10^2$ jtk/g, $1,5 \cdot 10^1$ jtk/g).

Przeprowadzone badania jakościowe mikroflory bakteryjnej (tabela 3) wykazały, że zarówno w pierwszym terminie, jak i w drugim w powietrzu (badanych pomieszczeń) dominowały bakterie z rodzaju *Bacillus megaterium* (odpowiednio $2,2 \cdot 10^2$ jtk/m³,$4,0 \cdot 10^1$ jtk/m³ – hala produkcyjna), *Bacillus lentus* (odpowiednio: $3,6 \cdot 10^1$ jtk/m³, $2.3 \cdot 10^1$ jtk/m³ – schładzalnia) oraz *Bacillus megaterium*, *Bacillus subtilis* (termin I: $6,3 \cdot 10^1$ jtk/m³- pomieszczenie żur I), *Bacillus subtilis* (termin II: $9,7 \cdot 10^2$ jtk/m³ – pomieszczenie żur I), *Bacillus subtilis* (termin I: $4,3 \cdot 10^1$ jtk/m³ – pomieszczenie żur II), *Bacillus subtilis, Bacillus megaterium* (termin II: $1,0 \cdot 10^1$ jtk/m³ – pomieszczenie żur II). W terminie pierwszym stwierdzono obecność grzybów z rodzaju *Rhizopus* w ilości niepoliczalnej ze względu na przerost płytek hodowlanych, natomiast w terminie drugim ilość grzybów była na poziomie dopuszczalnym i nie przekroczyła normy. Wyizolowane rodzaje to *Rhizopus* oraz *Penicillium.*

Tabela 3. Analiza jakościowa dominującej mikroflory bakteryjnej i grzybowej
Table 3. Qualitative analysis of dominating bacteria and fungi microflora

Materiał badany	I termin – grudzień	II termin – marzec
Powietrze na hali produkcyjnej	*Bacillus megaterium* *Rhizopus sp*	*Bacillus megaterium* *Rhizopus sp*
Powietrze w schładzalni	*Bacillus lentus* *Rhizopus sp*	*Bacillus lentus* *Rhizopus sp,*
Powietrze w pomieszczeniu na żur I	*Bacillus megaterium* *Bacillus subtilis* *Rhizopus sp*	*Bacillus subtilis* *Rhizopus sp, Penicilium sp*
Powietrze w pomieszczeniu na żur II	*Bacillus subtilis* *Rhizopus sp*	*Bacillus megaterium* *Bacillus subtilis* *Rhizopus sp, Penicilium sp*
Mąka pszenna typ 750	*Bacillus licheniformis* *Penicilium sp*	*Bacillus subtilis* *Bacillus licheniformis* *Rhizopu sp, Penicilium sp*
Mąka żytnia typ 720	*Bacillus laterosporus* *Penicilium sp*	*Bacillus laterosporus* *Rhizopu sp, Penicilium sp,* *Mucor sp*
Woda	*Bacillus lentus*	*Bacillus lentus*
Żur	*Bacillus subtilis* *Sacharomyces cerevisiae*	*Bacillus subtilis* *Sacharomyces cerevisiae*
Pieczywo mieszane	*Bacillus laterosporus* *Rhizopus sp*	*Bacillus laterosporus* *Bacillus subtilis* *Penicilium sp*
Pieczywo czerstwe	*Bacillus subtilis* *Penicilium sp*	*Bacillus subtilis* *Bacillus licheniformis* *Penicilium sp*

W wodzie z wodociągów miejskich w obu terminach dominowały bakterie *Bacillus lentus* ($3{,}3\cdot10^2$ jtk/cm³, $5{,}0\cdot10^1$ jtk/cm³). Nie stwierdzono występowania zarówno bakterii *Escherichia coli*, jak i grzybów.

Badania jakościowe mikroflory bakteryjnej surowców i produktu (mąki pszennej typ 750, mąki żytniej typ 720, żuru oraz chleba mieszanego i czerstwego) wykazały obecność bakterii z rodzaju *Bacillus sp.* oraz ich form przetrwalnych. Liczba stwierdzonych w terminie pierwszym w mące pszennej komórek wegetatywnych i endospor gatunku *Bacillus licheniformis* wynosiła przy temperaturze testowania 37°C $1{,}6\cdot10^2$ jtk/g, a 55°C $4{,}0\cdot10^1$ jtk/g. Liczba endospor kształtowała się na poziomie $2{,}3\cdot10^1$ jtk/g. Niższą liczbę *Bacillus licheniformis, Bacillus subtilis* i ich form przetrwalnych odnotowano w drugim terminie (temperatura testowania 37°C: $3{,}2\cdot10^2$ jtk/g, 55°C: $3{,}9\cdot10^2$ jtk/g, endospory: $1{,}7\cdot10^1$ jtk/g).

W mące żytniej liczba zidentyfikowanych bakterii w terminie pierwszym była na niższym poziomie, niż w terminie drugim. Dominującą mikroflorę stanowił *Bacillus laterosporus* i jego formy przetrwalne. Liczba form wegetatywnych bakterii wynosiła w terminie I przy temperaturze testowania 37°C – $3{,}0 \cdot 10^2$ jtk/g, a przy temperaturze 55°C $3{,}0 \cdot 10^1$ jtk/g. Liczba wyizolowanych w tym terminie endospor była na poziomie $1{,}3 \cdot 10^1$ jtk/g. Wartość liczbowa wykrytych bakterii w terminie drugim była następująca: temperatura testowania 37°C $3{,}2 \cdot 10^2$ jtk/g, temperatura 55°C $2{,}2 \cdot 10^2$ jtk/g, liczba endospor $2{,}0 \cdot 10^1$ jtk/g.

W żurze liczba zidentyfikowanych bakterii *Bacillus subtilis* i jego form przetrwalnych wyniosła w terminie I odpowiednio $3{,}7 \cdot 10^1$ jtk/g oraz $3{,}0 \cdot 10^1$ jtk/g. Wartość ta była porównywalna z liczbą tych samych bakterii wyizolowanych w terminie drugim $3{,}0 \cdot 10^1$ jtk/g. Natomiast liczba endospor tego samego gatunku w terminie II była wyższa i wynosiła $8{,}3 \cdot 10^1$ jtk/g.

W chlebie mieszanym wystąpiły bakterie i endospory *Bacillus laterosporus* (I termin – $5{,}1 \cdot 10^1$ jtk/g, endospory $5{,}1 \cdot 10^1$ jtk/g, II termin $1{,}0 \cdot 10^1$ jtk/g, endospory $3{,}0 \cdot 10^1$ jtk/g). Zidentyfikowana mikroflora nie przekroczyła wartości dopuszczalnych. W pieczywie czerstwym w terminie I zidentyfikowano *Bacillus subtilis* i jego formy przetrwalne (odpowiednio: $5{,}1 \cdot 10^1$ jtk/g i $5{,}7 \cdot 10^1$ jtk/g), a w terminie II *Bacillus subtilis* i *Bacillus licheniformis* (odpowiednio:$3{,}0 \cdot 10^1$ jtk/g i $1{,}4 \cdot 10^1$ jtk/g).

Wyniki badań fizykochemicznych

Kwasowość:

Kwasowość zbadanych surowców (**mąki pszennej i żytniej)** w pierwszym terminie wynosiła dla mąki pszennej 7,7 pH a mąki żytniej 7 pH natomiast w drugim: mąki pszennej i żytniej po 7,3 pH. Z otrzymanych obliczeń wynika, że w obu badanych mąkach ich kwasowość przekroczyła normę, gdyż zgodnie z PN-91-A/-74022 powinna ona wynosić nie więcej niż 5 pH.

Kwasowość pieczywa mieszanego w pierwszym i drugim terminie wynosiła 2,6÷2,3 pH i nie przekroczyła wartości normy dopuszczalnej (z obowiązującą normą PN-93-/A-74103 nie więcej niż 7 pH).

Kwasowość pieczywa czerstwego wahała się w przedziale 2,8-3,0 pH, co również było w normie. Zbadanie **żuru** w obu terminach wykazało kwasowość na poziomie 28,8-25,9 co świadczy o prawidłowym przebiegu procesu fermentacji. Dane zawarto w tabeli 4.

Wilgotność

Zawartość wody w badanych mąkach (I i II termin) wynosiła: dla mąki pszennej 12,9% i 11,6%, a dla żytniej 13,1% oraz 12,9%, a więc kształtowała się poniżej dopuszczalnej wartości (15%). Wilgotność pieczywa badanego w obu terminach wynosiła 43,4% i 43,8% i również była niższa od dopuszczal-

nej wartości (47%). W przypadku pieczywa czerstwego zawartość wody w pierwszym terminie badań wynosi 41,5%, a drugim 39,9%.

Tabela 4. Wyniki kwasowości i wilgotności badanego materiału
Table 4. Acidity and moisture content in examined material

Materiał badany	I termin – grudzień		II termin – marzec	
	Kwasowość	Wilgotność	Kwasowość	Wilgotność
Mąka pszenna typ 750	7,7	12,9%	7,3	11,6%
Mąka żytnia typ 720	7	13,1%	7,3	12,9%
Żur	28,8	–	25,9	–
Pieczywo mieszane	2,6	43,4%	2,3	43,8%
Pieczywo czerstwe	2,8	41,5%	3,0	39,0%

4. Dyskusja i opis krytycznych punktów kontroli

Ocena stanu sanitarno-higienicznego zakładu obejmowała badanie zanieczyszczeń mikrobiologicznych (powietrze, woda, surowiec, produkt) w piekarni na linii produkcyjnej chleba mieszanego.

W celu zminimalizowania przenoszenia zewnętrznej mikroflory na halę produkcyjną przedsiębiorstwo produkujące żywność, posiadające wdrożony system HACCP oraz GHP, GMP, powinno mieć odpowiednie szatnie i śluzy oraz system wentylacji pomieszczeń. Pomimo posiadania powyższych zabezpieczeń, kontrola parametrów zanieczyszczenia **powietrza** w zakładzie wykazała obecność mikroorganizmów, zarówno bakterii, jak i grzybów pleśniowych. Z przeprowadzonych badań wynika, że bardziej zanieczyszczone bakteriami było powietrze w pierwszym terminie badań (grudzień 2006 r.), które wynosiło: w hali produkcyjnej $2{,}2\cdot10^2$ jtk/m^3, w schładzalni $3{,}6\cdot10^1$ jtk/m^3, a w pomieszczeniach w których przygotowywano żur: I – $6{,}3\cdot10^1$ jtk/m^3; II – $4{,}3\cdot10^1$ jtk/m^3. Skażenie powietrza bakteriami w drugim terminie badań (marzec 2007r.) było mniejsze i wynosiło: $4{,}0\cdot10^1$ jtk/m^3 (hala produkcyjna), $2{,}3\cdot10^1$ jtk/m^3 (schładzalnia), $9{,}7\cdot10^2$ jtk/m^3 (pomieszczenie żur I), $1{,}0\cdot10^1$ jtk/m^3 (pomieszczenie żur 2). Według normy PN-89/Z-04111/02 powietrze można uznać jako bardzo czyste, jeżeli liczba drobnoustrojów w 1 m^3 nie jest większa niż 10, natomiast, gdy przekracza 100 drobnoustrojów w 1 m^3 powietrza zanieczyszczenie uznaje się jako bardzo duże. Porównując wyniki obserwacji własnych z danymi z literatury (4, 16), należy uznać, że wartości stężeń wyizolowanych bakterii kształtowały się na bezpiecznym poziomie tzn. nie przekroczyły wartości krytycznych, bowiem dopuszczalna ogólna liczba bakterii dla pomieszczeń produkcyjnych (przemysłowych) wynosi $6{,}0\cdot10^2 \div 1{,}0\cdot10^7$ jtk/m^3,

Niepokojące jest natomiast bardzo duże zanieczyszczenie mikroflorą grzybową powietrza w pomieszczeniach badanych w terminie I. Biorąc pod

uwagę fakt, iż dopuszczalny poziom tego zanieczyszczenia w pomieszczeniach produkcyjnych wynosi $5{,}0\cdot10^1 \div 1{,}0\cdot10^2$ jtk/m^3 (norma PN-89/Z-04111/03), całkowite zarośnięcie podłoży hodowlanych, utrudniające dokładną ocenę ilościową zdaje się wskazywać, że skażenie powietrza zdecydowanie przekroczyło dopuszczalne wartości. W terminie II liczba wyizolowanych grzybów nie przekroczyła wartości krytycznych normy. Należy sądzić, iż tak silne zanieczyszczenie powietrza spowodowane było nieprawidłowym funkcjonowaniem systemu wentylacyjnego w czasie wykonywania badań, co przyczynić się z kolei mogło do zanieczyszczenia surowców i produktów w monitorowanej piekarni.

Specyfika produkcji pieczywa wymusza duże zużycie **wody**, której stan mikrobiologiczny ma niebagatelny wpływ na czystość i higienę wszystkich etapów procesu technologicznego. Płukanie maszyn i podłóg wodą skażoną drobnoustrojami powoduje łatwe przenoszenie jej zanieczyszczeń do surowców, półproduktów, dodatków i opakowań. Inwestycje w infrastrukturę zakładów poprzez podnoszenie standardów sanitarnych i technicznych obiektów produkcyjnych jest zatem słusznym wymogiem. Z tego też względu określając warunki panujące na hali produkcyjnej zwrócono uwagę na zanieczyszczenie wody pochodzącej z wodociągów miejskich. Wykryta w wodzie w terminie I liczba bakterii ($3{,}3\cdot10^2$ jtk/cm^3) była wyższa od dopuszczalnej normy (z dnia 19 listopada 2002; $1{,}0\cdot10^2$ jtk/cm^3**)**. Natomiast liczba bakterii w terminie II ($5{,}0\cdot10^1$ jtk/cm^3) w niewielkim stopniu przekroczyła normę dopuszczalną dla wody z wodociągów sieciowych. W wodzie wykorzystywanej do produkcji pieczywa nie wykryto obecności bakterii *Escherichia coli*, bakterii typu kałowego i innych bakterii z grupy coli. Wydaje się, że wykazane zanieczyszczenie wody w konkretnym przypadku było prawdopodobnie wynikiem wadliwej instalacji wodociągowej lub zanieczyszczeniem zaworów wylewowych, skąd pobierane były próby [4, 12].

Naturalna mikroflora **ziarna** w 90% składa się z saprofitycznych bakterii, a przede wszystkim gram-ujemnych pałeczek *Pseudomonas herbicola*, *Pseudomonas fluorescenes*, gram-dodatnich bakterii z rodzaju *Micrococcus* i *Lactobacillus* i laseczek przetrwalnikujących z rodzaju *Bacillus*, które stanowią największe zagrożenie mikrobiologiczne przetworów zbożowych. Do bakterii potencjalnie chorobotwórczych, mogących skażać ziarno, zalicza się gram ujemne pałeczki z rodzaju *Salmonella*, *Shigella*, *Escherichia* oraz *Klebsiella.* Zakażenie ziarna bakteriami najczęściej następuje w czasie jego dojrzewania (zanieczyszczenia pierwotne) i zależy od warunków pogodowych w sezonie wegetacyjnym, w czasie zbioru i po zbiorze. W zależności od warunków środowiskowych oraz gatunku zboża liczba bakterii zawiera się w granicach 10^2-10^5 jtk/g surowca lub produktu. W czasie omłotu liczba bakterii na ziarnie zwiększa się, natomiast podczas przechowywania ziarna większość bakterii wy-

miera i ilość ich spada nawet do 1000 komórek w 1 gramie [18]. Jednym z procesów, który ogranicza trwałość pieczywa jest jego pleśnienie. Ten rodzaj psucia jest częstszy niż zmiany powodowane przez bakterie. Dynamiczny rozwój pleśni zachodzi często już w magazynach zbożowych i silosach, w których złożono ziarno zbóż o wilgotności przekraczającej 13,5%, bądź gdy jest ono przechowywane w nieodpowiednich warunkach termiczno-wilgotnościowych. Do najbardziej niebezpiecznych, rozwijających się w zbożu, należą grzyby z rodzaju *Aspergillus*, *Penicillium* i *Fusarium*, które wydzielają toksyczne metabolity – mikotoksyny przenikające do ziarna, a w konsekwencji do mąki [19, 20].

Mąka jako podstawowy składnik w produkcji pieczywa jest zawsze zanieczyszczona drobnoustrojami występującymi na ziarnie zbóż, ale jej skład jest bardziej zróżnicowany. Na jej zasiedlenie przez mikroorganizmy oprócz skażenia ziarna wpływ ma również stan mikrobiologiczny sprzętu młynarskiego, opakowań oraz pomieszczeń, w których składuje się ten surowiec. Grzyby pleśniowe występujące w mące reprezentowane są najczęściej przez rodzaje *Aspergillus*, *Penicillium* i *Fusarium*, jak również gatunki z rodzaju *Cladosporium* i *Alternaria*. Ich rozwój może nastąpić przy wilgotności mąki, powyżej 15%, a wynikiem jest zmiana cech organoleptycznych, wzrost kwasowości i utrata właściwości wypiekowych spowodowanych pogorszeniem jakości glutenu.

Przeprowadzone badania własne mąki na obecność grzybów wykazały, że zarówno w I jak i II terminie liczba wyizolowanych grzybów była na poziomie bezpiecznym, nie przekroczyła wartości granicznej dopuszczanej przez normę – $4{,}0 \cdot 10^3$ jtk/g. Dominującymi były grzyby pleśniowe z rodzaju *Penicillium., Rhizopus. i Mucor.*

Poza grzybami pleśniowymi w mące stwierdza się także różnorodną mikroflorę bakteryjną. Mogą występować pałeczki z grupy *coli* oraz przedstawiciele rodzajów *Achromobacter*, *Flavobacterium*, *Sarcina*, *Micrococcus*, *Alcaligenes* i *Serratia*. Najczęstsze jednak jest występowanie laseczek z rodzaju *Bacillus* oraz ich form przetrwalnych. Przyjmuje się, że dobra mąka powinna zawierać nie więcej niż 100 przetrwalników tlenowych/g, przy czym liczba ta zwiększa się wraz z wydłużaniem okresu przechowywania surowca [14, 15, 18]. Mikroorganizmami, które zidentyfikowano podczas badań własnych mąki były bakterie z rodzaju *Bacillus* i ich endospory, ale ich liczba nie przekroczyła dopuszczalnych normą wartości. Jednocześnie stwierdzono większe zanieczyszczenie bakteriami w terminie II, co było spowodowane prawdopodobnie dłuższym czasem przechowywania mąki i porą roku, w której prowadzono badania.

Mąka zawierająca zbyt dużo zarodników grzybów może spowodować wtórne zakażenie **pieczywa**. Porażenie grzybami jest zazwyczaj widoczne po dwóch dniach przechowywania chleba, zwłaszcza w sprzyjających dla ich rozwoju warunkach (wilgotność względna powietrza powyżej 70% przy temperatu-

rze 20÷30°C). Najczęstsze zmiany na chlebie wywołują drożdże *Endomyces fibuliger* i grzyby pleśniowe *Monilia variabilis*, *Monilia sitophila*, *Odium aurantiacum* i *Thamnidium aurantiacu* [2, 18, 19, 20]. Wyniki uzyskane w badaniach własnych chleba mieszanego oraz pieczywa czerstwego wykazały zanieczyszczenie grzybami pleśniowymi z rodzaju *Penicilium sp.* oraz *Rhizopus sp.* Ich liczba nie przekroczyła dopuszczalnej normy, ale wpłynęła na obniżenie jakości i trwałości produktu.

W produktach zbożowych może pojawić się również szereg wad spowodowanych rozwojem niepożądanej mikroflory bakteryjnej. Szczególnie niebezpieczne jest zanieczyszczenie pieczywa bakteriami z rodzaju *Bacillus* i *Serratia*. Gatunki *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *B. megaterium* i *B. mesentericus* są przyczyną śluzowacenia i ciągliwości chleba, które pojawiają się zwykle 1÷2 dni po wypieku, a czasem już po kilku godzinach. Rozwój *Serratia marcescenes* w pieczywie ujawnia się w postaci czerwonych plam miękiszu (krwistość cheba) powstających w następstwie odkładania czerwonego barwnika prodigiozyny [14, 15, 19].

W badaniach własnych ze świeżego pieczywa mieszanego wyizolowano gatunki *Bacillus laterosporius* i *B. subtilis* a w chlebie czerstwym stwierdzono obecność *Bacillus subtilis* i *B. licheniformis*. Prawdopodobnym pierwotnym źródłem zanieczyszczenia było wykorzystywanie do produkcji żuru czerstwego, skażonego pieczywa pochodzącego ze zwrotów, co jest niekiedy praktykowane. W obu tych produktach przeprowadzone badania wykazały obecność *Bacillus subtilis*. Powodem zakażenia pieczywa laseczką ziemniaczaną może być przeprowadzanie wypieku chleba w zbyt niskiej temperaturze oraz dłuższy czas studzenia. Jeżeli proces studzenia chleba odbywa się w podwyższonej wilgotności i pieczywo jest ściśnięte w plastikowych pojemnikach następuje uaktywnienie endospor i rozwój form wegetatywnych bakterii [9, 10, 14]. Stwierdzenie obecności w chlebie mieszanym wymienionych gatunków bakterii *Bacillus* mogło być także spowodowane obecnością w mące endospor, które przetrwały proces wypieku. Z przeprowadzonej analizy ilościowej wynika jednak, że bakterie występujące w mące były eliminowane w czasie procesu technologicznego, bowiem produkt finalny (chleb mieszany) był mniej zanieczyszczony, niż użyty do jego produkcji surowiec (mąka pszenna typ 750 i żytnia typ 720).

Zakłady produkujące żywność, świadome ryzyka zagrożenia zdrowotnego powinny zadbać o odpowiednie bezpieczeństwo, począwszy od wnikliwej analizy jakości surowca przeznaczonego do produkcji, poprzez cały proces technologiczny, aż do momentu pakowania i magazynowania produktu gotowego. Wdrożone procedury GMP (Good Manufacturing Practice – Dobra Praktyka Produkcyjna), GHP (Good Hygiene Practice – Dobra Praktyka Higieniczna) oraz system HACCP (Hazard Analysis and Critical Control Point – Analiza Za-

grożeń i Krytyczne Punkty Kontroli) zapewniają monitorowanie toku produkcyjnego. Zalecenia dotyczące mycia i dezynfekcji, higieny personelu, przyjęcia surowców, badania wody, magazynowania, zabezpieczania zakładu przed szkodnikami, itp. są zawarte w instrukcji GMP/GHP. Dokumentację systemu HACCAP stanowią: opis produktu, dla którego system jest wdrażany, schemat blokowy procesu produkcji, arkusz analizy zagrożeń wraz ze sposobami ich opanowania oraz ustaleniem priorytetu zagrożeń, arkusz wyznaczenia krytycznych punktów kontroli (CCP), arkusz monitorowania i działań korygujących w CCP oraz pętla kontroli jakości dla każdego CCP [7, 8, 16, 17].

Jedną z metod weryfikacji wdrożonego systemu HACCAP są badania mikrobiologiczne. W celu stwierdzenia efektywności kontroli zagrożeń najczęściej przeprowadza się badania surowca, gotowego produktu, przypraw i dodatków oraz badania czystości linii produkcyjnych, maszyn, sprzętu oraz rąk pracowników. Identyfikacja potencjalnych zagrożeń na wszystkich etapach łańcucha od pozyskania, przetworzenia, dystrybucji, aż do konsumpcji jest podstawą do ustalenia krytycznych punktów kontrolnych (CCP).

Na podstawie wyników uzyskanych w badaniach własnych wyznaczono punkty krytyczne, które okazały się źródłem zanieczyszczeń mikrobiologicznych wykrytych w surowcu i produkcie gotowym:

CCP 1 – magazynowanie surowców

Czynnikami wpływającymi na jakość mąki podczas magazynowania jest temperatura pomieszczenia (20÷30°C), wilgotność (nie może przekraczać 70%) i długość okresu przechowywania. Temperatura pomieszczenia magazynowego gdzie przechowywano mąki wynosiła 24÷26°C, a wilgotność powietrza 60%. Warunki były, zatem prawidłowe, co potwierdziły badania wilgotności surowca, która nie przekroczyła dopuszczalnej normą wartości krytycznej. Monitorowany magazyn służy jednak do przechowywania zarówno worków z mąką, jak i zwrotów pieczywa czerstwego wykorzystywanych do produkcji żuru. Jest to nieprawidłowe i może być przyczyną skażeń drobnoustrojami przechowywanej mąki, a w konsekwencji wpływać na jakość produktów gotowych. Szczególnie groźne mogą być mikroorganizmy i ich formy przetrwalne, które są odporne na temperatury towarzyszące procesom technologicznym i nie ulegają eliminacji [1, 13, 15].

CCP 2 – sporządzenie ciasta

W procesie tym (temperatura od 28÷30°C) następuje połączenie wszystkich składników, co sprzyja zasiedleniu surowców przez mikroorganizmy znajdujące się w otoczeniu i ich dalszemu rozwojowi. W zakładzie poddanym ocenie stwierdzono zanieczyszczenie zarówno powietrza, jak i wody z wodociągów miejskich. Wyizolowana z powietrza i wody mikroflora była także obecna w badanym surowcu i w gotowym produkcie, czyli nie została ona wy-

eliminowana w poszczególnych etapach procesu technologicznego [1, 5]. Źródłem wykrytych skażeń mogło być zarówno zanieczyszczenie mikrobiologiczne i nieprawidłowe działanie systemu wentylacyjnego piekarni, jak i zaniedbań z zakresu higieny (mycie, dezynfekcja). Bardzo ważne jest w tym względzie usunięcie z powierzchni np. kranów biofilmu (warstwy zanieczyszczeń z drobnoustrojami), który często jest przyczyna przedostawania się drobnoustrojów do wody i tą droga do ciągu produkcyjnego [6].

CCP 3 – wypiek pieczywa

Ryzyko zagrożenia wynika z nieprawidłowej temperatury wypieku oraz czasu wypieku. Temperatura w piecu wynosi 260°C. Niższa temperatura może sprzyjać rozwojowi mikroorganizmów. Czas wypieku jest istotnym czynnikiem wpływającym na mikroflorę produktu gotowego. Odpowiedni czas wypieku to 20 minUT [5, 6]. Obecność w gotowym produkcie – świeżym chlebie, jak i pieczywie czerstwym bakterii z rodzaju *Bacillus* oraz ich endospor mogło wynikać z nieprawidłowej temperatury wypieku, która spowodowała aktywację form przetrwalnych wykrytych drobnoustrojów.

CCP 4 – pakowanie

Ryzyko zagrożenia wynika głównie z nieprawidłowego wystudzenia pieczywa, ponieważ w opakowaniach może dojść do zaparowania produktu gotowego. Wpływa to na zakażenie wtórne *Bacillus subtilis* bądź na rozwój zarodników pleśni, które z otoczenia przedostały się do produktu [3, 10].

5. Wnioski

1. Skażenie mikrobiologiczne powietrza było wyższe w pierwszym terminie badań, zwłaszcza w pomieszczeniach do przygotowania żuru. Liczba bakterii występujących w powietrzu nie przekroczyła wartości krytycznych, natomiast skażenie mikroflorą grzybową przekroczyło dopuszczalne wartości.
2. Wykorzystywana w zakładzie woda w I terminie badań była wyższa od dopuszczalnej normy, natomiast w terminie II spełniała wymagania, jakim powinna odpowiadać woda do celów spożywczych. W wodzie nie stwierdzono obecności *Escherichia coli*, bakterii z grupy coli i bakterii typu kałowego.
3. Zanieczyszczenia mąki pszennej i żytniej mikroflorą bakteryjną było większe w II terminie badań, a więc surowca dłużej przechowywanego. W zbadanym materiale (surowcu i w produkcie finalnym) dominowały bakterie z rodzaju *Bacillus sp.* Ilość wyizolowanych bakterii nie przekroczyła dopuszczalnej normy.
4. Dominującą mikroflorą grzybową były grzyby pleśniowe z rodzaju *Rhizopus* i *Penicillium*.

Literatura

1. **Ambroziak Z.:** *Piekarnictwo i ciastkarstwo.* WSiP, Warszawa 1992.
2. **Diowksz A.:** *Biokonserwacja pieczywa dzięki zastosowaniu zakwasu*. Przegląd Piekarski i Cukierniczy, nr 04, 2004.
3. **Górny R.L.:** *Biologiczne czynniki szkodliwe: normy, zalecenia i propozycje wartości dopuszczalnych*. Podstawy i metody oceny środowiska pracy, nr 3 (41), 17-39, 2004.
4. **Jarosz K.:** *Nasz chleb codzienny – czyli o ciastach mieszanych*. Przegląd Piekarski i Cukierniczy, nr 3, 58-59, 1998.
5. **Jarosz K.:** *Wypiek pieczywa*. Przegląd Piekarski i Cukierniczy, nr 9, 34-35, 1999.
6. **Kosek-PaszkowskaK., Morzyk K.:** *System HACCAP. Prawdy i Mity*. Laboratorium, nr 3, 2007.
7. **Kowal K.:** *Mikrobiologia Techniczna*. WPŁ, Łódź 2000.
8. **Kosek-Paszkowska K., Morzyk K.:** *System HACCAP a laboratorium mikrobiologiczne*. Laboratorium, nr 6, 2006.
9. **Kownacki J., Gubała W.:** *Przyczyny rozwoju i czynniki zapobiegające występowaniu w pieczywie lasecznika ziemniaczanego (Bacillus subtilis)*. Przegląd Piekarski i Cukierniczy, nr 5, 10-11, 2006.
10. **Kownacki J.:** *Od wypieku do punktu sprzedaży, czyli wpływ zabiegów powypiekowych na jakość pieczywa*. Przegląd Piekarski i Cukierniczy, nr 5, s. 36, 2007.
11. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 19 listopada 2002r. w sprawie wymagań dotyczących jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.
12. **Staszewska E., Piesiewicz H.:** Cz. I. *Tradycyjne wytwarzanie ciast żytnich i mieszanych*. Przegląd Piekarski i Cukierniczy, nr 11, 8-13, 2005.
13. **Thompson J.M., Dodd C.E.R., Waites W.M.:** *Spoilage of bread by Bacillus*. Int. Biodeter. Biodegr., 32, 55-66, 1993.
14. **Trojanowska K.:** *Zagrożenia ze strony mikroflory występującej na ziarnie zbożowym i w jego przetworach*. Przegląd Zbożowo-Młynarski, nr 2, 9-12, 2002.
15. **Turlejska H.:** *HACCP – system zapewniający jakość*. Przegląd Piekarski i Cukierniczy, nr 11, 10-11, 1999.
16. **Turlejska H., Szponar L., Pilzner U.:** *HACCP w systemie bezpieczeństwa żywności i ochrony zdrowia*, PWN Warszawa, 2000.
17. **Tyburcy A.:** *Substancje szkodliwe w ziarnie zbóż i mące*. Przegląd Zbożowo-Młynarski, nr 11, 16-17, 2006.
18. **Wójcik-Stopczyńska B., Jakubowska B.:** *Mikrobiologiczne badanie ziarna pszenicy i mąk pszennych*. Przegląd Zbożowo-Młynarski, nr 10, 2-4, 2004.
19. **Żakowska Z.:** *Mikotoksyny w zbożu i produktach zbożowych oraz ich biodegradacja*. Przegląd Piekarski i Cukierniczy, nr 6, 4-6, 1999.
20. Normy:
    Ochrona czystości powietrza. Badania mikrobiologiczne. PN-89/Z-04111/02, PN-89/Z-04111/03
    Mąka pszenna PN-91-A-74022.
    Pieczywo mieszane PN-93-A-74103.

Wyroby i półprodukty ciastkarskie, Badania mikrobiologiczne PN-A-74102.
Woda i ścieki. Badania mikrobiologiczne. Oznaczanie liczby bakterii metodą płytkową. PN-75/C-04620/02

Technological Aspects of Bread Backing with Assessment of Critical Points in Microbiological Contamination

Abstract

Bread belongs to the perishable products where unfavorable changes may occur right away after baking. These processes are connected both with a partial loss of a moisture in a stale bread (with no participation of microbes) and with development of bacteria, mould and yeast. Maintenance of a good microbiological quality of a bread connects with a use of a flour free of microbiological impurities with consistency with recipes of a dough preparation and keeping a proper baking process and storing conditions.

The aim of the work was an assessment of a risk occurring on a production line of bread made from a mixed rye and wheat flour. A particular attention was given to an assessment of microbiological contaminations occurring in raw and final product as well as an analysis of hazards on a base of HACCP system and determination of Critical Points was elaborated. In the work a dangers resulted with presence of bacteria and toxins-produced fungi is presented. A general contamination and a dominant microflora in bread made from a mixed flour in fresh and stale state, in rye and wheat flour, in air, in water and in fermented flour was examined. The examination were performed in two time dates and at two incubation temperatures, 37 and 55°C for bacteria and 22°C for fungi. On the base of the performed examinations the critical points, which may be a source of microbiological contamination were determined.

Water used in the bakery in the 1st date of investigations was higher than admisible standards, but in the 2nd date of investigations it fulfilled standards, for drinking water. There was no *Escherichia coli*, no bacteria of coli group and no bacteria of faeces type determined in the water.

Contamination of wheat flour and rye flour with bacteria microflora was high er in the 2nd day of investigations, that is material stored for a longer period of time. In the examined material (raw material and final product) bacteria of *Bacillus sp* type were dominating. Amount of isolated bacteria did not exceeded admissible values.

Dominating fungi microflora were mould fungi of *Rhizopus* and *Penicillium* type.

32

Przydatność osadów komunalnych i mieszanek trawnikowych do zadarniania gruntów bezglebowych

Teodor Kitczak, Henryk Czyż
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin

1. Wstęp

Obecnie w polskich oczyszczalniach ścieków komunalnych powstaje rocznie około 400 tys. ton suchej masy osadów. Ilość ta corocznie wzrasta w związku z postępującą budową kanalizacji i oczyszczalni ścieków. Osady ściekowe są bogatym źródłem organicznych i mineralnych składników niezbędnych dla roślin. Zdaniem Murzyńskiego i in. [7], Siuty i in. [12], Krzywego i Wołoszyka [5], Krzywego i in. [6] komposty z udziałem różnych odpadów organicznych np. osadów ściekowych, odpadów pochodzenia rolniczego, z przetwórstwa rolno-spożywczego, itd., mogą być wykorzystywane do rekultywacji biologicznej i użyźniania gleb lekkich. Także Niedźwiecki i in. [8] wskazują na pozytywny wpływ osadów ściekowych na rozwój gatunków traw użytych do zakładania trawników na glebie piaszczystej. Jakość trawników w dużym stopniu zależy od odpowiedniego doboru komponentów do przygotowania podłoża [4, 1].

Celem badań była ocena wpływu doglebowego i pogłównego stosowania osadów komunalnych na rozwój wybranych mieszanek trawnikowych.

2. Metodyka badań

Badania prowadzono w latach 2004÷2007 na gruncie rodzimym – piasek słabo gliniasty, pochodzenia antropogenicznego. Doświadczenie dwuczynnikowe założono w układzie split-splot, na poletkach o powierzchni 6 m^2, w czterech replikacjach. Badanymi czynnikami były:

- Czynnik I – sposób stosowania osadu
  1) kontrola (grunt rodzimy – piasek słabo gliniasty),
  2) osad stosowany doglebowo,

3) osad stosowany pogłównie.

- Czynnik II – mieszanki trawnikowe typu:
  1) *Poa pratensis (Poa pratensis* – 60%, odm. „Opal" + *Festuca rubra* – 20%, odm. „Areta" + *Lolium perenne* – 20% , odm. „Pimperal"),
  2) *Lolium perenne (Lolium perenne* – 60%, odm. „Pimperal" + *Festuca rubra* – 20%, odm. „Areta" + *Poa pratensis* – 20%, odm. „Opal").

Osad doglebowo stosowano wiosną 2004 roku, w dawce 20 t ha^{-1} (powietrznie suchej masy), 4 tygodnie przed siewem nasion, mieszając go z 10 centymetrową warstwą gruntu rodzimego, a pogłównie, także 20 t ha^{-1}, stosowano po drugim koszeniu (17.07.2004). Nasiona traw wysiewano w pierwszej dekadzie kwietnia 2004 roku, stosując normę wysiewu 2 kg na 100 m^2. W roku założenia doświadczenia nie stosowano nawożenia mineralnego. W kolejnych latach prowadzenia doświadczenia (2005÷2007) na wszystkich poletkach stosowano nawozy mineralne, w dawkach: 60 kg N (30 kg wczesną wiosną oraz 30 kg w III dekadzie czerwca), 40 kg P_2O_5 i 60 kg K_2O – wczesną wiosną.

Na badanych powierzchniach określano po wschodach obsadę roślin (szt. m^2). Zadarnienie i aspekt ogólny (uwzględnia: pokrój roślin, barwę, porażenie roślin, itp.) trawników oceniano wg metody Prończuka [9], w skali 1÷9 (1 – cecha wybitnie zła, 5 – dostateczna, 9 – wysoce pożądana). Skład florystyczny mieszanek trawnikowych określono metodą botaniczno-wagową.

Analizy chemiczne gruntu i gruntu z osadem komunalnym obejmowały zawartości: masy organicznej, azotu ogólnego, węgla, fosforu i potasu przyswajalnego oraz pH_{KCl}. Odczyn gleby określono potencjometrycznie w roztworze 1 M KCl, węgiel organiczny – metodą Tiurina, azot ogólny – metodą Kiejdahla, fosfor i potas przyswajalny – metodą Egnera-Riehma (tabela 1).

3. Omówienie wyników

Analizowany grunt rodzimy charakteryzował się średnią zawartością substancji organicznej, niską – azotu i fosforu oraz średnią – potasu. Dodatek osadu przyczynił się do zwiększenia zawartości masy organicznej w podłożu o 40,7%. Zawartość azotu wzrosła z 1,01 g kg^{-1} – na gruncie rodzimym do 4,57 g kg^{-1} – na gruncie wzbogaconym w osad. Dodatek osadu spowodował wzrost zawartości fosforu do poziomu średniego, a potasu – do wysokiego (tabela 1).

Najliczniejsze wschody traw (354 roślin na 1 m^2), oceniane po 30 dniach od siewu, stwierdzono na obiekcie kontrolnym, gdzie nie stosowano osadu komunalnego. Wprowadzenie do podłoża osadu ściekowego wpłynęło ujemnie na wschody, a obsada roślin, w porównaniu do kontroli, była mniejsza o 68,9% na poletkach obsianych mieszanką typu *Poa pratensis* i o 13,3% na poletkach obsianych mieszanką typu *Lolium perenne*.

Tabela 1. Właściwości chemiczne wierzchniej warstwy podłoży trawnikowych
Table 1. Chemical properties of surface lawn subsoils

Podłoża	Subst. org. (%)	N og. (g kg^{-1})	C/N	P (g kg^{-1})	K (g kg^{-1})	pH_{KCl}
Grunt bez dodatku osadu	4,27	1,01	25,0	1,42	11,9	7,9
Grunt z osadem*	6,01	4,57	16,8	4,69	15,8	7,3

* – zastosowany doglebowo

Układ wyników, obrazujących zadarnianie powierzchni trawnikowych, po 30 dniach od wschodów, wskazuje, że wynosiło ono 76,6% na obiekcie kontrolnym (grunt rodzimy) i 64,4% na kombinacji z osadem stosowanym doglebowo. Jest to zgodne z relacjami między obsadami roślin po wschodach, stwierdzonych na tych obiektach. W ocenie jesiennej zadarnianie na obiekcie kontrolnym wynosiło średnio 92,1%, a na obiektach nawożonych osadem doglebowo – 78,8% i stosowanym pogłównie – 81,0%. Obie mieszanki zapewniały podobne zadarnienie na gruncie rodzimym (kontrola), natomiast na poletkach traktowanych osadem, szczególnie doglebowo, stwierdzono mniejsze zadarnienie na powierzchniach obsianych mieszanką typu *Lolium perenne* (tabela 2). W kolejnych latach badań (2005÷2007) zadarnianie na powierzchni traktowanej tylko nawozami mineralnymi (kontrola) było zbliżone do powierzchni trawnikowych dodatkowo wzbogaconych osadem. Na wszystkich podłożach stwierdzono lepsze zadarnianie na powierzchniach obsianych mieszanką typu *Poa pratensis,* niż mieszanką typu *Lolium perenne*.

W badaniach prowadzonych przez Czyża i Kitczaka [1] na gruncie bezglebowym, wzbogaconym masą organiczną, stwierdzono jej korzystny wpływ na zadarnienie powierzchni w pierwszym roku pełnego użytkowania trawników, natomiast w dalszych latach badań zadarnienie było porównywalne na wszystkich badanych poletkach. Jeżeli chodzi o mieszanki, to w siedlisku uboższym w składniki pokarmowe lepszym zadarnieniem odznaczała się powierzchnia obsiana mieszanką typu *Festuca rubra*, a w siedlisku bogatszym – powierzchnia obsiana mieszanką typu *Lolium perenne.* W ocenie trawników ważny jest ogólny aspekt trawników [10, 11, 13, 3]. W badaniach własnych aspekt ogólny ocenianych trawników zależał od sposobu nawożenia osadem, typu mieszanki i roku użytkowania (tabela 3). W pierwszym roku badań (2004) stosowanie osadu nie miało wpływu na jakość trawnika, a ogólnie wartości uzyskane dla ocenianych obiektów były dość dobre. W kolejnych latach użytkowania trawniki zaliczono do dobrych, z wyróżnieniem na podłożu wzbogaconym doglebowo osadem. Z analizowanych mieszanek nieco większe noty uzyskiwał trawnik z mieszanką typu *Poa pratensis*.

Tabela 2. Zadarnienie powierzchni roślinnością w latach badań
Table 2. Plant cover in years researches

Typ mieszanki	Termin oceny						
	wiosna			jesień			
	Lata						
	2005	2006	2007	2004	2005	2006	2007
Kontrola (grunt rodzimy)							
Poa pratensis	7,2	7,2	7,0	8,3	7,5	7,3	7,7
Lolium perenne	7,1	7,2	6,6	8,2	7,5	6,1	6,7
Średnia	7,2	7,2	6,8	8,3	7,5	6,7	7,2
Osad stosowany doglebowo							
Poa pratensis	7,6	7,9	7,8	7,4	8,1	8,3	7,8
Lolium perenne	7,2	7,0	6,5	6,7	7,8	6,8	6,9
Średnia	7,4	7,5	7,2	7,1	8,0	7,6	7,4
Osad stosowany pogłównie							
Poa pratensis	7,6	7,9	7,8	7,4	8,3	7,8	7,4
Lolium perenne	7,0	7,1	6,9	7,1	7,4	6,5	7,0
Średnia	7,3	7,5	7,4	7,3	7,9	7,2	7,2

Tabela 3. Aspekt ogólny trawników w latach badań.
Table 3. General aspect of grassplots in years of researches

Typ mieszanki	Termin oceny						
	wiosna			jesień			
	Lata						
	2005	2006	2007	2004	2005	2006	2007
Kontrola (grunt rodzimy)							
Poa pratensis	7,4	8,0	7,0	6,7	7,9	7,8	7,0
Lolium perenne	6,6	6,2	6,0	6,9	7,0	6,1	6,5
Średnia	7,0	7,1	6,5	6,8	7,4	7,0	6,8
Osad stosowany doglebowo							
Poa pratensis	7,6	7,8	7,9	7,2	6,8	6,8	6,2
Lolium perenne	7,8	7,8	7,8	7,2	7,8	6,5	6,5
Średnia	7,7	7,8	7,8	7,2	7,3	6,6	6,4
Osad stosowany pogłównie							
Poa pratensis	7,5	7,6	7,0	6,1	7,2	7,4	6,0
Lolium perenne	7,9	7,9	7,0	7,4	7,8	6,5	6,5
Średnia	7,7	7,8	7,0	6,8	7,5	7,0	6,2

Analiza składu florystycznego wykonana jesienią w pierwszym roku badań (2004) wykazała, że na obiektach z mieszanką typu *Poa pratensis* udział dominanta był zbliżony do przyjętego w metodyce. Także w kolejnych latach badań gatunek dominujący – *Poa pratensis,* zachowywał dużą stabilność i cha-

rakteryzował się zbliżonym udziałem wiosną i jesienią. Dotyczyło to wszystkich obiektów. Stwierdzone wartości, obrazujące udział *Poa pratensis* w szacie ogólnej, kształtowały się w przedziale 45,7÷56,7% (tabela 4).

Tabela 4. Skład botaniczny runi badanych mieszanek (%)
Table 4. Botanic composition of tested mixtures sward (%)

Typ mieszanki	Gatunki	Terminy oceny						
		wiosna			jesień			
		Lata						
		2005	2006	2007	2004	2005	2006	2007
Kontrola (grunt rodzimy)								
Poa pratensis	***Poa pratensis***	51,1	52,1	47,0	47,0	51,6	53,2	46,4
	Festuca rubra	22,1	22,6	26,4	21,7	23,1	23,7	27,3
	Lolium perenne	24,3	22,1	22,6	30,0	25,1	22,1	22,1
	Inne	2,5	3,2	4,0	1,3	0,2	1,0	4,2
Lolium perenne	***Lolium perenne***	50,6	44,7	29,1	56,0	47,2	32,1	26,1
	Festuca rubra	23,4	26,8	28,6	21,0	23,8	27,3	29,1
	Poa pratensis	22,4	24,1	26,4	21,7	23,5	24,7	26,2
	Inne	3,6	4,4	15,9	1,3	5,5	15,9	18,6
Osad stosowany doglebowo								
Poa pratensis	***Poa pratensis***	50,3	51,2	55,1	49,5	51,2	52,1	56,7
	Festuca rubra	18,2	19,2	20,4	18,0	19,3	21,6	20,9
	Lolium perenne	30,2	29,2	17,6	31,5	28,2	19,2	14,8
	Inne	1,3	0,4	6,9	1,0	1,3	6,9	7,6
Lolium perenne	***Lolium perenne***	52,1	49,3	23,1	63,1	53,4	36,6	25,1
	Festuca rubra	20,1	20,7	27,6	17,5	19,8	21,6	26,7
	Poa pratensis	22,3	24,1	37,8	19,2	22,9	32,8	37,5
	Inne	5,5	5,9	11,5	0,2	4,1	9,0	10,7
Osad stosowany pogłównie								
Poa pratensis	***Poa pratensis***	51,6	52,4	51,7	49,0	52,1	52,8	52,3
	Festuca rubra	18,2	19,7	23,4	17,1	18,6	20,4	26,1
	Lolium perenne	29,7	26,4	17,3	33,5	29,1	22,1	16,4
	Inne	0,5	1,5	7,6	0,4	0,2	4,7	5,2
Lolium perenne	***Lolium perenne***	56,4	42,3	22,7	62,2	57,3	42,8	21,6
	Festuca rubra	21,6	28,9	37,3	18,2	22,6	29,7	38,7
	Poa pratensis	18,6	20,1	28,6	18,3	19,2	20,7	29,1
	Inne	3,4	8,7	11,4	1,3	0,9	6,8	10,6

* Inne gatunki: *Trifolium repens, Chenopodium album, Medicago luplina, Elymus repens, Polygonum aviculare, Bromus mollis, Poa annua*

Na obiektach z mieszanką typu *Lolium perenne* udział dominanta w ocenie jesiennej 2004 roku kształtował się w granicach 56,0÷63,1%, a więc także był zbliżony do wartości przyjętej w metodyce. W kolejnych latach badań jej udział zmniejszał się, uzyskując wartości w przedziale od 21,6 do 29.1%. Dotyczyło to wszystkich obiektów. Takie zachowanie się *Lolium perenne* stwierdzono także w mieszance typu *Poa pratensis.* Ubytkowi *Lolium perenne* towarzyszył wzrost udziału roślin gatunków nie wysiewanych w mieszankach, a wyróżniającymi się były: *Trifolium repens, Chenopodium album, Medicago luplina, Elymus repens, Polygonum aviculare, Bromus mollis, Poa annua.* Jeżeli chodzi o *Festuca rubra* to jej udział w mieszankach wykazywał na wszystkich obiektach tendencję wzrostową w kolejnych latach badań. Także Czyż i Kitczak [1] stwierdzili w swoich badaniach, że *Festuca rubra, Festuca arundinacea i Poa pratensis,* odznaczają się dużą trwałością i stabilnością udziału w szacie roślinnej trawników na podłożach wzbogaconych masą organiczną.

4. Wnioski

1. Zastosowany doglebowo i pogłównie osad ściekowy w dawce 20 t ha^{-1} powietrznie suchej masy wpłynął, w porównaniu do obiektów nawożonych tylko nawozami mineralnymi, korzystnie na właściwości chemiczne gruntu rodzimego – piasku słabo gliniastego oraz aspekt ogólny trawników na podłożu wzbogaconym sadem, natomiast nie różnicował zadarniania i składu florystycznego trawników.
2. W badanych warunkach siedliskowych trawniki obsiane mieszanką typu *Poa pratensis* charakteryzowały się lepszymi parametrami niż trawniki obsiane mieszanką typu *Lolium perenne*.
3. Zastosowane mieszanki zapewniały w badanych latach dużą stabilność zadarniania i aspektu ogólnego, co świadczy o ich przydatności do zadarniania gruntów bezglebowych.

Literatura

1. **Czyż H., Kitczak T**.: *Przydatność mieszanek trawiastych do rekultywacji gruntów bezglebowych.* Zesz. Nauk. Uniwersytet Zielonogórski, 133 (Inżynieria Środowiska – 13), 68-75, 2007.
2. **Czyż H., Rogalski M., Gos A., Kitczak T**.:. *Biologiczna rekultywacja hałd popioło-żuzli.* W: Człowiek i Środowisko Przyrodnicze Pomorza Zachodniego pod red. Stanisławy Rogalskiej i Józefa Domagały. Oficyna IN PLUS, 72-75, 2003.
3. **Domański P**.: *Gatunki i odmiany traw w mieszankach na trawniki i boiska sportowe*. Przegl. Nauk., XI, 1 (24), 83-105, 2002.

4. **Grabowski K., Grzegorczyk S., Benedycki S., Kwietniewski H**.: *Ocena wartości użytkowej wybranych gatunków i odmian traw gazonowych do obsiewu nawierzchni trawiastych*. Folia Univ. Agric. Steninesis, 197, Agricultura (75), 81-88, 1999.
5. **Krzywy E., Wołoszyk Cz**.: *Charakterystyka chemiczna i możliwości wykorzystania do produkcji kompostów osadów ściekowych z miejskich oczyszczalni*. Zesz. Nauk. AR Szczec., Rol. 62, 265-271, 1996.
6. **Krzywy E., Wołoszyk Cz., Głowacka A**.: *Studia nad nawozowym wykorzystaniem niektórych odpadów przemysłowych i komunalnych*. Pr. Nauk. Polit. Szczec. 547. 39-42, 1998.
7. **Murzyński J., Górecki H., Hoffman J., Pawełczyk A., Karleszko P**.: *Doświadczenie polowe w produkcji I stosowaniu nawozów mineralno-organicznych.* Prace Nauk. TTN I NM Politechnika Wrocławska 40, 22, 33-39, 1994.
8. **Niedźwiecki E., Protasowicki M., Czyż H., Ciereszko W., Śliwiński P., Nowak Z**.: *Wykorzystanie osadów ściekowych przy zakładaniu trawników na glebie piaszczystej*. Prace Nauk. Pol. Szczec. ITN, 547, 256-259, 1998.
9. **Prończuk S**.: *System oceny traw gazonowych*. Biul. IHAR nr 186, 127-132, 1993.
10. **Prończuk S., Prończuk M**.: *Zmienność cech u odmian Poa pratensis w umiarkowanie intensywnym użytkowaniu trawnikowym*. Biul. IHAR, nr 225, 265-276, 2003.
11. **Shlidrick J**.: *Turf grass manual, the sport*. Research Institute Bingley, England: ss. 60, 1992.
12. **Siuta J., Wasiak G., Parafiniuk D**.: *Studium możliwości przyrodniczego użytkowania osadu z oczyszczalni ścieków „Czajka”*. W: Przyrodnicze użytkowanie osadów ściekowych. II Konf. Nauk.-Techn. Puławy – Lublin – Jeziorko, 57-71, 1997.
13. **Smith D.A., Bara R., Dickson W.K, Clarke B.C., Funk C.R**.: *Leaf spot on Kentucky bluegrass cultivars evaluation trial at Rutgers University*. Rutgers Turf grass. Proc. of the New Jersey Turf grass Expo, december 7-9 Atlantic City, 116-137, 1993.

Suitability of Municipal Sewage Sludge and Lawn-Grasses Mixtures for Sod Formation of Soil-Less Ground

Abstract

Nowadays in Polish communal sewage plant became 400 thousand tons of dry mass sediments per year. This number is growing every year in connection with progress in building sewerage systems and sewage plants. Municipal sewage sludge are rich source of organic and mineral components indispensable for plants. For this purpose were carried out the studies on estimation of growth of two grasses mixtures municipal sewage sludge fertilized to the soil and top-dressing.

In the spring of 2004 was set up two-factors split-plot field experiment on 6 m^2 fields in four replications. Municipal sewage sludge were applied to the soil in spring

(20 t ha^{-1} and mixed with 10 cm layer of soil) and top-dressing in July (after second cut) in the same doses.

For the estimation of municipal sewage sludge fertilizer value used two types of lawn-grasses mixtures: *Poa pratensis (Poa pratensis* 60% "Opal" + *Festuca rubra* 20% "Areta"+ 20% *Lolium perenne* "Pimperal") and *Lolium perenne* (60% *Lolium perenne* "Pimperal" + 20% *Festuca rubra* "Artea" + 20% *Poa pratensis* "Opal"). On this lawns estimated turfness and total aspect of plant view by Prończuk method (1993) and also evaluated a floristic composition of lawn using a botanical-gravimetric analysis.

The communal sediment applied, in a dose 20 t air dry mass per hectare, to the soil and top-dressing had a beneficial influence on chemical propertis of natural ground – weakly loamy sand. There were no differences in evaluated parameters as: turfness, total aspect of plant view and floristic composition as compared with objects treated mineral fertilizers. Only total aspect of plant was higher estimated on object treated with communal sediment to the soil. In studied conditions of habitat better parameters reaches lawns which was sown by *Poa pratensis* type of mixture as compare with lawn sown by *Lolium perenne* mixture. Used mixtures guaranteed high stability of turfness and aspect of plant view in years of experiment which shows both of them suitability to biological reclaiming of soil-less grounds.

33

Kinetyka przemian polichlorowanych bifenyli w czasie kompostowania[1]

Izabela Siebielska
Politechnika Koszalińska

1. Wstęp

Systematycznie rosnąca ilość wytwarzanych osadów ściekowych w oczyszczalniach stanowi poważny problem ekologiczny. Według danych GUS z 2006r., w Polsce powstaje rocznie około 501,3 tys. ton s.m. osadów ściekowych [6]. Bezpośrednie ich wykorzystanie w rolnictwie jest ograniczone, zarówno ze względów sanitarnych (wysoka liczebność bakterii chorobotwórczych oraz jaj pasożytów), jak i ze względu na obecność wielu substancji toksycznych, do których należą także polichlorowane bifenyle [2].

Istnieje wiele metod utylizacji tej kategorii odpadów. Do najpopularniejszych technik należą m.in. fermentacja metanowa oraz kompostowanie. Pierwszym etapem utylizacji osadów ściekowych jest stabilizacja i higienizacja. W czasie higienizacji większość drobnoustrojów chorobotwórczych i jaj pasożytów ulega zniszczeniu. Problemem pozostają jednak nadal substancje toksyczne, takie jak metale ciężkie, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne czy polichlorowane bifenyle [2]. Wykorzystanie rolnicze ustabilizowanych osadów ściekowych ograniczone jest zatem zawartością określonych zanieczyszczeń. W krajach Unii Europejskiej określone są dopuszczalne stężenia m.in. metali ciężkich w osadach ściekowych, wykorzystywanych rolniczo. Powstał także projekt zmiany dyrektywy unijnej 1986/278/EEC, uwzględniający takie zanieczyszczenia jak wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne i polichlorowane bifenyle [14].

[1] Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2007÷2008, jako projekt badawczy rozwojowy nr R1400102.

Polichlorowane bifenyle (PCBs) to grupa chlorowcopochodnych węglowodoru o dwóch, połączonych ze sobą wiązaniem, pierścieniach fenylowych. Izomery różniące się stopniem chlorowania nazywane są kongenerami [5].

PCBs wykazują wysoką odporność chemiczną, nie ulegają utlenieniu, hydrolizie, są odporne na działanie kwasów, zasad oraz innych odczynników chemicznych. Są to związki lipofilne, a rozpuszczalność w wodzie zależy od ilości chloru w cząsteczce. Obecność w wodach substancji humusowych powoduje 5-krotny wzrost zawartości polichlorowanych bifenyli [12], co jest wynikiem zatężania PCBs na cząstkach kwasów humusowych..

W środowisku naturalnym polichlorowane bifenyle trudno ulegają procesom biodegradacji. Ich czas połowicznego rozpadu wynosi 10÷15 lat [8]. Proces rozkładu tych substancji polega przede wszystkim na zmniejszaniu zawartości chloru w cząsteczce. Chlorowcopochodna jest wykorzystywana jako akceptor elektronowy, zgodnie z równaniem reakcji:

$$R\text{-}Cl + 2e^- + H^+ \rightarrow R\text{-}H + Cl^-.$$

Związek, będący akceptorem elektronów, jest czynnikiem limitującym przemiany metaboliczne w środowisku tlenowym. Biodegradację różnych kongenerów powodują różne mikroorganizmy. W przypadku kongenerów, zawierających powyżej dwóch atomów chloru, proces rozkładu zachodzi dużo trudniej. Szybkość, stopień oraz sposób biodegradacji zależą przede wszystkim od składu i aktywności mikroorganizmów. Duże znaczenie mają zatem takie czynniki jak: temperatura, pH, obecność lub brak innych niż PCB akceptorów elektronów, dostępność węgla organicznego, wodoru oraz innych donorów elektronowych [3]. Kinetykę reakcji enzymatycznych polichlorowanych bifenyli opisuje model Michaelisa-Mentena [10]. Równanie na szybkość reakcji enzymatycznej przedstawia się następująco:

$$v = \frac{V_{\max}[S]}{K_m + [S]}$$

gdzie:

V_{max} – maksymalna prędkość katalizowanej reakcji,
[S] – stężenie kongeneru PCB,
K_m – stała Michaelisa.

Obecność polichlorowanych bifenyli w środowisku jest przede wszystkim związana z rozwojem gospodarczym. Z badań przeprowadzonych w Brazylii wynika, iż zawartość PCBs (ponad 300 μg/kg s.m.) w kompostach, uzyskanych z osadów ściekowych, jest kilkakrotnie mniejsza niż w uprzemysłowionej Europie (około 1000 μg/kg s.m) [7]. Ze względu na uprzemysłowienie naszego kraju wskazane jest zbadanie zawartości tych zanieczyszczeń organicznych

w osadach ściekowych, pochodzących z oczyszczalni ścieków komunalnych i w pochodzących z nich kompostach.

Celem przeprowadzonych badań było zbadanie kinetyki procesu biodegradacji polichlorowanych bifenyli w czasie drugiego etapu kompostowania w pryzmach osadów ściekowych wraz z materiałem strukturotwórczym. Efektem było wyznaczenie funkcji opisującej zmiany stężenia wybranych kongenerów PCB w czasie, szybkości procesu. Rząd enzymatycznych reakcji rozkładu został wyznaczony w oparciu o stałą szybkości reakcji.

2. Metodyka badań

Proces technologiczny kompostowania osadów ściekowych.

Badania przeprowadzono na materiale pochodzącym z oczyszczalni ścieków komunalnych. Zakład ten obsługuje kilkunastotysięczne miasto o średnim stopniu uprzemysłowienia.

Zgodnie ze stosowaną technologią osad ściekowy, po zagęszczeniu w zagęszczaczach grawitacyjnych i odwodnieniu na prasie taśmowej z dodatkiem polielektrolitu, został poddany procesowi kompostowania. Materiałem strukturotwórczym była słoma z pszenżyta i rzepakowa, wymieszana z osadem odwodnionym w proporcjach wagowych 2:1. Mieszanka ta posiadała wilgotność w przedziale 50÷60%.

Pierwszy etap kompostowania zachodził w szczelnie zamkniętych bioreaktorach dynamicznych. Biofiltry zabezpieczały przed emisją odorów. Czas przetrzymania materiału w bioreaktorach dynamicznych wynosił 10 dni.

W bębnach przeprowadzona została faza gorąca kompostowania, łatwo dostępne substancje organiczne były rozkładane przez mikroorganizmy, materiał przestał wydzielać odory, zmniejszyła się jego objętość i wilgotność. Przetrzymanie materiału w bębnie, połączone ze wzrostem temperatury powyżej 55°C, prowadzi do biologicznego tlenowego rozkładu substancji organicznej, a co za tym idzie, do higienizacji produktu.

Drugim etapem było kompostowanie w systemie statycznym – dojrzewanie w pryzmach, pozwalające na rozwinięcie się grzybni. Aktywność grzybów jest między innymi niezbędna dla biodegradacji trudno rozkładalnych substancji. Kompost został ułożony w pryzmy (około $2m^3$), gdzie dojrzewał przez cztery miesiące. Pryzmy były okresowo przerzucane za pomocą ładowarki.

Przebadano materiał pochodzący z dwóch cykli kompostowania, składającego się z opisanych etapów. Cykle nie różniły się ani wsadem kompostowym, ani parametrami kompostowania. Pobór próbek wykonano zgodnie z polską normą PN-Z-15011-1.

Metodyka oznaczania polichlorowanych bifenyli w kompoście

Do badań użyto próbki kompostu z pryzm, których częstotliwość poboru wynosiła średnio 14 dni. Ze względu na intensywność zachodzących procesów na początku pobierano próby co 7 dni, a na końcu nawet co 30 dni.

Naważki, wysuszone do stałej masy, około 10 g, poddano ekstrakcji z wykorzystaniem ultradźwięków. Jako rozpuszczalnika użyto mieszaniny heksanu i acetonu, w stosunku objętościowym 1:1. Analizowane próbki poddawano działaniu ultradźwięków przez godzinę.

Drugi etap polegał na oczyszczaniu i zagęszczaniu otrzymanych ekstraktów. Proces ten wykonano techniką ekstrakcji do fazy stałej, polegającej na adsorpcji analitów na żelu krzemionkowym. Następnie zaadsorbowane substancje eluowano i zatężano do objętości 0,5 cm^3 w atmosferze gazu obojętnego (azotu). W analogiczny sposób przygotowano próbki materiału certyfikowanego CNS 312-04.

Ostatnim etapem oznaczania polichlorowanych bifenyli w kompostach i w materiale certyfikowanym, była analiza chromatograficzna. Rozdział następował w niepolarnej kolumnie kapilarnej z 5% fazą fenylową, gdzie fazą ruchomą był hel. Temperatura dozownika split-splitless wynosił 280°C. Program temperaturowy pieca zaczynał się od 90°C, następnie przyrost temperatury 6°C/min. do 180°C, potem 1°C/min. do 240°C/min., na końcu przyrost 6°C/min. do końcowej temperatury 290°C. Chromatograf gazowy zaopatrzony był w detektor wychwytu elektronów (ECD), którego temperatura wynosiła 300°C [9].

W próbkach kompostu oraz materiału certyfikowanego oznaczano następujące kongenery: PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153 i PCB 180. Czułość metody wynosiła 0,1 μg/kg s.m.

W celu określenia odzysku analitów z kompostu wykonano badania próbek materiału certyfikowanego. Największy odzysk (88%) uzyskano w przypadku PCB 52. Dla kongenerów : PCB 28, PCB 118, PCB 153 otrzymano odzysk 80%. Pozostałe izomery wyekstrahowano z kompostów przy wartości odzysku powyżej 70%. Użycie eteru naftowego zamiast heksanu jako rozpuszczalnika, w czasie ekstrakcji przy pomocy ultradźwięków, pozwala uzyskać odzysk PCBs ponad 90%. Eter naftowy wraz z acetonem są odpowiedzialne za niszczenie agregatów w próbce, na których zaadsorbowane są polichlorowane bifenyle [1].

3. Dyskusja wyników

Wyniki badań kompostu przedstawiono w tabelach nr 1 i nr 2. Analizowano próbki z dwóch cykli, w których czas przetrzymania w bioreaktorze wynosił 10 dni.

Tabela 1. Stężenie polichlorowanych bifenyli w próbkach, pobranych w czasie kompostowania osadów ściekowych (cykl I)
Table 1. The concentration of polychlorinated biphenyls in samples taken during sewage sludge composting (series I)

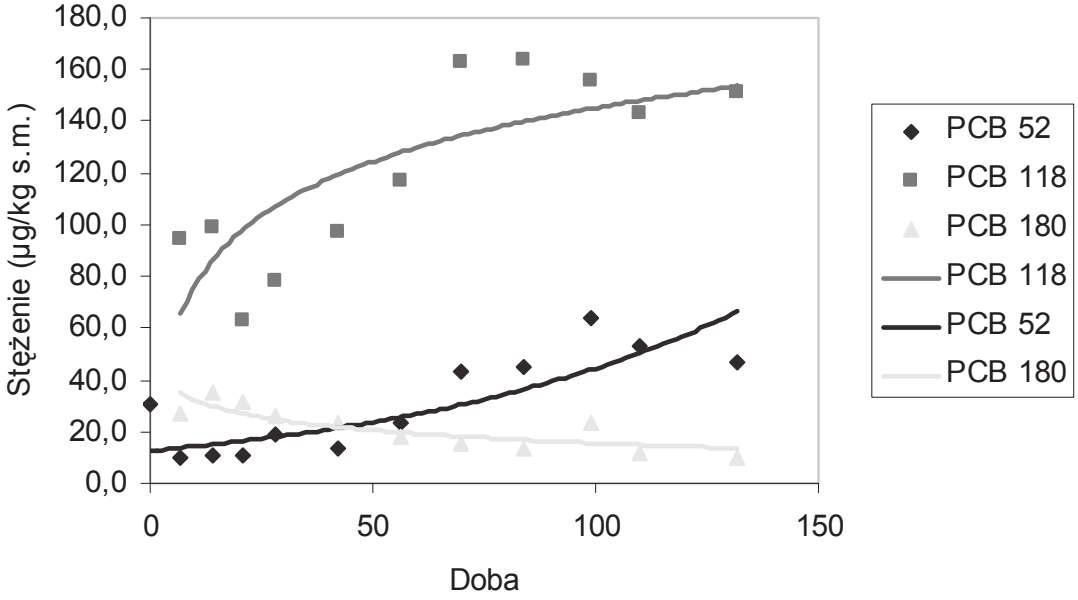
Czas doba	PCB 28 µg/kg s.m.	PCB 52 µg/kg s.m.	PCB 101 µg/kg s.m.	PCB 118 µg/kg s.m.	PCB 138 µg/kg s.m.	PCB 153 µg/kg s.m.	PCB 180 µg/kg s.m.
0	0,0	30,5	63,1	97,5	104,8	60,1	31,2
7	0,0	10,0	37,4	94,5	92,5	55,7	27,2
14	0,0	11,1	32,2	98,7	84,4	60,0	35,5
21	0,0	11,0	39,3	62,9	87,3	39,0	31,4
28	0,0	19,3	43,9	78,1	99,4	23,1	26,1
42	2,7	13,1	30,5	96,8	70,0	21,1	23,0
56	0,0	23,6	33,3	117,0	73,6	12,5	18,2
70	0,0	43,4	72,3	162,6	84,9	26,8	15,1
84	0,0	45,1	95,2	164,2	55,7	13,1	13,8
99	3,5	63,9	207,0	155,4	49,7	22,7	23,8
110	0,0	53,2	174,5	143,0	43,2	15,1	12,1
132	0,0	46,4	186,0	151,4	37,5	26,7	10,2

Tabela 2. Stężenie polichlorowanych bifenyli w próbkach, pobranych w czasie kompostowania osadów ściekowych (cykl II)
Table 2. The concentration of polychlorinated biphenyls in samples taken during sewage sludge composting (series II)

Czas doba	PCB 28 µg/kg s.m.	PCB 52 µg/kg s.m.	PCB 101 µg/kg s.m.	PCB 118 µg/kg s.m.	PCB 138 µg/kg s.m.	PCB 153 µg/kg s.m.	PCB 180 µg/kg s.m.
0	0,00	44,16	60,41	56,18	85,59	29,22	10,00
7	0,00	41,33	69,65	85,28	93,83	42,98	17,43
14	0,00	31,67	66,84	81,81	88,28	40,31	11,64
21	0,00	38,67	73,47	104,53	71,83	29,25	14,30
28	0,00	34,16	66,88	95,90	89,76	27,45	10,00
42	0,00	34,07	69,31	120,41	79,58	28,37	15,10
56	0,00	58,60	72,79	115,92	59,13	33,67	12,39
70	0,00	50,74	83,58	124,97	52,70	30,40	11,73
84	0,00	44,38	98,71	142,36	46,84	18,33	5,22
98	0,00	57,29	114,16	135,34	44,55	16,02	0,00
112	0,00	65,37	95,84	115,96	51,25	21,50	4,59
142	0,00	72,09	85,95	113,66	52,26	12,30	4,32

Zarówno w cyklu I, jak i cyklu II, nie zaobserwowano kongeneru PCB 28, jego stężenie mogło być poniżej czułości metody. Suma stężeń kongenerów PCB na początku procesu kompostowania na pryzmach wynosiła 0,3873 mg/kg s.m. w cyklu I oraz 0,2856 mg/kg s.m. w cyklu II. Natomiast w produkcie final-

nym, uzyskanym z osadów ściekowych, wynosiła 0,4582 mg/kg s.m. w cyklu I i 0,3366 mg/kg s.m. w cyklu II. Zarówno w pierwszym, jak i w drugim cyklu, wartość sumy stężeń wzrosła o około 15%. Analogiczne wyniki zawartości polichlorowanych bifenyli na początku i końcu kompostowania otrzymali Lazzari i inni oraz Brändli i inni [4,11]. Wzrost stężenia, szczególnie kongenerów posiadających do 5 atomów chloru, może być spowodowany nie tylko ubytkiem masy w czasie kompostowania. Duże znaczenie ma także fakt, że PCB o mniejszym stopniu schlorowania są produktami w procesie biodegradacji pozostałych kongenerów.



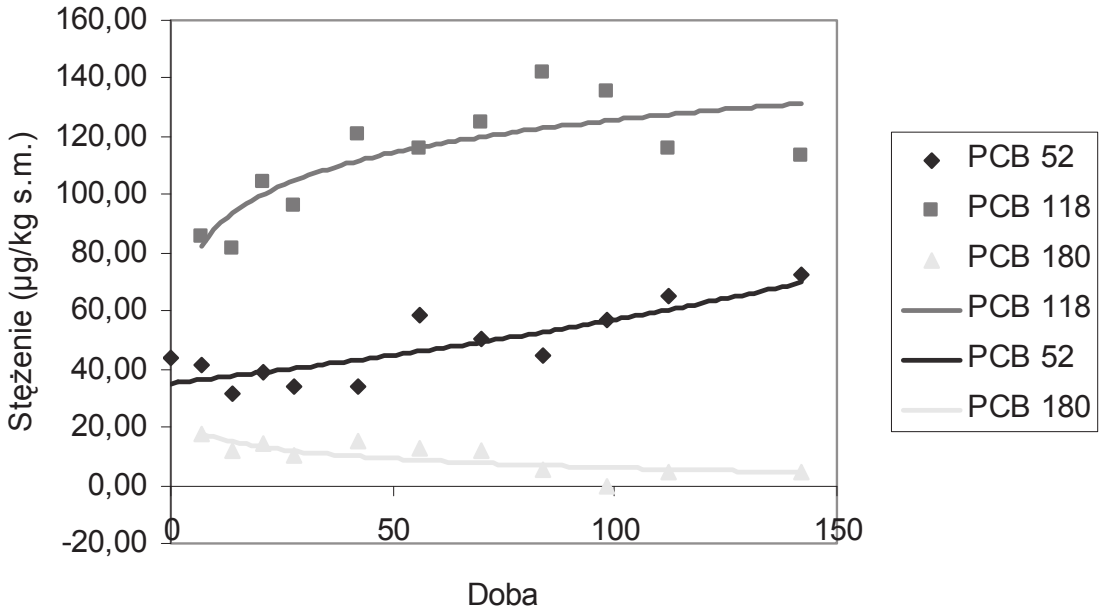
Rys. 1. Zmiany zawartości wybranych polichlorowanych bifenyli w kompoście w czasie cyklu I

Fig. 1. Change of the concentration of chosen polychlorinated biphenyls in compost during series I

Niskie wartości sumy polichlorowanych bifenyli są typowe dla terenów o niskim uprzemysłowieniu i związane są z komunalnym charakterem ścieków. Zawartość kongenerów polichlorowanych bifenyli nie przekraczała dopuszczalnej wartości 0,8 mg/kg s.m., w zaproponowanej zmianie do dyrektywy unijnej 1986/278/EEC [14]. Parametr ten nie dyskwalifikuje zatem użycia rolniczego otrzymanych kompostów.

Porównując otrzymane wyniki widoczny jest spadek stężenia kongenerów polichlorowanych bifenyli, zawierających większą ilość atomów chloru (powyżej 5). Na przykład stężenie PCB 180 w cyklu I zmalało o ponad 60%, analogicznie w cyklu II ponad 50%. Zjawisko to spowodowane jest głównie procesami biodegradacji i w mniejszym stopniu ulatniania się związku do po-

wietrza. W przypadku kongenerów o mniejszej zawartości atomów chloru zaobserwowano wzrost stężenia w trakcie procesu kompostowania. Przykładowo, stężenie PCB 52 w cyklu pierwszym wzrasta o około 35%, a w cyklu drugim o około 40%. Powodem jest z jednej strony ubytek masy wsadu kompostowanego, z drugiej strony fakt, że polichlorowane bifenyle, o małej ilości atomów chloru są produktem pośrednim w biodegradacji polichlorowanych bifenyli, o dużej liczbie atomów chloru.



Rys. 2. Zmiany zawartości wybranych polichlorowanych bifenyli w kompoście w czasie cyklu II

Fig. 2. Change of the concentration of chosen polychlorinated biphenyls in compost during series II

Funkcje najlepiej opisujące zmiany stężenia kongenerów PCB w czasie kompostowania to funkcje wykładnicze dla kongenerów posiadających co najwyżej 5 atomów chloru oraz logarytmiczne dla kongenerów w większym stopniu schlorowanych (rys. 1 i 2).

Cykl I

$C_{PCB\ 52} = 14{,}696e^{0{,}0115t}$

$C_{PCB\ 101} = 29{,}339e^{0{,}014t}$

$C_{PCB\ 118} = 30{,}04\ln(t) + 6{,}8625$

$C_{PCB\ 138} = -18{,}334\ln(t) + 140{,}05$

$C_{PCB\ 153} = -14{,}11\ln(t) + 82{,}05$

$C_{PCB\ 180} = -7{,}2106\ln(t) + 48{,}757$

Cykl II

$C_{PCB\ 52} = 35{,}191e^{0{,}0048t}$

$C_{PCB\ 101} = 64{,}726e^{0{,}0034t}$

$C_{PCB\ 118} = 16{,}295\ln(t) + 50{,}659$

$C_{PCB\ 138} = -17{,}691\ln(t) + 133{,}37$

$C_{PCB\ 153} = -8{,}8825\ln(t) + 60{,}969$

$C_{PCB\ 180} = -4{,}9921\ln(t) + 28{,}246$

Weryfikację wyznaczonych funkcji oparto na wielkości współczynnika determinacji. W cyklu I współczynnik determinacji (R^2) wyznaczonych funkcji wykładniczych wynosił: 0,65 dla PCB 52 i 0,70 PCB 101. Natomiast w cyklu II dla obu kongenerów wynosił 0,66. W przypadku funkcji logarytmicznych najmniejszy współczynnik determinacji wystąpił dla PCB 118 w cyklu I i wyniósł 0,60, a największy dla PCB 138 w cyklu II i wyniósł 0,80.

Różne funkcje są dowodem na inne procesy, którym ulegają polichlorowane bifenyle o odmiennej liczbie atomów chloru. Porównując funkcje w cyklu pierwszym i drugim, można wnioskować o podobnej kinetyce przemian polichlorowanych bifenyli. Szybkość rozkładu biochemicznego wyznaczono w oparciu o definicję, dla kongenerów zawierających powyżej 5 atomów chloru w cząsteczce. Funkcje opisujące zmiany stężeń pozostałych związków mogą sugerować jednoczesny przebieg dwóch odmiennych procesów powstawania i rozkładu kongenerów 52, 101 i 118.

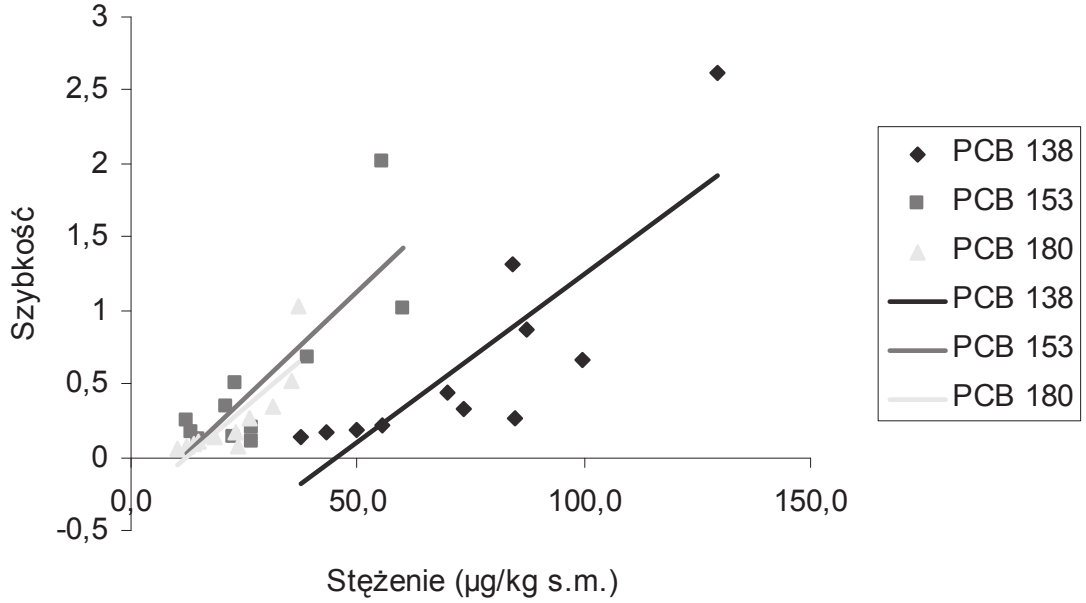
Cykl I	Cykl II
$V_{PCB\ 138} = 18{,}334 \cdot t^{-1}$	$V_{PCB\ 138} = 17{,}691 \cdot t^{-1}$
$V_{PCB\ 153} = 14{,}11 \cdot t^{-1}$	$V_{PCB\ 153} = 8{,}8825 \cdot t^{-1}$
$V_{PCB\ 180} = 7{,}2106 \cdot t^{-1}$	$V_{PCB\ 180} = 4{,}9921 \cdot t^{-1}$

Szybkości biologicznego rozkładu PCB 138, 153 i 180 maleją w czasie. Największą szybkość procesu biodegradacji, zarówno w cyklu I jak i II, zaobserwowano dla kongeneru 138, zawierającego 6 atomów chloru w cząsteczce. W przypadku PCB 180 o większym stopniu schlorowania, szybkość rozkładu jest kilkakrotnie mniejsza. W celu potwierdzenia reakcji o charakterze enzymatycznym wyznaczono funkcje V(C) dla analizowanych kongenerów. Zgodnie z modelem Michaelisa-Mentena dla małych stężeń substratów zależności te mają charakter liniowy. Graficzną interpretację wybranych funkcji przedstawiono na rysunkach 3 i 4. Współczynniki determinacji w cyklu I wyniosły 0,70; a w cyklu II zawierały się w przedziale od 0,66 do 0,73.

Kolejnym etapem analizy wyników było wyznaczenie rzędu procesu i wyznaczenie stałej szybkości procesu k. Spośród metod różniczkowych wybrano technikę obliczeniową, pozwalającą na wyznaczenie rzędu procesu. Polega ona na podstawieniu wartości eksperymentalnie zmierzonego stężenia analitu, w różnym czasie prowadzenia procesu, do równania kinetycznego i wyznaczeniu stałej szybkości (k) dla różnych rzędów procesu. Wyznaczone wartości k są istotnie stałe tylko wtedy, jeżeli równanie kinetyczne odpowiada rzędowości procesu [13]. Wyniki podane są w tabeli 3.

Tabela 3. Wartości stałej szybkości procesu przemian PCB
Table 3. Values of rate constants of PCBs transformation

Związki chemiczne	Proces pierwszorzędowy			Procesu drugorzędowy		
	Stała szybkości k (doba^{-1})	Odchylenie standardowe	Błąd względny	Stała szybkości k (µg/kg s.m.doba)	Odchylenie standardowe	Błąd względny
PCB 52	0,026	0,063	2,417	0,006	0,020	3,366
PCB 101	0,021	0,063	2,951	0,001	0,015	14,617
PCB 118	0,017	0,017	1,018	0,001	0,010	1,059
PCB 138	0,029	0,052	1,757	0,001	0,002	1,930
PCB 153	0,087	0,094	1,056	0,001	0,001	1,241
PCB 180	0,010	0,048	5,052	0,001	0,007	6,862



Rys. 3. Zależność szybkości od stężenia wybranych polichlorowanych bifenyli
Fig. 3. Relationship of the speed of the concentration of chosen polychlorinated biphenyls

Porównując wartości odchylenia standardowego oraz błędu względnego, można przypisać pierwszorzędowy charakter procesu przemian poszczególnych kongenerów PCB. Rząd procesu potwierdza przebieg głównie procesów biodegradacji poszczególnych związków chemicznych. Stała szybkości wynosi około 0,03 doba $^{-1}$. Największa wartość stałej szybkości występuje w przypadku PCB 153, a najmniejsza dla PCB 180. Niskie wartości stałej szybkości dla kongenerów o mniejszej ilości atomów chloru, spowodowane mogą być przez jednoczesne zachodzenie procesów powstawania i rozkładu określonych substancji.

4. Wnioski

1. Zmiana zawartości oznaczanych kongenerów zależała od ilości atomów chloru. W przypadku związków zawierających małe ilości atomów chloru, ich wzrost stężenia mógł być spowodowany biodegradacją polichlorowanych bifenyli o większej liczbie atomów chloru.
2. Zmiany stężeń polichlorowanych bifenyli w czasie kompostowania mieszaniny osadów ściekowych i odpadów zielonych najlepiej obrazuje funkcja wykładnicza dla PCB 52 i 101. Przemiany pozostałych związków opisuje funkcja logarytmiczna.
3. Liniowy charakter funkcji V(C) dla kongenerów 138, 153 i 180 w obu cyklach jest zgodny z modelem biodegradacji Michaelisa-Mentena.
4. Proces biodegradacji oznaczanych substancji ma charakter pierwszorzędowy. Wyznaczona stała szybkości procesu wynosiła około 0,03 doba $^{-1}$.

Literatura

1. **Aydin M. E., Tor A., Özcan S.:** *Determination of selected polychlorinated biphenyls in soil by miniaturized ultrasonic solvent extraction and gas chromatography-mass-selective detection.* Analytica Chimica Acta 577, 232-237, 2006.
2. **Bień J.:** *Osady ściekowe – teoria i praktyka*, Wyd. P.Cz., Częstochowa, 2002.
3. **Borja J., Taleon D.M., Auresenia J., Gallardo S.:** *Polychlorinated biphenyls and their biodegradation.* Process Biochemistry 40, 1999-2013, 2005.
4. **Brändli R.C., Bucheli T.D., Kupper T., Furrer R., Stadelmann F.X., Tarradellas J.:** *Persistent organic pollutants in source-separated compost and its feedstock materials–a review of field studies.* J. Environmental Qual. 34, 735-760, 2005.
5. **Falandysz J.:** *Polichlorowane bifenyle (PCBs) w środowisku: chemia, analiza, toksyczność, stężenia i ocena ryzyka.* Fundacja Rozwoju Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk, 1999.
6. **Główny Urząd Statystyczny :** *Ochrona środowiska 2006.* Informacje i opracowania statystyczne. Warszawa 2006.
7. **Grossi G., Lichtig J., Krauss P.:** *PCDD/F, PCB and PAH content of brazilian compost,* Chemosphere 37 (9-12), 2153-2160, 1998.
8. **Janosz-Rajczyk M., Dąbrowska L., Rosińska A., Płoszaj J., Zakrzewska E.:** *Zmiany ilościowo-jakościowe PCB, WWA i metali ciężkich w kondycjonowanych osadach ściekowych stabilizowanych biochemicznie.* Monografia Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 2006.
9. **Kang Y., Sheng G., Fu J., Mai B., Zhang G., Lin Z., Min Y.:** *Polychlorinated biphenyls in surface sediments from the Pearl River delta and Macau.* Marine Pollution Bulletin, Vol.40, No.9, 794-797, 2000.
10. **Kędryna T.:** *Chemia ogólna z elementami biochemii.* Zamkom, Kraków, 2005.
11. **Lazzari L., Sperni L., Salizzato M., Pavoni B.:** *Gas chromatographic determination of micropollutants in samples of sewage sludge and compost: behaviour of PCB and PAH during composting.* Chemosphere, 38, 8, 1925-1935, 1999.

12. **Ham S.Y., Kim Y.J., Lee D.H.,** *Leaching characteristics of PCDDs/DFs and dioxin-like PCBs from landfills containing municipal solid waste and incineration – residues.* Chemosphere 70, 1685-1693, 2008.
13. **Pigoń K., Ruziewicz Z.:** *Chemia fizyczna.* PWN, Warszawa, 1993.
14. **Zarzycki R.:** *Gospodarka komunalna w miastach.* PAN, Łódź, 2001.

Kinetics of Polychlorinated Biphenyls Transformation During Composting

Abstract

Polychlorinated biphenyls (PCBs) is a group of chlorine derivative of hydrocarbon with two, joint with bond, phenyl rings. Isomers differing with the degree of chlorination are called congeners [5]. PCBs show high chemical resistance, they do not undergo oxidation, hydrolysis, they are resistant to acids, bases and other chemical reagents. Presence of polychlorinated biphenyls in the environment is first of all connected with the economic development. Results of investigations conducted in Brazil show, that content of PCBs (above 300 μg/kg d.m.) in composts, obtained from sewage sludge, is several times smaller than in industrialized Europe (about 1000 μg/kg d.m.) [7]. Because of industrialization of Poland it is advisable to examine content of those organic contaminants in sewage sludge, coming from municipal wastewater treatment plant and in composts obtained from them.

The composting is one of many methods to dispose biodegradable waste like sewage sludge. Among many organic compounds present in composted sewage sludge, can be a lot of toxic substances, which can be hazardous to living organisms and because of that they make biochemical transformation harder, and less efficient. Such substances are polychlorinated biphenyls. During the research, sewage sludge with addition of green waste was composted. In samples taken from piles of frequency 14 days, 6 densities of PCB congeners, were measured. Final analysis was executed using gas chromatography equipped with ECD detector. Purpose of the research was to check the kinetic of polychlorinated biphenyls transformation during time of composting.

The change of content of determined congeners depended on quantity of chlorine atoms. In the case of compounds containing small number of chlorine atoms, increase of their concentration could be caused by biodegradation of polychlorinated biphenyls with higher number of chlorine atoms.

Exponential function illustrates the best changes of concentrations of polychlorinated biphenyls for PCB 52 and 101, during composting of the mixture of sewage sludge and green wastes. Logarithmic function describes conversions of remaining compounds.

Linear character of the function V(C) for congeners 138, 153 and 180 in both cycles are compatible with the Michaelis-Menten model of biodegradation.

The process of biodegradation of examined substances has the primary character. Calculated constatnt of process rate was about 0.03 day^{-1}.

34

Wykorzystanie odpadów mineralnych w budowie składowisk odpadów komunalnych[1]

Piotr Wodziński
Politechnika Łódzka

1. Wstęp

Mineralne odpadowe materiały ziarniste powstają zawsze jako produkt uboczny działalności górniczej i to w każdym rodzaju górnictwa (węgiel, rudy, kruszywa itd.). Kopalina użyteczna nigdy nie występuje w przyrodzie samodzielnie, ale zawsze w wespół z innymi materiałami kopalnymi, które nie stanowią produktu, ale zawsze wydobywane są razem z kopaliną użyteczną. Dopiero po wydobyciu surowce te są od siebie oddzielane, co następuje w rezultacie przeróbki urobku górniczego. I tak w Polsce mamy składowanych wiele mln ton przeróżnych kopalin towarzyszących, wykorzystanie których jest ze wszech miar pożądane.

Zgodnie z dyrektywami UE w najbliższym czasie konieczne będzie zamykanie lokalnych, niewielkich składowisk odpadów komunalnych. Z drugiej strony zgodnie z postanowieniami Najwyższego Trybunału UE (EuGH) odnośnie mineralnych pozostałości poprodukcyjnych albo produktów ubocznych (ogólnie: odpadów mineralnych) oraz zgodnie z dyrektywą unijną dotyczącej zagospodarowania odpadów pogórniczych, dużego znaczenia nabierze eliminacja i wtórne wykorzystanie tych materiałów. Wszystko to prowadzi do konstatacji, iż konieczne staje się wykorzystanie odpadów pogórniczych.

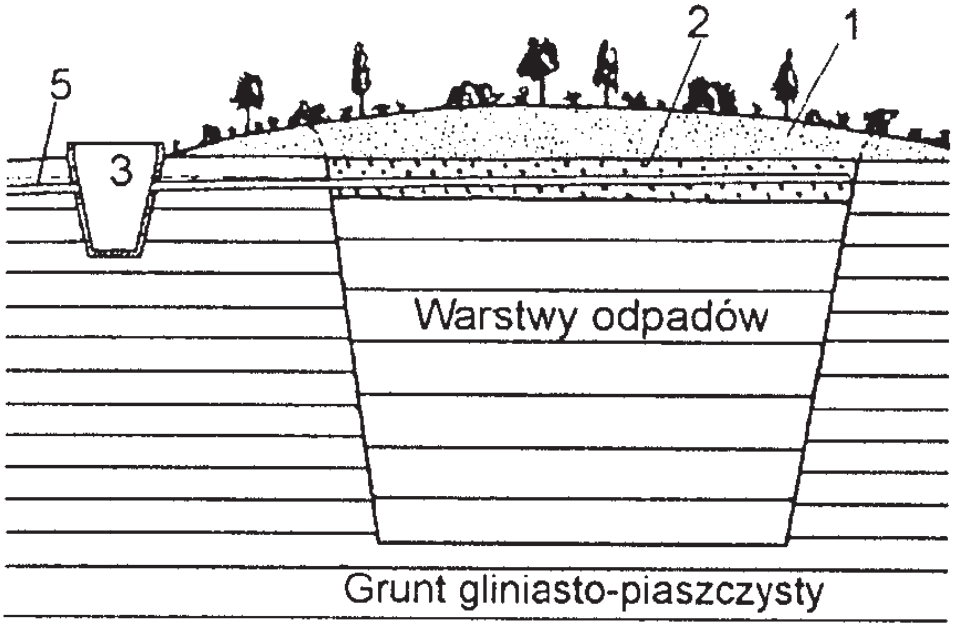
Celem niniejszej pracy jest zaproponowanie wykorzystania mineralnych odpadów pogórniczych do budowy i uszczelniania składowisk odpadów komunalnych. Odpady mineralne o odpowiednim uziarnieniu (granulacji) odpowiednio ułożone w warstwie, mogą zastępować np. geomembrany uszczelniające to składowisko. Warstwa odpadów mineralnych o odpowiedniej grubości, może

[1] Praca wykonana w ramach działalności statutowej Katedry Aparatury Procesowej PŁ

stanowić tzw. zaporę kapilarną, będącą warstwą uszczelniającą i nie przepuszczającą wody lub substancji ciekłych przez siebie.

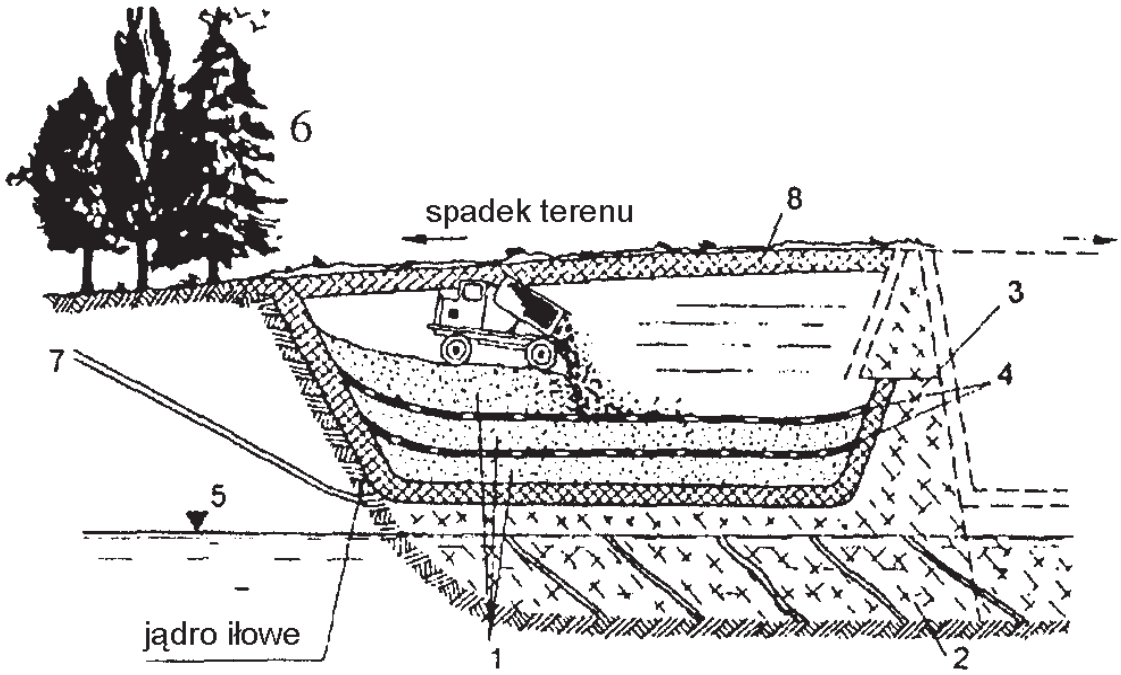
2. Metody uszczelnień dna składowisk odpadów

Istnieje szereg metod i sposobów wykonywania warstw uszczelniających dno składowiska odpadów komunalnych. Najprostsze składowiska odpadów wykonane w wyrobiskach glinowych (rys. 1) i żwirowych (rys. 2), były i są powszechnie stosowane w Polsce. Typowe składowisko odpadów komunalnych, które po zapełnieniu zostało zamknięte, pokazane jest na rys. 3 [1]. Składowiska takie zawierają w sobie jako materiały uszczelniające różnego rodzaju geomembrany (np. PEHD), geowłókniny lub inne materiały typu wykładzin, mające za zadanie oddzielić odpady od otaczającego środowiska.



Rys. 1. Schemat składowania odpadów w wyrobisku po glinie [1]; 1 – warstwa przykrywająca pokryta zielenią; 2 – warstwa drenażowa; 3 – studzienka zbiorcza wód drenażowych; 4 – rów opaskowy; 5 – odpływ drenażowy do odbiornika

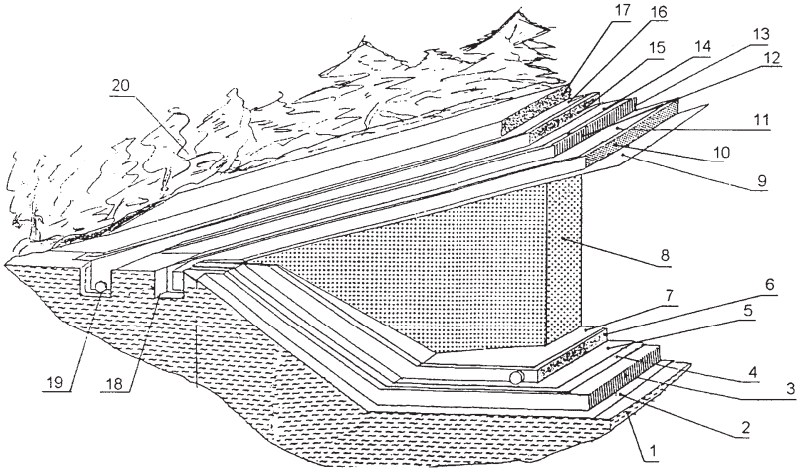
Fig. 1. Scheme of waste storage in clay working [1]; 1 – covering layer covered with vegetation; 2 – drainage layer; 3 – collective well of drainage water; 4 – drainage ditch; 5 – drainage run-off to receiving water



Rys. 2. Model składowiska ulepszonego w opuszczonej żwirowni [1]; 1 – warstwa odpadów co najmniej 2,0 m; 2 – ziemia lub gruz budowlany; 3 – obwałowanie; 4 – warstwy z materiału nieaktywnego; 5 – poziom wód podziemnych; 6 – pas ziemi ochronnej; 7 – droga dowozu odpadów; 8 – po wypełnieniu przykrycie warstwą iłu i humusu, rekultywacja terenu

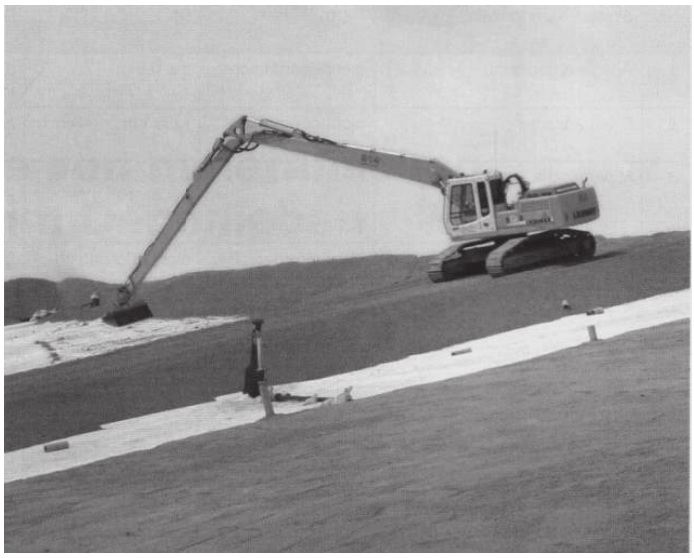
Fig. 2. A model of improved dumping ground in an abandoned gravel-pit; 1 – waste layer of at least 2.0 m; 2 – earth or building; 3 – embankment; 4 – layers of inactive material; 5 – a level of groundwaters; 6 – protective belt of earth; 7 – a road of waste delivery; 8 – after filing, capping with layer of clay and humus, re-cultivation of ground

Zagadnienie uszczelniania kwater w składowiskach odpadów komunalnych, ma zasadnicze znaczenie dla ochrony środowiska naturalnego. Stosowanie geomembran polimerowych ma jedną istotną wadę. Aby właściwie położyć odpowiednie warstwy, składające się na dno i boki kwatery oraz na zamknięcie tejże kwatery, konieczne jest użycie odpowiednich maszyn budowlanych (fot. 1). Maszyny te służą do układania warstw ziarnistych i przykrywania nimi wcześniej ułożonych geomembran. Wjazd na stosunkowo cienką geomembranę (2,5÷3 mm grubości) maszyny o wadze od kilku do kilkunastu ton, może spowodować uszkodzenie ostatniej. Nawet niezwykle staranne posługiwanie się tym ciężkim sprzętem może zaprowadzić do uszkodzenia folii. Dlatego postuluje się zastosowanie zapory kapilarnej, tzn. mineralnej warstwy uszczelniającej.



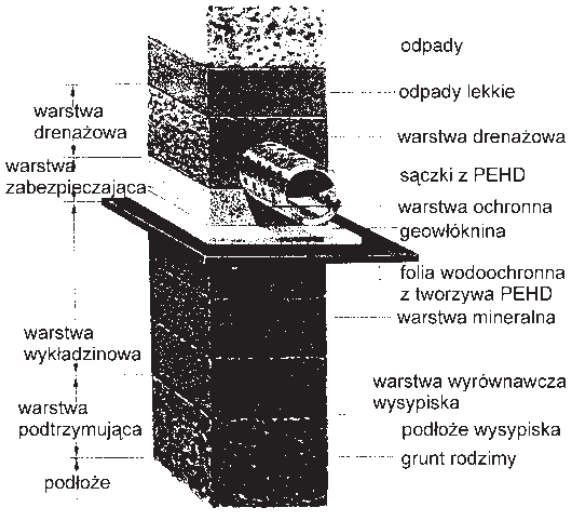
Rys. 3. Konstrukcja podłoża i przykrycia składowiska [1]; 1 – podłoże mineralne (uszczelnione, 2, 5, 7, 9, 11, 14 – włóknina oddzielająca); 3, 12 –wykładzina uszczelniająca PEdg; 4 – włóknina ochronna; 6 – warstwa żwiru; 8 –odpady; 10 – warstwa odgazowania; 13 – włóknina filtracyjna; 15 – warstwa z uszczelnienia mineralnego; 16 – włóknina oddzielająca; 17 – warstwa gleby rekultywacyjnej; 18 – rowek kotwienia wykładziny; 19 – rowek opaskowy drenażu powierzchniowego; 20 – zarys szaty roślinnej

Fig. 3. Construction of substratum and capping of dumping ground [1]; 1 – mineral substratum (sealed, 2, 5, 7, 9, 11, 14 – separating needled cloth), 3, 12 – sealing lining PEdg; 4 – protective needle cloth; 6 – layer of gravel; 8 – waste; 10 – layer of degassing; 13 – filter cloth; 15 – layer of mineral sealing; 16 – separating cloth; 17 – layer of recultivation soil; 18 – groove of bolting lining; 19 – surface drainage ditch; 20 – profile of green zone

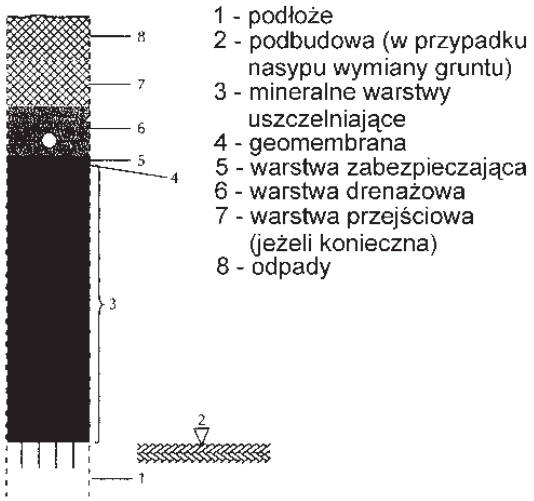


Fot. 1. Budowa kwatery w składowisku odpadów komunalnych
Photo. 1. Construction of a cell in a municipal waste landfill

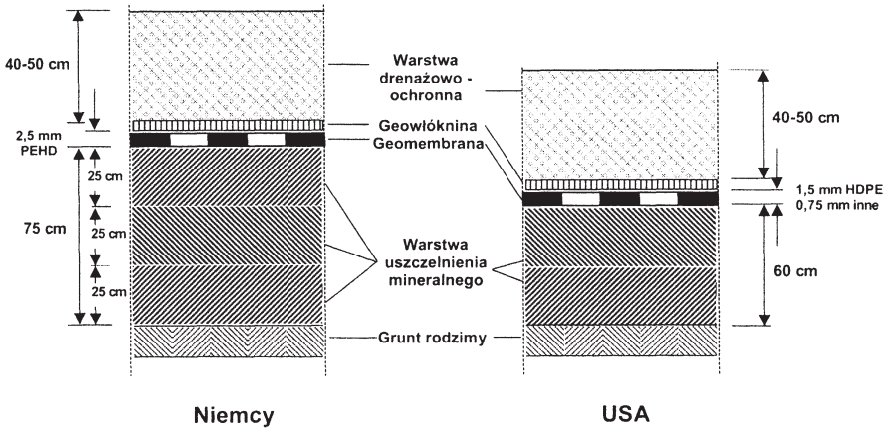
Niniejsza praca jest poświęcona głównie zastąpieniu geomembran (wykładzin), odpowiednimi warstwami materiałów mineralnych (odpadów pogórniczych). Ażeby dodatkowo wykazać ważność wykładzin uszczelniających, które są tak powszechnie stosowane na całym świecie, pokazane zostaną jeszcze inne metody budowy dna kwater na składowiskach odpadów. Przekroje warstw spągu kwater do składowania odpadów [4, 2] zostały pokazane na rys. 4÷9. Zwraca uwagę użycie zarówno warstw mineralnych materiałów ziarnistych, jak i wykładzin, obecność których do pewnego uszczelnienia wysypiska, wydaje się być konieczna. Ponieważ rysunki te są opisane dlatego nie wymagają one słownego wyjaśnienia.



Rys. 4. Uszczelnienie kombinowane dna wysypiska [4]
Fig. 4. Combined sealing of a landfill bottom [4]

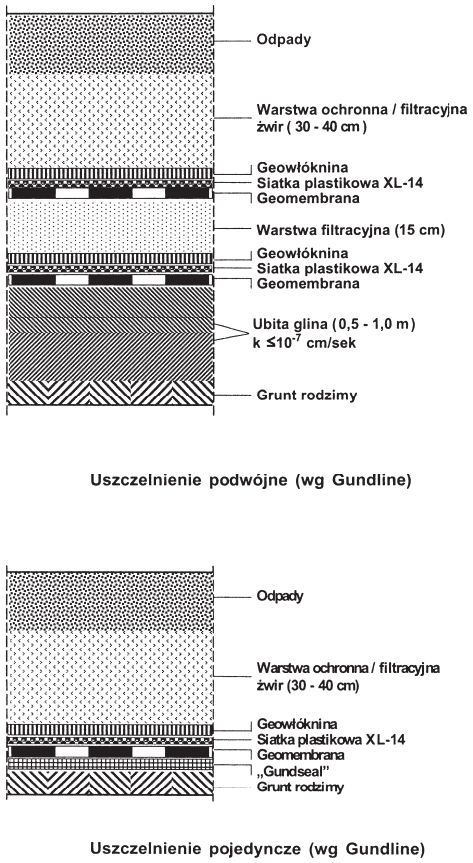


Rys. 5. Warstwy systemu uszczelniającego w dnie składowiska [2]
Fig. 5. Layers of a sealing system in a landfill bottom [2]



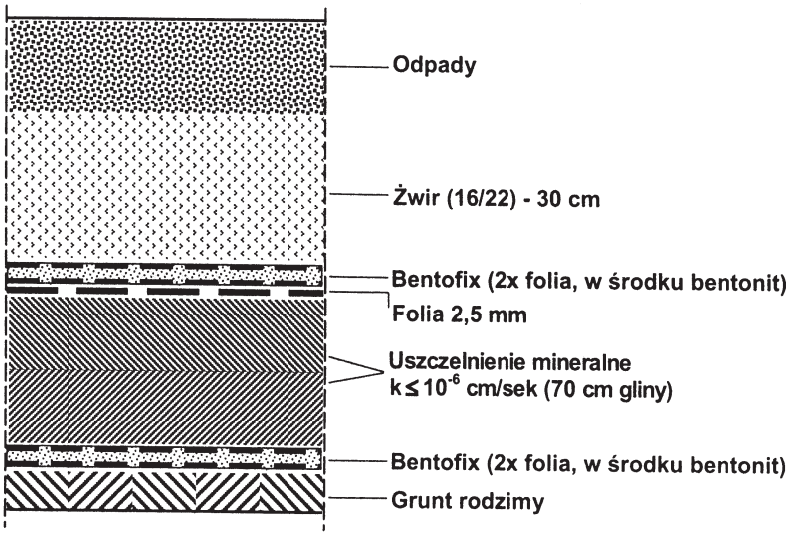
Rys. 6. Minimalne wymagania dotyczące uszczelnień dna składowiska odpadów komunalnych w Niemczech i USA [4]

Fig. 6. Minimal requirements concerning the process of sealing of a municipal waste landfill bottom in Germany and the USA [4]

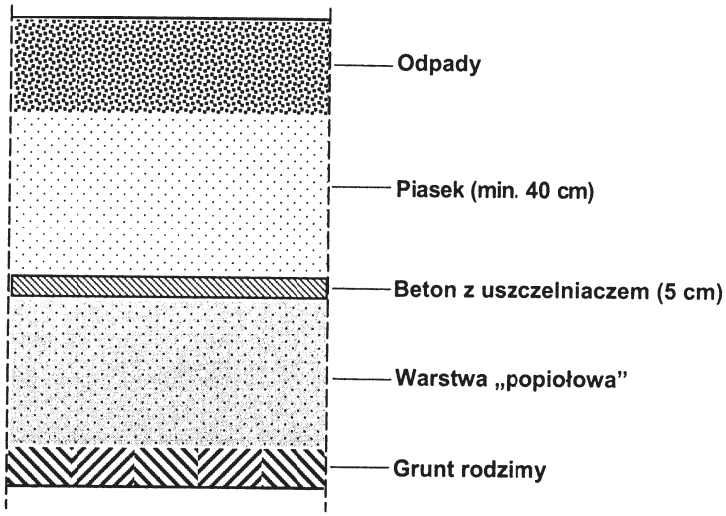


Rys. 7. Uszczelnienie składowisk odpadów o różnym stopniu szkodliwości i w zróżnicowanych warunkach gruntowych [4]

Fig. 7. Sealing of waste dump of various degree of harmfulness and in various ground conditions [4]



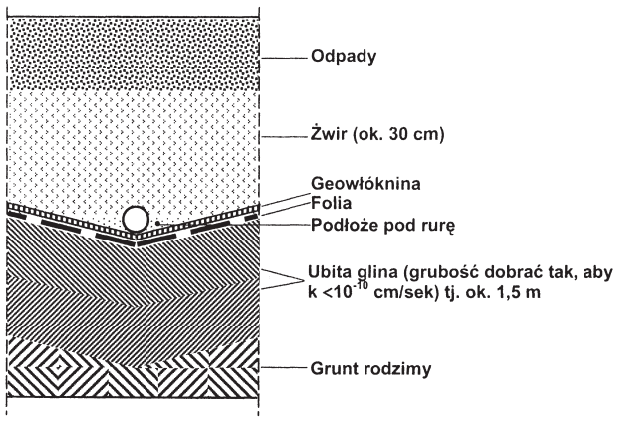
Uszczelnienie podwójne (wg NAVE FASERTECHNIK)



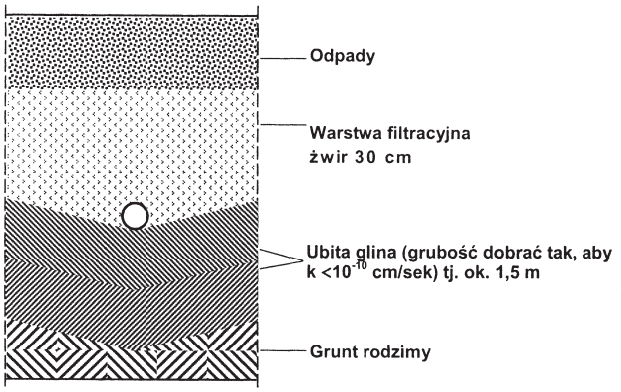
Uszczelnienie kompozycją popiołową

Rys. 8. Uszczelnienie składowisk odpadów o różnym stopniu szkodliwości i w zróżnicowanych warunkach gruntowych [4]

Fig. 8. Sealing of waste dump of various degree of harmfulness and in various ground conditions [4]



Uszczelnienie glinowo-geomembranowe



Uszczelnienie gliną (min. 1 m)

Rys. 9. Uszczelnienie składowisk odpadów o różnym stopniu szkodliwości i w zróżnicowanych warunkach gruntowych [4]
Fig. 9. Sealing of waste dump of various degree of harmfulness and in various ground conditions [4]

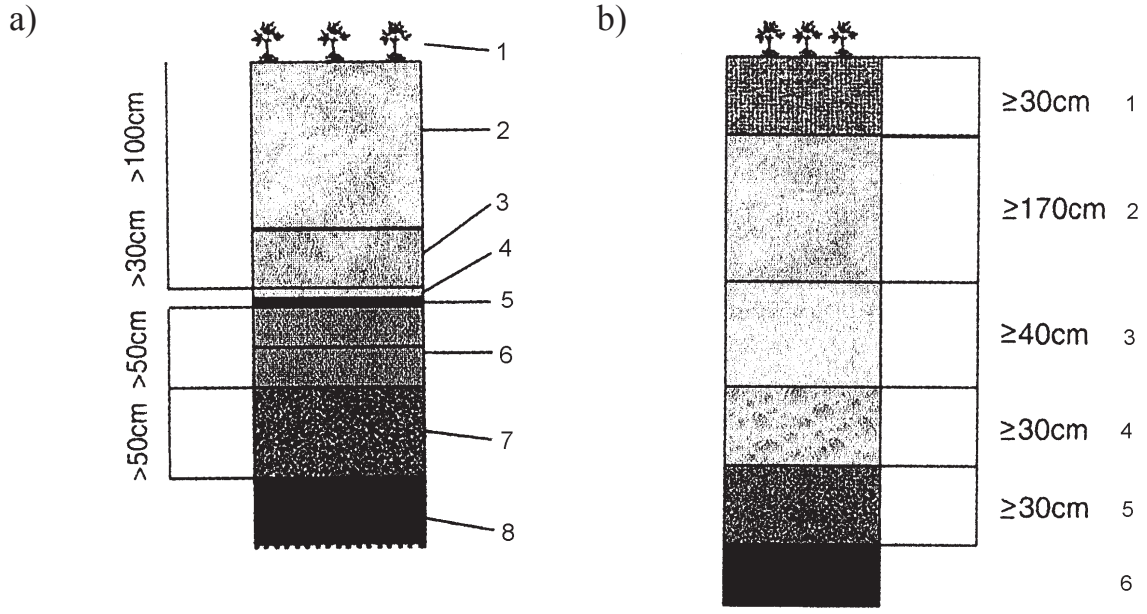
3. Zamykanie kwater ze zdeponowanymi odpadami komunalnymi

Równie ważnym zagadnieniem jak budowa dna i ścian bocznych kwatery do deponowania odpadów komunalnych, jest budowa zamknięcia takiej kwatery (stropu). Na rys. 10a [3] pokazano typowy przekrój warstw takiego stropu z zastosowaniem wykładzin uszczelniających. Oznaczenia na rys. 10a są następujące:
1 – roślinność zastosowana w ramach rekultywacji biologicznej,
2 – warstwa rekultywacyjna,

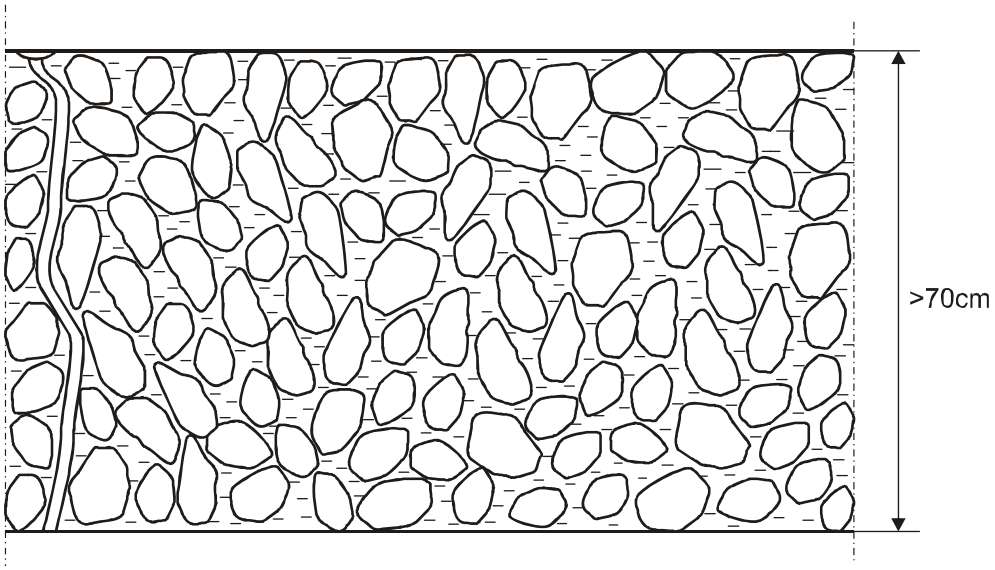
3 – warstwa odwadniająca (drenażowa),
4 – wykładzina geotekstylna,
5 – geomembrana > 2,5 mm,
6 – dwie warstwy uszczelnienia mineralnego,
7 – warstwa wyrównująca jednocześnie odprowadzająca biogaz,
8 – odpady bytowe.

Jednakże strop zamykający kwaterę wypełnioną odpadami komunalnymi można wykonać inaczej, nie stosując wykładzin syntetycznych, ale wykorzystując tzw. zaporę kapilarną (rys. 11, 12). Zaporą kapilarną jest warstwa odpadów mineralnych o odpowiedniej grubości (dwie warstwy o grubości 30 i 40 cm (co najmniej) i o odpowiednim uziarnieniu. Wielkość ziaren mineralnych, z których składa się zapora determinuje wymiar charakteryzujący kanaliki (kapilary) jakie utworzą się pomiędzy poszczególnymi ziarnami, po usypaniu ich w warstwę. Kanaliki te napełniają się wodą deszczową (gdy zamykamy kwaterę) lub odciekami (gdy zaporę zastosujemy do uszczelnienia dna kwatery). Napięcie powierzchniowe powoduje, że woda ta pozostaje w kanalikach stanowiąc uszczelnienie stropu kwatery. Następne ilości wody nie będą już przepływać przez zaporę, ale spływać po niej jak po wykładzinie. Oznaczenia na rys 10b są następujące:
1 – zewnętrzna warstwa ziemna,
2 – warstwa rekultywacyjna,
3 – warstwa kapilarna,
4 – blok kapilarny, } zapora kapilarna
5 – warstwa wyrównująca,
6 – odpady.

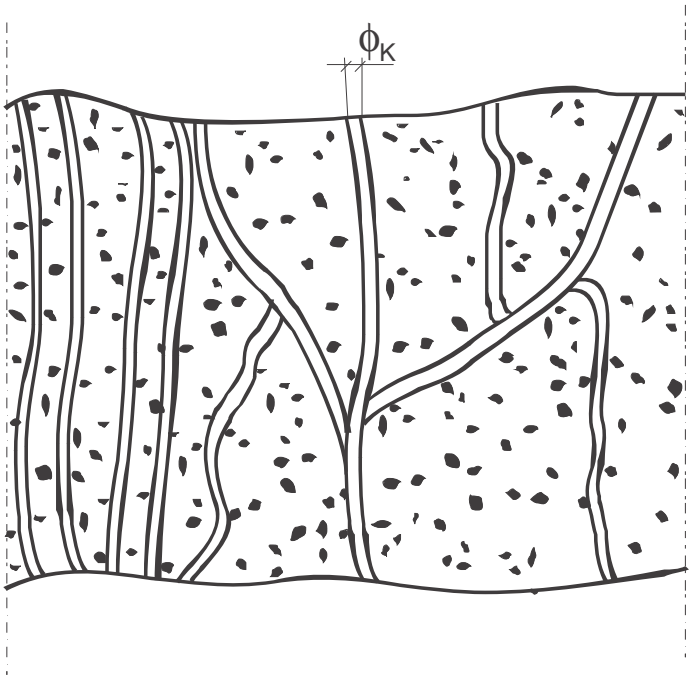
Analizując rys. 10b dochodzimy do wniosku, iż nie stosujemy w budowie zamknięcia składowiska odpadów różnych wykładzin (geomembran). Rolę ich pełni warstwa kapilarna, stanowiąca zaporę dla wód opadowych, które spływają poza kwaterę po warstwie kapilarnej. W warstwie tej możliwe jest wykonanie drenażu znanymi metodami.



Rys. 10. Zamykanie uszczelniające wysypisk odpadów: a) sposób klasyczny, b) zapora kapilarna
Fig. 10. Sealing closure of waste dumps: a) a classical manner, b) a capillary barrier



Rys. 11. Zapora kapilarna (warstwa geokapilarna)
Fig. 11. Capillary barrier (geo-capillary layer)



Rys. 12. Kapilara w złożu mineralnym
Fig. 12. Capillary in a mineral bed

4. Zakończenie

Niniejsze opracowanie jest próbą zaproponowania odpadowych materiałów mineralnych, jako zamiennika dotychczas stosowanych wykładzin (geomembran), w szczególności do zamykania kwater wypełnionych odpadami komunalnymi. Odpowiednio uziarnione odpady mineralne mogą stanowić doskonałą zaporę kapilarną, będącą uszczelnieniem zdeponowanych odpadów i niedopuszczają wodę opadową do tych odpadów. Według danych niemieckich [3] koszt wykonania różnych uszczelnień wygląda następująco:

Uszczelnienie	Koszt [€ /m^2]
1) uszczelnienie mineralne	48,
2) uszczelnienie matą bentonitową	44,5,
3) uszczelnienie mineralne z matą bentonitową	58,
4) uszczelnienie zaporą kapilarną	54,
5) uszczelnienie mineralne z zaporą kapilarną	39,
6) uszczelnienie kombinowane z folią PEHD	63.

Widzimy więc, iż koszt poszczególnych typów uszczelnień (systemów uszczelniających) jest porównywalny i zastosowanie proponowanego systemu uszczelniającego z zaporą kapilarną nie musi oznaczać istotnego wzrostu kosztów wykonania tego uszczelnienia.

Literatura

1. **Leboda R., Oleszczuk P.:** *Odpady komunalne i ich zagospodarowanie.* Wydawnictwo UMCS, Lublin 2002.
2. **Rosik-Dulewska Cz.:** *Podstawy gospodarki odpadami.* PWN Warszawa 2002.
3. **Zimmermann E., Hennig A.:** *Einsazgebiete von mineralischen Schüttgütern in Deponiebau.* Schüttgut, Sept. 2005.
4. **Żygadło M. i inni:** *Strategia gospodarki odpadami komunalnymi.* Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych Oddział w Poznaniu, Poznań 2001.

Application of Mineral Waste in Construction of Municipal Waste Landfills

Abstract

Municipal waste storage is still a basic form of waste management. In spite of the intensive development of selective waste collection and its segregation in the place of its generation, waste deposition on landfills is still the most frequently applied way of its management. Therefore, all the conceptions concerning modernization of building of waste landfills are of crucial importance. Despite the fact that the subject of building of sections devoted to waste deposition has been widely discussed, indeed, one must confess that the focal point should be the use of municipal waste in construction of municipal waste landfills.

In each country, including Poland, mineral waste, understood as residues of mining activity or material obtained as a result of recycling of building materials, constitutes an ecological problem, requiring an urgent solution. Those materials are acquired without a payment, and their cost comprises acquisition and logistic expenses (transport).

The aim of the Author of the present study is to make Reader's attention focused on the possibility of an additional application of those materials to build landfills (dumping grounds), in particular, to close the landfills which are filled. Seemingly, mineral waste granular materials may be used as substitutes of polymer liner materials (foils, geo-cloths, geo-membranes).

35

Zaprawy odporne na środowiska agresywne

Mariusz Januszewski
Politechnika Koszalińska

1. Wstęp

Problem utrzymania oraz należytego wykonania obiektów betonowych i żelbetowych jest w ostatnich latach bardzo istotnym argumentem prowadzącym do tworzenia coraz to nowych, lepszych materiałów. Zagadnienia odpowiedniej ochrony budowli przed ciekłymi środowiskami agresywnymi i czynnikami atmosferycznymi są na tyle istotne, że poświęca się im coraz więcej miejsca w różnego rodzaju publikacjach.

Uszkodzenia betonu najczęściej są spowodowane:

- oddziaływaniem chemicznym (głównie kwasów – soli odladzających, a także chlorków),
- oddziaływaniem mechanicznym,
- szkody spowodowane cyklicznym zamrażaniem i rozmrażaniem.

Wyniki właśnie takich rozważań zaprezentowane w niniejszym opracowaniu są efektem badań własnych autora nad środowiskami agresywnymi i ich wpływem na mikrostrukturę zapraw wykonanych na różnych rodzajach cementów.

Badaniom poddano zaprawy z różnych rodzajów cementów oraz piasku normowego. W składzie zapraw nie używano żadnych dodatków ani domieszek. Był to zabieg celowy, pokazujący który spośród badanych cementów może nosić miano najbardziej uniwersalnego w różnych środowiskach agresywnych. Dla ujednolicenia matrycy cementowej (ta sama baza klinkierowa) wszystkie spoiwa pochodziły z cementowni Ożarów, a ich specyfikację podano poniżej:

- CEM III/A 42,5 HSR/NA (niskoalkaliczny cement hutniczy stosowany jako siarczanoodporny),

- CEM I 42,5 N-HSR/NA (niskoalkaliczny cement portlandzki stosowany jako siarczanoodporny),
- CEM I 42,5 N-MSR/NA (niskoalkaliczny cement portlandzki nazywany „mostowym" stosowany jako chlorkoodporny).

Skład fazowy badanych cementów podano w tabeli 1.

Tabela 1. Skład fazowy cementów użytych w badaniach (według producenta)
Table 1. Phase composition of cements used in examinations (according to producer)

Rodzaj cementu	Skład mineralny [%]			
	C_3S krzemian trójwapniowy	C_2S krzemian dwuwapniowy	C_3A glinian trójwapniowy	C_4AF żelazoglinian czterowapniowy
CEM I 42,5 N-MSR/NA	56,14	18,44	1,43	7,28
CEM I 42,5 N-HSR/NA	58,26	16,12	1,60	6,87
CEM III/A 42,5 HSR/NA	29,29	10,87	4,67	3,21

Budowa mineralna cementu odgrywa zasadniczą rolę we wszystkich wykonywanych badaniach oraz pozostaje w bezpośrednim związku z obrazami mikrostruktury stwardniałych zapraw.

W skład opisywanych cementów wchodzi klinkier portlandzki, gips do 5%, a w cemencie hutniczym żużel wielkopiecowy (materiał odpadowy) w ilości 55-65%. Dodatkowymi składnikami cementu są również anortyt (CAS_2), galenit (C_2AS), a także mikrokrzemionka (SiO_2). Wszystkie składniki główne powodują aktywność żużla w stosunku do innych elementów zapraw. Biorąc pod uwagę, iż w cementach hutniczych zawartość żużla wynosi aż 60%, należy się spodziewać większej odporności ogólnej na środowiska agresywne. Jest to spowodowane tym, że żużel ma naturalną zdolność do wiązania wolnego wapna w procesie hydratacji. Konsekwencją jest powstawanie mniejszych ilości wodorotlenku wapnia, który jest najmniej odpornym składnikiem stwardniałej zaprawy na środowiska agresywne.

2. Badania wytrzymałościowe

Badania wytrzymałościowe przeprowadzono na próbkach o wymiarach 4x4x16 cm. Skład procentowy użytych w zaprawach składników był taki sam i wynosił:

- cement 450 kg/m^3,
- woda 225 kg/m^3,
- kruszywo 1350 kg/m^3.

Wskaźnik W/C badanych zapraw był stały i wynosił 0,5. Jest to wartość o tyle istotna, iż dla zapraw badanych w środowiskach agresywnych silnych stanowi graniczą wytyczną do projektowania mieszanek betonowych. Mieszanki w wskaźniku W/C równym 0,55 i większym są traktowane jako nieodporne na działanie środowiska kwasowego i chlorkowego, co praktycznie wyklucza je ze stosowania w opisywanych przypadkach. Wartość wykorzystana w badaniach jest zatem adekwatna do sprawdzenia odporności próbek w stanie obciążenia korozyjnego, ponieważ zaprawy i betony o podanym W/C są wykorzystywane we współczesnym budownictwie, np. oczyszczalni ścieków, a wartości wytrzymałości oraz obrazy mikrostruktury powinny być miarodajne do oceny opisywanych zjawisk.

Dla tak skomponowanych próbek wykonano badania wytrzymałościowe na zginanie i ściskanie po 7, 28, 60, 90 i 180 dniach dojrzewania. Wyniki, które otrzymano zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Wyniki badań wytrzymałościowych bez obciążenia korozyjnego
Table 2. Results of compression strength without corrosive environment

Badanie po liczbie dni	CEM III/A 42,5 HSR/NA		CEM I 42,5 N-HSR/NA		CEM I 42,5 N-MSR/NA	
	Zginanie [MPa]	Ściskanie [MPa]	Zginanie [MPa]	Ściskanie [MPa]	Zginanie [MPa]	Ściskanie [MPa]
7	3,32	24,7	3,97	28,1	4,3	27,9
28	5,86	42,8	6,99	48,2	7,09	47,5
60	6,31	44,7	7,76	48,6	7,59	48,7
90	6,87	46,3	8,03	50,3	8,17	51,1
180	7,56	51,3	8,73	54,1	8,52	55,2

Powyższe wyniki wskazują, że zarówno wzrost wytrzymałości na ściskanie jak i zginanie w opisywanym okresie jest zdecydowanie najniższy dla cementu hutniczego pomimo tej samej klasy wytrzymałościowej zastosowanego cementu. Powodem takiego stanu rzeczy może być niska zawartość C_3S (tabela 1) odpowiadająca za szybki wzrost wytrzymałości początkowej. Różnice są jednak nieduże i mieszczą się w granicach błędu statystycznego (średnio 6%).

3. Odporność korozyjna badanych zapraw

W celu dokonania oceny odporności korozyjnej badanych zapraw, sporządzono następujące roztwory agresywne:

- roztwór kwasowy (środowisko soli odladzających) (HCl) o pH = 3,0,
- roztwór silnie siarczanowy (SO_4^{-2} o stężeniu 4000 mg/l),
- roztwór silnie amonowy (NH_4^+ o stężeniu 700 mg/l).

Po 28 dniach dojrzewania w komorze klimatycznej próbki umieszczono w roztworach agresywnych na okres 28, 60, 90 i 180 dni, po których to odpowiednio dokonano oznaczeń wytrzymałościowych na ściskanie i zginanie. W tym samym czasie dokonano odczytu wytrzymałości próbek świadków umieszczonych uprzednio na analogiczny czas w środowisku H_2O. Wyniki badań zestawiono w tab. 3.

Wartości zestawione w tabeli 3 pozwoliły na opracowanie wskaźnika korozyjnego dla zapraw w poszczególnych środowiskach agresywnych według zależności:

$$KOR = fH_2O / f_{środ.\ agres.}$$

Porównania wartości bazowych z wynikami badań po obciążeniu środowiskiem agresywnym dokonano na podstawie wytrzymałości na zginanie oraz ściskanie. Ze względu na ograniczoną objętość opracowania, poniżej na rys. 1 pokazano jedynie ważniejsze wyniki dla wszystkich badanych środowisk.

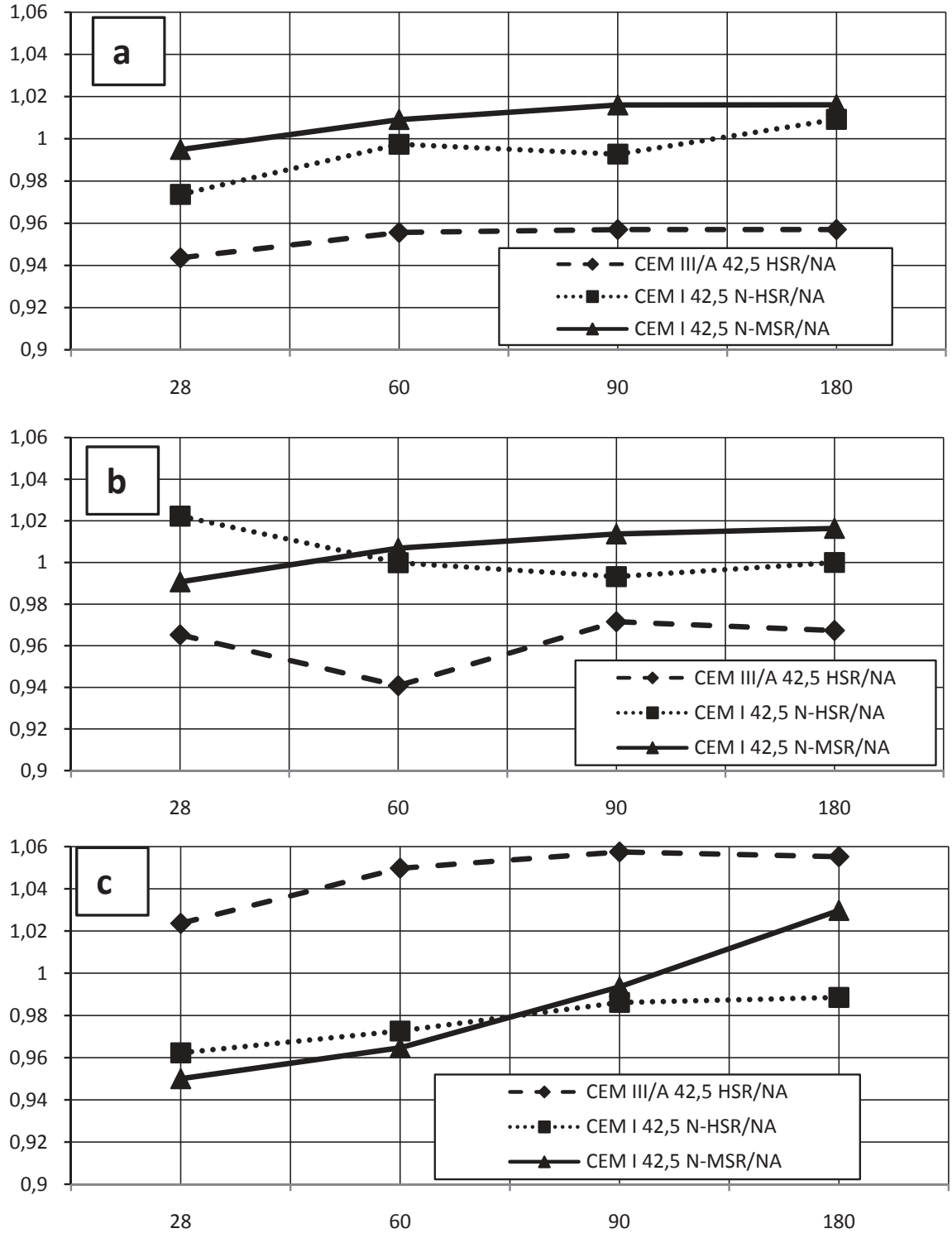
Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że zaprawy z cementu portlandzkiego CEM I posiadają lepszą odporność na środowisko siarczanowe niż zaprawy z cementu hutniczego CEM III. Należało się tego spodziewać zważywszy, iż producent właśnie te dwa rodzaje cementów sugeruje jako materiał odporny na siarczany.

Należy zaznaczyć, iż podany wskaźnik KOR nie jest wartością normową, a jedynie porównawczą, przyjętą przez autora w celu weryfikacji wyników badań.

Tabela 3. Wytrzymałość na ściskanie i zginanie próbek umieszczonych w środowiskach agresywnych (zginanie – wartość górna, ściskanie – wartość dolna) [MPa]

Table 3. Compression and bending strength of samples placed in aggressive environment (bending – upper value, compression – lower value) [MPa]

Rodzaj środowiska	CEM III/A 42,5 HSR/NA				CEM I 42,5 N-HSR/NA				CEM I 42,5 N-MSR/NA			
	28 dni	60 dni	90 dni	180 dni	28 dni	60 dni	90 dni	180 dni	28 dni	60 dni	90 dni	180 dni
Próbki świadki w H_2O	6,02	6,88	7,58	8,01	5,27	6,92	7,21	8,12	6,12	6,78	7,92	8,62
	41,7	43,1	44,8	45,9	41,2	42,7	43,3	45,8	42,3	44,2	45,1	46,9
HCl pH = 3,0	6,48	7,34	7,69	8,37	5,02	5,77	5,92	5,81	6,07	6,12	6,28	6,54
	44,2	45,1	46,8	49,8	42,3	42,8	44,8	44,3	42,5	43,8	44,2	44,5
SO_4^{-2} 4000 mg/l	6,52	7,48	7,52	6,97	5,58	6,98	7,32	8,03	6,01	6,37	6,24	6,12
	43,9	44,7	45,1	43,2	42,8	43,9	45,2	46,5	41,3	42,1	41,7	41,5
NH_4^+ 700 mg/l	6,28	6,87	7,03	7,00	5,98	6,12	6,18	6,16	5,72	5,98	6,15	6,58
	43,2	45,8	46,1	46,0	40,3	42,7	43,7	44,1	42,7	43,9	44,0	43,8



Rys. 1. Wskaźniki korozyjne KOR dla próbek ściskanych po środowisku korozyjnym: a – HCl, b – SO_4^{-2}, c – NH_4^+

Fig. 1. KOR corrosion indicators for samples compressed in a corrosive environment a – HCl, b – SO_4^{-2}, c – NH_4^+

W pozostałych dwóch przypadkach cement hutniczy osiąga dużo lepsze rezultaty niż zaprawa z cementów portlandzkich. Wskaźniki KOR dla środowiska chlorkowego oraz amonowego pokazują, iż po 90 dniach przebywania w tych środowiskach agresywnych nie obserwujemy dla zapraw z CEM III spadków wytrzymałości. Oznacza to, że zaprawa osiągnęła poziom stabilizacji i dalsza destrukcja ma minimalny charakter. Można domniemywać, iż zakończenie procesu hydratacji oraz początkowa faza destrukcji chlorkowej czy amonowej wytrąciła kryształy, które uszczelniają mikrostrukturę zapraw i zapobiegają przedostawaniu się cząstek agresywnych, a tym samym tworzą barierę ochronną. Aby potwierdzić te domysły wykonano badania mikrostrukturalne wszystkich badanych próbek.

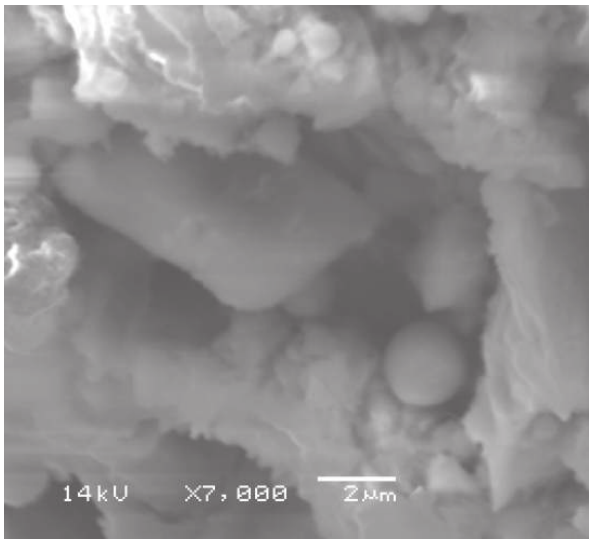
4. Wyniki badań mikroskopowych

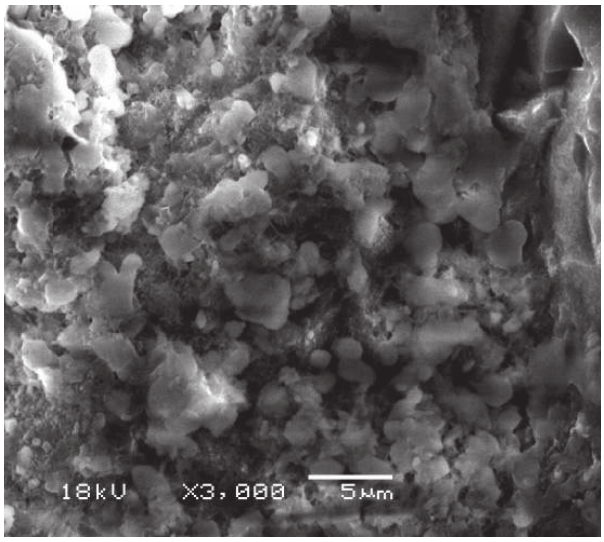
Badania zostały wykonane mikroskopem skaningowym typ JEOL 5500. Próbki do badań zostały oczyszczone z wolnych nalotów i napylone warstwą złota dla uniknięcia odblasków podczas badania. Próbek do badań nie szlifowano, natomiast obserwowane powierzchnie to naturalne przełomy powstałe w wyniku rozkruszenia próbki po uprzednim umieszczeniu w ciekłym azocie. Obserwacji i zdjęć dokonywano w głębokiej oraz niskiej próżni (środowiska SEI oraz BEI) dla napięcia przyśpieszającego od 14 do 22 kV. Dostępne możliwe powiększenie robocze wynosiło do 10 000 razy. Wybrane zdjęcia skaningowe pokazano na fotografiach.

Analiza zdjęć z każdej partii próbek umieszczonych w środowiskach agresywnych wykazała bardziej zwartą strukturę zapraw z CEM III/A. Jest to spowodowane występowaniem znikomych ilości $Ca(OH)_2$ i niewielkich ilości soli Friedla. Mikrostruktura krystaliczna jest przez to bardziej upakowana poprzez dokładne wykształcenie się form pohydratacyjnych. Dla próbek zanurzonych w środowisku chlorkowym oraz amonowym charakterystycznym jest fakt występowania niewielkiej ilości krótkowłóknistego ettryngitu oraz brak głębokich porów powstałych po wypłukanych związkach wapnia. Próbki poddane obciążeniu siarczanowemu wykazywały duże zagęszczenie monosiarczanów, niewielkich ilości ettryngitu oraz dużej ilości faz żelowych tobermorytowych CSH, które jednak charakteryzowały się mniejszym zagęszczeniem niż w przypadku cementów portlandzkich.

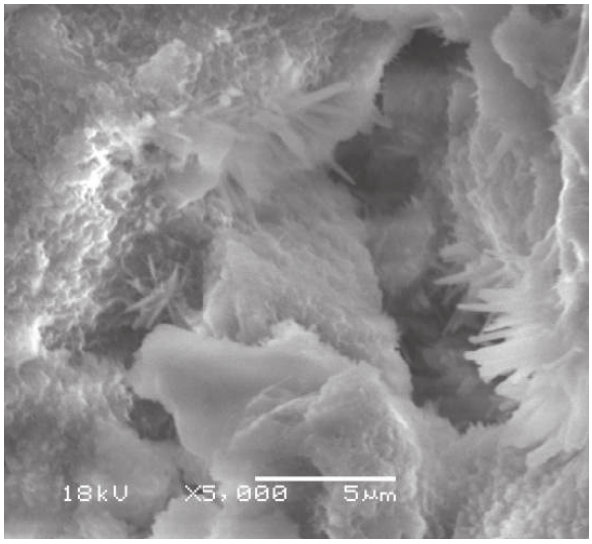
Zaprawy z cementów portlandzkich doskonale poradziły sobie z agresją siarczanową. Było to spowodowane występowaniem przede wszystkim w mikrostrukturze materiałów monosiarczanów. Zaobserwować można było duże ilości faz drobnokrystalicznych, nieduże ilości ettryngitu, częściowo rozłożonego $Ca(OH)_2$, faz tobermorytowych oraz pierwotnych faz alitu i belitu w zwartej strukturze kamienia cementowego. Jednak próbki poddane obciążeniu chlorkowemu i amonowemu charakteryzowały się już dużą ilością długowłóknistego

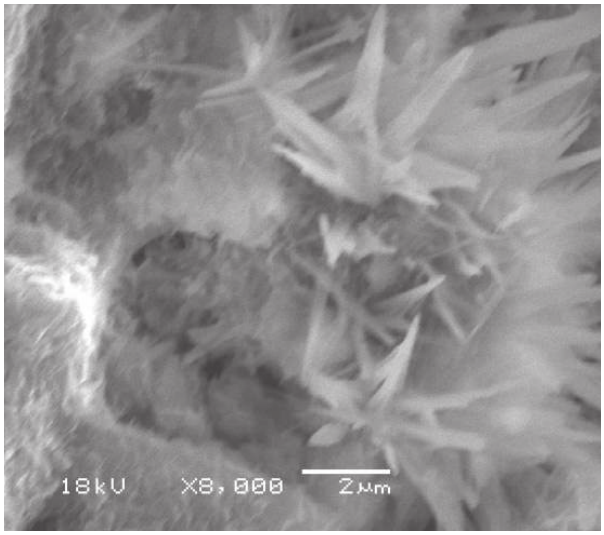
ettryngitu oraz rozluźnionymi skupiskami żelu CSH, a także solą Friedla i miejscami dużymi skupiskami $Ca(OH)_2$, co w przypadku oddziaływania środowiska agresywnego nie jest rzeczą pożądaną ze względu na szybki rozkład tych związków na różnych etapach czasu trwania. Powoduje to powstawanie jeszcze większej porowatości mikrostruktury oraz sprzyja wnikaniu związków agresywnych w głąb zaprawy.



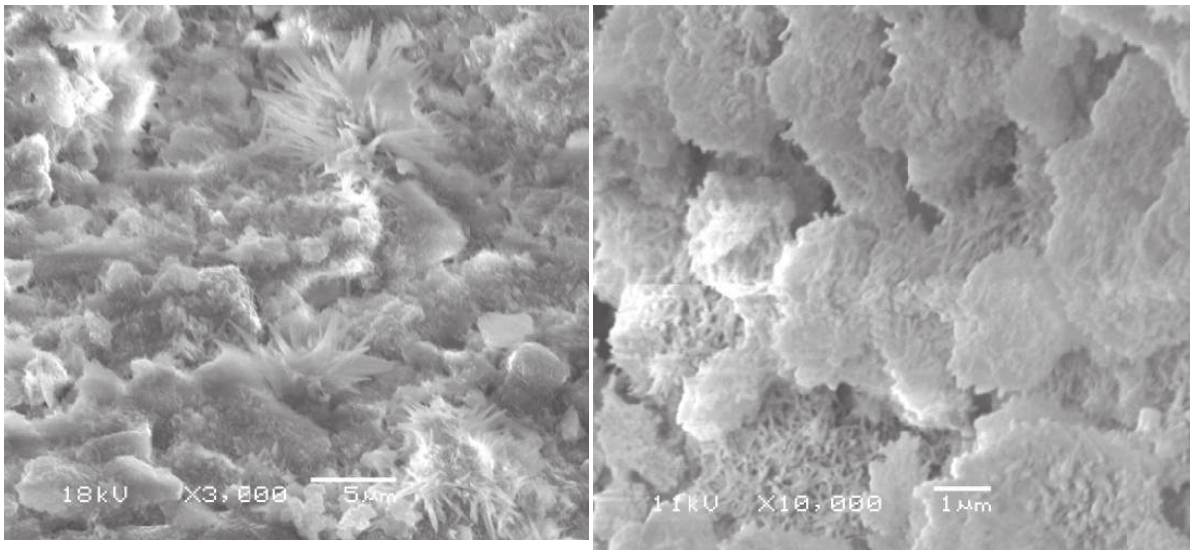


Zaprawy z cementu hutniczego CEM III w środowisku siarczanowym **(fot. 1)** oraz chlorkowym **(fot. 2).**
Mortars from metallurgical cement CEM III in a sulfate environment **(Photo 1)** and a chlorine environment **(Photo 2).**





Zaprawy z cementu portlandzkiego HSR w środowisku amonowym **(fot. 3)** oraz siarczanowym **(fot. 4).**
Mortar from Portland cement HSR in an ammonium environment **(Photo 3)** and in a sulfate environment **(Photo 4)**



Zaprawy z cementu portlandzkiego MSR w środowisku chlorkowym **(fot. 5)** oraz siarczanowym **(fot. 6).**
Mortar from Portland cement MSR in a chloride environment **(Photo 5)** and in a sulfate environment **(Photo 6)**.

5. Wnioski końcowe

Wyniki badań wytrzymałościowych oraz mikrostrukturalnych pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

1. Wszystkie spośród badanych zapraw wykazały odporność na zadane środowiska agresywne. Na agresję siarczanową lepszymi okazały się zaprawy z cementu portlandzkiego CEM I. Odpornością na pozostałe rodzaje agresji (chlorkową oraz amonową) wykazała się jednak zaprawa z cementu hutniczego CEM III. Można zatem uznać, że cement hutniczy jest bardziej wszechstronnym inhibitorem korozji niż pozostałe badane spoiwa.
2. Cement hutniczy na skutek reakcji powierzchniowych związanych z hydratacją oraz wypełnianiem się porów i kapilar przez pęczniejące sole zagęszcza swoją mikrostrukturę tworząc szczelny pancerz utrudniający penetrację związków agresywnych. Między 90 i 180 dniem dojrzewania zaprawa na bazie CEM III osiąga maksymalny stopień uszczelnienia powierzchniowego.
3. Cementy portlandzkie siarczanoodporne HSR oraz MSR poprzez dodatek mikrokrzemionki w składzie chemicznym uzyskują lepsze wyniki w przypadku korozji siarczanowej, lecz gorsze w pozostałych przypadkach. Nie można ich zatem uznać za cementy o wszechstronnym zastosowaniu.
4. Zaprawy z cementu portlandzkiego uzyskują większą wytrzymałość po zakończonym procesie hydratacji bez kontaktu ze środowiskiem agresywnym (po około 90 do 180 dni) niż zaprawy z cementu hutniczego. Powodują to warunki laboratoryjne, które są nieosiągalne w rzeczywistości, ponieważ

nawet wpływ wilgoci z otoczenia, czy warunków ekspozycji powoduje narażenie obiektu na czynniki agresywne.

5. Cement hutniczy poprzez swoją uniwersalność odporności staje się być doskonałą alternatywą dla powszechnie stosowanych cementów portlandzkich w zakresie budownictwa drogowego, mostowego, oczyszczalni ścieków oraz budownictwa wiejskiego, w których występuje różnorodność występowania czynników agresywnych.

Literatura

1. **Jasiczak J., Łowińska Kluge A.:** *Odporność na agresję chemiczną zapraw wykonanych z cementu CEM III/A.* Sympozjum Naukowo-Techniczne, Poznań 1997.
2. **Jasiczak J., Łowińska Kluge A.:** *Cement hutniczy – efektywny materiał wiążący w budowie oczyszczalni ścieków.* II Sympozjum Naukowo-Techniczne, Poznań 1998.
3. **Kurdowski W.:** *Chemia cementu.* PWN Warszawa 1991.
4. **Praca zbiorowa pod red. Paszczenki A.A.:** *Nowe cementy.* Arkady, Warszawa 1984.
5. **Peukert S.:** *Cementy powszechnego użytku i specjalne.* Polski Cement, Kraków 2000.

Mortars Resistant to Aggressive Environments

Abstract

This paper presents the results of the investigations of concrete on the basis of various cements available on the building market and subject to the influence of various aggressive environments (chloride, sulfate and ammonium). Considering a wide scale of the issue, attention was paid to basic tests (compression and bending) of samples after 28, 60, 90 and 180 days of their stay in an aggressive environment.

The tests demonstrated that the phase composition of cements, and especially of the main components (alite, belite, celite and brownmillerite) have a fundamental influence on the durability of concrete exposed to any aggression. The images of the microstructure show differences in the created post-hydration forms and suggest the influence of aggressive environments on the cement stone set. Small quantities of calcium hydroxide and Friedel's salt have an advantageous influence on the effectiveness of the protection of concrete by a significant concentration of the microstructure and smaller pores in the material. As consequence, the possibility is limited for aggressive ions to penetrate deeper parts of the materials, which results in its better protection. Another conclusion from the investigations carried out is the greatest versatility of the application of CEM III/A 42,5 HSR/NA metallurgical cement, whose application with a low content of lime tri-carbonate silicate on the level of 29.29 per cent and a relatively large content of lime tri-carbonate aluminate (4.67%) gives statistically the best results in the form of concrete protection from among all the cements tested.

36

Jakość wód powierzchniowych po rekultywacji na przykładzie Jeziora Głęboczek

Adam Traczykowski, Krzysztof Berleć, Barbara Rzepczyk
Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz

1. Wstęp

Polska należy do krajów bogatych w jeziora. Ponad 9000 polskich jezior zajmuje powierzchnię większą niż 1 ha, stanowiąc łącznie 3179 km^2 (1% całego terytorium kraju). Powierzchnia ponad 50% jezior nie przekracza 5 ha, a tylko 34 jeziora są większe od 1000 ha [3].

Gwałtowny rozwój cywilizacji, wyrażającej się postępem technicznym, rozwojem przemysłu, urbanizacji i motoryzacji niesie wiele zagrożeń dla naturalnego środowiska. Jednym z nich jest postępująca degradacja ekosystemów jeziornych, które są bardziej podatne na zanieczyszczenia niż wody płynące [4]. Następstwem tego jest występowanie niekorzystnego zjawiska eutrofizacji oraz czynników chorobotwórczych jak: wirusów, zjadliwych bakterii i grzybów oraz inwazyjnych form pasożytniczych pierwotniaków i helmintów [9]. W wodach stojących liczba drobnoustrojów zależy przede wszystkim od typu zbiornika, przy czym w największej ilości występują w zbiornikach płytkich, szybko nagrzewających się, gdzie decydującym czynnikiem jest obecność substancji organicznych niezbędnych dla ich rozwoju [12].

Największe znaczenie, z sanitarno-higienicznego punktu widzenia, mają mikroorganizmy dostające się do wód ze ściekami bytowo-gospodarczymi, szczególnie kałem ludzi i zwierząt stałocieplnych, takie jak pałeczki *Escherichia coli*, *Salmonella*, paciorkowce kałowe *Enterococcus faecalis* i laseczki przetrwalnikujące *Clostridium perfringens*, *Cl .novyi*, *Cl. septicum* [10, 12].

Celem przeprowadzonych badań mikrobiologicznych była ocena sanitarno-higieniczna wody jeziora Głęboczek, ze szczególnym uwzględnieniem bakterii mezofilnych, bakterii grupy coli oraz rodzajów *Streptococcus* i *Salmonella*.

2. Materiał i metody

Jezioro Głęboczek położone jest na Pojezierzu Południowo-Pomorskim, na terenie miasta Tucholi. Ma powierzchnię 17,4 ha, a największa głębokość sięga 5,0 m, przy głębokości średniej 3,3 m. W skład roślinności wynurzonej wchodzą zbiorowiska szuwarowe i oczeretowe, które tworzą zwarte, jednogatunkowe płaty. Jezioro nie posiada dopływów powierzchniowych, a odpływ stanowi funkcjonujący okresowo ciek o nazwie Hozjanna, który jest prawobocznym dopływem Brdy. Podatność jeziora na degradację odpowiada słabej III kategorii [7].

Bezpośrednie otoczenie jeziora zajmuje zabudowa miejska, pola uprawne, ogródki działkowe oraz tereny rekreacyjne, w tym ośrodek sportu i rekreacji oraz kąpielisko miejskie. Od południa z jeziorem sąsiaduje miejskie ujęcie wody, które eksploatuje zasoby wód podziemnych z warstwy użytkowej, znajdującej się na głębokości od 37 do 60 m ppt.

Jezioro Głęboczek jest zbiornikiem płytkim, a układy termiczne pozwalają zaliczyć je do zbiorników polimiktycznych z tendencją tworzenia się okresowej stratyfikacji termicznej w okresie wiosenno-letnim. Stąd też uległo ono silnej eutrofizacji, co przejawiało się występowaniem „zakwitów" glonów, szczególnie sinic. Spowodowało to konieczność podjęcia działań ochronnych i rekultywacyjnych, zapobiegających dalszej degradacji jeziora.

Badania przeprowadzono w okresie od kwietnia do października 2005 roku na wodach jeziora Głęboczek. Wodę pobierano z 3 miejsc do szklanych sterylizowanych butelek laboratoryjnych o pojemności 1 litra, przez ich zanurzenie na głębokość 15 cm (rys. 1). Następnie próby schładzano do temperatury 4°C i transportowano do laboratorium. Czas od chwili pobrania prób wody do wykonania analiz nie przekraczał 4 godzin.

W badanej wodzie oznaczono ilościowe występowanie:

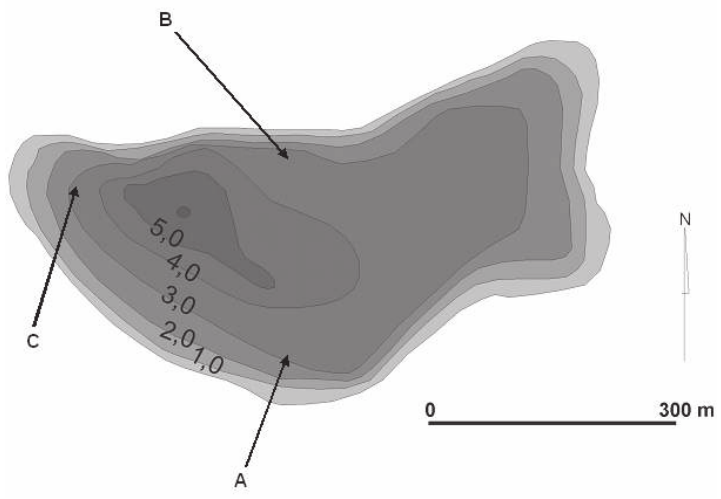
- bakterii mezofilnych,
- miano i liczbę bakterii grupy coli,
- *Streptococcus faecalis,*
- bakterii z rodzaju *Salmonella.*

Ogólną liczbę bakterii mezofilnych wykonano metodę seryjnych rozcieńczeń. Z przygotowanych 5 rozcieńczeń wykonano posiewy na agarze odżywczym (Standard I – Nähragar), które inkubowano przez 24 godziny w temperaturze 37°C. Policzono wyrosłe kolonie, wybierając płytki zawierające od 10 do 300 kolonii, a liczbę bakterii (L) z 1 ml wody obliczono wg wzoru:

$$L = \frac{C}{(N_1 + 0{,}1 \cdot N_2) \cdot d} \cdot 10$$

gdzie:

C – suma kolonii na płytkach wybranych do liczenia,
N_1 – liczba płytek z 1 liczonego rozcieńczenia,
N_2 – liczba płytek z 2 liczonego rozcieńczenia,
d – współczynnik rozcieńczenia mniejszego.



Rys. 1. Plan batymetryczny Jeziora Głęboczek [14]; A – stanowisko I (kąpielisko), B – stanowisko II (rów opaskowy), C – stanowisko III (okolice biostruktur)
Fig. 1. Bathymetric plan of Głęboczek Lake [14]; A – station I (bathing beach), B – station II (ditch), C – station III (biostructures area)

W badanej wodzie oznaczono ogólną liczbę bakterii, NPL bakterii grupy coli i paciorkowców kałowych oraz obecność drobnoustrojów z rodzaju *Salmonella*. Analizę mikrobiologiczną wykonano w przeciągu 5 godzin od momentu pobrania próby. Metoda oznaczania najbardziej prawdopodobnej liczby paciorkowców kałowych (D-streptokoków) w badanej wodzie polegała na posianiu odpowiednich objętości próbek wody na pożywce płynnej namnażająco-selektywnej (bulion dla paciorkowców wzbogacający), która umożliwia selektywne wzbogacanie i izolację paciorkowców z różnych materiałów, szczególnie zanieczyszczonych drobnoustrojami towarzyszącymi. Obecny w pożywce azydek i siarczan (IV) hamują rozwój gram-ujemnych bakterii towarzyszących, a gram dodatnie są lekko hamowane niskimi stężeniami fioletu krystalicznego, natomiast paciorkowce nie ulegają działaniu tego związku w takim stężeniu. Wykonane w ten sposób posiewy inkubowano w temperaturze 37°C przez 48 godzin. Ze wszystkich dodatnich i wątpliwych hodowli w probówkach z pożywką namnażająco-selektywną z badania wstępnego wykonano posiewy na pożywkę stałą – agar z kanamycyną, eskuliną i azydkiem, na płytkach Petriego. Hodowlę prowadzono w temperaturze 37°C przez 24 godziny. Końcowej identyfikacji wyizolowanych szczepów dokonano przy użyciu testów sero-

logicznych i biochemicznych. Liczbę bakterii oznaczono za pomocą metody NPL dla zestawu trzyprobówkowego, korzystając z tablic Mc Crady'ego.

Pałeczki *Salmonella* wykrywano stosując dwa podłoża płynne: zbuforowaną wodę peptonową (nieselektywne namnażanie) oraz pożywkę z zielenią malachitową i chlorkiem magnezu. Wstępną identyfikację wykonano wykorzystując dwa podłoża stałe: BPL (z zielenią brylantową, czerwienią fenolową i laktozą) oraz XLD (z ksylozą, laktozą i dezoksycholanem).

Bakterie grupy *coli* rozpoznawano w etapie wstępnym na bulionie laktozowym z purpurą bromokrezolową, w kolejnym etapie wykorzystano stałe podłoże wybiorcze – tergitol-7-agar (z laktozą, błękitem bromotymolowym, heptadecylo siarczanem sodowym i chlorkiem 2,3,5-trifenylotetrazoliowym).

Ponadto dokonano pomiary temperatury wody jeziornej za pomocą termometru momentalnego oraz pH cyfrowym pH-metrem Dramińskiego.

3. Wyniki badań i dyskusja

Stan mikrobiologiczny, zwłaszcza sanitarno-epidemiologiczny, jezior jest uzależniony od zanieczyszczeń wprowadzanych do zlewni punktowo, okresowo lub pasmowo i może ulegać zmianom pod wpływem różnych czynników środowiskowych [2]. Do najistotniejszych dla bakterii czynników fizycznych występujących w wodzie, zalicza się temperaturę oraz odczyn. Duża zmienność uwarunkowań meteorologicznych i środowiskowych powoduje ciągłą zmianę termicznej struktury wody, zwłaszcza od kwietnia do połowy września.

Jak wynika z tabeli 1, najniższą temperaturę wody odnotowano w kwietniu (10÷11°C). W miesiącu tym nie odnotowano obecności bakterii grupy coli, *Streptococcus* i *Salmonella*, natomiast liczba bakterii mezofilnych wahała się w granicach $4{,}83 \cdot 10^3 \div 1{,}30 \cdot 10^4$ jtk/ml. Należy dodać, że odczyn wód jeziora Głęboczek w analizowanym miesiącu badań był najwyższy i wynosił 8,73÷8,86.

W kolejnych miesiącach badań (maj÷lipiec) odnotowano wzrost temperatury wody oraz nieznaczne obniżenie odczynowości wody (tab. 1). Konsekwencją pochłaniania energii słonecznej jest stratyfikacja termiczna w zbiorniku wodnym, a stymulujący wpływ temperatury na żywe organizmy uważa się za zjawisko powszechne w strefie klimatu umiarkowanego. Temperatura na tempo przemian metabolicznych u bakterii, oddziałuje w sposób bezpośredni oraz pośredni poprzez zmianę zawartości tlenu, stężenia soli mineralnych, pH, potencjału redukcyjnego itp. [13].

Jeziora województwa kujawsko-pomorskiego nie ulegają procesowi zakwaszania. W zdecydowanej większości odczyn wód jest słabo lub silnie alkaliczny, a średnia wartość pH wód w okresie letnim wynosiła 8,5 [5]. Zakwaszeniu jezior zapobiega dobre zbuforowanie wody, będące wynikiem znacznej zasobności wód w węglany wapnia i magnezu. W badaniach własnych odczyn wody charakteryzował się niewielkimi zmianami we wszystkich terminach ba-

dań. Wartości zawierały się w przedziale od 7,89 do 8,86, co może wskazywać na mało istotny wpływ pH na liczebność bakterii w badanym jeziorze. Należy jednak zaznaczyć, że najniższy odczyn występował w czerwcu na stanowisku I, a najwyższy w kwietniu na stanowisku II.

We wszystkich rodzajach wód występują mikroorganizmy pochodzące z różnych źródeł, a ocena ich ogólnej liczby może dostarczyć informacji dotyczących jej jakości. Wyniki badań mikrobiologicznych wody jeziora Głęboczek zestawiono w tabeli 1. Największą liczbę bakterii mezofilnych odnotowano w lipcu ($2{,}95 \cdot 10^6$ jtk/ml), natomiast najniższą w czerwcu ($4{,}28 \cdot 10^2$ jtk/ml). Na podwyższony poziom liczby tych bakterii w kwietniu mogły mieć wpływ zjawiska okresowej cyrkulacji pionowej wody, transportujące zawiesinę bakteryjną z warstw przydennych. Niższy stopień zanieczyszczenia jeziora tymi bakteriami w czerwcu mógł być wynikiem sedymentacji zanieczyszczeń zawierających bakterie. Smyłła i wsp. [11] podają, że na zmniejszenie liczebności bakterii w wodzie znaczący wpływ mają organizmy odżywiające się bakteriami.

Wysoka liczebność bakterii w lipcu wskazuje na dopływ do jeziora zanieczyszczeń allochtonicznych. Wpływ na to mogło mieć wzmożone rekreacyjne wykorzystanie wód jeziora, a także większa ilość opadów deszczu notowana przed pobraniem prób. Wraz z wodą deszczową mogły być wypłukiwane do jeziora większe ilości zanieczyszczeń z pól i łąk, które stanowią aż 70% powierzchni zlewni jeziora Głęboczek.

Na liczebność wykrywanych bakterii ma także wpływ ich rozmieszczenie w wodzie. Korzeniewska i Gotkowska-Płachta [6] badając wody jeziora Wigry w okresie stagnacji letniej (sierpień), odnotowały maksymalne liczebności bakterii mezofilnych na głębokości od 1 do 2 m oraz poniżej 5 m.

W większości krajów, wskaźnikiem sanitarnym decydującym o klasyfikacji wody jest miano, indeks lub NPL bakterii grupy coli i bakterii grupy coli typu kałowego [12]. Z badań własnych wynika, że w przypadku najbardziej prawdopodobnej liczby (NPL) bakterii grupy coli, występujących w 100 ml badanej wody jeziora Głęboczek, w kwietniu i maju, na żadnym stanowisku nie stwierdzono obecności bakterii z tej grupy. Maksymalne wartości bakterii grupy coli odnotowano w czerwcu na stanowisku III ($9{,}5 \cdot 10^3$ jtk/100 ml) oraz w lipcu na każdym z badanych miejsc ($4{,}0 \div 9{,}0 \cdot 10^2$ jtk/100 ml). Obecność w wodzie bakterii grupy coli świadczy o stosunkowo świeżym zanieczyszczeniu wody kałem, ściekami lub gnijącym materiałem roślinnym.

Podobne wartości w czerwcu uzyskali Markiewicz i wsp. [8], kiedy to NPL bakterii grupy coli wynosiła $3{,}13 \cdot 10^3$ jtk/100 ml. Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z 16.09.2002 roku w sprawie wymagań, jakim powinna odpowiadać woda w kąpieliskach, liczba bakterii grupy coli nie powinna przekraczać $5{,}0 \cdot 10^2$ jtk w 100 ml. Biorąc pod uwagę powyższą Ustawę, wody z jeziora Głęboczek, ze względu na ten parametr, można zaklasyfikować do I i II klasy czystości, natomiast w czerwcu na stanowisku III nawet do IV klasy.

Tabela 1. Wyniki badań wód powierzchniowych jeziora Głęboczek
Table 1. Results of the analysis lakes water of Głęboczek

Miesiąc	Stanowisko	Temperatura [°C]	pH	Liczba bakterii mezofilnych [jtk/ml]	Liczba bakterii grupy coli [jtk/ml]	Liczba bakterii *Streptococcus* [jtk/ml]	Liczba bakterii *Salmonella* [jtk/ml]
Kwiecień	I	11,0	8,75	$1,30 \cdot 10^4$	n.s.	n.s.	n.s.
	II	10,0	8,73	$1,24 \cdot 10^4$	n.s.	n.s.	n.s.
	III	10,0	8,86	$4,83 \cdot 10^3$	n.s.	n.s.	n.s.
Maj	I	15,2	8,24	$4,32 \cdot 10^3$	n.s.	n.s.	n.s.
	II	14,5	8,34	$4,82 \cdot 10^4$	n.s.	n.s.	n.s.
	III	14,0	8,28	$6,27 \cdot 10^4$	n.s.	n.s.	n.s.
Czerwiec	I	22,0	7,89	$4,28 \cdot 10^2$	$4,0 \cdot 10^2$	n.s.	n.s.
	II	22,2	7,92	$6,67 \cdot 10^2$	n.s.	n.s.	n.s.
	III	22,0	7,95	$1,00 \cdot 10^3$	$9,5 \cdot 10^3$	n.s.	n.s.
Lipiec	I	24,2	8,35	$3,00 \cdot 10^3$	$9,0 \cdot 10^2$	n.s.	n.s.
	II	24,1	8,41	$2,50 \cdot 10^3$	$9,0 \cdot 10^2$	n.s.	n.s.
	III	24,0	8,34	$2,95 \cdot 10^6$	$4,0 \cdot 10^2$	n.s.	n.s.
Październik	I	15,1	8,52	$2,68 \cdot 10^3$	n.s.	n.s.	n.s.
	II	14,5	8,42	$2,04 \cdot 10^3$	n.s.	n.s.	n.s.
	III	14,0	8,49	$1,77 \cdot 10^3$	$7,0 \cdot 10^2$	n.s.	n.s.

n.s. – nie stwierdzono

Uznanym wskaźnikiem zanieczyszczenia bakteryjnego są bakterie pochodzenia jelitowego, tzn. grupy coli typu kałowego, paciorkowce kałowe oraz beztlenowe bakterie przetrwalnikujące *Clostridium perfringens*. W badaniach własnych, jak wynika z tabeli 1, w poszczególnych punktach pomiarowych jeziora Głęboczek, przez cały okres badań nie stwierdzono występowania bakterii z rodzaju *Streptococcus* i *Salmonella*. Podobne wyniki uzyskali również Donderski i wsp. [1], którzy w okresie wiosenno–letnim nie odnotowali obecności paciorkowców kałowych w jeziorze Partęczyny Wielkie. Na taki stan mogło mieć wpływ promieniowanie słoneczne, a szczególnie promieniowanie UV, które zmniejsza liczebność mikroorganizmów w zbiornikach wodnych. Badania kąpieliska przeprowadzone przez Powiatową Stację Sanitarno-Epidemiologiczną w Grudziądzu w okresie od kwietnia do września 2004 i 2005 roku wykazały również brak obecności tego rodzaju bakterii chorobotwórczych.

4. Wnioski

1. Temperatura i pH wody kształtowały się na poziomie charakterystycznym dla badanych pór roku i nie miały znaczącego wpływu na liczebność analizowanych bakterii.
2. Pod względem wskaźników mikrobiologicznych wody jeziora Głęboczek nie przekraczały dopuszczalnych wartości, zgodnie z Dz.U.Nr 183/2002, poz. 1530.
3. Największą liczbę bakterii mezofilnych stwierdzono w lipcu ($2{,}95 \cdot 10^6$ jtk/ml), czego prawdopodobną przyczyną były spływy powierzchniowe z pól oraz wzmożone rekreacyjne wykorzystanie zbiornika. Mogło to mieć również odzwierciedlenie w nieznacznym wzroście liczby bakterii grupy coli w czerwcu.
4. W całym okresie prowadzonych badań nie stwierdzono występowania bakterii z rodzaju *Salmonella* i *Streptococcus*.

Literatura

1. **Donderski W., Kunicki M., Stopiński M.:** *Occurence of coliform and fecal streptococci bacteria groups in the Lake Wielkie Partęczyny.* Acta Universitatis Nicolai Copernici, Prace Limnol. Wyd. UMK Toruń, 18, 88, 45-53, 1993.
2. **Filipkowska Z., Gołaś I., Korzeniewska E., Lewandowska D., Zmysłowska I.:** *Mikrobiologia ogólna i środowiskowa.* Wydawnictwo UWM, Olsztyn, 2002.
3. **Graczyk M.**: *Czy zdążymy uratować jeziora?* Ekol. i Tech., 2, 4, 7-10, 1993.
4. **Guz K., Doroszkiewicz W.**: *Kontrola i ocena jakości wody w ochronie środowiska i zdrowia publicznego.* Ekol. i Tech., 11, 4, 23-31, 2003.
5. **Jutrowska E., Goszczyński J.:** *Stan czystości jezior województwa kujawsko-pomorskiego. V Konferencja Naukowo-Techniczna, nt. „Ochrona i rekultywacja jezior”,* Grudziądz, 77-80, 2004.

6. **Korzeniewska E., Gotkowska-Płachta A.**: *Pionowe rozmieszczenie drobnoustrojów wskaźnikowych oraz stosunki termiczno-tlenowe w wodzie pelagialu i profundalu Jeziora Wigry*. Arch. Ochr. Środ., 3, 30, 13-26, 2004.
7. **Lossow K., Gawrońska H., Łopata M., Jaworska B.**: *Efektywność rekultywacji polimiktycznego Jeziora Głęboczek w Tucholi metodą inaktywacji fosforu. Materiały Konferencyjne nt. „Ochrona i rekultywacja jezior",* Grudziądz, 131-139, 2004.
8. **Markiewicz D., Deptuła W., Bączkowski M.**: *Wyniki badań mikrobiologicznych prób wody z wybranych jezior na terenie miasta Szczecina.* Konferencja Naukowo-Techniczna nt. „Ochrona i rekultywacja jezior i zbiorników wodnych", Międzyzdroje, 7-8 marca, 87-98, 1996.
9. **Niewolak S., Chrzanowska L., Gołaś I., Pijorek A., Sadurska J.**: *Sanitary and Bacteriological Survey o fan Artificially Aerated Eutrophic Lake Starodworskie,* Poland. Polish Journal of Environmental Studies, 6, 6, 33-45, 1997.
10. **Rheinheimer G.**: *Mikrobiologia wód*. PWRiL Warszawa, 1987.
11. **Smyłła A., Głowacka K., Kostecki M.**: *Bakterie wskaźnikowe stanu sanitarnego i potencjalnie chorobotwórcze w wodzie zbiornika zaporowego Dzierżono Duże (województwo śląskie).* Arch. Ochr. Środ., 2, 28, 87-94, 2002.
12. **Smyłła A.**: *Zagrożenia bakteryjne wód powierzchniowych*. www.ietu.katowice.pl, 2004.
13. **Walczak M., Donderski W.**: *Dynamizm of changes of bacterioneuston numer and activity. Acta Universitis Nicolai Copernici*. Prace limnologiczne. Wyd. UMK Toruń, 25, 113, 173-185, 2005.
14. Materiały Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska w Bydgoszczy

Quality of Surface Water after Renaturisation on the Example of Lake Głęboczek

Abstract

Taking a decision about a modification of elements making up the ecosystem requires thorough knowledge about the manipulated system and predicting all possible results of such interference. Turning back the effects of anthropopression demands taking immediate action not only within the lake basin in the form of technological remediation measures. Primarily, these should be protective action, involving the organization of water supply and sewage disposal in the basin and (which is much more difficult) reduction of biogenic substance flow to the lake. Remediation ventures have been applied throughout the world, not always with success. They are thought to be risky, long-term and demanding considerable financial outlays. For this reason, they must be carefully planned by a team of experts and conducted under permanent supervision. These conditions were not fully met in the case of Lake Głęboczek, whose remediation brought only a slight and, unfortunately, short-lived improvement.

The aim of the study carried out was to estimate the sanitary state of waters in Lake Głęboczek on the basis of selected groups of microorganisms.

In terms of microbiological gauges of the water of the lake Głęboczek didn't exceed permissible values, according to Dz.U.Nr 183/2002, poz. 1530. In the entire period of conducted examinations appearing of the bacterium wasn't stated from the kind *Salmonella* and *Streptococcus*. Probably cause of considerable polluting in the summer period were surface flows from fields and recreational using of the lake.

37

Odwadnianie komunalnych osadów ściekowych na laboratoryjnej wirówce sedymentacyjnej typu MPW-350 oraz na przemysłowej wirówce typu Noxon DC20 – problem przeniesienia skali

Justyna Kutryn, Tadeusz Piecuch
Politechnika Koszalińska

1. Wstęp

Powstające w wyniku oczyszczania ścieków osady zaszeregowano do 19 grupy katalogu odpadów (Dz. U. Nr 112 poz.1206, 2002 r). Ze względu na miejsce powstawania osadów można wyróżnić osady pochodzące z I. stopnia oczyszczania – czyli z oczyszczania mechanicznego (są to np. skratki, piasek, osad wstępny), osady pochodzące z II. stopnia oczyszczania – czyli z oczyszczania biologicznego (osad wtórny recyrkulowany, osad wtórny nadmierny) oraz osady pochodzące z III stopnia oczyszczania – czyli z oczyszczania chemicznego (osady chemiczne). W Polsce łącznie powstaje ok. 350 000 Mg s.m. komunalnych osadów ściekowych. Ilość osadów ściekowych zależy od wielu czynników m.in. od składu ścieków surowych, sposobu stabilizacji osadów, stopnia uwodnienia osadów. Osady surowe są niebezpieczne sanitarnie (zawierają organizmy chorobotwórcze, jaja pasożytów, formy przetrwalnikowe), posiadają zdolność do zagniwania oraz wysokie uwodnienie. Obróbka osadów ściekowych stanowi integralną część układu technologicznego każdej oczyszczalni ścieków, ponieważ zgodnie z prawem osady przed usunięciem ich z oczyszczalni muszą być ustabilizowane, odwodnione oraz unieszkodliwione. Odwadnianie osadów polegające na usuwaniu wody kapilarnej z osadu w celu zmniejszenia jego objętości i masy, może być naturalne i mechaniczne. Najlepiej odwadniają się osady wstępne, najgorzej osady nadmierne po stabilizacji tlenowej [1]. Do mechanicznego odwadniania osadów stosuje się wirówki oraz prasy filtracyjne. Wirówki służą do oddzielania ciał stałych od cieczy lub roz-

dzielania dwóch cieczy o różnych ciężarach właściwych za pomocą sił grawitacji oraz odśrodkowych. Ogólnie wirówki można podzielić na wirówki o działaniu periodycznym (okresowym) oraz o działaniu ciągłym. Wirówki periodyczne pracują najczęściej w układzie pionowym, zaś wirówki o działaniu ciągłym w układzie poziomym w odniesieniu do położenia osi bębna [7]. Efekt odwadniania zależy od parametrów urządzeń, np. liczby obrotów, czasu wirowania, średnicy bębna, ilości nadawy, dawki polimeru oraz od właściwości nadanego osadu [1]. Praktyka wskazuje, że nie ma dwóch absolutnie identycznych osadów ściekowych [6]. W publikacji porównano wyniki badań odwadniania ogólnie tych samych komunalnych osadów ściekowych z Oczyszczalni Jamno, w warunkach laboratoryjnych oraz w warunkach przemysłowych. Wskazano przyczyny różnic efektu odwadniania w małej i dużej skali.

W tym celu wyznaczono wilgotności osadu oraz zagęszczenia odsączu po procesie odwirowania komunalnych osadów ściekowych na laboratoryjnej wirówce sedymentacyjnej MPW-350, produkcji MPW Med-Instruments Warszawa, w zależności od czasu wirowania t, liczby obrotów n, dawki flokulantu C, a następnie odniesiono otrzymane wyniki do wartości przemysłowych otrzymywanych po procesie odwirowania osadów w wirówce typu Noxon na obiekcie Oczyszczalni Ścieków Jamno. Jako nadawę do procesu stosowano rzeczywisty ustabilizowany w wyniku fermentacji metanowej osad czynny, pobrany z Oczyszczalni Ścieków, bezpośrednio z przewodu tłocznego podającego osad z WKF na wirówki dekantacyjne typu Noxon.

2. Zakres badań i metodyka badań w skali laboratoryjnej

Zakres badań laboratoryjnych obejmował oznaczenie parametrów nadawy (pH, temperatura, zapach, barwa, wilgotność osadu, zagęszczenie) oraz parametrów wilgotności osadu i zagęszczenia odsączu po procesie odwadniania na laboratoryjnej wirówce sedymentacyjnej MPW-350 w zależności od zmiennych procesu [5].

Wartościami stałymi procesu były parametry charakteryzujące nadawę. Parametrami zmiennymi niezależnymi procesu były:

- czas wirowania t min – założono: t_1=1 min, t_2=2 min, t_3=5 min, t_4=10 min,
- liczba obrotów n obr/min, założono: n_1=1000 obr/min, n_2=2000 obr/min, n_3=2500 obr/min, n_4=3000 obr/min,
- dawka dozowanego flokulantu C ml roztworu flokulantu/dm^3 osadu, założono: C_o=0 ml/dm^3, C_1=koncentracja odpowiadająca rzeczywistej dawce dozowanej na oczyszczalni ścieków, wynoszącej średnio 480 dm^3 roztworu/17 m^3 osadu, tj. w przeliczeniu: C_1=28 ml roztworu/dm^3 osadu, C_2=120%·C_1=34 ml roztworu/dm^3 osadu.

Stosowano flokulant kationowy, używany na Oczyszczalni Ścieków Jamno, tj. rzeczywisty roztwór 0,35% flokulantu o nazwie handlowej Praestol 855BS, produkcji Ashland Deutschland GmbH Krefeld.

Parametrami zmiennymi zależnymi tj. wynikowymi procesu były:

- wilgotność osadu W%,
- zagęszczenie odsączu po procesie wirowania β g/dm^3.

Bezpośrednio po pobraniu próbek w czasie do 1h od chwili pobrania, oznaczano parametry fizyczne osadu, tworzącego nadawę do procesu, to jest: pH, temperaturę, barwę, strukturę, zapach, wilgotność i zagęszczenie osadów. Próbki były przechowywane w lodówce w temp. 4°C. Badania prowadzono z wykorzystaniem laboratorium, urządzeń i sprzętu Katedry Techniki Wodno-Mułowej i Utylizacji Odpadów Politechniki Koszalińskiej.

3. Opis i analiza wyników otrzymanych w skali laboratoryjnej

Wyniki uzyskane w trakcie prowadzenia badań laboratoryjnych zestawiono w tabelach 1, 2, 3 oraz na wykresach rys. od 1 do 3 (a,b). Do badań użyto zawsze te same ścieki zawiesinowe o następującej charakterystyce:

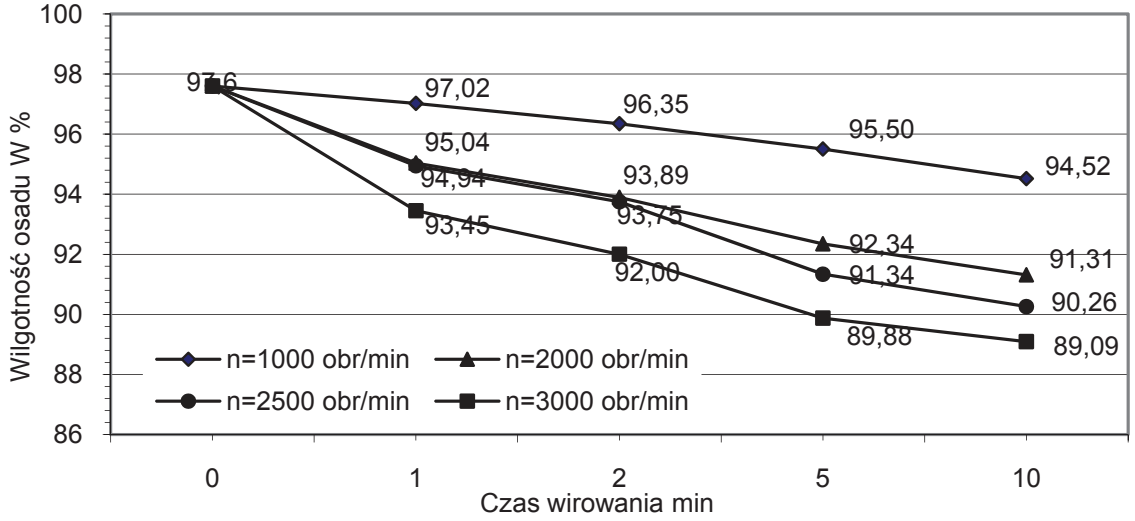
- pH=7,55,
- temp. 20°C,
- barwa: czarna,
- struktura osadu: jednolita, trudno opadający, zawiesinowy,
- zapach: gnilny,
- wilgotność: 97,6%,
- zagęszczenie: 23,749 g/dm^3.

Seria 1 – dawka flokulantu C_o=0 ml/dm^3

Tabela 1. Zestawienie wartości średnich parametrów wynikowych: wilgotności osadu W% oraz zagęszczenia odsączu β g/dm^3 w zależności od liczby obrotów n obr/min i czasu wirowania t min dla serii zerowej dawki flokulantu C_o=0 ml/dm^3, temp. t=20°C, nadawa: wilgotność 97,6%, zagęszczenie 23,749g /dm^3

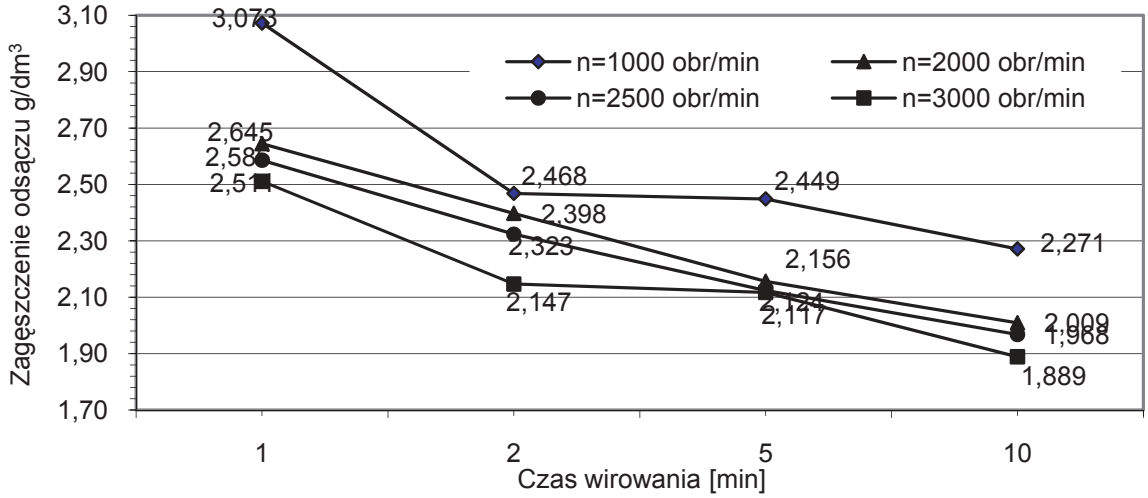
Table 1. Values of resulting parameters: water content in sediment W% and solids concentration in eluate β g/dm^3 on rotation speed n 1/min, whirling time t min for series with zero flocculent dose C_o=0 ml/dm^3, temperature t=20°C, input parameters: water content 97.6%, solids concentration 23.749 g/dm^3

Wilgotność osadów W%				
n	t_1=1 min	t_2=2 min	t_3=5 min	t_4=10 min
1000	97,02	96,35	95,50	94,52
2000	95,04	93,89	92,34	91,31
2500	94,94	93,75	91,34	90,26
3000	93,45	92,00	89,88	89,09
Zagęszczenie odsączu β g/dm^3				
n	t_1=1 min	t_2=2 min	t_3=5 min	t_4=10 min
1000	3,073	2,468	2,449	2,271
2000	2,645	2,398	2,156	2,009
2500	2,586	2,323	2,124	1,968
3000	2,511	2,147	2,117	1,889



Rys.1a. Wilgotność osadu W% w zależności od liczby obrotów n obr/min i czasu wirowania t min dla serii zerowej dawki flokulantu C_o=0 ml/dm^3, temp. t=20°C, nadawa: wilgotność 97,6%, zagęszczenie 23,749 g/dm^3

Fig.1a. Water content in sediments W% depending on rotation speed n 1/min, whirling time t min for series with zero flocculent dose Co=0 ml/dm^3, temperature t=20°C, input parameters: water content 97.6%, solids concentration 23.749g/dm^3



Rys.1b. Zagęszczenie odsączu β g/dm^3 w zależności od liczby obrotów n obr/min i czasu wirowania t min dla serii zerowej dawki flokulantu C_o=0 ml/dm^3, temp. t=20°C, nadawa: wilgotność 97,6%, zagęszczenie: 23,749 g/dm^3

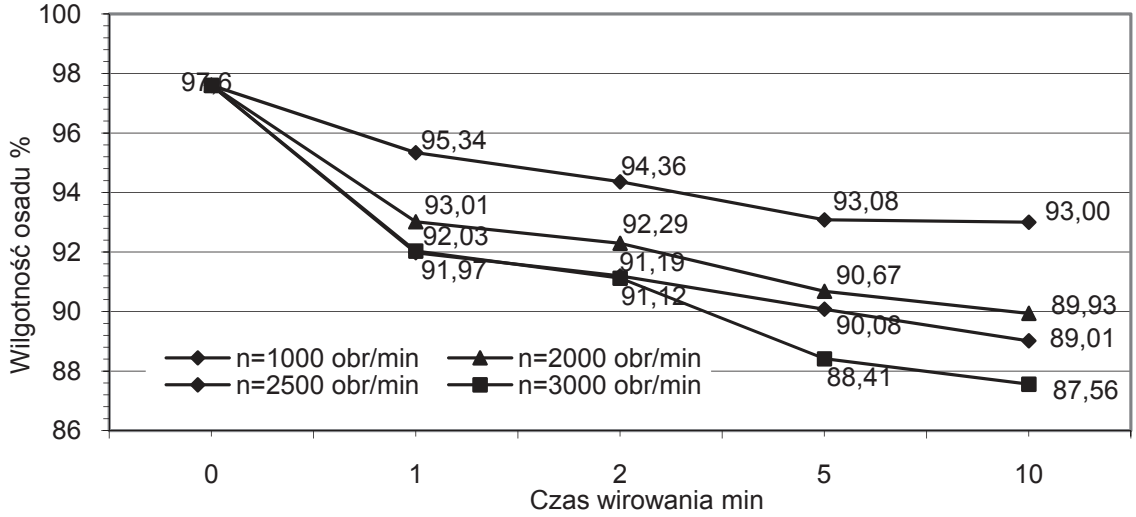
Fig.1b. Solids concentration in eluate β g/dm^3 depending on rotation speed n 1/min, whirling time t min for series with zero flocculent dose Co=0 ml/dm^3, temperature t=20°C, input parameters: water content 97.6%, solids concentration 23.749 g/dm^3

Seria 2 – dawka flokulantu C_1=28 ml/dm^3

Tabela 2. Zestawienie wartości średnich parametrów wynikowych: wilgotności osadu W% oraz zagęszczenia odsączu β g/dm^3 w zależności od liczby obrotów n obr/min i czasu wirowania t min dla serii przy dozowaniu flokulantu Praestol 855BS w dawce C_1=28ml/dm^3, temp.t=20°C, nadawa: wilgotność 97,6%, zagęszczenie 23,749g/dm^3

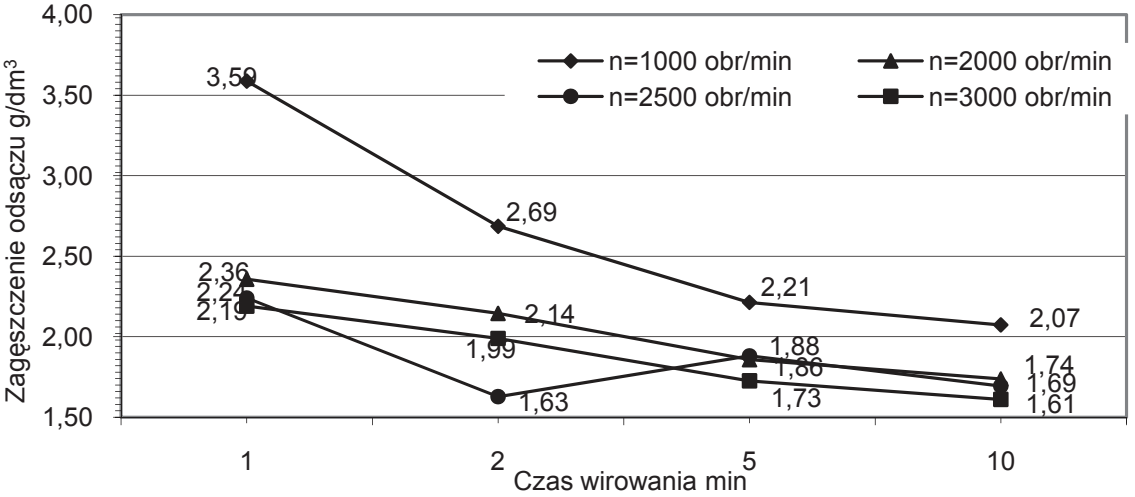
Table 2. Average values of resulting parameters: water content in sediment W% and solids concentration in eluate β g/dm^3 depending on rotation speed n 1/min and whirling time t min for series with Praestol 855BS flocculent dose C_1=28 ml/dm^3, temperature t=20°C, input parameters: water content 97.6%, solids concentration 23.749 g/dm^3

Wilgotność osadów W%				
n	t_1=1 min	t_2=2 min	t_3=5 min	t_4=10 min
1000	95,34	94,36	93,08	93,00
2000	93,01	92,29	90,67	89,93
2500	91,97	91,19	90,08	89,01
3000	92,03	91,12	88,41	87,56
Zagęszczenie odsączu β g/dm^3				
n	t_1=1 min	t_2=2 min	t_3=5 min	t_4=10 min
1000	3,588	2,686	2,212	2,073
2000	2,357	2,145	1,857	1,737
2500	2,241	1,628	1,881	1,694
3000	2,190	1,989	1,726	1,611



Rys. 2a. Wilgotność osadu W% w zależności od liczby obrotów n obr/min i czasu wirowania t min dla serii przy dozowaniu flokulantu Praestol 855BS w dawce C_1=28ml/dm^3, temp. t=20°C, nadawa: wilgotność 97,6%, zagęszczenie 23,749 g/dm^3

Fig. 2a. Water content in sediment W% depending on rotation speed n 1/min, whirling time t min for series with Praestol 855BS flocculent dose C_1=28 ml/dm^3, temperature t=20°C, input parameters: water content 97.6%, solids concentration 23.749g/dm^3



Rys. 2b. Zagęszczenie odsączu β g/dm^3 w zależności od liczby obrotów n obr/min i czasu wirowania t min dla serii przy dozowaniu flokulantu Praestol 855BS w dawce C_1=28 ml/dm^3, temp. t=20°C, nadawa: wilgotność 97,6%, zagęszczenie 23, 749 g/dm^3

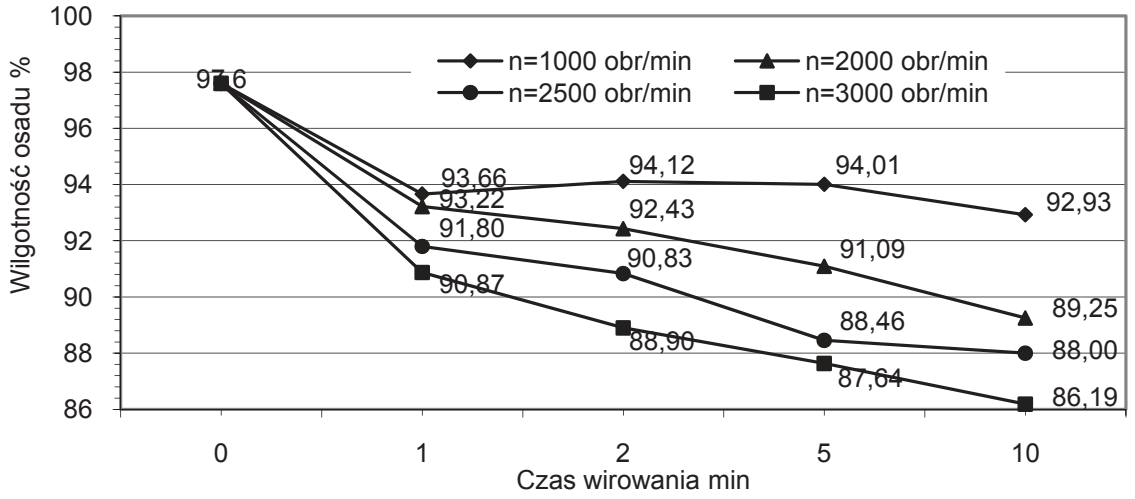
Fig. 2b. Solids concentration in eluate β g/dm^3 depending on rotation speed n 1/min, whirling time t min for series with Praestol 855BS flocculent dose C_1=28ml/dm^3, temperature t=20°C, input parameters: water content 97.6%, solids concentration 23.749 g/dm^3

Seria 3 – dawka flokulantu C_2=34 ml/dm^3

Tabela 3. Zestawienie wartości średnich parametrów wynikowych: wilgotności osadu W% oraz zagęszczenia odsączu β g/dm^3 w zależności od liczby obrotów n obr/min i czasu wirowania t min dla serii przy dozowaniu flokulantu Praestol 855BS w dawce C_2=34 ml/dm^3, temp. t=20°C, nadawa: wilgotność 97,6%, zagęszczenie 23,749 g/dm^3

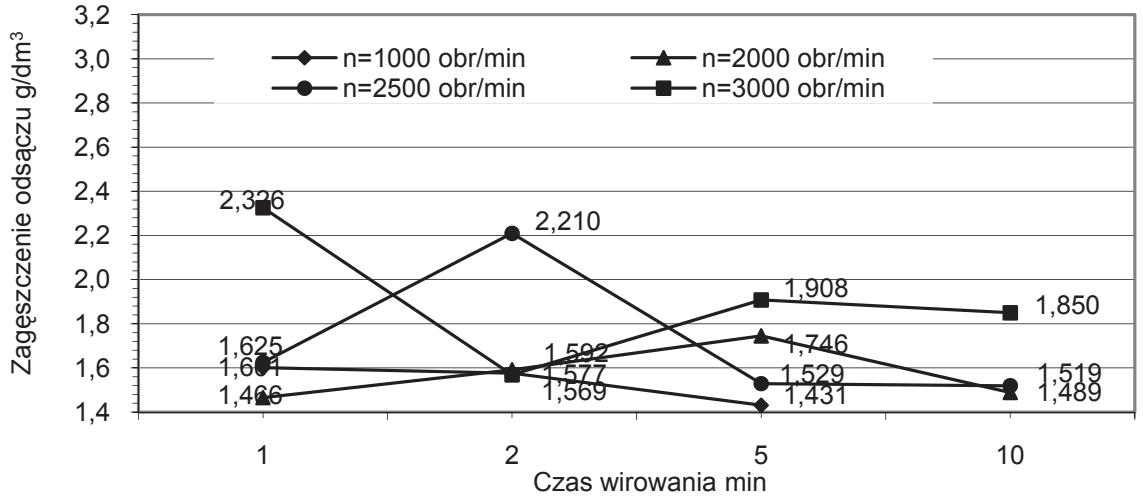
Table 3. Values of resulting parameters: water content in sediment W% and solids concentration in eluate β g/dm^3 depending on rotation speed n 1/min and whirling time t min for series with Praestol 855BS flocculent dose C_2=34 ml/dm^3, temperature t=20°C, input parameters: water content 97.6%, solids concentration 23.749 g/dm^3

Wilgotność osadów W%				
n	t_1=1 min	t_2=2 min	t_3=5 min	t_4=10 min
1000	93,66	94,12	94,01	92,93
2000	93,22	92,43	91,09	89,25
2500	91,80	90,83	88,46	88,00
3000	90,87	88,90	87,64	86,19
Zagęszczenie odsączu β g/dm^3				
n	t_1=1 min	t_2=2 min	t_3=5 min	t_4=10 min
1000	1,601	1,577	1,431	3,136
2000	1,466	1,592	1,746	1,489
2500	1,625	2,210	1,529	1,519
3000	2,326	1,569	1,908	1,850



Rys. 3a. Wilgotność osadu W% w zależności od liczby obrotów n obr/min i czasu wirowania t min dla serii przy dozowaniu flokulantu Praestol 855BS w dawce C_2=34 ml/dm^3, temp. t=20°C, nadawa: wilgotność 97,6%, zagęszczenie 23,749 g/dm^3

Fig. 3a. Solids concentration in sediment W% depending on rotation speed n 1/min, whirling time t min for series with Praestol 855BS flocculent dose C_2=34 ml/dm^3, temperature t=20°C, input parameters: water content 97.6%, solids concentration 23.749g/dm^3



Rys. 3b. Zagęszczenie odsączu β g/dm^3 w zależności od liczby obrotów n obr/min i czasu wirowania t min dla serii przy dozowaniu flokulantua Praestol 855BS w dawce C_2=34 ml/dm^3, temp. t=20°C, nadawa: wilgotność: 97,6%, zagęszczenie: 23,749 g/dm^3

Fig. 3b. Solids concentration in eluate β g/dm^3 depending on rotation speed n 1/min, whirling time t min for series with Praestol 855BS flocculent dose C_2=34 ml/dm^3, temperatue t=20°C, input parameters: water content 97.6%, solids concentration 23.749 g/dm^3

W warunkach przemysłowych [10] bezpośrednio do wirówki dekantacyjnej podawany jest 0,35% roztwór polimeru Praestol 855BS, w dawce ok. 480 dm^3 roztworu/17 m^3 osadu. Po procesie otrzymuje się osad odwodniony o wilgotności średniej poniżej 72% dla obrotów bębna w przybliżeniu n≅2500 obr/min.

W warunkach laboratoryjnych przy dawce zerowej flokulantu, zaobserwowano tendencję spadku wilgotności osadu oraz zagęszczenia odsączu wraz ze wzrostem liczby obrotów n oraz wzrostem czasu wirowania t (tabela 1, rys. 1a, rys. 1b).

Dla czasu wirowania t_3 =5 min oraz t_4 =10 min obserwuje się nieznaczne różnice wilgotności osadu w stosunku do prędkości wirowania (liczby obrotów n) do 2%. Zatem dalsze wydłużanie czasu wirowania nie wpływa na jakość procesu.

W warunkach laboratoryjnych dla dawki flokulantu zbliżonej do warunków przemysłowych, tj. dawki C_1, zachowana jest tendencja spadku wilgotności osadu oraz zagęszczenia odsączu wraz ze wzrostem parametrów t oraz n (tabela 2, rys. 1a, rys. 2b). Maksymalne odwodnienie osadu tj. W=87,56% uzyskano dla czasu wirowania t_4=10 min przy liczbie obrotów n=3000 obr/min. Wartości zagęszczeń odsączu przy określonych czasach wirowania i przy prędkościach wirowania w zakresie n=2000÷3000 obr/min są do siebie zbliżone. Największe wartości zagęszczenia uzyskano dla najmniejszej ilości obrotów. W warunkach laboratoryjnych przy dawce flokulantu równej C_2, zachowana jest również tendencja spadku wilgotności osadu wraz ze wzrostem parametrów t i n (tabela 3, rys. 3a, rys. 3b). Maksymalne odwodnienie uzyskano dla t_4=10 min oraz n=3000 obr/min, tj. W=86,19%. Wyraźniejsze (niż w przypadku serii z dawką flokulantu C_1) są różnice wilgotności osadu pomiędzy poszczególnymi seriami, tzn. przy tym samym czasie wirowania t lecz przy różnej liczbie obrotów n, do 5%.

W oparciu o otrzymane wyniki laboratoryjne, wyznaczono wzór empiryczny na wilgotność osadu w zależności od parametrów ruchowych: czasu wirowania t [min], liczby obrotów [s^{-1}], dla dawki C [ml/dm^3 osadu] 0,35% roztworu flokulantu Preastol.

$$W\ [\%] = 99{,}83 - 0{,}36\ t - 0{,}141\ n - 0{,}065\ C \qquad (1)$$

4. Zakres badań i metodyka badań w skali przemysłowej

Zakres badań w skali przemysłowej obejmował oznaczenie parametrów nadawy [5] oraz parametrów wilgotności osadu i zagęszczenia odsączu po procesie odwadniania na wirówce przemysłowej w zależności od parametrów ruchowych procesu. Na obiekcie przemysłowym dozuje się flokulant kationowy o nazwie handlowej Praestol 855BS o stężeniu rzeczywistym roztworu 0,35%.

Dawka flokulantu kształtuje się na stałym poziomie i jest uzależniona od innych parametrów hydraulicznych, które zostały dobrane przez producenta wirówek Noxon (Szwecja) dla tej zawiesiny jako quazi optymalne.

Parametrami zmiennymi niezależnymi procesu były obroty wirówki dekantacyjnej Noxon DC20. Obroty wirnika są sprzężone z obrotami bębna, w ten sposób, że dla zadanych warunków pracy różnica obrotów wirnika i bębna jest stała i kształtuje się na poziomie 1,5 do 4. Wartości liczby obrotów wirówki n obr/min, podane w tabelach 4÷8 oraz na rysunkach 4a, 4b, 6 są wartościami liczby obrotów bębna, natomiast liczba obrotów wirnika jest większa maksymalnie o 0,2% od liczby obrotów bębna. Założono prędkość wirowania na poziomie zbliżonym do wartości n obr/min równej 1900, 2100, 2200, 2300, 2400. Parametrami zmiennymi zależnymi, czyli wynikowymi procesu były wilgotność osadu W% oraz zagęszczenie odsączu po procesie wirowania β g/dm^3. Po pobraniu próbek w czasie do 1h od chwili pobrania, oznaczano parametry fizyczne osadu tj.: pH, barwę, strukturę, zapach, wilgotność i zagęszczenie osadów. Próbki były przechowywane w lodówce w temp. 4°C. Próbki pobrano z wylotu osadu na wirówce dekantacyjnej Noxon, będącej własnością Oczyszczalni Ścieków Jamno. Badania oznaczania parametrów osadu przeprowadzono z wykorzystaniem laboratorium, urządzeń i sprzętu Katedry Techniki Wodno-Mułowej i Utylizacji Odpadów.

Wirówka przemysłowa Noxon jest typową wirówką dekantacyjną o działaniu przeciwprądowym; budowę i zasadę działania takich wirówek opisano w pracy [9]. Centralną częścią maszyny jest wirujący bęben, posiadający wewnątrz wirujący ślimak. Bęben i ślimak wirują niezależnie od siebie – bęben do 2200 obr/min, ślimak o 1÷15 obr/min szybciej od bębna – w zależności od rodzaju osadu. Osad dostarczany jest poprzez rurę dolotową do komory mieszania, w której następuje zmieszanie go z roztworem polielektrolitu. Osad na skutek wirowania zostaje wyrzucony poprzez otwory w komorze mieszania w kierunku ścianek wewnętrznych bębna i rozpoczyna się proces odwadniania. Odwodniony osad transportowany jest na zewnątrz maszyny przy pomocy zwojów ślimaka. Na skutek ciśnienia odciek wypychany jest przez otwory we flanszy bębna od strony dolotu osadu. Wzajemne przemieszczanie się osadu i odcieku w wirówce jest przeciwprądowe – osad przesuwany jest po wewnętrznej powierzchni bębna przez ślimak od miejsca w którym osad wyrzucany jest z komory mieszania do gardzieli wysypu osadu. Odciek przemieszcza się w kierunku przeciwnym, opuszczając bęben przez 6 otworów we flaszy bębna [11].

5. Opis i analiza wyników otrzymanych w skali przemysłowej

Wyniki uzyskane w trakcie prowadzenia badań zestawiono w tabelach zbiorczych oraz na wykresach.

Charakterystyka nadawy:

- pH=7,09,
- barwa: czarna,
- struktura osadu: jednolita, trudno opadający, zawiesinowy,
- zapach: gnilny,
- wilgotność: 97,33%,
- zagęszczenie: 28,565 g/dm^3.

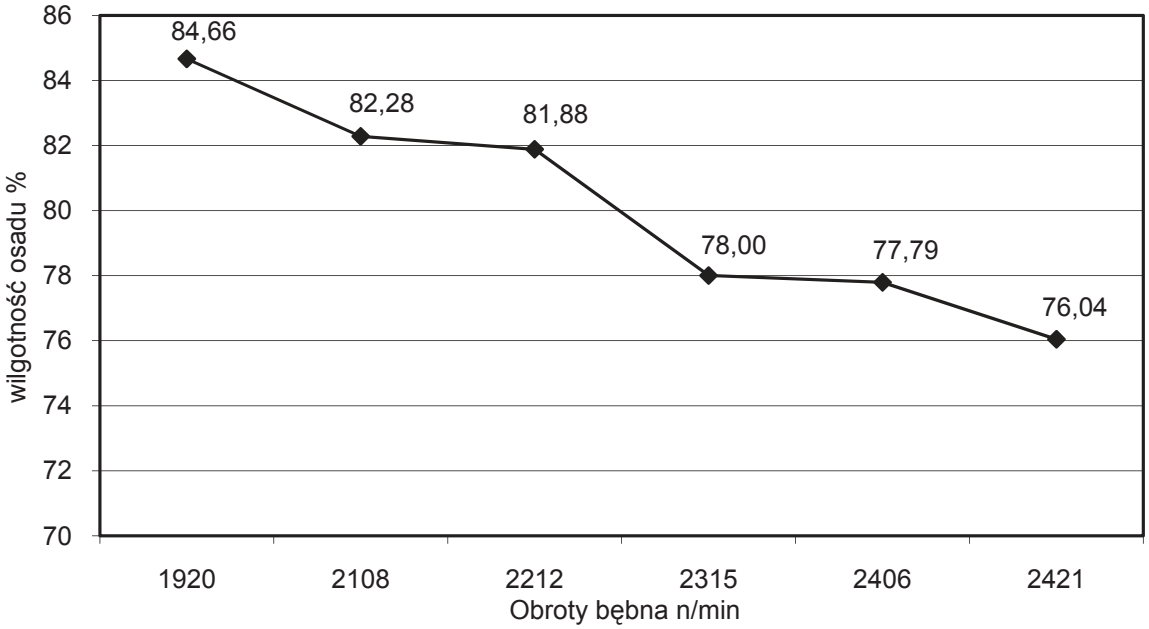
Tabela 4. Zestawienie wartości średnich wilgotności osadu W% oraz zagęszczenia odsączu β g/dm^3 w zależności od liczby obrotów wirówki oraz ciśnienia odśrodkowego w warunkach przemysłowych

Table 4. Average values of water content in sediment W% and solids concentration in eluate β g/dm^3 depending on rotation speed n 1/min and centrifugal pressure in industrial centrifuge

Lp.	Liczba obrotów wirówki n/min	Ciśnienie wewnątrz przestrzeni wirowania bar	Wilgotność osadu W%	Zagęszczenie odsączu β g/dm^3
1	1920	13÷14	84,66	1,778
2	2108	17÷18	82,28	1,694
3	2212	17÷18	81,88	1,874
4	2315	18÷19	78,00	1,852
5	2406	19÷20	77,79	1,764
6	2421	19÷20	76,04	1,710

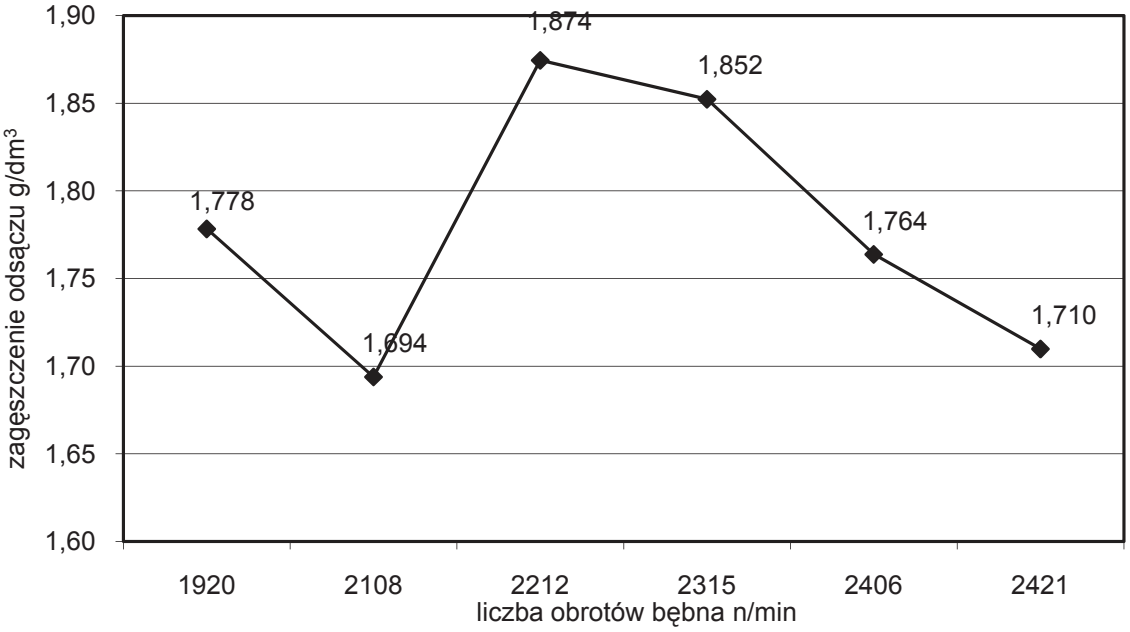
W warunkach przemysłowych bezpośrednio do wirówki dekantacyjnej dozowany jest 0,35% roztwór polimeru Praestol 855BS, w dawce przybliżonej 480÷520 dm^{3}roztworu/17 m^3 osadu, tworząc układ statyczny. Wartości dozowanych dawek flokulantu oraz ciśnienie wewnątrz przestrzeni roboczej można odczytać w raporcie pracy urządzenia (rys. 5). Maksymalna prędkość wirowania nie przekracza w warunkach przemysłowych 2500 obrotów/min.

Zaobserwowano podobną jak dla wirówki laboratoryjnej tendencję spadku wilgotności osadu wraz ze wzrostem liczby obrotów n, czemu odpowiada zmiana wartości ciśnienia. Przy maksymalnej liczbie obrotów wirówki n =2421 obr/min, tj przy ciśnieniu 19÷20 bar uzyskano osad, w którym zawartość wilgoci była o 21% mniejsza niż wilgotność osadu nadawy (W_N=97,3%).



Rys. 4a. Wilgotność osadu W % w zależności od liczby obrotów wirówki n obr/min, dla wirówki dekantacyjnej przemysłowej

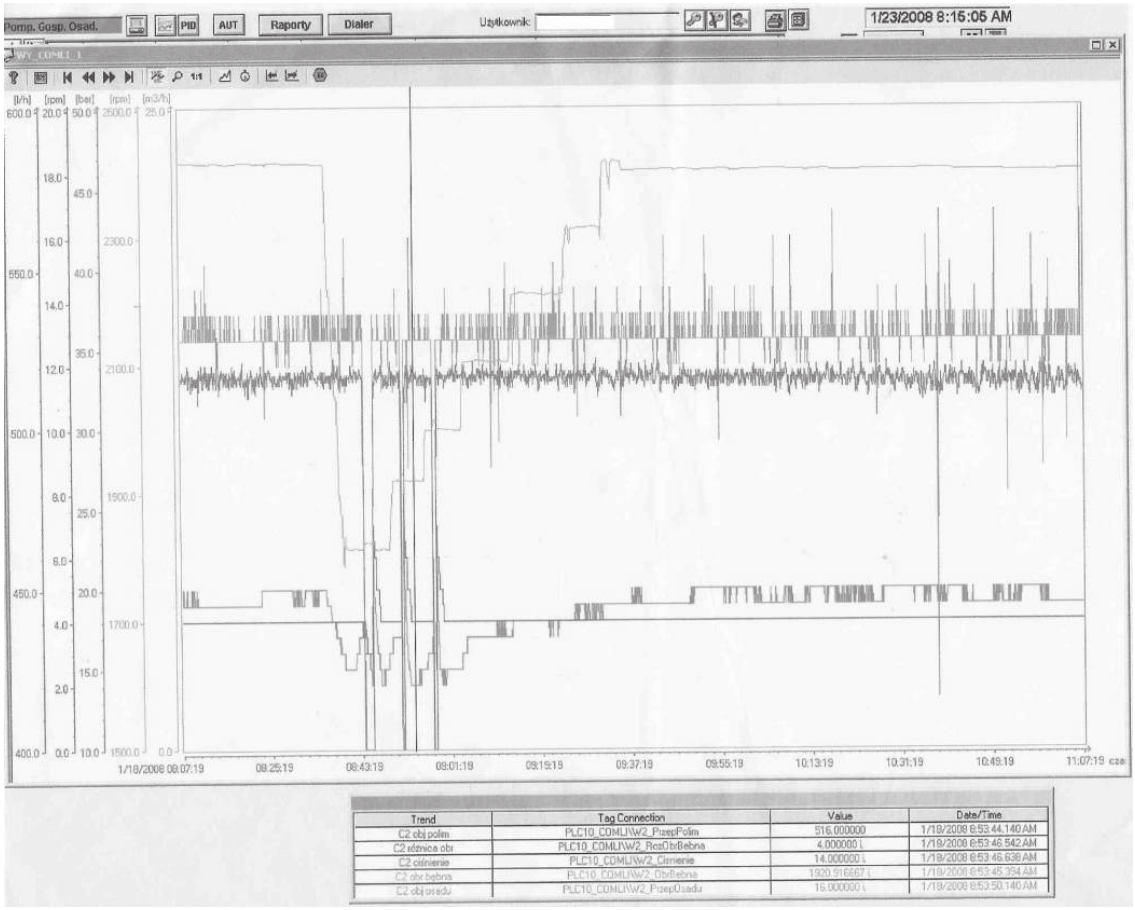
Fig. 4a. Water content in sediment W% vs. rotation speed n 1/min in industrial centrifuge



Rys. 4b. Zagęszczenie odsączu β g/dm^3 w zależności od liczby obrotów wirówki n obr/min , dla wirówki dekantacyjnej przemysłowej

Fig. 4b. Solids concentration in eluate β g/dm^3 vs. rotation speed n 1/min in industrial centrifuge

Zagęszczenie odsączu wykazuje tendencję spadkową w przedziale obrotów wirówki 2100÷2400. Dwa pierwsze pomiary (n =1920, n =2108) są związane z wyłączeniem i alarmem pracy pomp osadu na skutek niskiego ciśnienia w komorze bębna (co spowodowane było niskimi obrotami). Układ statyczny urządzenia nie pozwala również na dokładne zaprogramowanie liczby obrotów wirówki na poziomie np. 2000 obr/min; można jedynie zmieniając inne parametry, zbliżyć obroty wirówki do pożądanej wartości. Dozowanie flokulantu uzależnione jest od całego układu i dla tych dwóch pomiarów również było zaniżone. Powyższe widoczne jest na wykresach pracy urządzenia (rys. 5). Stąd najprawdopodobniej występują takie rozbieżności w pomiarach zawartości zawiesiny w odcieku (rys. 4a, rys. 4b).



Rys. 5. Raport pracy urządzenia – wirówka dekantacyjna Noxon
Fig. 5. Work register of Noxon centrifuge

6. Porównanie otrzymanych wyników skali laboratoryjnej i przemysłowej

W warunkach laboratoryjnych maksymalne odwodnienie uzyskano dla czasu wirowania t_4=10 min oraz liczby obrotów wirówki n=3000 obr/min (W=87,56%). Przy żadnym z założonych w warunkach laboratoryjnych czasów wirowania (1 min, 2 min, 5 min,10 min) nie uzyskano wartości wilgotności osadu zbliżonej do warunków przemysłowych na poziomie 76% (dla n=2412 obr/min). Wartości zagęszczeń odsączu przy określonych czasach wirowania i przy różnych prędkościach wirowania były do siebie zbliżone. Istnieje zatem problem przeniesienia skali rezultatów badań laboratoryjnych na możliwe do przewidzenia i zaprogramowania rezultaty jakości odwadniania zawiesin w wirówce przemysłowej. Oczywiście ten problem przeniesienia skali jest niezmiernie trudny, gdyż możliwości badań procesu odwadniania w sedymentacyjnej wirówce laboratoryjnej o działaniu periodycznym są inne niż w wirówce sedymentacyjnej o działaniu ciągłym.

W warunkach laboratoryjnych można ustalić czas wirowania porcji zawiesiny. Natomiast w warunkach przemysłowych jest to bardzo trudne [8]. Aby ustalić czas przebywania np. umownego ziarna zawiesiny w warunkach przemysłowych, należy do wirówki wprowadzić na wlocie tzw. ziarno znaczone, a więc takie, które po określonym czasie jego wirowania można łatwo zauważyć w osadzie, który wypada z wirówki. Słowo „łatwo" jest tu pojęciem względnym, gdyż przecież odwodniony osad jest szaro-czarny, błotnisty i ziarno znaczone oblepia. Każdy więc taki pomiar będzie trudny w realizacji i zapewne obarczony błędem (m.in. dokładne oznaczenie wlotu ziarna znaczonego do wirówki). Niemniej jednak takie badania powinny być podjęte w aspekcie oszacowania czasu przebywania w wirówce, np. ziarna węglowego lub innego o większych rozmiarach. Przeprowadzono próbę zmierzenia czasu przebywania ziarna osadu ściekowego w wirówce typu Noxon w normalnych warunkach jej pracy (wirówka jest wpracowana po rozruchu) dla różnych liczb obrotów wirówki. Pomiar z ziarnem znaczonym odrzucono, gdyż niezmiernie trudny do uchwycenia był moment pojawienia się tego ziarna na wylocie osadu z wirówki. Pomiar czasu przebywania osadu w wirówce w normalnym trybie pracy oparto na założeniu, że czas przebywania umownego ziarna jest równy czasowi przepływu osadu przez wypełniony osadem bęben wirówki. Założono, że jest on równy czasowi, jaki upłynie od otwarcia dolnej pokrywy wylotu osadu (co oznacza, że utworzył się już tzw. kożuch, czyli pierścień osadu wewnątrz bębna oraz bęben wirówki jest prawie całkowicie wypełniony osadem) do pojawienia się w otworze wylotowym osadu o pożądanych parametrach i konsystencji. Słowo „pożądany" jest względne, oznacza ocenę wzrokową jakości struktury osadu. Jeśli była ona zbliżona do zazwyczaj występującej, pomiar czasu zakoń-

czono, jeśli osad był zbyt wilgotny, niż dla przeciętnych warunków pracy, pomiar kontynuowano do momentu uzyskania pożądanej struktury osadu. Oszacowany czas przebywania osadu na podstawie takich pomiarów w wirówce sedymentacyjnej typu Noxon pracującej na Oczyszczalni Ścieków Jamno, zestawiono w tabeli 5.

Czas przebywania osadu w wirówce dekantacyjnej przemysłowej można wyliczyć, znając parametry urządzenia ze wzoru:

$$Q = \frac{V}{t} \tag{2}$$

gdzie:

Q – wydajność m^3/h,
V – objętość robocza wirnika (bębna),
t – czas przepływu przez wirnik.

Tabela 5. Czas przebywania ziarna komunalnego osadu ściekowego z Oczyszczalni Ścieków Jamno w wirówce dekantacyjnej typu Noxon. Pomiar z dn. 17-18.10.2008 r.

Table 5. Residence time of municipal sewage sludge from Jamno Wastewater Treatment Plant (JWTP), Noxon centrifuge. Measurement date 17-18.10.2008.

Lp	Liczba obrotów wirówki n/min	Pomiar empiryczny czasu przebywania osadu w wirówce, s
1	1892	81
2	1893	50
3	1985	57
4	1986	56
5	2080	32
6	2080	37
7	2185	44
8	2204	45
9	2297	49
10	2311	49
11	2312	44
12	2420	18
13	2425	12

Dla zadanych obrotów wirówki n, wydatek mieścił się w przedziale $Q=16\div17 m^3/h$. Zwiększanie i zmniejszanie różnicy obrotów zmienia czas przebywania osadu wewnątrz bębna wirówki. Czas ten jest decydujący dla dobrego odwodnienia osadu. Zwiększenie liczby obrotów wirówki powoduje większą siłę odśrodkową działającą na osad i w rezultacie uzyskuje się bardziej suchy

osad jako produkt końcowy. Przy zbyt dużej sile odśrodkowej kłaczki osadu mogą ulec zniszczeniu, co może spowodować pogorszenie rezultatów. Przy wyborze różnicy obrotów można przyjąć w przybliżeniu następujące prognozy dla jakości i wydajności osadu:

1. Mniejsza różnica obrotów – bardziej odwodniony osad;
   Większa różnica obrotów – bardziej wilgotny osad;
2. Większa różnica obrotów – większa wydajność;
   Mniejsza różnica obrotów – mniejsza wydajność;
3. Większa różnica obrotów – lepsza jakość odcieku.

Im mniejsza jest średnica pierścienia wodnego utworzonego na bębnie wirówki Noxon, tym osad będzie bardziej wilgotny. Zbyt mała średnica pierścienia może spowodować ponowne łączenie się suchego osadu z wodą w przewodzie odprowadzającym osad. Podsumowując powyższe należy stwierdzić, że większa średnica pierścienia wodnego daje pogorszenie jakości odcieku i niższą wydajność, jednakże bardziej suchy osad [11].

Z uwagi na ograniczone możliwości techniczne prowadzenia pomiarów w skali laboratoryjnej, przyjęto czas wirowania osadów ściekowych dla różnych prędkości obrotowych równy 1 min. Jest to najniższy możliwy do uzyskania czas procesu wirowania na wirówce laboratoryjnej MPW-350. Przeprowadzono badania w skali laboratoryjnej, wykorzystując tę samą nadawę, która kierowana jest do procesu przemysłowego oraz dodając tę samą dawkę roztworu flokulantu, otrzymano wyniki, zestawione w tabeli 6 i na rys. 6.

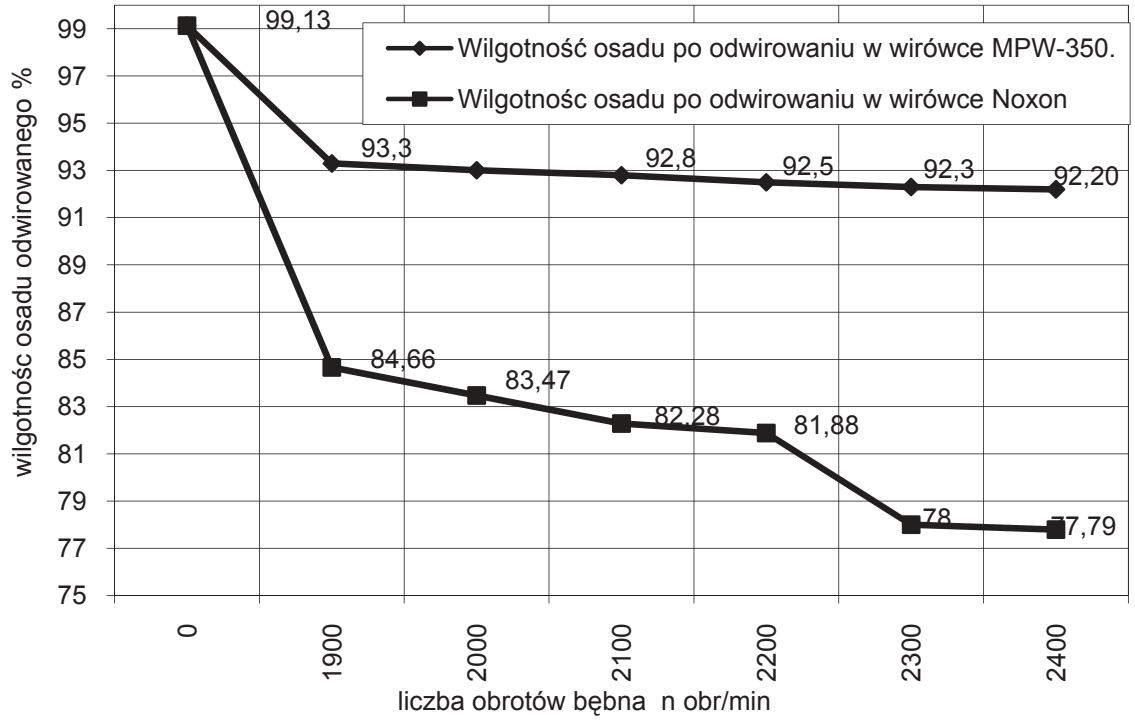
Tabela 6. Wilgotność komunalnego osadu ściekowego z Oczyszczalni Ścieków Jamno po procesie odwadniania na wirówce dekantacyjnej typu Noxon oraz na wirówce laboratoryjnej typu MPW-350. Czas wirowania dla wirówki przemysłowej jak w tabeli 5, dla wirówki laboratoryjnej równy 1 min

Table 6. Water content W% in municipal sewage sludge from JWTP, after dewatering in Noxon centrifuge and laboratory MPW-350 centrifuge. Whirling time for industrial centrifuge as in table 5, for laboratory centrifuge 1 min

Lp	Noxon n, obr/min	Noxon W, %	MPW-350 n, obr/min	MPW-350 W, %
1	1920	84,66	1900	93,30
2	2000	-	2000	93,01
3	2108	82,28	2100	92,80
4	2212	81,88	2200	92,50
5	2315	78,00	2300	92,30
6	2406	77,79	2400	92,20

Charakterystyka nadawy:

- pH=8,12 przy temp. 20°C,
- barwa: czarna,
- struktura osadu: jednolita, trudno opadający, zawiesinowy,
- zapach: gnilny,
- wilgotność: 99,13%,
- zagęszczenie: 28,857 g/dm^3.



Rys. 6. Wilgotność komunalnego osadu ściekowego z Oczyszczalni Ścieków Jamno po procesie odwadniania w wirówce dekantacyjnej typu Noxon oraz wirówce laboratoryjnej typu MPW-350. Czas wirowania dla wirówki przemysłowej jak w tabeli 5, dla wirówki laboratoryjnej równy 1 min. Dawka flokulantu Preastol dla wirówek ok. 28 ml/dm^{3}osadu

Fig. 6. Water content W% in municipal sewage sludge from JWTP, after dewatering in Noxon centrifuge and laboratory MPW-350 centrifuge. Whirling time for industrial centrifuge as in table 5, for laboratory centrifuge 1 min. Praestol flocculent dose ca. 28 ml/dm^3

Potwierdzają one poprzednie badania, iż wilgotność osadu uzyskana po procesie wirowania w warunkach laboratoryjnych jest znacznie wyższa, niż uzyskana w procesie wirowania w wirówce dekantacyjnej przemysłowej.

7. Moment pędu

Odnosząc się do powyższej sugestii badawczej oznaczania czasu przebywania ziarna w wirówce jako metody obarczonej określonym błędem, można podejść do tego zagadnienia inaczej Otóż można przyjąć (w uproszczeniu), że rezultat odwadniania zawiesiny w wirówce laboratoryjnej jak i w wirówce przemysłowej zależy od wartości momentu pędu (czyli krętu), który można porównać dla odwadniania w wirówce laboratoryjnej periodycznej oraz w wirówce przemysłowej o pracy ciągłej. Wartość momentu pędu M_p można obliczyć z równania:

$$M_p = m \cdot \omega_{śr} \cdot r_{śr}^2, \tag{3}$$

gdzie:

m – masa drobiny,
$\omega_{śr}$ – średnia prędkość wirowania, prędkość kątowa,
$r_{śr}$ – średni promień wirowania.

Tak więc $r_{śr}$ dla wirówki laboratoryjnej jest stały, natomiast dla wirówki dekantacyjnej przemysłowej należałoby doprecyzować.

Przyjęto przypadek, w którym założono stałe wartości n obrotów wirówki oraz czasy t przebywania osadów w wirówce przemysłowej i laboratoryjnej, czyli n=const., t=const. Wówczas:

- masy osadu są różne $m_{lab} \neq m_{przemysł.}$
- siły odśrodkowe są różne $P_{odśrod.\ lab} \neq P_{odśrod.\ przemysł.}$

Nasuwa się zatem pytanie jaka jest zależność pomiędzy wilgotnością osadu, odwirowanego w wirówce laboratoryjnej i przemysłowej, dlaczego $W_{lab} \neq W_{przemysł}$? Czy jest to błąd w doświadczeniu, czy też jest to związane z przeniesieniem skali z tytułu bezwładności układu?

8. Moment pędu wirówki laboratoryjnej

Dla zadanych obrotów wirówki n można z panelu sterowania wirówki lub z nomogramu załączonego do instrukcji urządzenia, odczytać względne przyspieszenie odśrodkowe, wyrażone wzorem $RCF=11{,}18\ r\ (n/1000)^2$ [12], z którego można wyliczyć promień wirowania r=14,57 cm. W doświadczeniu stosowano naważkę 50 ml osadu o gęstości 1,0027 g/cm^3, masa użyta do doświadczenia wynosiła zatem M= 50,135 g = 0,050135 kg porcji zawiesiny. Można obliczyć moment pędu dla porcji osadu ściekowego, umieszczonego w wirówce laboratoryjnej wg wzoru:

$$M_{p\,lab} = M \cdot \omega \cdot r^2 = M \cdot 2 \cdot \pi \cdot n \cdot r^2 \left[\frac{kg \cdot m^2}{s}\right], \quad (4)$$

gdzie:

ω – 2 π n – prędkość kątowa,
n – liczba obrotów s^{-1},
r – promień wirowania = 14,57 cm=0,1457 m,
M – masa porcji zawiesiny kg.

Dla przypadku pojedynczego ziarna, należy do obliczeń przyjąć masę ziarenka zawiesiny. Założono, że ziarno umowne ma kształt kuli, zatem masę ziarna obliczono ze wzoru:

$$m = \rho \cdot 4 \cdot \pi \cdot \frac{R^3}{3}, \quad (5)$$

gdzie:

R – promień ziarna m = 50 μm = $5 \cdot 10^{-5}$ m,
ρ – gęstość ziarna = 1,0027 g/cm^3 = 1002,7·kg/m^3.

Przyjęto, że średnica ziarna osadu wynosi maksymalnie D = 2R = 100 μm, zatem m = $524{,}75 \cdot 10^{-12}$ kg. Wyniki obliczeń podano w tabeli 7.

Tabela.7. Moment pędu dla wirówki MPW-350, dla porcji zawiesiny M=$50{,}135 \cdot 10^{-3}$ kg oraz dla ziarna umownego m=$524{,}75 \cdot 10^{-12}$ kg

Table 7. Angular momentum of laboratory MPW-350 centrifuge for suspension solid batch M=$50.135 \cdot 10^{-3}$ kg and for contractual grain m=$524.75 \cdot 10^{-12}$ kg

Lp.	Liczba obrotów wirówki, n obr/min	Współczynnik RCF względne przyspieszenie odśrodkowe	Moment pędu kg m^2/s dla nadawy M=$50{,}135 \cdot 10^{-3}$ kg	Moment pędu kg m^2/s dla ziarna umownego m=$524{,}75 \cdot 10^{-12}$ kg
1	1900	588	0,212	$2{,}21 \cdot 10^{-9}$
2	2000	652	0,223	$2{,}33 \cdot 10^{-9}$
3	2100	718	0,234	$2{,}45 \cdot 10^{-9}$
4	2200	788	0,245	$2{,}56 \cdot 10^{-9}$
5	2300	826	0,256	$2{,}68 \cdot 10^{-9}$
6	2400	938	0,267	$2{,}80 \cdot 10^{-9}$

9. Moment pędu wirującej masy medium a ciśnienie robocze sedymentacji odśrodkowej

Przyjmuje się, tu upraszczająco, że wirówka jest urządzeniem o równych prędkościach bębna i zawiesiny. Pomija się działanie sił ciężkości, wyporu, bowiem są one małe w stosunku do siły odśrodkowej [7]. Podstawiając do równania:

$$M_{p\ przemysł} = M \cdot \omega \cdot R'^2 = M \cdot 2 \cdot \pi \cdot n \cdot R'^2 \left[\frac{kg \cdot m^2}{s}\right], \qquad (6)$$

gdzie:

M – masa porcji zawiesiny w wirówce przemysłowej kg, $M = V \cdot \rho$,
V – pojemność bębna wirówki,
ρ – gęstość osadu,
ω – $2\pi n$ – prędkość kątowa,
n – liczba obrotów wirówki,
R' – promień wirowania.

Można obliczyć wartości momentów pędu dla zadanych obrotów wirówki n. Niestety bardzo trudno jest możliwie dokładnie określić w warunkach przemysłowych promień wirowania R', który odpowiada promieniowi wirowania środka masy medium znajdującego się w wirówce.

Moment pędu (kręt) można określić dla wirówki laboratoryjnej (tabela 7), dla której promień wirowania r jest zbliżony do faktycznego promienia wirowania środka masy medium.

Istnieje zatem trudność praktycznego porównania krętów dla procesu sedymentacji odśrodkowej zawiesiny w urządzeniu przemysłowym (wirówka Noxon) i laboratoryjnym (wirówka MPW-350).

Ponieważ o skuteczności odwadniania osadu decyduje w bardzo dużym stopniu ciśnienie wewnątrz przestrzeni roboczej wirówki (obok parametrów technologicznych zawiesiny), a takie ciśnienie jest w sposób ciągły monitorowane na stanowisku przemysłowym oraz w granicach błędu dopuszczalnego zdaniem autorów, można określić dla wirówki laboratoryjnej, w tabeli 8 przedstawiono wartości ciśnień roboczych dla obydwu wirówek.

Tabela 8. Ciśnienie robocze p, bar w zależności od liczby obrotów wirówki n obr/min
Table 8. Working pressure p, bar vs. rotation speed 1/min of centrifuge

Lp.	Noxon n, obr/min	Noxon $p_{rzemysł}$, bar	MPW-350 n, obr/min	MPW-350 p_{lab}, bar
1	1920	13÷14	1920	2,35
2	2000	15÷16	2000	2,55
3	2108	17÷18	2108	2,83
4	2212	17÷18	2212	3,12
5	2315	18÷19	2315	3,41
6	2406	19÷20	2406	3,69

10. Analiza porównawcza

Jak widać, z tabeli 8 wartości ciśnień w przestrzeni roboczej wirówki dekantacyjnej przemysłowej oraz laboratoryjnej są różne. Iloraz ciśnienia w przestrzeni roboczej wirówki laboratoryjnej do ciśnienia w przestrzeni roboczej wirówki przemysłowej wynosi $p_{lab}/p_{przemysł.}$ = 0,17÷0,19. Ponieważ masy są różne $M_{lab} << M_{przemysł}$, ciśnienia wewnątrz przestrzeni roboczej wirówek są różne $p_{lab} << p_{przemysł}$, momenty pędu (czyli kręty) są różne $Mp_{lab} << Mp_{przemysł.}$, zatem również siły odśrodkowe są różne $P_{odśr\ lab} << P_{odśrod.\ przemysł}$; z tego wynika, że wilgotność osadu po procesie odwirowania $W_{lab} > W_{przemysł.}$

Zatem wyraźną różnicę w wilgotności osadu po procesie wirowania w wirówce Noxon oraz MPW-350 nie można uznać jako błędu w doświadczeniu; jest to problem związany z przeskalowaniem, czyli tzw. bezwładnością układu.

Można uznawać iloraz momentów pędu jako dodatkowy parametr wskaźnikowy [7], dotyczący transformacji skali. Podążając za [7] i przytoczonymi tam badaniami Goesele [2, 3, 4], można zapisać to w następującej proporcji:

$$\frac{M_{p\ lab}}{M_{p\ przemysł}} = \frac{m_{lab} \cdot r_{lab}^2 \cdot \omega_{lab}}{m_{przemysł} \cdot r_{przemysł}^2 \cdot \omega_{przemysł}} =$$

$$= \frac{m_{lab} \cdot r_{lab}^2 \cdot 2 \cdot \pi \cdot n_{lab}}{m_{przemysł} \cdot r_{przemysł}^2 \cdot 2 \cdot \pi \cdot n_{przemysł}}, \qquad (7)$$

gdzie:

$M_{p\ lab}$ – moment pędu wirówki laboratoryjnej,
$M_{p\ przemysł.}$ – moment pędu wirówki przemysłowej,
m_{lab} – masa nadawy wirówki laboratoryjnej,
$m_{przemysł.}$ – masa nadawy wirówki przemysłowej,
r_{lab} – promień wirowania wirówki laboratoryjnej,

$r_{przemysł.}$ – promień wirowania wirówki przemysłowej,
ω_{lab} – prędkość kątowa wirówki laboratoryjnej,
$\omega_{przemysł}$ – prędkość kątowa wirówki przemysłowej,
n_{lab} – liczba obrotów wirówki laboratoryjnej,
$n_{przemysł}$ – liczba obrotów wirówki przemysłowej.

Jeżeli $n_{lab} = n_{przemysł}$ oraz $r_{lab} = r_{przemysł.}$, to:

$$\frac{M_{p\ lab}}{M_{p\ przemysł}} \approx \frac{m_{lab}}{m_{przemysł}}, \tag{8}$$

na co wskazał prof. M. Palica, jeden z recenzentów.

Zatem o wartości sił odśrodkowych decydują w tych porównaniach masy nadawy w obydwu typach wirówek.

Określona różnica ciśnień daje odpowiedź, na pytanie, dlaczego efekt odwadniania w warunkach przemysłowych jest lepszy niż w warunkach laboratoryjnych.

11. Wnioski

Przeprowadzone badania oraz ich analiza pozwalają na przedstawienie pewnych ogólnych wniosków.

1. Efekt odwadniania tych samych osadów ściekowych w procesie sedymentacji odśrodkowej w wirówkach sedymentacyjnych przy założeniu tych samych czasów odwadniania i liczbie obrotów wirówki, będzie wyraźnie lepszy w warunkach przemysłowych, niż w warunkach laboratoryjnych.
2. Lepszy efekt odwadniania osadów w wirówkach przemysłowych jest wynikiem większej wartości siły odśrodkowej – głównej siły odwadniającej, działającej na osad, która determinuje wartość ciśnienia sedymentacji odśrodkowej.
3. Realizacja ekspertyz badawczych dla przemysłu dotycząca mechanicznego odwadniania osadów w polu sił odśrodkowych nie wystarcza do obiektywnej oceny skuteczności odwirowania osadów tylko na podstawie oceny prób w warunkach laboratoryjnych, gdy efektem takiej ekspertyzy ma być wdrożenie (np. zakup i zastosowanie wirówki przemysłowej).
4. Wykorzystanie badań laboratoryjnych mechanicznego odwadniania osadów w polu sił odśrodkowych może mieć znaczenie dla praktyki jedynie wówczas, gdy istnieją wytyczne dotyczące tzw. przeniesienia skali badań, czy też prognozowania w oparciu o takie badania, jak to przedstawiono w niniejszej publikacji.
5. Jeżeli istnieją możliwości przeprowadzenia badań w skali przemysłowej dla danych osadów pod kątem aplikacyjnym (zakupu wirówki i uruchomienia), to należy je wykonać dla prawidłowej oceny efektywności odwadniania.

6. Przeprowadzone w niniejszej publikacji badania wskazują, że różnica zawartości wilgoci osadu po procesie odwadniania w wirówce przemysłowej, w porównaniu do procesu odwadniania w wirówce laboratoryjnej, jest wynikiem tego, że ciśnienie wewnątrz wirówki przemysłowej było 5÷6 krotnie wyższe od ciśnienia wewnątrz wirówki laboratoryjnej; oczywiście zależy to także od szeregu innych parametrów charakteryzujących proces.

Wykaz symboliki:

s.m. – sucha masa;
– dry matter D.M.,

n – liczba obrotów wirówki na minutę;
– rotation speed,

t – temperatura osadu, przyjęto t ≅ 20°C;
– sediments temperature, assumed t ≅ 20°C,

C – dawka flokulantu, ml/dm^3 osadu;
– flocculent dose, ml/dm^3 of sediment,

t – czas wirowania;
– whirling time,

W – wilgotność osadu, %;
– water content in sediments, %,

β – zagęszczenie odsączu;
– solids concentration in eluate,

M_p – moment pędu;
– angular momentum,

m – masa;
– mass,

ω – prędkość kątowa;
– angular velocity,

$r_{śr}$ – średni promień wirowania, m;
– average whirling radius, m,

RCF – względne przyspieszenie odśrodkowe;
– relative centrifugal acceleration,

ρ – gęstość zawiesiny;
– suspension density,

r_{lab} – promień wirowania wirówki laboratoryjnej;
– whirling radius of laboratory centrifuge,

$r_{przemysł}$ – promień wirowania wirówki przemysłowej;
– whirling radius of industrial centrifuge,

p_{lab} – ciśnienie sedymentacji odśrodkowej w wirówce laboratoryjnej;
–centrifugal sedimentation pressure of laboratory centrifuge,

$p_{przemysł.}$ – ciśnienie sedymentacji odśrodkowej w wirówce przemysłowej;
–centrifugal sedimentation pressure of industrial centrifuge.

Literatura

1. **Bojanowska I.:** *Wykład Przeróbka Osadów Ściekowych.* Uniwersytet Gdański, www.chem.univ.gda.pl/~bojirka/#osady, ładowanie strony z dnia 28.11.2008.
2. **Goesele W., Alt Ch.:** *Einsatzkriterien für Dekanter.* Verlag Chemie GmbH, Weinheim, Chem.-Ing.-Tech. 54, Nr 5, 425-430, 1982.
3. **Goesele W.:** *Scale-up of Helical Conveyor Type Decanter Centrifuges.* Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 3, 353-359, 1980.
4. **Goesele W.:** *Wissenschaftliche Forschungsarbeit, Auslegungsversuche und Maßstabsűbertragung bei Dekantern.* Verlag Chemie GmbH, Weinheim, Chem.-Ing.-Tech. 52, Nr 2, 178-179, 1980.
5. **Hermanowicz W., Dożańska W., Sikorowska C., Kelus J.:** *Fizyczno-chemiczne badania ścieków miejskich i osadów ściekowych.* Wydanie I Warszawa, Arkady. 1967.
6. **Malej J.:** *Wybrane problemy przeróbki osadów ściekowych.* Rocznik Ochrona Środowiska Tom 2, 39-69, 2000.
7. **Piecuch T.:** *Analiza studialna procesu rozdziału w wirówce sedymentacyjnej.* Monografia Politechnika Koszalińska, Koszalin 1992.
8. **Piecuch T.:** *Równanie czasu przepływu rotacyjnego ścieku przez wirówkę filtracyjną.* Archiwum Ochrony Środowiska, 3-4, 27-45, 1985.
9. **Piecuch T.:** *Technika Hydroszlamowa.* Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, wyd. III, Koszalin 2002.
10. Informacje uzyskane podczas wywiadu 03.09.2007. od kierownika obiektu Oczyszczalni Ścieków Jamno, mgr inż. Mariusza Kozaka.
11. Instrukcja obsługi wirówki NOXON® typ DC20 FC HS CC LM Claes Gustafson.
12. Instrukcja obsługi wirówki MPW-350.

Municipal Sewage Sludge Dewatering in Laboratory MPW-350 Centrifuge and Industrial Noxon DC20 Centrifuge – Scale Transfer Issue

Abstract

The paper presents results of municipal sewage sludge from Jamno Wastewater Treatment Plant (JWTP) dewatering, through whirling in laboratory centrifuge MPW-350 and industrial Noxon DC20 centrifuge, made in Sweden with operating efficiency 8-25 m^3/h. The examinations has been conducted within parameters range: whirling time 1 to 10 min, rotation speed 1800÷2400 1/min, flocculent dose: 0, 28, 34 ml/dm^3 (only laboratory centrifuge). Discussed issue was difference of water content value of sediment W% after whirling in laboratory centrifuge MPW-350 and in industrial Noxon centrifuge.

The effect of whirling of the same sludge in laboratory centrifuge MPW-350 and industrial Noxon centrifuge, assuming the same whirling time, rotation speed, was better for industrial centrifuge.

Better effect of municipal sewage sludge dewatering in industrial centrifuge was a result of centrifugal force value, main dewatering force, which determines the centrifugal sedimentation pressure.

The realization of investigative evaluations for the industry related with mechanical dewatering of sediments in the field of centrifugal forces is not enough for objective assessment of sediments whirling efficiency only on the basis of the opinion of tests in laboratory conditions, when the result of such evaluation is application (e.g. purchase and the use of industrial centrifuge).

Utilisation of laboratory examinations on mechanical dewatering of sediments in the field of centrifugal forces can only be useful for the practice, when there are directives relating to so-called transfer of scale of investigations, or also prediction based on such investigations, which was introduced in the paper.

If it is possible to conduct investigations in the industrial scale for given sediments in order to apply results (purchase and application), then they should be conducted for the correct assessment of dewatering efficiency.

Investigations described in the paper show that the difference of water content in sediments after dewatering process in the industrial centrifuge, in comparison to dewatering process in laboratory centrifuge, is the result of the pressure inside the industrial centrifuge 5-6 times higher than pressure inside the laboratory centrifuge; this obviously also depends on the sequence of other parameters characterizing the process, which answers with those assumptions, quotient of pressure.

38

Modele stochastyczne zanieczyszczeń powietrza w aglomeracjach przemysłowych

Tadeusz Tumidajski, Dariusz Foszcz, Tomasz Niedoba
Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

Jarosław Siewior
Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska, Katowice

1. Wstęp

Modele matematyczne propagacji zanieczyszczeń powietrza (modele dyspersji) są podstawowym środkiem prognozowania (oceny) jakości powietrza i mogą odgrywać znaczącą rolę w projektowaniu lokalizacji zakładów przemysłowych oraz być podstawą programów ochrony środowiska, a przede wszystkim są doskonałym środkiem interpretacji i rozumienia zjawisk oraz czynników sterujących rozprzestrzenianiem się zanieczyszczeń pyłowych i gazowych.

Generalnie rzecz biorąc modele propagacji zanieczyszczeń powietrza można podzielić na modele deterministyczne, oparte na zastosowaniu, ogólnie rzecz biorąc, równań ciągłości masy, ruchu i pędu (uwzględnienie konwekcji i dyfuzji) oraz modele empiryczne (nazywane także modelami stochastycznymi). Wśród modeli deterministycznych można wyróżnić modele objętościowe (modele Eulera, zwane modelami pudełkowymi), w których człony dyfuzyjne modeli deterministycznych są pomijane [5, 9].

Najpełniejszym opisem matematycznym dyspersji zanieczyszczeń powietrza są modele oparte na prawach konwekcji i dyfuzji, uwzględniające wiele charakterystyk atmosfery oraz struktury źródeł i terenu, nad którym następuje propagacja. Modele objętościowe rozpatrują propagację zanieczyszczeń jako mieszanie gazów w ograniczonej objętości powietrza określoną warstwą mieszania, prędkością wiatru i innymi czynnikami. Modele statystyczne (stochastyczne) uwzględniają autokorelację stężeń oraz wpływ tzw. czynników atmosferycznych na stężenie zanieczyszczeń w danym (wybranym) obszarze. Jak łatwo zauważyć, te trzy

rodzaje modeli traktują zanieczyszczenia powietrza w różnych ujęciach przestrzennych (punkt, objętość) i czasowych (chwila, odcinek czasu).

Modele grupy konwekcji i dyfuzji mają najlepszą podbudowę teoretyczną oraz dużą dokładność przewidywania stężeń w punktach, jeżeli rozpatruje się wpływ pojedynczych źródeł we względnie nieskomplikowanej przestrzeni (teren odkryty, niezabudowany itp.). Stosowanie tych modeli w warunkach wielkomiejskich przy wielu istotnych źródłach zanieczyszczeń jest trudno weryfikowalne i może służyć do oszacowań lub wskazywania kierunków albo obszarów podwyższonych nanosów, czy koncentracji stężeń.

Te ostatnie z wymienionych wyżej zadań potrafią realizować także modele stochastyczne, które mogą być pewną odmianą modeli objętościowych [1, 2, 6, 10, 17]. Modele stochastyczne nie wiążą zanieczyszczeń powietrza bezpośrednio z ich emisją ze źródeł i uzależniają poziom zanieczyszczeń od warunków meteorologicznych i charakterystyk terenu [7, 8, 13, 14, 16].

Modele stosowane w opisie propagacji zanieczyszczeń powodowanej transportem ludzi i materiałów są, w pewnym sensie, także stochastyczne, przy czym uwzględniają potencjał źródła, czyli obciążenie ruchem wybranego odcinka dróg [3, 4, 11].

W Polsce do niedawna obszarami o bardzo wysokiej koncentracji zanieczyszczeń gazowych i pyłowych powietrza były trzy obszary: Górnośląski Okręg Przemysłowy (znany jako GOP), okolice Turoszowa i Bogatyni (tzw. Czarny Trójkąt) oraz Kraków. Taka sytuacja była wynikiem koncentracji przemysłu w wymienionych obszarach oraz ich usytuowania topograficznego [10, 18].

Prezentowany artykuł jest poświęcony dokładniejszej prezentacji modeli stochastycznych uzyskiwanych w oparciu o wyniki pomiarów uzyskiwanych w Górnośląskim Okręgu Przemysłowym (Polska) wraz z ich oceną uwzględniającą zmianę poziomów zanieczyszczeń powietrza w badanym obszarze wielkomiejskim.

2. Ogólna analiza modeli stochastycznych propagacji gazowych zanieczyszczeń powietrza

Prowadzone wieloletnie pomiary i badania w GOP-ie pozwoliły na określenie podstawowej formy modelu matematycznego pozwalającego na prognozę średniodobowych stężeń SO_2 w obszarach (miastach) reprezentowanych przez rozważaną stację pomiarową.

W okresach grzewczych w miastach GOP-u obserwuje się wiatry o niedużych prędkościach (z reguły <5 m/s). Świadczy to o słabym przewietrzaniu obszaru, co prowadzi do koncentracji i zalegania SO_2 w powietrzu miast. Zależność średniodobowych stężeń SO_2 od prędkości wiatru można uznać za paraboliczną lub hiperboliczną. Podobna w charakterze jest zależność średniodo-

bowego stężenia SO_2 z temperaturą średniodobową. Dobrym modelem matematycznym opisującym średniodobowe stężenie SO_2 w miastach (stacjach pomiarowych) GOP-u byłby model o postaci:

$$S(t) = a + bS(t-1) + c(T - T_0)^2 + d(v - v_0)^2 , \tag{1}$$

gdzie $S(t)$ oznacza stężenie średniodobowe SO_2 w dobie o numerze t, T – temperaturę średniodobową dla tej doby, v – prędkość średnią wiatru w dobie o numerze t, T_0 i v_0 – llokalizacje parabol (współrzędnych wierzchołka) dla T i v.

Odmiany takich modeli były stosowane dla Madrytu, Wiednia i Mediolanu [1, 2, 6].

Stężenie zanieczyszczenia $S(t)$ w ciągu doby jest stosunkiem sumy masy zanieczyszczenia emitowanego w danym obszarze, masy zanieczyszczenia nanoszonego z emitorów sąsiednich oraz masy zanieczyszczenia występującego już wcześniej, do objętości powietrza atmosferycznego, w którym te masy zanieczyszczeń są rozprowadzone.

Przyjmując (dla wybranego kierunku napływu powietrza), że masa dwóch pierwszych składników zależy od temperatury (z większych ilości spalonego węgla związanego z zapotrzebowaniem cieplnym wynikającym z niskich temperatur) oraz od przemian chemicznych związanych z wilgotnością powietrza możemy zapisać $\mathrm{m} = \mathrm{AW}^{\mathrm{a}}\mathrm{T}^{\mathrm{b}}$, gdzie A jest wielkością stałą a wykładniki a i b charakteryzują odpowiednio wpływ wilgotności na zmianę ilości SO_2 w zależności od temperatury.

Objętość warstwy powietrza, w której występuje mieszanie można wyrazić równaniem $\mathrm{V} = \mathrm{BH}^{\mathrm{c}}\mathrm{v}^{\mathrm{d}}$ – w którym: B – stała charakteryzująca szerokość warstwy mieszania (stała dla danego kierunku); H – wysokość warstwy mieszania; v – prędkość wiatru; c, d – wykładniki odpowiadające poprawkom związanym z wysokościami lub prędkościami. Wielkości H, T i W traktujemy jako funkcje zmiennej t.

Jeżeli uwzględnimy aspekt autokorelacji stężeń zanieczyszczenia (inercja – utrzymywanie się zanieczyszczenia, towarzysząca szczególnie w przypadku małych prędkości wiatru lub jego braku) możemy wprowadzić do modelu poprawkę $kS(t\text{-}1)+p$, która będzie korygować aktualne stężenie $S(t)$. Mamy więc

$$\hat{S}(t) = \frac{AW^a T^b}{BH^c v^d} + kS(t-1) + p . \tag{2}$$

Podobny model, nie uwzględniający jednak wilgotności względnej i autokorelacji stężeń SO_2 przedstawił Bringfelt [2].

Ponieważ nie jest możliwe przeniesienie modelu (1) z jednego okresu na drugi (na sezony grzewcze) konieczne jest aktualizowanie wartości współczynników w oparciu o wyniki rejestrowane na bieżąco. Jeżeli przyjmie się, że model prognoz zanieczyszczeń powietrza ma postać

$$S(t) = f(X, C) = \sum_{j=1}^{k} c_j \varphi_j(x), \tag{3}$$

gdzie X jest wektorem zmiennych niezależnych, C– wektorem współczynników, j=1,...,k; $\varphi_j(x)$ – wyspecyfikowanym układem funkcji wielu zmiennych niezależnych liniowo to na i-tym etapie metody adaptacyjnej , wykorzystując nowy zestaw danych (X_{i+1}, $S(i+1)$), zastępujemy metodą „antygradientową" współczynniki C_i przez współczynniki $C_{i+1} = C_i + \Delta C_{i+1}$. Procedura taka umożliwia realistyczne prognozowanie stężeń zanieczyszczeń powietrza [12].

3. Statystyczna ocena transportu zanieczyszczeń powietrza

Podstawowym składnikiem systemu wspomagania decyzji w zakresie sterowania emisją są modele transportu zanieczyszczeń atmosferycznych. Rodzaj zastosowanego modelu zależy od przeznaczenia systemu, rozmiarów obszaru, rodzaju zmiennych opisujących stan środowiska (wartości chwilowe stężeń zanieczyszczeń, poziomów krytycznych itp.) oraz skali czasowej analizy. Z punktu widzenia modeli stochastycznych propagacji zanieczyszczeń charakterystykę transportu zanieczyszczeń w otoczeniu stacji pomiarowych można zastosować:

- wykresy kołowe percentyli stężeń sektorowych;
- trajektorie wsteczne pozwalające na lokalizację źródeł emisji zanieczyszczeń;
- modele matematyczne uwzględniające kierunki napływu powietrza na stację pomiarową.

Podstawą analizy są dane odnośnie zanieczyszczeń w odpowiednich odcinkach czasowych oraz charakterystyk średniego wektora wiatru (kierunku i siły napływu powietrza).

Klasę stężeń S dla kierunku α (po wprowadzeniu przedziałów o środku $\alpha°$ i przyjęciu odchyleń $\Delta\alpha°$) tworzą stężenia np. 30-minutowe, dla których średni kierunek napływu powietrza różnił się od kierunku α o mniej niż $\Delta\alpha$. Zbiór stężeń S_α jest realizacją zmiennej losowej S_α. Do badań napływów stężeń stosuje się percentyle zmiennej losowej S_α oznaczane przez $S(\alpha, p)$, które poda-

ją wartości stężeń zanieczyszczenia na kierunku α, od których jest mniejsze p procent obserwowanych wartości S_α.

Wielkością dobrze charakteryzującą przepływ zanieczyszczeń jest średnia gęstość pędu cząsteczek zanieczyszczenia, definiowana jako iloczyn stężenia zanieczyszczenia i wektora prędkości cząsteczek zanieczyszczenia (czyli wektora napływu zanieczyszczenia). Długość wektora napływu zanieczyszczenia jest równa natężeniu przepływu masy zanieczyszczenia przez jednostkę powierzchni prostopadłą do wektora wiatru.

O zmianach kierunku przepływu mas powietrza wpływających na meandrowanie smugi zanieczyszczeń świadczą wahania wektora wiatru w czasie uśredniania dłuższym niż jedna minuta. Przyjmuje się zwykle 3-minutowy czas uśredniania.

Jeżeli znane są odchylenia 3-minutowego wektora wiatru od średniego wektora wiatru w okresie 30-minutowym (jest to niezgodne z konwencją unijną, która przewiduje uśrednianie w okresie jednej godziny), można oszacować kąt, w którym zmieniał się kierunek smugi zanieczyszczeń kierowanych na stację. Można więc dzięki temu wskazać potencjalne miejsca, gdzie zanieczyszczenie zostało wprowadzone do atmosfery.

Wybrane wykresy percentyli oraz róży wiatrów przedstawiono na rys. 1a i 1b.

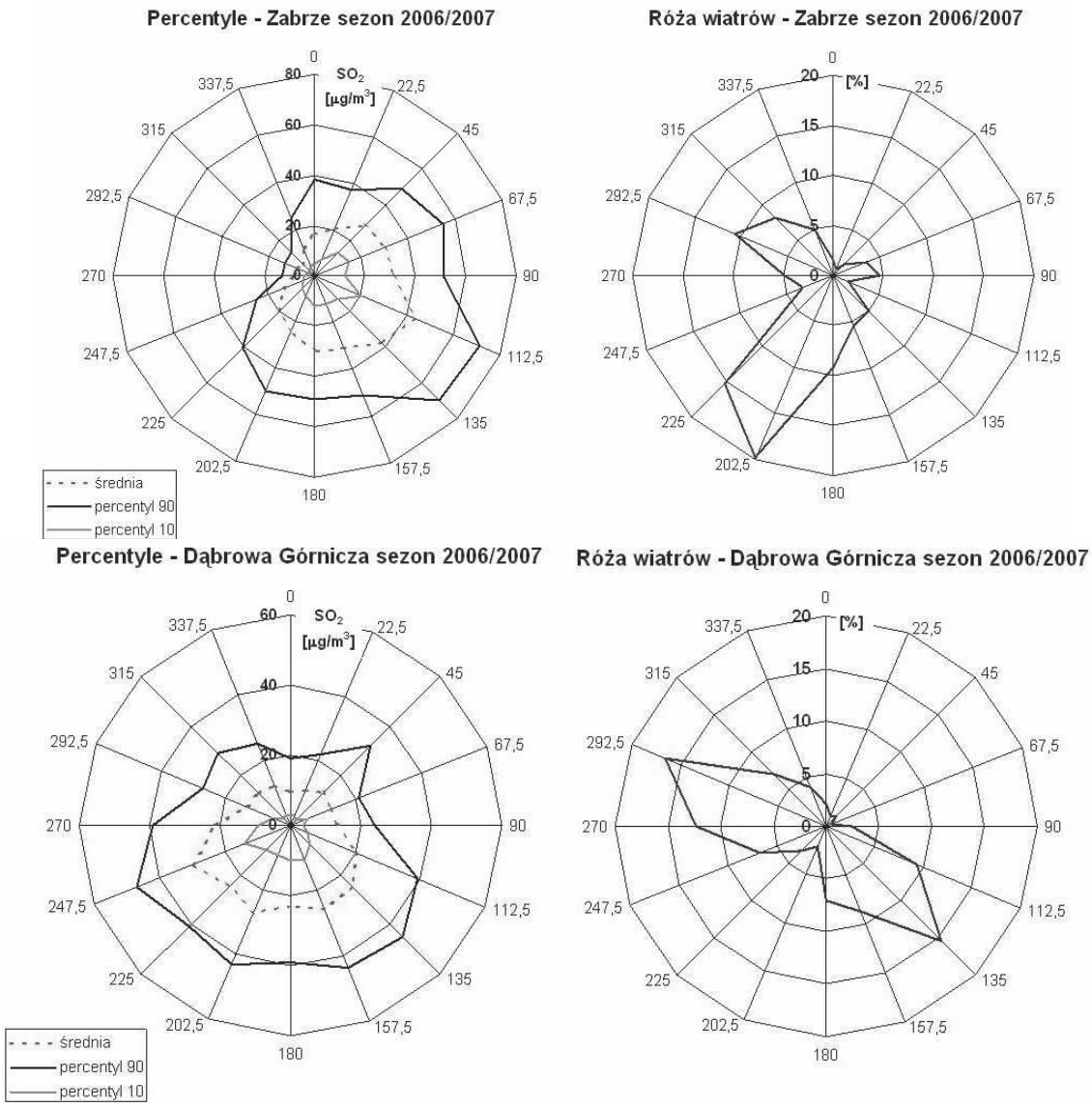
Percentyle dla podstawianych stacji przedstawiają się inaczej. Można zauważyć zależność od nanosów zanieczyszczeń z otaczających je zakładów, których położenie przedstawia rys. 2.

Inną możliwością charakteryzowania napływów zanieczyszczeń mogą być modele regresyjne, które wykorzystują tzw. zmienne pozorne związane z kierunkami napływu powietrza na stację pomiarową [8].

Dobrym modelem matematycznym opisującym średniodobowe stężenie SO_2 w miastach (stacjach pomiarowych) jest model o postaci

$$S(t) = a + bS(t-1) + c(T - T_0)^2 + d(v - v_0)^2 + eQ_1 + fQ_2, \tag{4}$$

gdzie Q_1 – zmienna pozorna równa 1 dla kierunku wiatru z wybranego kierunku o dużym nanosie zanieczyszczenia i 0 w przeciwnym przypadku; Q_2 – zmienna pozorna równa 1 dla kierunku wiatru z wybranego kierunku o znikomym nanosie zanieczyszczenia i 0 w przeciwnym przypadku; pozostałe oznaczenia jak we wzorze (1) [7, 8, 15, 16].



Rys. 1. Rozkład percentyli (10, 90) i wartości średniej oraz róża wiatrów - sezon 2006/2007; a) stacja Zabrze, b) stacja Dąbrowa Górnicza

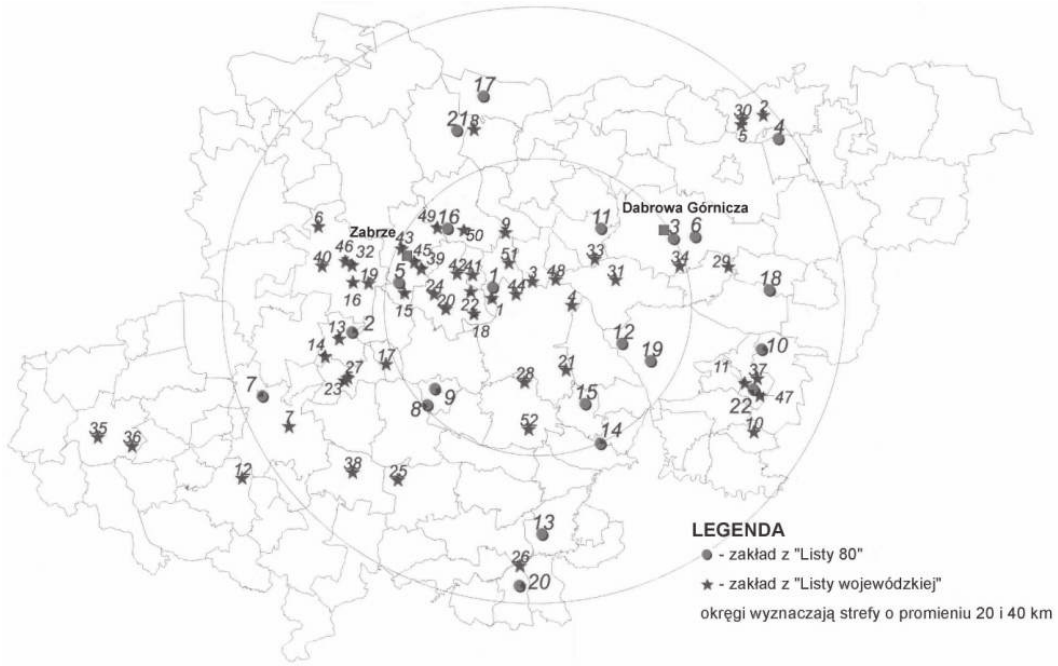
Fig. 1. Distribution of percentiles (10,90) and mean value and wind rose – season 2006/2007; a) station Zabrze; b) station Dąbrowa Górnicza

Model regresji ze zmiennymi pozornymi dla stacji Zabrze sezon 2006/2007

$$S(t)= \mathbf{-1{,}13625 + 0{,}76845}\cdot S(t\text{-}1) + \mathbf{0{,}00474}\cdot(T\text{-}T_0)^2+\mathbf{0{,}08060}\cdot(v\text{-}v_0)^2 + \mathbf{3{,}45137}\cdot Q_1 - \mathbf{3{,}15640}\cdot Q_2 \quad (5)$$

(0,871416) (0,009705) (0,000920) (0,684186) (0,819307) (0,718881)

R^2= 74,90%, S_r = 9,063, Q_1 – wartość 1 dla kierunków wiatru z zakresu 0°-225°, Q_2 – wartość 1 dla kierunków wiatru z zakresu 250°-337,5°, v_0=6, T_0=20.



Rys. 2. Stacje pomiarowe i zakłady przemysłu ciężkiego w rejonie GOP-u z zaznaczeniem wybranych stacji

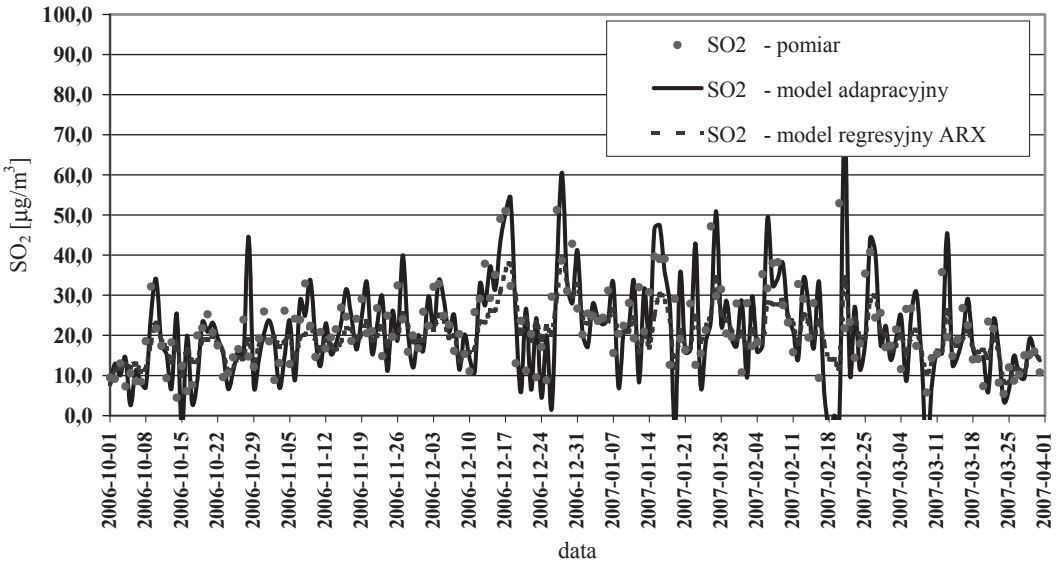
Fig. 2. Monitoring stations and heavy industrial plants in GOP area with pointed chosen stations

4. Metodyka prognozowania stężeń wybranych zanieczyszczeń powietrza

Prognozowanie stężeń SO_2 i pyłu zawieszonego <20 μm dla okresów grzewczych (zimowych) można przeprowadzić stosując modele adaptacyjne ich propagacji w powietrzu (przy uśrednieniu stężeń w odcinkach 24-godzinnych). Procedura adaptacji współczynników modelu (1) wymaga podania ich początkowych wartości (z poprzedniego okresu lub dowolnych innych) oraz bieżącej serii obserwacji 24-godzinnych stężeń SO_2 (pyłu), średniej prędkości wiatru i średniej temperatury powietrza. Zgodnie z opracowanym programem komputerowym wyznacza się kolejne wartości współczynników (metodą „antygradientową") [7, 8, 14] poprawiając dokładność prognozy (rys. 3).

Aby rozpocząć procedurę adaptacji modelu wyznaczono najpierw modele regresyjne dla stężeń SO_2 notowanych w stacji Dąbrowa Górnicza w miesiącu październiku a także dla całego sezonu 2006/2007 (dla celów porównania współczynników równania regresji). Przebiegi notowanych i obliczanych wartości dla modelu adaptacyjnego oraz modelu regresyjnego, opartych na współczynnikach modelu określonego na bazie danych z października przedstawiono na rysunku 3. Określone odchylenia resztowe s_r dla tych modeli (11,66 dla modelu regresyjnego oraz 7,53 dla modelu adaptacyjnego) wskazują, że modele adaptacyjne lepiej

prognozują wartości stężeń zanieczyszczeń (dzięki zdolności adaptacji do zmiennych warunków pogodowych). Otrzymane wyniki trudno jest porównywać z innymi, analogicznymi modelami, które były opracowywane w przeszłości ze względu na fakt, że modele stochastyczne cechują się swoistą oryginalnością.



Rys. 3. Przebiegi zgodności modeli stężeń SO_2 dla Dąbrowy Górniczej w wybranym okresie sezonu 2006/2007

Fig. 3. Courses of adequacy of SO_2 concentrations models for Dąbrowa Górnicza in chosen period of season 2006/2007.

Zabrze 2006/2007

$$S(t)= \mathbf{-2{,}908} + \mathbf{0{,}516}\cdot S(t\text{-}1) + \mathbf{0{,}011}\cdot(T\text{-}T_0)^2 + \mathbf{0{,}559}\cdot(v\text{-}v_0)^2 \qquad (6)$$

(3,6963) (0,0609) (0,00511) (0,1347)

R^2= 33,25%, S_r = 9,944, v_0 = 6, T_0 = 20

Dąbrowa Górnicza 2006/2007

$$S(t)= \mathbf{-0{,}006} + \mathbf{0{,}365}\cdot S(t\text{-}1) + \mathbf{0{,}015}\cdot(T\text{-}T_0)^2 + \mathbf{0{,}356}\cdot(v\text{-}v_0)^2 \qquad (7)$$

(2,764) (0,063) (0,004) (0,090)

R^2= 32,22%, S_r = 7,69, v_0 = 6, T_0 = 20

Dąbrowa Górnicza 2006/2007 – model wyznaczony dla danych z października 2006 roku

$$S(t)= \mathbf{-0{,}166} + \mathbf{0{,}453}\cdot S(t\text{-}1) + \mathbf{0{,}013}\cdot(T\text{-}T_0)^2 + \mathbf{0{,}253}\cdot(v\text{-}v_0)^2 \qquad (8)$$

(10,848) (0,185) (0,012) (0,397)

R^2= 15,60%, S_r = 6,25, v_0 = 6, T_0 = 20

Tabela. 1. Statystyki opisowe zmiennych: ditlenek siarki (SO_2), prędkość wiatru oraz temperatura, dla stacji w Zabrzu i Dąbrowie Górniczej w sezonach 2005/2006 i 2006/2007

Table 1. Statistical data for variables: sulphur dioxide (SO_2), wind velocity and temperature, for stations in Zabrze and Dąbrowa Górnicza, seasons 2005/2006 and 2006/2007

sezon		n	Średnia	Minimum	Maksimum	Odchylenie Standardowe
Zabrze						
2006/2007	Ditlenek siarki (SO_2) [$\mu g/m^3$]	182	23,20861	3,95455	57,26087	12,16163
	Prędkość wiatru [m/s]	182	1,60646	0,40417	4,24583	0,69321
	Temperatura [°C]	182	3,58616	-7,87917	16,01667	4,59523
Dąbrowa Górnicza						
2006/2007	Ditlenek siarki (SO_2) [$\mu g/m^3$]	178	21,79113	4,45455	52,90000	9,673012
	Prędkość wiatru [m/s]	151	1,18806	0,37917	3,46250	0,561915
	Temperatura [°C]	179	2,86028	-8,30870	15,06250	4,472751
Dąbrowa Górnicza – październik 2006						
2006/2007	Ditlenek siarki (SO_2) [$\mu g/m^3$]	31	15,04947	4,45455	32,13333	6,773375
	Prędkość wiatru [m/s]	31	0,79638	0,37917	1,86667	0,308380
	Temperatura [°C]	31	8,58883	-2,05833	15,06250	3,866390

Model adaptacyjny jest mniej stabilny w okresach nagłych zmian pogody lub kierunków nanosu zanieczyszczeń. Jeżeli pogoda jest stabilna, zgodność z wynikami rzeczywistymi jest wysoka. Warto nadmienić, że modele adaptacyjne są w pewnym stopniu zbliżone pod względem metodyki konstruowania modeli do sieci neuronowych, które uważa się za dobre narzędzie prognozy uśrednianych zanieczyszczeń powietrza na danym obszarze.

Ponadto, analizując wyprowadzone modele można zauważyć, że zależność aktualnego stężenia określonego rodzaju zanieczyszczenia od stężenia z poprzedniego okresu maleje wraz z długością odcinka czasu uśredniania pomiaru (doba, godzina, 30 minut). Oznacza to, że stan zanieczyszczenia sprzed np. godziny wpływa na aktualny stan w znacznie większym stopniu niż uśredniony wynik np. z poprzedniego dnia.

Literatura

1. **Bolzern P., Fronza G., Runze E., Uberhuber C.**: *Statistical analysis of winter sulphur dioxide concentration data in Vienna*, Atmosph. Envir., vol. 16 no 8, 1899-1906, 1982.
2. **Bringfelt B.**: *Important factors for the sulphur dioxide concentration in central Stockholm*. Atmosph. Envir. vol. 5, 949-972, 1971.
3. **Carach V., Mačala J.**: *Modelovanie znečistenia ovzdušia z cestnej dopravy*, Ochrana ovzdušia 2008, Vysoke Tatry – Strbske Pleso, 173-180, Bratislava, 2008.
4. **Carach V., Mačala J.**: *Road traffic NO_x emissions from passenger cars*, Transport and Logistics, vol. 12, 37-54, Košice, 2007.
5. **Juda J., Chróściel S.**: *Ochrona powietrza atmosferycznego*, WNT, Warszawa, 1974.
6. **Finzi G., Tebaldi G.**: *A mathematical model for air pollution forecast and alarm in an urban area*. Atmosph. Envir., vol. 16, no 9, 2055-2090, 1982.
7. **Foszcz D., Niedoba T., Siewior J., Tumidajski T.**: *Stochastic models of air pollutants spreading as the method of emission amount management allowing elimination of high pollution concentrations in ecosystems*, Environmental Management Accounting and Cleaner Production Conference, CD, Graz, Austria, 2006.
8. **Foszcz D., Niedoba T., Siewior J.**: *The methods of forecasting of SO_2 and suspended dust concentrations for warning purposes in the example of selected polluted regions in Poland*, in Ecosystems and Sustainable Development V, red. E. Tiezzi, C.A. Brebbia, S.E. Jorgensen and D. Almorza Gomar, 477-491, WIT Press, Southampton, Boston, Great Britain, 2005.
9. **Markiewicz M.T.**: *Podstawy modelowania rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w powietrzu atmosferycznym*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2004.
10. **Morawska-Horawska M.**: *Stochastyczne modele prognozy średniego dobowego stężenia SO_2 dla Krakowa,* Wiadomości IMGW, t. IX, z. 3, 1988.

11. **Pomorska K., Duda A.**: *Porównanie poziomu stężeń tlenków azotu w powietrzu na wybranych skrzyżowaniach ulic miasta Lublina w latach 2004 i 2005*, Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Politechnika Koszalińska, 209-219, Koszalin-Darłówko, 2007.
12. **Rastrigin L. A.**: *Contemporary principles to control complex objects*, Mir Publishers, Moscow, 1983.
13. **Skrzypski J.**: *Analiza i modelowanie pól imisji zanieczyszczeń powietrza w dużych miastach*, Polska Akademia Nauk, Łódź, 2001.
14. **Tumidajski T., Foszcz D., Gawenda T.**: *The principles of the building of average daily gas pollutants stochastic models for municipal agglomeration,* VI Conference on Environment and Mineral Processing, Czech Republic, Ostrava, 2002.
15. **Tumidajski T., Foszcz D., Niedoba T., Siewior J.**: *Ocena napływu zanieczyszczeń powietrza różnymi metodami statystycznymi*, Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska, no 23, Koszalin – Darłówko, Wydawnictwo Uczelniane PK, 2007.
16. **Tumidajski T., Foszcz D., Siewior J.**: *Wpływ lokalizacji stacji pomiarowych na efekty modelowania stochastycznego stężeń SO_2 w Górnośląskim Okręgu Przemysłowym*, Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska, no 22, Koszalin – Ustronie Morskie, Wydawnictwo Uczelniane PK, 2005.
17. **Walczewski J.**: *Charakterystyka warstwy granicznej atmosfery nad miastem (na przykładzie Krakowa)*, Materiały badawcze IMGW, Seria Meteorologia, no 22, 1994.
18. **Zwoździak J.**: *Prognozy i analizy stężeń zanieczyszczeń w powietrzu w regionie Czarnego Trójkąta*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1998.

Stochastic Models of Air Pollution in Industrial Agglomerations

Abstract

The Upper Silesian Industrial Region (GOP) is one of the most polluted regions in Poland. Because of the location of several important heavy industrial plants it is necessary to permanently monitor the various sort of dust and gas pollutants concentrations in this area. The paper presents the possibilities of stochastic air pollution modeling on the basis of data collected by monitoring stations. Several types of models were shown, including models applied in regions of big cities, like Stockholm, Vienna and Madrid, with special impact to so-called adaptive models. It was statistically proved that the formulae of the SO_2 propagation model for the GOP region is $S(t) = a + bS(t-1) + c(T - T_0)^2 + d(v - v_0)^2 + eQ_1 + fQ_2$. This equation was applied practically on the basis of the empirical data collected by selected monitoring stations. For the chosen monitoring station the directions of pollution flows and winds were shown graphically (fig. 1). Nest step was derivation of the SO_2 propagation model by

traditional regressive techniques (models from equations 6, 7 and 8), taking into consideration directions of air flows, and adaptive models (fig. 3) basing on the previous model formulae. The obtained models were statistically evaluated. It occurred that the models considering air flows directions show changes of pollution propagation characteristics The advantage of adaptive models, which take into consideration data from previous periods of time, was proved, as they forecast concentration of pollution far better than the traditional regressive models.

39

Udoskonalone sposoby akumulacji i rozdziału ciepła w instalacjach grzewczych

Leopold Naskręt
Thermatic CB-Polska INC., Warszawa

Aleksander Szkarowski
Politechnika Koszalińska

1. Wstęp

Oszczędność energii cieplnej jest istotnym elementem strategii współczesnego budownictwa. Poszukiwanie coraz sprawniejszych i bardziej wydajnych układów cieplnych do zastosowania w budynkach o różnym przeznaczeniu, stymuluje ciągły rozwój branży ciepłowniczej. Jednym z najbardziej skutecznych kierunków opracowań naukowo-technicznych jest doskonalenie sposobów akumulacji i rozdziału ciepła [1, 5, 6].

Zagadnienie to szczególnie komplikuje się w przypadku kojarzenia zróżnicowanych, pod względem temperatury i mocy, obiegów dostarczających energię i obiegów odbiorczych w ramach jednego, zespolonego układu cieplnego [4]. Niezgodności i różnice w pracy tych obiegów kreują zjawiska, które można sklasyfikować w następujący sposób:

- brak równowagi hydraulicznej i ostre sprzeczności współpracujących ze sobą obiegów;
- ujawnione podczas eksploatacji przewymiarowanie lub niedowymiarowanie źródła ciepła;
- zwiększoną częstotliwość tzw. „taktowania" (włączenia-wyłączenia, zmiany stopni mocy), kotła lub węzła cieplnego, a także poszczególnych siłowników urządzeń automatyki, skutkiem czego staje się obniżona sprawność układu, a w przypadku kotła również zwiększenie emisji substancji szkodliwych;
- ograniczoną zdolność wykorzystania i regulacji nadmiaru ciepła (np. kocioł na paliwo stałe; kominek);

- brak możliwości kojarzenia energii z różnych źródeł, o różnym potencjale energetycznym i przeznaczeniu jej do realizacji procesów grzewczych lub technologicznych założonych w obiekcie;
- niewykorzystanie energii strumienia powrotnego instalacji odbiorczej przy niedostatecznym rozbiorze ciepła;
- zwiększony czas rozruchu źródła ciepła i instalacji;
- wydłużoną reakcję źródła ciepła na zmieniające się parametry czynnika, zapotrzebowanie na moc w instalacji i warunki termiczne otoczenia;
- zmniejszenie efektywności energetycznej i ekonomicznej systemu.

Skutecznym rozwiązaniem w takich sytuacjach jest dynamiczne oddzielenie obiegów zasilających i instalacyjnych za pomocą rozdzielacza hydraulicznego oraz termodynamicznie uzasadnione zwiększenie pojemności zładu grzewczego w postaci akumulatora ciepła, o dokładnie określonej objętości, działającego według zasady uwarstwienia [2, 7]. Cały ten kierunek ma jeszcze sporo niewykorzystanych możliwości.

2. Zasada działania udoskonalonego akumulatora ciepła

2.1. Funkcja układu akumulacyjnego

Specyfiką układów akumulujących ciepło, jest zdolność magazynowania energii w czasie minimalnego poboru ciepła, a oddawanie jej w okresach szczytu. Szczytowe zapotrzebowanie na energię pokrywane jest sumą maksymalnej mocy źródła ciepła i strumienia pobieranej energii, wstępnie zgromadzonej w akumulatorze. W układzie energetycznym, jaki stanowi lub stanowią źródła ciepła z akumulatorem, zasadniczym zagadnieniem staje się uzasadnione zmniejszenie mocy źródła ciepła w procesie projektowania, zmierzającego do znalezienia pewnego kompromisu pomiędzy maksymalnym ograniczeniem jego mocy a możliwością akumulacyjną zbiornika.

Charakter pracy źródła lub źródeł ciepła w takim układzie energetycznym, jest wyznaczany stopniem naładowania akumulatora, niezależnie od potrzeb energetycznych układu lub układów odbiorczych, które na bieżąco są pokrywane z zapasów energii zmagazynowanej w zasobniku.

Odpowiednio dobrany akumulator ciepła, może przyjąć każdy nadmiar ciepła jaki pojawi się w układzie energetycznym, pełniąc tym samym rolę rezerwuaru bezpieczeństwa, co jest bardzo ważną funkcją podczas kojarzenia źródeł ciepła nie gwarantujących stałej mocy, np. kominka czy kolektorów słonecznych. W tej sytuacji powstaje problem połączenia strumienia lub strumieni ciepła o nieznanych z góry parametrach z układem akumulacyjnym, a następnie z układami odbiorczymi. Uniwersalnym narzędziem do rozwiązania tego problemu jest, zdaniem autorów, zasada warstwowości buforów ciepła.

2.2. Zagadnienie warstwowości

Atutem stosowania udoskonalonych warstwowych układów akumulacyjnych jest możliwość wykorzystania takich źródeł ciepła, które, z racji braku stabilności termicznej, np.: w instalacjach solarnych, w układach dostarczających ciepło potechnologiczne czy w strumieniu powrotnym obiegu wtórnego instalacji odbiorczej, nie mogą być zakwalifikowane do źródeł ciepła pewnych, gwarantujących określoną moc.

Rozwiązaniem może być tylko niezawodne, pionowe uwarstwienie czynnika grzewczego w objętości zasobnika. Zasada uwarstwienia powinna być przestrzegana niezależnie od tego, czy zasilanie medium grzewczym występuje ze źródła podstawowego, czy też ze źródeł wtórnych o różnym potencjale energetycznym tak, aby dopływało ono na odpowiedni poziom energetyczny akumulatora ciepła [5, 7, 8].

2.3. Zasady działania segmentu uwarstwiającego

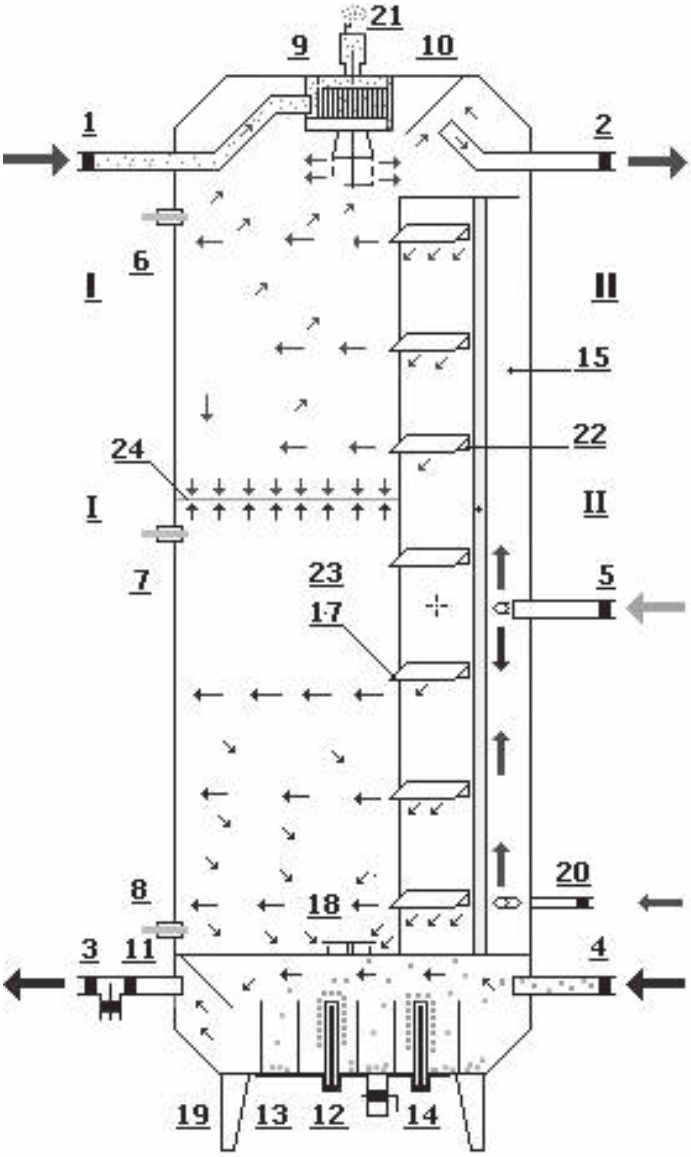
Zgodnie z ogólną zasadą działania zbiornika warstwowego [2, 6], w objętości zbiornika nie występuje zauważalne mieszanie się warstw czynnika grzewczego o różnej temperaturze i możliwe są następujące stany pracy (rys. 1):

- gdy zapotrzebowanie na wodę ogrzaną po stronie wtórnej (II), równe jest mocy cieplnej po stronie pierwotnej (I), zbiornik działa „na przelot”, czyli 1-9-2 na zasilaniu oraz 4-3 na powrocie;
- przy mniejszym zapotrzebowaniu energii strumień zasilający (1-9) rozgałęzia się na (9-2) i (9-18) i jednocześnie następuje ładowanie cieplne zbiornika z przesunięciem granicy wody ogrzanej (24) ku dołowi. Przy czym, strumień powrotny (4-3) uzupełniany jest przez schłodzoną wodę wypychaną z dolnej części zbiornika (18-3);
- przy większym zapotrzebowaniu ciepła, następuje rozładowywanie akumulatora (pobór zgromadzonego w nim ciepła) tak, że strumień zasilania (9-2) wspomagany jest przez strumień (18-2), a granica czynnika ogrzanego (24) przesuwa się ku górze zbiornika. Jak można zauważyć, strumień powrotny z instalacji (4-18) odpowiednio rozgałęzia się na strumień powracający do źródła (18-3) i strumień zapewniający rozładowywania zbiornika (18-2).

Istotnym szczegółem udoskonalonej konstrukcji warstwowego bufora jest króciec przyłączeniowy (5), który pozwala na łagodne włączenie się strumieni ciepła wtórnego (np. strumienia powrotu z instalacji o zawyżonej temperaturze czynnika przy braku rozbioru ciepła, wspomagającej pompy ciepła, ciepłą potechnologicznego itp.) na odpowiednim poziomie geometrycznym zbiornika, będącym analogicznie określonym poziomem temperaturowym, energetycznym.

W tym celu, zbiornik wyposażony jest w segment ładowania warstwowego (15), który połączony jest z objętością zbiornika (23), przez odpowiednio rozmieszczone w pionie, poziome szczelinowe otwory (22), zamknięte uchylno-obrotowymi zaślepkami (17). Medium ze źródła wtórnego (5), przepływa pionowo (w górę albo w dół, zależnie od jego temperatury) przez komorę segmentu ładowania (15) aż osiągnie poziom o tej samej gęstości, będącej funkcją jego temperatury.

W tym momencie, ciśnienie dynamiczne cieczy, wewnątrz komory ładowania, pokonuje sprężystość i ciężar zaślepki (17), pełniącej funkcję zaworu zwrotnego, która odchyla się na zewnątrz segmentu, a woda wpływa do zbiornika na poziomie o zbliżonej temperaturze.



Rys. 1. Schemat działania akumulatora warstwowego
Fig. 1. Operating principle of the layered buffer tank

Osobne przyłącze (20), zespolone z segmentem ładowania warstwowego, umożliwia przedstawionym sposobem niezależne ładowanie zasobnika energią z układów solarnych lub innych źródeł wtórnych z definicji mających obniżoną temperaturę.

2.4. Konstrukcja akumulatora warstwowego

Akumulator warstwowy, stanowi skonstruowane na zasadzie pionowego rozdzielacza hydraulicznego, wielozadaniowe, złożone technicznie urządzenie, z odpowiednio powiększoną przestrzenią hydrauliczną (23) i wydzieloną przestrzenią ładowania warstwowego (15), opcjonalnie zintegrowane z separatorem gazów (9) z odpowietrznikiem (21) i płytą oporową (10) zmieniającą kierunek strumienia po stronie zasilania układu pierwotnego oraz magnetoodmulnikiem (12; 13) po stronie strumienia powrotnego układu wtórnego.

Funkcjonowaniu zbiornika, towarzyszą ciągłe procesy równoważenia hydraulicznego układów dostarczających energię i układów odbiorczych, odgazowywania, odszlamiania i wychwytywania ferromagnetyków z medium grzewczego całego zładu.

Konstrukcyjnie zbiornik wyposażony jest w urządzenie do ładowania warstw (15), połączenie szczelinowe (18), opcjonalnie we wkłady magnetyczne (12), odmulnik segmentowy (13), płytę oporową (11), mufy przyłączeniowe czujek temperatury (6; 7; 8), izolację z miękkiej pianki poliuretanowej o grubości 100 mm (nie pokazanej na rysunku), 5 króćców przyłączeniowych (1; 2; 3; 4; 5) zakończonych odcinającymi zaworami kulowymi, zaślepione przyłącze (20) do podłączenia zestawu solarnego, spustowy zawór szlamowy (14), automatyczny odpowietrznik z zaworem odcinającym (21) oraz wsporniki (19) poziomujące zbiornik. Zbiornik wyposażony jest także w tulejki do osadzenia czujek temperaturowych (6; 7; 8) [2, 8, 9].

3. Akumulator z wieloma segmentami uwarstwiającymi

3.1. Założenia główne

W ostatnich latach opracowano wiele nowych rozwiązań zarówno technicznych jak i technologicznych dla systemów grzewczych, których najbardziej dostrzegalnym, wyróżniającym kryterium projektowym jest:

- podział sieci wewnętrznej c.o. i c.w.u. w układzie poziomym, gwarantujący indywidualne opomiarowanie każdego obwodu mieszkaniowego, każdego odbiorcy mediów (np. punktów usługowych, handlowych), coraz częściej umożliwiający zdalny odczyt zużycia mediów, przy zminimalizowanej ilości pionów c.o.;

- coraz szersze stosowanie wymiennikowych stacji mieszkaniowych (WSM) w systemie decentralnego przygotowania c.w.u.;
- zróżnicowanie rodzaju ogrzewania, przypisanego określonym pomieszczeniom funkcjonalnym obiektu, mieszkania przez podział wspólnego układu c.o. na kilka obwodów grzewczych, np. grzejnikowych, podłogowych, ściennych;
- zmniejszenie bezwładności cieplnej instalacji, np. przez zastosowanie grzejników o niewielkiej pojemności czynnika grzewczego, z bardzo rozwiniętą powierzchnią radiacji, jak grzejniki wielopanelowe, konwektorowe;
- udział automatyki w sterowaniu procesami grzewczymi i przygotowania c.w.u.

Rys. 2 obrazuje ideowy schemat zaopatrzenia obiektu w ciepło i wodę. Na schemacie przyjęto następujący system oznaczeń: c.o. – centralne ogrzewanie, c.w.u. – ciepła woda użytkowa, z.w.u. – zimna woda użytkowa, $\boldsymbol{M}_{11}\ldots\boldsymbol{M}_{32}$ – odbiorca ciepła (pion, lokal), $\boldsymbol{G}_z$ – strumień czynnika zasilającego instalację, $\boldsymbol{G}_p$- strumień czynnika powracającego, $\boldsymbol{t}_z$ – temperatura zasilania czynnika grzewczego, $\boldsymbol{t}_p$ – temperatura powrotu czynnika grzewczego, $\boldsymbol{G}_{p123}$, $\boldsymbol{t}_{m123}$ – strumień i temperatura zmieszania czynnika grzewczego w kolektorze powrotnym z pionów 1, 2, 3, $\boldsymbol{G}_{p23}$, $\boldsymbol{t}_{m23}$ – strumień i temperatura zmieszania czynnika grzewczego w kolektorze powrotnym z pionów 2, 3, $\boldsymbol{G}_{p3}$, $\boldsymbol{t}_{m3}$ – strumień i temperatura zmieszania czynnika grzewczego w kolektorze powrotnym z pionu 3, $\boldsymbol{G}_{p1}$, $\boldsymbol{t}_{m1}$ i $\boldsymbol{G}_{p2}$, $\boldsymbol{t}_{m2}$ – strumień i temperatura zmieszania czynnika grzewczego w ostatnim odcinku pionu odpowiednio 1, 2; $\boldsymbol{G}_{11}$, $\boldsymbol{t}_{p11}$; $\boldsymbol{G}_{12}$, $\boldsymbol{t}_{p12}$; $\boldsymbol{G}_{21}$, $\boldsymbol{t}_{p21}$; $\boldsymbol{G}_{22}$, $\boldsymbol{t}_{p22}$; $\boldsymbol{G}_{31}$, $\boldsymbol{t}_{p31}$; $\boldsymbol{G}_{32}$, $\boldsymbol{t}_{p32}$ – strumień i temperatura powrotu czynnika grzewczego z obwodu odbiorczego (pion, lokal).

Przy tak założonym podziale obiegów instalacji odbiorczej, z kompleksowym sterowaniem realizującym procesy technologiczne na poziomie końcowego odbiorcy, strumień powrotny układu wtórnego ($\boldsymbol{G}_p$), będzie mieszaniną czynnika grzewczego, powracającego z wszystkich pionów i obiegów funkcjonalnych ($\boldsymbol{G}_{ki}$), z ciągle zmieniającym się:

- natężeniem przepływu, według wzoru:

$$\boldsymbol{G}_p = \boldsymbol{f}\left(\sum_{\substack{k=1\\i=1}}^{\substack{k=m\\i=n}} \boldsymbol{G}_{ki}\right) \tag{1}$$

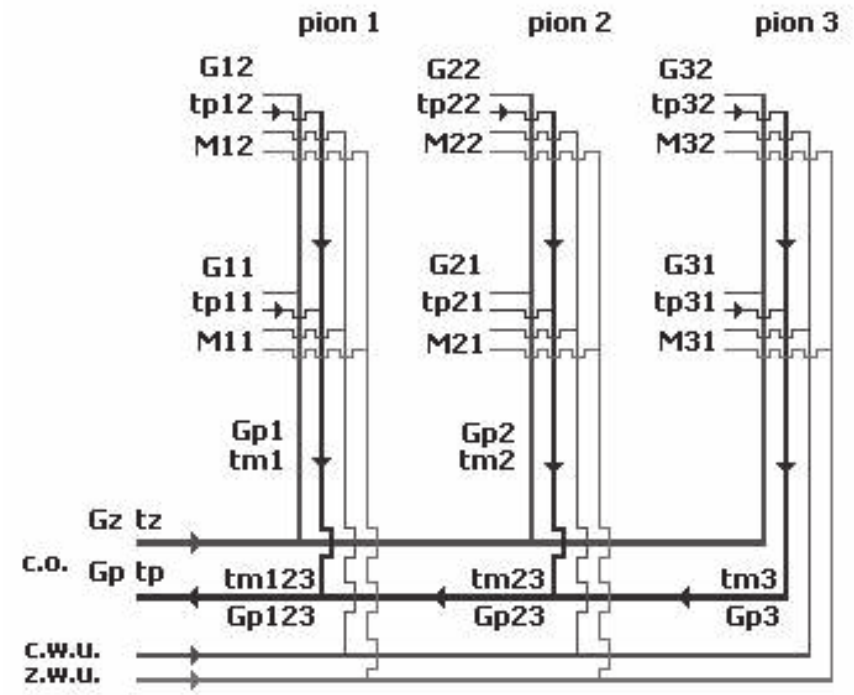
- temperaturą, zgodnie ze wzorem:

$$\boldsymbol{t}_p = \boldsymbol{f}\left(\boldsymbol{G}_{ki};\boldsymbol{t}_{p_{ki}}\right), \tag{2}$$

gdzie:

G_p – natężenie przepływu czynnika,
G_{ki} – natężenie przepływu czynnika powracającego z mieszkania,
t_p – temperatura powrotu,
k – oznaczenie pionu,
i – oznaczenie mieszkania w pionie.

W przedstawionym przykładzie na rys. 2: $m = 3$ – ilość pionów, $i = 2$ – ilość mieszkań w pionie.



Rys. 2. Tradycyjny schemat instalacji grzewczej
Fig. 2. Traditional heating system scheme

Analiza parametrów powrotu czynnika grzewczego, które są zróżnicowane w czasie, pozwala przyjąć koncepcję dezintegracji głównego strumienia powrotnego na wiele strumieni doprowadzających czynnik z obiegów funkcjonalnych, do odpowiednio wielu segmentów uwarstwiających, zamontowanych w teoretycznym akumulatorze ciepła [10]. W ten sposób, zgodnie z przedstawioną zasadą warstwowego ładowania zbiornika, zasobnik byłby ładowany jednocześnie w wielu punktach strumieniem powracającym z danego obiegu, na określonym poziomie temperaturowym.

Pozwoliłoby to uniknąć wielce prawdopodobnej sytuacji, w której wtórne strumienie o różnej temperaturze miałyby przepływać wewnątrz wspól-

nej sekcji ładowania (15), w różnych kierunkach wynikających z przypadkowego stosunku temperatury tych strumieni. Wsteczny ruch strumieni doprowadziłby do wzrostu ciśnienia statycznego, otwarcia zaślepek szczelinowych otworów (17) na poziome wcale nie odpowiadającym temperaturze w głównej objętości bufora. Nietrudno wnioskować, iż udaremniłoby to samą zasadę warstwowego ładowania.

Podobnie można pogrupować w instalacji odbiorczej obiektu piony, kierując się określoną specyfiką zapotrzebowania na ciepło indywidualnych odbiorców, w dwie lub trzy magistrale powrotne, podłączone do segmentów uwarstwiających. Takie podejście obrazuje schemat na rys. 3 z następującym systemem oznaczeń: 29 – wielosegmentowy (w tym przypadku trójsegmentowy) warstwowy akumulator ciepła, 1, 2, 3 – segmenty uwarstwiajace, $G_{z\mathrm{I}}$ – strumień czynnika zasilającego układ, $G_{p\mathrm{I}}$ – strumień powrotny z układu, τ_1 i τ_2 – temperatura zasilania i powrotu układu, G_z – strumień zasilający instalację, t_z – temperatura zasilania instalacji, G_{p1}, t_{m1}; G_{p2}, t_{m2}; G_{p3}, t_{m3} – strumień i temperatura powrotu czynnika grzewczego odpowiednio w pionie 1, 2, 3 (pozostałe oznaczenia jak na rys. 2).

W tak przyjętym rozwiązaniu, segment 1 będzie ładowany strumieniem czynnika grzewczego o natężeniu:

$$G_{p1} = f\left(\sum_{\substack{k=1\\i=1}}^{i=2} G_{ki}\right) \tag{3}$$

i o temperaturze:

$$t_{m1} = f\left(G_{ki}; t_{ki}\right), \tag{4}$$

segment 2 odpowiednio:

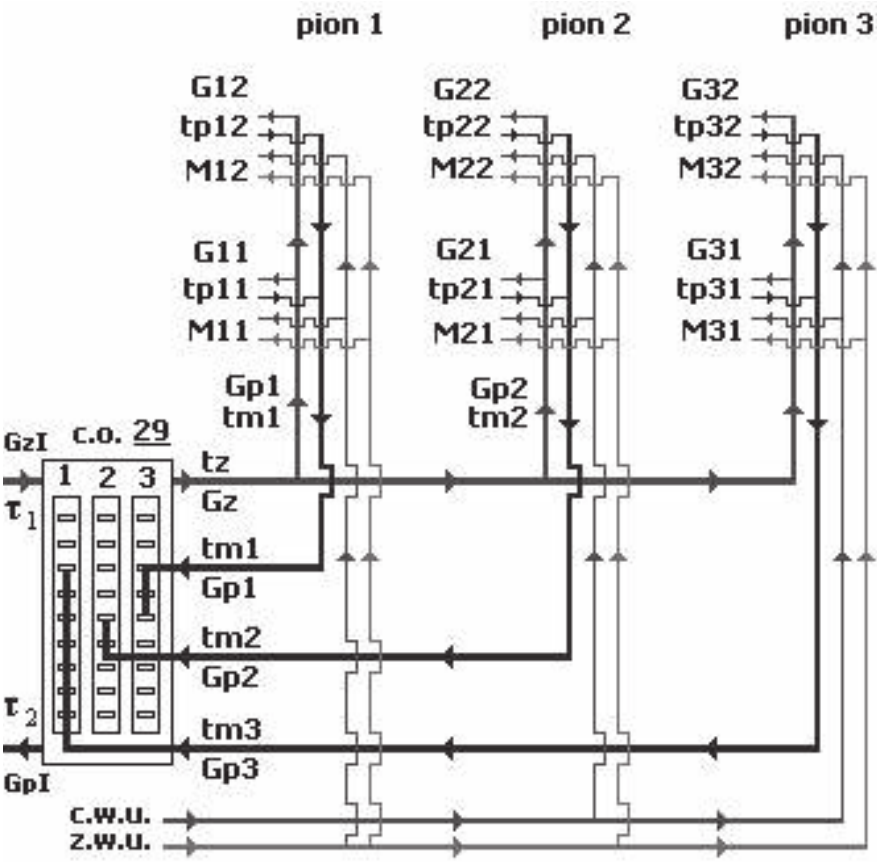
$$G_{p2} = f\left(\sum_{\substack{k=2\\i=1}}^{i=2} G_{ki}\right) \tag{5}$$

$$t_{m2} = f\left(G_{ki}; t_{ki}\right), \tag{6}$$

a segment 3:

$$G_{p3} = f\left(\sum_{\substack{k=3\\i=1}}^{i=2} G_{ki}\right) \tag{7}$$

$$t_{m3} = f\left(G_{ki}; t_{ki}\right) \tag{8}$$



Rys. 3. Zmodyfikowany schemat tradycyjnej instalacji grzewczej
Fig. 3. The modified scheme of traditional heating system

Ponieważ prawdopodobieństwo wystąpienia zgodności $G_{p1} = G_{p2} = G_{p3}$ oraz $t_{m1} = t_{m2} = t_{m3}$ jest znikome, z uwagi na indywidualny charakter funkcjonowania grzewczych obwodów mieszkaniowych, możemy założyć, że podczas pracy układu cieplnego, strumienie powrotne po stronie instalacyjnej, zawsze będą różnić się wielkością przepływu i temperaturą. Zróżnicowanie powrotnych temperatur zmieszania, gwarantuje osiągnięcie efektu wielowarstwowości w zbiorniku.

Rozwiązanie to znacznie komplikuje konstrukcję i technologię wykonania zbiornika. Aby je uprościć, autorzy proponują ograniczyć ilość segmentów uwarstwiających w zbiorniku do dwóch, poprzez łączenie w magistrale powrotne obiegów o takim samym lub zbliżonym schłodzeniu czynnika grzewczego.

3.2. Zasada działania akumulatora warstwowego dwusegmentowego

Działanie dwusegmentowego bufora wygodnie jest rozpatrywać na przykładzie konkretnego układu z decentralnym przygotowaniem c.w.u. (rys. 4.), [2, 3, 10]. Na schemacie przyjęto następujący system dodatkowych oznaczeń: $\boldsymbol{M}_{11}\ldots\boldsymbol{M}_{32}$ – odbiorca ciepła (pion, lokal) wyposażony w wymiennikową stację mieszkaniową (WSM); $\boldsymbol{G}_z$ – natężenie przepływu czynnika zasilającego instalację; $\boldsymbol{G}_{\mathrm{co}11}$, $\boldsymbol{t}_{\mathrm{co}11}$; $\boldsymbol{G}_{\mathrm{co}12}$, $\boldsymbol{t}_{\mathrm{co}12}$; $\boldsymbol{G}_{\mathrm{co}21}$, $\boldsymbol{t}_{\mathrm{co}21}$; $\boldsymbol{G}_{\mathrm{co}22}$, $\boldsymbol{t}_{\mathrm{co}22}$; $\boldsymbol{G}_{\mathrm{co}31}$, $\boldsymbol{t}_{\mathrm{co}31}$; $\boldsymbol{G}_{\mathrm{co}32}$, $\boldsymbol{t}_{\mathrm{co}32}$ – strumień i temperatura powrotu czynnika grzewczego z obwodu instalacji c.o. odbiorcy (pion, lokal), $\boldsymbol{G}_{\mathrm{ws}11}$, $\boldsymbol{t}_{\mathrm{ws}11}$; $\boldsymbol{G}_{\mathrm{ws}12}$, $\boldsymbol{t}_{\mathrm{ws}12}$; $\boldsymbol{G}_{\mathrm{ws}21}$, $\boldsymbol{t}_{\mathrm{ws}21}$; $\boldsymbol{G}_{\mathrm{ws}22}$, $\boldsymbol{t}_{\mathrm{ws}22}$; $\boldsymbol{G}_{\mathrm{ws}31}$, $\boldsymbol{t}_{\mathrm{ws}31}$; $\boldsymbol{G}_{\mathrm{ws}32}$, $\boldsymbol{t}_{\mathrm{ws}32}$ – strumień i temperatura powrotu czynnika grzewczego z obwodu mieszkaniowej stacji wymiennikowej, realizującej program przygotowania c.w.u. (pion, lokal), $\boldsymbol{G}_{\mathrm{co}1}$, $\boldsymbol{t}_{\mathrm{co}1}$; $\boldsymbol{G}_{\mathrm{co}2}$, $\boldsymbol{t}_{\mathrm{co}2}$; $\boldsymbol{G}_{\mathrm{co}3}$, $\boldsymbol{t}_{\mathrm{co}3}$ – strumień i temperatura zmieszania powrotu czynnika grzewczego w ostatnich odcinkach pionu c.o. odpowiednio 1, 2, 3, $\boldsymbol{G}_{\mathrm{ws}1}$, $\boldsymbol{t}_{\mathrm{ws}1}$; $\boldsymbol{G}_{\mathrm{ws}2}$, $\boldsymbol{t}_{\mathrm{ws}2}$; $\boldsymbol{G}_{\mathrm{ws}3}$, $\boldsymbol{t}_{\mathrm{ws}3}$ – strumień i temperatura zmieszania powrotu czynnika grzewczego w ostatnich odcinkach pionów 1, 2, 3, realizujących program przygotowania c.w.u. w systemie WSM, $\boldsymbol{G}_{\mathrm{co}23}$, $\boldsymbol{t}_{\mathrm{mco}23}$ – strumień i temperatura zmieszania powrotu czynnika grzewczego z pionu c.o. 2, 3, $\boldsymbol{G}_{\mathrm{co}123}$, $\boldsymbol{t}_{\mathrm{co}123}$ – strumień i temperatura zmieszania strumienia powrotu czynnika grzewczego z pionu c.o. 1, 2, 3 wpływającego do 1 segmentu uwarstwiającego akumulatora ciepła, $\boldsymbol{G}_{\mathrm{ws}23}$, $\boldsymbol{t}_{\mathrm{ws}23}$ – strumień i temperatura zmieszania strumienia powrotu czynnika grzewczego z pionów 2, 3, realizujących program przygotowania c.w.u. w systemie WSM, $\boldsymbol{G}_{\mathrm{ws}123}$, $\boldsymbol{t}_{\mathrm{ws}123}$ – strumień i temperatura zmieszania strumienia powrotu czynnika grzewczego z pionów 1,2,3, realizujących program przygotowania c.w.u. w systemie WSM, wpływającego do 2 segmentu uwarstwiającego akumulatora ciepła.

W tak zdefiniowanym schemacie można połączyć w jeden strumień, wszystkie strumienie powrotne c.o. (obliczeniowe schłodzenie czynnika do 20K):

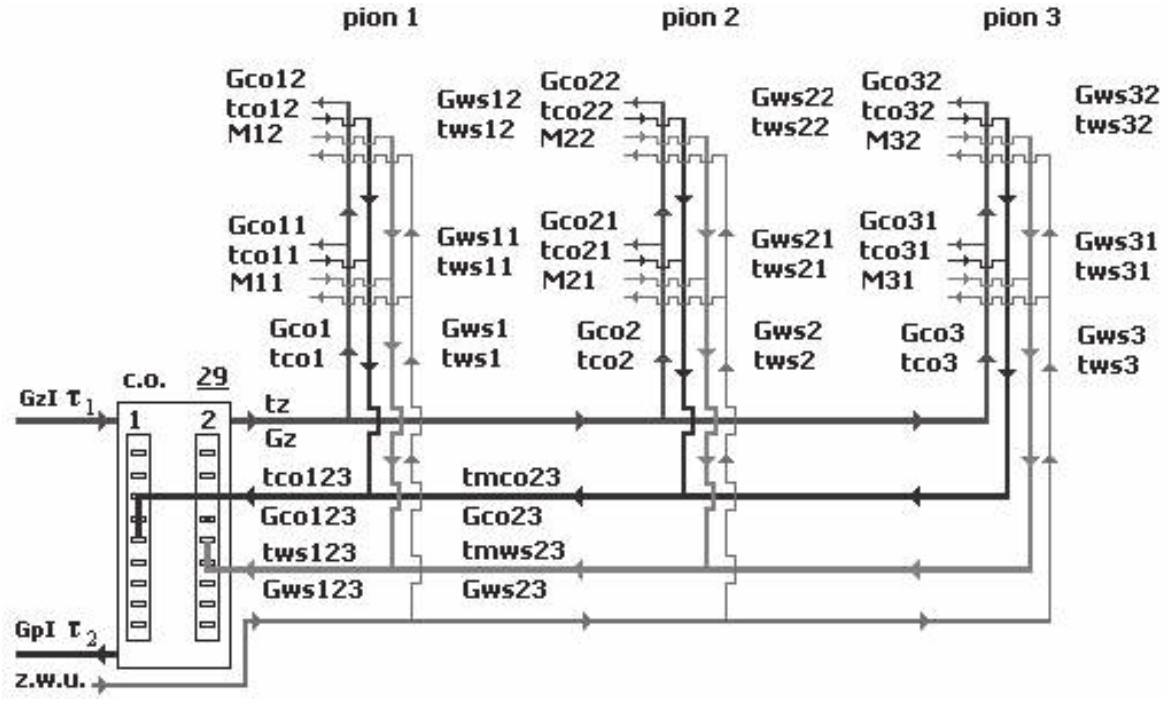
$$\boldsymbol{G}_{\mathrm{co}_{123}} = \boldsymbol{f}\sum_{\substack{k=1\\ i=1}}^{\substack{k=m\\ i=n}} \boldsymbol{G}_{\mathrm{co}_{ki}}\ ; \tag{9}$$

$$\boldsymbol{t}_{\mathrm{co}_{123}} = \boldsymbol{f}(\boldsymbol{G}_{\mathrm{co}_{ki}};\boldsymbol{t}_{\mathrm{co}_{ki}}) \tag{10}$$

i odpowiednio, wszystkie strumienie powrotne czynnika zasilającego wymiennikowe stacje mieszkaniowe, przygotowujące c.w.u. (obliczeniowe schłodzenie czynnika do 40K) [8]:

$$G_{\mathrm{wc}_{123}} = f\sum_{\substack{k=1\\i=1}}^{\substack{k=m\\i=n}} G_{\mathrm{wc}_{ki}}\ ; \tag{11}$$

$$t_{\mathrm{wc}_{123}} = f(G_{\mathrm{wc}_{ki}}; t_{\mathrm{wc}_{ki}}) \tag{12}$$

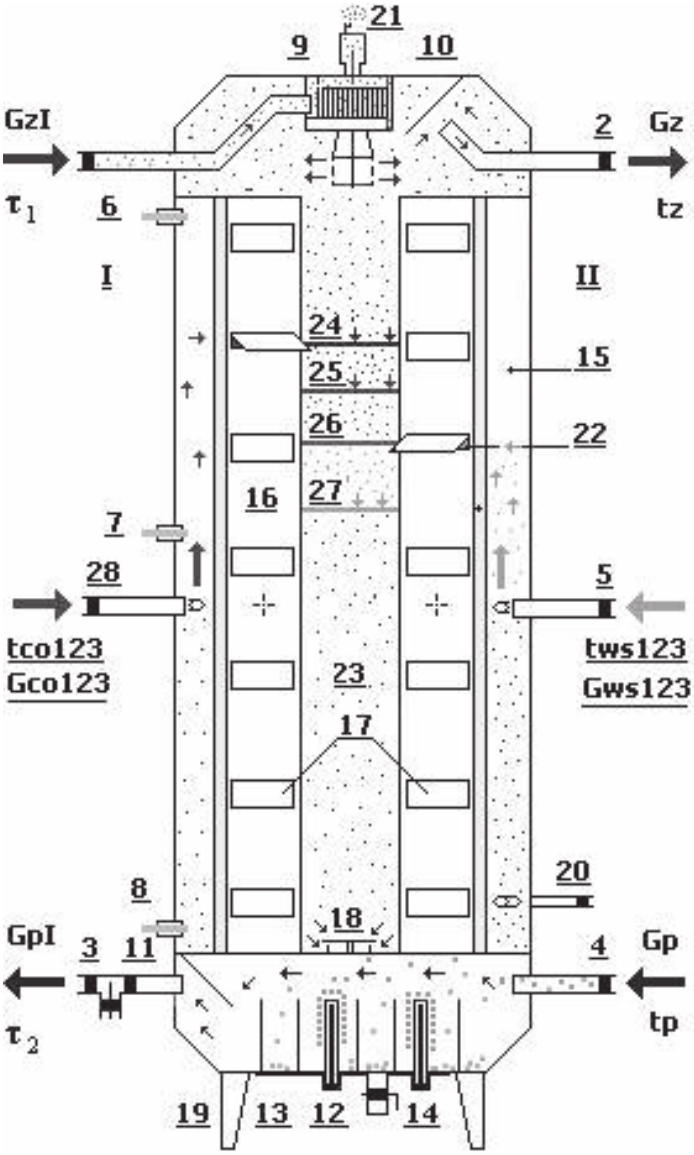


Rys. 4. Zmodyfikowany schemat instalacji grzewczej z decentralnym przygotowaniem ciepłej wody
Fig. 4. The modified scheme of heating system with non-central hot water preparing

Podczas pracy takiego układu cieplnego, w objętości zbiornika możliwe są następujące stany pracy (rys. 5):

1. Gdy zapotrzebowanie na czynnik grzewczy po stronie wtórnej (II), równe jest mocy cieplnej po stronie pierwotnej (I), zbiornik działa „na przelot", czyli strumień zasilający czynnika płynie po drodze 1-9-2, natomiast strumień powrotny po drodze 4-3.

2. Przy mniejszym zapotrzebowaniu energii, następuje ładowanie cieplne zbiornika z przesunięciem całego słupa czynnika grzewczego, z zachowaniem granic wody ogrzanej do różnych temperatur ku dołowi. Strumień powrotny obiegu wtórnego (II; króciec 3) łączy się z wypieranym czynnikiem o najniższej temperaturze z objętości zbiornika (szczelina 18) i wypływa strumieniem powrotnym obiegu pierwotnego (króciec 4).



Rys. 5. Schemat działania akumulatora warstwowego dwusegmentowego: 24, 25, 26, 27 – granice ogrzanej wody o odpowiednich temperaturach, 28 – króciec przyłączeniowy dodatkowego segmentu uwarstwiającego. Pozostałe oznaczenia jak na rys.1.

Fig. 5. Operating principle of the layered two-section buffer tank: 24-27 – levels of the heated water with appropriate temperatures, 28 – branch pipe of additional layering section. Other indications as illustrated in Fig. 1

3. Przy większym zapotrzebowaniu ciepła, następuje rozładowywanie akumulatora (pobór zgromadzonego ciepła), a cały słup ogrzanego czynnika grzewczego, z zachowaniem granic warstw ogrzanych do różnych temperatur przesuwa się ku górze zbiornika. Część strumienia powrotnego obiegu wtórne-

go włącza się i miesza z warstwą o najniższej temperaturze zbiornika. Pozostałość strumienia zasila powrót obiegu pierwotnego.

4. Gdy zapotrzebowanie na czynnik grzewczy po stronie wtórnej (II), równe jest mocy cieplnej po stronie pierwotnej (I) i zbiornik działa „na przelot", natomiast nie została wykorzystana cała energia i powracające strumienie czynnika grzewczego, różniące się między sobą temperaturą, mają temperaturę wyższą od obliczeniowej. Wówczas, oba strumienie czynnika grzewczego, (skierowane przy pomocy prostego układu termostatycznego zaworu trójdrogowego nie pokazanego na rysunku) wpływają króćcami zasilającymi (28) i (5) do segmentów uwarstwiających i zasilają objętość zbiornika. Czynnik o wyższej temperaturze przepływa przez segment uwarstwiający (16) do osiągnięcia poziomu o tej samej gęstości (24), będącej funkcją jego temperatury, po czym łagodnie wpływa do objętości akumulatora (23) i następuje ładowanie warstwowe czynnikiem o temperaturze $\boldsymbol{t}_{\mathrm{co123}}$. Granica temperatur (25) przesuwa się ku dołowi zbiornika. Drugi strumień czynnika o temperaturze $\boldsymbol{t}_{\mathrm{ws123}}<\boldsymbol{t}_{\mathrm{co123}}$, przepływa przez segment uwarstwiający (15) również do osiągnięcia poziomu o odpowiedniej gęstości (26) i ładuje warstwowo zasobnik czynnikiem o temperaturze $\boldsymbol{t}_{\mathrm{ws123}}$. Granica temperatur czynnika grzewczego (27) przesuwa się ku dołowi. Podczas ładowania, warstwa zawarta pomiędzy granicami (24) i (25) zwiększa swoją objętość i warstwa (25) (26) przesuwa się ku dołowi zbiornika, równocześnie wypierając, w tym samym kierunku, warstwę (26) (27). Strumień napływający przez segment uwarstwiający (15), zasila warstwę z kolejnych szczelin, które uaktywniają się w miarę przemieszczania się względem nich, stale zwiększającej swoją objętość warstwy (26) (27), o temperaturze $\boldsymbol{t}_{\mathrm{ws123}}$.

5. Tryb pracy przy mniejszym zapotrzebowaniu energii, kiedy następuje ładowanie cieplne zbiornika i nie została wykorzystana cała energia z powrotnych strumieni czynnika, posiadających temperaturę powrotu wyższą od obliczeniowej. Podczas tego trybu pracy, następuje przesunięcie ku dołowi całego słupa czynnika grzewczego, z zachowaniem warstw ogrzanych do różnych temperatur. Równocześnie, strumienie powracające z układu instalacyjnego (króćce 5 i 28), różniące się temperaturami powrotu i natężeniem przepływu, przepływają przez segmenty uwarstwiające (15; 16) i zasilają warstwy akumulatora odpowiadające ich gęstości. Ponieważ medium zawarte w całej objętości akumulatora, jest wypierane ku dołowi z racji ładowania od góry strumieniem nadmiaru energii oraz przez zwiększenie objętości ładowanych warstw strumieniami powrotnymi, stale zmienia się położenie ładowanych warstw, względem szczelin segmentów uwarstwiających. Strumienie ładujące, uwarunkowane dynamiką i termodynamiką zachodzących zjawisk, zasilają warstwy przez szczeliny znajdujące się na coraz niższym poziomie geometrycznym, gwarantującymi zgodność potencjału energetycznego z przesuwającymi się ku dołowi

warstwami. Nadmiar czynnika grzewczego, wypływa króćcem 3 z warstwy o najniższej temperaturze w zbiorniku do ponownego podgrzania.

6. Tryb pracy przy większym zapotrzebowaniu ciepła, kiedy następuje rozładowywanie akumulatora (pobór zgromadzonego ciepła) i nie została wykorzystana cała energia z powrotnych strumieni czynnika, posiadających temperaturę powrotu wyższą od obliczeniowej. Podczas tego trybu pracy, następuje przesunięcie ku górze całego słupa czynnika grzewczego, z zachowaniem warstw ogrzanych do różnych temperatur. Strumienie powracające z układu instalacyjnego (króćce 5; 28), różniące się temperaturami powrotu i natężeniem przepływu, przepływają przez segmenty uwarstwiające (15; 16) i zasilają warstwy akumulatora odpowiadające ich gęstości. Przemieszczanie się ku górze zbiornika, czynnika zawartego w całej objętości akumulatora, z racji pobierania zakumulowanej energii i zwiększanie objętości ładowanych warstw strumieniami powrotnymi, stale zmienia położenie ładowanych warstw, względem szczelin, przez które są one zasilane z segmentów uwarstwiających. Strumienie powrotne czynnika z instalacji, zasilają ładowane warstwy przez szczeliny znajdujące się na coraz wyższym poziomie geometrycznym, gwarantującymi zgodność temperatur z przesuwającymi się (ku górze) warstwami. Nadmiar czynnika grzewczego, z warstwy o najniższej temperaturze w zbiorniku, wypierany jest (króćcem 3) do ponownego podgrzania.

7. Gdy zapotrzebowanie na ciepło jest niewielkie, pierwotny obieg zasilający jest wyłączony, energia pobierana jest z akumulatora i powrotne strumienie instalacyjne niosą z sobą niewykorzystaną energię. W tym przypadku, następuje przesunięcie czynnika grzewczego ku górze zbiornika, z zachowaniem granic wszystkich ogrzanych warstw o różnej temperaturze. Strumienie powracające z układu instalacyjnego (króćce 5 i 28), różniące się temperaturą powrotu i natężeniem przepływu, przepływają przez segmenty uwarstwiające (15; 16) zasilając warstwy akumulatora odpowiadające ich gęstości. Słup czynnika, przemieszczający się ku górze z racji pobierania zakumulowanej energii oraz zwiększania objętości ładowanych warstw strumieniami powrotnymi, stale zmienia położenie tych warstw, względem szczelin, zasilających je z segmentów uwarstwiających. Strumienie powrotne czynnika z instalacji, zasilają ładowane warstwy przez szczeliny na wysokości, odpowiadającym ich poziomom energetycznym.

Zbiornik warstwowy dwusegmentowy zbudowany jest podobnie jak akumulator opisany w 2.4. Urządzenie zostało wyposażone w dodatkowy segment ładowania warstwowego (16), który połączony jest z objętością zbiornika (23), przez odpowiednio rozmieszczone w pionie, poziome szczelinowe otwory (22), zamknięte uchylno-obrotowymi zaślepkami (17). Drugi strumień medium do układu uwarstwiającego doprowadzane jest dodatkowym króćcem (28), [10].

4. Wnioski

Doświadczenie z wieloletnich obserwacji eksploatowanych warstwowych akumulatorów ciepła oparte o opracowania teoretyczne przedstawione w niniejszym artykule, pozwala prognozować korzyści z ich zastosowania w udoskonalonej wersji:

- obniżenie wielkości obliczeniowej mocy zainstalowanego zasadniczego źródła ciepła;
- zdecydowane zmniejszenie zużycia energii cieplnej w eksploatowanym obiekcie;
- znaczące podniesienie sprawności cieplnej całego układu cieplnego;
- możliwość kojarzenia źródeł ciepła o różnym potencjale energetycznym, w tym strumieni powrotnych czynnika grzewczego o zawyżonej temperaturze powrotu;
- złagodzenie niezgodności hydraulicznych i termodynamicznych w pracy poszczególnych obiegów układów cieplnych;
- stałe i wieloletnio porównywalne obniżenie kosztów zakupu energii, przy stosunkowo niewielkim nakładzie inwestycyjnym stanowiącym koszt akumulatora, dodatkowych magistral powrotnych, elementów sterowania i opomiarowania oraz koniecznej robocizny;
- osiągnięcie efektu ekologicznego, przez zmniejszenie mocy źródła lub źródeł ciepła, ograniczenie liczby ich załączeń i zmiany stopni mocy oraz możliwość kojarzenia z odnawialnymi źródłami ciepła.

Literatura

1. **Mizielińska K.:** *Zastosowanie pionowego rozdzielacza hydraulicznego w modernizowanych, małych źródłach ciepła*. PI, nr 6, 1996.
2. **Naskręt L.:** *Udoskonalone akumulatory ciepła*. Magazyn Instalatora, 4/2005.
3. **Szkarowski A., Łatowski L.:** *Ciepłownictwo*. WNT. Warszawa, 2006.
4. **Naskręt L.:** *Kompleksowe rozwiązanie energooszczędnego systemu grzewczego*. Magazyn Instalatora, 5-6/2005.
5. **Szkarowski A., Naskręt L.:** *Zasady projektowania zrównoważonych hydraulicznie zrównoważonych układów cieplnych*. Magazyn Instalatora, 10/2006.
6. **Szkarowski A., Naskręt L.:** *Rozdział przepływu wody w instalacjach grzewczych*. Magazyn Instalatora, 11/2006.
7. **Szkarowski A., Naskręt L.:** *Na straży przepływu*. Magazyn Instalatora, 1/2007.
8. **Meibes**. Materiały techniczne, Leszno 2004-2008.
9. **Sinus.** Materiały techniczne, 2004÷2008.
10. Opracowanie własne autorów.

Improved Methods of Accumulation and Distribution of Heat in the Heating Systems

Abstract

Saving the heat energy is an important element of the strategy of modern construction. The search for more efficient and more productive thermal systems for use in buildings for different purposes stimulates the continuous development of heating industry (Fig. 2, 3, 4). One of the most effective lines of such operations is improvement of the accumulation and distribution of heat (Fig.1).

The issue is especially complicated in the case of associating different (in terms of temperature and power) energy supply and receiving flow section in a whole integrated heating system (Fig. 3).

Effective solution in such situations is a dynamic separation of power supply and installation circuits using a hydraulic splitter and reasonable thermodynamic increase of heat transfer medium volume in heating system in the form of heat accumulator, a well-defined volume, acting according to layering rules (Fig. 4).

Universal tool to solve this problem according to the authors is presented in the paper the extensive application of the principles of layered heat buffer tanks (Fig. 5).

Advantages of application of improved version of stratified heat accumulators are following:

- decrease of size of computational power of installed main heat source;
- significant decrease of consumption of thermal energy in the exploited object;
- significant increase of thermal efficiency of the whole heating installation;
- possibility of association of heat sources with different energetic potential, including return streams of heating medium with inflated temperature of recycle;
- appeasement of hydraulic and thermodynamical incompatibilities during work of the individual circulations of heating installations;
- constant and long term comparable decreasing of costs of purchase of energy, at comparatively small investment outlays, which are the cost of accumulator, additional return mains, units of steering and measurement and necessary labour;
- achievement of ecological effect, by decrease power of heat source or sources, limitation the number of their power-ups and changes of the power stages and the possibility of association with the renewable sources of heat.

40

Badanie możliwości uzyskania pigmentów żelazowych z odpadów metalurgicznych[1]

Barbara Tora
Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

Marian Kurzac
Reaflot Sp. z o.o., Zabrze

Zbigniew Tajchman
Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

1. Wprowadzenie

Historia pigmentów żelazowych jest bardzo długa, starsza nie tylko od historii ludzkiej cywilizacji, ale nawet od dziejów ludzkiego gatunku. Już 350÷400 tysięcy lat temu neandertalczycy (*Homo neanderthalensis*) i ich poprzednicy, ludzie wyprostowani (*Homo erectus*), wykorzystali naturalny pigment żelazowy – **ochrę** – jeśli nie do zdobienia własnych ciał, to przynajmniej do malowania i posypywania ciał swoich zmarłych. Obok hematytu ochra była symbolem życia, a jej czerwony kolor kojarzono z krwią. Ochra, obok innych pigmentów będących związkami żelaza oraz obok węgla drzewnego, była także używana przez malarzy jaskiniowych żyjących w okresie kultury magdaleńskiej. Używano ją do konserwacji i obróbki skór oraz jako pigment używany do malowania wyrobów artystycznych [4].

W późniejszych wiekach ochra używana była jako składnik wielu materiałów barwiących. W Egipcie wytwarzano m.in. na bazie ochry specjalne tusze, używane w malarstwie ściennym i do makijażu.

Ochra należy do pigmentów naturalnych, gdyż występuje w środowisku naturalnym i może być z niego pozyskana. Nie jest substancją, lecz mieszaniną

[1] Praca została wykonana w ramach działalności statutowej Wydziału Górnictwa i Geoinżynierii Akademii Górniczo-Hutniczej

glinokrzemianów, krzemianów, siarczanów i barwnych tlenków, najczęściej żelaza, ale także antymonu, bizmutu, molibdenu czy uranu. Domieszkowo mogą występować też materiały ilaste, kwarc, a nawet szczątki organiczne.

W zależności od składu i stopnia rozdrobnienia tlenków ochra przybiera barwę od kremowożółtej do brązowej, a nawet czarnej. Ochra żelazista ma odcień czerwony lub czerwonopomarańczowy, ochra antymonowa jest żółta, bizmutowa – kremowożółta, uranowa – cytrynowożółta, molibdenowa – czarna. W naturze występuje w postaci proszku, dlatego konieczne jest użycie jej w postaci farby wraz z odpowiednim wypełniaczem. Kolor i odcień ochry może być modyfikowany działaniem podwyższonej temperatury: żółta ochra podgrzana do 200°C zmienia kolor na pomarańczowoczerwony.

Pigmentem, który był już używany równie dawno jak ochra, jest **hematyt**. Pigment ten jest minerałem, tlenkiem żelaza (III), Fe_2O_3. Był eksploatowany już u schyłku paleolitu, m.in. w Polsce, w Górach Świętokrzyskich. Jego nazwa związana jest z greckim słowem o znaczeniu „krew", co ma bezpośredni związek z ciemnoczerwonym kolorem. Jest minerałem bardzo pospolitym, rozpowszechnionym we wszystkich głównych typach skał. Występuje w skupieniach o różnej formie, m.in. jako żelaziak czerwony (skupienia zbite, skrytokrystaliczne), błyszcz żelaza (skupienia grubokrystaliczne), mika żelazna (skupienia o formie cienkich tabliczek) czy krwawnik (skupienia skorupowe i naciekowe).

Pigmenty żelazowe, podobnie jak inne rodzaje pigmentów nieorganicznych, posiadają bardzo wiele zalet, które decydują o ich szerokim stosowaniu do dziś w różnych gałęziach przemysłu. Podstawową ich zaletą jest odporność na działanie światła, na zmiany temperatury i zmiany warunków atmosferycznych. Pigmenty żelazowe są też odporne na działanie cementu i wapna. Dużą zaletą jest także dobra dyspergowalność w różnych układach. Pozytywną cechą jest również to, że pigmenty żelazowe, w przeciwieństwie do związków ołowiu czy rtęci, nie są wyrobami toksycznymi, ponadto są bezwonne i niepalne. Cechują się wreszcie wysoką jakością w zakresie intensywności barwienia, zdolnością krycia i łatwością rozprowadzania w suchych mieszankach.

Obecnie ochra stosowana jest do produkcji farb, lakierów, zabarwiania wyrobów ceramicznych, tworzyw sztucznych, materiałów budowlanych (jak kostki brukowe, prefabrykaty betonowe, tynki, dachówki, eternit, lastriko), także w przemyśle kosmetycznym. Odmiana ilasto-limonitowa ochry o kolorze żółtym do złocistobrunatnego określana jest jako **ugier**. Używana jest do wyrobu farb olejnych i wodnych klejowych. Hematyt używany jest do wyrobu farby – czerwonej ochry. Inną wciąż używaną odmianą ochry żelazowej jest **sjena** (czerwień wenecka), barwy żółtobrunatnej do ciemnobrunatnej, przybierająca po wyprażeniu zabarwienie czerwonopomarańczowe albo czerwonobrunatne. Sjeny używa się do wyrobu farb olejnych.

Przy produkcji wyrobów betonowych dozuje się pigmenty zazwyczaj w ilości od 3 do 5% wagowo w stosunku do masy cementu w mieszance, uzyskując barwę zależną od indywidualnych potrzeb producenta. Na poziomie maksymalnie 8% uzyskuje się maksymalne nasycenie kolorem. Pigmenty można dodawać zarówno do wody zarobowej, jak również do suchej mieszanki gwarantując jednak taki czas mieszania, aby uzyskać dokładne i równomierne ich wymieszanie i uzyskanie żądanego efektu końcowego.

Rocznie produkuje się globalnie około 700 000 ton pigmentów żelazowych, z czego najwięcej zużywa się w przemyśle budowlanym oraz w wyrobach malarskich (ponad 70% wyrobów malarskich zużywa również budownictwo). Otrzymuje się je z naturalnych złóż, a częściowo otrzymuje także na drodze syntezy chemicznej. Obecnie najbardziej eksploatowane złoża naturalnych pigmentów żelazowych to żółcienie żelazowe występujące we Włoszech, na Cyprze i w Indiach, czerwienie żelazowe w Hiszpanii i w Zatoce Perskiej, brunaty żelazowe w Hiszpanii, mikopodobne pigmenty żelazowe w Austrii.

Specjalne zastosowanie znajduje mikopodobny pigment żelazowy (MIO, MIOX – *Micaceous Iron Oxide*). Należy on do grupy antykorozyjnych pigmentów inertnych. Pigmenty inertne, zwane też barierowymi, to takie, które na powierzchni powłoki (np. farby z pigmentem MIO) tworzą warstwę barierową nieprzepuszczalną dla H_2O, O_2 i SO_2. Mają one budowę płytkową, podobną do miki (stąd nazwa „mikopodobny"), dzięki czemu tworzą ścisłą warstwę. MIO jest czystym tlenkiem żelaza (III) – Fe_2O_3.

Inne naturalne pigmenty wydobywa się postaci rudy, którą się miele i poddaje procesowi usuwania zanieczyszczeń i suszy. Tak przygotowany materiał poddaje się kalcynacji w celu usunięcia wody hydratacyjnej, z wyjątkiem żółcieni żelazowej, która w procesie kalcynacji zmienia barwę na czerwoną. Po tym procesie pigmenty się mikronizuje, poddaje badaniu kontroli jakości i pakuje.

Wysokie zapotrzebowanie na pigmenty żelazowe spowodowało, iż zaczęto także produkować je na drodze syntetycznej. Obecnie istnieją różne metody uzyskiwania syntetycznych pigmentów żelazowych.

Czerwień żelazową można otrzymać metodą kalcynacji siarczanu żelaza (II), kalcynacji żółcieni żelazowej, utleniania żelaza (II) do żelaza (III) oraz innymi. Pigment ten jest praktycznie najczęściej stosowane w budownictwie, np. do barwienia kostki brukowej na czerwono, dachówek (również zmieszane z innymi pigmentami np. czernią, żółcienią i innymi), a także do produkcji farb np. farb w kolorze czerwonym tlenkowym.

Czerń żelazową otrzymuje się na drodze utleniania żelaza (II) do żelaza (III). Wykorzystywana jest do produkcji tuszów do drukarek, w budownictwie jako barwnik dachówek, kostek brukowych oraz do przyciemniania barw innych pigmentów.

Żółcień żelazowa jest bardzo odporna na światło i czynniki chemiczne oraz warunki atmosferyczne, nie jest natomiast zbytnio odporna na temperaturę. Żółcień żelazowa syntetyczna otrzymywana jest metodą Pennimana, która polega na otrzymaniu zarodków kryształków FeO·OH w wyniku zasadowej hydrolizy siarczanu żelazawego.

Brunaty żelazowe można otrzymać w wyniku zmieszania innych pigmentów żelazowych lub w wyniku strącania podobnego jak w otrzymywaniu czerwieni żelazowej, jednakże barwa brunatna zależy od warunków prowadzenia syntezy. Inną metodą jest wypalanie mieszaniny tlenków np. Fe_2O_3, ZnO, MgO w odpowiednich warunkach. Brunaty otrzymywane w wyniku mieszania z żółcienią żelazową wykazują małą odporność na temperaturę w przeciwieństwie do syntezowanych chemicznie brunatów żelazowych.

2. Wykorzystanie szlamów konwertorowych do produkcji pigmentów – badania własne

Zapotrzebowanie na pigmenty żelazowe jest duże. Mimo ich względnie wysokiej dostępności ze złóż produkuje się je także na drodze syntetycznej. Produkcja pigmentów żelazowych z odpadów jest więc uzasadniona gospodarczo i rokuje nadzieje na opłacalność ekonomiczną. Jedną z przebadanych możliwości produkcji pigmentów z odpadów są szlamy konwertorowe z krakowskiej huty im. Sendzimira, z których uzyskano brązowe pigmenty, mogące znaleźć zastosowanie w barwieniu kostek brukowych [7]. Podobne badania wykonano, z mniej obiecującym skutkiem, na materiale odpadowym z hut czeskich [2].

Żelazonośne pyły i szlamy powstają w hutnictwie żelaza w wyniku stosowania różnych metod odpylania. Ze względu na ich wartość metalurgiczną, a także konieczność ochrony środowiska naturalnego, pozytywnym działaniem jest ich zagospodarowanie. Największe ilości pyłów i szlamów powstają w czterech podstawowych wydziałach hutniczych a mianowicie: w spiekalni rud, w wydziale wielkich pieców, wydziale produkcji staliwa i walcowni. W wydziałach tych powstają pyły i szlamy o różnych własnościach, co wymaga stosowania różnych metod ich przygotowania do dalszego wykorzystania.

W spiekalniach rud używanych w Polsce problem szlamów konwertorowych został już praktycznie rozwiązany. Mimo stosowania suchych metod odpylania, wychwytywane pyły są zatapiane w tzw. korytach zgrzebłowych, do których podawane są również inne odpady np. przepady z taśmy spiekalniczej, czy woda ze zmywania podłóg czy podestów. Utworzony szlam ma skład chemiczny praktycznie taki sam jak produkowany spiek, i dlatego może być w całości zawracany do produkcji. Jedyną różnicą jest podwyższona ilość substancji alkalicznych, które, przechodząc do spieku, mogą stwarzać poważne

problemy w wielkich piecach, związane z niszczeniem obmurowania ogniotrwałego.

Inaczej przedstawia się sytuacja w wielkich piecach. Są one odpylane częściowo na sucho (wstępnie), a częściowo na mokro (przez odpylacze końcowe). Ilość pyłów suchych waha się od 3 do 20 kg/t surówki. Ich cechą jest wysoka zawartość węgla oraz podwyższona zawartość cynku i alkaliów. Pyły wielkopiecowe są mimo to albo w całości zagospodarowywane w spiekalni rud, albo też sprzedawane do cementowni.

Na trudności natrafia natomiast zagospodarowanie szlamów wielkopiecowych. Główną przeszkodę stwarza ich wysokie uwodnienie i skład chemiczny: nadmierna ilość cynku i ołowiu. O ile odwodnienie i podsuszenie szlamów oczekuje na rychłe rozwiązanie, o tyle brak na razie radykalnej koncepcji zmiany składu chemicznego. Udało się jedynie opracować metodę oddzielania frakcji o największej zawartości cynku i ołowiu. Dzięki temu choć zarówno w Polsce, jak i na świecie szlam wielkopiecowy jest wciąż składowany na zwałowiskach, to jednak nawet 80% ogólnej jego ilości może zostać zagospodarowane.

Jeszcze poważniejszy problem stanowią szlamy konwertorowe, powstające w stalowniach konwertorowych, odpowiedzialnych u nas za prawie 2/3 produkcji stali. Ich ilość wynosi 8÷12 kg/t stali. Główną przeszkodą w ich zagospodarowaniu jest ich uwodnienie oraz zawartość pierwiastków szkodliwych. W stalowniach elektrycznych i martenowskich powstają z kolei (w jeszcze większych ilościach) pyły o wysokiej zawartość cynku, ołowiu i alkaliów. Metoda odwodnienia i dosuszania szlamów została już opracowana, jednak usunięcie cynku, ołowiu i alkaliów wciąż stanowi problem.

2.1. Technologia stosowania pigmentów żelazowych

Produkowane i importowane pigmenty są wysokoprocentowymi tlenkami żelaza. Są substancjami bezwonnymi, nietoksycznymi i niepalnymi. Cechują się wysoką jakością w zakresie intensywność barwienia, zdolnością krycia i łatwością rozprowadzania w suchych mieszankach. Całkowicie zaspakajają potrzeby przemysłu budowlanego w zakresie barwienia wyrobów betonowych, takich jak: kostki brukowe, dachówki, eternit, lastriko, przy produkcji tynków szlachetnych, farb i lakierów. Pigmenty żelazowe są odporne na działanie warunków atmosferycznych, światła, cementu, wapna i po fachowym zarobieniu, dają wyroby o trwałym, żądanym zabarwieniu.

Przy produkcji wyrobów betonowych dozuje się pigmenty w ilości od 3 do 5% wagowo w stosunku do masy cementu w mieszance, uzyskując atrakcyjne barwy w zależnie od indywidualnych potrzeb producenta.

Pigmenty można dodawać zarówno do wody zarobowej, jak również do suchej mieszanki gwarantując jednak taki czas mieszania, aby uzyskać dokładne i równomierne ich rozdzielenie. Bardzo ważne jest przeprowadzenie prób okre-

ślających ilość zadawanego pigmentu dla danego kruszywa i cementu tak aby uzyskać żądany efekt końcowy.

Należy zaznaczyć, że na odcień gotowych wyrobów oprócz pigmentu ma wpływ cały szereg innych czynników jak:

– Poziom pigmentacji

Przy poziomie podawanym jako procent ciężaru cementu w suchej mieszance betonowej w zakresie od 5 do 8% następuje pełne nasycenie koloru. Dalsze jego dodawanie nie spowoduje większego efektu kolorystycznego. Natomiast przy dozowaniu pigmentu na poziomie minimalnej dawki np. 3% lub poniżej wahania w materiałach podstawowych, czy też błąd w dozowaniu, powodują niewspółmiernie różnice w odcieniach koloru.

– Kolor własny cementu

Dostępne na rynku cementy produkowane są w zakresie odcieni od białego, poprzez jasno-szary, do ciemno-szarego. Kolor własny cementu ma szczególnie ważne znaczenie przy uzyskiwaniu jasnych wybarwień np. żółcieni, jasnych brązów.

– Współczynnik woda/cement

W przypadku barwienia betonu odcień jaśnieje wraz ze wzrostem zawartości wody.

– Rodzaj i kolor kruszywa

Przy barwieniu betonu barwione jest wyłącznie spoiwo otaczającego kruszywo, a nie samo kruszywo. Ponieważ oddziaływanie warunków atmosferyczne powoduje odsłanianie ziaren kruszywa to ich naturalny kolor ma wpływ na efekt kolorystyki wyrobu. Należy więc dobierać, o ile można, kolor kruszywa zbliżony do żądanego koloru wyrobu.

– Sposób wytwarzania mieszanki betonowej

Aby zapobiec zjawisku niedokładnego rozprowadzania pigmentu w mieszance należy zwrócić uwagę na dwa podstawowe elementy:

- czas mieszania,
- kolejność zasypywania składników mieszanki.

Czas mieszania jest oczywistym czynnikiem niejednokrotnie ograniczonym parametrami linii technologicznej. Bardzo zaś istotnym elementem jest kolejność zasypu składników mieszanki.

Pierwszy dozowany powinien być piasek z kruszywem, w następnej kolejności pigment, zaś kolejność pozostałych składników, cementy i wody, jest już bez znaczenia. W tabeli 1 przedstawiono właściwości wybranych pigmentów żelazowych.

Tabela 1. Właściwości fizyko-chemiczne pigmentów żelazowych
Table 1. Physical-chemical properties of ferric pigments

Pigment		żółcień żela-zowa 500	czerwień żelazowa 110	czerwień żelazowa TP-303	czerwień żelazowa 130	czerwień żelazowa 300	czerwień żelazowa 301
Porównywalny do pigmentu	Bayferrox	420	110	130	130	222	
	Ferroxon	510	410	430	430	422	
Kolor zgodny ze wzorcem		żółty	czerwony ceglasty	czerwony klinkier	czerwony klinkier	czerwony wrzos	czerwony ceglasty
Intensywność barwy w stosunku do wzorca % min.		95	95	95	czerwony ceglasty	95	95
Zawartość żelaza jako Fe_2O_3 % min.		85	95	96	95	95	95
Substancje lotne w 105°C % max		1	1	0,4	1	1	1
Pozostałość na sicie (63 μm) % max		0,3	0,3	0,08	0,3	0,3	0,3
Wartość pH		4-7	4-7	4-7	4-7	3-7	3-7
Liczba olejowa		23-35	20-25	24-26	20-25	20-25	20-25
Substancje rozpuszczalne W wodzie % max		0,5	0,5	0,3	0,5	0,5	0,5
Chlorki siarczany rozpuszczalne w wodzie % max		0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Odporność na temperatury °C		120	200	900	200	900	200
Dozowanie do masy cementu %		4-5	3-4	4-5	3-4	5-7	4-6

Tabela 1. cd.
Table 1. cont.

Pigment		brąz żelazowy	brąz fepren HM-470	czerń żelazowa	czerń żelazowa Cm	zieleń żelazowa	metoda badań
Porównywalny do pigmentu	Bayferrox	665	665	318			
	Ferroxon	955	955		ZS-12	NJ	
Kolor zgodny ze wzorcem		brązowy	brązowy	antracyt jasny	antracyt ciemny	zielony	ISO 787-1
Intensywność barwy w stosunku do wzorca % min.		95	95	95	95	95	ISO 787-16
Zawartość żelaza jako Fe_2O_3 % min.		95	Fe 22 Mn 34	95	65 C 33	43	ISO/DIS 1248-8 (1996)
Substancje lotne w 105°C % max		1	1	1	1	1	ISO 787-2
Pozostałość na sicie (63 μm) % max		0,2	0,15	0,3	0,2	0,3	ISO 787-7
Wartość pH		4,6	4-7	4,7	4-7	5-8	ISO 787-9
Liczba olejowa		20-25	15-20	20-25	20-25	20-30	ISO 787-5
Substancje rozpuszczalne W wodzie % max		0,4	0,5	0,5	0,5	-	ISO 787-3
Chlorki siarczany rozpuszczalne w wodzie % max		0,2	0,2	0,2	0,2	-	ISO 787-13
Odporność na temperatury °C		130	400	100	100	-	
Dozowanie do masy cementu %		3-4	4-5	3-4	3-4	3-4	

2.2. Badanie możliwości zastosowania szlamów konwertorowych z Huty Mittal Steel w Krakowie do produkcji pigmentów

Do badań pobrano próby ze składowiska szlamów konwertorowych w Pleszewie. Jest to selektywne składowisko Huty Mittal Steel (dawniej Huta im. Tadeusza Sędzimira).

Własności fizyko-chemiczne szlamów przedstawiono w tabeli 2. Pobrane próby były mielone do granulacji przedstawionej w tabeli 3.

Następnie próby były suszone i prażone w różnych temperaturach przez czas jednej godziny. Próbki pigmentów były prażone temperaturach 450°C, 550°C, 650°C, 750°C, 850°C.

Wyniki otrzymanych pigmentów w warunkach laboratoryjnych są zachęcające. W zależności od czasu prażenia otrzymano pigmenty o kolorach od czerwono brunatnego do brązowego. Niezależnie od czasu prażenia nie udało się otrzymać pigmentów kolorze czerwieni.

Tabela 2. Własności fizykochemiczne osadów selektywnie składowanych na składowisku w Pleszewie
Table 2. Physical-chemical properties of wastes from Pleszewo settling pond

Klasa ziarnowa [μm]	Wychód [%]
0÷5	8,28
5÷10	29,2
10÷20	29,88
20÷30	9,2
30÷40	2,77
40÷50	0,88
50÷60	0,29
60÷80	1,14
80÷100	6,82
100÷150	8,92
150÷200	2,27

1. Zawartość wody szlamie na składowisku: 25÷35%
2. Gęstość fazy stałej zawiesiny: 4,3 g/cm^3

Tabela 3. Analiza chemiczna badanych szlamów konwertorowych ze składowiska w Pleszewie
Table. 3. Chemical analysis of converter slime from Pleszewo settling pond

	Zawartość [%]
FeO	3,04
Fe_2O_3	89,29
SiO_2	0,92
CaO	1,92
Al_2O_3	ślady
MgO	ślady
Mn	0,83
C	0,44
S	0,04
Zn	0,81
alkalia	0,28
oleje	brak

Po przeprowadzeniu prażenia zbadano kolor pigmentu, malując folię mieszaniną otrzymanego pigmentu z żywicą ftalową (w stosunku 1:1).

Stwierdzono, że prażenie w temperaturze do 650°C daje kolor pigmentu jasno brązowy. Po prażeniu w temperaturze powyżej 750°C pigment jest wyraźnie ciemniejszy, lecz nie uzyskuje barwy tlenkowej charakterystycznej dla czerwieni żelazowej BH.

Najbardziej odpowiedni barwnik do produkcji materiałów budowlanych można uzyskać przez wysuszenie, a następnie prażenie surowca w temperaturze 800÷900°C. Czas prażenia próbek wynosi ok. 60 minut. Odczyn pH pigmentu prażonego w temperaturze 850°C wynosi 10,5.

Podsumowując można stwierdzić, że zbadany materiał – osad szlamów konwertorowych z osadnika w Pleszewie może być surowcem do produkcji pigmentu do produkcji betonu.

3. Podsumowanie

Badania wykazały, że szlamy konwertorowe mogą być wykorzystane jako pigment, w tym celu należy je poddać wysuszeniu, a następnie wyprażeniu w temperaturze 450°C lub wyższej. Otrzymany pigment ma kolor od czerwonobrunatnego do brązowego, w zależności od temperatury prażenia. Niestety, z uwagi na domieszkę metali ciężkich, nie udaje się otrzymać pigmentu czerwonego, najbardziej cenionego w budownictwie [3]. Ciemny pigment uzyskany przy prażeniu przez godzinę w temperaturze 800÷900°C uznano za najbardziej odpowiedni do produkcji betonu i innych materiałów budowlanych.

Literatura

1. **Čablik V.:** *Characterization and applications of red mud from bauxite processing*. Gospodarka surowcami mineralnymi,, tom 23, zeszyt 4, 27-38, 2007.
2. **Fečko P., Škrobanková H., Čablík V., Rojík P., Tora B.:** *New materials for research of mineral pigments*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, tom 17 z. spec., 81-88, 2001.
3. **Fecko P., Kristofova D., Cablik V., Farkasova A.:** *Application of Bacterial Leaching by Recovery of Heavy Metals from Metallurgy Wastes.* Gospodarka Surowcami Mineralnymi nr. 4, 2001.
4. **Gage J.:** *Kolor i kultura. Teoria i znaczenie koloru od antyku do abstrakcji.* Universitas, Kraków, 2008.
5. **Krysztafkiewicz A., Michalska I., Jesionowski T., Bogacki M.:** *Wysoko zdyspergowane syntetyczne krzemiany cynku – przyszłościowe pigmenty ekologicznych farb krzemianowych*. „Physicochemical Problems of Mineral Processing, vol. 33, 1999.
6. **Krysztafkiewicz A., Rager B., Jesionowski T.:** *Otrzymywanie barwnych krzemianów – pigmentów o dużym stopniu rozdrobnienia*. Physicochemical Problems of Mineral Processing, vol. 31, 165-173, 1997.
7. **Tajchman Z., Tora B., Nowakowski K.:** *Możliwość wykorzystania odpadów przemysłu hutniczego do produkcji pigmentów dla materiałów budowlanych.* Gospodarka Surowcami Mineralnymi, tom 17, z. spec., 295-303, 2001.

Investigations on Possibilities of Obtainment of Ferric Pigments from Metallurgical Wastes

Abstract

The goal of the work was verification of utilization of metallurgical wastes-sludge from Mittal Steel waste pond in Kraków as a pigments. The samples originated as waste materials during iron production there was assumption of their utilization as ferric pigments.

A pigment is a material that changes the color of light it reflects as the result of selective color absorption. This physical process differs from fluorescence, phosphorescence, and other forms of luminescence, in which the material itself emits light. The most industrially-important iron ores are chemically iron oxides. Some iron oxides are widely used in ceramic applications, particularly in glazing. Many metal oxides provide the colors in glazes after being fired at high temperatures. Iron oxides yield pigments. Natural iron oxides pigments are called ochres. Many classic paint colors, such as raw and burnt siennas and umbers, are iron-oxide pigments. These pigments have been used in art since the earliest prehistoric art known, the cave paintings at Lascaux and nearby sites. Iron (III) oxide is typically used. Iron pigments are also widely used in the cos-

metic field. They are considered to be nontoxic, moisture resistant, and nonbleeding. Iron oxides graded safe for cosmetic use are produced synthetically in order to avoid the inclusion of ferrous or ferric oxides, and impurities normally found in naturally occurring iron oxides. Typically, the iron(II) oxide pigment is black, while the iron(III) oxide is red or rust-colored. Iron compounds other than oxides can have other colors. Black oxide converts ferrous materials into magnetite for corrosion resistance purposes. A grade of hematite called MIO (micaceous iron oxide) is used as anti-corrosion paint.

Iron oxide pigments come from a variety of sources, both naturally occurring and man-made. This is where naturally occurring iron oxide pigments have value; as they are inherently more translucent yet offer some warm, rich qualities. The very quality of being naturally occurring means these pigments are variable in composition and physical properties, which can result in color variance from one pigment lot to the next.

Team of authors is seeking innovative environmental technologies for the treatment of electric furnace slag. In the past research for alternative uses of slag (as a sand-blasting material; as an inert additive in high strength concrete; as an additive in Portland cement; to produce an anti-slippery blacktop material; to produce anti-slippery pavement tiles; or as fettling material to be used in metallurgical smelting furnaces) were conducted.

The disposal of solid waste materials into the environment would be potentially hazardous. Moreover, the associated cost of disposal would significantly affect the cost of the ferrous waste processing. Therefore it is essential to find innovative technologies for the utilisation of the slag. The authors presented results of investigation on utilisation of metallurgical wastes. These wastes are collected in the Pleszew waste pond. The physic and chemical characteristic of the waste is shown. The authors proposed to heat them in temperatures over 600°C. After this process these wastes can be used as pigment in production of concrete.

The proposed, simple, technology has to be economically feasible with low energy requirements and be easily integrated into the factory's existing equipment.

Elaborated technology is waste free. It allows on effective ferrous scrap management. Installation is simple and can be made without significant inputs.

41

Metoda energooszczędnego sterowania pracą instalacji grzewczych w budynkach o podwyższonej izolacyjności cieplnej – porównanie modelu matematycznego z wynikami badań

Maja Dyczkowska, Aleksander Szkarowski
Politechnika Koszalińska

1. Wstęp

Celem pracy jest analiza porównawcza wyników obliczeń wykonanych na podstawie modelu matematycznego z wynikami eksperymentalnymi, wykonanymi dla tego samego obiektu. W badanym budynku zastosowano metodę sterowania czasem pracy węzła cieplnego w celu zmniejszenia zużycia energii cieplnej na cele grzewcze.

W celu uzyskania dodatkowej oszczędności w zużyciu energii cieplnej można zastosować regulację instalacji centralnego ogrzewania. Powszechne jest użycie regulacji pogodowej, czyli uzależnienie pracy kotła lub węzła cieplnego od zmian temperatury powietrza zewnętrznego. Jednakże można pójść dalej, spróbować dostosować pobór ciepła do stopnia wykorzystania obiektu w różnych porach doby. Nieuzasadnione jest, bowiem utrzymanie stale takiej samej temperatury, zwłaszcza w nocy i w dni wolne od pracy. Ten kierunek badań wymaga tworzenia modeli matematycznych niezbędnych do symulacji i optymalizacji procesów cieplnych badanych obiektów.

Do osiągnięcia wysokiej jakości energetycznej budynku niezbędne jest, oprócz termomodernizacji budynku, zachowanie odpowiednich warunków klimatycznych wewnątrz pomieszczeń ogrzewanych. Pojawia się, więc problem sterowania warunkami komfortu cieplnego w zależności od temperatury zewnętrznej.

Obiekty o wysokiej izolacyjności cieplnej, wznoszone w technologii tradycyjnej, mają dużą bezwładność cieplną, dzięki temu w momencie wyłączenia zasilania w energię cieplną wolno się wychładzają, zaś stosunkowo szybko nagrzewają się. W ten sposób uzyskujemy oszczędność, gdyż przegrody budowlane akumulują ciepło.

Istotą optymalnej regulacji temperatury, jest takie sterowanie dostawą energii cieplnej do pomieszczeń, by w określonym czasie uzyskać odpowiednią temperaturę powietrza wewnętrznego. Skoro zaś mamy pomieszczenia, w których nie ma potrzeby utrzymywania przez cały czas stałej, wysokiej temperatury, możemy ją celowo w sposób zaplanowany obniżać, ale nie poniżej wartości, przy której mogłoby nastąpić wykraplanie się wilgoci na powierzchni i wewnątrz przegrody budowlanej.

2. Model matematyczny regulacji c.o.

Przedmiotem obliczeń jest wyznaczenie przebiegu zmian temperatury wewnętrznej w badanym budynku, w którym zastosowano dwustopniową regulację czasem pracy węzła cieplnego. Celem pracy jest określenie wartości najniższej osiągalnej temperatury wewnątrz obiektu oraz szybkości powrotu tej temperatury do wartości początkowej od momentu etapu schładzania.

W pierwszej kolejności określono jednostkowe strat ciepła budynku. Jednostkowe straty ciepła budynku (jako objętościowa gęstość strumienia ciepła przenikająca poprzez przegrody budowlane) q, W/(m^3·°C), dla 1 m^3 jego zewnętrznej objętości wyznaczono według wzoru prof. N.S. Jermołajewa [2]:

$$q = 1{,}06\frac{P}{S}\left[k_{śc.} + d\left(k_{ok.} - k_{śc.}\right)\right] + \frac{1}{H}\left(n_g k_g + n_d k_d\right), \tag{1}$$

w którym:

P – obwód zewnętrzny budynku, m,

S – powierzchnia rzutu parteru budynku, m^{2,}

$k_{śc.}$, $k_{ok.}$, k_g, k_d – współczynniki przenikania ciepła dla: ścian zewnętrznych, okien, stropu górnego (nad ostatnią kondygnacją) i stropu dolnego (nad piwnicą),

d – udział powierzchni przeszklonych,

H – wysokość budynku, m,

n_g, n_d – współczynniki uwzględniające zmniejszenie obliczeniowej różnicy temperatur dla stropu górnego i dolnego względem ścian.

Współczynnik 1,06 we wzorze (1) uwzględnia dodatkowe straty ciepła związane z różną orientacją powierzchni zewnętrznych.

Iloczyny określające we wzorze (1) straty ciepła poprzez stropy można przy braku danych orientacyjnie przyjmować:

$$n_g k_g = 0{,}7 k_{śc.};$$
$$n_d k_d = 0{,}3 k_{śc.}$$

Następnym krokiem w toku obliczeń jest określenie stałej czasowej współczynnika akumulacyjności cieplnej budynku. Stała czasowa charakteryzuje ogólną zdolność konstrukcji budynku do akumulacji ciepła i łagodzenia wahań temperatury w pomieszczeniach ogrzewanych. Wartość tej stałej *T*, h, określono ze wzoru:

$$T = \sum \frac{F \cdot c_{śc.}}{3{,}6qV}, \tag{2}$$

w którym:

F – powierzchnia ścian budynku lub oddzielnych ich części (za wyjątkiem przeszklenia), m^2,

$$F = P \cdot H(1-d) \tag{3}$$

V – objętość zewnętrzna budynku lub oddzielnych jego części, m^3:

$$V = S \cdot H \tag{4}$$

$c_{ść.}$ – zredukowana (jednostkowa powierzchniowa) pojemność cieplna ścian lub oddzielnych ich części, kJ/(m^2·°C), którą dla ściany składającej się z ***n*** warstw określono według wzoru:

$$c_{śc.} = \sum_{i-1}^{n} c_i \rho_i \delta_i \tag{5}$$

gdzie:

$c_i; \rho_i; \delta_i$ – masowa pojemność cieplna, kJ/(kg·°C), gęstość, kg/m^3, i grubość, m, dla poszczególnych warstw ściany.

Kolejnym zagadnieniem było opracowanie metody określenia temperatury powietrza w pomieszczeniach ogrzewanych.

Temperaturę powietrza podczas jego schładzania określamy ze wzoru [2]:

$$t_{p.w.}^{sch.} = \left(t_{p.w.}^{p.sch.} - t_{p.z.}\right)\left(J_{sch.} + \frac{1 - J_{sch.}}{e^{\frac{z_{sch.}}{\beta_{sch.}}}}\right) + t_{p.z.}, \tag{6}$$

w którym:

$t_{p.w.}^{p.sch.}$ – temperatura powietrza wewnętrznego na początku etapu schładzania;

$J_{sch.}$ – względna moc cieplna instalacji c.o. w etapie schłodzenia. Przy całkowitym wyłączeniu instalacji, czyli przy $J_{sch.} = 0$, mamy:

$$t_{p.w.}^{sch.} = \left(t_{p.w.}^{pocz.} - t_{p.z.}\right)\frac{1}{e^{\frac{z_{sch.}}{\beta_{sch.}}}} + t_{p.z.}\,; \tag{7}$$

$z_{sch.}$ – liczba godzin, która minęła od początku stadium schładzania;

$\beta_{sch.}$ – współczynnik akumulacyjności cieplnej budynku podczas schładzania według wzoru:

$$\beta_{sch.} = a_{sch.}T\,, \tag{8}$$

gdzie:

T – stała czasowa współczynnika akumulacyjności cieplnej budynku;

$a_{sch.}$ – współczynnik uwzględniający bieżący faktor czasu, który w stadium schładzania określamy ze wzoru:

$$a_{sch.} = 0{,}6 + 0{,}8e^{-\frac{1{,}5}{z_{sch.}}} \tag{9}$$

Temperaturę powietrza podczas etapu nagrzewania określa się ze wzoru [2]:

$$t_{p.w.}^{nag.} = \left(t_{p.w.}^{p.nag.} - t_{p.z.}\right)\left(x + \frac{1-x}{e^{\frac{z_{nag.}}{\beta_{nag.}}}}\right) + t_{p.z.}\,, \tag{10}$$

w którym:

$t_{p.w.}^{p.nag.}$ – temperatura powietrza wewnętrznego na początku etapu nagrzewania;

$z_{nag.}$ – liczba godzin, która minęła od początku stadium nagrzewania;

$\beta_{nag.}$ – współczynnik akumulacyjności cieplnej budynku w etapie nagrzewania według wzoru:

$$\beta_{nag.} = a_{nag.}T\,, \tag{11}$$

gdzie:

T – stała czasowa współczynnika akumulacyjności cieplnej budynku;

$a_{nag.}$ – współczynnik uwzględniający bieżący faktor czasu, który w stadium nagrzewania określamy ze wzoru:

$$a_{nag.} = 0{,}2 + 0{,}4e^{-\frac{0{,}6}{z_{nag.}}} \tag{12}$$

x – względny strumień ciepła dostarczany przez instalacje c.o., w stosunku do stanu cieplnego budynku, w momencie rozpoczęcia etapu nagrzewania, które należy określać ze wzoru [2]:

$$x = J_{nag.} \frac{t_{p.w.}^{obl.} - t_{p.z.}}{t_{p.w.}^{p.nag.} - t_{p.z.}}, \tag{13}$$

gdzie:

$t_{p.w.}^{obl.}$ – obliczeniowa temperatura powietrza wewnętrznego w pomieszczeniach ogrzewanych;

$t_{p.w.}^{p.nag.}$ – temperatura powietrza wewnętrznego na początku etapu nagrzewania;

$J_{nag.}$ – względna moc cieplna instalacji c.o. w etapie nagrzewania (w stosunku do obliczeniowej mocy przy danej temperaturze powietrza zewnętrznego).

3. Wyniki obliczeń

Badany obiekt to cztero-kondygnacyjny budynek dydaktyczny Politechniki Koszalińskiej przy ul. Racławickiej, w którym przeprowadzono kompleksową termomodernizację ścian, stolarki okienno-drzwiowej oraz instalacji centralnego ogrzewania.

Dla danych architektonicznych badanego obiektu oraz temperatury powietrza zewnętrznego -5°C wyznaczono następujące wartości:

1. Jednostkowe straty ciepła budynku: 0,099 W/(m^3·°C);
2. Stała czasowa współczynnika akumulacyjności cieplnej: 40,193 h;
3. Względne dostarczanie ciepła przez instalacje c.o., w stosunku do warunków cieplnych budynku, w momencie rozpoczęcia etapu nagrzewania: x = 1,936;
4. Temperatura stanu budynku przy dwustopniowej regulacji, przy względnej mocy cieplnej instalacji c.o. w etapie nagrzewania Jnag.= 1,65 przedstawia tabela 1.

Tabela 1. Obliczenia dla modelu matematycznego I
Table 1. Results of the mathematical model I

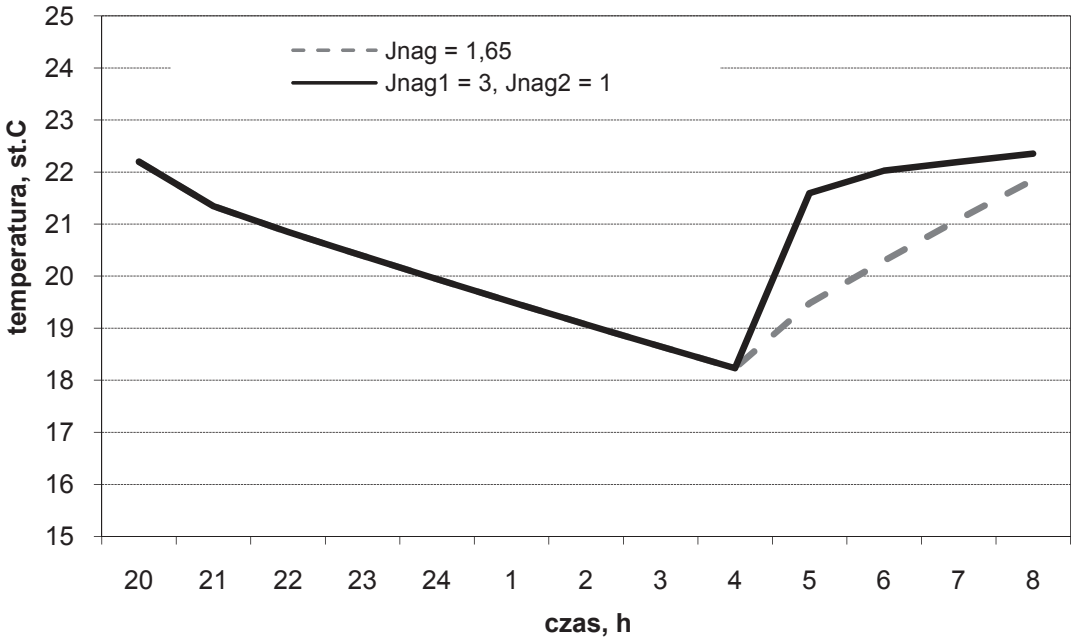
STAN	Q_{co}, %	t, godz.	Z, godz.	a	b	$t_{p.w.}$, ºC
Normalny	100	20	0	-	-	22,2
Schładzanie	0	21	1	0,779	31,290	21,344
	0	22	2	0,978	39,304	20,851
	0	23	3	1,085	43,618	20,392
	0	24	4	1,150	46,215	19,945
	0	1	5	1,193	47,936	19,506
	0	2	6	1,223	49,158	19,075
	0	3	7	1,246	50,068	18,651
	0	4	8	1,263	50,773	18,235
Ogrzewanie	165	5	1	0,420	16,862	19,481
	165	6	2	0,496	19,949	20,300
	165	7	3	0,527	21,202	21,091
	165	8	4	0,544	21,876	21,852

W warunkach rzeczywistych względna moc cieplna instalacji c.o. podczas nagrzewania nie stanowi stałej wartości przez cały czas ogrzewania wychłodzonego obiektu [6]. W momencie włączenia pomp obiegowych następuje znaczny lecz krótkotrwały, nawet kilkukrotny wzrost mocy dostarczanej do budynku, spowodowany dużą różnicą między temperaturą wody zasilającej i powrotnej. Wobec tego model matematyczny został skorygowany o wzmocnienie Jnag = 3 w pierwszej godzinie nagrzewania i względne dostarczanie ciepła przez instalacje c.o., w stosunku do warunków cieplnych budynku w momencie rozpoczęcia etapu nagrzania, x = 3,512. W kolejnych zaś godzinach podtrzymano normalny poziom względnej mocy cieplnej instalacji c.o. Jnag = 1 oraz x = 1,171 i otrzymano wyniki przedstawione w tabeli 2.

Na podstawie obliczeń z tabeli 1 i 2 powstał wykres (rys. 1) obrazujący zmiany temperatury wewnętrznej w badanym obiekcie, przy stałym wzmocnieniu mocy dostarczanej do budynku, jak i wynikającym z charakterystyki pracy węzła cieplnego, czyli okresowym wzroście zasilania w energię cieplną.

Tabela 2. Obliczenia dla modelu matematycznego II
Table 2. Results of the mathematical model II

STAN	Q_{co}, %	t, godz.	z, godz.	a	b	$t_{p.w.}$, ºC
Normalny	100	20	0	-	-	22,2
Ochładzanie	0	21	1	0,779	31,290	21,344
	0	22	2	0,978	39,304	20,851
	0	23	3	1,085	43,618	20,392
	0	24	4	1,150	46,215	19,945
	0	1	5	1,193	47,936	19,506
	0	2	6	1,223	49,158	19,075
	0	3	7	1,246	50,068	18,651
	0	4	8	1,263	50,773	18,235
Ogrzewanie	300	5	1	0,420	16,862	21,596
	100	6	2	0,496	19,949	22,029
	100	7	3	0,527	21,202	22,194
	100	8	4	0,544	21,876	22,354



Rys. 1. Wyniki obliczeń dla różnych metod wyznaczania etapu nagrzewania
Fig. 1. Results of calculations for the various methods of marking the stage of warming

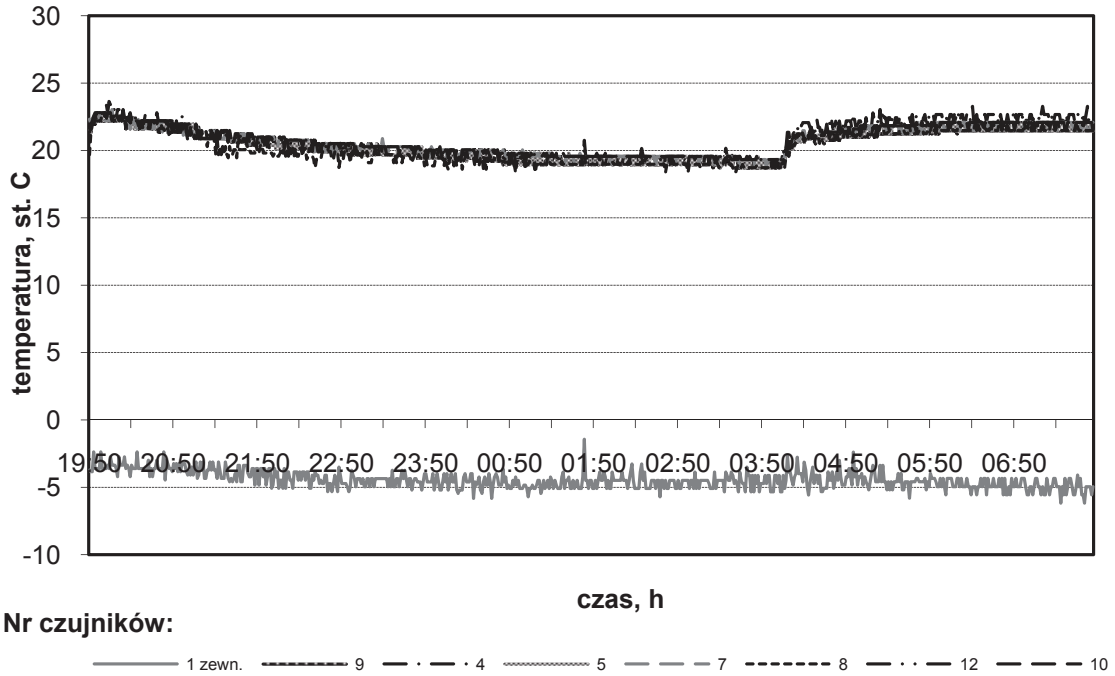
4. Wyniki badań

W badanym pomieszczeniu zainstalowano termoelektryczne czujniki temperatury – termoelementy umieszczone na wysokości 1,5 m od podłogi

i w odległości 0,15 m od ścian wewnętrznych oraz termopara zamontowana w środku pomieszczenia i jedną na zewnątrz. [5]

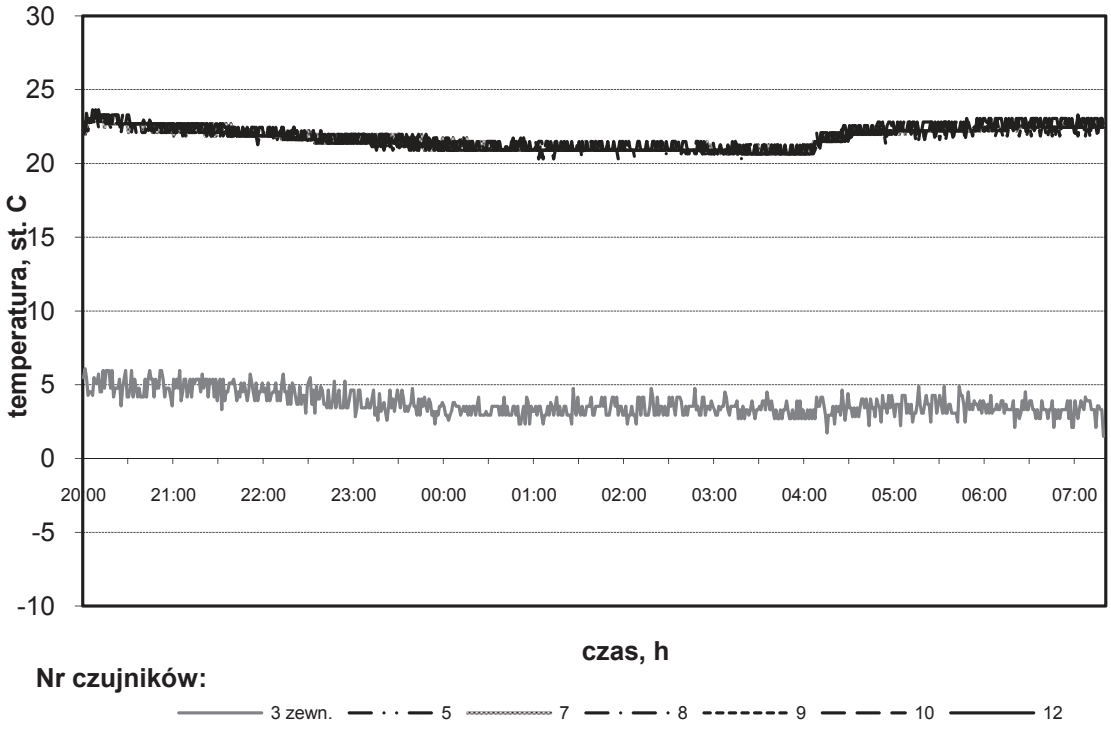
Pomiary zostały wykonywane w godzinach od 20:00 do 7:00. W obu eksperymentach 23/24.02.2007r. i 26/27.02.2007r. węzeł był całkowicie wyłączony (od godziny 20:00 do 4:00), a następnie uruchomiony w trybie normalnej pracy („nastawa komfortu cieplnego" – 19°C na sterowniku węzła cieplnego), ale przy różnych warunkach klimatycznych. W pierwszym eksperymencie średnia temperatura wyniosła -5°C, w drugim 4°C.

Wyniki pomiarów temperatury wewnątrz i na zewnątrz obiektu oraz przebiegi ich zmian przedstawiono na rysunkach 2 i 3, odpowiednio dla eksperymentu I i II. Widoczne w drugim eksperymencie jest mniejsze obniżenie temperatury powietrza wewnętrznego, spowodowane dużo wyższą temperaturą zewnętrzną. Rys. 1. i 2. pokazuje powolny spadek temperatur przy całkowitym wyłączeniu zasilania w węźle cieplnym, a następnie szybki jej wzrost wewnątrz badanego budynku, po uruchomieniu węzła.



Rys. 2. Temperatura wewnątrz i na zewnątrz pokoju podczas pracy węzła cieplnego wyłączonego 20:00÷4:00 oraz włączonego 4:00÷7:00 23/24.02.2007r.

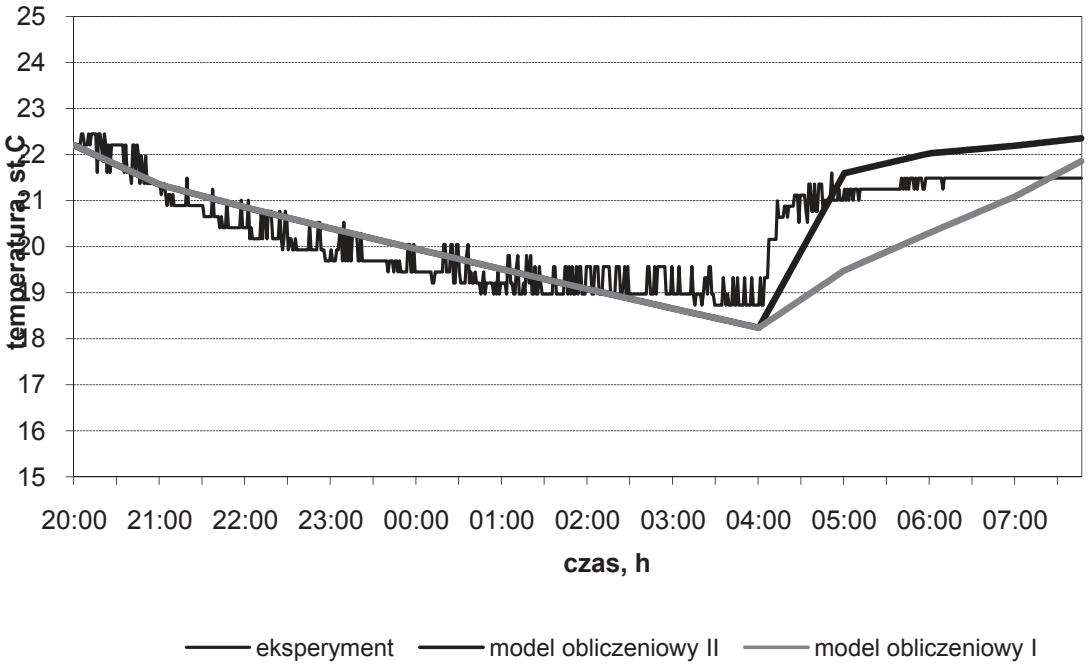
Fig. 2. Temperature inside and outside room during work of heating junction switched off 20:00÷4:00 and turned on 4:00÷7:00 23/24.02.2007



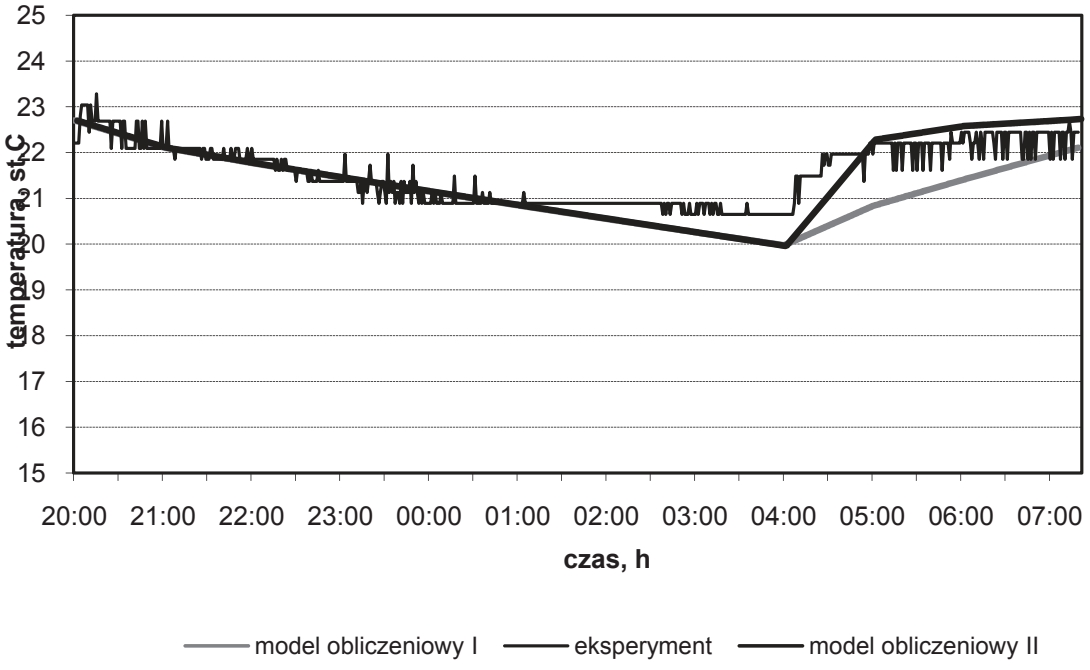
Rys. 3. Temperatura wewnątrz i na zewnątrz pokoju podczas pracy węzła cieplnego wyłączonego 20:00÷4:00 oraz włączonego 4:00÷7:00 26/27.02.2007r.
Fig. 3. Temperature inside and outside room during work of heating junction switched off 20:00÷4:00 and turned on 4:00÷7:00 26/27.02.2007

5. Porównanie wyników obliczeń teoretycznych z eksperymentem

Na podstawie wykonanych obliczeń według pierwszego modelu matematycznego i modelu skorygowanego dokonano porównania z wynikami eksperymentu przeprowadzonego 23/24.02.2007r. (rys. 4.) Analogicznie porównano obliczenia teoretyczne na podstawie obu modeli matematycznych z wynikami badań przeprowadzonych w nocy z 26/27.02.2007r.



Rys. 4. Porównanie wyników obliczeń z eksperymentem 23/24.02.2007r.
Fig. 4. Comparison of the results of calculations with the experiment 23/24.02.2007



Rys. 5. Porównanie wyników obliczeń z eksperymentem 26/27.02.2007r.
Fig. 5. Comparison of the results of calculations with the experiment 26/27.02.2007

6. Wnioski

Przedstawione modele matematyczne, opisujące zmianę temperatury wewnętrznej w badanym obiekcie, mają na celu określenie najniższej osiągalnej temperatury oraz tempa powrotu do warunków cieplnych z początku regulacji c.o. Oba modele w taki sam, bardzo zbliżony do rzeczywistych wyników, sposób przedstawiają etap schładzania pomieszczeń, jednak znacznie różni je etap nagrzewania. Model matematyczny ze stałą względną mocą cieplną instalacji c.o. w etapie nagrzewania (w stosunku do obliczeniowej mocy przy danej temperaturze powietrza zewnętrznego), wyznacza powolny wzrost temperatury wewnętrznej. Model skorygowany o krótkotrwały, maksymalnie godzinny okres 3-krotnej wartości względnej mocy cieplnej instalacji grzewczej, powoduje szybki wzrost temperatury wewnątrz badanego pomieszczenia. Poprawiony model obliczeniowy pozwala uzyskać o wiele lepiej dopasowane wartości temperatury wewnętrznej do wyników badań przeprowadzonych dla różnych warunków pogodowych (rys. 4 i 5).

Metodyka obliczeń pozwala na wyznaczenie kolejnych temperatur powietrza wewnętrznego w pomieszczeniach ogrzewanych. Oba modele pozwalają prawidłowo wyznaczyć minimalną temperaturę podczas schładzania. Wartości te są o około 0,5°C niższe niż podczas doświadczeń. Wynikać to może ze zbyt niskiego określenia wpływu mostków termicznych i zbyt niskich wartości współczynników przenikania ciepła przez strop i fundamenty, wykorzystanych do obliczenia jednostkowych strat ciepła budynku.

Istotne jest również to, iż oba modele matematyczne pozwalają na prawidłowe wyznaczenie momentu i wartości temperatury wewnętrznej na końcu etapu nagrzewania.

Literatura

1. **Szkarowski A., Łatowski L.:** *Sieci i centrale cieplne.* Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej. Koszalin, 2002.
2. **Szkarowski A., Łatowski L.:** *Ciepłownictwo.* Wydawnictwo Naukowo-Techniczne. Warszawa, 2006.
3. **Szkarowski A., Dyczkowska M.:** *Szczegóły programowej regulacji instalacji c.o. w budynkach o podwyższonej izolacyjności cieplnej*. Systemy Inżynieryjne. Sankt-Petersburg, Nr 1(17), 2005.
4. **Szkarowski A., Dyczkowska M.:** *Symulacja i badania oszczędzania energii w budynkach o podwyższonej izolacyjności cieplnej*. VIII Ogólnopolska Konferencja w Problematyce Inżynierii Środowiska „Kompleksowe i szczegółowe problemy inżynierii środowiska", Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Nr 23. Koszalin – Darłówko, str. 267, 2007.

5. **Szkarowski A., Dyczkowska M.:** *Analiza sterowania czasem pracy węzła cieplnego dla budynku po termomodernizacji.* XXX Sympozjum Wymiany Ciepła i Masy, Darłówek, tom II str. 987, 2007.
6. **Szkarowski A., Dyczkowska M.:** *Wpływ sterowania czasem pracy węzła cieplnego na stan temperaturowo-wilgotnościowy przegród budowlanych*. Rocznik Ochrona Środowiska Tom 10, str. 347-348, 2008.

Method of the Energy-saving Control of the Heating Systems in the Buildings with the Improved Heat Insulation – Comparison of Mathematical Model with the Results of the Experiment

Abstract

The comparative analysis of the results of theoretical calculations with experimental results executed for the same object was the aim of the work. The method of control of heating junction work was applied in the studied building in order to decrease energy usage. The studied object is 4-level building of Koszalin University of Technology in which complex thermal modernization was conducted.

The delimitation of the course of the changes of the internal temperature in the building in which the 2-graded control was applied the work of the heating junction sometimes is the object of calculations. It was affirmed on the basis of the results of testing, that the relative thermal power of the heating system does not make up while warming by the whole time of the heating of the cooling object in real conditions to the solid value. Considerable follows in the moment of the inclusion of current pumps treat short-lived, even repeated the growth of the power delivered to the building.

Introduced mathematical models, which describe the change of the internal temperature in the object, have on the aim the qualification of the lowest attainable temperature and the pace of return to thermal conditions at the beginning of the control of central heating (Fig. 1.). Both models give almost the same, very approximate to real results, during stage of cooling of the rooms, however during stage of warming they are different considerably. Mathematical model with the solid relative thermal power of the heating system in the stage of warming, determines slow growth of the internal temperature. The corrected model about the short-lived, maximally hourlong period of 3-times the value of the relative power of heating installation, causes the quick growth of temperature inside the examined room and this model gives more close values of internal temperature to results obtained during tests (Fig. 4, 5).

The methodology of calculations allows to mark the next temperatures of the internal air in heated rooms. Both models allow to correctly determine minimum temperature while cooling. These values are only about 0,5°C lower than during experiments. Both mathematical models allow to mark moment and the value of internal temperature at the end of the stage of heating.

42

Proces MIEX®DOC jako metoda przydatna do wstępnego oczyszczania wody przed procesem filtracji na membranach ceramicznych[1]

Małgorzata Kabsch-Korbutowicz, Agnieszka Urbanowska
Politechnika Wrocławska

1. Wstęp

Woda to jeden z fundamentów niezbędnych do życia i prawidłowego funkcjonowania ludzi, zwierząt oraz roślin. Jednakże zasoby wód nadających się do spożycia, z powodu rozwoju cywilizacyjnego i wzrostu demograficznego, ciągle ulegają pogorszeniu. Wg raportu ONZ ponad 1 mln osób na Ziemi nie ma dostępu do wody o odpowiedniej jakości. Wymagania dotyczące jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi we wszystkich krajach UE zostały ustalone w Dyrektywie 98/83/EC. Sprostanie wymaganiom określonym w Dyrektywie wiąże się niejednokrotnie z potrzebą modernizacji istniejących układów technologicznych oczyszczania wody.

Wśród wielu zanieczyszczeń wód naturalnych, na szczególną uwagę zasługują naturalne substancje organiczne (NOM). Ich usuwanie jest jedną z najważniejszych operacji w technologii oczyszczania wody, m. in. ze względu na konieczność zmniejszenia ryzyka powstawania podczas chlorowania wód naturalnych ubocznych produktów dezynfekcji. Spośród wielu procesów pozwalających na usunięcie z wody NOM, najczęściej w zakładach uzdatniania wody zastosowanie znajduje koagulacja oraz adsorpcja na węglu aktywnym [6]. Zastosowanie tych procesów powoduje jednak istotny wzrost kosztów oraz wtórne zanieczyszczenie wody produktami hydrolizy koagulantów. Oprócz tego powstają duże objętości osadów pokoagulacyjnych i popłuczyn, bądź pojawia się problem zagospodarowania zużytego węgla aktywnego.

---

[1] Praca finansowana częściowo ze środków na naukę w latach 2008-2010 jako projekt badawczy nr N N523 416335

Wśród procesów technologicznych wykorzystywanych do oczyszczania wody przeznaczonej do spożycia, coraz szersze zastosowanie znajdują niskociśnieniowe techniki membranowe m.in. ultrafiltracja. Procesy te pozwalają na usunięcie szerokiego spektrum zanieczyszczeń. Proces ultrafiltracji, stosowany powszechnie do uzdatniania wody od lat 80. XX wieku, wykorzystywał głównie membrany wytwarzane z materiałów polimerowych. Powszechność zastosowania membran polimerowych wynika przede wszystkim z bardzo szerokiej gamy dostępnych membran, o bardzo różnych możliwościach separacyjnych. Jednakże, ze względu na fakt, iż polimery stosowane do wytwarzania membran są nieodporne na działanie czynników chemicznych, termicznych i biologicznych, od dłuższego czasu trwały prace nad poszukiwaniem membran o znacznie większej odporności na działanie niekorzystnych czynników. Wymogi te spełniają membrany nieorganiczne wytwarzane z materiałów ceramicznych. Mają one strukturę asymetryczną złożoną z mikroporowatego podłoża i cienkiej warstwy naskórkowej. Charakteryzują się one dużą odpornością na działanie czynników chemicznych, termicznych, biologicznych oraz mechanicznych. Pozwalają na długoletnią eksploatację, możliwość przechowywania w stanie suchym (po wypłukaniu) oraz sterylizację parą [8]. Ich bardzo dobre właściwości oraz malejące koszty przyczyniają się do coraz częstszego stosowania w technologiach oczyszczania wody. Pomimo wielu zalet membran ceramicznych, ich zastosowanie nie rozwiązuje problemu związanego z występowaniem zjawiska blokowania membran. Stąd też, podobnie jak to ma miejsce podczas ultrafiltracji wody na membranach polimerowych, istnieje konieczność wstępnego uzdatniania strumienia zasilającego, w celu usunięcia substancji odpowiedzialnych za blokowanie membran, m.in. naturalnych substancji organicznych.

Proces wymiany jonowej jest jedną z metod usuwania naturalnych substancji organicznych mających charakter jonowy. W odczynie obojętnym związki humusowe, stanowiące dominującą frakcję NOM, zachowują się jak ujemnie naładowane koloidy lub anionowe polielektrolity [1]. Bardzo przydatną w technologii oczyszczania wody, wydaje się być anionowymienna żywica MIEX®, usuwająca z wody 40÷90% NOM [2]. Przy użyciu tej żywicy preferencyjnie usuwane są substancje o małej masie cząsteczkowej (<10 kDa), odpowiedzialne w znacznym stopniu za blokowanie membran [7]. Cechą wyróżniającą tę żywicę jest magnetyczny składnik wbudowany w jej strukturę polimerową powodujący, że jej pojedyncze ziarna zachowują się jak małe magnesy i są zdolne do formowania dużych i ciężkich, łatwo sedymentujących aglomeratów, co ułatwia jej wydzielanie z wody.

Przeprowadzone wcześniej badania [3, 4] pokazały, że poprzedzenie filtracji membranowej na membranach polimerowych, wymianą jonową z wykorzystaniem żywicy MIEX® pozwala na istotną poprawę końcowej jakości wody, a przy tym znacząco zmniejsza intensywność blokowania membran.

Wobec coraz powszechniejszego zastosowania ultrafiltracyjnych membran ceramicznych do uzdatniania wód naturalnych, celowym okazało się sprawdzenie, czy poprzedzenie filtracji na membranach nieorganicznych procesem wymiany jonowej, przyniesie równie istotne pożytki, jak to zaobserwowano w przypadku stosowania membran organicznych.

2. Materiały badawcze

2.1. Roztwory badawcze

Przedmiotem badań była woda powierzchniowa z rzeki Odry oraz 2 roztwory modelowe przygotowane poprzez zmieszanie wody wodociągowej z wodą pobraną z Torfowiska Batorowskiego w Górach Stołowych. Miarą zawartości substancji organicznych w badanych roztworach była absorbancja przy długości fali 254 nm oraz intensywność barwy. Charakterystykę roztworów badawczych przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Właściwości roztworów badawczych
Table 1. Properties of the investigated solutions

Typ roztworu	Absorbancja [cm^{-1}]	Barwa [g Pt/m^3]
Odra	0,158	28,7
Roztwór modelowy 1	0,298	51,4
Roztwór modelowy 2	0,746	125,4

2.2. Żywica jonowymienna

W badaniach wykorzystano żywicę MIEX® (Orica). Jest to anionowymienna, makroporowata, silnie zasadowa żywica o dużym stężeniu czwartorzędowych grup amoniowych w cząsteczce. Posiada powierzchnię właściwą większą w porównaniu do innych żywic jonowymiennych, przez co wykazuje większą zdolność wymienną. Pojemność wymienna tej żywicy wynosi ok. 0,400 mol/l [5].

2.3. Membrany

Do badań użyto ceramiczne membrany ultrafiltracyjne firmy Tami Industries o granicznej rozdzielczości (*cut-off*) 15 i 50 kDa. Zastosowano jednokanałowe membrany rurowe o czynnej powierzchni filtracyjnej równej 40 cm^2, długości 25 cm, średnicy zewnętrznej 10 mm oraz średnicy wewnętrznej 6 mm.

3. Metodyka badań

3.1. Proces MIEX®DOC

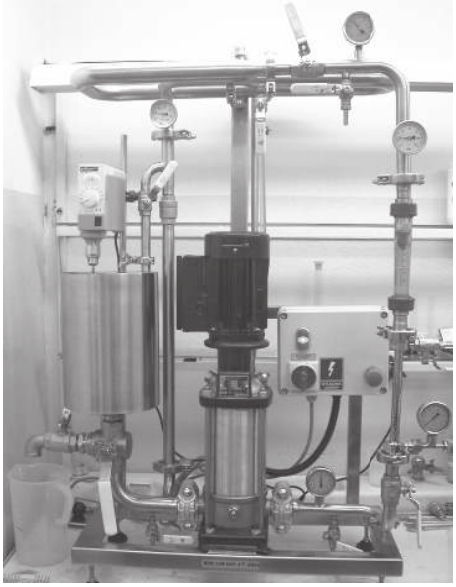
Oczyszczanie wody w procesie wymiany jonowej prowadzono dawkując do 1 dm^3 roztworu badawczego żywicę MIEX® i mieszając próbę przez

określony czas z intensywnością zapewniającą utrzymanie żywicy w stanie zawieszonym. Czas kontaktu żywicy z badaną wodą mieścił się w przedziale 5÷60 min. Następnie próbę poddawano 30 min sedymentacji. Badania prowadzono dla dwóch dawek żywicy: 2,5 ml/l i 15 ml/l.

3.2. Ultrafiltracja

Badania określające właściwości separacyjne i transportowe membran przeprowadzono wykorzystując instalację laboratoryjną firmy „J.A.M. INOX PRODUKT", której zasadniczymi elementami są: moduł membranowy, zbiornik zasilający o pojemności 10 dm^3, obieg termostatowania cieczy obiegowej oraz pompa firmy Grundfos, umożliwiająca cyrkulację cieczy w układzie. Ciśnienie transmembranowe stosowane w badaniach wynosiło $\Delta p = 0,3$ MPa.

Stanowisko badawcze przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Stanowisko badawcze
Fig. 1. Experimental set-up

3.3. Proces zintegrowany

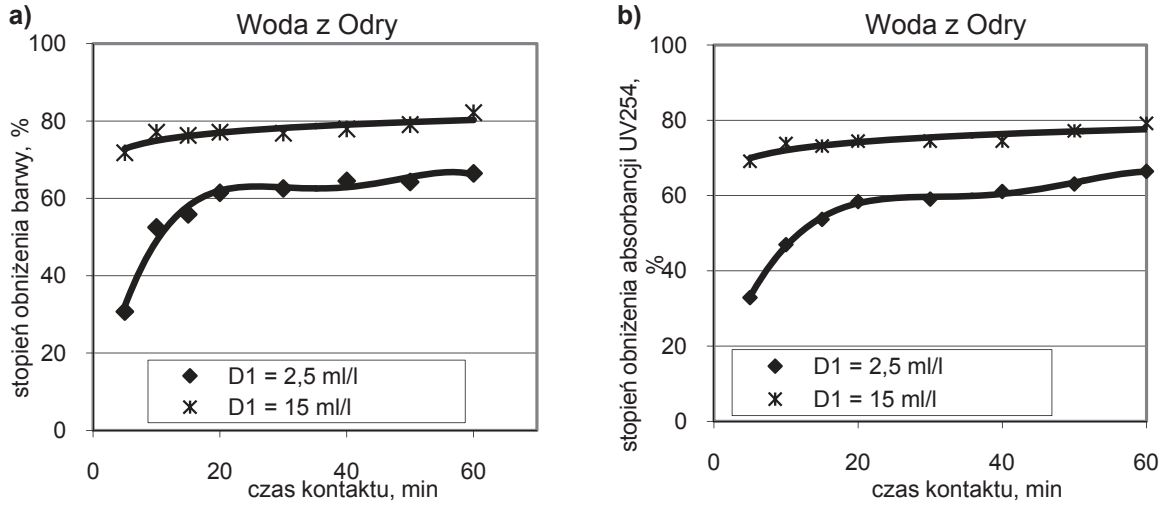
Badania nad oczyszczaniem wody w układzie zintegrowanym wymiana jonowa/ultrafiltracja prowadzono poddając oczyszczaniu wodę surową w procesie wymiany jonowej, po którym to próby poddawano sedymentacji, a ciecz sklarowaną podawano na membranę ultrafiltracyjną.

4. Wyniki badań

4.1. Oczyszczanie wody w procesie wymiany jonowej

Wykonane testy kinetyczne oczyszczania wody w procesie MIEX® DOC pozwoliły określić jaki wpływ miała dawka żywicy oraz czas jej kontaktu z mikrozanieczyszczeniami na skuteczność oczyszczania wody.

Dla wszystkich badanych roztworów zaobserwowano, iż skuteczność obniżenia intensywności barwy i absorbancji rośnie wraz ze wzrostem dawki żywicy oraz czasu kontaktu żywicy z badaną wodą. Wyniki uzyskane dla wody z Odry przedstawiono na rysunku 2. Zaobserwowano, że dla dawki żywicy 2,5 ml/l, po czasie kontaktu 5 min skuteczność separacji makrocząsteczek wynosiła 33%, zaś po czasie 60 min wzrosła do 61%. Analiza krzywych kinetycznych pozwoliła także stwierdzić, że optymalny czas mieszania żywicy z oczyszczaną wodą wynosił 10÷20 min, zaś wydłużenie czasu kontaktu powodowało tylko nieznaczny wzrost skuteczności oczyszczania wody. Po przekroczeniu optymalnego czasu kontaktu obserwowany wzrost skuteczności oczyszczania wody był niewielki i z czasem skuteczność procesu ustalała się na stałym poziomie. Efekt ten zaobserwowano w przypadku obydwu mierzonych wskaźników. Efekty oczyszczania wody, w przypadku zastosowania dawki 15 ml/l były znacznie lepsze, niż stwierdzane dla dawki 2,5 ml/l. Po 60 min mieszania skuteczność obniżenia intensywności barwy dla wody z Odry wynosiła dla dawki 15 ml/l 82%, zaś dla dawki 2,5 ml/l – 66,5%.

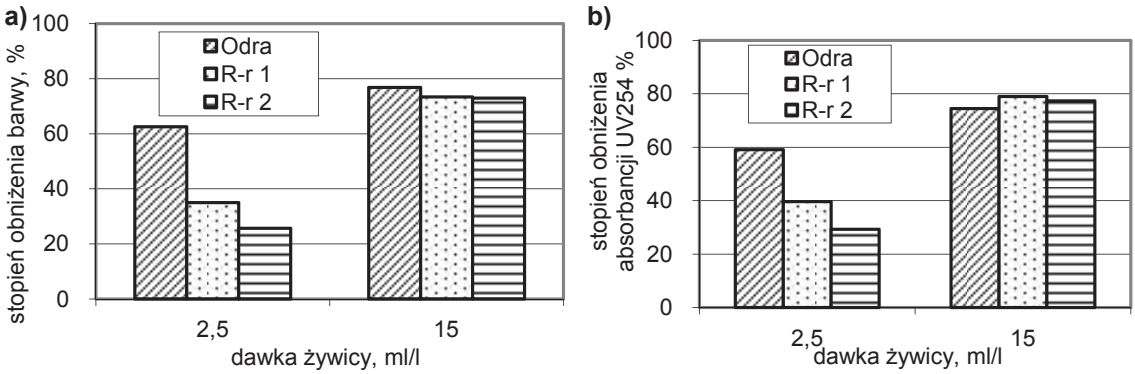


Rys. 2. Wpływ dawki żywicy MIEX® oraz czasu kontaktu na skuteczność usuwania NOM z wody z Odry: a) stopień obniżenia intensywności barwy, b) stopień obniżenia absorbancji UV 254 nm

Fig. 2. The influence of MIEX© resin dose and contact time on NOM removal efficiency from Odra river water: a) colour b) UV 254 nm absorbance

Stwierdzono także (rysunek 3), że w przypadku małych dawek żywicy skład oczyszczanego roztworu istotne wpływa na skuteczność usuwania naturalnych substancji organicznych z wody. Dla roztworów modelowych, przy dawce żywicy 2,5 ml/l zaobserwowano, że wzrost zawartości makrocząsteczek organicznych powodował znaczący spadek skuteczności oczyszczania wody. Efektu tego nie stwierdzono podczas oczyszczania wody dawką żywicy równą

15 ml/l. Przy tej dawce żywicy zaobserwowano maksymalną skuteczność oczyszczania wody (70÷80%), niezależną od rodzaju badanej wody. Pozostałe 20÷30% NOM to zanieczyszczenia nieusuwane przez żywicę MIEX®. Obserwowany efekt wskazuje na to, iż podczas oczyszczania wody z użyciem żywic jonowymiennych bardzo istotnym jest, by dawka żywicy, a tym samym ilość aktywnych grup jonoczynnych była wystarczająca do wymiany wszystkich makroanionów organicznych i jonów nieorganicznych obecnych w wodzie.

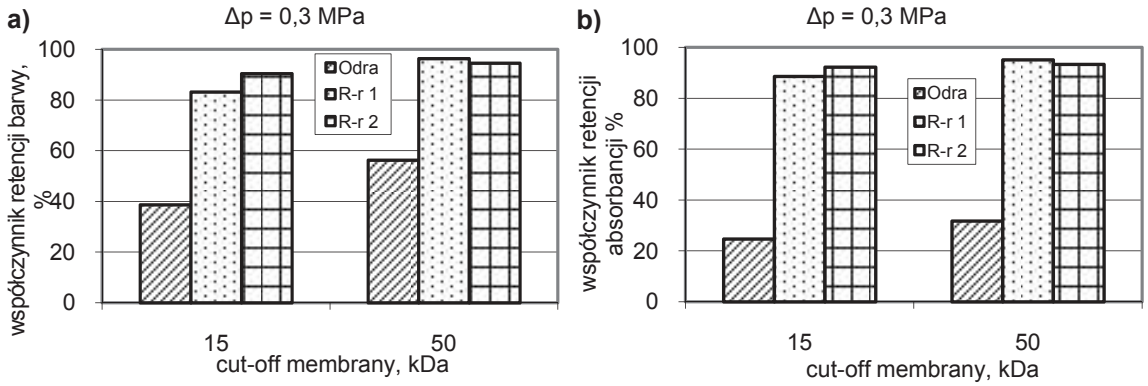


Rys. 3. Wpływ właściwości oczyszczanego roztworu oraz dawki żywicy na stopień obniżenia intensywności barwy (a) i absorbancji UV 254 nm (b) (czas kontaktu 30 min)

Fig. 3. The influence of water properties and resin dose on colour (a) and UV 254 nm absorbance (b) decrease (contact time 30 min)

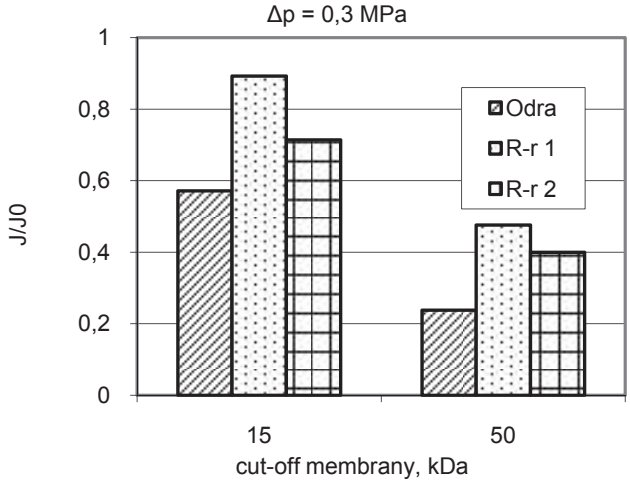
4.2. Oczyszczanie wody w procesie ultrafiltracji

Analiza skuteczności ultrafiltracyjnego oczyszczania wody z wykorzystaniem membran ceramicznych (rysunek 4) wykazała, że o końcowej jakości wody decydowała graniczna rozdzielczość membran. Wraz ze wzrostem wartości *cut-off* obserwowano wzrost retencji NOM. Efekt ten stwierdzono zarówno dla badań prowadzonych dla wody z Odry jak i dla roztworów modelowych. Obserwowana tendencja jest zaskakująca, gdyż dotychczasowe doświadczenia autorów wskazują, że wraz ze wzrostem wartości *cut-off* membran, a tym samym wraz ze wzrostem średnicy porów membrany, należało się spodziewać pogorszenia skuteczności separacji makrocząsteczek organicznych. Wyjaśnienie tego nietypowego zjawiska znaleziono, analizując zmiany intensywności blokowania membran (rysunek 5). Zaobserwowano, że bardziej podatna na blokowanie była membrana o *cut-off* 50 kDa, dla której wartości względnej przepuszczalności J/J_0 (gdzie: J – strumień permeatu dla danego roztworu, J_0 – strumień permeatu dla wody redestylowanej) były mniejsze niż stwierdzane dla membrany 15 kDa. Należy przypuszczać, że makrocząsteczki NOM odkładały się wewnątrz porów membrany, zmniejszając ich efektywną średnicę, co skutkowało zatrzymaniem mniejszych cząstek niż wynikałoby to z wartości granicznej rozdzielczości membrany.



Rys. 4. Stopień usunięcia barwy (a) i absorbancji UV 254 nm (b) z badanych roztworów w zależności od *cut-off* membrany (Δp = 0,3 MPa)

Fig. 4. Membrane cut-off influence on colour (a) and UV 254 nm absorbance (b) removal from the examined solutions (Δp = 0,3 MPa)

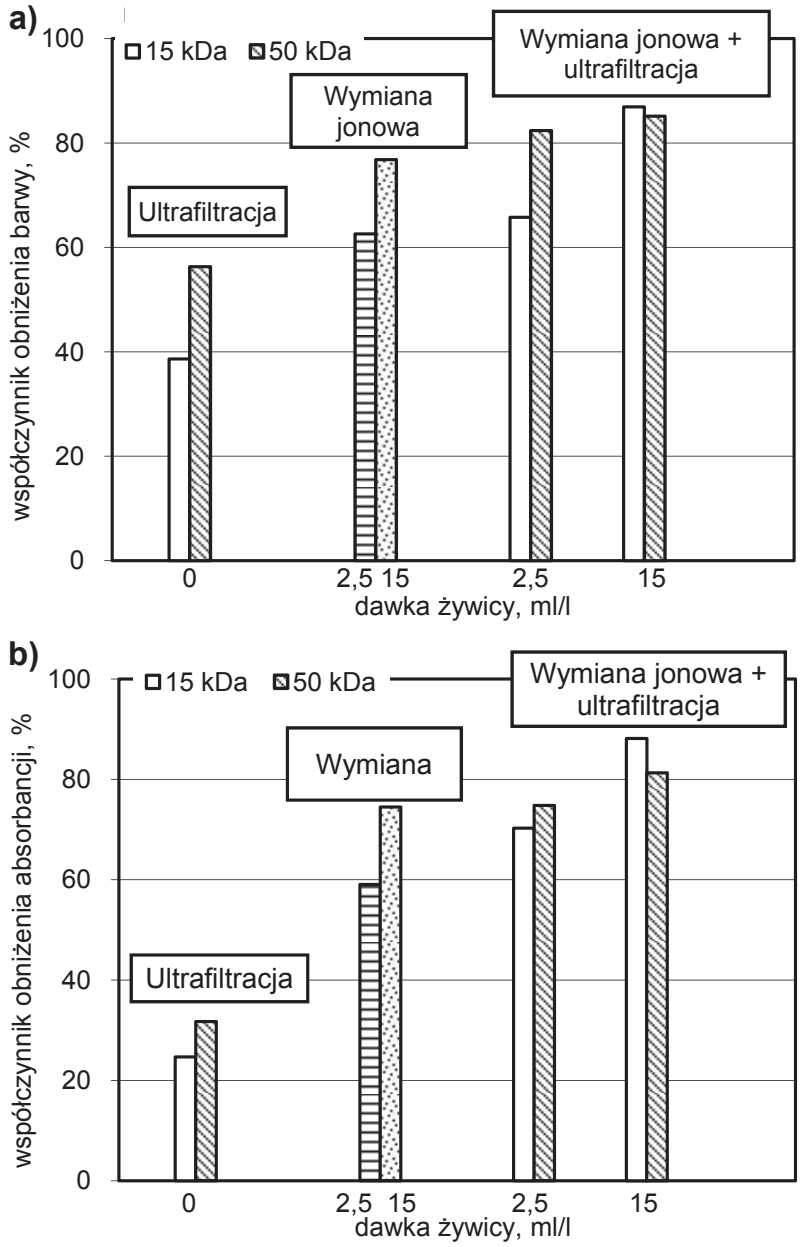


Rys. 5. Zależność względnej przepuszczalności membran ceramicznych od *cut-off* membrany

Fig. 5. The influence of ceramic membranes cut-off on their relative permeability

4.3. Oczyszczanie wody w procesie wymiana jonowa/ultrafiltracja

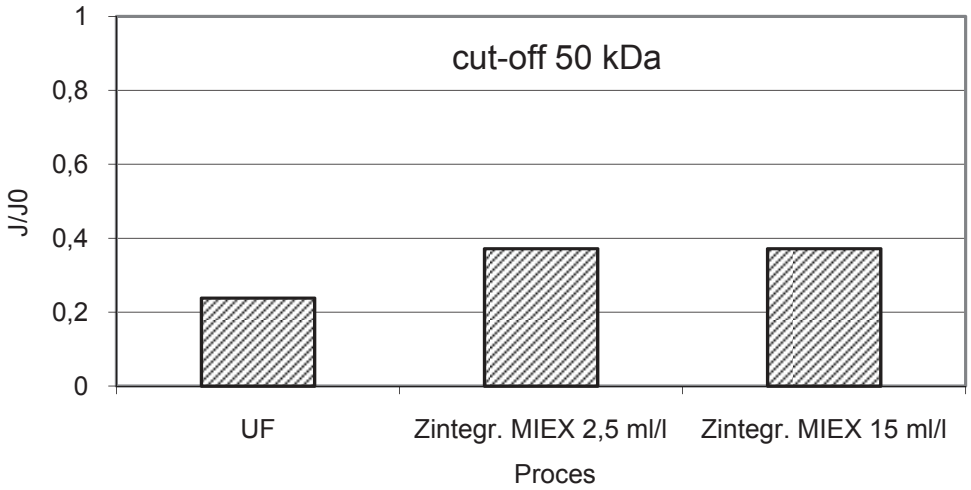
Porównanie stopnia obniżenia barwy i absorbancji dla wody z Odry w procesie zintegrowanym oraz w samodzielnych procesach wymiany jonowej i ultrafiltracji przedstawiono na rysunku 6. Połączenie dwóch analizowanych procesów jednostkowych pozwoliło na znaczną poprawę jakości uzdatnionej wody, w stosunku do uzyskanej dla samodzielnego procesu filtracji membranowej. Zaobserwowano także, że wzrost dawki żywicy MIEX®, na etapie wstępnego oczyszczania wody, skutkował wzrostem skuteczności oczyszczania wody w procesie zintegrowanym.



Rys. 6. Porównanie stopnia obniżenia intensywności barwy (a) i absorbancji UV 254 nm (b) w procesach wymiany jonowej, ultrafiltracji i procesie zintegrowanym dla wody z Odry (Δp = 0,3 MPa)

Fig. 6. Comparison of coulour (a) and UV 254 nm absorbance (b) removal results in ion exchange, ultrafiltration and integrated process Odra river water (Δp = 0,3 MPa)

Zaobserwowano także (rysunek 7), że wstępne oczyszczanie wody z wykorzystaniem żywicy MIEX® pozwoliło na ograniczenie intensywności *foulingu* membrany, co świadczy o tym, że w procesie wymiany jonowej usunięte zostały substancje blokujące powierzchnię membrany lub jej pory.



Rys. 7. Względna przepuszczalności membrany 50 kDa podczas oczyszczania wody z Odry w procesie ultrafiltracji oraz w procesie zintegrowanym (Δp = 0,3 MPa)
Fig. 7. Relative permeability of 50 kDa membrane for Odra river water treatment in ultrafiltration and in integrated process (Δp = 0,3 MPa)

5. Podsumowanie

Przeprowadzone badania nad skutecznością usuwania naturalnych substancji organicznych z wody w procesie MIEX®DOC, ultrafiltracji na membranach ceramicznych oraz w zintegrowanym procesie MIEX®DOC/ultrafiltracja pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- skuteczność usuwania NOM w procesie wymiany jonowej z użyciem żywicy MIEX® zależy istotnie od dawki żywicy oraz od czasu kontaktu makrocząsteczek organicznych z żywicą; dla wszystkich badanych roztworów wzrost dawki żywicy powodował poprawę jakości oczyszczanej wody,
- podczas ultrafiltracyjnego oczyszczania wody na membranach ceramicznych wzrost wartości *cut-off* membrany powodował wzrost retencji NOM, co było wynikiem blokowania membrany,
- wstępne oczyszczanie wody z użyciem żywicy MIEX® pozwala na uzyskanie wody o znacznie wyższej jakości niż dla każdego z procesów realizowanych niezależnie. Pozwala to także na zmniejszenie intensywności blokowania membran.

Uzyskane efekty są zbliżone do obserwowanych wcześniej [4] w przypadku stosowania membran polimerowych, jednak wobec wyższej odporności mechaniczno-termiczne membran ceramicznych, wydaje się, że w proponowanym procesie zintegrowanym bardziej celowym będzie użycie membran nieorganicznych.

Literatura

1. **Bolto B., Dixon D., Eldridge R.:** *Ion exchange for the removal of natural organic matter*. Reactive & Fundamental Polymers, 60, 171-182, 2006.
2. **Fearing D. A., Banks J., Guyetand S.:** *Combination of ferric and MIEX® for the treatment of a humic rich water*. Water Research, 38, 2551-2558, 2004.
3. **Kabsch-Korbutowicz M.:** *Usuwanie naturalnych substancji organicznych z wody w zintegrowanym procesie MIEX®DOC-ultrafiltracja*. Ochrona Środowiska 28(1), 17-22, 2006.
4. **Kabsch-Korbutowicz M., Biłyk A., Mołczan M.:** *The effect of feed water pretreatment on ultrafiltration membrane performance.* Polish Journal of Environmental Studies 15(5), 719-725, 2006.
5. **Kabsch-Korbutowicz M., Kozak A., Krupińska B.:** *Wykorzystanie żywic jonowymiennych do wstępnego oczyszczania wody przed procesem ultrafiltracji*. Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska. Monografie-Komitet Inżynierii Środowiska PAN 49, 223-226, 2008.
6. **Kowal A. L., Świderska-Bróż M.**: *Oczyszczanie wody.* Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2007.
7. **Slunjski M., Burke M., Oleary B.:** *MIEX®DOC process for removal of humics in water treatment*. Proc. Int. Humic Substances Society Seminar, Australia 2000.
8. **Sondhi R., Bhave R., Jung G.:** *Applications and benefits of ceramic membranes.* Membrane Technology, 11, 5-8, 2003.

MIEX®DOC Process as a Useful Water Pretreatment Method Prior to Filtration on Ceramic Membranes

Abstract

Very important operation in drinking water treatment is natural organic matter (NOM) removal. NOM can be removed in various processes, e.g. in membrane ultrafiltration. Unfavorable phenomenon occurring during usage of membrane systems is membrane fouling. Combinations of low-pressure membrane processes with other physical and chemical processes are used to improve produced water quality and decrease membrane fouling. Example of this combination is an ultrafiltration integrated with an ion exchange process. The research focused on determining ability of MIEX® resin to be used for water treatment before ceramic membrane ultrafiltration.

Superficial water from Odra river and 2 model solutions prepared by mixing of tap water with water taken from Batorowski Peatbog in Stołowe Mountains weres the object of investigations The absorbance at the wave length of 254 nm and the intensity of the colour were measures of the content of organic substances in studied solutions.

Conducted investigations on the effectiveness of natural organic matter removal from water in the process of MIEX®DOC, ultrafiltration on ceramic membranes

and in the integrated process of MIEX®DOC/ultrafiltration allowed to formulate following conclusions:

- effectiveness of NOM removal in the process of the ion exchange with the use of MIEX® resin depends significantly on the dose of resin and on contact time of organic macromolecules with the resin; growth of resin dose of resin caused improvement of the quality of treated water for all studied solutions,
- during ultrafiltration treatment of water on ceramic membranes increase of the *cut-off* value of membrane caused the growth of NOM retention, what was the result of membrane fouling,
- preliminary treatment of with the use of MIEX® resin allows to obtain water of considerably higher quality than for each processes realized independently. This also allows to decrease intensity of membranes fouling.

Obtained results are similar to observed earlier [4] in the case of applied polymer membranes, however taking into consideration higher mechanical and thermal resistance of ceramic membranes, it seems, that in proposed integrated process more purposeful is the use of the inorganic membranes.

43

Produkcja i rozpylanie roztworów neutralizujących przykre zapachy powstałych na osnowie ekstraktów z geranium, kminku zwyczajnego, anyżu, jałowca pospolitego oraz czarnuszki

Tadeusz Piecuch, Bohdan Andriyevski, Ludmiła Andriyevska, Barbara Juraszka, Anna Kowalczyk
Politechnika Koszalińska

1. Wstęp

Źródłem nieprzyjemnych zapachów są zarówno procesy naturalne, jak i działalność człowieka. Naturalne odory pochodzą głównie z procesów wulkanicznych, pożarów lasów i stepów, emisji z terenów bagnistych oraz rozkładu materii przez mikroorganizmy. Działalność antropogeniczna emitująca największe ilości odorów związana jest z przemysłem chemicznym, energetycznym, papierniczym, farmaceutycznym, spożywczym, a także wytwarzaniem ścieków i odpadów.

Emisja tych złowonnych gazów stanowi dużą uciążliwość szczególnie dla ludności zamieszkującej na obszarach ich oddziaływania. W chwili obecnej brak polskich norm w zakresie metod oceny intensywności odorów i przepisów określających ich oddziaływanie na środowisko – co uniemożliwia zarówno nakazanie ograniczenia emisji odorów, jak i egzekwowania nakazów przez organy ochrony środowiska – przyczynia się do podejmowania stosownych środków zaradczych. Zróżnicowanie charakteru emisji odorów, a także cech odorantów, sprawia, że stosuje się różnego rodzaju środki zaradcze. W wypadku niewielkich emisji, gdy stężenia odorantów są małe, choć z racji niskich progów wyczuwalności węchowej powodują istotną uciążliwość, możliwe jest stosowanie środków maskujących.

Zagadnieniem tym zajmuje się m.in. Katedra Techniki Wodno-Mułowej i Utylizacji Odpadów Politechniki Koszalińskiej, w której od kilku lat trwają prace nad wyprodukowaniem skutecznego i taniego środka zmniejszającego uciążliwość zapachów [1, 13, 14, 21]. Jako środki maskujące wykorzystywane są naturalne olejki eteryczne, pozyskiwane ze świeżych surowców roślinnych w procesie destylacji. Dotychczas badaniom poddano olejki eteryczne pozyskiwane z takich surowców jak: igliwie tui i sosny , mięty pieprzowej, róży dzikiej oraz skórek pomarańczy, cytryny i grejpfruta, korzeni imbiru oraz pąków kwiatowych goździków.

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie ogólnej charakterystyki uzyskanych ekstraktów zapachowych przy użyciu takich wskaźników jak: objętość olejku, pomiar pH, zawiesina ogólna, substancje rozpuszczone, sucha pozostałość, chlor i wskaźnik uzysku olejku, które wyprodukowane zostały z surowców roślinnych oraz zbadanie wpływu gęstości i współczynnika załamania światła uzyskanych olejków eterycznych na czas skutecznej neutralizacji nieprzyjemnych zapachów w zakładzie SUPERFISH w Kukini koło Ustronia Morskiego.

2. Charakterystyka olejków eterycznych i ich zastosowanie

Olejkami eterycznymi nazywa się ciekłe, najczęściej o dużej lepkości oraz wonne mieszaniny organicznych związków chemicznych, wydzielane z roślin lub części roślin najczęściej za pomocą destylacji parą wodną [13÷15].

W skład każdego olejku eterycznego wchodzi co najmniej kilkanaście składników – związków chemicznych, należących przeważnie do grupy terpenów, tj. połączeń hydroaromatycznych oraz do grupy związków alifatycznych o długich łańcuchach węglowych, nazywanych również terpenami alifatycznymi. Terpeny nie odznaczają się nadzwyczajnymi cechami organoleptycznymi. Najważniejszymi i charakterystycznymi składnikami olejków eterycznych są najczęściej połączenia tlenowe: estry, alkohole alifatyczne lub terpenowe, aldehydy, ketony, tlenki i laktony [8, 13÷15].

Działanie olejków eterycznych jest wielostronne, tzn. działają przeciwbakteryjnie, odkażająco, przeciwzapalnie, a nawet przeciwwirusowo, dodatkowo pobudzają układ odpornościowy organizmu, poprawiając krążenie oraz działając przeciwbólowo [17].

W związku z coraz większym zanieczyszczeniem środowiska przez ciągle rozwijający się przemysł, olejki eteryczne znalazły również zastosowanie do neutralizacji zapachów i zmniejszenia ich uciążliwości.

Metody maskowania zapachu są wykorzystywane od wielu lat w takich gałęziach gospodarki, jak oczyszczalnie ścieków, składowiska odpadów, papiernie, przetwórnie ryb i odpadów rybnych, zakłady mięsne i tłuszczowe. Obszar zastosowań stopniowo się powiększa, w miarę opracowywania nowych preparatów kompensujących zapach [15].

3. Metody otrzymywania olejków eterycznych

Olejki eteryczne pozyskuje się z różnych części roślin, głównie na cztery sposoby [15]:

- poprzez destylację z parą wodną, która jest najpopularniejszą metodą otrzymywania olejków,
- poprzez ekstrakcję rozpuszczalnikami organicznymi,
- poprzez ekstrakcję w warunkach nadkrytycznych za pomocą CO_2,
- poprzez wytłaczanie.

3.1. Destylacja z parą wodną

Destylacja z parą wodną stosowana jest przy produkcji olejków słabo rozpuszczalnych w wodzie, których składniki nie ulegają praktycznie rozkładowi w temperaturze około 100°C w obecności pary wodnej i u których ubytek części składników rozpuszczalnych w wodzie nie wpływa w sposób zasadniczy na jakość olejku.

Zaletą metody destylacji parą wodną jest stosunkowo mało skomplikowana aparatura, nie wymagająca wysoko kwalifikowanej obsługi i zachowywania specjalnych środków ostrożności [8].

Destylacją nazywa się proces przeprowadzania cieczy w parę i następnie skraplania jej w oddzielnym naczyniu. Destylacja stosowana jest powszechnie w technice w celu oddzielenia cieczy od ciał stałych i do rozdzielenia mieszanin cieczy.

Olejki eteryczne zawarte są w różnych częściach rośliny: w kwiatach, liściach, łodygach, owocach, nasionach, korzeniach i kłączach. Surowce olejkodajne poddawane są przerobowi w stanie świeżym lub wysuszonym. Suszenie surowców prowadzi do pewnych strat w zawartości olejku, niemniej jednak przerób suchego surowca przynosi poważne korzyści, jak możliwość prowadzenia produkcji w sposób ciągły przez cały rok [15].

Otrzymanie odpowiedniej jakości olejku uwarunkowane jest jego czystością. W związku z tym części roślin, z których otrzymuje się olejki powinny być pozbawione wszelkich zanieczyszczeń (części zbutwiałych, spleśniałych), które przyczyniają się do uzyskania olejków gorszej jakości [2].

Zwraca się uwagę, że w przemyśle stosowane są dwa zasadnicze sposoby prowadzenia destylacji parą wodną: destylacja parą wodną wytwarzaną w aparacie destylacyjnym przez ogrzewanie gazami spalinowymi lub wężownicą parową oraz destylacja parą wodną wytwarzaną poza aparatem destylacyjnym: źródłem pary jest kocioł parowy, a para wprowadzona jest do aparatu bezprzeponowo [15].

3.2. Ekstrakcja rozpuszczalnikami organicznymi

Pierwsze laboratoryjne próby ekstrakcji olejków za pomocą lotnych rozpuszczalników przeprowadził Robiquet w roku 1835. Użył on do tego celu eteru. W ślad za nim zastosowano do ekstrakcji olejków szereg innych rozpuszczalników [8].

Mimo znacznej liczby rozpuszczalników jakimi obecnie się dysponuje, tylko kilka z nich odpowiada większości warunków, jakie stawia się rozpuszczalnikowi idealnemu.

Rozpuszczalnik do ekstrakcji olejków powinien być tani, powinien wrzeć w możliwie niskiej temperaturze, a więc łatwo się dawać oddestylować po ukończonej ekstrakcji i regenerować, powinien łatwo rozpuszczać składniki wonne ekstrahowanego surowca, ale nie wchodzić z nimi w reakcje, nie powinien być trujący ani łatwopalny, ciepło parowania rozpuszczalnika musi być możliwie niewysokie, ponieważ jednym z zasadniczych warunków otrzymania dobrego produktu wonnego jest skrócenie czasu ogrzewania do minimum.

W praktyce do otrzymywania olejków stosuje się takie rozpuszczalniki jak: eter naftowy, aceton, metanol i etanol [15].

3.3. Ekstrakcja w warunkach nadkrytycznych za pomocą CO_2

Ekstrakcja w warunkach nadkrytycznych przy użyciu CO_2, to proces ekstrakcji w niskich temperaturach (ok. 30°C), gdzie głównym czynnikiem ekstrahującym jest skompresowany pod wysokim ciśnieniem (do 300 bar) dwutlenek węgla, co znacznie ułatwia penetrowanie ekstrahowanego materiału. Wyciągi roślinne otrzymane tą metodą charakteryzują się dużą naturalnością, są czyste mikrobiologicznie i nie zawierają śladu rozpuszczalników. Ten nowoczesny proces ekstrakcji, w którym można uzyskać wyciągi roślinne o najwyższym poziomie czystości i zachowaniu naturalnych składników aktywnych, jest znacznie zaawansowane technologicznie od tradycyjnych procesów ekstrakcji. Stosunkowo niska temperatura procesu nie degraduje składników aktywnych rośliny i tym samym nie powoduje obniżenia ich jakości zdrowotnej i organoleptycznej [23].

3.4. Wytłaczanie

Metoda wytłaczania jest stosowana wyłącznie do otrzymywania olejków cytrusowych, tj. cytrynowego, pomarańczowego, grejpfrutowego, limetowego i bergamotowego. Olejki cytrusowe destylowane parą wodną zawsze ustępują jakością olejkom wytłaczanym [15].

4. Dezodoryzacja

Likwidacja odorów może polegać m.in. na [13÷15]:

- usuwaniu zanieczyszczeń uciążliwych zapachowo (często występujących w ilościach śladowych obok dominujących zanieczyszczeń),
- przekształcaniu zanieczyszczeń zapachowo uciążliwych w substancje bezwonne lub substancje charakteryzujące się wysokimi progami węchowej wyczuwalności,
- wprowadzeniu domieszek, zmieniających charakter zapachu lub zmniejszających jego intensywność (środki maskujące i neutralizujące).

Metody likwidacji odorów z gazów odlotowych różnią się od standardowych metod oczyszczania gazów. Ich celem nie musi być usunięcie wszystkich zanieczyszczeń (nie wszystkie są odorami).

Wśród tych metod wyróżniamy takie jak [13÷15]:

- sorpcja [4];
- spalanie termiczne i katalityczne,
- biologiczne oczyszczanie gazów [5],
- neutralizacja zapachu, tzw. maskowanie.

Wybór skuteczniejszej metody jest trudny. Opiera się zwykle na przeglądzie piśmiennictwa dotyczącego efektywności różnych technik stosowanych w zakładach o podobnym profilu. W Polsce obecnie likwidacją odorów zajmuje się kilka ośrodków, m.in. w Politechnice Szczecińskiej [9, 10, 11, 16], Politechnice Wrocławskiej [18, 20], Politechnice Łódzkiej [19] i Politechnice Koszalińskiej [1, 13÷15, 21].

5. Badania własne

5.1. Zakres przeprowadzonych badań

Badania nad zastosowaniem olejków eterycznych do maskowania odorów zostały podzielone na dwa etapy:

Etap I – w laboratorium z surowców roślinnych pozyskiwano olejki eteryczne. Następnie po ich wytworzeniu określono ilość uzyskanego olejku eterycznego V_o oraz następujące wskaźniki tj.: odczyn pH, zawiesina ogólna Z_o, substancje rozpuszczone S_R, sucha pozostałość S_P, chlor [7], gęstość ρ oraz współczynnik załamania światła n_D w zależności od temperatur w zakresie 10÷60°C [22].

Etap II – w zakładzie SUPERFISH wykonano próbę zmniejszenia uciążliwości emitowanych odorów przez zastosowanie pozyskanych w pierw-

szym etapie badań olejków eterycznych. Źródłem uciążliwych zapachów w tej przetwórni są zawiesinowe ścieki poprodukcyjne zebrane w zbiorniku buforowym oraz pochodzące z kolejnych procesów, tj. flotacja, sedymentacja z koagulacją, sorpcja oraz sedymentacja w osadniku radialnym [6].

5.2. Wybór metody

W niniejszej pracy w celu pozyskania olejków eterycznych z materiału roślinnego zastosowano metodę destylacji z parą wodną.

Destylacja parą wodną jest metodą najczęściej stosowaną. Nie wymaga ona skomplikowanej aparatury z wysoko wykwalifikowaną obsługą oraz zachowywania specjalnych środków ostrożności.

5.3. Wybór surowca

Jako surowce, z których pozyskiwano w procesie destylacji olejki eteryczne posłużyły liście geranium, suszone nasiona kminku zwyczajnego, szyszkojagody jałowca, suszone owoce anyżu oraz suszone nasiona czarnuszki.

Charakterystyka zastosowanych surowców:

Geranium – gatunek rośliny, który hodowany jest zazwyczaj dla aromatycznych liści, które są bujne i mają piękne kształty. Liście te są głęboko klapowane, pokryte delikatnym srebrzystym meszkiem. Latem wydaje mnóstwo drobnych, dekoracyjnych kwiatów (o średnicy 2÷5 cm) – różowych, czerwonych, niebieskich, fioletowych lub białych. Niekiedy ich płatki są żyłkowane. Łodygi ma zgrubiałe w węzłach. Roślina ta jest bardzo łatwa w pielęgnacji, ma duże zdolności adaptacyjne. Dobrze rośnie na przeciętnych, niezbyt ciężkich glebach, w miejscach nasłonecznionych, ale i półcienistych. Bez uszczerbku znosi suszę.

Olejek geraniowy zawiera min.: geraniol, citronelol, linalool, menton, kwas walerianowy, kwas pelargonowy, eudesmol i sekswiterpeny.

Kminek zwyczajny (Carum carvi L.) – gatunek rośliny dwuletniej należący do rodziny selerowatych. Łodygę ma wzniesioną, bruzdkowaną, mocno rozgałęzioną, do 1 metra wysokości. Liście rozety i dolne na łodydze są długoogonkowe, górne – bezogonkowe, podwójnie lub potrójnie pierzastodzielne, o wąskich działkach. Kwiaty ma drobne, białe, zebrane w liczne baldachy złożone o 5÷10 szypułkach. Kwitnie od maja do czerwca. Owoce – rozłupnia, złożona z dwóch oddzielnych niełupek., podwieszonych na wspólnym wieszadle za pomocą cieniutkich nici, które po wyschnięciu stają się kruche i łatwo się odłamują. Owoce w stanie dojrzałym są brunatne, wydłużone, nieco zgięte ku stronie wewnętrznej, a na stronie zewnętrznej opatrzone 5 żeberkami. Korzeń jest białawy, wrzecionowaty i mięsisty, w pierwszym roku jadalny. W stanie dzikim spotyka się na suchszych łąkach, przydrożach, miedzach i polanach.

Olejek kminkowy zawiera min.: karwon i limonen.

Jałowiec pospolity (Juniperus communis L.) – należy do rodziny cyprysowatych. Zawsze zielony, powoli rosnący, prosty, od nasady rozgałęziony krzew o kolumnowej niekiedy także płasko rozpostartej formie wzrostu; występuje również jako małe drzewo o wielu pniach z wąsko piramidalną koroną, osiąga wysokość 0,5÷6 m (w uprawie – do 12 metrów). Młode pędy 3 m są kanciaste z wąskimi podłużnymi listewkami. Korona początkowo jest gładka, czerwonawo brunatna, później szarobrunatna wzdłuż popękana, odpadająca w postaci łusek i włókien. Liście ma szpilkowate, kłujące, 10÷20 mm długości i 1÷2 mm szerokości, zwykle szarozielone. Kwiaty rozmieszczone są dwupiennie. Pojawiają się jesienią. Kwiaty męskie są małe, podłużne, żółte, zwykle skierowane skośnie w dół, natomiast kwiaty żeńskie są bardzo małe i niepozorne, zielonkawe, prosto wzniesione. Po rozpyleniu łuski kwiatów żeńskich zrastają się w jedną, mięsistą szyszkojagodę. Niedojrzałe szyszkojagody są wielkości grochu, zielonkawe, bez smaku. Dojrzewają jesienią drugiego lub trzeciego roku, mają 6÷9 mm średnicy, są czarnobrunatne, niebieskawo oszronione.

Olejek jałowcowy zawiera min.: L-pinen, kamfen, terpineol, kadinen i junen.

Anyż (Anisum) – gatunek jednorocznej rośliny pochodzący ze wschodnich obszarów basenu Morza Śródziemnego. W Polsce jest uprawiany (rzadko) i czasami przejściowo dziczejący. Łodygę ma do 50 cm wysokości, która jest dęta (pusta w środku i w międzywęźlach), okrągła, płytko bruzdkowana i rozgałęziona na 2/3 wysokości. Kwiaty ma białe. Kwitnie na przełomie czerwca i lipca. Owoce – rozłupnia do 5 mm dł. o gruszkowatym kształcie, rozpadająca się na dwie rozłupki o zielonkawoszarym kolorze i szorstkiej fakturze.

Olejek anyżowy zawiera min.: anetol , chawikol, metylochawikol, aldehyd anyżowy oraz keton anyżowy.

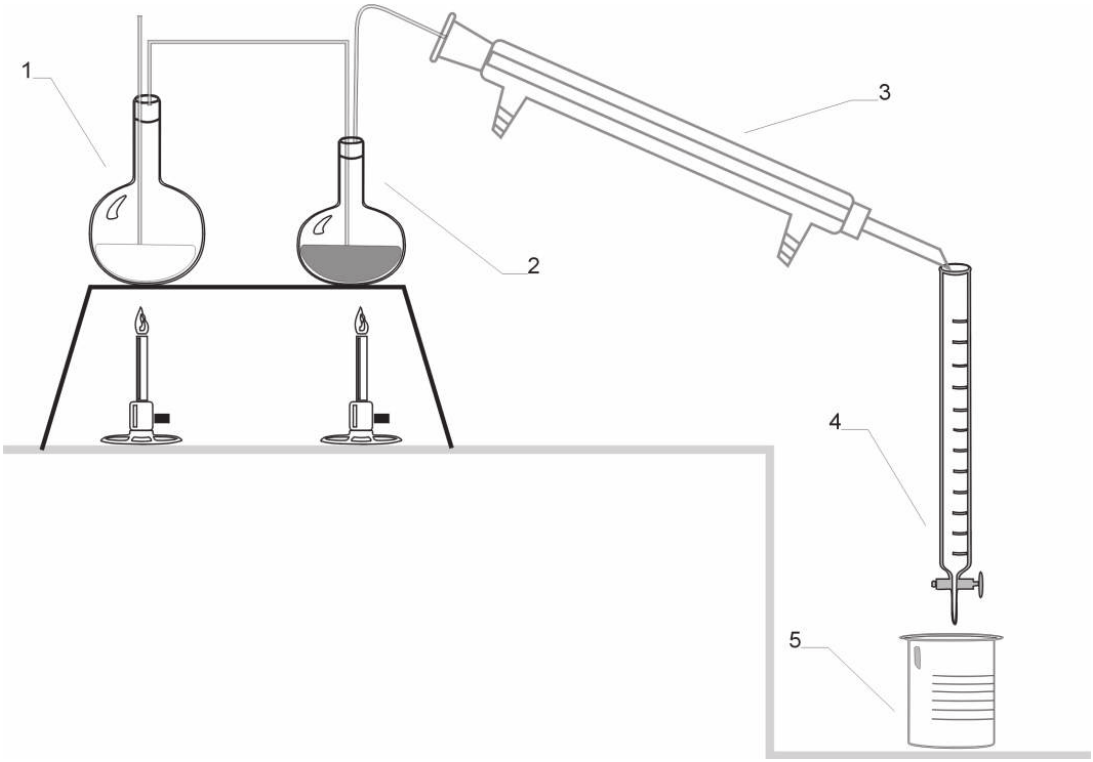
Czarnuszka (Nigella Sativa L.) – gatunek rośliny z rodziny jaskrowatych. Pochodzi z Europy Południowej i Azji Zachodniej. W Polsce jest uprawiana i czasami przejściowo dziczejąca. Łodygę ma wzniesioną i rozgałęzioną o wysokości 20÷30cm. Liście są podwójnie pierzastosieczne o równowąskich odcinkach. Kwiaty ma dość duże, o średnicy do 3 cm, pojedynczo wyrastające na szczycie pędów. Owoce składają się z 5 do 10 mieszków, całkowicie zrośniętych ze sobą, zwieńczonych zaschniętymi słupkami, o prawie dorównującej im długości. Zawierają czarne, trójgraniaste nasiona o smaku gorzkiej kawy i korzennym (muszkatałowym) zapachu. Jest to roślina jednoroczna. Kwitnie od maja do września.

Olejek z czarnuszki zawiera min.: saponinę – melantynę, garbniki, gorycz – nigellinę oraz alkaloid – damasceinę.

5.4. Opis aparatury

Do produkcji olejków eterycznych otrzymywanych z liści geranium, suszonych nasion kminku zwyczajnego, szyszkojagód jałowca pospolitego, suszonych owoców anyżu oraz suszonych nasion czarnuszki posłużyła aparatura przedstawiona na rysunku 1.

Zasada działania tej aparatury jest następująca: kolba (1), służy do wytwarzania pary wodnej nasyconej. Następnie, przy pomocy szklanej rurki, para jest wprowadzana do naczynia nr 2 z właściwą mieszaniną destylowaną. W dalszym etapie, destylat skrapla się w chłodnicy z wodą (3) i odprowadzany jest do odbieralnika (4), w którym oddzielona od olejku woda, zlewana jest do naczynia (5).



Rys. 1. Schemat stanowiska doświadczalnego do produkcji kondensatów zapachowych
Fig. 1. Diagram of experimental stand for production of aromatic condensates

5.5. Opis i analiza wyników przeprowadzonych badań w laboratorium

Parametrami stałymi procesu destylacji były:

- czas prowadzenia procesu destylacji – 4h,
- temperatura prowadzenia procesu destylacji – 101°C,
- objętość wody potrzebna do wytworzenia pary wodnej – 1,5 dm^3.

Parametrami zmiennymi niezależnymi procesu destylacji była:

- masa surowca nadana do procesu destylacji: 50 g, 100 g, 200 g.

W tabeli 1 przedstawiono ogólną charakterystykę uzyskanych ekstraktów przy użyciu takich wskaźników jak: objętość olejku, pomiar pH, zawiesina ogólna, substancje rozpuszczone, sucha pozostałość, chlor oraz wskaźnik uzysku olejku.

Tabela 1. Charakterystyka ekstraktów zapachowych
Tabele 1. Characteristics of aromatic extracts

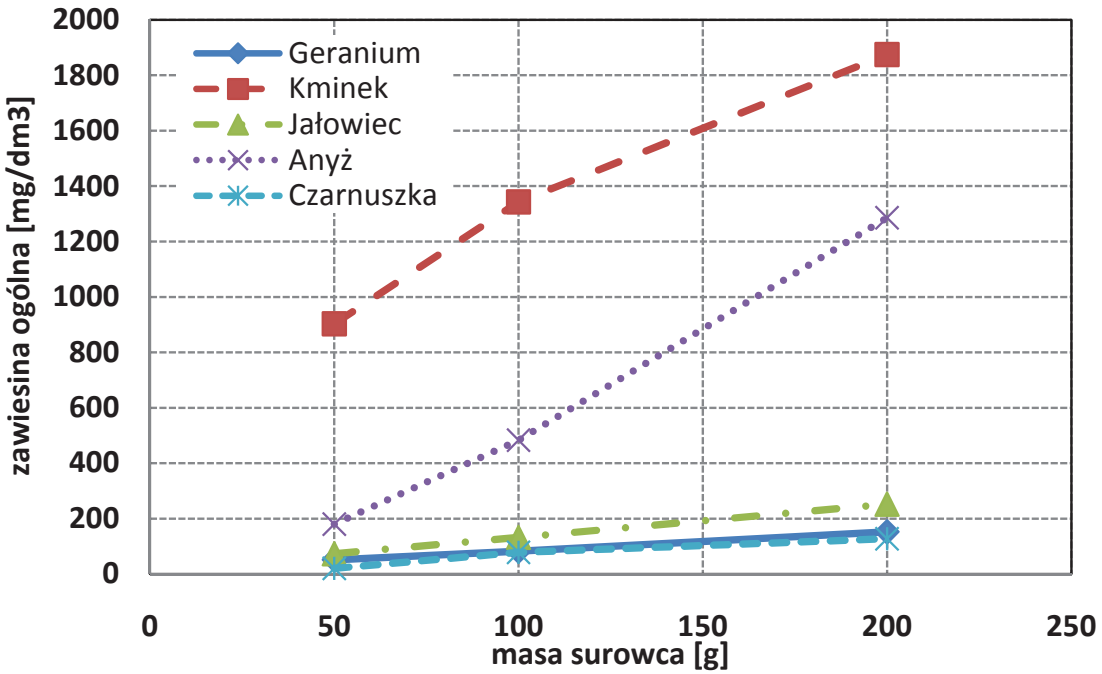
Naważka [g]	Objętość olejku [cm^3]	pH	Zawiesina ogólna [mg/dm^3]	Substancje rozp. [mg/dm^3]	Sucha pozostałość [mg/dm^3]	Chlor [mg/dm^3]	Wskaźnik uzysku olejku [cm^3/g]
Geranium							
50	2,4	4,96	51	19	70	0	0,048
100	4,0	4,50	82	44	126	0	0,040
200	5,8	4,20	152	65	217	0	0,029
Kminek zwyczajny							
50	4,8	5,60	903	28	931	0	0,096
100	6,3	5,15	1343	37	1380	0	0,063
200	8,2	4,80	1875	51	1926	0	0,041
Jałowiec pospolity							
50	0,5	5,83	73	42	115	0	0,010
100	1,2	5,61	132	50	182	0	0,012
200	3,2	5,12	252	65	317	0	0,016
Anyż							
50	0,8	5,84	180	11	191	0	0,016
100	1,3	5,20	483	32	515	0	0,013
200	3,5	4,90	1286	117	1403	0	0,018
Czarnuszka							
50	1,1	6,04	20	9	29	0	0,022
100	1,5	5,72	78	26	104	0	0,015
200	2,2	5,40	127	98	225	0	0,011

Na podstawie rysunku 2 można stwierdzić, że wraz ze zwiększeniem masy surowców nadanych do procesu destylacji następuje wzrost zawiesiny ogólnej w ekstraktach wszystkich surowców. Największy wzrost Z_O odnotowano w ekstrakcie z kminku zwyczajnego, natomiast najmniejszy w ekstrakcie z czarnuszki.

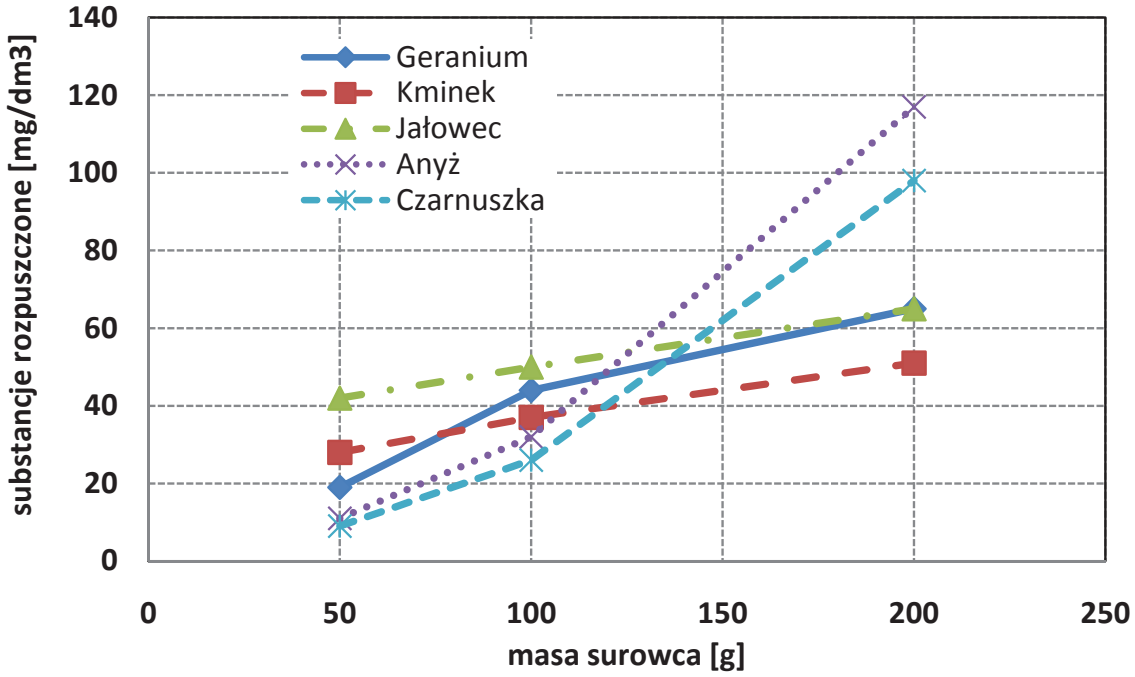
Na rysunku 3 można zauważyć, że wraz ze wzrostem naważki substratów użytych do procesu destylacji następuje wzrost substancji rozpuszczonych we wszystkich ekstraktach. Największy wzrost tego wskaźnika odnotowano w ekstrakcie z anyżu, natomiast najmniejszy w ekstrakcie z kminku zwyczajnego.

Sucha pozostałość stanowi sumę zawiesiny ogólnej i substancji rozpuszczonych. Zwiększenie masy surowca nadanego do procesu destylacji powoduje wzrost suchej pozostałości we wszystkich ekstraktach co obrazuje rysunek 4.

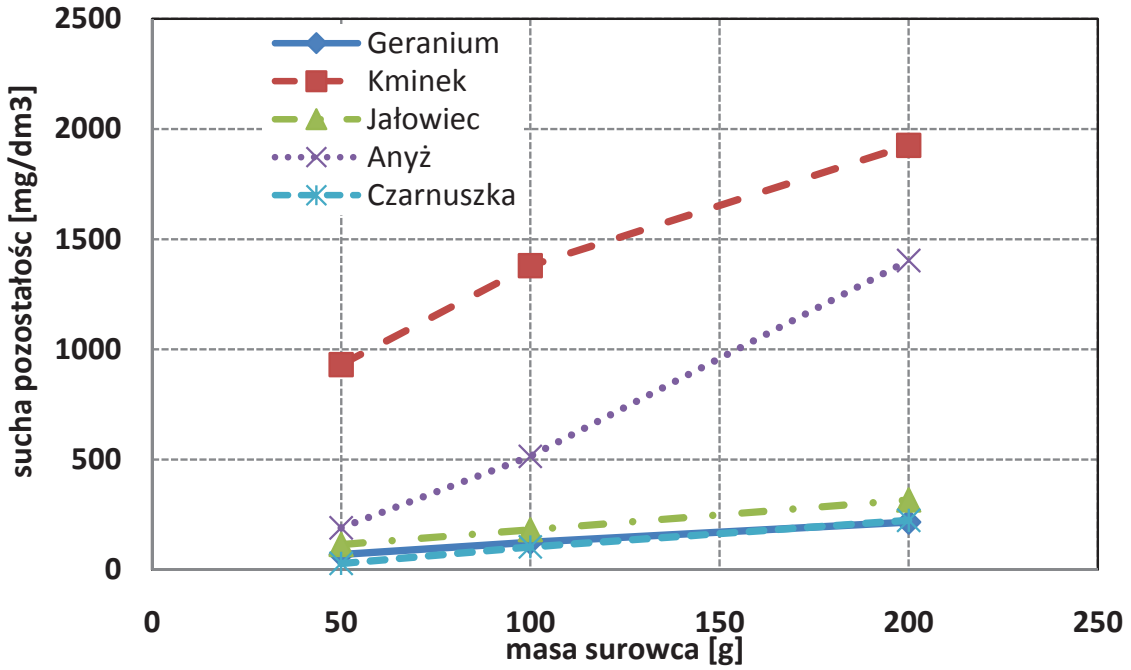
Ekstrakty z liści geranium, suszonych nasion kminku zwyczajnego, szyszkojagód jałowca pospolitego, suszonych owoców anyżu oraz suszonych nasion czarnuszki charakteryzują się odczynem kwaśnym. Wraz ze wzrostem masy surowca nadanego do procesu destylacji wartość wskaźnika pH maleje. Spowodowane jest to prawdopodobnie tym, że w danych określonych warunkach laboratoryjnych prowadzenia procesu produkcji olejków z określonych roślin, koncentracja substancji zapachowych w uzyskanym olejku jako produkcie jest większa w tej instalacji przy użytej masie rośliny do jego produkcji; to może być tzw. problem przeniesienia skali badań z warunków laboratoryjnych na warunki ewentualnej produkcji przemysłowej, gdzie w instalacji w której prowadzi się określony proces destylacyjny powinna być użyta do produkcji określona dostateczna duża masa surowca.



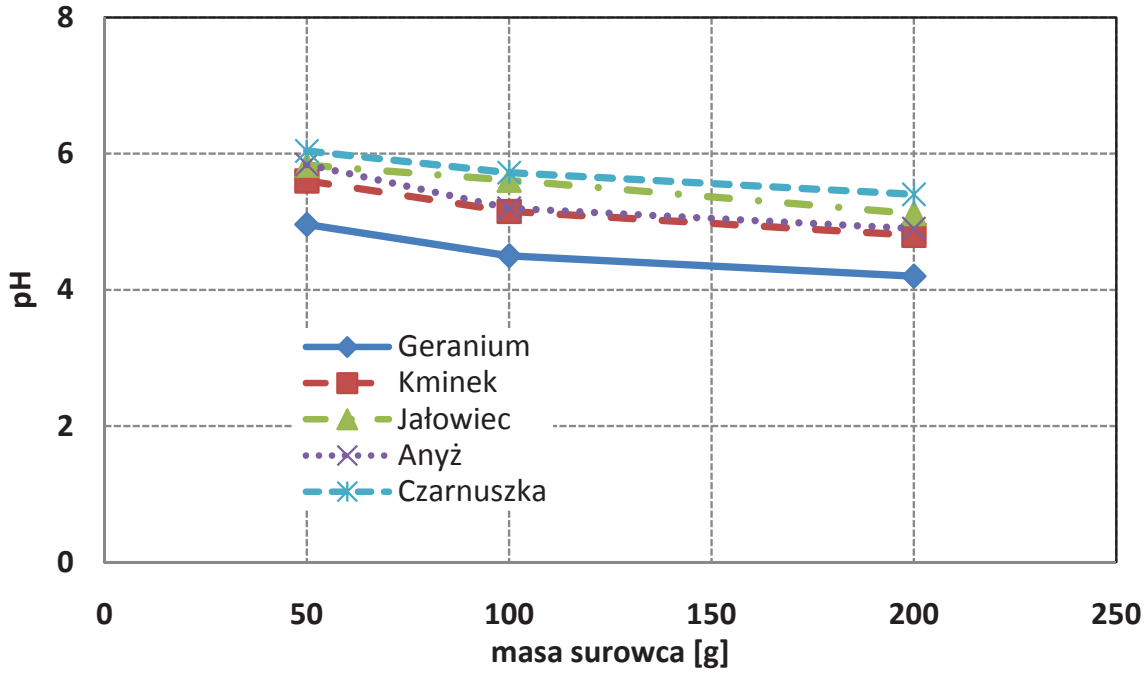
Rys. 2. Wpływ masy nadanego surowca na zawiesinę ogólną w ekstrakcie
Fig. 2. Influence of material mass on total suspension in extract



Rys. 3. Wpływ masy nadanego surowca na substancje rozpuszczone w ekstrakcie
Fig. 3. Influence of material mass on dissolved substances in extract



Rys. 4. Wpływ masy nadanego surowca na suchą pozostałość w ekstrakcie
Fig. 4. Influence of material mass on total solids in extract



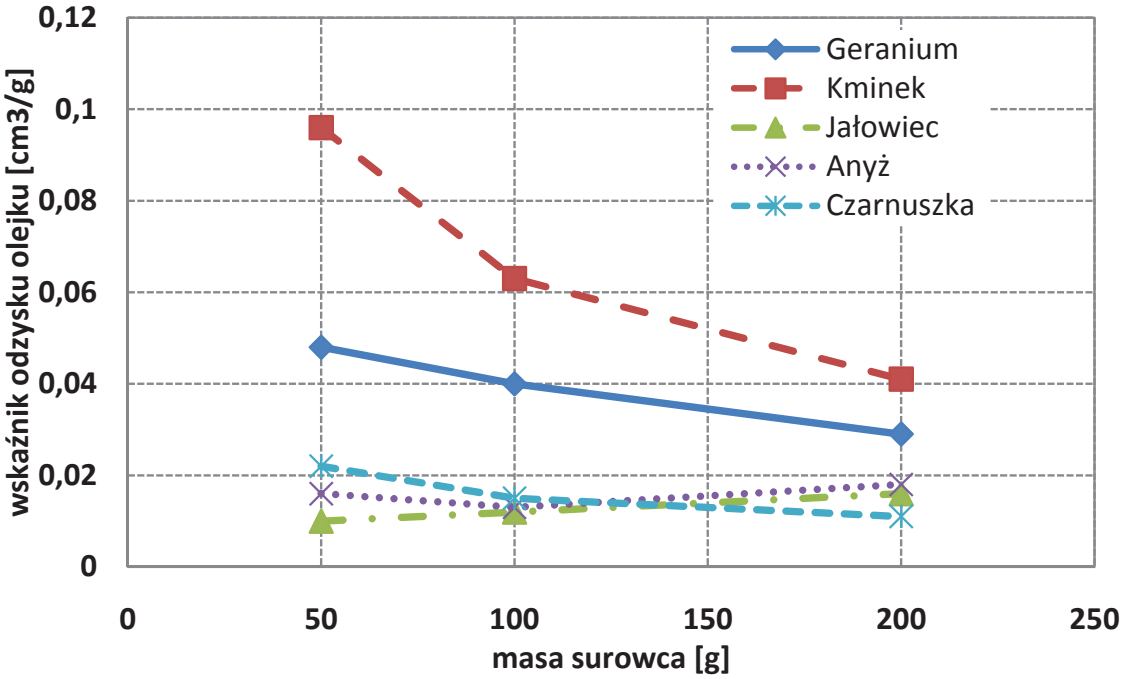
Rys. 5. Wpływ masy nadanego surowca na pH ekstraktu
Fig. 5. Influence of material mass on pH of extract

Wszystkie otrzymane ekstrakty zapachowe z surowców roślinnych charakteryzowały się brakiem zawartości chloru.

Analizując wyniki przedstawione w tabeli 1 można zauważyć, że wraz ze wzrostem naważki substratów tj. geranium, kminek zwyczajny, czarnuszka użytych do procesu destylacji, objętość uzyskanego olejku maleje (wskaźnikowo), tylko w przypadku jałowca oraz anyżu wraz ze wzrostem naważki wskaźnik uzysku olejku wzrasta. Okazuje się, że z mniejszej porcji danego substratu uzyskujemy więcej olejku niż z krotności tej porcji. W związku z tym nie jest bez znaczenia stopień wykorzystania surowca W_{uz} (wskaźnik uzysku olejku), ponieważ badane surowce nie stanowiły odpadu i trzeba było ponieść koszta, które były różnego rzędu.

Rysunek 6 przedstawia wykres wpływu masy nadanego surowca na wskaźnik uzysku olejku.

Na podstawie rysunku 6 można stwierdzić, że wraz ze wzrostem naważki surowców (geranium, kminek zwyczajny, czarnuszka) wskaźnik uzysku olejku maleje, natomiast w przypadku jałowca pospolitego oraz anyżu ten wskaźnik wzrasta.



Rys. 6. Wpływ masy nadanego surowca na wskaźnik uzysku olejku
Fig. 6. Influence of material mass on aromatic extract output coefficient

Wszystkie otrzymane olejki eteryczne charakteryzowały się gęstością mniejszą od wody, dzięki czemu możliwe było oddzielenie w rozdzielaczu wody od pływającego na jej powierzchni olejku. Spośród trzech badanych olejków (anyż, czarnuszka, jałowiec) największą gęstość w temperaturze pokojowej posiadał olejek z anyżu.

Tabela 2. Gęstość uzyskanych olejków eterycznych dla temperatury 20°C
Table 2. Density of aromatic extracts in temperature 20°C

Rodzaj olejku	Gęstość [g/cm^3]
Olejek z anyżu	0,97
Olejek z czarnuszki	0,85
Olejek z jałowca	0,83

5.6. Zastosowanie refraktometru do pomiaru współczynnika załamania światła n_D olejków.

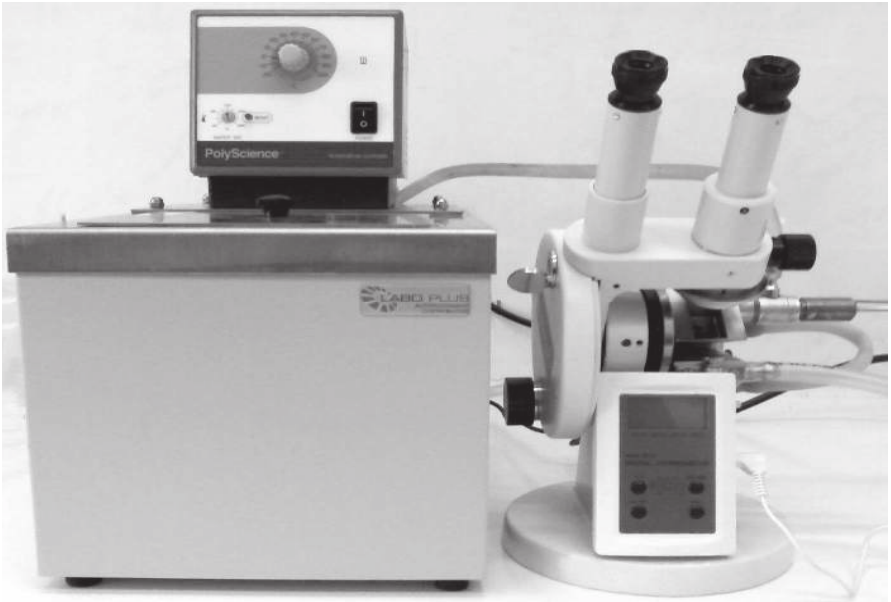
W niniejszej pracy do pomiarów bezwzględnego współczynnika załamania n_D olejków, który ma duży wpływ na czas skutecznej neutralizacji nieprzyjemnych zapachów, został wykorzystany standardowy refraktometr Abbe,

model AR2, wyprodukowany przez „A. KRÜSS Optronic" (rys. 7). Pomiar prowadzony był dla długości fali świetlnej $\lambda_D = 589$ nm, a niepewność bezwzględna pomiaru współczynnika załamania wynosiła $\delta n = \pm 0{,}0002$. Refraktometr pozwalał także na pomiar dyspersji, $n_F - n_C$, i liczby Abbe, $\nu = (n_D - 1)/(n_F - n_C)$. Tutaj, indeksy *F* i *C* odpowiadają długościom fal świetlnych, odpowiednio, $\lambda_F = 486.133$ nm i $\lambda_C = 656.273$ nm. Kalibracja kontrolna refraktometru została wykonana z wykorzystaniem potrójnie destylowanej wody. Stabilizacja i regulacja temperatury olejku badanego była realizowana za pomocą termostatu przepływowego typu "PolyScience model 912" z wodnym nośnikiem ciepła (10…100°C) z niedokładnością nie większą niż ±0.2°C. Współczynnik załamania olejków badanych n_D został pomierzony w zakresie temperaturowym 10…60°C z krokiem około 5°C w trybie zwiększenia temperatury.

W tabeli 3 przedstawiono wielkości charakterystyczne olejków badanych pomierzone w temperaturze pokojowej 20°C.

Na podstawie wyników przedstawionych w tabeli 3 widać, że największy współczynnik załamania n_D w temperaturze pokojowej 20°C spośród trzech badanych olejków posiadał olejek z anyżu, którego gęstość była największa i to ten zapach spośród tych olejków utrzymywał się najdłużej podczas maskowania odorów. Dwa pozostałe olejki miały współczynnik załamania bardzo zbliżony do siebie.

W tabeli 4 zestawiono wyniki zależności temperaturowych współczynnika załamania n_D w zakresie 10…60°C olejków z anyżu , czarnuszki i jałowca.



Rys. 7. Refraktometr Abbe AR2 wyprodukowany przez "A. KRÜSS Optronic"
Fig. 7. Abbe refractometer, model AR2 manufactured by "A. KRÜSS Optronic"

Tabela 3. Wielkości charakterystyczne olejków w temperaturze 20°C
Table 3. Characteristic parameters of aromatic extracts in temperature 20°C

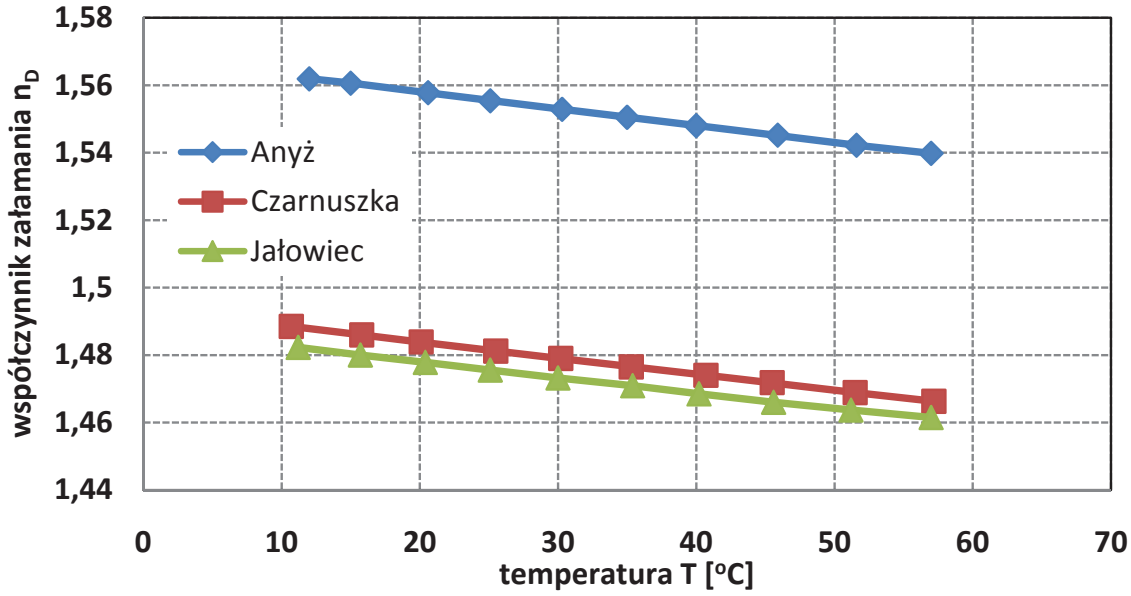
Wielkość	Anyż	Czarnuszka	Jałowiec
n_D^{20}	1,5581	1,4831	1,474÷1,478
$n_F - n_C^{20}$	0,02329	0,01193	0,01195
ν^{20}	23,91584	40,4709	40,4987

Tabela 4. Zależności temperaturowe współczynnika załamania n_D olejków
Table 4. Temperature vs. refraction coefficient n_D of extracts

Anyż		Czarnuszka		Jałowiec	
T [°C]	n_D	T [°C]	n_D	T [°C]	n_D
12	1,5619	10,7	1,48851	11,2	1,48227
15	1,5606	15,8	1,486	15,7	1,48
20,6	1,5578	20,1	1,4839	20,4	1,4778
25,1	1,5554	25,5	1,4812	25,1	1,47555
30,3	1,55285	30,2	1,479	30	1,4732
35	1,5505	35,3	1,4765	35,4	1,4709
40	1,548	40,7	1,474	40,2	1,4685
45,9	1,5452	45,5	1,47185	45,6	1,466
51,6	1,5422	51,5	1,4689	51,2	1,4637
57	1,5398	57,2	1,4663	57	1,4615

Analizując wyniki badań zależności $n_D(T)$ oraz $\rho(T)$ przedstawione w tabelach 4 i 5 oraz na wykresach 8 i 9 można stwierdzić, że wraz ze wzrostem temperatury gęstość ρ uzyskanego olejku oraz współczynnik załamania n_D maleje we wszystkich trzech badanych olejkach. Zależności temperaturowe gęstości $\rho(T)$ oraz współczynnika załamania $n_D(T)$ są bardzo zbliżone do liniowych.

Użyte do badań olejki na oznaczenie współczynnika załamania n_D na refraktometrze oraz gęstości ρ miały nieco różne temperatuy początkowe w chwili prowadzenia badań, co mogło rzutować w pewnym zakresie na oznaczenie tej wartości współczynnika załamania n_D oraz gęstości ρ w aspekcie analizy porównawczej; byłoby oczywiście lepiej, gdyby te temperatury początkowe dla tych trzech olejków w chwili pomiaru współczynnika załamania n_D oraz gęstości ρ były jednakowe. W przyszłych badaniach, które są cały czas prowadzone w katedrze, ten istotny szczegół dla badań o charakterze podstawowym (na co zwrócił uwagę m.in. recenzent niniejszej publikacji prof. J. Zwoździak) będzie uwzględniony, a pomiar współczynnika załamania n_D oraz gęstości ρ prowadzony będzie dla różnych olejków o tej samej temperaturze.



Rys. 8. Wpływ temperatury T na współczynnik załamania n_D olejku z anyżu, czarnuszki oraz jałowca

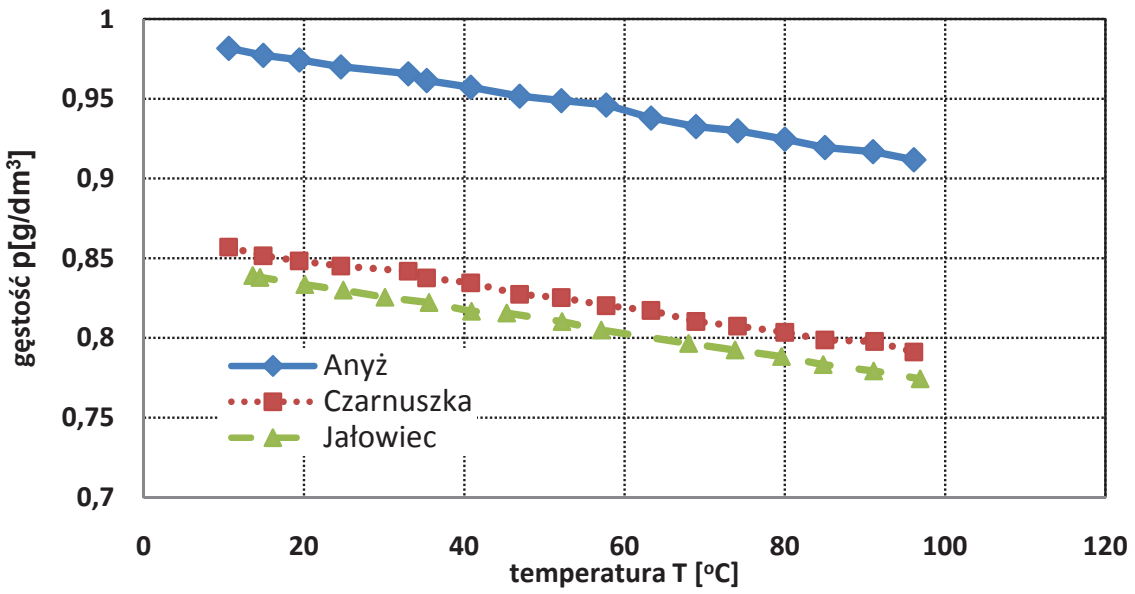
Fig. 8. Influence of temperature on refraction coefficient n_D of Anise, Black cumin and Juniper extracts

W tabeli 5 przedstawiono wyniki zależności temperaturowych gęstości ρ olejków z anyżu , czarnuszki oraz jałowca.

W przypadku gęstości zastosowana metoda pomiarowa nie dawała możliwości pomierzyć gęstość bezwzględną ρ olejków z niedokładnością względną mniejszą niż $\delta\rho/\rho \approx \pm 0.01$. Zależności temperaturowe gęstości olejków ρ(T) w przedziale temperaturowym 10÷60°C były otrzymywane poprzez pomiary zależności temperaturowych objętości olejków V(T) o wiadomej masie *m* w zbiorniku 6-cio litrowym wodnym tego samego termostatu przepływowego typu "PolyScience model 912", który był używany do pomiarów zależności temperaturowych współczynnika załamania olejków. Niedokładność względna pomiaru objętości V olejków była około $\delta V/V \approx \pm 0.002$.

Tabela 5. Zależności temperaturowe gęstości ρ olejków
Table 5. Temperature vs. density ρ of extracts

Anyż		Czarnuszka		Jałowiec	
T [°C]	ρ [g/dm^3]	T [°C]	ρ[g/dm^3]	T [°C]	ρ[g/dm^3]
10,6	0,98167	10,6	0,85689	13,6	0,83911
14,9	0,97726	14,9	0,85144	14,5	0,83796
19,4	0,97434	19,4	0,84821	20,1	0,83339
24,6	0,97	24,6	0,845	24,9	0,83
33,0	0,9657	33,0	0,84182	30,1	0,82552
35,3	0,96143	35,3	0,83761	35,6	0,82219
40,8	0,9572	40,8	0,83448	40,9	0,8167
46,9	0,95162	46,9	0,82727	45,3	0,81561
52,1	0,94885	52,1	0,82523	52,2	0,81021
57,7	0,9461	57,7	0,82018	57,1	0,80488
63,3	0,93795	63,3	0,81718	68,0	0,7965
68,9	0,93259	68,9	0,81026	73,8	0,79237
74,1	0,92993	74,1	0,80733	79,6	0,78829
80,0	0,92466	80,0	0,80346	84,8	0,78324
85,0	0,91945	85,0	0,79867	91,1	0,77925
91,0	0,91687	91,2	0,79772	96,9	0,77432
96,1	0,91175	96,1	0,79113	–	–



Rys. 9. Wpływ temperatury T na gęstość ρ olejku z anyżu, czarnuszki oraz jałowca
Fig. 9. Influence of temperature on density ρ of Anise, Black cumin and Juniper extracts

5.7. Opis i analiza wyników przeprowadzonych badań w terenie

Celem badań w terenie było sprawdzenie efektywności działania olejków eterycznych, które zostały wytworzone w I etapie badań w laboratorium, do maskowania nieprzyjemnych zapachów.

W badaniach tych wziął udział czteroosobowy zespół, którego zadaniem było zmierzenie czasu utrzymującego się zapachu rozpylonego roztworu w dwóch strefach.

Przygotowano roztwory zapachowe z każdego otrzymanego olejku w trzech dawkach:

- 5 cm^3 olejku i 95 cm^3 96% alkoholu etylowego,
- 10 cm^3 olejku i 90 cm^3 96% alkoholu etylowego,
- 20 cm^3 olejku i 80 cm^3 96% alkoholu etylowego.

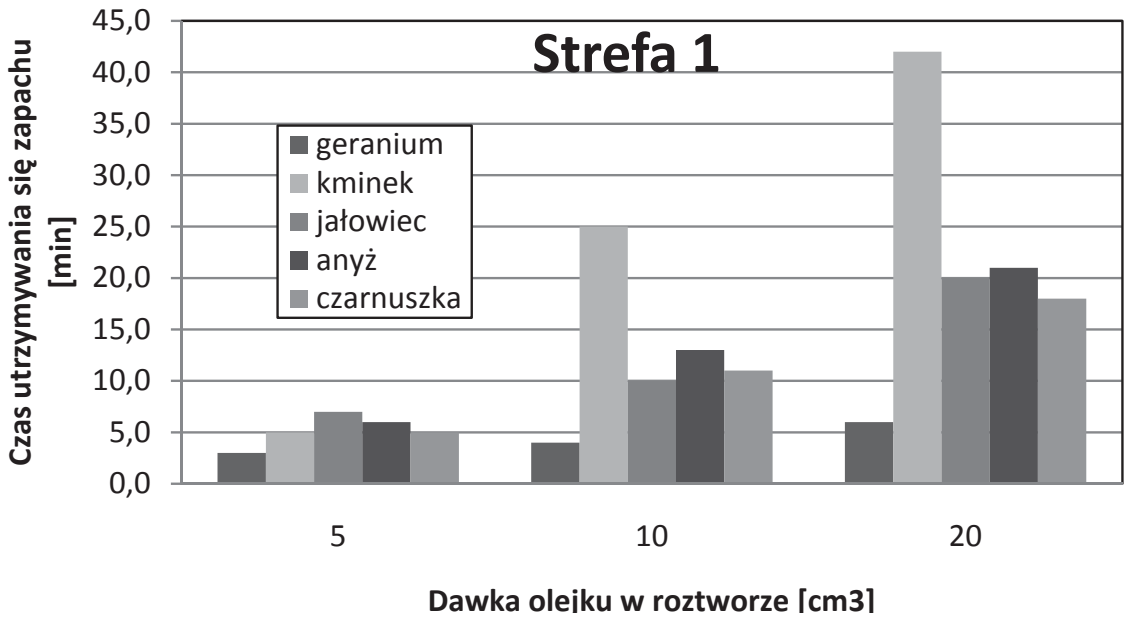
Następnie za pomocą zraszacza rozpylono roztwory zapachowe na hali podczyszczania ścieków poprodukcyjnych z przetwórni ryb SUPERFISH, zlokalizowanej w Kukini koło Ustronia Morskiego. Po rozpyleniu dokonano pomiaru czasu utrzymującego się zapachu próbek w dwóch strefach, tzn. w odległości 0,6 m i 1,2 m od miejsca rozprzestrzeniania substancji, czyli odstojników Dorra nr III i V (rysunek 10).

Rys. 10. Osadniki typu Dorra nr III i V w hali podczyszczania ścieków firmy SUPERFISH – strefa przeprowadzonych badań

Fig. 10. Dorr type settlers no. III and V in wastewater pretreatment plant in SUPERFISH Company – experimental zone

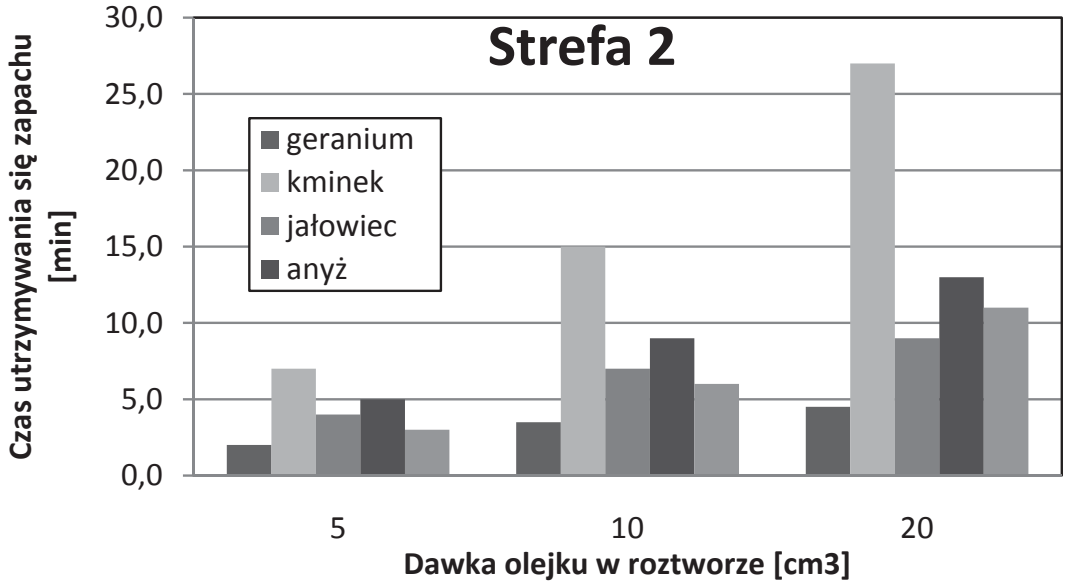
Tabela 6. Zestawienie czasów utrzymywania się zapachu w dwóch strefach, w zależności od stężenia roztworu
Tabele 6. Time of smell lasting in two zones, depending on solution concentration

Objętość olejku w roztworze [cm^3]	Czas utrzymywania się zapachu [min]	
	Strefa I	Strefa II
Geranium		
5	3	2
10	4	3,5
20	6	4,5
Kminek zwyczajny		
5	5	7
10	25	15
20	42	27
Jałowiec pospolity		
5	7	4
10	10	7
20	20	9
Anyż		
5	6	5
10	13	9
20	21	13
Czarnuszka		
5	5	3
10	11	6
20	18	11



Rys. 11. Czas utrzymywania się zapachu ekstraktu z geranium, kminku, jałowca, anyżu oraz czarnuszki w strefie 0,6 m od miejsca rozpylenia substancji zapachowej

Fig. 11. Fragrance of geranium, caraway, juniper, anise and, black cumin extract duration in zone 0.6 m from spraying spot of aromatic substance



Rys. 12. Czas utrzymywania się zapachu ekstraktu z geranium, kminku, jałowca, anyżu oraz czarnuszki w strefie 1,2 m od miejsca rozpylenia substancji zapachowej

Fig. 12. Fragrance of geranium, caraway, juniper, anise and, black cumin extract duration in zone 1.2 m from spraying spot of aromatic substance

6. Wnioski

1. Skuteczność dezodoryzacji maleje wraz ze wzrostem odległości od miejsca rozpylenia roztworów maskujących odory.
2. Wraz ze wzrostem stężenia ekstraktu wydłuża się czas skutecznej neutralizacji nieprzyjemnych zapachów.
3. Spośród 5 badanych w pracy olejków (kminek, geranium, anyż, czarnuszka, jałowiec) w odniesieniu do utrzymywania się zapachu w trakcie maskowania odorów, najdłużej neutralizował nieprzyjemne zapachy aromat z olejku kminku przy założeniu tych samych stężeń i pozostałych warunków dezodoryzacji.
4. Spośród 3 badanych olejków (anyż, czarnuszka, jałowiec) pod kątem maskowania odorów dla których badany był współczynnik załamania światła n_D, najlepszy okazał się olejek z anyżu. Współczynnik załamania dla tego olejku był największy i wynosił 1,5581.
5. W wyniku badań stwierdzono zależność, że im większy współczynnik załamania światła n_D olejku tym dłużej utrzymuje swoją funkcję maskującą w danych warunkach dezodoryzacji.
6. Gęstość olejku pozostaje w związku funkcyjnym ze współczynnikiem załamania światła n_D takim, że im wyższa gęstość olejku tym większy współczynnikiem załamania światła n_D.
7. Ponieważ gęstość olejku determinuje jago własności maskujące w sposób pozytywny, a ma on zależność funkcyjną dodatnią z kątem załamania światła n_D to współczynnik załamania n_D wyznaczony przy pomocy refraktometru, może stanowić miernik jakości dla maskowania odorów w procesie dezodoryzacji; w tym kierunku będą realizowane kolejne badania zespołu autorów w tej problematyce.

Literatura

1. **Andriyevska L., Juraszka B., Kowalczyk A., Piecuch T., Pol K., Zimoch A.:** *Neutralizacja przykrych zapachów poprzez rozpylanie roztworów powstałych na bazie ekstraktów z owoców cytrusowych, imbiru oraz goździków. Rocznik Ochrona Środowiska Tom 10,* Koszalin 2008.
2. **Bandrowski J., Troniewski L.:** *Destylacja i rektyfikacja.* Skrypty uczelniane nr 1954, Politechnika Śląska, Gliwice 1996.
3. **Chmiel K., Palica M., Waluś J.:** *Hydraulika i biofiltracja trietyloaminy na złożu modyfikowanym EKOSORB – IVO.* Rocznik Ochrony Środowiska. Tom 2, Rok 2000.
4. **Chmiel K., Palica M., Tatoj P., Waluś J.:** *Wpływ nawilżania złoża naturalnego z dodatkiem supersorbentu polimerowanego na wybrane własności hydrauliczne.* Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa I Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej Nr 20. Seria Inżynieria Środowiska rok 2001.

5. **Chmiel K., Palica M.:** *Modelowania procesu biofiltracji.* Rocznik Ochrona Środowiska Tom 7, Koszalin 2005.
6. **Dąbrowski T.:** *Oczyszczanie ścieków z zakładu przetwórstwa ryb.* Praca doktorska. Promotor prof. dr hab. inż. T. Piecuch. Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Środowiska. Warszawa 2004.
7. **Hermanowicz W., Dożańska W., Dojlido J., Koziorowski B.:** *Fizyczno – chemiczne badanie wody i ścieków*. Arkady, Warszawa 1976.
8. **Klimek R.:** *Olejki eteryczne.* Wydawnictwo Przemysłu Lekkiego i Spożywczego, Warszawa 1957.
9. **Kośmider J.:** *Sensoryczne metody oceny zapachowej jakości powietrza i skuteczności dezodoryzacji.* Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej, nr 422, Szczecin 1991.
10. **Kośmider J., Krajewska B.:** *Normalizacja olfaktometrii dynamicznej.* Podstawowe pojęcia i jednostki miar. Normalizacja 1/2005.
11. **Kośmider J., Mazur – Chrzanowska B., Wyszyński B.:** *Odory.* Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002.
12. **Ożarowska A.**, **Jaroniewski W.:** *Rośliny lecznicze i ich praktyczne zastosowanie.*
13. **Piecuch T., Sasinowski M., Nowak A., Dąbrowski J., Kościerzyńska-Siekan G.:** *Produkcja i rozpylanie roztworów neutralizujących przykre zapachy w hali technologicznej Przedsiębiorstwa SUPERFISH budowanych na bazie ekstraktów z igliwia tui i sosny pospolitej.* Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa I Inżynierii Środowiska Nr 22, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki, Koszalin 2005.
14. **Piecuch T., Sasinowski M., Nowak A., Dąbrowski J., Kościerzyńska-Siekan G., Dworaczyk J., Zaremba W.:** *Produkcja i rozpylanie roztworów neutralizujących przykre zapachy w hali technologicznej Przedsiębiorstwa SUPERFISH.* Rocznik Ochrona Środowiska Tom 8, Koszalin 2006.
15. **Piecuch T.:** *Technika wodno – mułowa – urządzenia i procesy.* Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 2007.
16. **Rutkowski J. D., Kośmider J., Szklarczyk M.:** *Substancje odorotwórcze w środowisku.* Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 1995.
17. **Suchorska K., Olszewska-Kaczyńska I.:** *Botanika lekarska.* Wydawnictwo SGGW, Warszawa 1998r.
18. **Szklarczyk M.:** *Biologiczne oczyszczanie gazów odlotowych.* Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej. Wrocław 1991.
19. **Szynkowska M. I., Wojciechowska E., Węglińska A.:** *Katalizatory stosowane w reakcji utleniania związków złowonnych.* Przemysł chemiczny, 87 (8), 2-11, 2008.
20. **Wudarczyk A., Neumann M., Szklarczyk M.:** *Emisja odorów z przetwórstwa odpadów z ubojni drobiu.* Materiały konferencyjne. IV Ogólnopolska konferencja naukowa: Kompleksowe i szczegółowe problemy inżynierii środowiska. Koszalin – Ustronie Morskie, [28 – 30 maja] 1999. Koszalin: Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej 1999.
21. **Zaremba W., Piecuch T.:** *Zastosowanie środków maskujących odory, powstałych na bazie olejków eterycznych owoców cytrusowych.* Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa I Inżynierii Środowiska Nr 23, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 2007.

22. *Instrukcja obsługi refraktometru* – REFRAKTOMETR Abbe, model AR2, wyprodukowany przez „A. KRÜSS Optronic".
23. *http://vipgroup.pl/articles.html?tPath=7_8*

Production and Spraying of Solutions Neutralising Noxious Odours Created on the Base of Extracts from Geranium, Caraway, Anise, Juniper and Black Cumin

Streszczenie

Investigations on use of ethereal oils for masking of odours were divided into two stages:

Stage I – in laboratory from plant materials that is: geranium leaves, dry caraway seeds, coneberries of juniper, dry fruits of anise and dry seeds of black cumin ethereal oils were obtained in the process of distillation with water steam. Quantity of obtained ethereal oil V_o and following parameters: pH, total suspension Z_o, dissolved substances S_R, dry residues S_P chlorine content, density ρ and refraction coefficient n_D depending on the temperature (in the range 10÷60°C) and aromatic extract gain index W_{uz} were determined after their producing.

Stage II – test of decrease of noxiousness of emitted odours was executed in SUPERFISH plant by application of obtained in the first stage of investigations ethereal oils. Produced aromatic solutions had been sprayed using sprinkler in hall of post-production wastewater pretreatment plant in fish processing plant SUPERFISH, located in Kukinia near Ustronie Morskie, northern Poland. After spraying time of fragrance duration was measured in two zones, i.e. in the distance 0.6 m and 1.2 m from the spot of spreading the substance, that is Dorr settlers no. III and V. It must be stressed, that the source of noxious odours processing plant are post-production suspension wastewater collected in the buffer reservoir and coming from following processes: flotation, sedimentation with coagulation, sorption and sedimentation in radial settler.

Conducted investigations showed that all obtained aromatic substances had neutralized unpleasant odours effectively. The best masking proprieties has extract from caraway, because time of fragrance duration of sprayed solution from caraway in distance 0.6 m from the spot of spread of substance was 42 min. and fragrance duration of sprayed solution of carnation extract, in the distance 1.2 m was 27 min.

Conducted investigations also allow to state that, density of oils is in functional relation to refraction coefficient n_D. The higher density of oil is, the higher refraction coefficient value n_D, a also the longer masking properties maintains extract under given desodorisation conditions.

44

Wpływ preekspozycji cynkiem na toksyczne efekty działania kadmu u szczurów

Dariusz Boroń, Janusz Konecki
Śląski Uniwersytet Medyczny, Katowice

1. Wstęp

Kadm (Cd) jest srebrzystobiałym metalem należącym do grupy metali ciężkich gęstość ponad 5g/cm^3 i jest zaliczany do rodziny cynkowców. Posiada masę atomową 112,4, ciężar właściwy 8,65 i jego temperatura topnienia wynosi 321°C [1, 2]. W przyrodzie kadm występuje w rudach cynkowych i ołowiowych w postaci siarczanów i węglanów [115]. W temperaturze 300°C kadm może przechodzi w stan gazowy [110, 118]. Światowa produkcja kadmu wynosi około 17000 ton na rok, a globalna emisja tego metalu do atmosfery ok. 7000 ton rocznie [118]. Dopuszczalne stężenie kadmu w atmosferze wynosi 0,01 μg/m^3, natomiast w litosferze średnie stężenie kadmu wynosi 0,15 do 0,2 ppm [3, 110]. W Polsce stężenie kadmu w wodzie pitnej wynosi 1÷4 μg/dm^3 przy dopuszczalnym maksymalnym stężeniu wynoszącym 5 μg/dm^3 [3, 114, 117]. Kadm występuje także w poprodukcyjnych zawiesinach przemysłowych [112].

Głównymi źródłami kadmu w środowisku jest przemysł, gdzie używa się go do produkcji akumulatorów, wyrobu stopów z miedzią stosowanych w elektronice, w reaktorach jądrowych gdzie służy on jako regulator ilości neutronów powstałych z rozszczepienia uranu [109, 111, 113, 118]. Poza tym kadm używany jest jako stabilizator w produkcji tworzyw sztucznych i pigmentów a chlorek kadmowy stosowany jest jako pestycyd w rolnictwie. Kadm używany jest też do produkcji błon filmowych i do barwienia tkanin.

Substancje toksyczne wnikają do organizmu w różnej formie i różnymi drogami [116]. Jak się przyjmuje ponad 90% trucizn przemysłowych wchłania się przez płuca [4]. Na drugim miejscu należy wymienić wchłanianie przez skórę. Tą drogą wchłaniają się substancje rozpuszczalne w lipidach, przede wszystkim niektóre rozpuszczalniki organiczne. Droga pokarmowa stanowi

najmniej istotną drogę w zatruciach o ile przestrzegane są zasady higieny osobistej. Pomiar stężenia trucizn lub ich metabolitów w płynach ustrojowych informuje o stopniu narażenia na nie. Celem lekarskiej prewencji wprowadzono pojęcie „dopuszczalnych stężeń biologicznych" (DSB). Ponadto ze względu na wyjątkowe właściwości toksyczne kadmu Światowa Organizacja Zdrowia umieściła go na pierwszej pozycji listy metali toksycznych [1, 5, 6].

Całkowita ilość kadmu zgromadzonego w nerkach 50-letniego mieszkańca Europy i Ameryki szacuje się na 15÷50 mg/kg [7]. Najsilniej na kadm narażeni są ludzie zatrudnieni w produkcji i przetwarzaniu tego metalu oraz palacze tytoniu, u których po wypaleniu ok. 20 papierosów dziennie dochodzi do wchłaniania metalu w ilości 3,6 do 6,0 μg na dobę, podczas gdy wchłanianie u osób nienarażonych zawodowo i niepalących szacuje się na około 2,4 μg na dobę [3, 4]. Należy dodać, że kadm wchłania się przez płuca w 10%÷50% przyjętej dawki [4, 6].

Pierwsze opisy zatrucia kadmem u ludzi datuje się w 1940 roku, a największe nasilenie badań nad toksykologią kadmu odnotowano od 1960 roku, kiedy to okazało się ze kadm jest głównym czynnikiem etiologicznym choroby Itai-Itai [1, 4]. W tym samym okresie rozpoczęły się intensywne badania doświadczalne nad toksycznością kadmu u zwierząt. Najczęściej badania te prowadzono na szczurach [8÷13], chomikach [14], myszach [15÷18], krabach [19], bakteriach [20÷22] i grzybach [23, 24]. W cytowanych badaniach dawki, forma podania jak też czas narażenia na kadm były zróżnicowane. Kadm podawano głównie w pitnej wodzie, drogą wziewną, dożylnie, podskórnie lub w pokarmie [25-38]. Dawki kadmu stosowano w granicach od 0,01 mg/kg do 300 i więcej mg/kg masy ciała [39, 40]. Również czas ekspozycji na toksyczne działanie kadmu był zróżnicowany i liczony był w godzinach lub dniach, a w doświadczeniach przewlekłych w tygodniach lub miesiącach [26, 31, 33, 35, 36].

W badaniach dotyczących toksykologii kadmu szczególne miejsce zajmują hodowle tkankowe [41, 42]. Najczęściej były to komórki nerek [20, 32, 36, 43-45], komórki wątroby [46-48], komórki kości, komórki embrionalne, komórki nowotworowe, fibroblasty skóry ludzkiej, makrofagi chomików, komórki doczesnowe łożyska, komórki gleju i inne [10, 14, 17, 41, 44, 49, 50].

Metabolizm związków toksycznych w ustroju przebiega w czterech zasadniczych kierunkach: utlenianie, redukcja, hydroliza i synteza, czyli reakcje sprzęgania z różnymi produktami. Bardzo ważną rolę w metabolizmie trucizn odgrywają enzymy, witaminy i hormony. Znany jest również pozytywny wpływ niektórych metali ciężkich na metabolizm innych metali ciężkich. Spośród wszystkich metali ciężkich kadm zajmuje szczególne miejsce nie tylko ze względu na różnorodne efekty toksyczne, lecz przede wszystkim z powodu tego, że w bardzo dużym procencie kumuluje się w organizmie. U człowieka jego biologiczny okres półtrwania wynosi 20÷30 lat [1].

Wchłonięty w przewodzie pokarmowym lub płucach kadm dostaje się do krwi gdzie początkowo wiązany jest przez erytrocyty, po czym wiąże się z niskocząsteczkowymi białkami tworząc kompleksy, które odkładają się w wątrobie po czym w nerkach [4, 6, 7, 51, 52]. W efekcie nagromadzenie kadmu w wątrobie powoduje uszkodzenie tego narządu i w wyniku czego kadm powszechnie uznawany jest jako metal hepatotoksyczny [9, 46, 47]. Kadm poza martwicą hepatocytów powoduje rozpad szorstkiej sieci endoplazmatycznej, proliferację gładkiej sieci endoplazmatycznej i degenerację mitochondriow. W hepatocytach kadm zmniejsza zawartość cytochromu P-450 oraz hamuje związaną z nim aktywność oksydazy o funkcji mieszanej [39], Nieliczni badacze nie obserwowali wpływu tego metalu na aktywność cytochomu P-450 co być może wynika z różnorodnych stosowanych dawek kadmu, drogi jego podawania oraz czasu obserwacji. Kadm w mitochondriach hepatocytów hamuje proces tlenowej fosforylacji [53, 54]. Zaburza też funkcję takich enzymów jak dehydrogenaza alkoholowa, karboksylpeptydaza, anhydraza węglowa, dyzmutaza nadtlenkowa [55]. Kadm powoduje również w hepatocytach wzrost utleniania lipidów [56].

Znanym wczesnym objawem zatrucia kadmem jest również uszkodzenie nerek, objawiające się początkowo wydalaniem z moczem białka drobnocząsteczkowego - β_2 -mikroglobuliny i białka wiążącego retinol. Rozpoznanie przewlekłego zatrucia kadmem opiera się na stwierdzeniu białkomoczu, niedokrwistości. W narządzie tym kadm wiąże się z błoną komórkową oraz frakcją mikrosomalną nabłonka kanalików nerkowych i już przy zawartości 2,4 μg/g masy nerki wywołuje poważne zmiany histopatologiczne. W miarę upływu czasu dochodzi do uszkodzenia cewek krętych pierwszego rzędu i upośledzenia filtracji kłębkowej, co objawia się zwiększeniem wydalania w moczu białek niskocząsteczkowych, białek enzymatycznych oraz pojawieniem się metalu wraz z towarzyszącą proteinurią, aminoacidurią, glukozurią i fosfaturią [57, 58] a także obecnością enzymów lizosomalnych i fosfatazy zasadowej [37]. Powyższe objawy występują wówczas, gdy stężenie kadmu w nerce osiąga wartość około 200 μg/gram masy nerki [6, 7, 58]. Powyższemu towarzyszy zwiększone wydalanie w moczu jonów wapnia i potasu jak również zaburzenia metabolizmu witaminy D, co w efekcie może doprowadzić do osteoporozy i osteomalacji [59]. Kadm odkłada się również w płucach [60, 61], kościach [41, 59], trzustce [15], mięśniu sercowym [62], gonadach [8, 63] i innych. W gonadach metal uszkadza procesy spermatogenezy spermiogenezy i owulacji, dlatego też uważany jest za czynnik gonadotoksyczny [8, 64]. Działa też na ośrodkowy układ nerwowy (OUN) neurotoksycznie [26, 31, 33, 65]. Szczególnie podatne na neurotoksyczne działanie kadmu są młode i rozwijające się organizmy [66].

Kluczową rolę w procesie transportu i kumulacji kadmu oraz innych metali odgrywa cytoplazmatyczne białko zwane metalotioneiną (MT) [67]. Jest to niskocząsteczkowe białko o masie cząsteczkowej ok. 6,5 kDa bogatym w cysteinę, która odgrywa kluczową rolę w wiązaniu kadmu i której zawartość przekracza 30% wszystkich aminokwasów [68÷70]. Białko to nie zawiera aminokwasów aromatycznych oraz histydyny. MT działa też jako zmiatacz wolnych rodników. U ssaków w wątrobie i nerce stwierdzone są dwie formy MT [67]. Syntezę MT stymulują metale, głównie kadm, cynk, miedź, bizmut i rtęć, a także inne czynniki jak glikokortykosterydy [27, 30, 36, 44, 71÷82]. Spośród wymienionych metali szczególnie silne działanie stymulujące na syntezę MT w różnych tkankach i narządach wykazuje cynk [36, 72, 73, 76, 79]. Każda cząsteczka MT może wiązać siedem jonów metali w tym głównie kadmu, cynku, rtęci lub miedzi z tym że największe powinowactwo MT ma do metali dwuwartościowych [63].

Ponadto bardzo szczególną cechą biologiczną MT jest jej zdolność do biosyntezy pod wpływem tych samych metali, które potem ulegają przez nią wiązaniu. Okazuje się, że najsilniejszym ze znanych induktorów jest kadm [52, 71, 77]. Jak wspomniano kadm jest jonem dwu wartościowym mającym powinowactwo odpowiednio do takich ligandów jak grupy tiolowe, karboksylowe, fosforanowe i chlorkowe [54, 74]. Kompleks kadmu z MT wydostaje się z wątroby do układu krążenia. Rozpad części białkowej tego kompleksu nie powoduje uwolnienia jonu kadmowego, gdyż postępujące procesy indukcji biosyntezy MT powodują ponowne wiązanie kadmu w cytoplazmie komórek. Uwolniony do krwioobiegu kompleks kadm – MT jest transportowany do nerki, filtrowany i reabsorbowany przez komórki kanalików proksymalnych [83]. Kompleks kadmu z MT obecny w osoczu usuwany jest z niego w wyniku przesączania kłębuszkowego i wydalany z moczem. Część kompleksu jest wchłaniana zwrotnie w kanalikach nerkowych. W przypadku, gdy stężenie kadmu połączonego z MT w osoczu jest małe wtedy proces resorpcji zwrotnej w kanalikach nerkowych zachodzi z bardzo wysoką wydajnością. Zresorbowany w ten sposób kompleks jest degradowany przez enzymy lizosomalne a uwalniany jon kadmowy z kolei indukuje w komórkach kanalików proksymalnych syntezę nerkowej MT. W ten sposób rozpoczyna się w nerkach magazynowanie kadmu a wynikłe z stąd zaburzenia funkcji nerek opisywano u ludzi narażonych na kadm zawodowo, jak i żyjących w środowisku skażonym kadmem [58]. Uważa się, że wielkość nagromadzenia kadmu w określonych narządach jest proporcjonalna do zdolności ich syntezy MT. Indukowana kadmem MT w wątrobie ssaków zawiera zawsze znaczne ilości cynku. Natomiast kompleks kadmu z MT jest stosunkowo mało aktywny i jest zmagazynowany w cytoplazmie komórek wątrobowych oraz w przestrzeniach, międzykomórkowych. W ten

sposób kadm magazynowany jest początkowo w wątrobie po czym kompleks ten ulega stopniowemu rozkładowi z półokresem rozpadu wynoszącym dla kadmu 2÷5 dni [58]. Uważa się ze kompleks kadm – MT jest relatywnie aktywny i wobec tego te tkanki, które zawierają dużo MT lub łatwo ją syntetyzują są w znacznym stopniu chronione przed toksycznym działaniem metalu. Natomiast tkanki i narządy z niską zawartością MT lub niezdolnością do syntezy tego białka są szczególnie wrażliwe na toksyczne działanie kadmu. U gryzoni do takich tkanek należą np. gonady męskie, żeńskie i prostata o czym wspomniano wyżej [84].

Innym ważnym ligandem wiążącym kadm i mającym duży wpływ na toksyczny efekt działania tego metalu jest trójpeptyd – glutation. Glutation jest niebiałkowym związkiem zawierającym grupy tiolowe i biorącym udział w wielu przemianach i procesach detoksykacyjnych [58]. Jest on również ważnym czynnikiem ochronnym przed skutkami działania promieniowania jonizującego, wysokich temperatur oraz ksenobiotyków. Toksyczne efekty kadmu w znacznym stopniu zależą od zawartości glutationu w tkankach a sam kadm zmniejsza w komórkach poziom glutationu [85, 86]. Kadm zaburza również funkcje wapnia, od którego zależą miedzy innymi kontakty pomiędzy komórkami, a także wzrost i różnicowanie komórek [16]. Jednym z najważniejszych czynników wpływających na procesy zależne od jonów wapniowych jest kalmodulina – międzykomórkowe białko, które wiąże się z wapniem w kompleksy wpływając na aktywność wielu enzymów ważnych dla przemian w komórce takich jak kinaza białkowa, fosfodiesterazy, ATP-azy i wiele innych [87, 88]. Wykazano również, że kadm wchodzi w interakcje z kalmoduliną zaburzając w ten sposób funkcje kalmodulino-wrażliwych enzymów [88÷90], W efekcie takiego działania kalmoduliną jest ważnym mediatorem w toksycznych efektach kadmu [88].

Opisując wpływ kadmu na zwierzęta doświadczalne podkreśla się, iż metal ten wiąże się z grupami fosforanowymi i sulfhydrylowymi destabilizując także strukturę DNA oraz hamuje procesy reparacyjne DNA. To właśnie doświadczenia przeprowadzone przez Weitena i współprac. [91], Asmussa i współprac. [92] oraz Stolla i współprac. [93] potwierdziły negatywny wpływ kadmu na stabilizację podwójnej helisy DNA oraz na zaburzenia jej naprawy. Wykazano, że jony metali ciężkich w tym kadmu wywierają wpływ na aktywność i syntezę kwasów nukleinowych. W wyniku zdolności sprzęgania kwasów nukleinowych z białkami (crosslinking) przez metale lub połączenie nici w kompleks DNA dochodzi do wypadnięcia czynności biologicznych kwasów nukleinowych. Kadm wiążąc grupy SH hamuje procesy reparacyjne DNA [92, 94, 95],destabilizując strukturę DNA [96, 97]. Hamuje również funkcję RNA, polimerazę zależną od DNA jak również DNA polimerazę [98] oraz kinazę

tymidynową [99]. Wiąże się także z grupami fosforanowymi DNA, przez co również destabilizuje struktury DNA[100, 101]. Kadm wywiera także działanie rakotwórcze, które nie jest w pełni poznane ajedną z możliwości jest bezpośrednia lub pośrednia interakcja metalu z DNA [101]. Z powyższego wynika zatem, że efektem toksycznego działania kadmu jest również poważne uszkodzenie metabolizmu kwasów nukleinowych [97÷103]. Efektem takiego działania kadmu na aparat genetyczny komórki jest również przyspieszenie procesów apoptozy [91].

Kadm ma zdolność wypierania z metaloenzymów cynku i miedzi zmieniając ich aktywność, co ma wpływ na toksyczność tego metalu. Zatrucie kadmem prowadzi do zmniejszonej absorpcji jelitowej cynku i miedzi ze względu na wywołane metalem enteropatie, co w efekcie prowadzi do gwałtownego obniżenia koncentracji cynku i miedzi w wątrobie i nerce. Z kolei podawanie małych nietoksycznych dawek cynku i miedzi stymuluje syntezę MT oraz zapobiega toksycznym efektom zatrucia kadmem u ssaków. I tak w dostępnym piśmiennictwie wykazano, że pojedyncze podanie cynku w postaci $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ w dawce 10,0 mg/kg IP dzień przed zapłodnieniem szczurzyc wyraźnie zmniejszało toksyczne efekty kadmu podawanego w pitnej wodzie ciężarnym szczurzycom w stężeniu 50 ppm na niektóre funkcje OUN u potomnych dorosłych szczurów [104]. Powyższe spostrzeżenie było inspiracją do zbadania wpływu cynku na metabolizm kwasów nukleinowych i białek u szczurów prenatalnie narażonych na kadm. W tym celu posłużono się modelem narażenia kadmem i sposobu zastosowania cynku opisanym w cytowanej publikacji, jak też rozprawie doktorskiej [104, 105].

W świetle powyższego celem pracy było zbadanie wpływu jednorazowej dawki cynku na metabolizm kwasów nukleinowych oraz białek u dorosłych szczurów narażonych w trakcie rozwoju śródmacicznego na kadm. Celem oceny przemian DNA użyto znakowaną trytem tymidynę, celem oceny przemian RNA znakowaną trytem urydynę oraz znakowaną trytem glicynę celem oceny przemian białek w tkankach potomnych szczurów, które poddane były działaniu kadmu i cynku w okresie rozwoju śródmacicznego (prenatalnego).

2. Materiał i metody

2.1. Zwierzęta

Do świadczenia wykonano na szczurzych samicach szczepu Wistar, ich noworodkach oraz 6÷7 tygodniowym potomstwie płci męskiej. Zwierzęta przebywały w pomieszczeniu o stałej temperaturze ok. 22°C i 12-to godzinnym sztucznym cyklu oświetleniowym, dzień – noc 12/12 h (światło od 7.00 do

19.00). Przez cały okres doświadczenia zwierzęta miały swobodny dostęp do wody i standardowej diety laboratoryjnej.

Doświadczenia wykonano po uprzedniej akceptacji Lokalnej Komisji Biotycznej Śląskiej Akademii Medycznej, obecnego Śląskiego Uniwersytetu Medycznego (zgoda nr 24/02 z dnia 17.09.2002).

Podział zwierząt

Szczurze samice podzielono na cztery grupy jak następuje:

1. **Grupa 1.** Zwierzęta otrzymały jednorazową iniekcję 0,9% roztworu NaCl 2,0 ml/kg IP, po czym zostały umieszczone w klatkach po 3 z jednym samcem (na 5 dni) otrzymując równocześnie przez cały okres ciąży do picia wodę (grupa kontrolna – K).
2. **Grupa 2.** Szczurzyce otrzymały jednorazową iniekcję $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 10,0 mg/kg IP w objętości 2,0 ml/kg 0,9% roztworu NaCl, po czym zostały umieszczone w klatkach po 3 z jednym samcem (na 5 dni) otrzymując równocześnie przez cały okres ciąży do picia wodę (grupa – Zn).
3. **Grupa 3.** Szczurzyce otrzymały jednorazową iniekcję 0,9% roztworu NaCl 2,0 ml/kg IP, po czym zostały umieszczone w klatkach po 3 z jednym samcem (na 5 dni) otrzymując równocześnie przez cały okres ciąży do picia wodny roztwór octanu kadmu ($Cd(CH_3COO)_2$) o stężeniu metalu 50 ppm (grupa – Cd).
4. **Grupa 4.** Szczurzyce otrzymały jednorazową iniekcję $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 10,0 mg/kg IP w objętości 2,0 ml/kg 0,9% roztworu NaCl, po czym zostały umieszczone w klatkach po 3 z jednym samcem (na 5 dni) otrzymując równocześnie przez cały okres ciąży do picia wodny roztwór octanu kadmu ($Cd(CH_3COO)_2$) o stężeniu metalu 50 ppm (grupa – Zn + Cd).

Sposobu zapłodnienia szczurzyc dokonano zgodnie z danymi w piśmiennictwie [106]. Dalsze doświadczenia biochemiczne wykonano u zwierząt po osiągnięciu 6÷7 tygodni życia. Każda z czterech głównych grup została podzielona na trzy podgrupy, które otrzymały znakowane trytem odpowiednie związki.

2.2. Substancje i związki użyte w doświadczeniu

- $Cd(CH_3COO)_2$ – Octan kadmu. Producent: POCH, Gliwice, Polska.
- $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ – Siarczan cynku (siedmiowodny). Producent: POCH, Gliwice, Polska.
- (^{3}H)TYMIDYNA – 6-^{3}H-THYMIDINE, aktywność właściwa: 185 GBq/mmol. Producent: Amersham Radiochemicals, Pittsburg, PA, USA.

- (^{3}H)URYDYNA – 6-^{3}H-URIDINE, Aktywność właściwa: 1,1 GBq/mmol. Producent: Amersham Radiochemicals, Pittsburg, PA, USA.
- (^{3}H)GLICYNA – 6-^{3}H-GLYCINE, Aktywność właściwa: 185 TBq/mmol. Producent: Amersham Radiochemicals, Pittsburg, PA, USA.

2.3. Badania biochemiczne (izotopowe) [107]

Sześciotygodniowe potomne szczury wszystkich czterech grup otrzymały dootrzewnowo (IP):

- 6-3H-tymidynę 1 μCi/kg masy ciała, lub
- 6-3H-urydynę 1 μCi/kg masy ciała, lub
- 6-3H-glicynę 1 μCi/kg masy ciała.

Izotopy pobierano bezpośrednio z oryginalnych firmowych ampułek mikrostrzykawką Hamiltona i podawano dootrzewnowo w odpowiedniej objętości w zależności od masy ciała szczura.

Poszczególne podgrupy w każdej z czterech głównych grup liczyły po pięć zwierząt.

Cztery godziny po podaniu izotopu, tj. w momencie najintensywniejszego wbudowywania podanych związków [108] zwierzęta uśmiercano przez zgilotynowanie po czym wyjmowano mózg z czaszki, z którego w temperaturze 0°C separowano następujące fragmenty: kora czołowa (1), prążkowie (2), wzgórze z podwzgórzem (3), most (4), hipokamp (5), móżdżek (6) oraz fragmenty następujących tkanek i narządów obwodowych: mięsień lewej komory serca (7), płuco (8), grasica (9), mięsień języka (10), ślinianka przyuszna (11), śluzówka jamy gębowej (12), fragment jelita cienkiego (13), wątroba (14), trzustka (15), nerka (16), śledziona (17), mięsień szkieletowy z tylnej prawej łapy (18), szpik (19), skóra (20). Ogółem od każdego szczura pobierano 20 próbek.

Fragmenty mózgu i tkanek obwodowych o masie 50 do 100 mg po zważeniu umieszczano w 20-to mililitrowych fiolkach scyntylacyjnych, do których dodawano 1 ml solubilizatora Soluene-350 (Packard Inc.) i inkubowano w temperaturze 37°C przez 48 godzin aż do całkowitego rozpuszczenia. Następnie do fiolek wlewano 10 ml płynu scyntylacyjnego Dimilume-30 (Packard Inc), intensywnie mieszano i umieszczano w liczniku scyntylacyjnym (Ligąuid Scintillation Counter, DSA 1409, Wallac, Finlandia). Liczbę impulsów (CPM – Counts Per Minutę) zliczano trzykrotnie przez 1 minutę. Wyniki uśredniano i po odliczeniu tła oraz wydajności licznika wyrażano w **DPM (Desintegration Per Minute)** tj. liczbie rozpadów na minutę w przeliczeniu na 100 mg świeżej masy tkanki.

3. Wyniki

3.1. Wbudowywanie (^{3}H)tymidyny

Wbudowywanie (^{3}H)tymidyny w badanych tkankach przedstawiono w tabeli 1 i 4. Odchylenia standardowe także umieszczono w tabelach.

Wykazano, że bezwzględne wbudowywanie (^{3}H)tymidyny wyrażone stopniem radioaktywności (DPM/100 mg świeżej tkanki) było najintensywniejsze w kolejności jak następuje, tj. mięśniu jelita cienkiego, szpiku, trzustce i grasicy, natomiast najmniejsze w śledzionie, wątrobie, mięśniu sercowym i płucu (tabela 1). Nie przedstawiono wyników oznaczeń (^{3}H)tymidyny w mózgu dorosłych szczurów, gdyż wymieniony kwas nukleinowy nie wbudowywuje się do tego narządu.

U dorosłych szczurów prenatalnie narażonych na kadm w stężeniu 50 ppm poprzez podawanie metalu ciężarnym szczurzycom w pitnej wodzie wbudowywanie (^{3}H)tymidyny wyrażane stopniem radioaktywności było we wszystkich badanych tkankach i narządach niższe w porównaniu z jej wbudowywaniem w grupie kontrolnej (tabela 1). Wbudowywanie (^{3}H)tymidyny było niższe znamiennie w porównaniu z grupą kontrolną prawie we wszystkich badanych tkankach i narządach za wyjątkiem śledziony (tabela 4).

U dorosłego szczurzego potomstwa, których matki przed zapłodnieniem otrzymały jednorazową iniekcję siarczanu cynku 10,0 mg/kg IP wbudowywanie (^{3}H)tymidyny do wszystkich badanych tkanek obwodowych było zbliżone jak w grupie kontrolnej a niewielkie stwierdzone zmniejszenie wbudowywania było niezamienne statystycznie w porównaniu do grupy kontrolnej (tabela 1). Znamienne obniżenie wykazano jedynie w płucu, nerce, mięśniu szkieletowym i szpiku kostnym (tabela 4).

Wbudowywanie (^{3}H)tymidyny u potomnych dorosłych szczurów, których matki przed zapłodnieniem otrzymały jednorazową iniekcję siarczanu cynku 10.0 mg/kg IP oraz były w trakcie rozwoju śródmacicznego narażone na kadm wyrażone ilością rozpadów było znamiennie niższe odpowiednio w śliniankach, nerce, mięśniu szkieletowym i skórze w porównaniu z grupą kontrolną (tabela 1 i 4). Analiza statystyczna wyników wykazała, że różnice we wbudowywaniu (^{3}H)tymidyny między grupą potomnych szczurów, których matki otrzymały przed zapłodnieniem siarczan cynku oraz grupą, która prócz cynku narażona była prenatalnie na kadm (tabela 1 i 4) wykazywały, że wbudowywanie (^{3}H)tymidyny wyrażone radioaktywnością (DPM/100 mg świeżej tkanki) było podobne w obu grupach. Jedynie w grasicy obserwowano wzrost a w szpiku kostnym znamienne zmniejszenie wbudowywania (^{3}H)tymidyny (tabela 4).

Tabela 1. Analiza statystyczna wbudowywania (^{3}H)tymidyny w narządach i tkankach czterech badanych grup wraz z wynikiem testu Kruskala-Wallisa

Table 1. Statistical analysis of ^{3}H)thymidine incorporating in organs and tissues of four examined groups along with result of Kruskal-Wallis test

Nr narządu	Grupa K		Grupa Cd			Grupa Zn+Cd			Grupa Zn			Test Kruskala-Wallisa ($V_{kr5\%}$=7,235)
	$\bar{x}$	SD	$\bar{x}$	SD	%K	$\bar{x}$	SD	%K	$\bar{x}$	D	%K	
7	4229	456	2908	194	68,8	3393	512	80,2	3691	237	87,3	**V=9,551; p<0,01**
8	4187	163	3085	167	73,7	4060	243	97,0	3155	409	75,4	**V=11,51S; p<0,005**
9	7069	174	6452	181	91,3	7059	858	99,9	6559	702	92,8	V=3,971;NS
10	6609	191	6207	198	93,9	6383	359	96,6	6492	256	98,2	V=3,728; NS
11	6451	450	4212	103	65,3	4738	692	73,4	5645	1353	87,5	**V=7,787; p<0,05**
12	5058	551	4152	189	82,1	4214	102	83,3	4814	658	95,2	**V=8,206; p<0,05**
13	26863	733	20100	1068	74,8	25217	1881	93,9	25818	999	96,1	**V=9,86; p<0,01**
14	3710	416	2568	194	69,2	3309	203	89,2	3605	287	97,2	**V=10,522; p<0,05**
15	7404	1695	5381	274	72,7	6080	377	82,1	6853	1380	92,6	V=6,243; NS
16	5487	302	3273	161	59,7	4217	286	76,9	4265	205	77,7	**V=12,728; p<0,005**
17	4022	1145	2627	549	65,3	2976	1288	74,0	3131	717	77,8	V=3,066; NS
18	5640	184	3547	242	62,9	4007	445	71,0	4620	177	81,9	**V=12,860; p<0,005**
19	18660	265	11364	249	60,9	15906	339	85,2	18096	250	97,0	**V=13,787; p<0,005**
20	6029	122	5046	171	83,7	5123	564	85,0	5978	194	99,2	**V=10,699; p<0,005**

$\bar{x}$ – wartość średnia; SD – odchylenie standardowe; %K – odsetek wartości średniej w grupie w odniesieniu do grupy kontrolnej, V – statystyka testu Kruskala-Wallisa, p – poziom znamienności statystycznej (< 0,05). NS – różnica nieistotna statystycznie. Numeracja odpowiada tkankom tak jak w wykazie przedstawionym w punkcie (materiał i metody). Liczba zwierząt (tkanek) w grupie: 5.

3.2. Wbudowywanie (^{3}H)urydyny

Wbudowywanie (^{3}H)urydyny w badanych tkankach przedstawiono w tabeli 2 i 5.

Wykazano, że bezwzględne wbudowywanie (^{3}H)urydyny wyrażone liczbą rozpadów (DPM) na 100 mg świeżej tkanki było najwyższe odpowiednio w nerce, mięśniu języka, trzustce, mięśniu jelita cienkiego, grasicy, błonie śluzowej jamy gębowej i śliniankach. W mózgu wbudowywanie (^{3}H)urydyny było najwyższe w prążkowiu, hipokampie oraz wzgórzu z podwzgórzem (tabela 2). Najmniejsze wbudowywanie (^{3}H)urydyny stwierdzono w śledzionie, mięśniu sercowym, szpiku i płucu a w mózgu w moście i móżdżku (tabela 2).

U dorosłych potomnych szczurów narażonych prenatalnie na kadm w stężeniu 50 ppm poprzez podawanie metalu ciężarnym szczurzycom w pitnej wodzie wbudowywanie (^{3}H)urydyny wyrażone stopniem radioaktywności (DPM) we wszystkich badanych tkankach i narządach za wyjątkiem śledziony i szpiku kostnego było znamiennie niższe w porównaniu z grupą kontrolną (tabela 2 i 5).

U dorosłych potomnych szczurów, których matki przed zapłodnieniem otrzymały jednorazową iniekcję siarczanu cynku 10.0 mg/kg IP wbudowywanie (^{3}H)urydyny do wszystkich badanych tkanek było podobne jak w grupie kontrolnej (tabela 2). Znamienne obniżenie radioaktywności (DPM) wykazano w prążkowiu, hipokampie, mięśniu sercowym, płucu, mięśniu języka, śliniankach, błonie śluzowej jamy gębowej i mięśniówce jelita cienkiego (tabela 5).

U dorosłych szczurów, których matki przed zapłodnieniem otrzymały jednorazową iniekcję siarczanu cynku i były w trakcie rozwoju śródmacicznego narażone na kadm stwierdzono obniżenie stopnia wbudowywania (^{3}H)urydyny w porównaniu z grupą kontrolną, przy czym różnice w większości badanych tkanek były znamienne za wyjątkiem wzgórza z podwzgorzem, hipokampa, mięśnia sercowego, płuca, mięściówki jelita cienkiego, wątroby, trzustki i skóry (tabela 2 i 5).

Analiza statystyczna wyników wykazała, że różnice wyrażone stopniem radioaktywności we wbudowywaniu (^{3}H)urydyny między grupą potomnych szczurów, których matki otrzymały przed zapłodnieniem siarczan cynku oraz grupą, która prócz cynku narażona była prenatalnie na kadm były znamiennie niższe w korze mózgowej, wzgórzu z podwzgórzem, moście, móżdżku, mięśniu sercowym, płucu, grasicy, mięśniu języka, mięśniu szkieletowym i szpiku (tabela 2 i 5). W pozostałych tkankach wbudowywanie (^{3}H)urydyny było podobne w obu grupach.

Tabela 2. Analiza statystyczna wbudowywania (^{3}H)urydyny w narządach dla czterech badanych grup wraz z wynikiem testu Kruskala-Wallisa

Table 2. Statistical analysis of ^{3}H)uridine incorporating in organs and tissues of four examined groups along with result of Kruskal-Wallis test

Nr	Grupa K		Grupa Cd			Grupa Zn+Cd			Grupa Zn			Test Kruskala-Wallisa
narządu	$\bar{x}$	SD	$\bar{x}$	SD	%K	$\bar{x}$	SD	%K	$\bar{x}$	SD	%K	($V_{kr5\%}$=7,235)
1	1470	43	1325	48	90,1	1273	57	86,6	1418	88	96,5	**V=10,235; p<0,005**
2	1659	62	1414	50	85,2	1434	54	86,4	1454	52	87,6	**V=9,292; p<0,01**
3	1577	147	1338	88	84,8	1409	67	89,3	1538	73	97,5	**V=8,713; p<0,05**
4	1356	65	1197	55	88,3	1096	90	80,8	1420	67	104,7	**V=12,199; p<0,005**
5	1560	43	1348	57	86,4	1488	168	95,4	1437	70	92,1	**V=8,537; p<0,05**
6	1392	59	1203	64	86,4	1263	62	90,7	1401	52	100,6	**V=11,537; p<0,005**
7	1037	47	863	106	83,2	1044	73	100,7	854	62	82,4	**V=10,610; p<0,005**
8	1103	175	816	91	74,0	1017	76	92,2	798	98	72,3	**V=10,699; p<0,005**
9	1766	39	1592	55	90,1	1538	58	87,1	1836	60	104,0	**V=12,531; p<0,005**
10	2113	54	1501	90	71,0	1481	61	70,1	1726	62	81,7	**V=12,706; p<0,005**
11	1682	88	1254	129	74,6	1042	95	62,0	1225	182	72,8	**V=10,875; p<0,005**
12	1758	30	1595	242	90,7	1442	139	82,0	1362	*66*	77,5	**V=8,272; p<0,05**
13	1861	53	1753	41	94,2	1734	89	93,2	1670	79	89,7	**V=9,118; p<0,05**
14	1292	91	968	59	74,9	1200	60	92,9	1150	82	89,0	**V=10,289; p<0,005**
15	2022	158	1604	180	79,3	1564	350	77,3	1941	658	96,0	V=5,206; NS
16	2537	53	2056	52	81,0	1980	93	78,0	1920	435	75,7	**V=8,934; p<0,05**
17	813	64	730	48	89,8	543	125	66,8	739	95	90,9	**V=9,684; p<0,01**
18	1556	58	1099	42	70,6	1133	91	72,8	1488	31	95,6	**V=11,934; p<0,005**
19	998	61	979	72	98,1	754	45	75,6	1021	118	102,3	**V=8,669; p<0,05**
20	1593	46	1431	83	89,8	1515	118	95,1	1545	87	97,0	V=5,672; NS

$\bar{x}$ – wartość średnia; SD – odchylenie standardowe; %K – odsetek wartości średniej w grupie w odniesieniu do grupy kontrolnej, V – statystyka testu Kruskala-Wallisa, p – poziom znamienności statystycznej (< 0,05). NS – różnica nieistotna statystycznie. Numeracja odpowiada tkankom tak jak w wykazie przedstawionym w punkcie (materiał i metody). Liczba zwierząt (tkanek) w grupie: 5.

3.3. Wbudowywanie (^{3}H)glicyny

Wbudowywanie (^{3}H)glicyny w badanych tkankach przedstawiono w tabeli 3 i 6.

Wykazano, że bezwzględne wbudowywanie (^{3}H)glicyny u dorosłych potomnych szczurów kontrolnych wyrażone w liczbie rozpadów na 100 mg świeżej tkanki było najwyższe w trzustce, nerce, mięśniówce jelita cienkiego, błonie śluzowej jamy gębowej i mięśniu języka. W mózgu najwyższe wbudowywanie wykazano we wzgórzu z podwzgórzem i korze mózgowej (tabela 3). Najmniejsze wbudowywanie (^{3}H)glicyny stwierdzono w śledzionie, mięśniu sercowym, szpiku oraz w pozostałych strukturach mózgu (tabela 3).

U dorosłych potomnych szczurów narażonych prenatalnie na kadm w stężeniu 50 ppm poprzez podawanie metalu ciężarnym szczurzycom w pitnej wodzie wbudowywanie (^{3}H)glicyny wyrażone stopniem radioaktywności we wszystkich badanych tkankach i narządach było niższe w porównaniu z grupą kontrolną (tabela 3). Różnice we wbudowywaniu (^{3}H)glicyny były znamienne statystycznie w porównaniu z grupą kontrolną we wszystkich badanych tkankach za wyjątkiem prążkowia, hipokampa, grasicy, śledziony i szpiku (tabela 6).

U dorosłych potomnych szczurów, których matki przed zapłodnieniem otrzymały jednorazowo iniekcję siarczanu cynku 10,0 mg/kg IP wbudowywanie (^{3}H)glicyny do większości badanych tkanek było zbliżone do wyników uzyskanych w grupie kontrolnej za wyjątkiem kory mózgowej, móżdżka, mięśnia sercowego, wątroby, trzustki i mięśnia szkieletowego gdzie było znamiennie niższe, oraz grasicy gdzie było znamiennie wyższe w porównaniu z kontrolą (tabela 3 i 6).

W grupie potomnych szczur ów, których matki przed zapłodnieniem otrzymały cynk oraz były narażone na kadm stwierdzono obniżenie wychwytu (^{3}H)glicyny mierzony stopniem radioaktywności we wszystkich badanych tkankach w porównaniu z kontrolą (tabela 3 i 6). Różnice były znamienne w trzynastu z dwudziestu badanych tkanek.

Analiza statystyczna wynik ów wykazała, że różnice we wbudowywaniu (^{3}H)glicyny wyrażone stopniem radioaktywności (DPM) między grupą potomnych szczurów, których matki przed zapłodnieniem otrzymały siarczan cynku oraz grupą, która prócz cynku narażona była prenatalnie na kadm były znamiennie w większości badanych tkanek za wyjątkiem prążkowia, mięśnia sercowego, trzustki, śledziony, mięśnia szkieletowego i skóry (tabela 3 i 6).

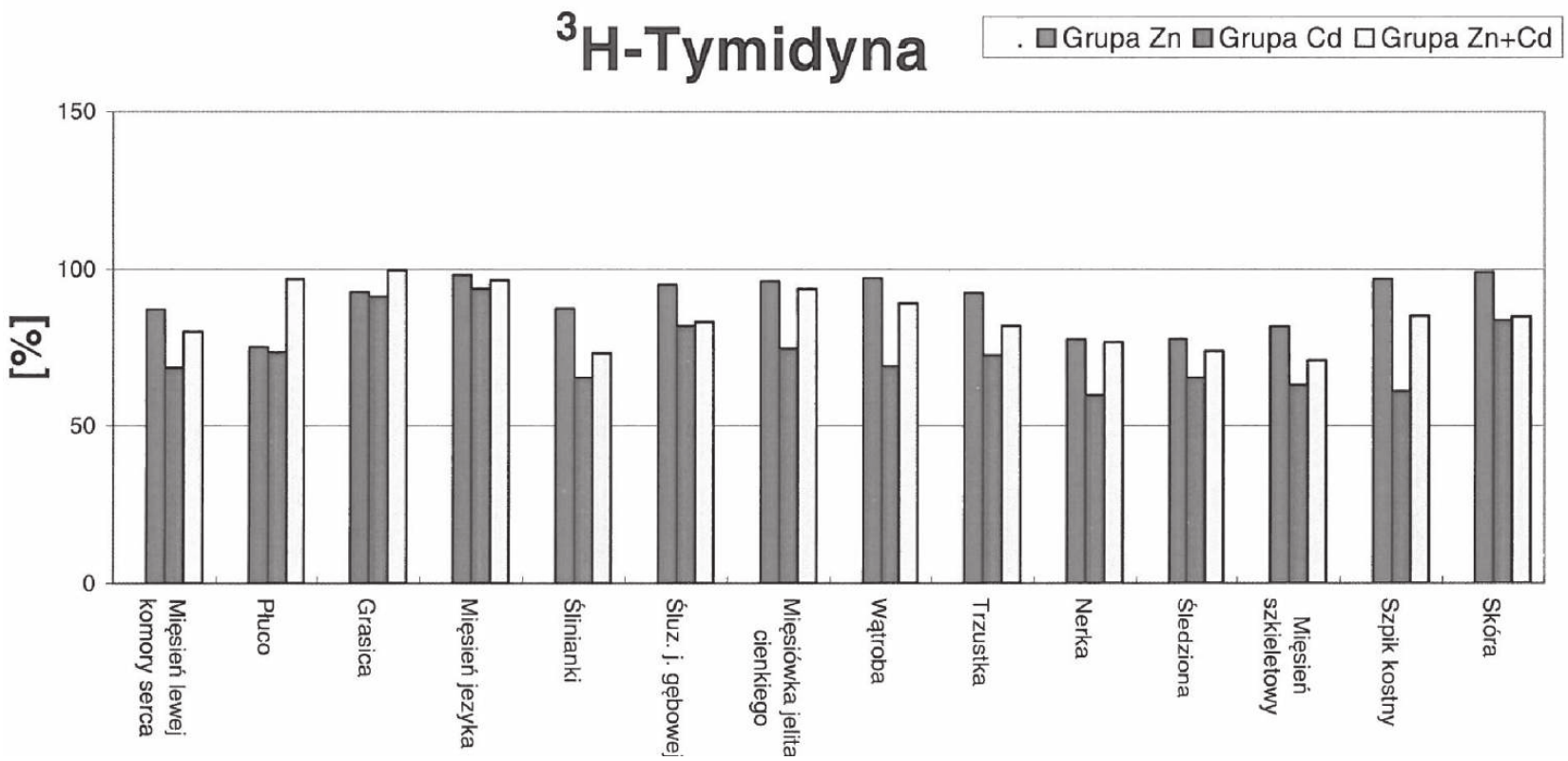
Na rysunkach 1÷3 przedstawiono podsumowanie zmian we wbudowywaniu (^{3}H)tymidyny, (^{3}H)urydyny i (^{3}H)glicyny w badanych tkankach wyra żając je w odsetkach wartości kontrolnych (przedstawionej jako pozioma linia oznaczona na skali – 100%).

Tabela 3. Analiza statystyczna wbudowywania (^{3}H)glicyny w narządach i tkankach czterech badanych grup wraz z wynikiem testu Kruskala-Wallisa

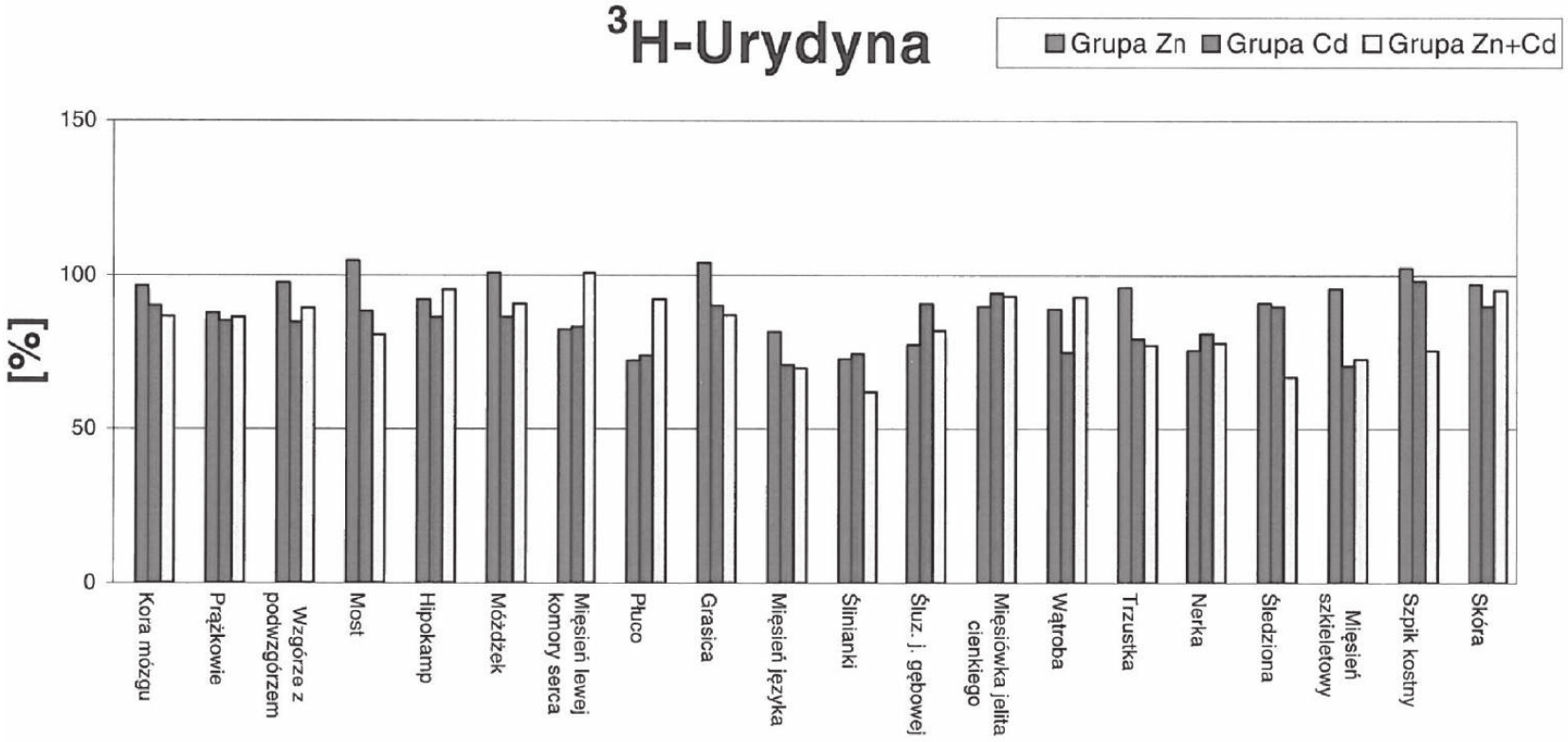
Table 3. Statistical analysis of (^{3}H)glicine incorporating in organs and tissues of four examined groups along with result of Kruskal-Wallis test

Nr narządu	Grupa K		Grupa Cd			Grupa Zn+Cd			Grupa Zn			Test Kruskala-Wallisa ($V_{kr5\%}$=7,235)
	$\bar{x}$	SD	$\bar{x}$	SD	%K	$\bar{x}$	SD	%K	$\bar{x}$	SD	%K	
1	1119	80	807	76	72,1	787	82	70,3	908	48	81,1	**V=11,404; p<0,005**
2	1017	126	833	107	81,9	827	57	81,3	1082	68	106,3	**V=9,551; p<0,01**
3	1180	97	963	105	81,6	952	78	80,7	1129	66	95,7	**V=10f101; p<0,005**
4	1011	77	771	86	76,3	781	82	77,3	913	79	90,3	**V=9,980; p<0,005**
5	1023	84	921	90	90,0	872	84	85,2	1037	43	101,4	**V=8,096; p<0,05**
6	1005	77	859	68	85,5	712	57	70,8	857	73	85,3	**V=11,968; p<0,005**
7	894	63	619	96	69,2	755	102	84,5	783	58	87,5	**V=9,419; p<0,01**
8	1182	164	738	65	62,4	682	126	57,7	1317	200	111,4	**V=11,581; p<0,005**
9	1187	82	1100	84	92,7	1025	93	92,7	1419	56	119,5	**V=11,073; p<0,005**
10	1710	266	1286	76	75,2	1180	115	69,0	1611	53	94,2	**V=11,735; p<0,005**
11	1308	168	955	197	73,0	935	59	71,4	1254	123	95,9	**V=10,147; p<0,005**
12	1710	454	906	81	53,0	1355	57	79,2	1887	68	110,4	**V=11,206; p<0,005**
13	1794	79	1565	142	87,2	1429	144	79,7	1711	83	95,4	**V=10,875; p<0,005**
14	1096	83	627	70	57,2	802	59	73,2	941	87	85,9	**V=13,434; p<0,005**
15	2742	322	1114	134	40,6	1696	74	61,9	1746	403	63,7	**V=12,706; p<0,005**
16	2273	91	1879	75	82,7	2706	548	119,0	2195	120	96,6	**V=10,257; p<0,005**
17	735	122	573	65	78,0	642	185	87,3	759	74	103,3	V=5,537; NS
18	1116	84	771	59	69,1	827	77	74,1	892	41	79,9	**V=11,934; p<0,005**
19	1003	240	874	65	87,1	798	75	79,6	1017	98	101,4	V=6,243; NS
20	1142	89	982	87	86,0	1191	86	104,3	1220	44	103,8	**V=9,044; p<0,05**

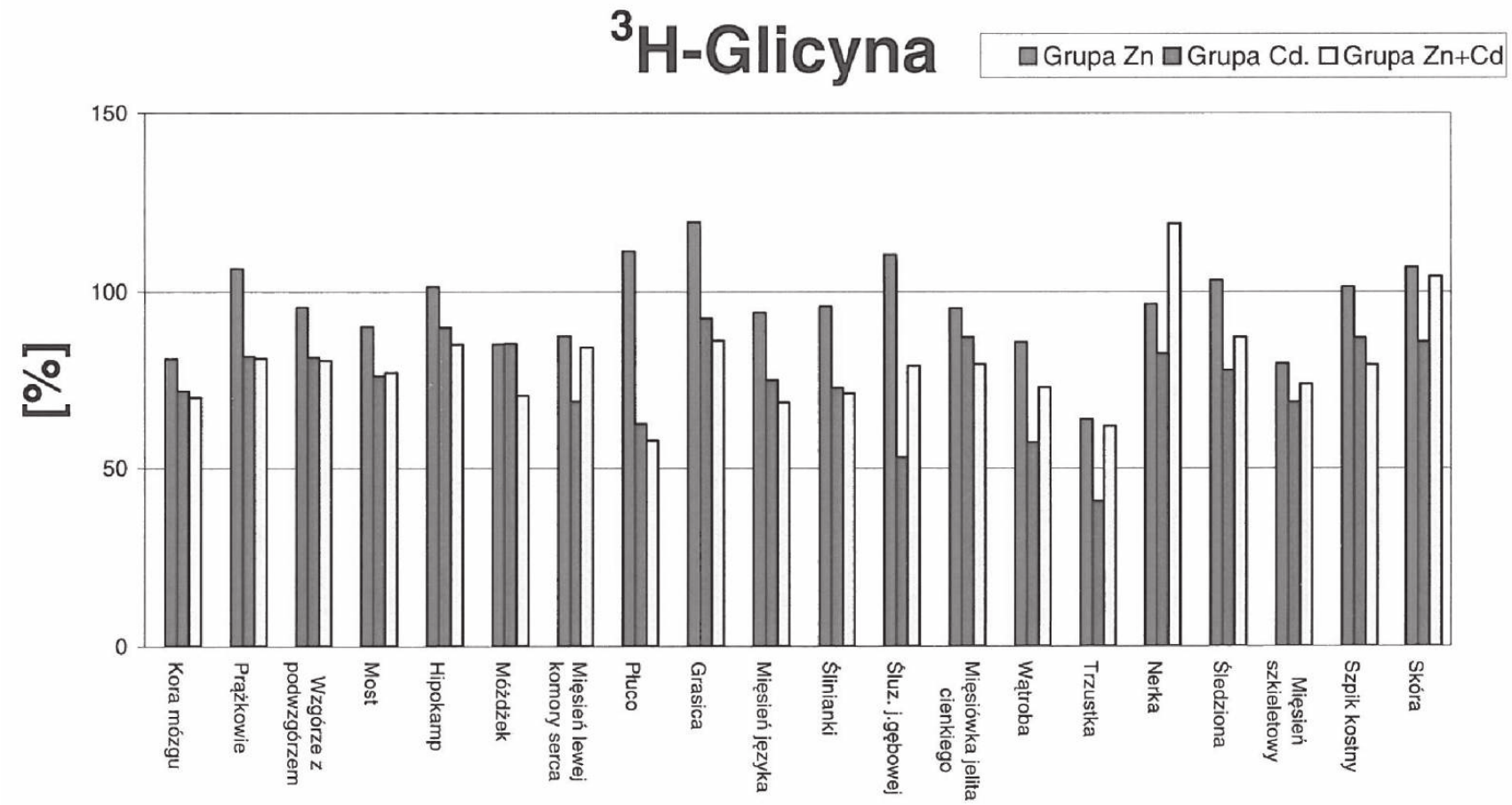
$\bar{x}$ – wartość średnia; SD – odchylenie standardowe; %K – odsetek wartości średniej w grupie w odniesieniu do grupy kontrolnej, V – statystyka testu Kruskala-Wallisa, p – poziom znamienności statystycznej (< 0,05). NS – różnica nieistotna statystycznie. Numeracja odpowiada tkankom tak jak w wykazie przedstawionym w punkcie (materiał i metody). Liczba zwierząt (tkanek) w grupie: 5.



Rys. 1. Stopień wbudowywania ^{3}H-tymidyny w tkankach dorosłych, potomnych szczurów
Fig. 1. Degree of ^{3}H-thymidine incorporating in tissues of adult, descendant rats



Rys. 2. Stopień wbudowywania ^{3}H-urydyny w tkankach dorosłych, potomnych szczurów
Fig. 2. Degree of ^{3}H-uridine incorporating in tissues of adult, descendant rats



Rys. 3. Stopień wbudowywania 3H-glicyny w tkankach dorosłych, potomnych szczurów
Fig. 3. Degree of ^{3}H-glicine incorporating in tissues of adult, descendant rats

Tabela 4. Analiza porównawcza między grupami (testem Behrensa-Fishera) odnośnie wbudowywania (^{3}H)tymidyny w poszczególnych narządach i tkankach

Table 4. Comparative analysis among groups (with Behrens-Fisher test) concerning incorporation of (^{3}H)thymidine in individual organs and tissues

Nr narządu	Test	Porównanie grup					
		Gr.Zn z Gr.K	Gr.Zn z Gr.Cd	Gr.Zn z Gr.(Cd+Zn)	Gr.(Zn+Cd) z Gr.K	Gr.(Zn+Cd) z Gr.Cd	Gr.Cd z Gr.K
7	V ; C	-2,09; 0,21	5,11 ;0,60	1,06; 0,18	-2,44; 0,56	1,77; 0,87	-5,33; 0,15
	p	NS	<0,005	NS	NS	NS	<0,005
8	V ; C	-4,51 ;0,86	0,32 ; 0,86	-2,66; 0,36	-0,31 ;0,92	3,43; 0,91	-9,11 ;0,51
	p	<0,05	NS	<0,05	NS	<0,05	<0,005
9	V ; C	-1,41 ;0,94	0,30; 0,94	-0,90 ; 0,40	-0,03 ; 0,96	1,38; 0,96	-4,92 ; 0,52
	p	NS	NS	NS	NS	NS	<0,005
10	V ; C	-0,73 ; 0,64	1,76; 0,63	0,49 ; 0,34	-1,11 ;0,78	0,86 ; 0,77	-2,92 ; 0,52
	p	NS	NS	NS	NS	NS	<0,05
11	V ; C	-1,13 ;0,90	2,11 ;0,99	1,19; 0,79	-4,15; 0,70	1,50; 0,98	-9,70; 0,05
	p	NS	NS	NS	<0,05	NS	<0,005
12	V ; C	-0,57 ; 0,59	1,93; 0,92	1,80; 0,98	-3,01 ; 0,03	0,58 ; 0,23	-3,11 ;0,11
	p	NS	NS	NS	NS	NS	<0,05
13	V ; C	-1,69; 0,65	7,82 ; 0,47	0,56; 0,22	-1,63; 0,87	4,73 ; 0,76	-10,44; 0,68
	p	NS	<0,005	NS	NS	<0,01	<0,005
14	V ; C	-0,42 ; 0,32	5,99 ; 0,69	1,68; 0,67	-1,73; 0,19	5,28 ; 0,52	-4,98 ; 0,18
	p	NS	<G,005	NS	NS	<0,005	<0,01
15	V ; C	-0,50; 0,40	2,09 ; 0,96	1,08; 0,93	-1,53; 0,05	3,00; 0,65	-2,36 ; 0,03
	p	NS	NS	NS	NS	<0,05	NS
16	V ; C	-6,70; 0,32	7,61 ;0,62	0,27 ; 0,34	-6,11 ;0,47	5,75 ; 0,76	-12,94; 0,22
	p	<0,005	<0,005	NS	<0,005	<0,01	<0,005

Tabela 4. cd.
Table 4. cont.

Nr narządu	Test	Porównanie grup					
		Gr.Zn z Gr.K	Gr.Zn z Gr.Cd	Gr.Zn z Gr.(Cd+Zn)	Gr.(Zn+Cd) z Gr.K	Gr.(Zn+Cd) z Gr.Cd	Gr.Cd z Gr.K
17	V ; C	-1,53; 0,03	1,72; 0,12	0,24 ; 0,03	-1,21 ;0,56	0,50 ; 0,85	-2,20; 0,19
	p	NS	NS	NS	NS	NS	NS
18	V ; C	-7,99 ; 0,48	7,16; 0,35	2,56; 0,14	-6,78 ; 0,85	1,82; 0,77	-13,77; 0,63
	p	<0,005	<0,005	NS	<0,005	NS	<0,005
19	V ; C	-3,10 ; 0,48	38,16; 0,50	10,40; 0,35	-12,80; 0,62	21,6; 0,65	-40,13; 0,47
	p	<0,05	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
20	V ; C	-0,45 ; 0,72	7,21 ;0,56	2,87; 0,11	-3,44 ; 0,96	0,26 ; 0,92	-9,36 ; 0,66
	p	NS	<0,005	NS	<0,05	NS	<0,005

V – statystyka testu Behrensa-Fishera, p – poziom istotności znamienności statystycznej, NS – różnica nieistotna statystycznie na poziomie istotności (< 0,05).
NS – różnica nieistotna statystycznie. Numeracja odpowiada tkankom tak jak w wykazie przedstawionym w punkcie (materiał i metody). Liczba zwierząt (tkanek) w grupie: 5.

Tabela 5. Analiza porównawcza między grupami (testem Behrensa-Fishera) odnośnie wbudowywania (^{3}H)urydyny w poszczególnych narządach i tkankach

Table 5. Comparative analysis among groups (with Behrens-Fisher test) concerning incorporation of (^{3}H)uridine in individual organs and tissues

Nr narządu	Test	Porównanie grup					
		Gr.Zn z Gr.K	Gr.Zn z Gr.Cd	Gr.Zn z Gr.(Cd+Zn)	Gr.(Zn+Cd) z Gr.K	Gr.(Zn+Cd) Z Gr.Cd	Gr.Cd z Gr.K
1	V ; C p	-1,06; 0,81 NS	1,86; 0,77 NS	2,77 ; 0,70 <0,05	-5,52 ; 0,64 <0,005	-1,40; 0,59 NS	-4,50 ; 0,55 <0,005
2	V ; C p	-5,07; 0,41 <0,005	1,11; 0,52 NS	0,53; 0,48 NS	-5,47; 0,43 <0,005	0,54; 0,54 NS	-6,15; 0,40 <0,005
3	V ; C p	-0,48; 0,20 NS	3,50; 0,41 <0,05	2,60; 0,54 <0,05	-2,08; 0,17 NS	1,28; 0,37 NS	-2,79 ; 0,26 <0,05
4	V ; C p	1,37; 0,51 NS	5,14; 0,60 <0,005	5,78 ; 0,36 <0,005	-4,68 ; 0,66 <0,01	-1,91 ;0,73 NS	-3,74 ; 0,42 <0,05
5	V ; C p	-2,99; 0,73 <0,05	1,97; 0,60 NS	-0,56; 0,15 NS	-0,83 ; 0,94 NS	1,58; 0,90 NS	-5,94; 0,64 <0,005
6	V ; C p	0,23 ; 0,44 NS	4,80; 0,40 <0,005	3,41 ; 0,41 <0,05	-3,02 ; 0,53 <0t05	1,35; 0,48 NS	-4,34 ;0,54 <0,01
7	V ; C p	-4,70 ; 0,64 <0,005	-0,15; 0,26 NS	-3,97 ; 0,42 <0,01	0,16; 0,71 NS	2,81 ;0,32 <0,05	-3,00; 0,84 <0,05
8	V ; C p	-3,04 ; 0,24 <0,05	-0,27 ; 0,54 NS	-3,53 ; 0,62 <0,05	-0,90; 0,16 NS	3,39; 0,41 <0,05	-2,91 ;0,21 <0,05
9	V ; C p	1,96; 0,70 NS	6,00 ; 0,54 <0,005	7,14; 0,52 <0,005	-6,52 ; 0,69 <0,005	1,35 ; 0,53 NS	-5,16; 0,66 <0,005
10	V ; C p	-9,14; 0,57 <0,005	4,12 ; 0,32 <0,05	5,63; 0,51 <0,005	-15,52; 0,56 <0,005	-0,37 ; 0,32 NS	-11,66; 0,74 <0,005

Tabela 5. cd.
Table 5. cont.

Nr narządu	Test	Porównanie grup					
		Gr.Zn z Gr.K	Gr.Zn z Gr.Cd	Gr.Zn z Gr.(Cd+Zn)	Gr.(Zn+Cd) z Gr.K	Gr.(Zn+Cd) Z Gr.Cd	Gr.Cd z Gr.K
11	V ; C	-4,52; 0,81	-0,26 ; 0,67	1,78; 0,79	-9,89 ; 0,54	-2,65 ; 0,35	-5,48 ; 0,68
	p	<0,05	NS	NS	<0,005	<0,05	<0,005
12	V ; C	-10,92; 0,83	-1,86; 0,07	-1,04; 0,18	-4,44 ; 0,96	-1,10; 0,25	-1,34; 0,98
	p	<0,005	NS	NS	<0,05	NS	NS
13	V ; C	-4,02 ; 0,69	-1,87; 0,79	-1,08; 0,44	-2,45 ; 0,74	-0,39 ; 0,83	-3,22 ; 0,37
	p	<0,05	NS	NS	NS	NS	<0,05
14	V ; C	-2,32 ; 0,45	3,60 ; 0,66	-0,98 ; 0,65	-1,69:0,30	5,51 ;0,51	-5,98 ; 0,30
	p	NS	<0,05	NS	NS	<0,005	<0,005
15	V ; C	-0,24; 0,95	0,99 ; 0,93	1,01 ;0,78	-2,39 ; 0,83	-0,20 ; 0,79	-3,49 ; 0,56
	p	NS	NS	NS	NS	NS	<0,05
16	V ; C	-2,82 ; 0,99	-0,62 ; 0,99	-0,27 ; 0,96	-10,41 ; 0,75	-1,43; 0,76	-12,96; 0,49
	p	NS	NS	NS	<0,005	NS	<0,005
17	V ; C	-1,29; 0,69	0,17; 0,80	2,50; 0,37	-3,85 ; 0,79	-2,79 ; 0,87	-2,08 ; 0,36
	p	NS	NS	NS	<0,05	NS	NS
18	V ; C	-2,07 ; 0,22	14,90 ; 0,35	7,39; 0,10	-7,84; 0,71	0,68 ; 0,82	-12,76; 0,34
	p	NS	<0,005	<0,005	<0,005	NS	<0,005
19	V ; C	0,35 ; 0,79	0,61 ;0,73	4,23 ; 0,87	-6,44; 0,35	-5,30 ; 0,28	-0,40 ; 0,58
	p	NS	NS	<0,05	<0,005	<0,01	NS
20	V ; C	-0,98 ; 0,78	1,90; 0,52	0,41 ; 0,35	-1,23; 0,87	1,17; 0,67	-3,41 ; 0,77
	p	NS	NS	NS	NS	NS	<0,05

V – statystyka testu Behrensa-Fishera, p – poziom istotności znamienności statystycznej, NS – różnica nieistotna statystycznie na poziomie istotności (< 0,05). NS – różnica nieistotna statystycznie. Numeracja odpowiada tkankom tak jak w wykazie przedstawionym w punkcie (materiał i metody). Liczba zwierząt (tkanek) w grupie: 5.

Tabela 6. Analiza porównawcza między grupami (testem Behrensa-Fishera) odnośnie wbudowywania (^{3}H)glicyny w poszczególnych narządach i tkankach

Table 6. Comparative analysis among groups (with Behrens-Fisher test) concerning incorporation of (^{3}H)glicine in individual organs and tissues

Nr narządu	Test	Porównanie grup					
		Gr.Zn z Gr.K	Gr.Zn z Gr.Cd	Gr.Zn z Gr.(Cd+Zn)	Gr.(Zn-t-Cd) z Gr.K	Gr.(Zn-f-Cd) z Gr.Cd	Gr.Cd z Gr.K
1	V ; C	-4,52 ; 0,26	2,25 ; 0,29	2,55 ; 0,26	-5,80; 0,51	-0,36 ; 0,54	-5,65 ; 0,47
	p	<0,01	NS	NS	<0,005	NS	<0,005
2	V ; C	0,91 ;0,23	3,93 ; 0,29	5,75 ; 0,59	-2,75; 0,17	-0,10; 0,22	-2,23 ; 0,42
	p	NS	<0,05	<0,005	NS	NS	NS
3	V ; C	-0,87 ; 0,32	2,68 ; 0,28	3,47 ; 0,42	-3,66 ; 0,39	-0,17; 0,36	-3,04; 0,54
	p	NS	<0,05	<0,05	<0,05	NS	<0,05
4	V ; C	-1,78; 0,51	2,43 ; 0,46	2,32 ; 0,48	-4,09 ;0,53	0,17; 0,48	-4,16; 0,56
	p	NS	NS	NS	<0,01	NS	<0,01
5	V ; C	0,30; 0,21	2,33; 0,19	3,50; 0,21	-2,54 ;0,50	-0,80; 0,47	-l,66;0,53
	p	NS	NS	<0,05	<0,05	NS	NS
6	V ; C	-2,79; 0,47	-0,04; 0,54	3,13 ;0,62	-6,11 ;0,35	-3,31 ;0,41	-2,84; 0,44
	p	<0,05	NS	<0,05	<0,005	<0,05	<0,05
7	V ; C	-2,59; 0,46	2,92 ; 0,27	0,48 ; 0,24	-2,32 ; 0,72	1,94; 0,53	-4,79; 0,70
	p	<0,05	<0,05	NS	NS	NS	<0,01
8	V ; C	I,04;0,60	5,51 ;0,90	5,37 ; 0,72	-4,84 ; 0,37	-0,79 ; 0,79	-5,03; 0,14
	p	NS	<0,01	<0,005	<0,005	NS	<0,05
9	V ; C	4,67 ; 0,32	6,32; 0,31	7,26; 0,27	-2,61 ;0,56	-1,20; 0,55	-1,48; 0,51
	p	<0,01	<0,005	<0,005	<0,05	NS	NS
10	V ; C	-0,73 ; 0,04	7,02 ; 0,33	6,81 ;0,!8	-3,66; 0,16	-1,54; 0,70	-3,17 ; 0,08
	p	NS	<0,005	<0,005	<0,05	NS	<0,05

Tabela 6. cd.
Table 6. cont.

Nr narządu	Test	Porównanie grup					
		Gr.Zn z Gr.K	Gr.Zn z Gr.Cd	Gr.Zn z Gr.(Cd+Zn)	Gr.(Zn-t-Cd) z Gr.K	Gr.(Zn-f-Cd) z Gr.Cd	Gr.Cd z Gr.K
11	V ; C	-0,52 ; 0,35	2,58 ; 0,28	4,68; 0,81	-4,19; 0,11	-0,20; 0,08	-2,73 ; 0,58
	p	NS	NS	<0,05	<0,05	NS	<0,05
12	V ; C	0,77 ; 0,02	18,55; 0,41	11,99; 0,59	-1,55; 0,02	9,07 ; 0,33	-3,49 ; 0,03
	p	NS	<0,005	<0,005	NS	<0,005	<0,05
13	V ; C	-1,45; 0,52	1,78 ; 0,26	3,39; 0,25	-4,45 ; 0,77	-1,35; 0,51	-2,82 ; 0,76
	p	NS	NS	<0,05	<0,05	NS	<0,05
14	V ; C	-2,58 ; 0,52	5,62; 0,61	2,65 ; 0,69	-5,77 ; 0,34	3,82 ; 0,42	-8,64 ; 0,42
	p	<0,05	<0,005	<0,05	<0,005	<0,05	<0,005
15	V ; C	-3,86 ; 0,61	2,98 ; 0,90	0,24; 0,97	-6,33 ; 0,05	7,60 ; 0,23	-9,34 ; 0,15
	p	<0,01	NS	NS	<0,01	<0,005	<0,005
16	V ; C	-1,04; 0,63	4,47 ; 0,72	-1,82; 0,05	1,56; 0,97	2,99 ; 0,98	-6,68 ; 0,40
	p	NS	<0,01	NS	NS	NS	<0,005
17	V ; C	0,34 ; 0,27	3,78 ; 0,56	1,17; 0,14	-0,84; 0,70	0,70 ; 0,89	-2,34 ; 0,22
	p	NS	<0,05	NS	NS	NS	NS
18	V ; C	-4,79; 0,19	3,37 ; 0,33	1,49; 0,22	-5,07 ; 0,46	1,16; 0,63	-6,72 ; 0,33
	p	<0,05	<0,05	NS	<0,005	NS	<0,005
19	V ; C	0,11 ;0,14	2,43 ; 0,69	3,55 ; 0,63	-1,63; 0,09	-1,53; 0,57	-1,04; 0,07
	p	NS	NS	<0,05	NS	NS	NS
20	V ; C	1,57; 0,20	4,88 ; 0,20	0,60; 0,21	0,79; 0,48	3,42 ; 0,49	-2,57 ; 0,49
	p	NS	<0,01	NS	NS	<0,05	<0,05

V – statystyka testu Behrensa-Fishera, p – poziom istotności znamienności statystycznej, NS – różnica nieistotna statystycznie na poziomie istotności (< 0,05). NS – różnica nieistotna statystycznie. Numeracja odpowiada tkankom tak jak w wykazie przedstawionym w punkcie (materiał i metody). Liczba zwierząt (tkanek) w grupie: 5.

Tak przedstawione wyniki pokazują i podsumowują, że jednorazowe podanie cynku przed prenatalnym narażeniem na kadm zmniejszało niekorzystny (hamujący) wpływ kadmu na wbudowywanie głównie (^{3}H)tymidyny w większości badanych tkanek u dorosłych szczurów (rys. 1). Podobny efekt obserwowano we wbudowywaniu (^{3}H)urydyny, lecz dotyczył on tylko części tkanek (hipokamp, móżdżek, mięsień sercowy, płuco, wątroba i skóra). W pozostałych tkankach nie obserwowano zapobiegawczego działania cynku na niekorzystne działanie kadmu w tym zakresie (rys. 2).

Natomiast wbudowywania (^{3}H)glicyny to ochronny efekt cynku w stosunku do niekorzystnego (hamującego) działania kadmu – obserwowano to jedynie w części tkanek a mianowicie w mięśniu sercowym, śluzówce jamy gębowej, wątrobie, trzustce, nerce, śledzionie i skórze (rys. 3).

4. Wnioski

Z przeprowadzonych badań wynikają dwa zasadnicze wnioski:

- Jednorazowa dawka cynku podana przed prenatalnym narażeniem szczurów na kadm zapobiega toksycznym efektom tego drugiego głównie na przemiany DNA, a także (choć w mniejszym stopniu) RNA i białek w organizmie ssaków.
- Niniejsze badania potwierdzają ochronny wpływ cynku przed toksycznym działaniem kadmu u ssaków.

Literatura

1. **Senczuk W.:** *Toksykologia*. Warszawa: PZWL; 2005.
2. **Swiadczak J, Cimander B.:** *Kadm w środowisku*. Medycyna Pracy; 46: 39-56, 1995.
3. **Indulski JA.:** *Raport komisji toksykologicznej*. Rady sanitarno-epidemiologiczne. Med Pracy; 5 (Supl): 7-23, 1995.
4. **Starek A.:** *Toksykologia Narządowa*. PZWL Warszawa 2007.
5. **Geetta S, Rajat S, Ravindra N, Kirandip G.:** *Effect of edianol on cadmium uptake and metabolism of zinc and copper in rats exposed to cadmium*. Am Inst Nutr 1990.
6. **Friberg K, Kjellstrom T, Nordberg GF.:** [In:] *Handbook of Toxicology of Metals.* Elsevier NY; 130-184, 1986.
7. **Satarug S, Baker JR, Reilly PE, Moore MR, Williams DJ.:** *Cadmium levels in the lung, liver, kidney cortex and urine samples from Australians without occupational exposure to metals*. Arch Environ Health; 57: 69-77, 2002.
8. **Kojima S, Sugimura Y, Ono H,Shimada H, Funakoshi T.:** *N-benzyl-D-glucamine dithiocarbamate and N-p-isopropylbenzyl-D-glucamine dithiocarbamate improve the protective effect of diethyldithiocarbamate against cadmium-induced testicular toxicity in rats*. Biol Pharm Bull; 16: 244-247, 1993.

9. **Theocharis SE, Margeli AP, Giannakou N, Drakopoulos DS, Mykoniatis MG.:** *Cadmium-induced hepatotoxicity in three different rat strains*. Toxicol Lett; 70: 39-48 (Abstract), 1994.
10. **Leduc D, Gressier B, Gosset P, Lheureux P, de Vuyst P, Wallaert B, Yernault JC.:** *Oxidant radical release by alveolar macrophages after cadmium chloride exposure in vitro*. J Appl Toxicol; 14: 381-385, 1994.
11. **Li J, Yi J, Wang C, Xu P.:** *Effect of cadmium on apoptosis of spermatogenic cells of rat testis and the protection effect of zinc against it*. J Hyg Res; 29: 135-137, 2000.
12. **Hurna E, Hurna S.:** *Protective effect of zinc on cadmium-induced micronuclei in V79 cells*. J Trace Elem Med Biol; 14: 55-57, 2000.
13. **Marie V, Gonzalez P, Baudrimont M, Boutet I, Moraga D, Bourdineaud JP, Boudou A.:** *Metallothionein gene expression and protein levels in triploid and diploid oysters Crassostrea gigas after exposure to cadmium and zinc*. Environ Toxicol Chem; 25: 412-418, 2006.
14. **Chubatsu LS, Gennari M, Meneghini R.:** *Glutathione is the antioxidant responsible for resistance to oxidative stress in V79 Chinese hamster fibroblasts rendered resistant to cadmium.* Chem Biol Interact; 82: 99-100, 1992.
15. **Shimada H, Funakoshi T, Waalkes MP.:** *Acute, nontoxic cadmium exposure inhibits pancreatic protease activities in the mouse*. Toxicol Sci; 53: 474-480, 2000.
16. **Seoane AI, Dulout FN.:** *See of the anaphase-telophase test to detect aneugenic compounds: effects of propionaldehyde and cadmium chloride.* Bull Environ Contam Toxicol; 53: 924-929, 1994.
17. **Tanaka M, Natsuki R.:** *The inhibitory effect and die mechanism of ethanol absorption by zinc complex in mouse gastrointestinal tract.* Nippon Yakurigaku Zasshi; 111:327-336, 1998.
18. **Kimura T, Fujita I, Itoh N, Muto N, Nakanishi T, Takahashi K, Azuma J, Tanaka K.:** *Metallothionein acts as a cytoprotectant against doxorubicin toxicity.* J Pharmacol Exp Ther; 292: 299-302, 2000.
19. **Reddy SL, Venugopal NB.:** *In vivo effects of cadmium chloride on certain aspects of protein metabolism in tissues of a freshwater field crab Barytelphusa guerini.* Bull Environ Contam Toxicol; 46: 583-590, 1991.
20. **Tse-Dinh YC.:** *Zinc (II) coordination in Escherichia coli DNA topoisomerase I is required for cleavable complex formation witii DNA*. J Biol Chem; 266: 14317-14320, 1991.
21. **Xu B, Trawick B, Krudy GA, Phillips RM, Zhou L, Rosevear PR.:** *Probing the metal binding sites of Escherichia coli isoleucyl-tRNA synmetase.* Biochemistry; 18: 398-402, 1994.
22. **McEldowney S.:** *Effect of cadmium and zinc on attachment and detachment interactions of Pseudomonas fluorescens H2 with glass*. Appl Environ Microbiol; 60: 2759-2765, 1994.
23. **Parry JM.:** *An evaluation of the use of in vitro tubulin polymerisation, fungal and wheat assays to detect die activity of potential chemical aneugens*. Mutat Res; 287:23-28, 1993.

24. **Wemmie JA, Szczypka MS, Thiele DJ, Moye Rowley WS.:** *Cadmium tolerance mediated by the yest AP-1 protein requires the presence of an ATP-binding cassette transporter -encoding gene, YCF1*. J Biol Chem; 269: 32592-32597, 1994.
25. **Oner G, Izgut Uysal VN, Senturk UK.:** *Role of lipid peroxidation in cadmium-induced impairment of the gastric mucosal barrier*. Food Chem Toxicol; 32: 799-804, 1994.
26. **Marshall AT, Schroen C, Condron RJ.:** *X-ray microanalysis of renal proximal tubules in cadmium-treated rats*. J Submicrosc Cytol Pathol; 26: 59-66, 1994.
27. **Wlostowski T.:** *On metallothionein, cadmium, copper and zinc relationships in the liver and kidney of adult rats*. Comp Biochem Physiol; 103: 35-41. 1992.
28. **Flaig KH, Shumann K, Elsenhans B.:** *Jejunal transfer rates of 109cadmium chloride increase in rats in vitro and in vivo after oral pretreatment with cadmium or zinc chloride*. Toxicology; 183: 199-209, 2003.
29. **Glaser U, Hochrainer D, Otto FJ, Oldiges H.:** *Carcinogenicity and toxicity of four cadmium compounds inhaled by rats*. Toxicol Environ Chem; 27: 153-162, 1990.
30. **Chan HM, Satoh M, Zalups RK, Cherian MG.:** *Exogenous metallothionein and renal toxicity of cadmium and mercury in rats*. Toxicology; 76: 15-26, 1992.
31. **Hayashi T, Sudo J.:** *Interrelations of cadmium contents and histopathological changes in kidneys following single intravenous injection of cadmium-saturated metallothionein II in rats*. J Toxicol Sci; 19: 45-53, 1994.
32. **Liu-X, Jin T, Nordberg GF, Sjostrom M, Zhou Y.:** *Influence of zinc and copper administration on metal disposition in rats with cadmium-metallothionein-induced nephrotoxicity*. Toxicol Appl Pharamacol; 126: 84-90, 1994.
33. **Giridhar J, Rathinavelu A, Isom GE.:** *Interaction of cadmium with atrial natriuretic peptide receptors: implications for toxicity*. Toxicology; 75: 133-143, 1992.
34. **Xiao P, Jia XD, Zhong WJ, Jin XP, Nordberg G.**: *Restorative effects of zinc and selenium on cadmium-induced kidney oxidative damage in rats*. Biomed Environ Sci; 15: 67-74, 2002.
35. **Liu X, Jin T, Nordberg GF, Sjostrom M, Zhou Y.:** *Influence of zinc and copper administration on metal disposition in rats with cadmium-metallothionein-induced nephrotoxicity*. Toxicol Appl Pharmacol; 126: 84-90, 1994.
36. **Groten JP, Koeman JH, van-Nesserlooij JH, Luten JB, Fentener van Vlissingen JM, Stenhuis WS, van Bladeren PJ.:** *Comparison of renal toxicity after long-term oral administration of cadmium-metallothionein in rats*. Fundam Appl Toxicol; 23: 544-552, 1994.
37. **Bialonska D, Zakrzewska M, Rawicka-Kapusta K, Konior M.:** *The long-term effect of cadmium exposure trough food on the postnatal development of the bank vole*. Filia Biol; 50: 203-209, 2002.
38. **Leonzio G, Fossi MC, Lari L, Focardi S.**: *Influence of cadmium on polychlorobiphenyl uptake, MFO activity, and serum lipid levels in Japanese quail.* Arch Environ Contain Toxicol; 22: 238-241, 1992.
39. **Iscan M, Coban T, Iscan M.:** *Combined effect of cadmium and nickel on rat heaptic monooxygenases: possible stimulation of certain cytochrome P-450 isozymes*. Toxicol Lett; 62: 191-199, 1992.

40. **Katsuta O, Hiratsuka H, Matsumoto J, Iwata H, Toyota N, Tsuchitani M, Umemura T, Marumo F.:** *Cadmium-induced osteomalacic and osteopetrotic lesions in ovariectomized rats*. Toxicol Appl Pharmacol; 126: 58-68, 1994.
41. **Kapron-Bras CM, Hales BF.:** *Genetic differences in heat-induced tolerance to cadmium in cultured mouse embryos are not correlated with changes in a 68-kD heat shock protein*. Teratology; 46: 191-200, 1992.
42. **Chen B, Hales BF.:** *Cadmium-induced rat embryotoxicity in vitro is associated with an increased abundance of E-kadherin protein in the yolk sac*. Toxicol Appl Pharamacol;128: 293-301, 1994.
43. **Nordberg GF, Jin T, Nordberg M.:** *Subcellular targets of cadmium nephrotoxicity: cadmium binding to renal membrane proteins in animals with or without protective metallothionein synthesis.* Environ Health Perspect; 102 (Suppl. 3): 191-194, 1994.
44. **Bylander JE, Li SL, Sens MA, Hazen-Martin D, Re GG, Sens DA.:** *Induction of metallothionein mRNA and protein following exposure of cultured human proximal tubule cells to cadmium*. Toxicol Lett; 71: 111-122, 1994.
45. **Blumenthal S, Lewand D, Sochanik A, Krezoski S, Petering DH.:** *Inhibition of Na^+-glucose cotransport in kidney cortical cells by cadmium and copper: protection by zinc.* Toxicol Appl Pharmacol; 129: 177-187, 1994.
46. **Liu J, Kershaw WC, Liu YP, Klaassen CD.:** *Cadmium-induced hepatic endothelial cell injury in inbred strains of mice*. Toxicology; 75: 51-62, 1992.
47. **Liu Y, Kreppel H, Liu J, Choudhuri S, Klassen CD.** *Oleanolic acid protects against cadmium hepatotoxicity by inducing metallothionein.* J Pharmacol Exp Ther; 266: 400-406, 1993.
48. **Mason HJ, Davison AG, Wright AL, Guthrie CJ, Fayers PM, Venables KM, Smith NJ, Chettle DR, Franklin DM, Scott MC.:** *Relations between liver cadmium, cumulative exposure, and renal function in cadmium alloy workers.* Br Ind Med; 45: 793-802, 1988.
49. **Szuster-Ciesielska A, Stachura A, Słowińska M, Kamieńska T, Śnieżko R, Paduch R, Abramczyk D, Filar J, Kandefer-Szerszeń M.:** *The inhibitory effect of zinc on cadmium-induced cell apoptosis and reactive oxygen species (ROS) production in cell cultures*. Toxicology; 145: 159-171, 2000.
50. **Tang N, Enger MD.:** *Cadmium's action on NRK-49F cells to produce responses induced also by TGF beta is not due to cadmium induced TGF beta production or activation*. Toxicology; 71: 161-171, 1992.
51. **Tang N, Enger MD.** *Cadmium induces hypertrophy accompanied by increased myc mRNA accumulation in NRK-49F cells*. Cell Biol Toxicol; 7:401-411, 1991.
52. **Tandon SK, Singh S, Prasad S, Mathur N.:** *Hepatic and renal metallothionein induction by an oral equimolar dose of zinc, cadmium or mercury in mice*. Food Chem Toxicol; 39: 571-577, 2001.
53. **Michael P, Waalkes, Lionel A, Poirier.:** *In Vitro Cadmium-DNA Interactions: Cooperativity of Cadmium Binding and Competitive Antagonism by Calcium, Magnesium and Zinc.* Toxicol Appl Pharmacol; 75: 539-546, 1984.
54. **Rossi A, Manzo L, Orrenius S, Vahter M, Nicotera P.:** *Codifications of cell signalling in the cytotoxicity of metals*. Pharmacol Toxicol; 68: 424-429, 1991.

55. **Goering PL, Mistry P, Fowler BA.:** *Mechanism of metal-induced cell injury.* [In:] Haley TJ, Berndt WO, ed. Handbook of Toxicology Hemisphery. Washington DC; 384-425, 1987.
56. **Stacey NH, Cantilena LR Jr, Klaassen CD.:** *Cadmium toxicity and lipid peroxidation in isolated rat hepatocytes*. Toxicol Appl Pharmacol; 53: 470-840, 1980.
57. **Jakubowski M.:** *Poziomy biologiczne kadmu u mieszkańców Polski*. Med Pracy; (Suppl.) 83-86, 1995.
58. **Goyer RA.:** *Toxic effects of metals.* [In:] Casarct and Doulls Toxicology. The Basis Science of Poisons, ed. Admur MO, Doul J, Klaassen CD. Mc Grow-Hill Pergamon NY: 623-680, 1991.
59. **Iwami K, Moriyama T.:** *Comparative effect of cadmium on osteoblastic cells and osteoclastic cells*. Arch Toxicol; 67: 352-357, 1993.
60. **Jakubowski M, Muszer J, Słota P.:** *Narażenie na kadm w wybranych gałęziach przemysłu.* Med Pracy; 5 (Suppl.) 109-122, 1995.
61. **Waalkes MP, Kovatch R, Rehm S.:** *Effect of Chronic Dietary Zinc Deficiency on Cadmium Toxicity and Carcinogenesis in the Male Wistar [Hsd: (WI)BR] Rat*. Toxicol Appl Pharmacol; 108:448-456, 1991.
62. **Donnelly TE.:** *Effects of zinc chloride on the hydrolysis of cyclic GMP and cyclic AMP by the activator-dependent cyclic nucleotide phosphodieste rase from bovine heart*. Biochim Biophys Acta; 522: 151-160, 1978.
63. **Kelland LR, Mistry P, Abel G, Freidlos F, Loh SY, Roberts JJ, Harrap KR.:** *Establishment and characterization of an in vitro model of acquired resistance to cisplatin in a human testicular nonseminomatous germ cell line.* Canced Res; 52: 1710-1716, 1992.
64. **Varga B, Paksy K.:** *Toxic effects of cadmium on LHRH-induced LH release and ovulation in rats*. Reprod Toxicol; 5: 199-203, 1991.
65. **Shiraishi N, Rehm S, Waalkes MP.:** *Effect of chlorpromazine pretreatment on cadmium toxicity in the male Wistar (WF/NCr) rat*. J Toxicol Environ Health; 42: 193-208, 1994.
66. **Antonio MT, Corpas I, Levet ML.** *Neurochemical changes in newborn rat's brain after gestational cadmium and lead exposure.* Toxicol Lett; 104: 1-4, 1999.
67. **Dunn MA, Block TL, Cousins PI.:** *Metalothioneine*. Proc Soc Exp Biol Med; 185: 107-111, 1987.
68. **Ohta H, Cherian GM.:** *Gastrointestinal absorption of cadmium and metallothionein.* Toxicolol Appl Pharmacol; 107: 63-72, 1991.
69. **Moffatt M, Plaa LG, Denizeau F.:** *Rat hepatocytes with elevated metallothionein expression are resistant to N-Memyl-AT-nitro-N-nitrosoguanidine cytotoxicity.* Toxicology Appl Pharmacol; 136: 200-207, 1996.
70. **Liu J, Chondhuri S, Liu Y, Kreppel H, Andrews GK, Klasssen CD.:** *Induction of metallothionein by alpha-hederin*. Toxicol Appl Pharmacol; 121: 144-151, 1993.
71. **Wahba ZZ, Miller MS, Waalkes MP.:** *Absence of changes in metallothionein RNA in the rat testes made refractory to cadmium toxicity by zinc pretreatment*. Human Exper Toxicol; 13: 65-67, 1994.

72. **Perez MJ, Cedrbaum AJ.:** *Metallothionein 2A induction by zinc protects HEPG2 cells against CYP2E1-dependent toxicity.* Free Rad Biol Med; 34: 443-455, 2003.
73. **Ogawa T, Mimura Y.:** *Antioxidant effect of zinc on acute renal failure induced by ischemia-reperfusion injury in rats*. Am J Nephrol; 19: 609-614, 1999.
74. **Bauman JW, McKim JM Jr, Liu J, Klaassen CD.:** *Induction of metallothionein by diethyl maleate.* Toxicol Appl Pharmacol; 114: 188-196, 1992.
75. **Roesijadi G.:** *Metal transfer as a mechanism for metallothionein-mediated metal detoxification.* Cell Mol Biol; 46: 393-405, 2000.
76. **Satarug S, Baker JR, Reilly PE, Moore MR, Williams DJ.:** *Changes in zinc and copper homeostasis in human livers and kidneys associated with exposure to environmental cadmium*. Hum Exp Toxicol; 20: 205-213, 2001.
77. **Waalkes MP, Cherian MG, Ward JM, Goyer RA.:** *Immunohistochemical evidence of high concentrations of metallothionein in pancreatic hepatocytes induced by cadmium in rats*. Toxicol Pathol; 20: 323-326, 1992.
78. **Koropatnick J, Cherian MG.:** *A mutant mouse (tx) with increased hepatic metallothionein stability and accumulation*. Biochem J; 296: 443-449, 1993.
79. **Claverie C, Corbella R, Martin D, Diaz C.:** *Protective effects of zinc on cadmium toxicity in rodents*. Biol Trace El Res; 75: 1-9, 2000.
80. **Degawa M, Arai H, Kubota M, Hashimoto Y.:** *Ionic lead, a unique metal ion as an inhibitor for cytochrome P450IA2 (CYP1A2) expression in the rat liver*. Biochem Biophys Res Comm; 29: 1086-1092, 1994.
81. **Moffat P, Marrion M, Denizeau F.:** *Cadmium-2-acetylarninofluorene interaction in isolated rat hepacotytes*. Cell Biol Toxicol; 8: 277-290, 1992.
82. **Alexidis AN, Rekka EA, Kourounakis PN.:** *Influence of mercury and cadmium intoxication on hepatic microsomal CYP2E and CYP3A subfamilies*. Res Commun Mol Pathol Pharmacol; 85: 67-72, 1994.
83. **Dudley RE, Gammal LM, Klaassen CD.:** *Cadmium-induced hepatic and renal injury in chronically exposed rats: likely role of hepatic cadmium-metallothionein in nephrotoxicity.* Toxicol Appl Pharmacol; 77: 414-426, 1985.
84. **Rerun S, Waalkes MP.:** *Cadmium-induced ovarian toxicity in hamster nice rats.* Fund Appl Toxicol; 10: 635-647, 1988.
85. **Dudley RE, Klaassen CD.:** *Changes in hepatic glutathione concentration modify-cadmium-induced hepatotoxicity*. Toxicol Appl Pharmacol; 72: 530-538, 1984.
86. **Kang YJ, Clapper JA, Enger MD.:** *Enhanced cadmium cytotoxicity in A549. cells with reduced glutathione levels is due to neither enhanced cadmium accumulation nor reduced metallothionein synthesis*. Cell Biol Toxicol; 5: 249-260, 1989.
87. **Beyersman D, Block C, Malviya AN.:** *Effects of cadmium on nuclear protein kinase C.* Environ. Health Perspect; 102 (Suppl. 3): 177-180, 1994.
88. **Cheung WY.:** *Calmodulin*. Sci Am; 246: 62-70, 1982.
89. **Akerman KEO, Honkaniemi J, Scott IG, Andersson LC.:** *Interaction of Cd^{2+} with the calmodulin-activated (Ca^{2+} + Mg^{2+})- ATP - ase activity of human erythrocyte ghosts.* Biochim Biophys Acta; 845:48-53, 1985.

90. **Andresson T, Drakenberg T, Forsen S, Thulin E.:** *Characterisation of the Ca^{2+} binding sites of calmodulin from bowing testis using 43 Ca and 113 Cd*. Eur J Biochem; 126: 501-505, 1982.
91. **Watjen W, Hasse H, Biagioli M, Beyersmann D.:** *Induction of apoptosis in mammalian cells by cadmium and zinc*. Environ Health Perspec; 5 (Suppl.): 865-867, 2002.
92. **Asmuss M, Mullenders LH, Hartwig A.:** *Interference by toxic metal compounds witch isolated zinc finger DNA repair proteins*. Toxicol Lett; 15: 112-113, 2000.
93. **Stoll ER, White FJ, Miya ST, Bqusquet FW.:** *Effects of cadmium on nucleic acid and protein synthesis in rat liver*. Toxicol Appl Pharmacol; 37: 61-74, 1976.
94. **Smirnova IV, Bittel DC, Ravindra R, Jiang H, Andrews GK.:** *Zinc and cadmium can promote rapid nuclear translocation of metal response element-binding transcription factor-1*. J Biol Chem; 275: 9377-9384. 2000.
95. **Kacew S, Merali Z, Singhal LR.:** *Cadmium; sequential changes in nucleic acid synthesis as well as polyamines and cyclic AMP levels of rat pancreas*. Gen Pharmacol; 7: 433-435, 1976.
96. **Rodgers KK, Coleman JE.:** *DNA binding and bending by the transcription factors GAL4(62*) and GAL4(149*)*. Protein Sci; 3: 608-619, 1994.
97. **Tang N, Enger MD.:** *Cd(2+)-induced c-myc mRNA accumulation in NRK-49F cells is blocked by the protein kinase inhibitor H7 but not by HA 1004, indicating that protein kinase C is a mediator of the response*. Toxicology; 81: 155-164, 1993.
98. **Miyake M, Murata I, Osabe M, Ono T.:** *Effect of metal cations on wizincorporation by E.coli DNA polymerase.* Biochem Biophys Res Commun; 77: 854-860, 1979.
99. **Cihak A.:** *Metabolic alterations of liver regeneration. Cadmium-mediated depression of thymidine and thymidylate kinase induction in rats*. Chem Biol Interat; 25: 355-362, 1979.
100. **Alam J.:** *Multiple elements within the 5' distal enhancer of the mouse heme oxygenase-1 gene mediate induction by heavy metals*. J Biol Chem; 269: 25049-25056, 1994.
101. **Waalkes MP.:** *Cadmium carcinogenesis in review*. J Inorg Biochem; 79: 241-244, 2000.
102. **Zheng H, Liu J, Choo HK, Michalska EA, Klaassen DC.:** *Metallothionein-I and -II Knock-Out Mice Are Sensitive to Cadmium-Indued Liver mRNA Expression of c-jun and p53.* Toxicol Appl Pharmacol; 136: 229-253, 1996.
103. **Iversen P, Mata J, Ebadi M.:** *Synthetic antisense oligonucleotide probes the essentiality of metallothionein gene*. Biol Signals; 1: 296-299, 1992.
104. **Durczok A, Szkilnik R, Nowak P, Labus Ł, Dąbrowska J, Bortel A, Zagził T, Swoboda M, Rycerski W, Winnicka H, Kostrzewa RM, Kwieciński A, Brus R.:** *The effect of zinc on the central dopaminergic system of rats prenatally exposed to cadmium*. Pol J Environ Stud; 14: 569-576, 2005.
105. **Durczok A.:** *Wpływ cynku na ośrodkowy układ dopaminowy szczurów prenatalnie narażonych na kadm*. Rozprawa doktorska. Śląska Akademia Medyczna, Katowice 2003.

106. **Hazelhoff-Roelfzma WH, Roelosfen AM, Leene W, Copins Peereboom-Stegeman JHH.:** *Effect of cadmium exposure during pregnancy on cadmium and zinc concentration in neonatal liver and consequences to the offsprings.* Arch Toxicol; 63: 38-42, 1989.
107. **Szkilnik R, Oświęcimska J, Brus R, Konecki J, Karasińska A, Shani J.:** *Modulation of glucose uptake in rat's brain, heart, liver and kidneys after administration of quinpirole and 7-OH-DPAT, two central dopamine - D_3 receptor agonists.* Pharmacol Rev Coram; 10: 321-328, 1999.
108. **Konecki J, Słowiński J, Slowinska-Harabin M, Helweski K, Głowacka M, Wyrobiec G.:** *RNA and protein synthesis in different organs of rat offspring after cadmium exposure during pregnancy.* Int J Occupat Med Environ Health; 16: 75-79, 2003.
109. **Rosik-Dulewska Cz.:** *Podstawy gospodarki odpadami.* Wydawnictwo Naukowe PWN Warszawa. Wydano w latach: 2000, 2002, 2005 oraz 2007.
110. **Piecuch T.:** *Zarys metod termicznej utylizacji odpadów*. Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej. Koszalin 2006.
111. **Bień J.B.:** *Osady ściekowe*. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, 2002.
112. **Karwowska E.:** *Mikrobiologiczne procesy usuwania metali ze ścieków i szlamów galwanizerskich*. Prace naukowe – monografia. Seria Inżynieria Środowiska, Zeszyt Nr 51, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2007.
113. **Szymański K.:** *Gospodarka i unieszkodliwianie odpadów komunalnych.* Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej, rok 1994.
114. **Siepak J., Elbanowska H., Zerbe J., Górski J.:** *Fizyko-chemiczne badania gruntów na potrzeby hydrogeologiczne.* Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu A. Mickiewicza w Poznaniu, rok 1997.
115. **Sadowski Z.:** *Biogeochemia – wybrane zagadnienia*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, rok 2005.
116. **Rejmer P.:** *Podstawy ekotoksykologii.* Wydawnictwo Ekoinżynieria, Lublin, 1997.
117. **Siepak J., Elbanowska H., Zerbe J.:** *Fizyko-chemiczne badania wód*. Wydawnictwo Uniwersytetu A. Mickiewicza w Poznaniu. rok 1999.
118. **Jarzębki St., Kapała J.:** *Atlas zanieczyszczeń wydzielonych przy procesach hutnictwa żelaza*. Monografia, Wydawnictwo Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska PAN Zabrze, 1979.

The Influence of Pre-exposition with Zinc on the Toxic Effects of Cadmium Action at Rats

Abstract

Main source of cadmium in the environment is the industry, where it is used for production of batteries, alloys with copper applied in electronics, in nuclear reactors where it is used serves as a regulator of quantity of formed neutrons from dissociating

of uranium [109, 111, 113, 118]. Cadmium is also used as stabiliser in the production of artificial materials and pigments and cadmic chloride is applied as pesticide in agriculture. Cadmium is also used for production of movie films and for dying of fabrics. Cadmium also occurs in post production industrial suspensions [112].

WHO has placed cadmium in the first place of ranking of toxic metals due to its exceptional toxic proprieties [1, 5, 6].

Total quantity of cadmium accumulated in kidneys of 50 year old inhabitant of Europe and America is estimated to 15÷50 mg/kg [7]. The highest danger of cadmium intoxication is for people engaged in production and processing of this metal and smokers of tobacco. After smoking 20 cigarettes daily absorption of cadmium is 3.6 to 6.0 μg per day, while estimate absorption at people not subjected professionally and non-smoking is about 2,4 μg per day [3, 4]. In addition cadmium is absorbed by lungs in 10÷50% of received dose [4, 6].

The aim of work was to examine the influence of the single dose of zinc on the metabolism of nucleic acids and proteins at adult rats subjected to cadmium during uterus development. Tritium labelled thymidine was used in order to asses DNA transformations, tritium labelled uridine was used in order to asses RNA transformations and tritium labelled glycine was used in order to asses transformations of proteins in tissues of descendant rats which were subjected to cadmium and zinc in the cycle of uterus development (prenatal).

Experiments were carried out on female rats, their new-born progeny and 6÷7 week old male progeny.

Conducted experiments allow to formulate two principal conclusions:

- Single dose of zinc given before prenatal risk of rats on cadmium prevents toxic effects of cadmium mainly on transformation of DNA, and also (though in smaller degree) RNA and proteins in organisms of mammals.
- Investigations confirm the protective influence of zinc against toxic action of cadmium at mammals.

45

Analiza zużycia wody w budynkach wielorodzinnych zlokalizowanych na terenie Koszalińskiej Spółdzielni Mieszkaniowej „Nasz Dom”

Antoni Waldemar Żuchowicki, Renata Majczyna
Politechnika Koszalińska

1. Wstęp

Wodomierze to urządzenia służące do pomiaru objętości przepływającej wody. Na podstawie licznych aktów prawnych [1, 2, 3] wodomierze podlegają kontroli metrologicznej (w ramach zatwierdzenia typu, legalizacji pierwotnej i ponownej).

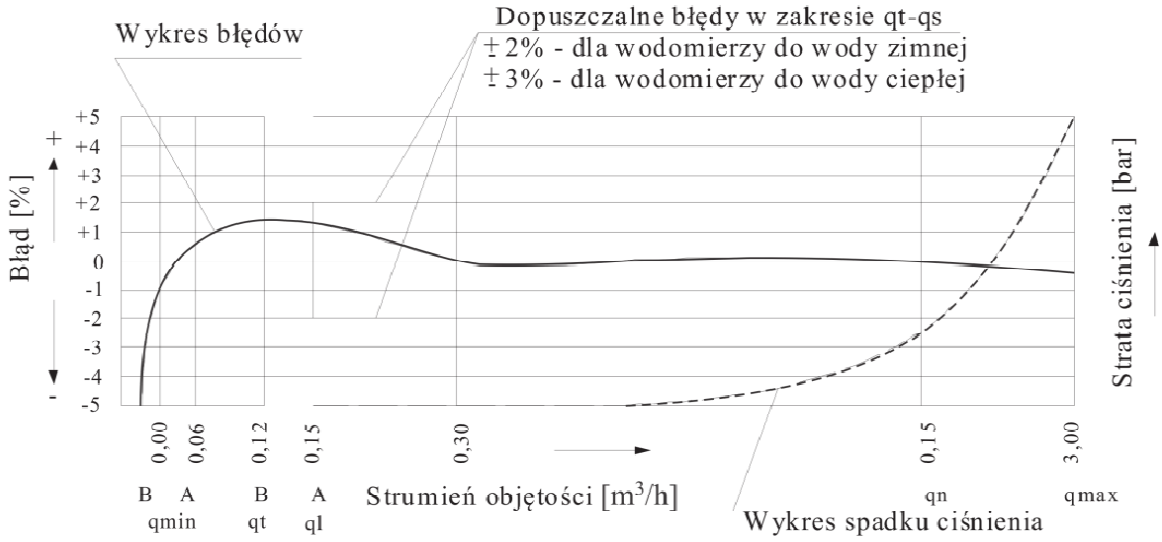
W instalacjach wodociągowych stosuje się wodomierze wirnikowe, które dzielą się na wodomierze skrzydełkowe i śrubowe. Wodomierze skrzydełkowe przeznaczone są do pomiaru małych objętości wody i były budowane o średnicach nominalnych od DN=15 mm do DN=40 mm, obecnie są także wytwarzane o średnicy DN=50 mm. Wodomierze śrubowe przeznaczone są do pomiaru większych objętości wody i mają średnice od DN > 50 mm.

W instalacjach wodociągowych stosowane są wodomierze skrzydełkowe w całym zakresie średnic oraz wodomierze śrubowe do DN 150 mm, ponadto wodomierze o średnicach od DN 200 do DN 400 mm stosowane są w stacjach wodociągowych. Najczęściej w budownictwie mieszkaniowym montuje się wodomierze mieszkaniowe skrzydełkowe, charakteryzujące się następującymi strumieniami (które wyznaczają charakterystyczne przedziały błędu pomiarowego w zależności od wielkości przepływu – rys. 1) [5, 10]:

- próg rozruchu – natężenie przepływu, przy którym zaczyna pracować wodomierz, a wskazania obarczone są bardzo dużym błędem (powyżej 15%).
- maksymalny strumień objętości (q_s, Q_{max}) – największy strumień objętości, przy którym wodomierz może pracować w krótkim czasie bez uszkodzenia

i przekroczenia błędów granicznych dopuszczalnych oraz wartości maksymalnej straty ciśnienia,

- nominalny strumień objętości (q_p, Q_n) – strumień objętości równy połowie maksymalnego strumienia objętości, przy którym wodomierz może pracować przy przepływie ciągłym lub przerywanym i jego wskazania mieszczą się w granicach błędów granicznych dopuszczalnych,
- minimalny strumień objętości (q_{min}, Q_{min}, Q_1) – strumień objętości, powyżej którego wskazania wodomierza nie powinny przekraczać błędów granicznych dopuszczalnych,
- pośredni strumień objętości (q_t, Q_t, Q_2) – strumień objętości, który dzieli zakres obciążeń pomiarowych na przedział górny i dolny zakresu obciążeń, przy którym błąd graniczny dopuszczalny zmienia wartość.



Rys. 1. Błędy charakterystyczne wodomierzy w zależności od wielkości przepływu [6]
Fig. 1. Characteristic errors of water meters depending on flow [6]

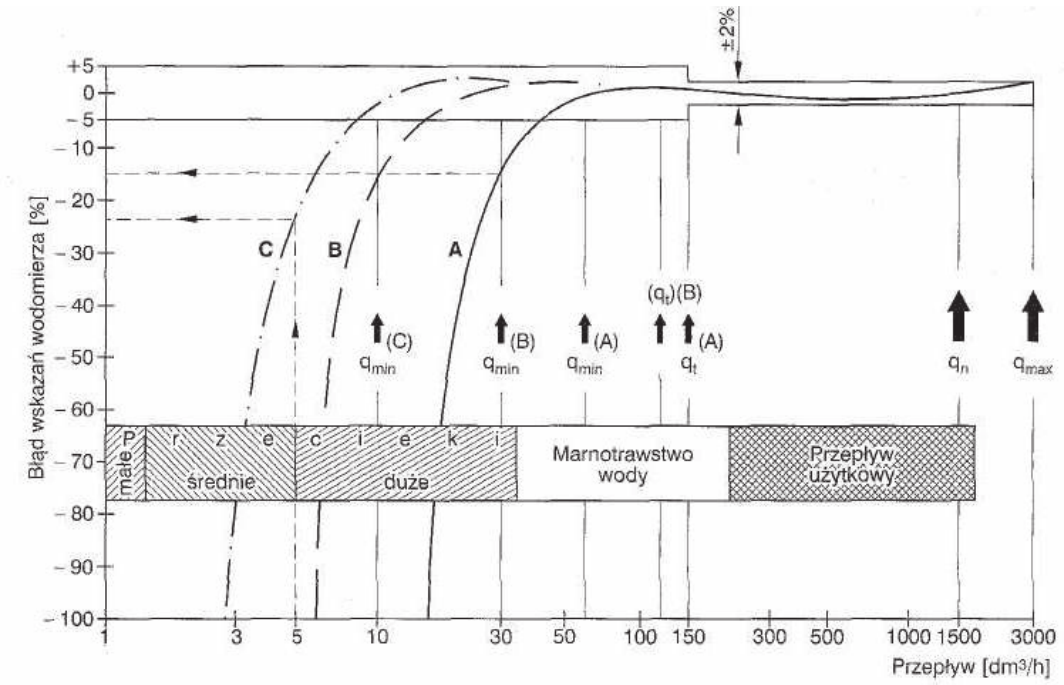
Zakresy błędów wodomierzy:

- zakres dolny – mieszczący się w przedziale od q_{min} do q_t z wyłączeniem qt z błędem granicznym dopuszczalnym 5%,
- zakres górny – mieszczący się w przedziale od q_t do q_s (z wyłączeniem q_s) ograniczony dopuszczalnym błędem 2%.

Optymalny dobór wodomierza oznacza pomiar zużycia wody w całym zakresie rozbiorów od q_{min} (minimalny strumień objętości) do q_{max} (maksymalny strumień objętości) i minimalizuje wpływ błędów wodomierza.

Rozporządzenie [5] definiuje klasę metrologiczną jako „zakres obciążeń pomiarowych wodomierza, dla którego wskazania wodomierza mieszczą się

w granicach właściwych błędów granicznych dopuszczalnych". Możemy wyróżnić cztery klasy metrologiczne urządzeń pomiarowych (wodomierzy). Trzy klasy dokładności A, B ,C dla wody zimnej i cztery dla wody ciepłej A, B, C, D. Rosnąca klasa wodomierzy określa jego większą dokładność w pomiarach o dużym zakresie chwilowych wartości mierzonych (zużycia wody). Gdzie klasa A oznacza wąski obszar mierniczy, klasa B szerszy i klasa C najszerszy obszar pomiarowy, przykładowy schemat porównania obszarów mierniczych wodomierzy przedstawia rys. 2.



Rys.2. Porównanie obszarów mierniczych wodomierzy DN15 mm klasy A, B i C [7]
Fig. 2. Comparison of metering areas of DN15 water meters of class A, B and C [7]

Występowanie różnic między wodomierzem domowym, stanowiącym własność Przedsiębiorstwa Wodociągowego i sumarycznym zużyciem z wodomierzy mieszkaniowych, będących własnością właścicieli lokali, jest nierozłączną cechą pełnego opomiarowania budynków wielorodzinnych [8].

Różnice wskazań wodomierzy domowych i mieszkaniowych mogą być spowodowane wieloma czynnikami, między innymi [8]:

1. Przyczynami technicznymi związanymi z :
   a) jakością wody:
      - sposobem doboru wodomierzy,
      - jakością wody w sieci wodociągowej,
      - jakością wody w instalacjach wewnętrznych,

b) przyczynami projektowymi:
   - sposobem doboru wodomierzy,
   - sposobem instalacji wodomierzy,
   - miejscem przygotowania ciepłej wody użytkowej,

c) instalacją:
   - przeciekami instalacji ,
   - liczbą pionów zimnej i ciepłej wody użytkowej,
   - wiekiem i materiałem z którego wykonano wewnętrzną instalację ,
   - wyposażeniem technicznym mieszkań w aparaturę i przybory sanitarne,
   - wykonaniem instalacji – izolacji cieplnej,
   - ilości i wodochłonności podłączonych urządzeń,

2. Przyczynami ekonomicznymi związanymi z:
   - sytuacją materialną mieszańców,
   - ceną wody i ścieków,
   - kosztami podgrzania 1m^3 wody,
3. Przyczynami natury ludzkiej:
   - liczby oraz wieku mieszkańców,
   - ingerencji w wodomierze,
4. Innymi przyczynami :
   - legalizacją wtórną lub wymianą wodomierzy,
   - czasookresem rozliczeń osób,
   - okresem rozliczeń z zarządcą nieruchomości.

2. Badania własne

2.1. Charakterystyka danych źródłowych

Dane źródłowe zostały udostępnione przez Spółdzielnię Mieszkaniową „Nasz Dom” w Koszalinie.

Analizą zużycia wody objęto okres od Maja 2005r. do Grudnia 2008r. Badania przeprowadzono na 3 budynkach wielorodzinnych (zasilanych bezpośrednio z sieci miejskiej) znajdujących się na osiedlu należącym do Spółdzielni Mieszkaniowej „Nasz Dom”. Spośród budynków objętych analizą zużycia wody wyróżniono:

- 1 budynek wysoki (jedenastokondygnacyjny), II klasy wyposażenia w urządzenia sanitarne, mieszczący się przy ul. Zwycięstwa 186.
- 2 budynki średnio-wysokie (pięciokondygnacyjne) znajdujące się: jeden przy ulicy Karłowicza 5A-B, a drugi przy ulicy 4 Marca 16-16A, oba II klasy wyposażenia w urządzenia sanitarne.

Przedmiotem badań objętych było 167 lokali, spośród których wyróżniono mieszkania opomiarowane (w których zamontowano wodomierze skrzydełkowe jednostrumieniowe producenta PoWoGaz oraz METRON montaż wodomierzy odbył się zgodnie z zaleceniami producenta), w których rozliczenie za zużytą wodę między zarządcą, a lokatorami dokonywane było na zasadzie odczytów z wodomierzy mieszkaniowych (wraz z dopłatami wynikającymi z różnic w stosunku do wodomierza domowego (głównego) oraz mieszkania nie opomiarowane, gdzie rozliczenie następowało na zasadzie ryczałtu (ryczałt ustalany był w przeliczeniu na jedną osobę na miesiąc). Tabela 1 przedstawia zestawienie liczby opomiarowanych mieszkań w poszczególnych budynkach objętych analizą.

Tabela 1. Zestawienie liczby opomiarowanych mieszkań w poszczególnych budynkach [9]
Table 1. List of flats in research in individual buildings [9]

Rok	2005		2006		2007		2008	
Ulica	l.opo**	l.nop*	l.opom.	l.nop	l.opom.	l.nop	l.opom	l.nop
Zwycięstwa 186	121	3	121	3	121	3	123	1
Karłowicza 5A-B	25	5	25	5	25	5	27	3
4 Marca 16-16A	23	1	24	0	24	0	24	0

** – liczba mieszkań opomiarowanych
* – liczba mieszkań nie opomiarowanych

W skład uzyskanych danych wchodziły:

- kwartalne odczyty wskazań wodomierzy głównych oraz sumaryczne wskazania z wodomierzy mieszkaniowych (w m^3), dla wody zimnej,
- informacje dotyczące istniejących oraz wymienionych wodomierzy (średnica, typ wodomierzy domowych i datę montażu) przedstawia tabela 2, wodomierze główne to wodomierze śrubowe producenta PoWoGaz, które zostały zamontowane zgodnie z zaleceniami producenta.

Tabela 2. Zestawienie danych odnośnie wodomierzy [9]
Table 2. List of water meters data [9]

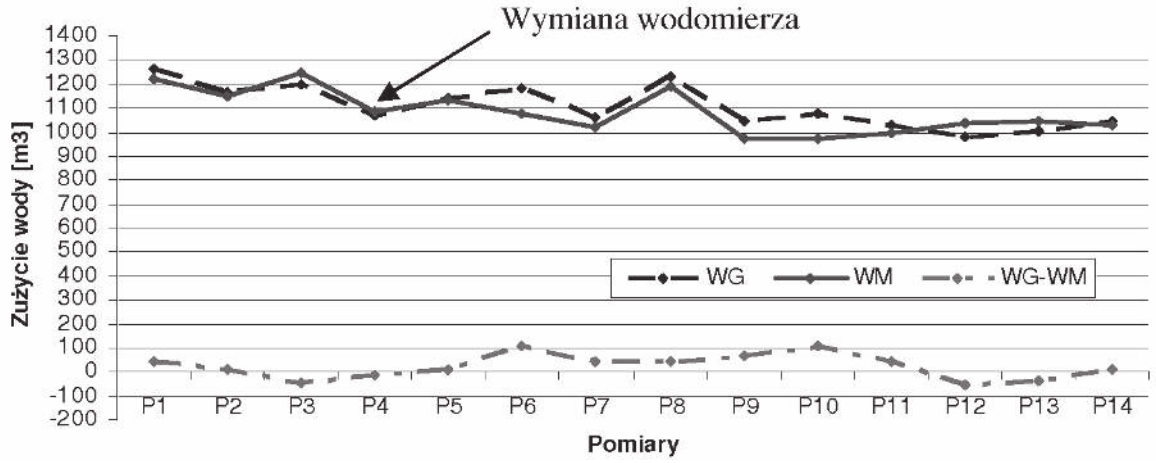
	Data montażu	Stan początkowy	Stan końcowy	Data wymiany	Średnica/ klasa dokładności
Ul. 4 Marca 16-16a					
wodomierz poprzedni			7 773	2006-06-14	25 B
wodomierz aktualny	2006-06-14	0			30 A
Ul. Zwycięstwa 186					
wodomierz poprzedni	2003-06-10	0	26 817	2006-03-23	40 B
wodomierz aktualny	2006-03-23	2			50 B
Ul. Karłowicza 5a-b					
wodomierz poprzedni			378	2006-06-10	30 A
wodomierz aktualny	2006-06-10	0			50 B

2.2. Wyniki badań i dyskusja

Biorąc pod uwagę wyżej wymienione przyczyny rozbieżności wskazań wodomierzy możemy wyróżnić błędy w ich doborze (wynikające z zaniżonej w stosunku do rzeczywistej potrzeby, klasy dokładności wodomierza).

Przyjrzyjmy się zatem bliżej różnicom zużycia wody wywołanym wymianą wodomierzy w wybranych budynkach wielorodzinnych .

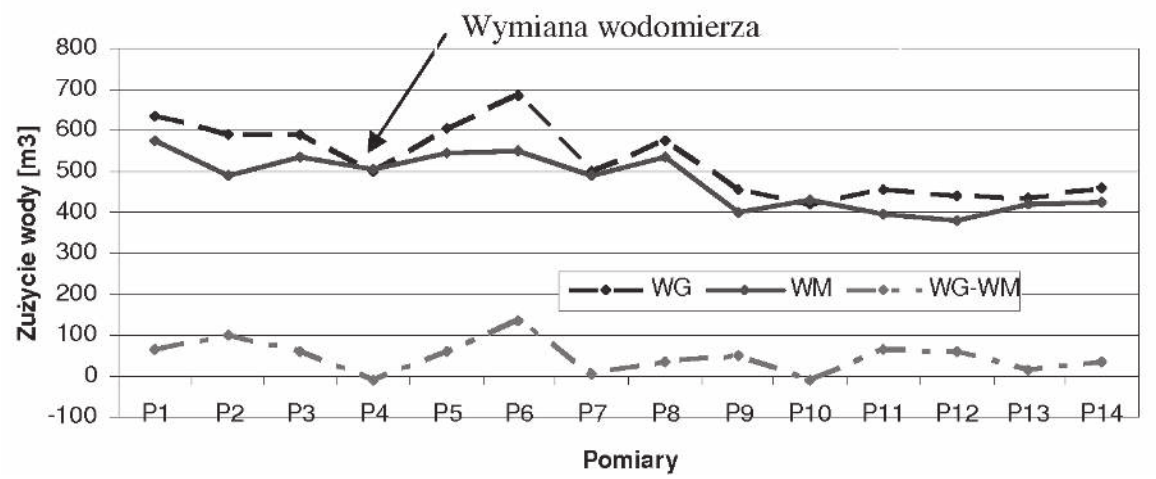
Biorąc pod uwagę zużycie wody (w całym analizowanym okresie obejmującym zużycia kwartalne w m^3) w budynku wielorodzinnym mieszczącym się przy ul. Karłowicza 5A-B zarejestrowane przez wodomierz główny, którego wskazania oscylują w granicach od 983 m^3 do 1265 m^3 (rys. 3, tabela 3), oraz sumaryczne zużycia zarejestrowane na wodomierzach mieszkaniowych wynoszą od 992,4 m^3 do 1249 m^3. Średnie wielkości sumarycznego zużycia wody z wodomierza głównego wynoszą 1106,75 m^3, a z wodomierzy mieszkaniowych 1084,34 m^3. Różnica pomiędzy wskazaniami z wodomierza domowego i mieszkaniowych kształtowała się na poziomie 22,41 m^3, która w stosunku do wskazań wodomierza domowego wynosiła 2,02%.



Rys. 3. Wykres zużycia wody z wodomierza głównego oraz mieszkaniowego wraz z różnicami dla budynku przy ul. Karłowicza 5A-B [9]

Fig. 3. Water consumption read from main and flat water meters together with differences for building at Karłowicza 5A-B [9]

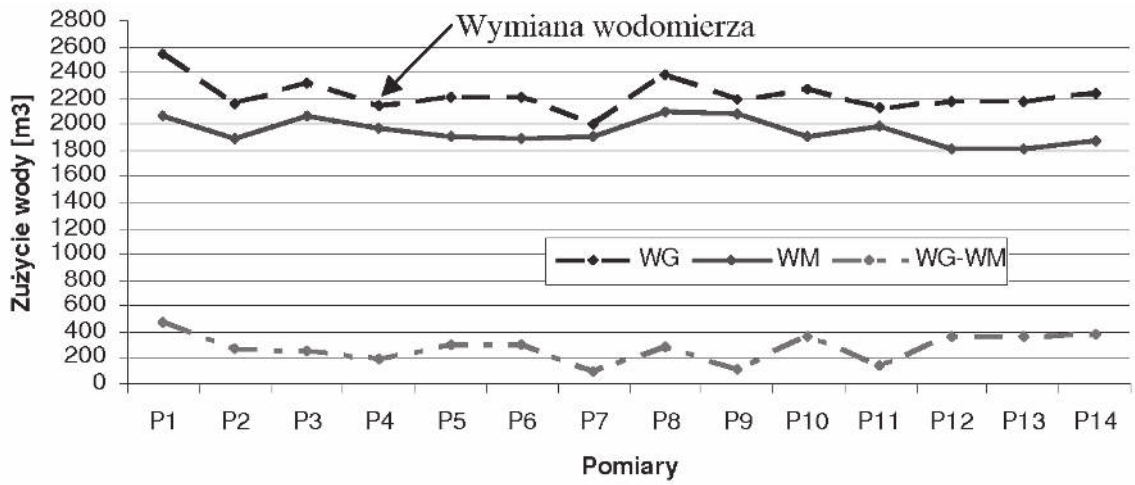
Zużycie wody zarejestrowane przez wodomierz główny znajdujący się w budynku na ul. 4 Marca 16-16A oscyluje w granicach od 437 m^3 do 686 m^3 (rys. 4, tabela 3), oraz sumaryczne zużycia zarejestrowane na wodomierzach mieszkaniowych wynoszą od 380 m^3 do 572,98 m^3. Średnia wielkość sumarycznego zużycia wody z wodomierza głównego wynosi 524,71 m^3, a z wodomierzy mieszkaniowych 476,83 m^3. Różnica pomiędzy wskazaniami z wodomierza domowego i mieszkaniowych kształtowała się na poziomie 47,88 m^3, w stosunku do wskazań wodomierza domowego wynosiła 9,12%.



Rys. 4. Wykres zużycia wody z wodomierza głównego oraz mieszkaniowego wraz z różnicami dla budynku przy ul. 4 Marca 16-16A [9]

Fig. 4. Water consumption read from main and flat water meters together with differences for building at 4 Marca 16-16A [9]

Zużycie wody dla budynku wielorodzinnego mieszczący się przy ul. Zwycięstwa 186 zarejestrowane przez wodomierz główny , którego wskazania oscylują w granicach od 2002 m^3 do 2545 m^3(rys. 5, tabela 3) oraz sumaryczne zużycia zarejestrowane na wodomierzach mieszkaniowych wynoszą od 1809,14 m^3 do 2099,77 m^3. Średnia wielkość sumarycznego zużycia wody z wodomierza głównego wynosi 2229,7 m^3, a z wodomierzy mieszkaniowych 1951,33 m^3. Różnica pomiędzy wskazaniami z wodomierza domowego i mieszkaniowych kształtowała się na poziomie 278,39 m^3, w stosunku do wskazań wodomierza domowego wynosiła 12,48%.



Rys. 5. Wykres zużycia wody z wodomierza głównego oraz mieszkaniowego wraz z różnicami dla budynku przy ul. Zwycięstwa 186 [9]

Fig. 5. Water consumption read from main and flat water meters together with differences for building at Zwycięstwa 186 [9]

Przeprowadzone analizy zużycia wody na wybranych budynkach wielorodzinnych, wykazywały że wymiana wodomierzy głównych, ma wpływ na przebieg charakterystyki zużycia wody (rys. 5, 4, 3, tabela 3). Wymiana wodomierzy w trzech analizowanych budynkach spowodowana była upływającym okresem ważności legalizacji wodomierzy głównych po przekroczeniu którego zwiększa się dopuszczalny błąd metrologiczny na wskutek oddziaływania niekorzystnych czynników między innymi powstawaniem osadów w sieciach oraz wskutek zużycia części składowych wodomierza. Dobór wodomierza oparty był również na podstawie monitoringu zużycia wody (polegającym na rejestrowaniu strumieni objętości na przyłączu wodociągowym) wraz z analizą powstających różnic między wodomierzem głównym, a sumy wskazań wodomierzy mieszkaniowych. Na tych podstawach podjęto decyzję o doborze nowych urządzeń pomiarowych mierzących przepływający strumień objętości wody zmieniając średnice oraz klasy dokładności pomiaru (tabela 2).

Po wymianie urządzeń pomiarowych (wodomierzy głównych) odnotowano wzrost zużycia wody mierzonej na wodomierzu głównym, przy czym sumaryczne zużycie wody na wodomierzach mieszkaniowym jest nie znacząco odczuwalne, taka sytuacja może być przyczyną zwiększenia się różnic bilansowych pomiędzy wodomierzem głównym, a mieszkaniowymi (rys. 3, 4, 5).

Tabela 3. Zestawienie zużycia wody dla budynków podjętych analizą [9]
Table 3. Water consumption in analysed buildings [9]

Nr pomiaru	Data pomiaru	WG	WM	WG-WM
Karłowicza 5A-B		[m^3]	[m^3]	[m^3]
P1	5.2005-8.2005	1265	1219,12	45,88
P2	8.2005-11.2005	1166	1152,02	13,98
P3	11.2005-2.2006	1201	1249,43	-48,43
P4*	2.2006-5.2006	1069	1083,88	-14,88
P5	5.2006-8.2006	1142	1132,48	9,52
P6	8.2006-11.2006	1183	1079,86	103,14
P7	11.2006-2.2007	1058	1019,56	38,44
P8	2.2007-5.2007	1231	1188,89	42,11
P9	5.2007-8.2007	1041	973,4	67,60
P10	8.2007-11.2007	1077	972,4	104,60
P11	11.2007-2.2008	1031	992,4	38,60
P12	2.2008-5.2008	983	1037,58	-54,58
P13	5.2008-8.2008	1007	1047,45	-40,45
P14	8.2008-11.2008	1040,5	1032,26	8,24
4 Marca 16-16A				
P1	5.2005-8.2005	636	572,98	63,02
P2	8.2005-11.2005	589	488,72	100,28
P3	11.2005-2.2006	592	534	58,00
P4*	2.2006-5.2006	498	507	-9,00
P5	5.2006-8.2006	605	543	62,00
P6	8.2006-11.2006	686	550	136,00
P7	11.2006-2.2007	499	492	7,00
P8	2.2007-5.2007	574	537	37,00
P9	5.2007-8.2007	454	402	52,00
P10	8.2007-11.2007	420	428	-8,00
P11	11.2007-2.2008	457	394	63,00
P12	2.2008-5.2008	440	380	60,00
P13	5.2008-8.2008	437	421	16,00
P14	8.2008-11.2008	459	426	33,00

Tabela 3. cd.
Table 3. cont.

Nr pomiaru	Data pomiaru	WG	WM	WG-WM
Zwycięstwa 186				
P1	5.2005-8.2005	2545	2075	470,00
P2	8.2005-11.2005	2166	1895	271,00
P3	11.2005-2.2006	2325	2063	262,00
Zwycięstwa 186		[m^3]	[m^3]	[m^3]
P4*	2.2006-5.2006	2154	1971	183
P5	5.2006-8.2006	2218	1917	301
P6	8.2006-11.2006	2207	1897	310
P7	11.2006-2.2007	2002	1909	93
P8	2.2007-5.2007	2385	2099,77	285,23
P9	5.2007-8.2007	2194	2088	106
P10	8.2007-11.2007	2272	1911	361
P11	11.2007-2.2008	2139	1990,5	148,5
P12	2.2008-5.2008	2185	1817,66	367,34
P13	5.2008-8.2008	2174	1809,14	364,86
P14	8.2008-11.2008	2250	1875,5	374,5

* – moment wymiany wodomierza głównego

Taka sytuacja może wynikać z tego, iż nowo zainstalowane wodomierze dokonują pomiaru zużycia wody z mniejszym błędem pomiarowym, które wraz z wydłużającym się okresem użytkowania zwiększają niedokładność pomiaru.

Analizując wyniki uzyskanych odczytów kwartalnych, zużyć wody z wodomierzy głównych oraz sumarycznych zużyć wody z wodomierzy mieszkaniowych, możemy zauważyć dość stały spadek zużycia wody (rys. 3, 4, 5) mogący wynikać z praktycznie pełnego opomiarowania mieszkań (tabela 1) w wybranych budynkach podjętych analizą oraz stosowania oszczędnej armatury czerpalnej.

Po wymianie wodomierza w budynkach znajdujących się na osiedlu przynależącym do Spółdzielni Mieszkaniowej „Nasz Dom" różnica pomiędzy wskazaniami wodomierzy domowych i sumą wskazań wodomierzy mieszkaniowych kształtowała się odpowiednio, przy ulicy:

- Karłowicza 5A-B na poziomie 27,49m^3, a w stosunku do wskazań wodomierza domowego wynosiła 2,55%,
- 4 Marca 16-16A na poziomie 40,82m^3, a w stosunku do wskazań wodomierza domowego wynosiła 8,12%,
- Zwycięstwa 186 na poziomie 263,13m^3, a w stosunku do wskazań wodomierza domowego wynosiła 11,97%.

3. Wnioski

W literaturze za dopuszczalne różnice pomiędzy wskazaniami wodomierza domowego i sumy wskazań wodomierzy mieszkaniowych podaje się wartość w wysokości 8-15% na korzyść wodomierza domowego [11].

W przedstawionych analizach kwartalnych zużyć wody w budynkach wielorodzinnych przy ulicy Zwycięstwa 186, ulicy 4 Marca 16-16A oraz ulicy Karłowicza 5A-B różnica pomiędzy wskazaniami wodomierza domowego i sumy wskazań wodomierzy mieszkaniowych w stosunku do wskazań wodomierza domowego kształtowała się w zakresie dopuszczalnych wysokości różnic bilansowych. Taka sytuacja może świadczyć o poprawnie dobranych wodomierzach głównych (jak i mieszkaniowych) oraz poprawności co do ich montażu.

Podczas analizy zużycia wody na wybranych budynkach wielorodzinnych nie brano pod uwagę kontrolnego pomiaru wodomierzy (ze względu na brak możliwości wykonania tych pomiarów).

Każdej Spółdzielni Mieszkaniowej jako zarządcy rozliczającego się z lokatorami za zużytą wodę, proponuję przeprowadzać systematyczne analizy zużycia wody w celu kontroli różnic wskazań pomiędzy wodomierzami głównymi a mieszkaniowymi, aby w razie zwiększania się tych różnic móc podjąć odpowiednie działania dotyczące podjęcia decyzji o ekspertyzie, naprawie bądź też wymianie wodomierza.

Literatura

1. Rozporządzenie Ministra Gospodarki Dz.U. nr 5 poz. 29 z dnia 07 stycznia 2008r. "W sprawie prawnej kontroli metrologicznej przyrządów pomiarowych".
2. Rozporządzenie Ministra Gospodarki Dz.U. nr 209 poz.1513 z dnia 07 stycznia 2008r. "W sprawie wymagań, którym powinny odpowiadać wodomierze, oraz szczegółowego zakresu sprawdzeń wykonywanych podczas prawnej kontroli metrologicznej tych przyrządów pomiarowych".
3. Rozporządzenie Ministra Gospodarki Dz.U. nr 2 poz. 2 z dnia 21 grudnia 2007r. "W sprawie wymagań, którym powinny odpowiadać ciepłomierze i ich podzespoły oraz szczegółowego zakresu sprawdzeń wykonywanych podczas prawnej kontroli metrologicznej tych przyrządów pomiarowych".
4. Rozporządzenie Ministra Zarządzenie nr 102 Prezesa Głównego Urzędu Miar z 28 sierpnia 1995 r. W sprawie wprowadzenia przepisów metrologicznych o licznikach do wody (wodomierzach) (Dz. Urz. Miar i Probiernictwa nr 19, poz. 101, z późn. zm.).
5. Rozporządzenie Ministra Gospodarki[1)] z dnia 23 października 2007 r. w sprawie wymagań, którym powinny odpowiadać wodomierze, oraz szczegółowego zakresu sprawdzeń wykonywanych podczas prawnej kontroli metrologicznej tych przyrządów pomiarowych[2)] (Dz. U. Nr 209, poz. 1513) Na podstawie art. 9a ustawy z dnia 11 maja 2001 r. – Prawo o miarach (Dz. U. z 2004 r. Nr 243, poz. 2441, z późn. zm.[3)])

6. **Tuz P.:** *Właściwości eksploatacyjne wodomierzy a straty pozorne wody. Błędy z charakterem.* Magazyn Instalator nr 11 (123), 22-24, 2008.
7. **Jeżowska M. , Kolbusz E.:** *Instalacje wodociągowe.* Solidny Zarządca, Dodatek Specjalny Dla Zarządców Nieruchomości 20, 5, 2007.
8. **Tuz P.:** *Rzetelności wskazań wodomierzy domowych i mieszkaniowych – przyczyny rozbieżności i metody ich bilansowania.* DOMUS nr 4/2004, 10-11, 2004.
9. Materiały uzyskane w Spółdzielni Mieszkaniowej „Nasz Dom" w Koszalinie.
10. **Maniszewska W.**: *Ile stracić, by zyskać? – optymalny dobór urządzeń pomiarowych. Drgnęło w wodomierzu.* Instalator nr 4/199, 64-66.
11. **Tuz P., Królikowski A.:** *Wskazania wodomierzy domowych i mieszkanowych – przyczyny rozbieżności i metody ich bilansowania.* GAZ, WODA i TECHNIKA SANITARNA nr 2/2005.

Analysis of Water Consumption in Multi-family Buildings Located in the Koszalin Housing Association "Nasz Dom"

Abstract

The paper presents analysis of water consumption in multi-family buildings located in the Koszalin Housing Association "Nasz Dom". Analysis was made for the period of quarterly accounts from May 2005 till December 2008. Investigations were conducted for 3 multi-family buildings.

During analysis of water consumption, exchange of main water meters was taken into account. The growth of water consumption measured on main water meter was noticed after the exchange of measuring devices. But the change of total consumption measured by flat water meters was not noticeable.

Analysis shows also, that difference between readings from flat water meters and main water meters was within the range of admissible values of differences. In buildings at Karłowicza 5A-B this difference was 2.55%, at 4 Marca 16-16A 8.12% and at Zwycięstwa 186 11.97%. Such situation proves that main water meters we (as well as flat water meters) were selected correctly and properly installed.

During analysis of water consumption in selected multi-family buildings control measurement of water meters was not taken into account, because of the lack of the possibility to conduct such measurements.

Authors recommend that every Housing Association, as the administrator squaring up occupants for water consumed, should carry out systematic analyses of water consumption in order to control differences of indications between main and flat water meters. When such difference is too high Housing Association should make decision about evaluation, repair or exchange of the water meter.

46

Charakterystyka chemiczna i fizyczna wód środkowej i dolnej Drawy w cyklu rocznym 2007/2008

Józef Domagała, Robert Czerniawski, Małgorzata Pilecka-Rapacz
Uniwersytet Szczeciński

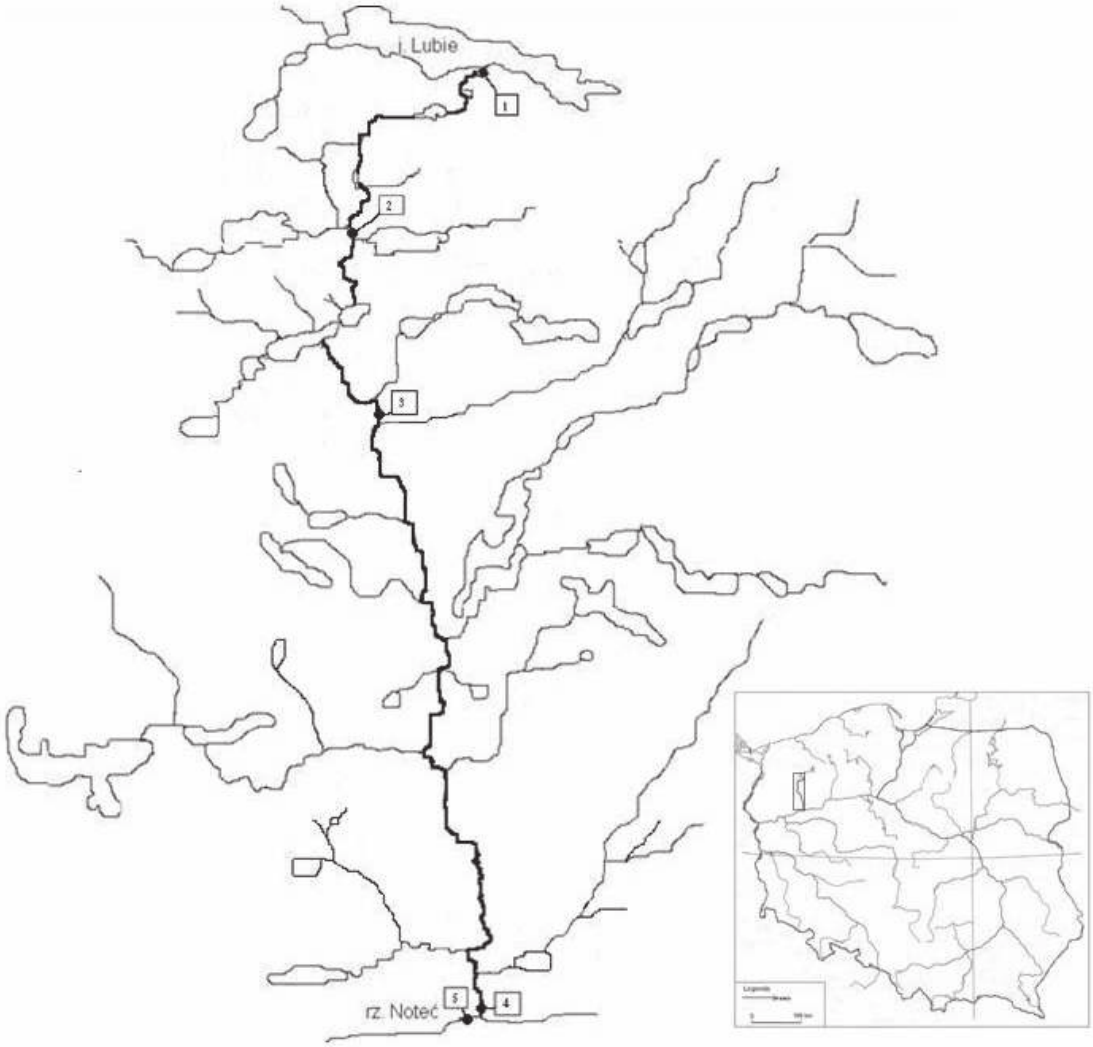
1. Wstęp

O ile badań poświęconych Drawieńskiemu Parkowi Narodowemu jest wiele, głównie botanicznych, to badań zoologicznych jest znacznie mniej, a danych dotyczących charakterystyki wód zlewni Drawy – zupełnie mało [5, 6].

Drawa jest czwartorzędowym dopływem Odry. Uważana jest za najpiękniejszą rzekę środkowej części Pojezierza Pomorskiego, ze względu na urozmaicony, kręty bieg, bogactwo krajobrazu, liczne jeziora i lasy. Składowe zlewni Drawy przedstawiono na rysunku 1. Według Pasławskiego [4] dorzecze Drawy obejmuje: Pojezierze Drawskie, które stanowi centralną część Pojezierzy Pomorskich, Pojezierze Myśliborskie na zachód od środkowej Drawy, Pojezierze Wałeckie, stanowiące południowe przedpole Pojezierza Drawskiego i rozciągające się na wschód od środkowej Drawy, Kotlinę Gorzowską obejmującą ujściowy odcinek Drawy.

Dorzecze całej Drawy jest w znacznym stopniu zalesione. Na odcinku środkowym i dolnym, wśród licznych kompleksów leśnych najważniejszym jest rozległa Puszcza Drawska. Ciągnie się ona na przestrzeni ok. 75 km wzdłuż rzeki, na piaszczystych obszarach sandrowych i zajmuje powierzchnię ok. 850 km^2 [4]. Od wypływu Drawy z jeziora Adamowo (Dubie) do dopływu rzeki Płocicznej do Drawy rozciąga się Drawieński Park Narodowy o powierzchni 11.019 ha [1].

Za środkową Drawę przyjęto nazywać odcinek od ujścia rzeki z jeziora Lubieszewskiego (Lubie) do Elektrowni Kamienna. Powierzchnia zlewni środkowej Drawy obejmuje 1096,5 km^2, co stanowi 34,3% ogólnej powierzchni zlewni Drawy [2].



Rys. 1. Usytuowanie punktów poboru prób wody
Fig. 1. Location of sampling points

Za dolną Drawę uważa się odcinek od Elektrowni Kamienna do ujścia Drawy do Noteci. Długość tego odcinka Drawy w linii biegu wynosi 30,8 km i rzeka na tym odcinku stanowi strefę lotyczną [2].

Kompleksowe badania hydrochemiczne Drawy na dużym odcinku, od wypływu z J. Lubie, aż do ujścia do Noteci, nie były dotychczas prowadzone. Koncentrowano się raczej na szczegółowej analizie niewielkich odcinków rzeki. Tymczasem niewiele wiemy o dynamice zmian poszczególnych parametrów tych wód, podczas spływu do Noteci. Nie wiemy między innymi jak kształtują się temperatura, natlenienie wód. Czy istnieje zależność poszczególnych parametrów od ich poziomu w punkcie wyjścia tj. z J. Lubie. Nie wiemy także jaki wpływ mają poszczególne parametry fizyczne i chemiczne na stan wody Note-

ci, w miejscu połączenia się wód obu rzek. Celem pracy była próba scharakteryzowania, przy pomocy parametrów fizyko-chemicznych, wód środkowej i dolnej Drawy, jako wstęp do kompleksowych badań w tym rejonie.

2. Materiał i metody

Pomiary prowadzono od marca 2007 roku do lutego 2008 roku, regularnie 1 raz w miesiącu. Cały odcinek Drawy podzielono na 4 odcinki: 1) poniżej miejsca wypływu z J. Lubie, 2) w miejscowości Prostynia, za mostem drogowym, 3) w Bogdance, 50 m przed wpływem Korytnicy, 4) w miejscowości Stare Bielice, za mostem kolejowym oraz miejsce 5 – Noteć, około 500 m za wpływem do niej Drawy (rys. 1). Wodę pobierano z prawej strony rzeki, w nurcie na głębokości 0,2 m, za wyjątkiem Bogdanki, gdzie wodę pobierano z lewej strony rzeki. W tych 5 punktach oznaczano temperaturę, zawartość i nasycenie tlenem, odczyn wody (pH), BZT_5, przewodność oraz tylko w 3 punktach – J. Lubie, Prostynia i Stare Bielice parametry chemiczne. Oznaczeń tlenu, pH, temperatury i przewodności dokonywano bezpośrednio w toni wodnej, przy pomocy przyrządu wielofunkcyjnego CX-410 z odpowiednimi czujnikami firmy ELMETRON, natomiast oznaczeń parametrów chemicznych: azotu amonowego, azotu azotanowego, azotu azotynowego, azotu ogólnego, ortofosforanów, fosforu ogólnego przy użyciu kolorymetru firmy HACH DR 850. W próbach wody oznaczono zawartość materii organicznej przez określenie pięciodobowego biochemicznego zapotrzebowania tlenu (metodą wprost).

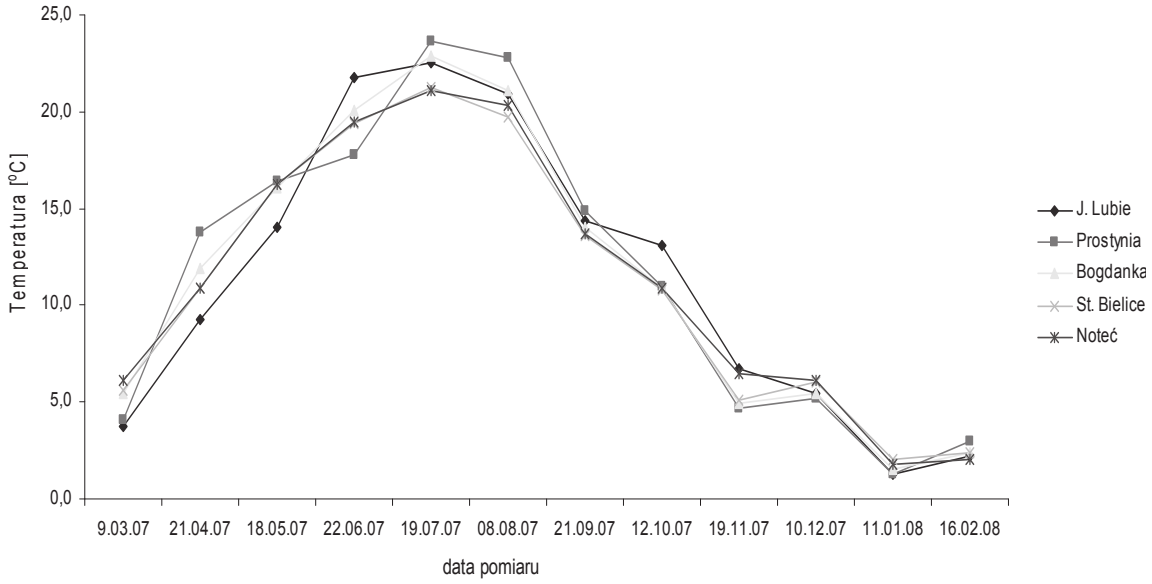
3. Wyniki

Średnia roczna temperatura we wszystkich 5 punktach była zbliżona; od 11,1 do 11,6°C, przy wahaniach indywidualnych od 1,3 w styczniu do 23,6°C w lipcu (tabela 1, rys. 2). Generalnie, temperatura wód była charakterystyczna dla początkowych miesięcy roku, przy pewnych wahaniach, w różnych punktach pomiaru, jednakże nie obserwowano jakiejś stałej dynamiki zmian. W marcu 2007, temperatura wód powoli rosła od wypływu z J. Lubie – 3,7°C, przez 4,1°C w Prostyni, 5,4°C w Bogdance, do 5,6°C w Starych Bielicach, by ujść do Noteci, w której temperatura wód wyniosła 6,1°C. Później podobną zależność obserwowano jeszcze w grudniu 2007 i, w styczniu i lutym 2008, czyli praktycznie w miesiącach zimowych. Jednakże, poczynając od kwietnia, dynamika zmian temperatury nie miała ogólnie rosnącego charakteru, lecz wykazywała sporą zmienność, dochodzącą niekiedy do różnicy na poziomie 4°C, w różnych punktach biegu rzeki. Oznacza to, że w biegu rzeki na temperaturę jej wód mają wpływ jakieś dodatkowe czynniki: w Prostyni będzie to duże rozlewisko powyżej mostu, gdzie dopływają wody ze Starej Drawy, ale także wody z J. Prostynia

gromadzące się w wyprostowanej części Drawy i wody ze zbiornika powyżej elektrowni Borowo (J. Mielno), których spływ zależy od społecznego zapotrzebowania na energię elektryczną. W Bogdance, leżącej ok. 21 km poniżej Prostyni, Drawa zbiera dopływy: Drawicy, Bagnicy, Sitnej, Cieku Leśnego, Słopicy, Kortynicy, prócz tego na tym odcinku przepływa przez dwa jeziora: Adamowo (120 ha) i Grażyna (75 ha), które mogą mieć pewien wpływ na temperaturę jej wód. W Starych Bielicach, ok. 1 km przed ujściem do Noteci, Drawa jest głęboka na 1÷1,5 m, płynie szybkim nurtem. Natomiast w miejscu połączenia się obu rzek Noteć jest prawie 3–krotnie szersza od Drawy niesie znacznie więcej wód i wody Drawy, dopływające ok. 0,5 km powyżej punktu poboru wód, tylko w niewielkim stopniu wpływają na temperaturę całej Noteci. Różnica temperatury wód obu rzek wynosiła maksymalnie 1,4°C w listopadzie, natomiast w pozostałych miesiącach nie przekraczała 0,6°C, zazwyczaj wynosiła od 0,1 do 0,2°C.

Tabela 1. Parametry fizyczne środkowej i dolnej Drawy w układzie rocznym
Table 1. Physical parameters of Middle and Lower Drawa river in year layout

data poboru prób	Temperatura					Tlen				
	°C					mg $O_2 \cdot dm^{-3}$				
	Stanowisko					Stanowisko				
	J. Lubie	Prostynia	Bogdanka	Stare Bielice	Noteć	J. Lubie	Prostynia	Bogdanka	Stare Bielice	Noteć
09.03.07	3,7	4,1	5,4	5,6	6,1	10,85	9,20	9,31	10,19	9,31
21.04.07	9,3	13,8	11,9	10,9	10,9	9,85	9,43	7,53	8,88	8,86
18.05.07	14,0	16,4	16,1	16,2	16,2	8,15	8,24	7,21	7,65	7,60
22.06.07	21,8	17,8	20,1	19,4	19,5	8,26	5,55	6,98	6,92	6,11
19.07.07	22,5	23,6	22,9	21,3	21,1	10,72	8,25	7,68	9,00	9,33
08.08.07	20,9	22,8	21,1	19,7	20,3	8,27	5,74	6,90	7,31	7,65
21.09.07	14,4	14,9	14,0	13,6	13,7	8,32	7,05	7,91	8,57	8,54
12.10.07	13,1	11,0	10,9	10,8	10,9	8,19	7,54	9,25	8,45	9,66
19.11.07	6,7	4,7	4,9	5,1	6,5	10,35	9,69	11,75	11,10	11,62
10.12.07	5,4	5,2	5,4	6,0	6,1	10,58	10,45	10,87	10,79	10,82
11.01.08	1,3	1,3	1,5	2,0	1,8	13,21	12,57	12,69	12,79	13,07
16.02.08	2,2	3,0	2,4	2,4	2,0	12,27	11,12	12,09	11,13	12,31
średnia	11,3	11,6	11,4	11,1	11,3	9,92	8,74	9,18	9,40	9,57
max	22,5	23,6	22,9	21,3	21,1	13,21	12,57	12,69	12,79	13,07
min	1,3	1,3	1,5	2,0	1,8	8,15	5,55	6,90	6,92	6,11
Sd	7,7	7,8	7,5	6,9	6,9	1,72	2,11	2,15	1,80	2,06



Rys. 2. Rozkład temperatury wód środkowej i dolnej Drawy w układzie rocznym
Fig. 2. Distribution of temperature of water of Middle and Lower Drawa river in year layout

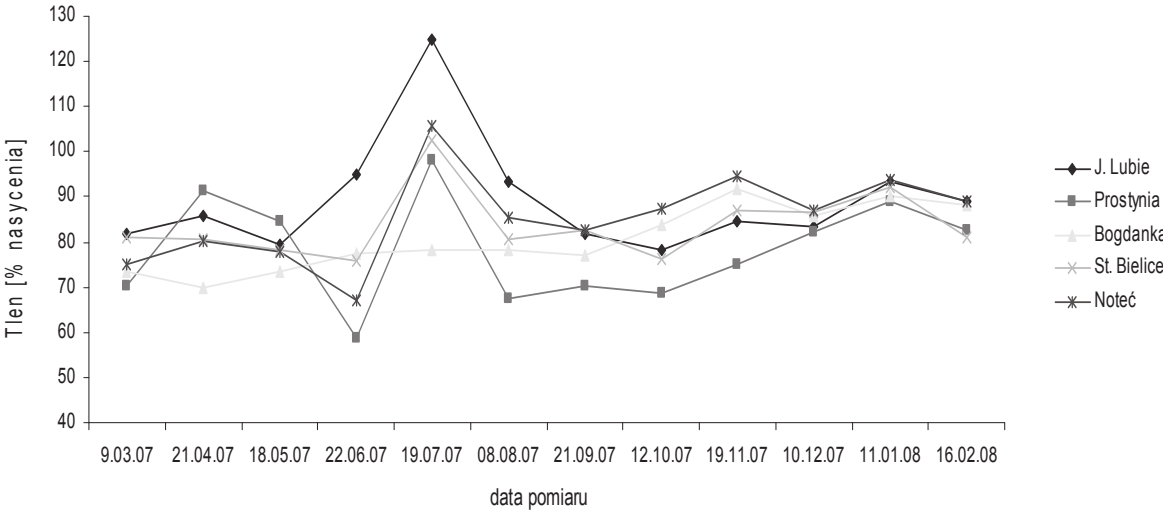
Zawartość tlenu, przy pewnym zbliżeniu średnich rocznych, wynosiła od 8,74 do 9,92 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$, wszędzie bardzo wysoka, od listopada do marca, w lipcu wykazywała również wysoki poziom, największy % wysycenia w roku, jednakże zmienny w poszczególnych punktach pomiarów, od 124,80% wysycenia przy wypływie z J. Lubie do 90,14% w Bogdance (tabela 1, rys. 3). Najwyższy średni poziom nasycenia, ponad 89%, wykazywały wody wypływające z J. Lubie, następnie wody Noteci, potem ujście Drawy w Starych Bielicach. Dopiero później w Bogdance, ponad 81%, i, mniej, średnio 78% w Prostyni. W czerwcu poziom nasycenia wód tlenem w Prostyni spadł nawet poniżej 60%. Najniższy poziom tlenu spośród wyznaczonych do badań punktów rzeki również w sierpniu, wrześniu i październiku, obserwowano także w Prostyni.

Odczyn wody (pH) był średnio na poziomie 8,00÷8,17 w poszczególnych punktach i wahał się od 7,42 w listopadzie do 8,83 i 8,74 w kwietniu 2007 roku. Generalnie układał się w granicach 8,00 (tabela 2).

Przewodność wód była, średnio, na poziomie 305,9÷346,3 $\mu S \cdot cm^{-1}$, przy wahaniach od 233,8 $\mu S \cdot cm^{-1}$, w styczniu 2008 roku, do 634,9 $\mu S \cdot cm^{-1}$, w lipcu 2007 roku w Prostyni. Najwyższą przewodność obserwowano w czerwcu i lipcu w Prostyni. W miesiącach zimowych (od listopada do marca) wahała się w poszczególnych punktach od 233,8 do 290,0 $\mu S \cdot cm^{-1}$, latem zwiększając się nieco (tabela 2).

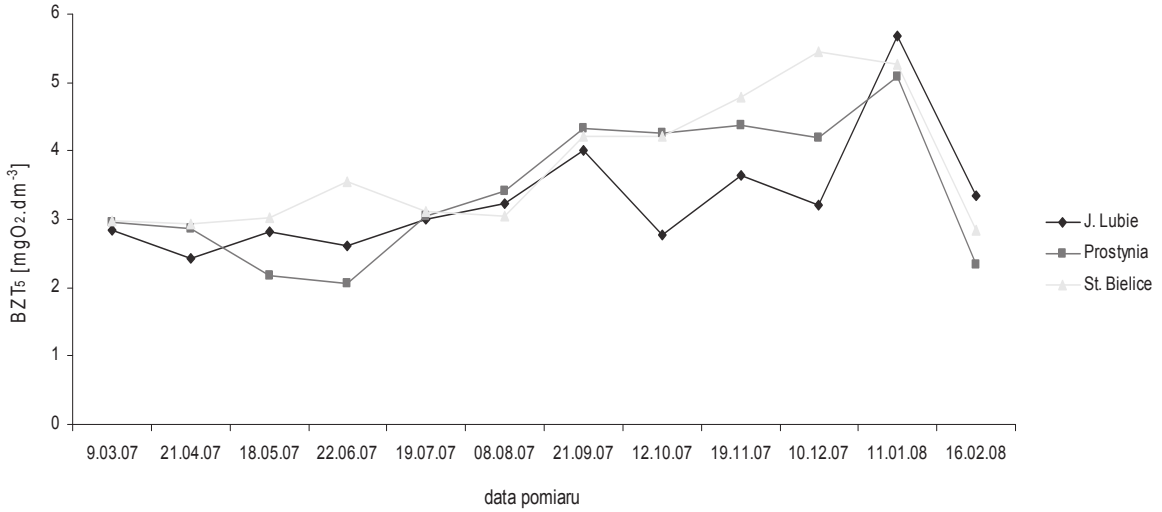
Tabela 2. Wyniki pomiarów wybranych parametrów fizycznych i chemicznych w układzie rocznym
Table 2. Results of measurements of selected physical and chemical parameters in year layout

Data poboru prób	pH					Przewodność					BZT_5		
	jed. pH					$\mu S \cdot cm^{-1}$					$mg\ O_2 \cdot dm^{-3}$		
	Stanowisko					Stanowisko					Stanowisko		
	J. Lubie	Prosty-nia	Bog-danka	Stare Bielice	Noteć	J. Lubie	Prosty-nia	Bog-danka	Stare Bielice	Noteć	J. Lubie	Prosty-nia	Stare Bielice
09.03.07	8,38	8,40	8,29	8,09	8,37	253,3	293,6	268,5	262,8	290,2	2,84	2,96	2,98
21.04.07	8,83	8,74	8,31	8,07	8,47	293,3	319,8	290,2	370,3	326,0	2,42	2,86	2,94
18.05.07	8,65	8,16	8,19	8,12	8,07	372,6	327,5	340,1	363,2	367,1	2,81	2,18	3,03
22.06.07	8,08	7,91	8,08	8,10	8,07	384,3	610,9	372,7	383,2	387,6	2,60	2,06	3,56
19.07.07	7,78	7,89	7,99	8,25	8,16	487,1	634,9	387,4	478,6	401,1	3,01	3,05	3,12
08.08.07	8,51	7,93	8,05	8,18	8,21	369,7	378,7	372,4	371,1	379,0	3,22	3,41	3,05
21.09.07	8,44	7,90	8,16	8,26	8,19	321,7	314,9	316,4	330,2	332,6	4,01	4,33	4,21
12.10.07	8,25	7,94	8,28	8,08	8,14	376,2	298,6	300,6	321,6	322,9	2,76	4,26	4,21
19.11.07	7,71	8,15	7,42	7,98	8,14	272,5	249,7	263,2	275,9	276,3	3,63	4,37	4,78
10.12.07	7,55	7,57	7,80	7,95	8,14	262,7	255,2	269,7	282,6	258,8	3,21	4,19	5,45
11.01.08	8,14	7,79	7,90	8,19	8,13	236,8	233,8	244	262,3	262,1	5,68	5,08	5,27
16.02.08	7,70	7,79	7,54	8,16	7,99	239,9	237,9	245,1	257,7	279,2	3,34	2,34	2,83
średnia	8,17	8,01	8,00	8,12	8,17	322,5	346,3	305,9	330,0	323,6	3,29	3,47	3,86
max	8,83	8,74	8,31	8,26	8,47	487,1	634,9	387,4	478,6	401,1	5,68	5,08	5,45
min	7,55	7,57	7,42	7,95	7,99	236,8	233,8	244,0	257,7	258,8	2,42	2,06	2,83
Sd	0,41	0,31	0,29	0,10	0,13	76,5	136,0	51,5	66,7	50,9	0,87	1,00	0,96



Rys. 3. Rozkład nasycenia tlenem wód środkowej i dolnej Drawy w układzie rocznym
Fig. 3. Distribution of oxygen saturation of water of Middle and Lower Drawa river in year layout

Średnie roczne biochemiczne zapotrzebowanie tlenu w trzech punktach Drawy (ujście z J. Lubie, Prostynia, Stare Bielice tabela 2, rys. 4) było poniżej 3 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$. Od marca do sierpnia wahało się między 2,0 a 3,5 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$. We wrześniu przekroczyło 4,0 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$ w Prostyni i Starych Bielicach, a nawet ponad 5,0 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$ w grudniu i styczniu, by w lutym znów wahać się w granicach 3,0 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$. Jaki czynnik tu wpływa, trudno obecnie powiedzieć.



Rys. 4. Rozkład wartości biochemicznego zapotrzebowania na tlen (BZT_5) wód środkowej i dolnej Drawy w układzie rocznym
Fig. 4. Distribution of biochemical oxygen demand (BOD) of water of Middle and Lower Drawa river in year layout

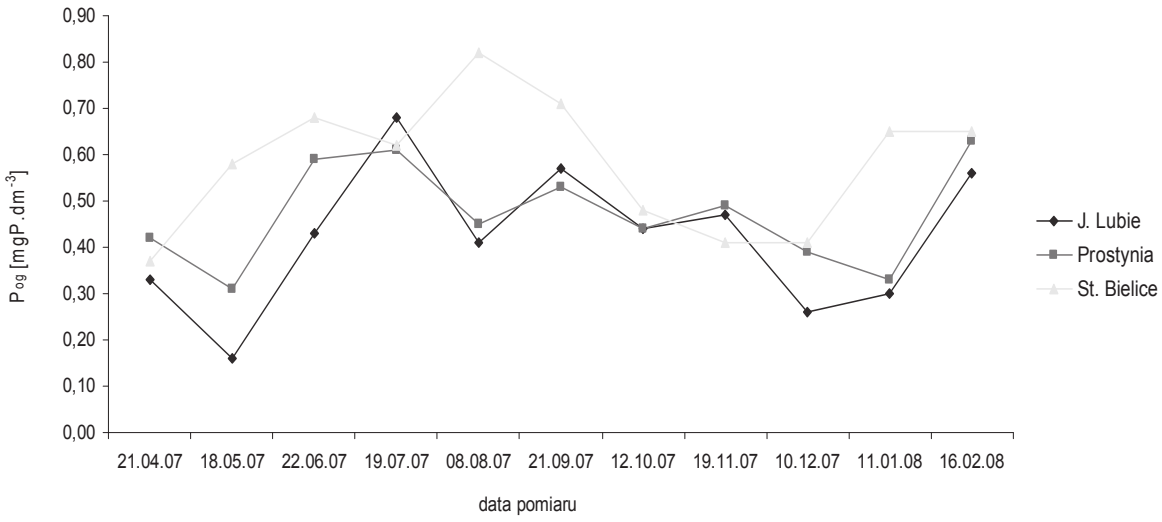
Szczegółowe dane dotyczące zawartości związków azotu przedstawiono w tabeli 3. Jeśli chodzi o poziom azotynów, to we wszystkich 3 punktach był on relatywnie niski, przy średniej rocznej od 0,0115 do 0,0161 mg $N\text{-}NO_2 \cdot dm^{-3}$ przy wahaniach latem do 0,08 mg $N\text{-}NO_2 \cdot dm^{-3}$.

Poziom azotanów wyniósł średnio 0,4 mg $N\text{-}NO_3 \cdot dm^{-3}$, przy wahaniach od 0,0 do 1,2 mg $N\text{-}NO_3 \cdot dm^{-3}$. Zwiększony poziom azotanów obserwowano od lipca do października. Nieco podwyższony poziom azotanów obserwowano również zimą.

Poziom amoniaku wyniósł średnio od 0,05 mg $N\text{-}NH_4 \cdot dm^{-3}$ w J. Lubie do 0,36 mg $N\text{-}NH_4 \cdot dm^{-3}$ w Prostyni. Podwyższony poziom obserwowano incydentalnie w Prostyni – najwyższy w listopadzie 0,83 mg $N\text{-}NH_4 \cdot dm^{-3}$ i lipcu – 0,38 mg $N\text{-}NH_4 \cdot dm^{-3}$.

Średni roczny azot ogólny w J. Lubie i Prostyni wynosił ok. 1,0 mg $N \cdot dm^{-3}$, natomiast w Starych Bielicach 0,5 mg $N \cdot dm^{-3}$, przy wahaniach miesięcznych, odpowiednio: 0,173 do 1,900 mg $N \cdot dm^{-3}$ w J. Lubie; 0,141÷2,200 mg $N \cdot dm^{-3}$ w Prostyni i 0,173÷0,953 mg $N \cdot dm^{-3}$ w Starych Bielicach. Najwyższy poziom obserwowano we wszystkich punktach latem. Wysoki był również zimą, aż do lutego.

Związki fosforu zawartego w wodach Drawy przedstawiono w tabeli 4. Ortofosforany były, średnio, rocznie, na poziomie 0,2÷0,37 mg $P\text{-}PO_4 \cdot dm^{-3}$, przy czym najwyższy poziom obserwowano w Starych Bielicach, zwłaszcza późnym latem i jesienią (rys. 5).



Rys. 5. Rozkład zawartości fosforu ogólnego środkowej i dolnej Drawy w układzie rocznym

Fig. 5. Distribution of phosphorus concentration in water of Middle and Lower Drawa river in year layout

Tabela 3. Charakterystyka zawartości różnych form azotu w wodach Drawy
Table 3. Concentration of different forms of nitrogen

Data poboru prób	$N\text{-}NO_2$ [mg·dm^{-3}]			$N\text{-}NO_3$ [mg·dm^{-3}]			$N\text{-}NH_4$ [mg·dm^{-3}]			N_{og} [mg·dm^{-3}]		
	Stanowisko			Stanowisko			Stanowisko			Stanowisko		
	J. Lubie	Prosty-nia	Stare Bielice	J. Lubie	Prosty-nia	Stare Bielice	J. Lubie	Prosty-nia	Stare Bielice	J. Lubie	Prosty-nia	Stare Bielice
21.04.07	0,020	0,020	0,020	0,1	0,2	0,2	0,08	0,08	0,1	0,17	0,18	0,38
18.05.07	0,020	0,020	0,020	0,1	0,1	0,1	0,17	0,08	0,06	0,40	0,24	0,20
22.06.07	0,010	0,010	0,010	0,1	0,3	0,2	0,02	0,08	0,03	0,26	0,14	0,27
19.07.07	0,007	0,007	0,009	0,1	0,6	0,4	0,02	0,38	0,07	1,10	2,20	0,45
08.08.07	0,080	0,006	0,006	0,5	0,5	0,6	0,07	0,2	0,09	1,60	0,80	0,72
21.09.07	0,010	0,008	0,007	0,7	0,5	0,5	0,07	0,02	0,05	1,10	1,20	0,59
12.10.07	0,006	0,021	0,012	1,0	1,2	0,8	0,03	0,02	0,02	1,90	0,70	0,95
19.11.07	0,003	0,010	0,005	0,1	0,1	0,0	0,05	0,14	0,14	1,73	1,48	0,17
10.12.07	0,011	0,009	0,021	0,2	0,5	0,5	0,03	0,06	0,04	1,70	1,80	0,59
11.01.08	0,004	0,007	0,007	0,8	0,4	0,5	0,03	0,83	0,13	0,40	2,20	0,65
16.02.08	0,006	0,009	0,014	0,5	0,5	0,5	0,03	0,02	0,03	1,00	1,10	0,57
średnia	0,016	0,012	0,012	0,4	0,4	0,4	0,05	0,36	0,07	1,03	1,09	0,50
max	0,080	0,021	0,021	1,0	1,2	0,8	0,17	2,38	0,14	1,90	2,20	0,95
min	0,003	0,006	0,005	0,1	0,1	0,0	0,02	0,02	0,02	0,17	0,14	0,17
Sd	0,022	0,006	0,006	0,3	0,3	0,2	0,04	0,71	0,04	0,65	0,76	0,24

Tabela 4. Charakterystyka wartości wybranych form fosforu w wodach Drawy
Table 4. Concentration of different forms of phosphorus in Drawa water

Data poboru prób	$P\text{-}PO_4$ [mg·dm^{-3}]			P_{og} [mg·dm^{-3}]		
	Stanowisko			Stanowisko		
	J. Lubie	Prostynia	St. Bielice	J. Lubie	Prostynia	St. Bielice
21.04.07	0,12	0,18	0,13	0,33	0,42	0,37
18.05.07	0,06	0,12	0,21	0,16	0,31	0,58
22.06.07	0,13	0,17	0,22	0,43	0,59	0,68
19.07.07	0,25	0,76	0,23	0,68	0,61	0,62
08.08.07	0,14	0,17	0,79	0,41	0,45	0,82
21.09.07	0,19	0,21	0,82	0,57	0,53	0,71
12.10.07	0,24	0,41	0,48	0,44	0,44	0,48
19.11.07	0,34	0,34	0,58	0,47	0,49	0,41
10.12.07	0,23	0,26	0,13	0,26	0,39	0,41
11.01.08	0,22	0,18	0,22	0,30	0,33	0,65
16.02.08	0,23	0,2	0,31	0,56	0,63	0,65
średnia	0,20	0,27	0,37	0,42	0,47	0,58
max	0,34	0,76	0,82	0,68	0,63	0,82
min	0,06	0,12	0,13	0,16	0,31	0,37
Sd	0,08	0,18	0,25	0,15	0,11	0,14

Fosfor ogólny średnioroczny wahał się od 0,42 do 0,58 mg P·dm^{-3}. Fosfor ogólny również był najwyższy w Starych Bielicach, zwłaszcza późnym latem i jesienią.

4. Dyskusja

Pod względem temperatury, wody Drawy w większości spełniają wymagania wód I klasy [8]. W lipcu i sierpniu w 4 punktach temperatura wód Drawy przekraczała 22°C, były to więc wody II klasy.

Jeśli chodzi o zawartość tlenu, to większość wód była I klasy. Znaleziono również wody II klasy jakości, w czerwcu, w większości punktów badawczych a nawet wody III klasy k/Prostyni. Wody II klasy obserwowano również w Bogdance, w sierpniu, a w tym samym czasie w Prostyni woda była III klasy jakości.

Odczyn wody (pH) był charakterystyczny dla wód I klasy za wyjątkiem kwietnia i maja, gdzie był lekko podwyższony (II klasa jakości wody) w 3 punktach badawczych.

Przewodniość była niska, zazwyczaj nie przekraczała 400 µS·cm^{-1}, jednakże w czerwcu i lipcu w Bogdance, przekroczyła I klasę.

Pod względem BZT_5 w żadnym miejscu nie obserwowano wód I klasy. W miesiącach wiosennych wody mieściły się w II klasie, potem wody były III klasy.

Jeżeli chodzi o wskaźniki biogenne to azotyny były niewielkie, charakterystyczne dla wód I klasy za wyjątkiem sierpnia, kiedy przy wypływie Drawy z Jeziora Lubie, były II klasy.

Również poziom azotanów był niski, w całym roku, charakterystyczny dla wód I klasy. Zawartość azotu amonowego mieściła się w I klasie, choć incydentalnie, w styczniu, w Prostyni, przekroczyła I klasę. Azot ogólny był niski w całym roku, charakterystyczny dla wód I klasy.

Problem fosforu jest charakterystyczny dla większości polskich rzek. Zawartość fosforanów tylko zimą i wiosną była względnie niska. Latem, w większości punktów, przekroczyła II, III a nawet IV klasę jakości wód (tabela 4). Jeśli chodzi o zawartość fosforu ogólnego, to tylko raz był na poziomie I klasy, 7 razy II klasy, 23 razy III klasy i 2 razy w IV klasie. Zdecydowanie niższy poziom fosforu ogólnego (ale w większości poniżej II klasy) obserwowano w wodach Drawy zimą i wiosną. Latem i jesienią poziom był o wiele większy – nawet IV klasy. O podwyższonym poziomie fosforu ogólnego w rejonie J. Adamowo i J. Grażyna wiosną 2003 r. informowali Poleszczuk i Polarczyk [7].

A więc, obecnie, wody Drawy, zgodnie z obowiązującymi przepisami, nie spełniają szeregu wymogów wód bardzo dobrej i dobrej jakości i zaczynają budzić niepokój. W prawdzie są to na razie wyniki wstępne, ale ukazują cechy charakterystyczne wód, nadmiernie obciążonych fosforem. Badania zamierzamy powtórzyć w roku 2009 i następnych. Tym niemniej, poziom fosforu ogólnego, zawarty w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 11 lutego 2004 r., przy ocenie jakości wód, będzie trudny do tak istotnego obniżenia, aby były to wody co najmniej dobre, a więc II klasy. Należy dodać, że pojawiają się dane [6], że w Polsce można uzyskać nawet 30% zmniejszenie fosforanów w wodach, po wdrożeniu unijnych wymagań, dotyczących ograniczenia zawartości fosforanów w środkach czystości, ale działać trzeba szybko i wielokierunkowo.

Literatura

1. **Agapow L.:** *Przyroda województwa gorzowskiego – Drawieński Park Narodowy*. Wojewódzki Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej w Gorzowie Wlkp, Gorzów Wlkp, 1998.
2. **Chełkowski Z., Trzebiatowski R., Filipiak J., Chełkowska B., Ciupiński M., Lubieniecka I., Klasa B.:** *Bonitacja zlewni dolnej Drawy (odcinek: ujście Drawy do Noteci – zapora zbiornika retencyjnego Kamienna).* Opracowanie wykonano na podstawie umowy nr 677/86 z dnia 1986.03.01. zawartej pomiędzy Urzędem Wojewódzkim, Wydziałem Ochrony Środowiska Gospodarki Wodnej i Geologii w Gorzowie a Akademią Rolniczą w Szczecinie. II etap badań. Wyd. AR w Szczecinie, 1987.

3. **Korol R., Badowska M., Strońska M., Szyjkowska U.:** *Zmiany jakości wód na obszarze regionu wodnego środkowej Wisły w latach 2000-2004.* W: Zarządzanie zasobami wodnymi w dorzeczu Odry, B. Mońka (red.), wyd: Wrocławska Drukarnia Naukowa PAN, 287-297, 2006.
4. **Pasławski Z.:** *Zarys hydrologii Drawy jako przykład opracowania rzeki o znacznej bezwładności hydrologicznej.* Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa, 1962.
5. PIOŚ *Raport o stanie środowiska w województwie zachodniopomorskim w roku 2000.* Biblioteka Monitoringu Środowiska, UW Szczecin, 2001.
6. PIOŚ *Raport o stanie środowiska w województwie zachodniopomorskim w roku 2001.* Biblioteka Monitoringu Środowiska, UW Szczecin, 2002.
7. **Poleszczuk G., Polarczyk R.:** *Zmiany chemizmu wód rzeki Drawy przepływających przez jeziora Rudno i Dubie Południowe koło miasta Drawno (Pomorze Zachodnie).* Zesz. Nauk. Uniw. Szczec. Acta Biologica, 11: 135-151, 2004.
8. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 11 lutego 2004 r. w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód (Dz. U. Nr 32, poz. 284).

Chemical and Physical Characteristics of Water of Middle and Lower Drawa River in Year Cycle 2007/2008

Abstract

Drawa is fourth degree Odra tributary. It is considered as the most beautiful river of middle part of Pomorskie Lakeland, because of diversified, winding course, richness of landscape, numerous lakes and forests.

The whole Drava river basin is forested in considerable degree. In the middle and lower part among numerous forest complexes the most important is Drawska Forest.

In chosen points of middle and low Drawa river all-year-round physical and chemical examinations were performed, with respect to their quality. Dynamics of changes of individual parameters were analysed in the entire year. We stated that the scope of temperatures showed the cleanness of waters rivers in principle to the first class, however in summer, cleanness of waters is higher. Concentration of dissolved oxygen, generally it is high, which in the summer indicated purities of waters to the third class in chosen points. Conductivity and pH of water was very good. Values of BOD_5 was high, which pointed on second or third class. Concentration of all compounds of nitrogen didn't exceed norms. However the concentration of orthophosphates and total phosphorus was relatively high and it qualified waters for the third class. So at present waters of the river, pursuant to applicable regulations, don’t have the conditions of waters about very good and of good quality.

47

Rezultaty badań fizycznych i chemicznych wód dopływów środkowej Drawy w roku 2007/2008

Józef Domagała, Robert Czerniawski, Małgorzata Pilecka-Rapacz
Uniwersytet Szczeciński

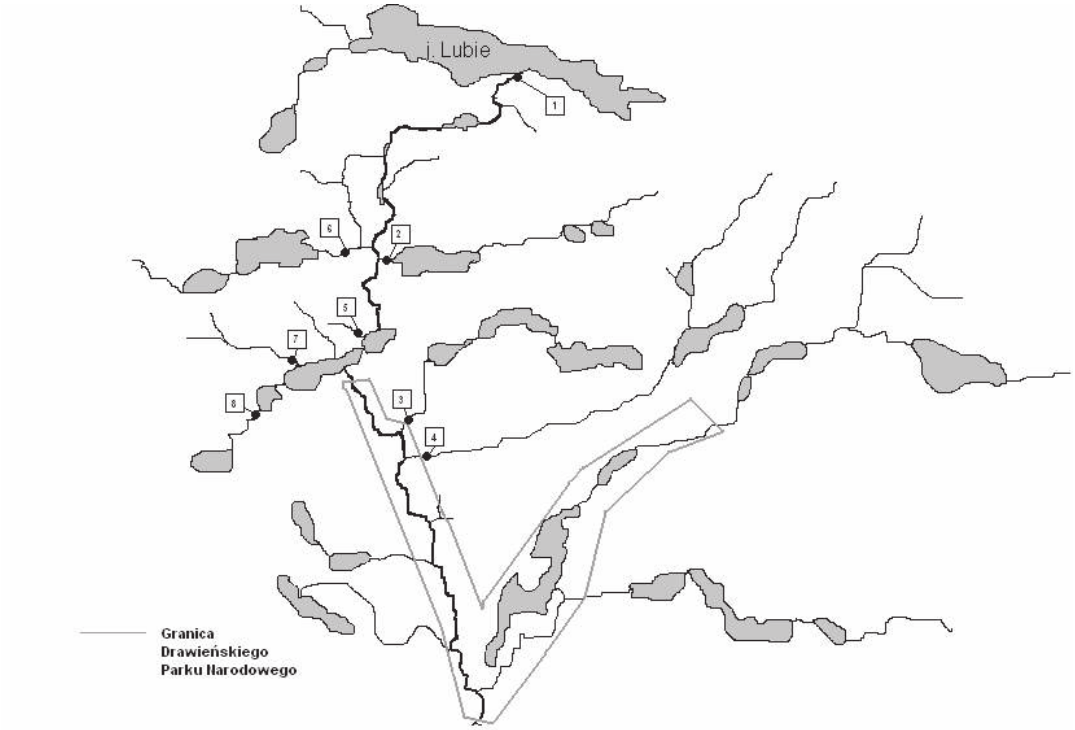
1. Wstęp

Mimo dużego zainteresowania turystycznego Pojezierzem Pomorskim – badań wód Drawy i jej dopływów nie ma zbyt wiele. Dorzecze Drawy, jednej z piękniejszych rzek pomorskich, obejmuje: Pojezierze Drawskie, Pojezierze Myśliborskie, Pojezierze Wałeckie, Kotlinę Gorzowską [6]. Środkową Drawą przyjęto nazywać odcinek od ujścia rzeki z jeziora Lubieszewskiego (Lubie) do Elektrowni Kamienna. Powierzchnia zlewni środkowej Drawy stanowi 1/3 ogólnej powierzchni zlewni Drawy [3]. Dopływają do niej: Drawica, Korytnica, Słopica, Bagno, Stary Potok, Sitna, Ciek Leśny podlegają różnej działalności człowieka. Natomiast dolny odcinek dorzecza środkowej Drawy należy już do Drawieńskiego Parku Narodowego (rys. 1).

Drawica jako lewobrzeżny dopływ środkowej Drawy, swoje źródliska zlokalizowane ma 3 km na północ od wsi Poźrzadło Wielkie. Potok przepływa przez cztery jeziora, w tym największe Mąkowarskie, w swoim lotycznym odcinku biegnie przez teren zalesiony. Po 26,3 km uchodzi do Drawy we wsi Rościn. Powierzchnia jej zlewni wynosi 114,4 km^2 [1].

Korytnica jest lewobrzeżnym dopływem Drawy. Powierzchnia zlewni Korytnicy obejmuje 273,2 km^2. Źródła jej leżą na wysokości 116 m n.p.m. Długość Korytnicy wynosi 35,2 km. Ujście rzeki do Drawy leży na wysokości 59,8 m n.p.m. Średni spadek Korytnicy wynosi 1,6 promila [2]. Rzeka przepływa przez dwa jeziora Studnica i Korytnica Wielka, uchodzi do Drawy na terenie Drawieńskiego Parku Narodowego. Rzeka na swym biegu przyjmuje 2 dopływy prawobrzeżne i 4 lewobrzeżne. W środkowym biegu rzeki Korytnicy ulokowane

są hodowlane stawy pstrągowe. Rzeka w swoim górnym odcinku biegnie przez łąki i pola uprawne, natomiast w środkowym i dolnym – przez teren zalesiony.



Rys. 1. Dorzecze środkowej Drawy z zaznaczonymi punktami poboru prób
Fig. 1. Drawa catchment with sampling points

Słopica posiada długość 14,0 km, a obszar zlewni wynosi 91,5 km^2. Wypływa z jeziora Mszanek i przepływa przez trzy stosunkowo duże jeziora: Szerokie, Krzywe i Dominikowo Wielkie, w związku z tym strefa lenityczna rzeki ma dużą powierzchnię. Wysokość średnia zlewni wynosi 88,35m n.p.m. [9]. Do Słopicy uchodzą dwa prawobrzeżne dopływy. Rzeka po przepłynięciu ok. 9 km uchodzi do Drawy na terenie Drawieńskiego Parku Narodowego. Jedynie dolny odcinek Słopicy jest ciekiem, w dużej części zacienionym przez las mieszany. W latach istnienia PGR-u Chomętowo do cieku spuszczano przypuszczalnie znaczne ładunki ścieków pochodzących z hodowli trzody.

Bagno. Ciek ma długość ok. 1 km i szerokość średnią ok. 0,5 m. Swe źródło ma zlokalizowane na podmokłych terenach w obrębie miasta Drawno. Zlewnię cieku stanowią: z prawej strony teren miasta, skąd uchodzą do niego końcowe odcinki wylotów burzowych, a z lewej pola uprawne i niewielkie stawy karpiowe. Z uwagi na wszystkie wyżej wymienione czynniki ciek jest narażony na degradację. Dno cieku pokrywa bardzo gruba warstwa mułu.

Stary Potok płynie na długości około 7 km. W swojej lotycznej części biegnie przez las mieszany, natomiast bardzo krótki odcinek źródliskowy Starego Potoku znajduje się na terenach bagnistych. Ciek stanowi prawobrzeżny dopływ Drawy, przepływa przez jezioro Pańskie i Trzebuń, następnie po przepłynięciu 1,5 km od ostatniego jeziora łączy się ze Starą Drawą, którą to po przebiegu 2,5 km, wpada do Prostyni.

Sitna ma swój obszar źródliskowy na zmeliorowanych polach w okolicach byłego PGR-u Kraśnik, poza tym, na całej swojej długości biegnie przez las mieszany. Prawostronny obszar zlewni Sitnej wynosi 16,6 km^2, a lewostronny obszar 15,9 km^2. wysokość średnia zlewni cieku 85,70m n.p.m. Spadek średni zlewni wynosi 0,003 m/km. Ciek wpada do jeziora Adamowo [9].

Ciek Leśny wypływa z jeziora Piaseczno o powierzchni lustra wody 43,45 ha i głębokości maksymalnej 4,1m. Po przepłynięciu około 3,1 km przez tereny pokryte lasem raczej iglastym, wpada do jeziora Krzywy Róg (77,5 m n.p.m.), o głębokości maksymalnej 5,0m i powierzchni lustra wody 19,80 ha [5]. Dalej ciek po przepłynięciu około 250m wpada do jeziora Adamowo. Celem pracy był wstępny opis warunków fizyko-chemicznych wód dopływów środkowej Drawy w skali roku.

2. Materiał i metody

Badaniem wód objęto lewobrzeżne dopływy środkowej Drawy, takie jak Drawica, Korytnica oraz mały dopływ do J. Adamowo w Drawnie, tzw. Bagno, a także prawobrzeżne: Stary Potok, Sitna, Ciek Leśny. Jako odniesienie do dopływów przyjęto parametry środkowej Drawy wypływającej z J. Lubie.

Pomiary prowadzono od marca 2007 roku do lutego 2008 roku, regularnie 1 raz w miesiącu (rys. 1). Wodę pobierano w nurcie na głębokości 0,2 m. Pobór prób odbywał się na ciekach w następujących miejscach: stanowisko 1 – poniżej miejsca wypływu Drawy z J. Lubie; 2 – za wypływem rzeki Drawicy z J. Mąkowarskiego; 3 – 1 km przed ujściem Słopicy do Drawy; 4 – za wypływem Korytnicy z J. Nowa Korytnica; 5 – 50 m przed ujściem cieku (Bagno) do J. Grażyna; 6 – za wypływem Starego Potoku z J. Trzebuń; 7 – 1 km przed ujściem Sitnej do J. Adamowo, poniżej jazu piętrzącego wodę; 8 – 200 m przed ujściem Cieku Leśnego do J. Krzywy Róg. W tych punktach oznaczano temperaturę, zawartość i nasycenie tlenem, odczyn wody (pH), BZT_5, przewodność oraz tylko w 4 punktach parametry chemiczne. Oznaczeń tlenu, pH, temperatury i przewodności dokonywano bezpośrednio w toni wodnej, przy pomocy przyrządu wielofunkcyjnego CX-410 z odpowiednimi czujnikami firmy ELMETRON, natomiast oznaczeń parametrów chemicznych: azotu amonowego, azotu azotanowego, azotu azotynowego, azotu ogólnego, ortofosforanów, fosforu ogólnego przy użyciu kolorymetru firmy HACH DR 850. W próbach wody

oznaczono zawartość materii organicznej przez określenie pięciodobowego biochemicznego zapotrzebowania tlenu (metodą wprost).

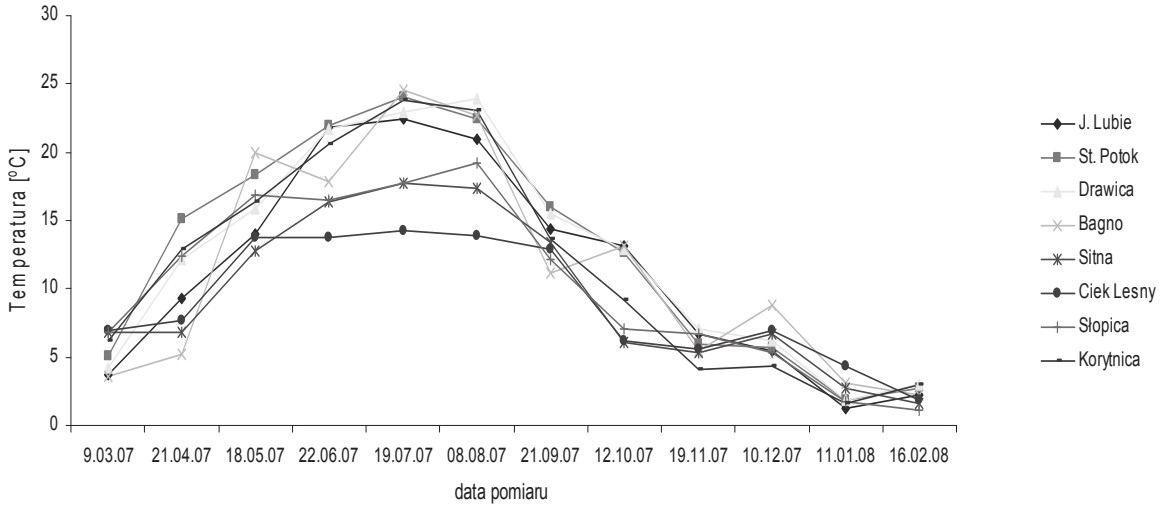
3. Wyniki

W ciągu roku, od marca 2007 do lutego 2008 temperatura wód w Drawie wahała się od 1,3 w styczniu do 22,5°C w lipcu przy średniej rocznej 11,3°C (tabela 1).

W Drawicy – lewobrzeżnym dopływie Drawy temperatura wód wahała się od 1,9°C w styczniu do 23,9°C w sierpniu, przy średniej rocznej wyższy o 1°C od temperatury Drawy, tj. 12,3°C. Z kolei temperatura wód Słopicy, kolejnego lewobrzeżnego dopływu Drawy zmieniła się od 1,1°C w lutym do 19,2°C w sierpniu, przy średniej rocznej niskiej 10,3°C.

Temperatura wód Korytnicy, sporej rzeki dopływającej z lewej strony do Drawy wahała się od 1,6°C w styczniu do 23,8°C w lipcu i, niewiele mniej, w sierpniu – 23,1°C. Średnia roczna była zbliżona do temperatury Drawy.

Temperatura wód Bagna zmieniała się od 2,2°C w lutym do ponad 24,0°C w lipcu, przy średniej 11,5°C. Prawobrzeżne dopływy miały zróżnicowane wody. W Starym Potoku płynęły wody od 1,8°C w styczniu do 24,0°C w lipcu, przy średniej 12,6°C. natomiast Sitna i Ciek Leśny niosły wody chłodniejsze, odpowiednio: od 1,6°C do 17,7°C i 1,8°C i 14,2°C, przy średnich rocznych, odpowiednio, 9,5°C i 9,0°C. Były to więc wody najchłodniejsze. Jak widać na rys. 2 największe zróżnicowanie temperatury w dopływach obserwowano między majem a sierpniem.



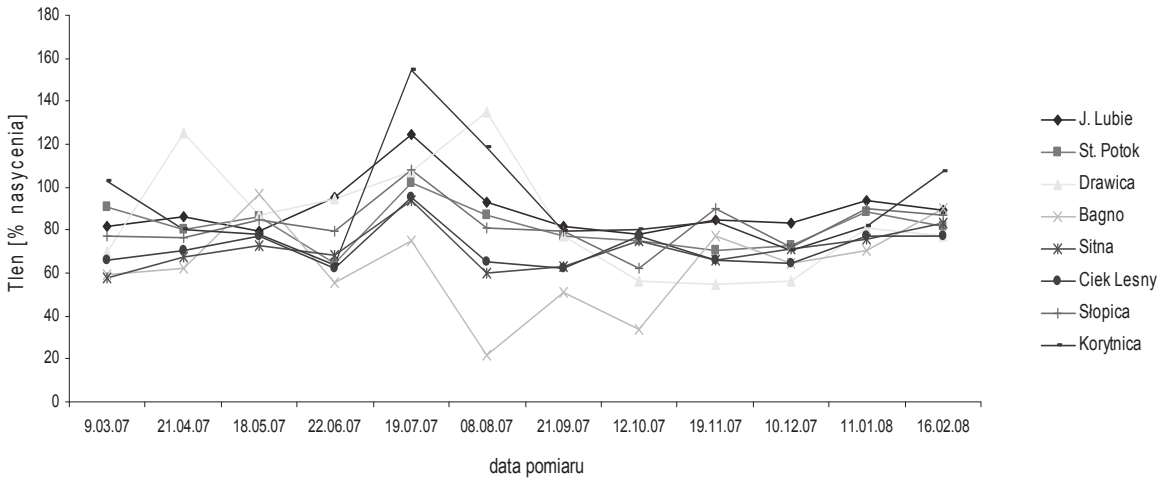
Rys. 2. Rozkład temperatur wód dopływów środkowej Drawy w układzie rocznym
Fig. 2. Distribution of temperature of water of Middle Drawa tributaries in the year layout

Tabela 1. Wyniki pomiarów temperatury i natlenienia wód dopływów środkowej Drawy w układzie rocznym
Table 1. Results of temperature and oxidation measurements in water of Middle Drawa tributaries in year layout

Data poboru prób	Temperatura °C								Tlen mg $O_2 \cdot dm^{-3}$							
	Stanowisko								Stanowisko							
	Wypływ Drawy z J. Lubie	Drawica	Słopica	Korytnica	Bagno	Stary Potok	Sitna	Ciek Leśny	Wypływ Drawy z J. Lubie	Drawica	Słopica	Korytnica	Bagno	Stary Potok	Sitna	Ciek Leśny
09.03.07	3,7	4,2	6,8	6,2	3,6	5,1	6,8	6,9	10,85	9,07	9,47	12,71	7,90	11,60	7,07	8,01
21.04.07	9,3	12,2	12,4	12,9	5,2	15,1	6,8	7,7	9,85	13,4	8,13	8,43	7,94	8,02	8,28	8,38
18.05.07	14,0	15,9	16,8	16,4	19,9	18,3	12,8	13,8	8,15	8,60	8,15	7,56	8,74	8,04	7,68	7,98
22.06.07	21,8	21,7	16,5	20,6	17,8	21,9	16,4	13,7	8,26	8,27	7,75	5,71	5,25	5,59	6,66	6,46
19.07.07	22,5	22,9	17,7	23,8	24,6	24	17,7	14,2	10,72	9,16	10,23	12,96	6,19	8,51	8,88	9,73
08.08.07	20,9	23,9	19,2	23,1	22,7	22,5	17,4	13,9	8,27	11,30	7,40	10,08	1,83	7,44	5,74	6,69
21.09.07	14,4	15,5	12,2	13,6	11,1	16,0	13,4	12,9	8,32	7,67	8,47	8,22	5,56	7,60	6,57	6,55
12.10.07	13,1	12,9	7,1	9,2	13,2	12,6	6,1	6,2	8,19	5,94	7,50	9,18	3,52	7,93	9,35	9,60
19.11.07	6,7	7,1	6,7	4,1	5,4	5,9	5,3	5,6	10,35	6,61	11,02	11,03	9,70	8,76	8,35	8,35
10.12.07	5,4	6,2	5,3	4,4	8,8	5,7	6,7	7,0	10,58	7,01	9,17	9,21	7,52	9,16	8,74	7,79
11.01.08	1,3	1,9	1,7	1,6	3,1	1,8	2,7	4,3	13,21	11,30	12,58	11,51	9,46	12,30	10,32	10,11
16.02.08	2,2	3,0	1,1	3,0	2,2	2,7	1,6	1,8	12,27	10,40	12,41	14,51	12,50	11,10	11,65	10,78
średnia	11,3	12,3	10,3	11,6	11,5	12,6	9,5	9,0	9,92	9,05	9,36	10,09	7,17	8,84	8,27	8,37
max	22,5	23,9	19,2	23,8	24,6	24	17,7	14,2	13,21	13,39	12,58	14,51	12,45	12,30	11,65	10,78
min	1,3	1,9	1,1	1,6	2,2	1,8	1,6	1,8	8,15	5,94	7,40	5,71	1,83	5,59	5,74	6,46
Sd	7,7	7,9	6,3	8,0	8,1	8,1	5,7	4,4	1,72	2,19	1,83	2,54	2,90	1,93	1,68	1,43

Jeśli chodzi o natlenienie, to wody Drawy były I klasy. Lewobrzeżne dopływy miały wody w większości dobrze natlenione. W Drawicy od 5,94 do 13, 39 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$ (tabela 1, rys. 3) średnio 9,05 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$. W Słopicy od 7,40 do 12,58 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$, średnio 9,36 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$. W Korytnicy od 5,71 do 14,51 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$, średnio 10,09 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$, najwięcej z badanych rzek. W dopływie Bagno zawartość tlenu wahała się od 1,83 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$ do 12,45 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$, średnio 7,17 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$, najmniej spośród badanych cieków.

Z dopływów prawobrzeżnych Starym Potoku natlenienie wód wahało się od 5,59 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$ w czerwcu do 12,3 w styczniu, średnio 8,84 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$. W Sitnej od 5,74 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$ w sierpniu do 11,65 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$ w lutym, średnio 8,27 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$. Latem woda była gorzej natleniona. W Cieku Leśnym natlenienie wahało się od 5,71 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$ w czerwcu do 14,51 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$ w lutym, przy średniej 8,37 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$. Najwyższe nasycenie wód tlenem obserwowano latem w Słopicy i Drawicy, najniższe w dopływie Bagno (rys. 3).



Rys. 3. Rozkład nasycenia tlenem wód dopływów środkowej Drawy w układzie rocznym
Fig. 3. Distribution of oxygen saturation of water of Middle Drawa tributaries in the year layout

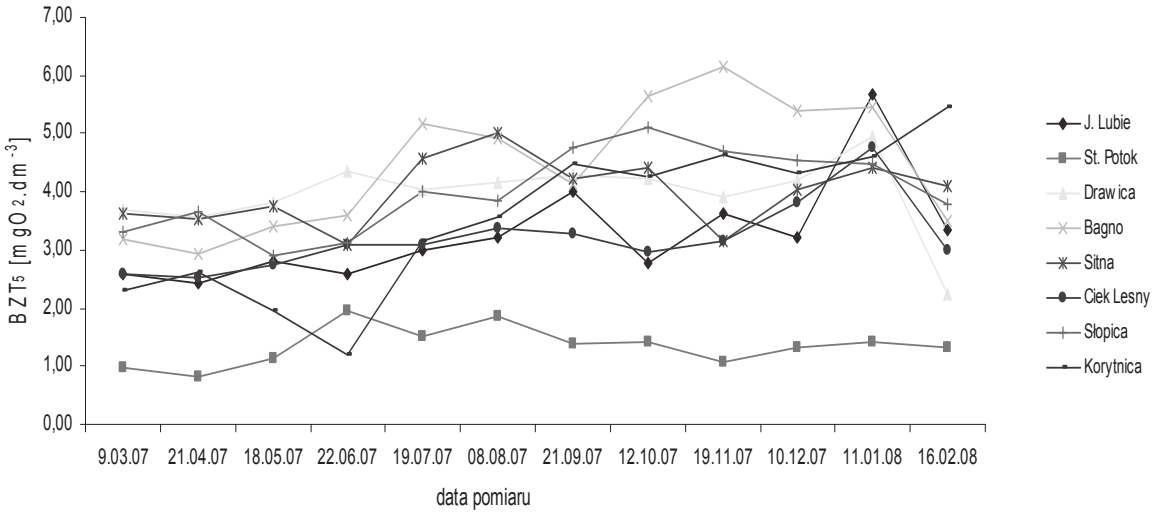
Odczyn wody w Drawie wahał się od 7,55 w grudniu do 8,83 w kwietniu (tabela 2). W większości przypadków był bardzo dobry. W Drawicy zmieniał się w bardzo dużym zakresie – od 6,77 w lutym, do ponad 9 w kwietniu i sierpniu (tabela 2). W Słopicy zakres był znacznie mniejszy 7,04÷8,44. Natomiast w Korytnicy już znacznie szerszy – od 6,96 do nawet 9,05 w marcu. W Bagnie, poziom pH był niski: 6,41÷7,86. W prawobrzeżnych potokach – w Starym Potoku wahał się od 7,47 do 8,49, w Sitnej od 7,01 do 8,14, a w Cieku Leśnym od 7,29 do 8,15.

Tabela 2. Wyniki pomiarów odczynu wody (pH) i przewodności wód dopływów środkowej Drawy w układzie rocznym
Table 2. Results of pH and conductivity measurements in water of Middle Drawa tributaries in year layout

data poboru prób	pH jedn. pH								Przewodność $\mu S \cdot cm^{-1}$							
	Stanowisko								Stanowisko							
	Wypływ Drawy z J. Lubie	Dra-wica	Sło-pica	Koryt-nica	Bagno	Stary Potok	Sitna	Ciek Leśny	Wypływ Drawy z J. Lubie	Dra-wica	Słopi-ca	Koryt-nica	Bagno	Stary Potok	Sitna	Ciek Leśny
09.03.07	8,38	8,34	8,28	9,05	7,2	8,49	8,1	8,12	253,3	271,3	277,3	271,0	464,7	248,8	451,4	450,6
21.04.07	8,83	9,29	8,17	8,7	7,73	8,35	8,14	8,15	293,3	319,6	286,1	210,9	502,2	309,4	482,5	303,5
18.05.07	8,65	8,66	8,17	8,15	7,86	8,17	7,92	7,65	372,6	319,1	321,0	315,1	657,4	335,1	502,3	330,6
22.06.07	8,08	8,65	8,03	7,29	7,51	8,02	8,07	8,03	384,3	360,4	317,8	340,4	610,9	348,3	581,0	358,9
19.07.07	7,78	8,82	8,22	7,64	7,02	8,12	8,12	7,89	487,1	485,1	411,7	399,2	620,1	584,2	578,3	422,2
08.08.07	8,51	9,15	8,12	8,38	6,78	8,02	7,87	7,88	369,7	294,5	332,8	331,1	621,2	338,3	609,1	698,2
21.09.07	8,44	8,20	8,13	8,24	7,63	8,05	7,99	7,29	321,7	305,0	308,1	337,9	574,1	320,0	537,4	355,3
12.10.07	8,25	7,87	8,11	8,04	7,72	8,06	7,93	7,81	376,2	297,8	276,9	312,1	530,2	292,6	471,1	299,7
19.11.07	7,71	8,04	8,44	8,11	7,68	7,52	7,01	7,75	272,5	275,6	262,4	253,7	476,0	255,6	433,0	263,9
10.12.07	7,55	7,44	7,94	8,27	7,60	7,83	7,42	7,56	262,7	271,8	255,8	284,8	502,4	124,0	247,6	270,9
11.01.08	8,14	7,35	8,32	6,96	6,96	8,05	7,02	7,7	236,8	247,2	206,1	257,5	454,3	230,1	442,4	270,9
16.02.08	7,7	6,77	7,04	7,85	6,41	7,47	8	7,49	239,9	253,4	220,9	247,3	423,1	233,9	388,7	257,9
średnia	8,17	8,22	8,08	8,06	7,34	8,01	7,80	7,78	322,5	308,4	289,7	296,8	536,4	301,7	477,1	356,9
max	8,83	9,29	8,44	9,05	7,86	8,49	8,14	8,15	487,1	485,1	411,7	399,2	657,4	584,2	609,1	698,2
min	7,55	6,77	7,04	6,96	6,41	7,47	7,01	7,29	236,8	247,2	206,1	210,9	423,1	124,0	247,6	257,9
Sd	0,41	0,76	0,35	0,57	0,46	0,29	0,41	0,26	76,5	64,0	54,6	52,1	77,8	109,2	98,7	124,2

Przewodność w ciekach lewobrzeżnych Drawy, tak jak i w samej Drawie wahała się od 206 do 411 $\mu S \cdot cm^{-1}$ (tabela 2) za wyjątkiem dopływu Bagno, gdzie w większości przypadków była ponad 500 $\mu S \cdot cm^{-1}$. W tym ostatnim dopływie również średnia roczna wynosiła 536 $\mu S \cdot cm^{-1}$. W ciekach prawobrzeżnych wahała się od 124 do 698 $\mu S \cdot cm^{-1}$, średnio od 301 do 477 $\mu S \cdot cm^{-1}$.

Substancji organicznych w wodach Drawy było wiele. Zapotrzebowanie tlenu wynosiło od 2,42 w kwietniu do 5,68 w styczniu, średnio 3,27 (rys. 4). W lewobrzeżnym dopływie, Drawicy, BZT_5 wahało się od 2,24 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$ w lutym do 4,49 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$ w styczniu, średnio 3,95 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$. W Słopicy średni poziom był jeszcze wyższy: 4,02 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$, przy wahaniach 2,86 w maju do 5,12 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$ w październiku. Obciążenie materią organiczną wód Korytnicy było bardzo zmienne: od 1,21 w czerwcu i 1,97 w maju, do 5,46 w lutym, średnio 3,65. Na tle tych wymienionych dopływów lewobrzeżnych, najgorzej wyglądał dopływ Bagno, przy zakresie 2,92÷6,15, średnio 4,46. Spośród prawobrzeżnych dopływów, w Starym Potoku wody są bardzo mało obciążone materią organiczną od 0,82 do 1,94, średnio 1,35. Natomiast wody Sitnej niosą już dużo materii organicznej, od 3,8 w czerwcu do 5,02 w sierpniu, średnio 3,99. Wody Cieku Leśnego, aczkolwiek również obciążone, były w nieco lepszym stanie średnio 3,2, przy wahaniach od 2,52 w kwietniu do 4,76 w styczniu (rys. 4).



Rys. 4. Rozkład BZT_5 wód dopływów środkowej Drawy w układzie rocznym
Fig. 4. Distribution of BOD in water of Middle Drawa tributaries in the year layout

Obciążenie wód związkami azotu przedstawiono w tabeli 3 i 4. W Drawie obserwowano poziom azotu azotanowego między 0,003 a 0,08 mg $N\text{-}NO_2 \cdot dm^{-3}$, średnio 0,022 mg $N\text{-}NO_2 \cdot dm^{-3}$. W Drawicy od 0,005 do 0,024 mg $N\text{-}NO_2 \cdot dm^{-3}$,

średnio 0,011 mg $N\text{-}NO_2 \cdot dm^{-3}$. W Słopicy od 0,010 do 0,045 mg $N\text{-}NO_2 \cdot dm^{-3}$, średnio 0,021 mg $N\text{-}NO_2 \cdot dm^{-3}$. W Korytnicy od 0,006 do 0,020 mg $N\text{-}NO_2 \cdot dm^{-3}$, średnio 0,011 mg $N\text{-}NO_2 \cdot dm^{-3}$. W Bagnie natomiast 0,004÷0,030 mg $N\text{-}NO_2 \cdot dm^{-3}$, średnio 0,015 mg $N\text{-}NO_2 \cdot dm^{-3}$.

Azot azotynowy był w Drawie na poziomie 0,1 do 1,0 mg $N\text{-}NO_3 \cdot dm^{-3}$, średnio 0,038 mg $N\text{-}NO_3 \cdot dm^{-3}$. W Drawicy wahał się od 0,06 w maju do 0,8 w lutym, średnio był na poziomie 0,31 mg $N\text{-}NO_3 \cdot dm^{-3}$. W Słopicy był znacznie podwyższony – od 0,1 na wiosnę do 1,8 w grudniu, średnio 0,91 mg $N\text{-}NO_3 \cdot dm^{-3}$. W Korytnicy poziom był znacznie niższy od 0,04 w listopadzie do 0,9 w sierpniu, średnio 0,48 mg $N\text{-}NO_3 \cdot dm^{-3}$. W Bagnie jego poziom się wahał od 0,1 w czerwcu do 1,3 w listopadzie i lutym, średnio 0,7 (tabela 3). Spośród dopływów prawobrzeżnych, w wodach Starego Potoku był na bardzo niskim poziomie – od 0,01 w listopadzie do 0,1 latem, średnio 0,08 mg $N\text{-}NO_3 \cdot dm^{-3}$. W Sitnej był już znacznie wyższy – od 0,08 w maju do 1,1 w listopadzie, średnio 0,58 mg $N\text{-}NO_3 \cdot dm^{-3}$. W Cieku Leśnym, średnio odrobinę niższy, 0,41, przy wahaniach od 0,1 na wiosnę do 0,9 we wrześniu (tabela 3).

Zawartość amoniaku w Drawie była niewielkie, średnio 0,04 mg $N\text{-}NH_4 \cdot dm^{-3}$, przy wahaniach od 0,01 zima do 0,17 mg $N\text{-}NH_4 \cdot dm^{-3}$ w maju. W Drawicy poziom również był niewielki od 0,05 do 0,47, średnio 0,17 mg $N\text{-}NH_4 \cdot dm^{-3}$. Podobnie jak w Słopicy i Korytnicy – średnio 0,06 (przy zakresie 0,01÷0,12 mg $N\text{-}NH_4 \cdot dm^{-3}$) i 0,12 (przy zakresie 0,02÷0,21 mg $N\text{-}NH_4 \cdot dm^{-3}$). O wiele gorszą sytuację obserwowano w Bagnie – średnio 0,36 przy wahaniach 0,06 w lutym i 1,11 w październiku. Spośród dopływów prawobrzeżnych w Starym Potoku obserwowano średnio niski poziom 0,11 mg $N\text{-}NH_4 \cdot dm^{-3}$, przy wahaniach od 0,06 do 0,44 mg $N\text{-}NH_4 \cdot dm^{-3}$. Również w Sitnej i Cieku Leśnym poziom był niski, średnio, odpowiednio, 0,09 i 0,07 mg $N\text{-}NH_4 \cdot dm^{-3}$ (tabela 4).

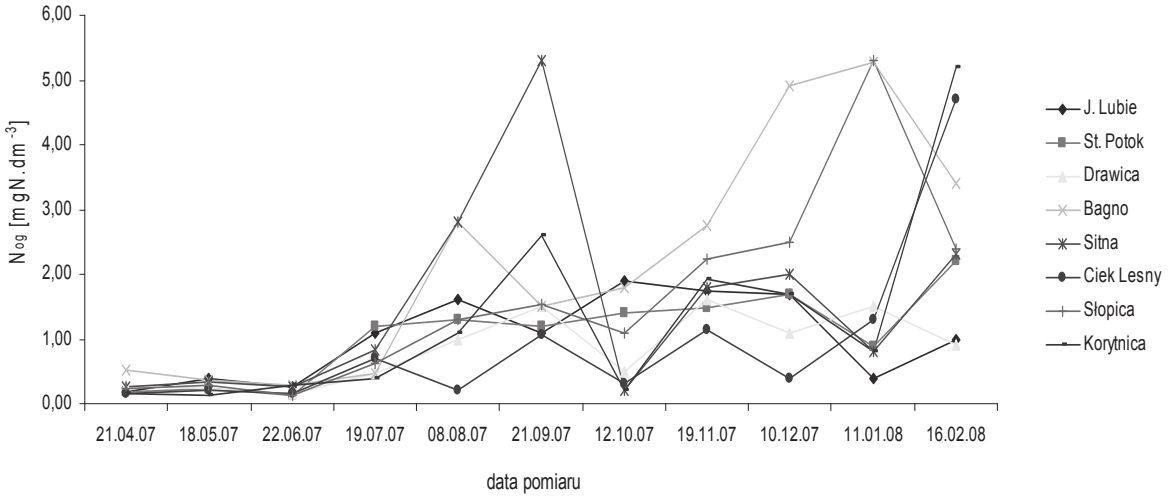
Sytuacja z azotem ogólnym była bardziej złożona. O ile w Drawie jego poziom był niski, to w dopływach był bardziej zmienny. W Drawicy, wynosił średnio 0,84 mg $N \cdot dm^{-3}$, przy wahaniach, od 0,15 do 1,62 mg $N \cdot dm^{-3}$. W Słopicy był średnio na poziomie 1,6 mg $N \cdot dm^{-3}$, przy wahaniach 0,13÷5,3 mg $N \cdot dm^{-3}$. W Korytnicy wynosił średnio mniej – 1,32 mg $N \cdot dm^{-3}$, przy zakresie 0,12÷5,2 mg $N \cdot dm^{-3}$. Natomiast w Bagnie był najwyższy, średnio 2,19 przy wahaniach od 0,29 do 5,27 mg $N \cdot dm^{-3}$ przy czym, poczynając od sierpnia jego poziom był wysoki lub bardzo wysoki. W dopływach prawobrzeżnych, Stary Potok niósł względnie mało azotu, średnio 1,8 mg $N \cdot dm^{-3}$, przy wahaniach od 0,14 do 2,21 mg $N \cdot dm^{-3}$. Wody Sitnej, średnio 1,54 przy zakresie 0,2÷5,3 mg $N \cdot dm^{-3}$, a Cieku Leśnego, mniej: 0,95 (0,15÷4,7 mg $N \cdot dm^{-3}$) (rys. 5).

Tabela 3. Wyniki pomiarów azotu azotynowego i azotanowego wód dopływów środkowej Drawy w układzie rocznym
Table 3. Results of nitrites and nitrates measurements in water of Middle Drawa tributaries in year layout

data poboru prób	$N\text{-}NO_2$								$N\text{-}NO_3$							
	mg $N\text{-}NO_2 \cdot dm^{-3}$								mg $N\text{-}NO_3 \cdot dm^{-3}$							
	Stanowisko								Stanowisko							
	Wypływ Drawy z J. Lubie	Dra-wica	Słopi-ca	Ko-rytni-ca	Bagno	Stary Potok	Sitna	Ciek Leśny	Wypływ Drawy z J. Lubie	Dra-wica	Słopi-ca	Koryt-nica	Bagno	Stary Potok	Sitna	Ciek Leśny
21.04.07	0,020	0,010	0,010	0,010	0,020	0,010	0,010	0,010	0,10	0,12	0,10	0,10	0,12	0,08	0,10	0,10
18.05.07	0,020	0,010	0,020	0,010	0,030	0,010	0,010	0,010	0,10	0,06	0,10	0,10	0,30	0,08	0,08	0,10
22.06.07	0,010	0,020	0,030	0,010	0,004	0,012	0,040	0,010	0,10	0,20	0,40	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
19.07.07	0,010	0,009	0,010	0,011	0,004	0,018	0,010	0,010	0,10	0,30	1,20	0,70	0,30	0,10	0,70	0,40
08.08.07	0,080	0,011	0,034	0,020	0,021	0,010	0,019	0,012	0,50	0,20	1,60	0,90	1,00	0,10	1,00	0,50
21.09.07	0,010	0,008	0,045	0,017	0,015	0,019	0,013	0,007	0,70	0,40	1,70	0,80	0,80	0,08	0,90	0,90
12.10.07	0,006	0,005	0,014	0,007	0,006	0,010	0,006	0,003	1,00	0,70	1,30	0,70	0,70	0,08	0,80	0,40
19.11.07	0,003	0,024	0,014	0,010	0,018	0,008	0,013	0,001	0,14	0,06	0,11	0,04	1,30	0,01	1,10	0,80
10.12.07	0,011	0,010	0,031	0,013	0,019	0,010	0,019	0,006	0,20	0,20	1,80	0,80	1,20	0,08	0,21	0,30
11.01.08	0,004	0,009	0,013	0,006	0,009	0,010	0,007	0,002	0,80	0,40	0,90	0,50	0,50	0,06	0,70	0,50
16.02.08	0,006	0,005	0,014	0,007	0,018	0,010	0,013	0,013	0,50	0,80	0,90	0,60	1,30	0,08	0,80	0,50
średnia	0,016	0,011	0,021	0,011	0,015	0,012	0,015	0,008	0,39	0,31	0,92	0,49	0,69	0,08	0,59	0,42
max	0,080	0,024	0,045	0,020	0,030	0,019	0,040	0,013	1,00	0,80	1,80	0,90	1,30	0,10	1,10	0,90
min	0,003	0,005	0,010	0,006	0,004	0,008	0,006	0,001	0,10	0,06	0,10	0,04	0,10	0,01	0,08	0,10
Sd	0,022	0,006	0,012	0,004	0,008	0,004	0,009	0,004	0,33	0,25	0,66	0,33	0,46	0,03	0,39	0,27

Tabela 4. Wyniki pomiarów azotu amonowego wód dopływów środkowej Drawy w układzie rocznym
Table 4. Results of ammonia nitrogen measurements in water of Middle Drawa tributaries in year layout

data poboru prób	$N\text{-}NH_4$							
	mg $N\text{-}NH_4 \cdot dm^{-3}$							
	Stanowisko							
	Wypływ Drawy z J. Lubie	Dra-wica	Słopica	Koryt-nica	Bagno	Stary Potok	Sitna	Ciek Leśny
21.04.07	0,08	0,09	0,08	0,08	0,09	0,08	0,08	0,08
18.05.07	0,17	0,15	0,11	0,17	0,35	0,06	0,09	0,07
22.06.07	0,01	0,08	0,04	0,18	0,66	0,08	0,08	0,08
19.07.07	0,02	0,08	0,06	0,10	0,10	0,06	0,09	0,09
08.08.07	0,01	0,14	0,03	0,21	0,17	0,08	0,18	0,19
21.09.07	0,07	0,05	0,02	0,06	1,03	0,10	0,10	0,02
12.10.07	0,03	0,06	0,03	0,02	1,11	0,10	0,08	0,02
19.11.07	0,05	0,47	0,12	0,14	0,11	0,44	0,07	0,05
10.12.07	0,01	0,39	0,01	0,10	0,06	0,08	0,03	0,05
11.01.08	0,03	0,33	0,09	0,19	0,22	0,08	0,22	0,04
16.02.08	0,01	0,08	0,05	0,04	0,06	0,08	0,02	0,05
średnia	0,04	0,17	0,06	0,12	0,36	0,11	0,09	0,07
max	0,17	0,47	0,12	0,21	1,11	0,44	0,22	0,19
min	0,01	0,05	0,01	0,02	0,06	0,06	0,02	0,02
Sd	0,05	0,15	0,04	0,06	0,39	0,11	0,06	0,05



Rys. 5. Rozkład azotu ogólnego wód dopływów środkowej Drawy w układzie rocznym
Fig. 5. Distribution of total nitrogen in water of Middle Drawa tributaries in the year layout

Zawartość związków fosforu przedstawiono w tabeli 5. W Drawie poziom fosforanów wahał się od 0,06 do 0,34 mg $P\text{-}PO_4 \cdot dm^{-3}$, przy średniej 0,2 mg $P\text{-}PO_4 \cdot dm^{-3}$. W Drawicy od 0,02 do 0,69 mg $P\text{-}PO_4 \cdot dm^{-3}$ średnio 0,42 mg $P\text{-}PO_4 \cdot dm^{-3}$. W Słopicy średni poziom fosforanów był niższy – 0,25, przy zakresie 0,02÷0,54 mg $P\text{-}PO_4 \cdot dm^{-3}$. W Korytnicy jeszcze niższy 0,17 przy wahaniach od 0,02 do 0,47 mg $P\text{-}PO_4 \cdot dm^{-3}$. Wysoki średni poziom był w Bagnie 0,41 mg $P\text{-}PO_4 \cdot dm^{-3}$ przy zakresie 0,22÷0,76 mg $P\text{-}PO_4 \cdot dm^{-3}$. W dopływach prawobrzeżnych, średni poziom był niższy. W Starym Potoku 0,26 (0,01÷0,35), Sitnej 0,21 (0,01÷0,57), Cieku Leśnym 0,16 (0,02÷0,36).

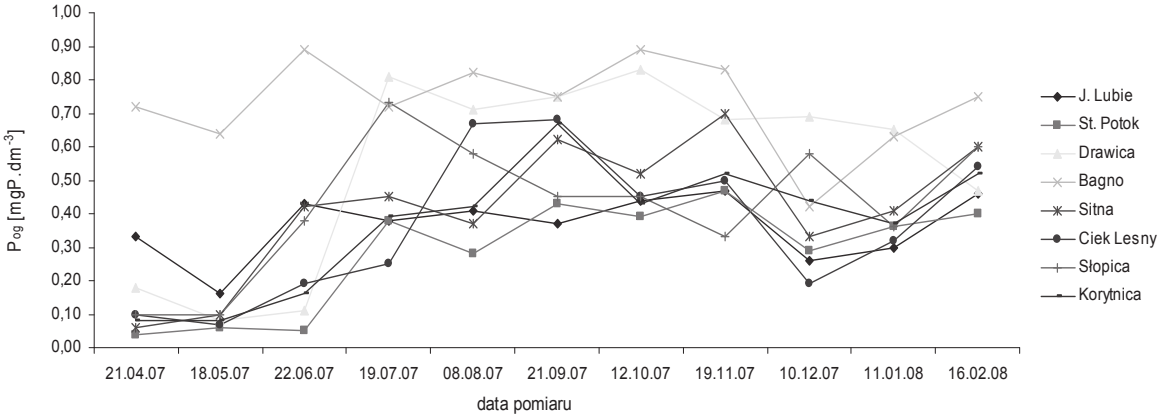
Tabela 5. Wyniki pomiarów fosforu fosforanowego wód dopływów środkowej Drawy w układzie rocznym

Table 5. Results of phosphates measurements in water of Middle Drawa tributaries in year layout

Data poboru prób	$P\text{-}PO_4$							
	mg $P\text{-}PO_4 \cdot dm^{-3}$							
	Stanowisko							
	Wypływ Drawy z J. Lubie	Drawi-ca	Słopi-ca	Koryt-nica	Bagno	Stary Potok	Sitna	Ciek Leśny
21.04.07	0,12	0,06	0,02	0,02	0,34	0,01	0,02	0,03
18.05.07	0,06	0,02	0,05	0,02	0,22	0,02	0,01	0,02
22.06.07	0,13	0,03	0,06	0,05	0,34	0,01	0,07	0,05
19.07.07	0,25	0,68	0,46	0,17	0,44	0,31	0,23	0,07
08.08.07	0,14	0,61	0,52	0,26	0,76	0,32	0,22	0,35
21.09.07	0,19	0,63	0,54	0,47	0,49	0,35	0,57	0,31
12.10.07	0,24	0,30	0,37	0,22	0,63	0,32	0,31	0,21
19.11.07	0,34	0,69	0,16	0,34	0,41	0,21	0,42	0,36
10.12.07	0,23	0,67	0,19	0,12	0,26	0,25	0,11	0,08
11.01.08	0,22	0,59	0,22	0,11	0,23	0,22	0,14	0,11
16.02.08	0,23	0,34	0,19	0,14	0,35	0,21	0,22	0,19
średnia	0,20	0,42	0,25	0,17	0,41	0,26	0,21	0,16
max	0,34	0,69	0,54	0,47	0,76	0,91	0,57	0,36
min	0,06	0,02	0,02	0,02	0,22	0,01	0,01	0,02
Sd	0,08	0,28	0,19	0,14	0,17	0,25	0,17	0,13

Natomiast poziom fosforu ogólnego wszędzie był wysoki (rys. 6). W Drawie średnio 0,36 mg $P \cdot dm^{-3}$ (0,16÷0,47). W Drawicy był duży – 0,54 mg $P \cdot dm^{-3}$, przy wahaniach od 0,08 do 0,83 mg $P \cdot dm^{-3}$. W Słopicy 0,42, w zakresie 0,1÷0,73. W Korytnicy 0,37 (0,08÷0,67). Najgorsza sytuacja wystąpiła w Bagnie, gdzie średni poziom fosforu wyniósł 0,73 mg $P \cdot dm^{-3}$, a zakres

0,42÷0,89. Cieki prawobrzeżne były również obciążone, choć trochę mniej. Stary Potok niósł wody o średnim poziomie fosforu 0,29 i zakresie 0,04÷0,47, Sitna 0,42 i zakresie 0,06÷0,62 mg P·dm^{-3}. Ciek Leśny miał średnio podobnie, 0,36, i podobny zakres, od 0,07 do 0,68. A więc poziom fosforu ogólnego był wszędzie bardzo wysoki.



Rys. 6. Rozkład fosforu ogólnego wód dopływów środkowej Drawy w układzie rocznym

Fig. 6. Distribution total phosphorus in water of Middle Drawa tributaries in the year layout

4. Dyskusja

W rzece Drawie większość temperatur było właściwych dla wód I klasy za wyjątkiem lipca, kiedy temperatura była powyżej 22°C (tabela 1).

Natomiast w Drawicy, lewobrzeżnym dopływie Drawy, latem, w lipcu i sierpniu, temperatury wód były charakterystyczne dla wód II klasy.

W Słopicy, kolejnym lewobrzeżnym dopływie Drawy, temperatury wód w całym roku były w I klasie. Ciek jest mało wartki, płynie przez J. Dominikowo, potem sporą część przez las. Temperatura wód nie podwyższa się znacznie.

W Bagnie, małym cieku śródpolnym, dopływającym do J. Adamowo i niestety, prócz ścieków z pól zbierających również odpływy zanieczyszczeń komunalnych temperatury wód latem przekraczały II a nawet III klasę jakości (tabela 1). Starania właściciela gruntów, przez które płynie, polegające na próbach obniżenia ilości spływających biogenów, między innymi poprzez obsadzenie terenu wierzbą energetyczną (*Salix* sp.), są godne pochwały.

Jeśli chodzi o dopływy prawobrzeżne, to Stary Potok z wodami I klasy, zazwyczaj to latem niesie wody II klasy (tabela 1). Kolejne prawobrzeżne dopływy: Sitna i Ciek Leśny, cały rok niosą wody chłodne, I klasy jakości. Tak więc cieki wartkie, niewielkie, niosą wody chłodniejsze, podczas gdy cieki wolniej płynące lub szersze, toczą również wody II klasy.

Poziom tlenu w Drawie był bardzo wysoki, charakterystyczny dla wód I klasy. Natomiast w dopływach obserwowano pewna zmienność. Np. w Drawicy obniżony poziom tlenu obserwowano jesienią – w październiku i listopadzie. Słopica cały rok niosła wody I klasy jakości, natomiast w Korytnicy, niosącej cały rok wody dobrze natlenione, w czerwcu, nieoczekiwanie, obserwowano wody III klasy jakości. Bagno, jak należało się spodziewać, od lata do jesieni niosło wody II, III, IV, a nawet V klasy jakości. Jednakże jest to mały ciek zawierający przesącz wód z gleb i domostw i wymaga on stałej uwagi.

Jeśli chodzi o dopływy prawobrzeżne, to Stary Potok niósł wody I klasy choć w czerwcu, nieoczekiwanie, natlenienie wód było charakterystyczne dla wód III klasy. Natomiast w Sitnej, niosącej wody dobrze natlenione, pojawiły się problemy w czerwcu, a zwłaszcza u schyłku lata w sierpniu i wrześniu (tabela 2). Podobną sytuacje obserwowano w Cieku Leśnym.

Odczyn wody (pH) w większości przypadków badań był charakterystyczny dla wód I klasy, choć wiosną w Drawie był III klasy. W Drawicy był wiosną i latem II klasy a nawet V klasy. Słopica niosła wody w I klasie. Korytnica w marcu i kwietniu miała wody III a nawet V klasy. W Bagnie poziom pH był generalnie niski, a w lutym obniżył się nawet poniżej 6,5. Wszystkie dopływy prawobrzeżne miały wody I klasy.

Przewodność wód Drawy w I klasie. Również w Drawicy, Słopicy i Korytnicy. W Bagnie większość pomiarów jest powyżej 500 $\mu S \cdot cm^{-1}$, a więc II klasy. Dopływy prawobrzeżne są bardziej obciążone niż lewobrzeżne. Stary Potok i Ciek Leśny nie przekraczają I klasę, Sitna 5 razy.

Pod względem BZT_5, wody Drawy, w każdym miesiącu, były II i III klasy. Wody Drawicy i Słopicy również. Korytnica tylko w maju i czerwcu jest I klasy, potem przeważnie III. Tak samo, jak Drawica i Słopica. Również Bagno prowadzi wody III, a nawet V klasy. Na tym tle Stary Potok jest wyjątkiem – niesie wody tylko I klasy. Natomiast Sitna już tylko III klasy, a w Cieku Leśnym tylko pół wyników jest w II klasie, reszta w III, a więc niespełnia wymogów wody dobrej.

Jeśli chodzi o azotyny, to w 8 porównywanych ciekach tylko 3-krotnie przekroczyły poziom charakterystyczny dla II klasy. Pozostałe pomiary pokazują wody I klasy. Z azotanami jest gorzej. W Bagnie i Słopicy poziom jest charakterystyczny dla II klasy. Azot amonowy przekracza I klasę tylko w Bagnie. Natomiast poziom azotu ogólnego, niski w Drawie, jest podwyższony w Słopicy, Korytnicy, Bagnie i Sitnej.

Problem fosforanów jest jeszcze większy. W Drawie 6 z 11 pomiarów pokazuje wody II klasy. W Drawicy 3 – I klasy (wiosną), potem 2 – II klasy, 6 – III klasy. Lepsza sytuacja jest w Słopicy, gdzie 6 pomiarów pokazuje wody I klasy, 2 – II i 3 – III. Jeszcze lepiej w Korytnicy – 7 pomiarów I klasy, 3 – II

i tylko 1 – III. W Bagnie, co zrozumiałe, jest najgorsza sytuacja ze wszystkich rzek – 6 razy II klasa, 4 – III, 1 – IV klasa. Na tym tle Stary Potok z 3 pomiarami I klasy, 8 – II klasy prezentuje się całkiem dobrze. Nieźle wygląda Sitna – tylko 2 razy poziom fosforanów był charakterystyczny dla III klasy. Natomiast w Cieku Leśnym woda była bardzo dobra i dobra.

Jednakże poziom fosforu ogólnego był wszędzie wysoki. W układzie rocznym jakość wód w Drawie 1 raz była bardzo dobra, 5 razy była co najmniej dobra, 5 razy w III klasie. W Drawicy 3 razy w I, 4 razy w III i 4 razy w IV klasie. W Słopicy tylko 2 razy, wiosną, poziom był niski I klasy. Potem 3 razy w II klasie, 5 razy w III klasie i 1 raz w IV klasie. Znacznie lepiej w Korytnicy, 5 wyników pokazywało wody bardzo dobre i dobre, a 6 w III klasie. Bagno niosło wody ocenione 3 razy w III, a głównie (8 razy) IV klasy. Stary Potok, wiosną mało obciążony, od lata prowadził wody II, a nawet III klasy. Także Sitna tylko na wiosnę miała wody I klasy, 2 razy II, potem, w większości, III. Nawet Ciek Leśny – niosący, głównie wody czyste I i II klasy, potem również niósł wody III klasy jakości. Warunki graniczne wskaźników jakości wód dotyczące fosforu zawarte w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 11 lutego 2004 r., są wyraźnie przekraczane, a więc wody te wymagają również systemu naprawczego. Inne badania [4, 7] również wskazują na podwyższona zawartość fosforu w dorzeczu środkowej Drawy.

Literatura

1. **Annonymus:** *Szczegółowy podział dorzecza Odry i rzek przymorza.* Ministerstwo Komunikacji Państwowy Instytut Hydrologiczno-Meteorologiczny, Warszawa, 1949.
2. **Chełkowski Z., Chełkowska B., Ciupiński M., Filipiak J.:** *Możliwość wykorzystania potoków zlewni Korytnicy (lewobrzeżnego dopływu Drawy) w naturalnej produkcji materiału zarybieniowego (smoltów) łososia (Salmo salar L.) i troci (Salmo trutta L.).* Wyd. AR w Szczecinie, 1991.
3. **Chełkowski Z., Trzebiatowski R., Filipiak J., Chełkowska B., Ciupiński M., Lubieniecka I., Klasa B.:** *Bonitacja zlewni dolnej Drawy (odcinek: ujście Drawy do Noteci – zapora zbiornika retencyjnego Kamienna).* Opracowanie wykonano na podstawie umowy nr 677/86 z dnia 1986.03.01. zawartej pomiędzy Urzędem Wojewódzkim, Wydziałem Ochrony Środowiska Gospodarki Wodnej i Geologii w Gorzowie a Akademią Rolniczą w Szczecinie. II etap badań. Wyd. AR w Szczecinie, 1987.
4. **Domagała J., Czerniawski R., Pilecka-Rapacz M.:** *Charakterystyka chemiczna i fizyczna wód środkowej i Dolnej Drawy w cyklu rocznym 2007/2008.* Rocznik Ochrona Środowiska, t. 11, w druku, 2009.
5. **Filipiak J., Raczyński M.:** *Jeziora zachodniopomorskie.* AR w Szczecinie, 2000.
6. **Pasławski Z.:** *Zarys hydrologii Drawy jako przykład opracowania rzeki o znacznej bezwładności hydrologicznej*. Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa, 1962.

7. **Poleszczuk G., Polarczyk R.:** *Zmiany chemizmu wód rzeki Drawy przepływających przez jeziora Rudno i Dubie Południowe koło miasta Drawno (Pomorze Zachodnie).* Zesz. Nauk. Uniw. Szczec. Acta Biologica, 11: 135-151, 2005.
8. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 11 lutego 2004 r. w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód (Dz. U. Nr 32, poz. 284).
9. **Tonder J., Zieleniewski W.:** *Operat wodnoprawny na szczególne korzystanie z wód śródlądowych dla celów rybackich – jezioro Piaseczno*. Zielona Góra, 1991.

Results of Physical and Chemical Investigations of Water of Middle Drawa River Tributaries in the Year 2007/2008

Abstract

Analysis of water of middle Drawa river tributaries were executed on the basic physical and chemical parameters.

Left-bank tributaries of middle Drawy such as: Drawica, Korytnica and the small tributary to Adamowo Lake in Drawno, so-called Bagno, and also right-bank: Stary Potok, Sitna, Ciek Leśny were included in investigation of water quality. Parameters in water of middle Drawa flowing from Lubie Lake were accepted as a reference to tributaries.

Measurements were conducted since March 2007 till February 2008, regularly once a month (fig. 1). The water was taken in the current on depth of 0.2 m. Sampling points on water - courses were located in following places: 1 – below place of Drawy flow from Lubie Lake; 2 – after outflow of Drawica river from Mąkowarskie Lake; 3 – 1 km before Słopica inflow to Drawa; 4 – after outflow of Korytnica from Nowa Korytnica Lake; 5 – 50 m before inflow of water – course (Bagno) to Grażyna Lake; 6 – after Stary Potok outflow from Trzebuń Lake; 7 – 1 the km before Sitna inflow to Adamowo Lake, below weir dam; 8 – 200 m before Cike Leśny outflow to Krzywy Róg Lake. In water samples taken from those points following parameters were determined: temperature, content and saturation of oxygen, reaction of water (pH), BOD, conductivity and only in 4 points chemical parameters.

Generally the waters of drainage basin have good quality. However individual tributaries have elevated level of separate parameters. Level of phosphates is especially disturbing.

Admissible values of water quality parameters, regarding phosphorus given in Decree of Environment Minister from February 11 2004, are clearly crossed, and those waters also require the repair system. Other investigations [4, 7] also show on raised content of phosphorus in river basin of middle Drawa.

48

Parametry fizyczne i chemiczne wód dopływów dolnej Drawy w roku 2007/2008

Józef Domagała, Robert Czerniawski, Małgorzata Pilecka-Rapacz
Uniwersytet Szczeciński

1. Wstęp

Drawa, malownicza rzeka na Pomorzu Zachodnim, miejsce wielu spływów kajakowych, nękana przez rzesze turystów, nie zawsze zachowujących zasady dobrego wychowania w stosunku do niej, w dolnej swej części nie należy do województwa zachodniopomorskiego, a do wielkopolskiego. Właściwie w 100% swojej długości płynie przez teren Puszczy Drawskiej, a w swoim przyujściowym, kilometrowym odcinku otoczona jest łąkami i polami uprawnymi. Za dolną Drawę uważa się odcinek od Elektrowni Kamienna do ujścia Drawy do Noteci. Długość tego odcinka Drawy w linii biegu wynosi 30,8 km i rzeka na tym odcinku stanowi strefę lotyczną. Przyjmuje kilka dopływów drobnych i jeden większy – Mierzęcką Strugę. Dno rzeki ma charakter raczej piaszczysty z niewielkimi ilościami żwiru, kamieni i, przy brzegach, mułu.

Szczuczna bierze początek z jeziora Szczuczarz, które położone jest 56 m n.p.m. Długość rzeki wynosi 13 km. Obszar zlewni obejmuje 65,9 km^2. Rzeka na całej swojej długości biegnie przez las mieszany. Przyjmuje w swoim biegu niewielki, lewostronny ciek bez nazwy uchodzący z małego jeziora [1].

Człopica jest ostatnim lewobrzeżnym dopływem Drawy. Źródliska jej położone są na wysokości 65 m n.p.m. a ujście do Drawy na wysokości 31 m n.p.m. Długość jej w linii brzegu rzeki wynosi 36 km. Człopica na swym biegu przyjmuje kilka dopływów, a największy z nich to lewobrzeżny dopływ **Rzeczanka**. Obszar zlewni Człopicy obejmuje 90,2 km^2 [1].

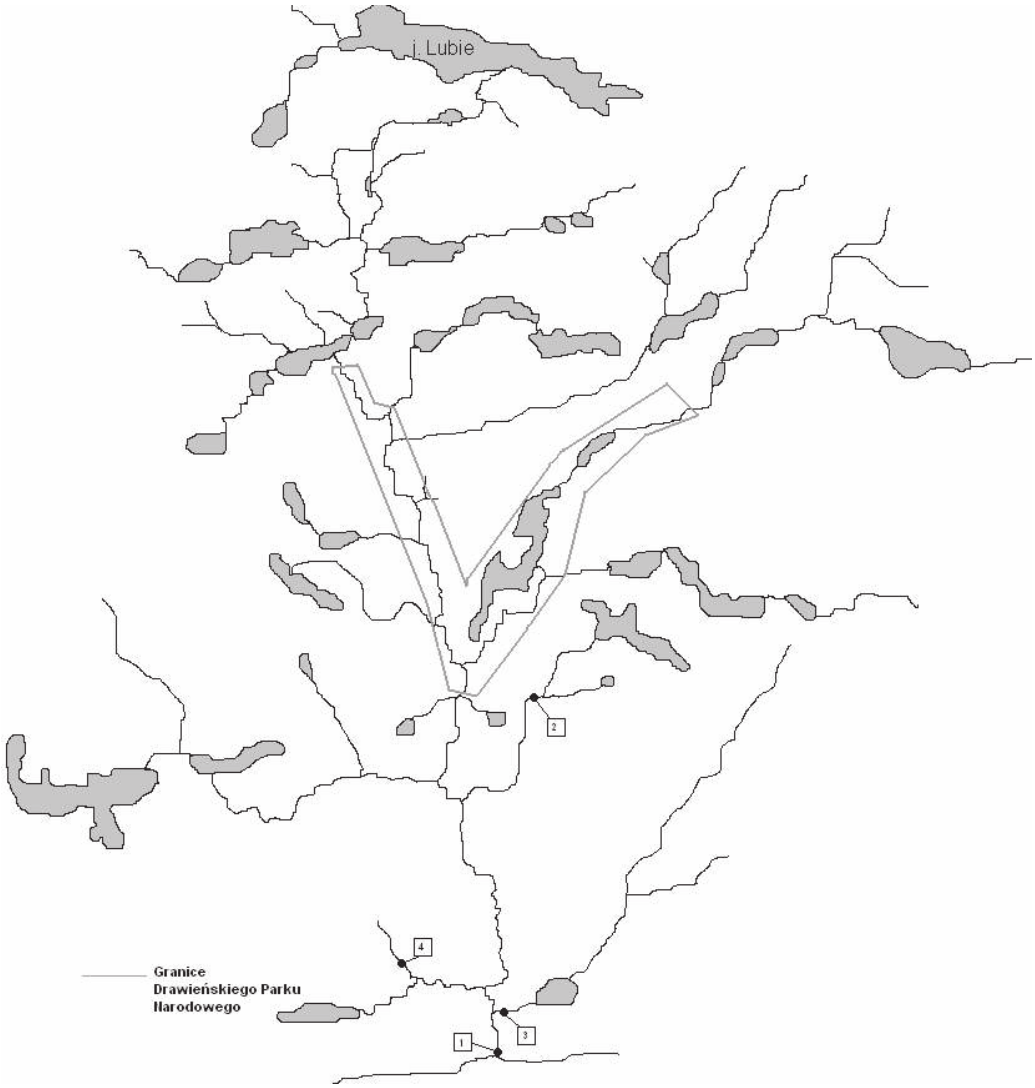
Pokrętna to ostatni prawostronny dopływ dolnej Drawy, wpadający do niej w 6,2 km. Źródliska położone są na 44,5 m n.p.m. W górnym biegu rzeka przepływa przez jezioro Sarbin. Długość cieku wynosi 15,4 km i w większości biegnie przez las mieszany.

Ponadto – **Mierzęcka Struga** jest jednym z największych dopływów dolnej Drawy, wpada do niej na 19 km. Mierzęcka Struga w górnym biegu nazywa się Ogardną. Ogardna przepływa przez jezioro Górzno i wpływa do jezior Ogardzka Odnoga i Osiek. Z wypływu z tych jezior ciek przyjmuje nazwę Mierzęcka Struga, następnie z jeziora Bierzwnik (80÷45) dochodzi lewobrzeżny dopływ Koczynka i Strzewa. Długość Mierzęckiej Strugi wynosi 43,8 km, a jej zlewnia obejmuje 560,1 km^2. Z uwagi na niedostępność w środkowym i dolnym swym biegu, nie była regularnie badana. Wymaga oddzielnych badań na całej długości, co zamierza się zrobić w następnych latach. Dolny odcinek Drawy otoczony jest zlewnią intensywnie wykorzystywaną w celach rolniczych. Najświeższe badania dopływów dolnej Drawy pochodzą sprzed dwudziestu lat i dotyczą prac bonitacyjnych wskazujących na przydatność cieków w gospodarce rybackiej. Brakuje, natomiast, badań fizyko-chemicznych ukazujących wstępny abiotyczny obraz tego odcinka rzeki, poddawanego w rejonie zlewni pośredniej działaniom antropogenicznym. I to właśnie jest celem pracy.

2. Materiał i metody

Badaniem wód objęto niewielkie lewobrzeżne dopływy dolnej Drawy, takie jak Szczuczna i Człopica, oraz prawobrzeżny dopływ Pokrętna. Jako odniesienie do dopływów przyjęto parametry dolnej Drawy w rejonie przyujściowym (Stare Bielice).

Pomiary prowadzono od marca 2007 roku do lutego 2008 roku, regularnie 1 raz w miesiącu. Wodę pobierano w nurcie na głębokości 0,2 m. Pobór prób odbywał w następujących miejscach wyżej wymienionych cieków: 1 – Drawa w miejscowości Stare Bielice, za mostem kolejowym; st. 2 – pobór prób odbywał się w górnym odcinku Szczucznej poniżej ujścia do niej małego lewostronnego dopływu; st. 3 – Człopica – pobór prób odbywał się w miejscowości Kuźnica Żelichowska, ok. 5 km przed ujściem cieku do Drawy; st. 4 – Pokrętna, pobór prób odbywał się przy moście drogowym łączącym Mierzęcin z Przeborowem, 3 km poniżej ujścia rzeki z J. Sarbin i ok. 7 km przed jej ujściem do Drawy (rys. 1). W tych punktach oznaczano temperaturę, zawartość i nasycenie tlenem, odczyn wody (pH), BZT_5, przewodność oraz tylko w 4 punktach parametry chemiczne. Oznaczeń tlenu, pH, temperatury i przewodności dokonywano bezpośrednio w toni wodnej, przy pomocy przyrządu wielofunkcyjnego CX-410 z odpowiednimi czujnikami firmy ELMETRON, natomiast oznaczeń parametrów chemicznych: azotu amonowego, azotu azotanowego, azotu azotynowego, azotu ogólnego, ortofosforanów, fosforu ogólnego przy użyciu kolorymetru firmy HACH DR 850. W próbach wody oznaczono zawartość materii organicznej przez określenie pięciodobowego biochemicznego zapotrzebowania tlenu (metodą wprost).



Rys. 1. Usytuowanie punktów poboru prób wody
Fig. 1. Location of sampling points

3. Wyniki

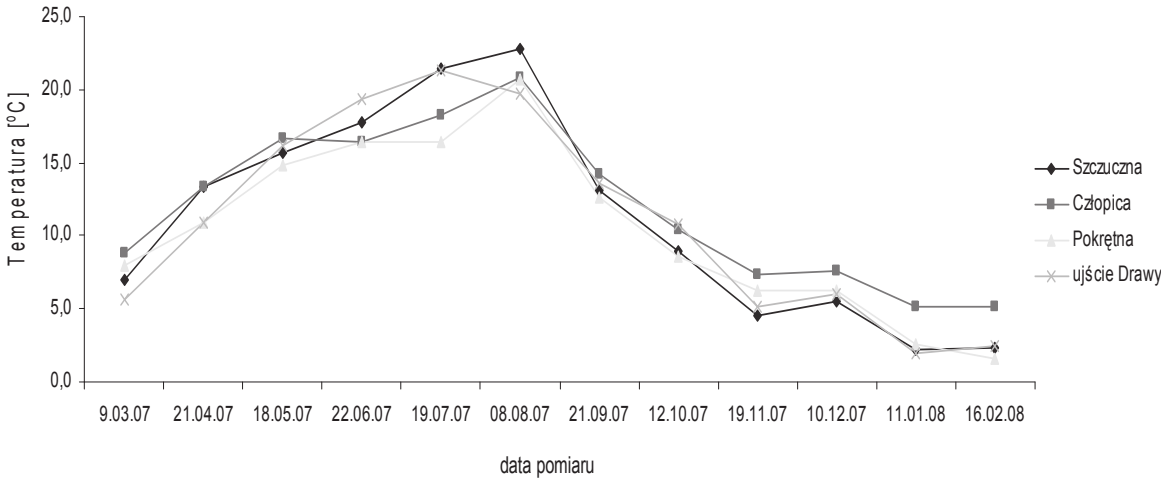
Średnia temperatura wód ujścia Drawy wynosiła 11,08°C (tabela 1) i wahała się od 2,4°C w lutym 2008 do 21,3°C w lipcu (rys. 2), a więc wody Drawy były w I klasie jakości. Na tym tle mały lewobrzeżny dopływ Szczuczna niósł wody o podobnej temperaturze: 2,0°C w styczniu do 22,8°C w sierpniu, średnio 11,23°C. Temperatura wód Człopicy była w roku mniej zróżnicowana, od 5,1°C w lutym do 20,8°C w sierpniu, średnioroczna temperatura była najwyższa spośród badanych dopływów – 12,0°C. W Pokrętnej, prawobrzeżnym dopływie dolnej Drawy, przepływającej przez J. Sarbin temperatura wód zmieniała się od 2,0°C w styczniu do 21,3°C w lipcu, średnio wynosiła 10,43°C, czyli najmniej spośród badanych cieków.

Tabela 1. Wyniki pomiarów temperatury i natlenienia wód dopływów dolnej Drawy w układzie rocznym

Table 1. Results of temperature and oxidation measurements in water of Lower Drawa tributaries in year layout

data poboru prób	Temperatura °C Stanowisko				Tlen mg $O_2 \cdot dm^{-3}$ Stanowisko			
	ujście Drawy	Szczuczna	Człopica	Pokrętna	ujście Drawy	Szczuczna	Człopica	Pokrętna
09.03.07	5,6	7,0	8,8	8,0	10,19	9,46	7,30	8,34
21.04.07	10,9	13,4	13,3	10,9	8,88	8,04	8,53	8,55
18.05.07	16,2	15,7	16,7	14,8	7,65	7,01	6,73	6,47
22.06.07	19,4	17,8	16,4	16,4	6,92	4,31	5,90	6,55
19.07.07	21,3	21,4	18,2	16,4	9,00	3,34	8,18	6,33
08.08.07	19,7	22,8	20,8	20,7	7,31	2,26	5,72	5,98
21.09.07	13,6	13,1	14,2	12,6	8,57	6,23	6,07	6,34
12.10.07	10,8	9,0	10,4	8,6	8,45	6,17	6,92	7,31
19.11.07	5,1	4,5	7,3	6,2	11,10	11,22	7,50	7,98
10.12.07	6,0	5,5	7,6	6,3	10,79	9,44	7,56	7,64
11.01.08	2,0	2,2	5,2	2,6	12,79	9,02	9,09	10,59
16.02.08	2,4	2,3	5,1	1,6	11,13	8,83	8,52	11,14
średnia	11,1	11,2	12,0	10,4	9,40	7,11	7,34	7,77
max	21,3	22,8	20,8	20,7	12,79	11,22	9,09	11,14
min	2,0	2,2	5,1	1,6	6,92	2,26	5,72	5,98
Sd	6,9	7,2	5,3	5,9	1,80	2,74	1,11	1,68

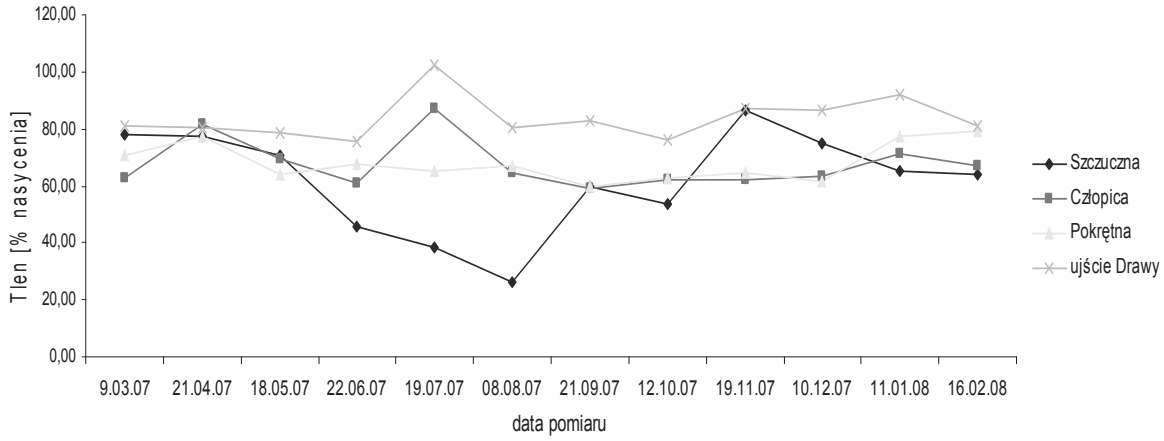
Biorąc pod uwagę zawartość tlenu (tabela 2), to w Drawie jego poziom był wysoki, tylko raz nieznacznie niższy od 7,0 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$, natomiast, średnio, osiągnął wysoką wartość – 9,4 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$. Stężenie tlenu w Szczucznej było niskie, średnio 7,11 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$, przy wahaniach od 2,26 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$ do 11,22 mg.$O_2 \cdot dm^{-3}$. Od czerwca do sierpnia, gdy przepływ wody był niewielki, wahał się między 2,26 a 4,31 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$. Również we wrześniu i październiku był niski, niewiele ponad 6,00 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$. W Człopicy, cieku płynącym przez tereny rolnicze, obniżony poziom tlenu obserwowano od maja do września, natomiast średnio 7,34 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$. Również w Pokrętnej, zawartość tlenu była niska od maja do września. Jednakże było to prawie zawsze ponad 60% nasycenia (rys. 3), potem obserwowano optymalne wartości stężenia tlenu. Średni roczny poziom tlenu w Pokrętnej wyniósł 7,77 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$.



Rys. 2. Rozkład temperatur wód dopływów dolnej Drawy w układzie rocznym
Fig. 2. Distribution of temperature of water of Lower Drawa tributaries in the year layout

Tabela 2. Wyniki pomiarów przewodności wód dopływów dolnej Drawy w układzie rocznym
Table 2. Results of conductivity measurements in water of Lower Drawa tributaries in year layout

data poboru prób	Przewodność $\mu S \cdot cm^{-1}$ Stanowisko			
	ujście Drawy	Szczuczna	Człopica	Pokrętna
09.03.07	262,8	285,5	360,6	335,3
21.04.07	370,3	342,1	399,0	326,0
18.05.07	363,2	362,4	420,5	386,2
22.06.07	383,2	370,2	429,7	403,2
19.07.07	478,6	389,6	614,3	501,1
08.08.07	371,1	366,4	502,0	429,7
21.09.07	330,2	284,7	403,1	409,8
12.10.07	321,6	270,9	369,0	375,8
19.11.07	275,9	249,2	344,0	326,6
10.12.07	282,6	264,7	342,1	324,8
11.01.08	262,3	274,8	317,4	305,9
16.02.08	257,7	278,1	309,4	279,7
średnia	330,0	311,6	400,9	367,0
max	478,6	389,6	614,3	501,1
min	257,7	249,2	309,4	279,7
Sd	66,7	50,1	86,2	62,5



Rys. 3 Rozkład nasycenia tlenem wód dopływów Dolnej Drawy w układzie rocznym
Fig. 3. Distribution of oxygen saturation of water of Lower Drawa tributaries in the year layout

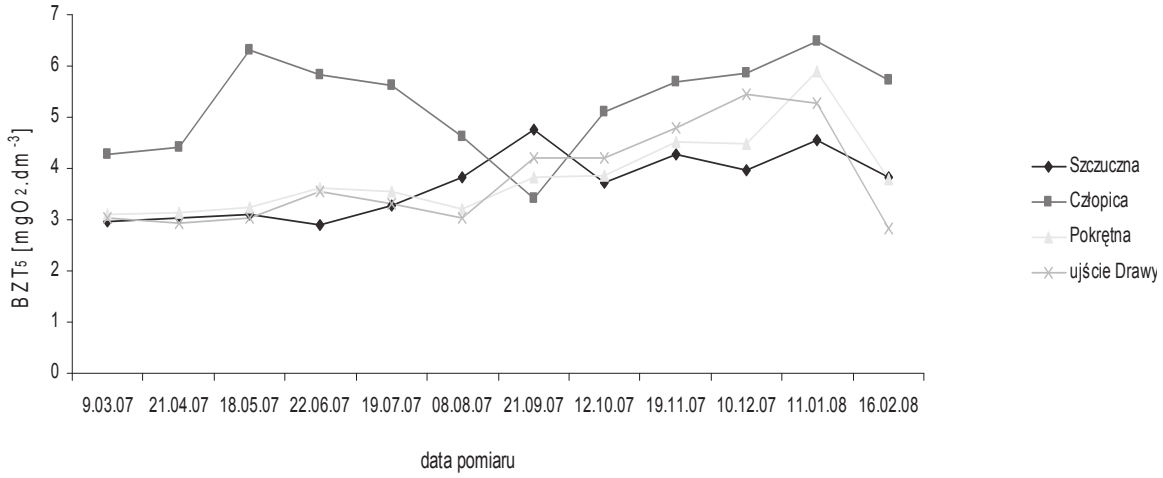
Odczyn wody (pH), w Drawie wahał się w małym zakresie od 7,95 do 8,26. W Szczucznej od 7,52 do 8,49 w Człopicy od 7,61 do 8,35, natomiast w Pokrętnej od 7,39 do 8,47.

Przewodność wód Drawy była niska, średnio 330,00 $\mu S \cdot cm^{-1}$ (tabela 2) i wahała się między 257,7 a 478,6 $\mu S \cdot cm^{-1}$. Również dopływy miały wody o niskiej przewodności. Szczuczna 249,2÷389,6 $\mu S \cdot cm^{-1}$, średnio 311,6 $\mu S \cdot cm^{-1}$, Człopica 309,4÷614,3 $\mu S \cdot cm^{-1}$, średnio 400,9 $\mu S \cdot cm^{-1}$ i Pokrętna średnio 367,0 $\mu S \cdot cm^{-1}$, przy wahaniach od 279,7 do 501,1 $\mu S \cdot cm^{-1}$.

Natomiast pod względem BZT_5 Drawa i jej dopływy wykazywały dużą zmienność (rys. 4). Średni roczny poziom w Drawie wyniósł ponad 3,8 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$ i wahał się od 2,83 do 5,27 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$. W Szczucznej obserwowano podobny układ od 2,89 do 4,56 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$, średnio 3,69 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$. W Człopicy wartości BZT_5 były wysokie przez cały rok, od 3,42 do nawet 6,47 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$, średnio aż 5,28 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$. W Pokrętnej poziom BZT_5 był niższy, od 3,1 do 5,89 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$, średnio 3,85 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$.

Analizując stężenie związków azotu, to ogólnie obserwowano niski poziom, ale także pewną zmienność. Poziom azotu azotynowego był niski w Drawie i Pokrętnej. W Szczucznej i Człopicy, po 2 razy obserwowano podwyższony poziom azotynów do 0,4 i 0,7 mg $N\text{-}NO_2 \cdot dm^{-3}$. Azot azotanowy w Drawie osiągnął niski poziom, średnio 0,38 mg $N\text{-}NO_3 \cdot dm^{-3}$, przy wahaniach 0,022÷0,80 mg $N\text{-}NO_3 \cdot dm^{-3}$ (tabela 3). We wszystkich dopływach, w sierpniu, a w Pokrętnej również we wrześniu obserwowano podwyższony poziom $N\text{-}NO_3$. Azot amonowy stwierdzany był na niskim poziomie we wszystkich ciekach, może za wyjątkiem Szczucznej w sierpniu, gdy był lekko podwyższony. Azot ogólny osiągnął w Drawie średnio 0,5 mg $N \cdot dm^{-3}$ przy wahaniach

0,17÷0,95 mg N·dm^{-3}. W Szczucznej osiągnął najwyższą średnią wartość 1,95 mg N·dm^{-3} i zmieniał się od 0,13 do 5,80 mg N·dm^{-3}. W Człopicy i Pokrętnej, stężenie azotu ogólnego było trochę niższe – 1,6 mg N·dm^{-3} i wahało się odpowiednio od 0,18÷4,4 mg N·dm^{-3} i 0,30÷5,50 mg N·dm^{-3}. Generalnie, w dopływach obserwowano podwyższony poziom azotu ogólnego latem, ale jego poziom najwyższy był jesienią i na początku zimy (rys. 5).



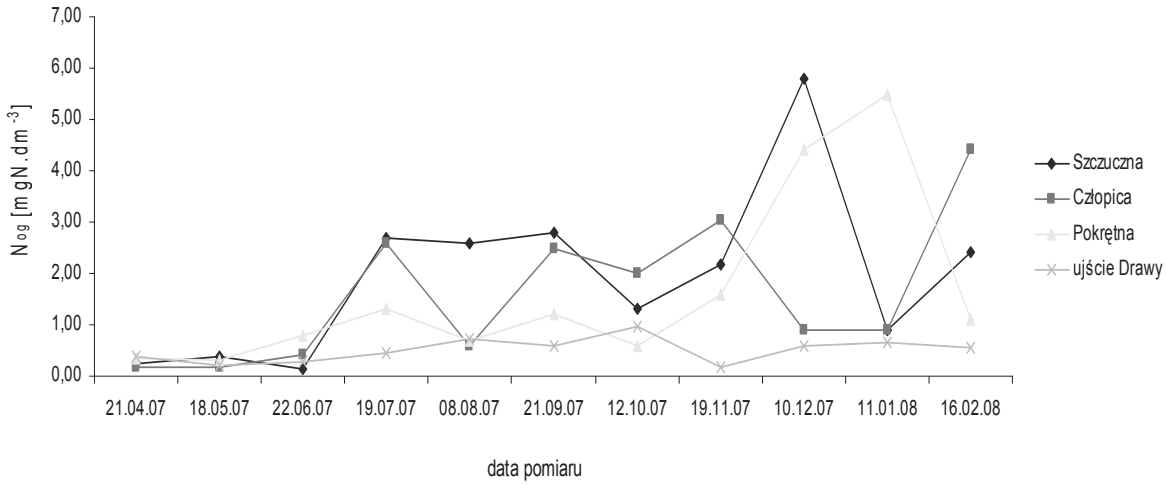
Rys. 4. Rozkład BZT_5 wód dopływów Dolnej Drawy w układzie rocznym
Fig. 4. Distribution of BOD in water of Lower Drawa tributaries in the year layout

Ortofosforany osiągnęły wysokie wartości stężenia (tabela 4). W Drawie wahały się od 0,13 do 0,67 mg P-PO_4·dm^{-3}, średnio 0,35 mg. Ich poziom w dopływach był wyraźnie zróżnicowany. W Szczucznej zawartość wahała się od 0,01 do 0,60 mg P-PO_4·dm^{-3}, średnio 0,21 mg P-PO_4·dm^{-3}. W Człopicy ich stężenie było duże od 0,11 do 0,70 mg P-PO_4·dm^{-3}, średnio 0,44 mg P-PO_4·dm^{-3}, nieco mniej w Pokrętnej od 0,06 do 0,66 mg P-PO_4·dm^{-3}, średnio 0,28 mg P-PO_4·dm^{-3}. W Drawie najwyższy poziom ortofosforanów obserwowano latem w sierpniu i wrześniu, podobnie w Szczucznej. W Człopicy, wysoki poziom utrzymywał się od lipca do listopada. W Pokrętnej, również, najwyższe stężenie ortofosforanów notowano latem, choć, średnio, było znacznie mniejsze niż w Człopicy – 0,28 mg P-PO_4·dm^{-3}.

Tabela 3. Wyniki pomiarów azotu azotanowego i azotu ogólnego wód dopływów dolnej Drawy w układzie rocznym

Table 3. Results of nitrates and total nitrogen measurements in water of Lower Drawa tributaries in year layout

data poboru prób	$N\text{-}NO_3$				N_{og}			
	mg $N\text{-}NO_3 \cdot dm^{-3}$				mg $N \cdot dm^{-3}$			
	Stanowisko				Stanowisko			
	ujście Drawy	Szczuczna	Człopica	Pokrętna	ujście Drawy	Szczuczna	Człopica	Pokrętna
21.04.07	0,20	0,30	0,30	0,20	0,38	0,26	0,18	0,35
18.05.07	0,20	0,40	0,40	0,20	0,20	0,36	0,18	0,30
22.06.07	0,20	0,40	0,30	0,50	0,27	0,13	0,42	0,80
19.07.07	0,40	0,60	0,60	1,00	0,45	2,70	2,60	1,30
08.08.07	0,60	1,20	1,40	1,10	0,72	2,60	0,60	0,70
21.09.07	0,50	0,80	0,70	1,20	0,59	2,80	2,50	1,20
12.10.07	0,80	0,90	0,70	0,60	0,95	1,30	2,00	0,60
19.11.07	0,02	0,02	0,01	0,03	0,17	2,17	3,03	1,59
10.12.07	0,50	0,20	0,40	0,90	0,59	5,80	0,90	4,40
11.01.08	0,50	0,50	0,60	0,70	0,65	0,90	0,90	5,50
16.02.08	0,50	0,60	0,60	0,70	0,57	2,40	4,40	1,10
średnia	0,40	0,54	0,55	0,65	0,50	1,95	1,61	1,62
max	0,80	1,20	1,40	1,20	0,95	5,80	4,40	5,50
min	0,02	0,02	0,01	0,03	0,17	0,13	0,18	0,30
Sd	0,22	0,34	0,35	0,39	0,24	1,64	1,39	1,71



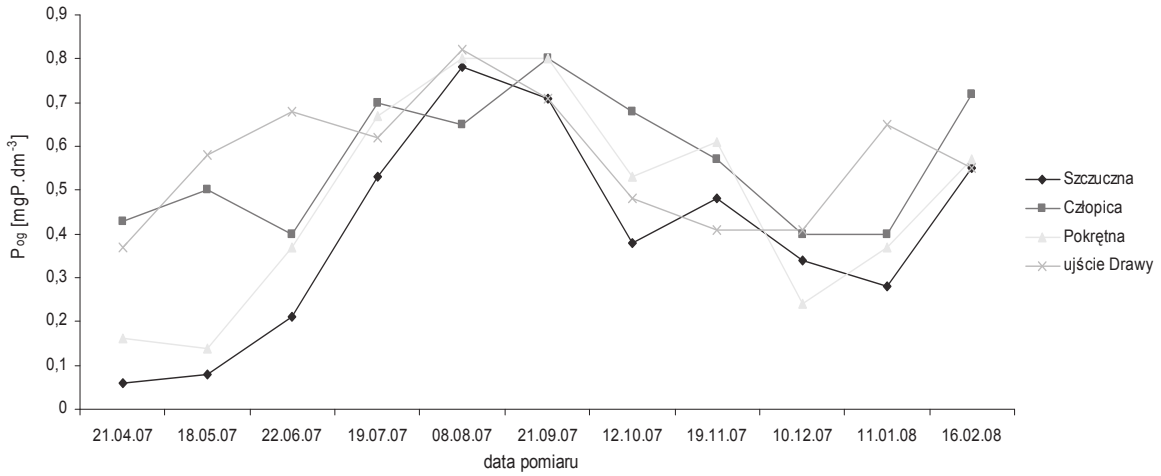
Rys. 5. Rozkład azotu ogólnego wód dopływów Dolnej Drawy w układzie rocznym

Fig. 5. Distribution of total nitrogen in water of Lower Drawa tributaries in the year layout

Tabela 4. Wyniki pomiarów fosforu fosforanowego i fosforu ogólnego wód dopływów dolnej Drawy w układzie rocznym
Table 4. Results of phosphates and total phosphorus measurements in water of Lower Drawa tributaries in year layout

Data poboru prób	$P\text{-}PO_4$ mg $P\text{-}PO_4 \cdot dm^{-3}$				P_{og} mg $P \cdot dm^{-3}$			
	Stanowisko				Stanowisko			
	ujście Drawy	Szczuczna	Człopica	Pokrętna	ujście Drawy	Szczuczna	Człopica	Pokrętna
21.04.07	0,13	0,01	0,11	0,09	0,37	0,06	0,43	0,16
18.05.07	0,21	0,03	0,18	0,06	0,58	0,08	0,50	0,14
22.06.07	0,22	0,15	0,32	0,11	0,68	0,21	0,40	0,37
19.07.07	0,23	0,30	0,66	0,61	0,62	0,53	0,70	0,67
08.08.07	0,65	0,60	0,70	0,62	0,82	0,78	0,65	0,80
21.09.07	0,67	0,54	0,68	0,66	0,71	0,71	0,80	0,80
12.10.07	0,48	0,13	0,63	0,22	0,48	0,38	0,68	0,53
19.11.07	0,58	0,27	0,42	0,21	0,41	0,48	0,57	0,61
10.12.07	0,13	0,08	0,23	0,09	0,41	0,34	0,40	0,24
11.01.08	0,22	0,06	0,25	0,11	0,65	0,28	0,40	0,37
16.02.08	0,31	0,18	0,67	0,30	0,55	0,55	0,72	0,57
średnia	0,35	0,21	0,44	0,28	0,57	0,40	0,57	0,48
max	0,67	0,60	0,70	0,66	0,82	0,78	0,80	0,80
min	0,13	0,01	0,11	0,06	0,37	0,06	0,40	0,14
Sd	0,21	0,20	0,23	0,24	0,14	0,24	0,15	0,24

Biorąc pod uwagę stężenie fosforu ogólnego można stwierdzić, że podwyższone jego wartości obserwowano w Drawie prawie cały rok – 0,37÷0,82 mg $P \cdot dm^{-3}$ (rys. 6). Latem był najwyższy, średnio osiągał wartość 0,57 mg $P \cdot dm^{-3}$. Na tym tle Szczuczna jawi się jako znacznie mniej obciążona rzeka, średnio 0,40 mg $P \cdot dm^{-3}$, przy wahaniach 0,06÷0,78 mg $P \cdot dm^{-3}$. Człopica charakteryzowała się nieco wyższym stężeniem tego parametru – 0,57 mg $P \cdot dm^{-3}$, przy wahaniach od 0,40 do 0,80 mg $P \cdot dm^{-3}$. Również w wodach Pokrętnej notowano podobną zawartość fosforu ogólnego, średnio 0,48 mg $P \cdot dm^{-3}$, przy wahaniach 0,14÷0,80 mg $P \cdot dm^{-3}$.



Rys. 6. Rozkład fosforu ogólnego wód dopływów Dolnej Drawy w układzie rocznym
Fig. 6. Distribution total phosphorus in water of Lower Drawa tributaries in the year layout

4. Dyskusja

Temperatura dopływów dolnej Drawy była właściwa dla wód bardzo dobrych. Tylko w jednym przypadku, w sierpniu, na Szczucznej, temperatura wód przekroczyła I klasę. Zawartość tlenu rozpuszczonego w wodach Drawy była wysoka, tylko w 1 przypadku otarła się o II klasę, natomiast w Szczucznej, stagnującej latem w górnym odcinku, zawartość tlenu była niska – pozaklasowa. Chociaż jeszcze we wrześniu i październiku rzeka ta plasowała się w II klasie. Z kolei Człopica, zbierająca wiele wód z rowów melioracyjnych, praktycznie od maja do końca lata utrzymywała się w II klasie, podobnie jak Pokrętna. Odczyn wody (pH) uznać należy za bardzo dobry, właściwy dla wód I klasy. Również wartość przewodności była niska, jedynie w 3 przypadkach, w dopływach, nieznacznie przekraczała I klasę.

Wartość BZT_5 była wysoka we wszystkich ciekach. Nawet wody w ujściu Drawy pod względem tego parametru osiągnęły III klasę. Podobnie jak w Szczucznej i Pokrętnej. W Człopicy poziom BZT_5 był najwyższy, wskazywał na bardzo niską klasę czystości wód.

Związki azotu utrzymywały się w niewielkim stężeniu. Ich wartości wskazywały, że większość wód znajdowała się w I klasie, chociaż zdarzały się pojedyncze przypadki, latem, gdy wartości te odpowiadały II klasie.

Najtrudniejsza sytuacja dotyczy zawartości w wodach związków fosforu. W Drawie, ponad 1/2 wyników zawartości $P\text{-}PO_4$ mieściła się w I i II klasie. Cztery były w III klasie. W Szczucznej większość wyników mieściła wody w I, II klasie, i tylko trzy w III klasie. Człopica niosła wody I i II klasy, choć większość III klasy. Sytuacja w Pokrętnej była odmienna – 2/3 wyników mieściło się w I i II klasie, natomiast 3 – latem, w III klasie.

Poziom fosforu ogólnego w Drawie był bardzo wysoki. Tylko w jednym przypadku zanotowano wody II klasy. Pozostałe pomiary (8), kwalifikują te wody do III klasy, a 2 do IV klasy. Zawartość fosforu ogólnego w wodach Szczucznej była bardzo zmienna; w dwóch przypadkach, głównie latem, stwierdzono wody IV klasy, 3 razy III klasy, natomiast pozostałe pomiary (1/2 całości) umieściły wody w I i II klasie. W Człopicy, poziom fosforu ogólnego był charakterystyczny dla wód III klasy (6 pomiarów), 2 – IV klasy, jedynie 3 wyniki były w II klasie, a i to na granicy normy. W Pokrętnej przeważały wody I i II klasy. Jedynie w czterech przypadkach zanotowano podwyższony, charakterystyczny dla III klasy poziom azotu ogólnego, a latem 2 przypadki IV klasy jakości wód. A więc w dolnej Drawie i jej dopływach, poziom związków fosforu był również podwyższony, jak obserwowano to w Drawie w okolicach Drawna [2], środkowej Drawie i jej dopływach. Wody dorzecza dolnej Drawy charakteryzują się właśnie podwyższoną wartością stężenia biogenów, szczególnie związków fosforu, które będą, zapewne, trudne do zmniejszenia w tych wodach.

Literatura

1. **Chełkowski Z., Trzebiatowski R., Filipiak J., Chełkowska B., Ciupiński M., Lubieniecka I., Klasa B.:** *Bonitacja zlewni dolnej Drawy (odcinek: ujście Drawy do Noteci – zapora zbiornika retencyjnego Kamienna)*. Opracowanie wykonano na podstawie umowy nr 677/86 z dnia 1986.03.01. zawartej pomiędzy Urzędem Wojewódzkim, Wydziałem Ochrony Środowiska Gospodarki Wodnej i Geologii w Gorzowie a Akademią Rolniczą w Szczecinie. II etap badań. Wyd. AR w Szczecinie, 1987.
2. **Poleszczuk G., Polarczyk R.:** *Zmiany chemizmu wód rzeki Drawy przepływających przez jeziora Rudno i Dubie Południowe koło miasta Drawno (Pomorze Zachodnie).* Zesz. Nauk. Uniw. Szczec. Acta Biologica, 11: 135-151, 2005.

Physical and Chemical Parameters of Water of Lower Drawa River Tributaries in the Year 2007/2008

Abstract

Analysis of water of lower Drawa River three tributaries' were conducted on the basis of physical and chemical parameters.

Left-bank tributaries of lower Drawa such as: Szczuczna and Człopica and also right-bank tributary Pokrętna were included in investigation of water quality. Parameters in water of lower Drawa in estuary area (Stare Bielice) were accepted as a reference to tributaries.

Measurements were conducted since March 2007 till February 2008, regularly once a month. The water was taken in the current on depth of 0.2 m. Sampling points on water - courses were located in following places(fig. 1): 1 – Drawa in Stare Bielice locality, after railway bridge; 2 – samples were taken in the Upper section of Sczuczna after inflow of small left-bank tributary; 3 – Człopica – samples were taken in Kuźnica Żelichowska locality, about 5 km before water-course inflow to Drawa; 4 – Pokrętna, samples were taken at the road bridge between Mierzęcin and Przeborów, 3 km after river's outflow from Sarbin Lake and about 7 km before its inflow to Drawa. In water samples taken from those points following parameters were determined: temperature, content and saturation of oxygen, reaction of water (pH), BOD, conductivity and only in 4 points chemical parameters.

In general, the quality of the drainage basin's waters were good. However, elevated level of separate parameters observed. The significantly level of phosphates is especially disturbing.

49

Zastosowanie skanera naziemnego w monitorowaniu brzegów klifowych

Czesław Suchocki
Politechnika Koszalińska

1. Wstęp

Łączna długość brzegów klifowych na polskim wybrzeżu wynosi ponad 100 kilometrów. Klify są jednym z najbardziej widowiskowych i ciekawych rodzajów brzegów morskich, charakteryzujących się znacznymi wysokościami oraz dużą stromizną. Walory te często sprzyjały w podejmowaniu decyzji budowania obiektów mieszkalnych w bliskim sąsiedztwie zbocza klifu. W wyniku działania czynników erozyjnych następuje niszczenie, a następnie cofanie się zboczy klifowych o średnią wielkość około 0,5 m rocznie [1, 8], co stanowi zagrożenie dla obiektów znajdujących się w ich bezpośrednim zapleczu.

Zaplanowanie działań ochronnych dotyczących brzegów klifowych wymaga wykonywania okresowych obserwacji w celu zarejestrowania zachodzących zmian. Do tej pory geodezyjne pomiary brzegów klifowych polegały jedynie na pomiarze górnej i dolnej krawędzi skarpy klifu ze względu na niedostępność pozostałej części klifu [4]. Takie obserwacje są niewystarczające do monitorowania szczegółowych zmian zachodzących na klifie. Wykorzystanie metod fotogrametrycznych w badaniu przemieszczeń brzegów klifowych jest trudne. Wąska plaża, która zazwyczaj występuje przy zboczach klifu często uniemożliwia zastosowanie fotogrametrii naziemnej. Zdjęcia lotnicze stosowane są najczęściej do zaobserwowania zmian linii brzegowej morza, rzadziej do badania zmian powierzchni klifu.

Rozwój techniki pozwolił na wprowadzenie do geodezji nowoczesnych technologii i systemów pomiarowych, które dzięki bezlustrowemu pomiarowi odległości dają możliwość obserwacji całej powierzchni klifu, w tym również obszarów niedostępnych. Wykonywanie pomiarów tymi instrumentami jest szybsze, dokładniejsze i w większym stopniu zautomatyzowane niż metodami

klasycznymi. Zdaniem autora rozwiązania problemu monitorowania zmian zachodzących w obiektach geotechnicznych, jakim jest klif, należy upatrywać właśnie w metodzie polegającej na skanowaniu laserowym.

2. Instrumenty skanujące

Instrumenty skanujące tj. skanery laserowe oraz tachimetry skanujące pozwalają na szczegółowe badania obiektów inżynierskich, głównie ich geometrii oraz przeprowadzanie monitoringu. Instrumenty te znajdują coraz szersze zastosowanie w pomiarach obiektów niedostępnych, a także takich, które ze względu na bezpieczeństwo i ich ochronę nie mogą podlegać pomiarom tachimetrycznym przy wykorzystaniu lustra. Takimi obiektami są np.: klify, które wchodzą w skład nadmorskiego pasa technicznego i podlegają ochronie oraz zakazowi wstępu na ich powierzchnię, ponieważ może to powodować zagrożenie dla życia ludzkiego [13, 14].

Zasadnicza różnica między skanerem naziemnym a tachimetrem skanującym jest w prędkości pozyskiwania danych. Skanery naziemne dokonują pomiaru od kilku do kilkudziesięciu tysięcy pikiet na sekundę, natomiast tachimetry skanujące dokonują pomiar z prędkością jednej pikiety w ciągu kilku sekund. Możliwość pozyskania tak dużego zbioru informacji o obserwowanym obiekcie w krótkim czasie powoduje duże zainteresowanie skanerami naziemnymi w środowisku geodezyjnym. Mimo to nie są one jeszcze tak bardzo rozpowszechnione z powodu ich dużej ceny, kilkukrotnie wyższej w stosunku do tachimetrów skanujących. Dokładność skanerów naziemnych i tachimetrów skanujących jest porównywalna i uzależniona przede wszystkim od dokładności dalmierza wynoszącej zazwyczaj poniżej ±0,01 m.

3. Obiekt badawczy i jego pomiar

Przedmiotem badań jest fragment brzegu klifowego położonego nad Morzem Bałtyckim w pobliżu miejscowości Pleśna, między 314 a 315 km wybrzeża według kilometrażu polskiej linii brzegowej. Obiekt ten jest klifem żywym (tzn. znajdującym się w strefie oddziaływania fal morskich) o długości 150 m i wysokości od 5 do 10 m (rys. 1).

Analizując dostępną literaturę przedmiotu dotyczącą badań brzegów klifowych można odnaleźć wiele informacji na temat ich budowy geologicznej, zniszczeń lub ochrony [2, 8, 12]. Natomiast przykładów zastosowania instrumentów skanujących w monitorowaniu brzegów klifowych znajdujących się na polskim wybrzeżu nie odnaleziono. Jedynie natrafiono na prace badawcze związane z możliwością zastosowania laserowych skanerów naziemnych w monitoringu wybrzeży klifowych Wysp Brytyjskich [9]. Odnaleziono rów-

nież przykłady zastosowania tachimetrów skanujących w monitorowaniu obiektów geotechnicznych o podobnym charakterze jak klif. Badania monitoringu skalnych urwisk prowadzono np. na Uniwersytecie w Tokio (Japonia) oraz na Uniwersytecie w Atenach (Grecja) [3, 5]. W Polsce natomiast badania nad monitoringiem Kopca im. Józefa Piłsudskiego w Krakowie prowadzano na Politechnice Krakowskiej [10, 11].

Rys. 1. Fragment klifu położonego w pobliżu miejscowości Pleśna
Fig. 1. Part of the cliff, vicinity of Plesnia village

Wykorzystywanie skaningu laserowego (skanerów naziemnych) jest metodą nową, o wciąż jeszcze nierozpoznanych możliwościach aplikacyjnych, szczególnie przy monitoringu obiektów geotechnicznych.

W wyniku porozumienia z przedstawicielami firmy Leica Geosystem w celach badawczych wypożyczono na czas pomiaru skaner laserowy HDS (High-Definition Surveying) ScanStation 2. Skaner ten charakteryzuje się następującymi parametrami technicznymi podanymi przez producenta:

- typ użytego lasera – impulsowy;
- zakres pomiaru do 300 m;
- maksymalna liczba pozyskiwanych punktów pomiarowych – 50 tyś. pkt./s;
- dokładność pomiaru odległości – ±4 mm (do 50 m);
- dokładność pomiaru kąta poziomego i pionowego – $\pm 3{,}8^{cc}$;
- maksymalne zagęszczenie chmury punktów – 1 mm.

Największe zniszczenia brzegów morskich występują w okresie jesienno-zimowym, z powodu największej liczby sztormów. Dlatego też po tym okresie i tuż przed wegetacją roślin, które mogą utrudniać obserwację klifu, najlepiej jest wykonywać obserwacje. W związku z tym pomiar wykonano na początku maja 2008 roku skanerem ScanStation 2 (rys. 2).

Rys. 2. Skaner ScanStation 2 firmy Leica wykorzystany w pomiarach klifu
Fig. 2. Leica ScanStation 2 used in cliff survey

Pomiar zaplanowano tak aby przy jak najmniejszej liczbie stanowisk zaobserwować cały obiekt. Stanowiska pomiarowe usytuowano maksymalnie blisko morza w taki sposób aby zminimalizować powstawanie „cieni" (tzw. martwych pól). Na każdym stanowisku pomiarowym przed rozpoczęciem skanowania wykonywano panoramiczne zdjęcie obserwowanego obiektu wbudowanym aparatem cyfrowym. Zdjęcie te wykorzystywano do definiowania okna pomiarowego tzn. obszaru, który będzie objęty skanowaniem. Poza tym wykonaną fotografię można wykorzystać podczas obróbki danych, jako dokumentację techniczną lub do realistycznej wizualizacji modelu 3D [6]. Następnym ważnym elementem było ustawienie parametrów skanowania, przede wszystkim zagęszczenia punktów tj. rozdzielczości pionowej i poziomej. Zagęszczenie punktów powinno być tak dobrane aby zarejestrowany zbiór punktów pomiarowych wiarygodnie odzwierciedlał kształt i zróżnicowanie obserwowanej powierzchni klifu oraz było wolny od redundancji danych (nadmiernej liczby danych). Należy zaznaczyć również, że wykonywanie pomiarów o zbyt dużej rozdzielczości powodowałoby powstawanie bardzo dużych zbiorów danych (megadanych) niezwykle trudnych w obróbce.

Ostatecznie na każdym stanowisku w miejscu wykonywanego pomiaru próbnego ustawiano rozdzielczość 0,03 x 0,03 m w pionie i poziomie, a następnie skanowano całą widoczną powierzchnię klifu.

Podczas pomiaru skanerem naziemnym na każdym stanowisku pomiarowym jest rejestrowana chmura punktów, która reprezentuje część obserwowanego obiektu. Mierzone punkty w każdej chmurze odnoszone są do wewnętrznego układu współrzędnych instrumentu, którego początek umieszczony jest w centrum skanera [7]. Chmury te muszą być ostatecznie połączone w jedną całość oraz zorientowane w zewnętrznym układzie współrzędnych (w układzie osnowy pomiarowej). W tym celu podczas wykonywania pomiarów na każdym stanowisku pomiarowym dokonywano również obserwacji co najmniej trzech tzw. punktów łącznych, które posiadały określone współrzędne w państwowym układzie „2000". Przestrzenne współrzędne tych punktów określano metodą GPS RTK w nawiązaniu do stacji referencyjnej uprzednio wyznaczonej do tego celu. W pomiarach tych wykorzystano odbiorniki Leica GPS1200, posiadające możliwość wyznaczania pozycji na podstawie dwóch systemów globalnej nawigacji satelitarnej (GPS i GLONASS). Tak przyjęty sposób określania pozycji punktów wiążących jest szybki i łatwy, a uzyskane dokładności (m_P < 0,010 m, m_h < 0,015 m) są wystarczające do badania naturalnych form ukształtowania terenu takich jak klify.

Ostatecznie obserwacje klifu wykonano skanerem z trzech stanowisk pomiarowych w nawiązaniu do sześciu punktów sygnalizowanych specjalnymi tarczkami, które są jednoznacznie identyfikowalne w chmurze punktów (rys. 3). Punkty te były rozmieszczone równomiernie w pobliżu badanego obiektu, w taki sposób aby wzajemnie nie były współliniowe i współpłaszczyznowe.

Rys. 3. Przykładowa sygnalizacja punktów łączących dla poszczególnych chmur punktów (ScanWorld)

Fig. 3. The example signaling of points joining for individual clouds of points (ScanWorld)

4. Opracowanie danych

Do opracowania danych posłużono się oprogramowaniem Cyclone 5.5, który posiada modułową budowę (Cyclone Scan, Register, Model, Survey, Viewer, Server) zapewniającą wydajną pracę. Oprogramowanie to pozwala w efektywny sposób obsługiwać chmurę punktów i pozyskiwać z niej interesujących nas informacji inżynierskich.

W wyniku skanowania i rejestracji poszczególnych chmur punktów pochodzących z różnych stanowisk pomiarowych powstała jedna kompletna baza punktów pomiarowych reprezentująca całą powierzchnię klifu wyrażona w państwowym układzie współrzędnych „2000". Wzajemna przestrzenna dokładność położenia punktów łącznych między sobą wynosiła:

- w wewnętrznym układzie współrzędnych skanera 1÷5 mm,
- w zewnętrznym państwowym układzie współrzędnych „2000" 2÷22 mm.

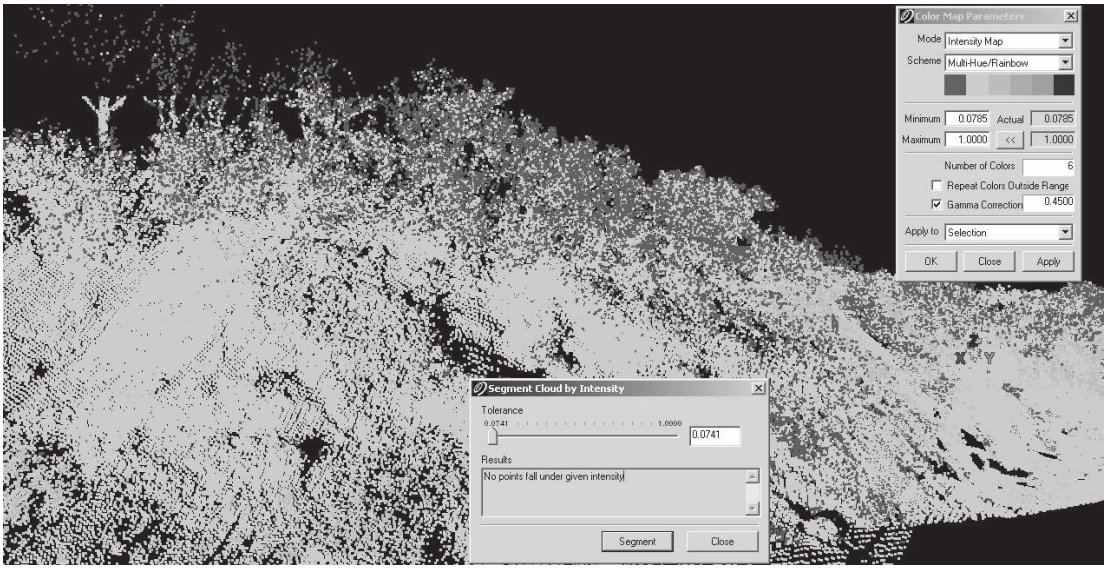
Podczas zautomatyzowanego pomiaru skanerem HDS rejestracji podlega nie tylko badany obiekt, ale również elementy nie wchodzące w jego skład (np. krzaki, gałęzie, konary). Obserwacje te zostały nazwane przez autora obserwacjami nieistotnymi. Przed szczegółowym opracowaniem należy je wyeliminować ze zbioru danych pomiarowych. Jest to zadanie stosunkowo trudne, ponieważ nie ma takiego algorytmu, który w sposób automatyczny mógłby wiarygodnie wyselekcjonować takie obserwacje. Program Cyclone posiada moduły służące do filtracji danych, które można w pewnym stopniu wykorzystać do tego zadania. Etap tego opracowania jest bardzo pracochłonny, ale zarazem niezbędny w celu pozyskania danych opisujących wyłącznie rzeczywistą powierzchnię klifu.

Propozycja etapów eliminacji danych nieistotnych w programie Cyclone z chmury punktów pozyskanej ze skaningu laserowego:

1. W pierwszym etapie należy usunąć obserwacje znacznie wykraczające poza zakres mierzonego obiektu. Wykonać to można w prosty sposób obserwując obiekt na monitorze w układzie trójwymiarowym i ograniczając go obszarem granicznym (rys. 4). Następnie należy wyselekcjonować wszystkie obserwacje wykraczające poza ten zakres, a następnie je usunąć.
   Wstępnej selekcji danych można również dokonać w trakcie samego pomiaru ustawiając odpowiednio filtry np. maksymalną i minimalna odległości między instrumentem a mierzonym obiektem.
2. Podczas pomiaru, skaner poza współrzędnymi X, Y, Z rejestruje czwartą „wirtualną" współrzędną, która informuje o ilości odbitego światła lasera od obiektu (intensity). Wielkość ta przedstawiana jest kolorystycznie w przedziale barw RGB 16-sto bitowych (32768 kolorów). Korzystając z tej miary dokonując podziału na odpowiednie grupy możemy wyselekcjonować część danych pomia-

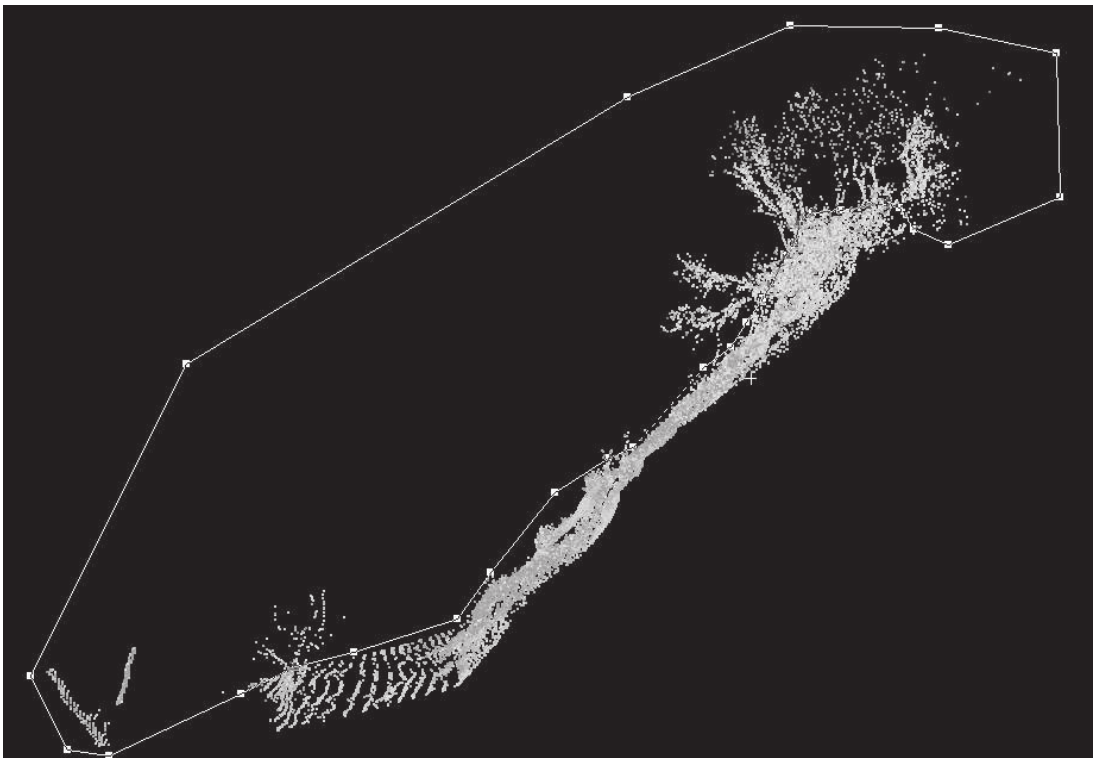
rowych, których własności odbicia światła były słabe. Zazwyczaj takimi parametrami odbicia charakteryzują się rośliny zielone (liście, trawy itp.), „szumy" z pomiaru lub nieciągłości (np. edge effects). Na rys. 5 przedstawiono wyselekcjonowane takie obserwacje poprzez podział wartości „intensity" na 6 grup.

Rys. 4. Widok w perspektywie chmury punktów zeskanowanego klifu
Fig. 4. View in perspective of cloud of points scanned cliff



Rys. 5. Chmura punktów z wyselekcjonowanymi obserwacjami o niskiej wartości „intensity"
Fig. 5. The cloud of points with sorted observations about low value the intensity

3. Pozostałą część obserwacji nieistotnych należy wyselekcjonować i usunąć „ręcznie”. Dokonać to można poprzez podział klifu na kilkumetrowe lub kilkunastometrowe odcinki, a następnie obserwując je w widoku 3D. Wówczas łatwo jest zaobserwować takie punkty i wyselekcjonować je poprzez funkcję „fence”, a następnie usunąć (rys. 6). Dane te można dodatkowo konfrontować ze zdjęciem obiektu zapisanym w bazie danych.

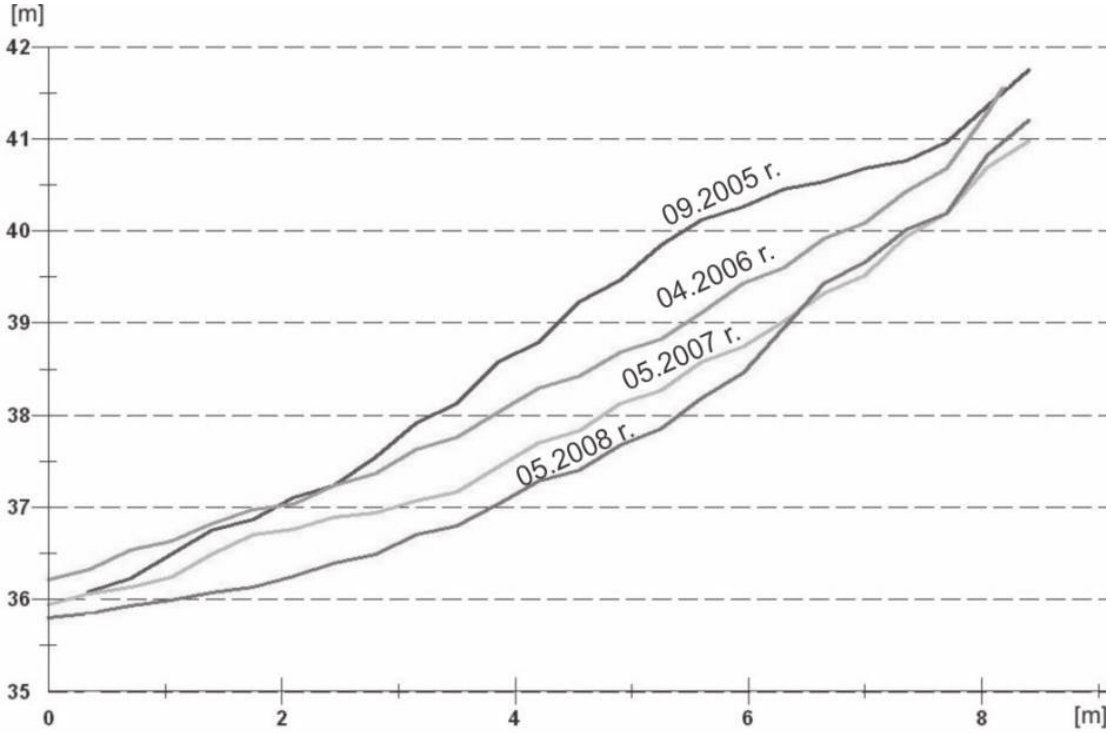


Rys. 6. Kilkumetrowy odcinek klifu w widoku 3D (w przekroju)
Fig. 6. The few meters fragment of cliff in view 3D (in section)

Po tak szczegółowej analizie zbioru danych ze skaningu laserowego klifu można wnioskować, że wyselekcjonowana chmura punktów będzie reprezentować wyłącznie monitorowany obiekt. W celu przestrzennej prezentacji powierzchni klifu z danych pomiarowych należy zbudować NMT typu TIN lub GRID. Do tego celu można wykorzystać również oprogramowanie Cyclone lub inne posiadające możliwość wizualizacji w 3D np. ArcGIS, Autodesk Land Desktop, PI-3000, Surfer.

Analizowany w pracy obiekt badawczy był już trzykrotnie monitorowany w latach 2005÷2007 przy użyciu tachimetrów skanujących. Korzystając również z tych danych wyinterpolowano cztery powierzchnie GRID z różnych okresów pomiarowych w oprogramowaniu ArcGIS. Dzięki temu możliwe było dokonanie ich bezpośredniego porównania za pomocą przekrojów pionowych wykonanych

wzdłuż zadanej linii. Analizując te przekroje zaobserwowano zachodzące zmiany na klifie powstałe na skutek działania czynników erozyjnych (rys. 7).



Rys. 7. Profile powierzchni klifu z czterech okresów pomiarowych
Fig. 7. Cross-sections cliff surfer for four-year observations

Z powyższego wykresu wynika, że w miejscu wykonania przekroju ściana klifu przesunęła się w głąb lądu o około 2 m. Natomiast na całym odcinku badanego brzegu klifowego w ciągu 3 lat zaobserwowano cofnięcie się klifu o 0,5÷3,0 m. Zauważone różnice w zniszczeniach klifu wynikają nie tylko z samego falowania, ale również z działania wód infiltrujących oraz budowy geologicznej klifu warunkującej wielkość zniszczeń. Odporniejsze na erozję i abrazje są klify zbudowane w większości z utworów dyluwialnych (glin zwałowych, piasków i żwirów lub iłów), stąd też charakteryzują się one bardziej zróżnicowaną powierzchnią.

5. Wnioski

- Skanery naziemne sprawdzają się w pomiarach obiektów geotechnicznych takich jak np. klify. W wyniku zastosowania bezlustrowej techniki pomiaru, istnieje możliwość obserwacji całej powierzchni klifu, w tym również obszarów niedostępnych, przy jednoczesnym spełnieniu przepisów dotyczących ochronny brzegów morskich.

- Podczas pomiaru brzegów klifowych skanerem naziemnym odległość między stanowiskami pomiarowymi powinna być tak dobrana, aby nie powstały tzw. martwe pola. W tej sytuacji należy zwrócić szczególną uwagę na stopień zróżnicowania rzeźby ściany klifu oraz na odległość stanowisk pomiarowych od zbocza klifu, która uwarunkowana jest szerokością plaży.
- Dobór zagęszczenia punktów pomiarowych należy uzależnić od typu monitorowanego obiektu, jego zróżnicowanej powierzchni oraz od oczekiwanej dokładności wynikowej numerycznego modelu badanego obiektu.
- Proces filtracji chmury punktów pozyskanej ze skaningu laserowego klifu nie może być całkowicie zautomatyzowany, ale może być wspomagany przez moduły obliczeniowe służące do tego celu, występujące np. w programie Cyclone.

Literatura

1. **Furmańczyk K.:** *Erozja brzegu problem europejski.* ZZOP w Polsce – Stan obecny i perspektywy. Problemy erozji brzegu. Szczecin. 2005.
2. **Kostrzewski A., Zwoliński Zb.:** *Wybrzeże klifowe Wyspy Wolin – monitoring geomorfologiczny.* XV Sympozjum Zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego: Funkcjonowanie geoekosystemów Polski w warunkach zmian klimatu i różnokierunkowej antropopresji. Międzyzdroje, 2004.
3. **Lambrou E., Pantazis G.:** *A new geodetic methodology for the accurate Documentation and Monitoring of inaccessible surfaces.* 3rd IAG / 12th FIG Symposium, Baden, 2006.
4. **Marcinowski Z., Salik K.:** *Pomiary fragmentu brzegu klifowego w Jarosławcu metodą fotogrametrii naziemnej.* Zeszyty Naukowe Akademii Rolniczej we Wrocławiu. Wrocław. 2002.
5. **Murai S., Otani H., Ito T.:** *Digital photogrammetric system using total station with the scanning function*. 2007.
6. **Pudło M.:** *Skaner Leica.* Geodeta Nr 6 (133), 2006.
7. **Studencki M.:** *Rzeźbienie laserem*. Geodeta Nr 6. 2003.
8. **Szopowski Z.:** *Zarys historyczny zniszczeń polskich morskich brzegów klifowych*. Materiały do monografii polskiego brzegu bałtyckiego. Zeszyt 1. Wyd. Polska Akademia Nauk. Instytut Budownictwa Wodnego w Gdańsku. Gdańsk-Poznań. 1961.
9. **Pennington C., Hobbs P.:** *Coastal Surveying Techniques.* GEOInformatics No 6. 2008.
10. **Toś C., Wolski B., Zielina L.:** *Modelling of natural slopes and earthen constructions monitored by scanning technology.* Reports on Geodesy. Warszawa. 2007.
11. **Toś C., Wolski B., Zielina L.:** *Geodezyjny monitoring obiektu geotechnicznego. Na przykładzie Kopcu im. J. Piłsudskiego w Krakowie*. Geoinżynieria drogi mosty tunele. Nr 03/2008.
12. **Winowski M.:** *Geomorfologiczne skutki tajania pokrywy śniegu na wybrzeżu klifowym wyspy Wolin.* Landform Analysis. Vol. 9: 222-225. 2008.

13. Ustawa z dnia 21 marca 1991 r. „O obszarach morskich Rzeczypospolitej Polskiej i administracji morskiej" (Dziennik Ustaw z 2003 r. Nr 153 poz. 1502).
14. Zarządzenie Porządkowe Nr 1/2004 Dyrektora Urzędu Morskiego w Słupsku z dnia 21 stycznia 2004 r. (Dziennik Województwa Pomorskiego nr 13 poz. 265, Dziennik Województwa Zachodniopomorskiego nr 10 poz. 192) w sprawie określania wymogów zabezpieczenia brzegu morskiego, wydm nadmorskich i zalesień ochronnych w nadbrzeżnym pasie technicznym.

Application of Terrestrial Laser Scanner in Cliff Shores Monitoring

Abstract

The coastline in Poland is around 500 km long, including around 110 km of shore cliff. Cliffs belong to the most interesting types of sea coast, and enjoy a great interest on the part of scientists dealing with their protection, geological structure, and monitoring.

Up to this time, the geodetic surveys of shore cliff have been conducted by means of classical methods, namely establishing the location of top edge and the bottom of the cliff slope. Such observation is not sufficient to monitor detailed changes taking place on the shore cliff. Application of ground photogrammetry to examine cliff retreat proves difficult because of narrow beach. Aerial photography can be unsuitable due to long vertical sections of a cliff or tree branches protruding over cliffs. Over the last few years, ground laser scanners, one of the major technological achievements in geodesy, developed significantly. Application of these instruments throws new light on cliff shore monitoring. Reflectorless technology allows safe surveying of a cliff slope, which can oftentimes be difficult to access. The use of this technology allows automatisation of surveys with high accuracy and short time of observations.

This paper presents the application of the terrestrial laser scanner to monitoring of cliff shores. The object of study is situated on the Baltic Sea in the vicinity of Pleśnia village, between 314 and 315 km of the coastline, according to the Polish coastline kilometric marking. This cliff is 150 m long, 5 to 10 m high and is located in the area of water waves activity. It was decided to conduct the surveying of this particular object, because dynamic changes taking place on this cliff were observed.

The scanner used in the survey (ScanStation 2 Leica Geosystem company) is equipped with impulse laser with surveying range of up to 300 m. This instrument can obtain data with the speed of 50 thousand points per second and can save it as a cloud of points of sub millimeter resolution. During the scanner survey, not only the object itself is being observed, but certain additional elements such as bushes or tree branches. In this paper was proposed a way of elimination irrelevant observations from the measurements data. It also presents the results of four-year observations in the form of vertical cross sections conducted along the same line. Thus it is possible to observe the changes caused by the erosion.

50

Stan fizykochemiczny i hydromorfologiczny małej rzeki nizinnej[1]

Mariusz Sojka, Sadżide Murat Błażejewska
Uniwersytet Przyrodniczy, Poznań

1. Wstęp

Ramowa Dyrektywa Wodna (RDW) 2000/60/WE wprowadziła nowe podejście do oceny stanu wód powierzchniowych. Nadrzędnym celem środowiskowym RDW, jest osiągnięcie do 2015 r. dobrego stanu wód powierzchniowych poprzez realizację odpowiednio przygotowanych planów gospodarowania wodami w obszarach dorzeczy.

Ocena stanu ekologicznego jednolitych części wód powierzchniowych według RDW i [7] wykonywana jest na podstawie elementów biologicznych, oraz elementów hydromorfologicznych i fizykochemicznych jako wspierających biologiczne. Ze względu na duży zakres i pracochłonność oceny stanu ekologicznego wód Bojarski i in. [1] stwierdzili, że aktualnie ocena nie może być wykonywana ściśle według zasad podanych w RDW. Elementy abiotyczne: fizykochemiczne oraz hydromorfologiczne maja równorzędne jak biologiczne znaczenie dla organizmów żywych, bytujących w wodach powierzchniowych i elementy te mogą być wykorzystywane przy ocenie stanu ekologicznego wód, stan ten można ocenić pośrednio na podstawie gorszego ze stanów fizykochemicznego lub hydromorfologicznego [3, 7]. O ile systematyczna ocena stanu fizykochemicznego płynących wód powierzchniowych w Polsce prowadzona jest od początku lat 90 na szeroką skalę przez WIOŚ, to dopiero od 2004 roku wg wytycznych [6] w ograniczonym zakresie prowadzona jest ocena hydromorfologiczna, która obejmuje reżim hydrologiczny, ciągłość rzeki i warunki morfologiczne.

[1] Praca naukowa finansowana jest ze środków na naukę w latach 2007-2010 jako projekt badawczy nr N305 084 32/2845

2. Cel, zakres i metodyka badań

Celem pracy była ocena stanu fizykochemicznego i hydromorfologicznego małej rzeki nizinnej położonej na Pojezierzu Gnieźnieńskim w aspekcie jakości ekologicznej rzek.

W pracy wykorzystano wyniki badań i obserwacji terenowych prowadzonych w roku hydrologicznym 2007 w zlewni cieku Dębina do przekroju Borzątew. Badania te obejmowały comiesięczne pomiary stanów wody oraz pomiary hydrometryczne; przekroju poprzecznego koryta rzeki (szerokości i głębokości) oraz punktowe pomiary prędkości przepływu wody młynkiem w pionach hydrometrycznych. W dniach prowadzenia pomiarów hydrometrycznych prowadzono także pobór wody do analiz laboratoryjnych. Oznaczenia wykonywano w dniu pobrania próbek wody, próbki w czasie transportowania do laboratorium były schładzane do temperatury 2 do 5°C oraz zabezpieczane przed dostępem światła. Badania laboratoryjne obejmowały oznaczenie 20 wskaźników i składników charakteryzujących jej właściwości fizyczne (pH, temperatura) i chemiczne (tlen rozpuszczony, BZT_5, ChZT, azotany, azotyny, azot amonowy, fosforany, Ca, Mg, Na, K, Fe, Cl i SO_4). Analizy próbek wody wykonano zgodnie z obowiązującymi normami, podstawą oceny jakości wody było odnośne Rozporządzenie Ministra Środowiska [6].

Ocenę stanu hydromorfologicznego rzeki wykonano według trzech kryteriów (tabela 1):

- koryto rzeki,
- strefa przybrzeżna,
- dolina rzeki.

Hydromorfologiczną ocenę koryta rzeki, strefy przybrzeżnej oraz doliny rzeki wykonano na podstawie zmodyfikowanej metodyki Olejnika [5], a dodatkowo ocenę koryta rzeki wykonano metodą polową według Obidzińskiego i Żelazo [4]. Na podstawie inwentaryzacji i pomiarów wykonanych w listopadzie 2007 roku, zwaloryzowano pięcio kilometrowy odcinek cieku, na którym wydzielono dziewięć stu metrowych odcinków (rys. 1).

Podczas inwentaryzacji w terenie scharakteryzowano parametry dotyczące trasy cieku, kształtu koryta i brzegów, stabilność brzegów, zakresu regulacji oraz występowania budowli piętrzących. Parametrom tym przyporządkowano punkty 1, 3 i 5 (tabela 1). Zmienność głębokości i szerokości cieku oraz prędkości przepływu obliczono jako stosunek wartości średniej i maksymalnej: $H = H_{śr}/H_{max}$, $B = B_{śr}/B_{max}$, $V = V_{śr}/V_{max}$ w każdym z 9 odcinków. Parametrom tym przypisano skalę punktową: 1 punkt – H, B, V<0,67÷1,00>, 3 punkty – H, B, V<0,34÷0,66> i 5 – punktów H, B, V<0÷0,33>.

Tabela 1. Parametry oceny stanu hydromorfologicznego koryta rzeki, strefy przybrzeżnej i doliny (według zmodyfikowanej metody Olejnika [5])
Table 1. Parameters of hydromorphological state assessment of a river channel, river bank vegetation zone and river valley (on the basis of modified methodology by Olejnik [5])

Parametr	Skrót	Ocena			Dębina
		1	3	5	
Koryto rzeki					
Trasa cieku	R1	prosta	sinusoidalna	meandrująca	1
Kształt koryta	R2	sztuczne dno, sztuczna kontrola, symetryczny	asymetryczny	naturalny	3,2
Zmienność głębokości	R3	mała	średnia	duża	1
Zmienność szerokości	R4	mała	średnia	duża	1
Zmienność prędkości	R5	mała	średnia	duża	1
Stabilność brzegów	R6	kamieniste, sztuczne, zabezpieczone	spoiste, niespoiste, erodujące	zadrzewione, z roślinnością	3,9
Zakres regulacji	R7	uregulowane	częściowo uregulowane	naturalne	1,4
Budowle piętrzące	R8	o wysokim piętrzeniu >1m	o niskim piętrzeniu <0,99m	brak	1
Strefa przybrzeżna					
Występowanie drzew [% długości obu brzegów]	Z1	<20	20-80	>80	3
Występowanie strefy przyb. [% długości obu brzegów]	Z2	<20	21-50	>50	1,9
Średnia szerokość [m]	Z3	<3	3-10	>10	1,2
Roślinność	Z4	brak	semi-naturalna	naturalna	1,7
Dolina rzeki					
Starorzecza w dolinie rzeki o szerokości >300 m	V1	brak	rzadkie o zróżnicowanej wielkości	liczne, duże częściowo połączone z korytem	1
Zabudowa	V2	zwarta lub regionalna	rzadka lub lokalna	pojedyncza lub brak	3
Sieć rowów melioracyjnych	V3	gęsta	rzadka	pojedyncze lub brak	3
Obwałowania [% długości obu brzegów]	V4	>50	<50	brak	5
Obszary chronione lub podmokłe [% powierzchni doliny]	V5	<10	10-50	>50	1
Roślinność naturalna i semi-naturalna w dolinie [% powierzchni doliny]	V6	<35	35-65	>65	1

Strefa przybrzeżna została oceniona na podstawie czterech parametrów charakteryzujących jej występowanie, szerokość, roślinność w niej występującą i zadrzewienia. Ocenę zagospodarowania doliny rzecznej wykonano na podstawie przeprowadzonej inwentaryzacji terenowej oraz analizy zdjęć satelitarnych. W kategorii dolina rzeczna wyróżniono sześć parametrów charakteryzujących zagospodarowanie doliny rzecznej; w szczególności: zabudowę, sieć rowów melioracyjnych, występowanie obwałowań oraz roślinności.

Rys. 1. Zlewnia rzeki Dębina
Fig. 1. Catchment of the Dębina River

Końcową ocenę stanu hydromorfologicznego rzeki obliczono według wzoru:

$$\mathrm{KT} = \sum_{i=1}^{n=16} p_i \tag{1}$$

gdzie:

p_i – wartość „i- tego" parametru, gdzie i = 1, 2, 3…, 16.

Końcową ocenę stanu hydromorfologicznego rzeki wykonano zgodnie z RDW oraz [7] na podstawie pięcioklasowej skali. Klasy stanu hydromorfologicznego ustalono o jednakowej szerokości przedziałów.

I tak, jeśli ciek otrzymał powyżej 75,2 punktów można uznać go za ciek o stanie bliskim naturalnemu (stan referencyjny – stan bardzo dobry), natomiast, jeśli poniżej 30,8 punktów, to odpowiada on wodom silnie przekształconym antropogenicznie lub sztucznym (stan zły).

Charakterystykę fizjograficzną zlewni oraz strukturę użytkowania określono na podstawie mapy topograficznej w skali 1:25 000. Charakterystykę rodzaju i gatunków gleb w zlewni określono na podstawie mapy kompleksów przydatności rolniczej i rodzaju gatunku gleb województwa poznańskiego w skali 1:100 000. Budowę geologiczną i litologiczną oraz ogólną charakterystykę wód podziemnych wykonano na podstawie mapy hydrograficznej w skali 1:50 000. Ogólną charakterystykę środowiska przyrodniczego w zlewni określono na podstawie mapy sozologicznej w skali 1:50 000.

3. Wyniki badań

Rzeka Dębina jest ciekiem V rzędu, który wpada bezpośrednio do Jeziora Kłeckiego, przez które przepływa rzeka Mała Wełna. Przekrój zamykający położony jest około 17 km na północny – zachód od Gniezna w miejscowości Borzątew. Pole powierzchni zlewni do tego przekroju wynosi 47,3 km^2, a długość rzeki 14,55 km. Zgodnie z podziałem Polski na jednostki fizycznogeograficzne [2] zlewnia cieku Dębina znajduje się w makroregionie Pojezierze Wielkopolskie w obrębie mezoregionu Pojezierze Gnieźnieńskie.

Analizowana zlewnia ma łagodnie pofalowaną powierzchnię, średnia wysokość zlewni wynosi 109,5 m n. p. m. Źródła cieku Dębina znajdują się na wysokości około 112,5 m n. p. m., po pokonaniu 14,55 km ciek wpływa do Jeziora Kłeckiego na wysokości 99,7 m n. p. m. Średni spadek podłużny rzeki wynosi 0,98‰, natomiast spadki poprzeczne są zróżnicowane i wahają się od 2,3‰ (okolice ujścia i północna część zlewni) do 17,83‰ (okolice źródła i środkowa część zlewni). Średni spadek poprzeczny zlewni wynosi 9,95‰. W omawianej zlewni gęstość sieci rzecznej wynosi 0,78 km·km^{-2}. Zlewnia ma charakter typowo rolniczy, grunty orne zajmują powierzchnię równą 34,4 km^2, co stanowi 72,8% powierzchni całej zlewni, wg wskaźników opracowanych przez [3] jest to poziom bardzo wysoki. Lasy występują wzdłuż cieku i zajmują 7,8 km^2, co stanowi 16,5% powierzchni zlewni – średni wskaźnik lesistości. Tereny zabudowane, na które składają się wsie: Popowo, Przysieka, Świątniki Małe i Sokoliki oraz drogi zajmują 7,0% powierzchni całej zlewni. Najmniejszą powierzchnię zajmują sady (0,11 km^2) oraz wody (0,09 km^2), które stanowią odpowiednio 0,2% i 0,1% powierzchni zlewni.

Gleby w zlewni wytworzone są głównie z utworów piaszczystych; przeważają piaski gliniaste lekkie, które zajmują 50,1% terenu. Dużą część zlewni zajmują także piaski średnie – 15,8% i piaski gliniaste mocne – 14,8%.

Na obszarze analizowanej zlewni położona jest część gminy Mieleszyn. Całkowita powierzchnia gminy wynosi 99,2 km^2, a zamieszkuje ją ponad 4.000 mieszkańców. Gmina ta jest słabo wyposażona w sieć kanalizacyjną, a gospodarka ściekowa oparta jest głównie na zbiornikach bezodpływowych. W roku

2006 z sieci kanalizacyjnej korzystało tylko 8% mieszkańców gminy. Na terenie gminy Mieleszyn, w miejscowości Przysieka, znajduje się mechaniczno – biologiczna oczyszczalnia ścieków. Poważne zagrożenie dla wód powierzchniowych stanowi także działalność rolnicza prowadzona na terenie analizowanej gminy tj. wysokie zużycie nawozów sztucznych oraz wysoka hodowla zwierząt gospodarskich.

Badany obszar leży w granicach regionu klimatycznego Zachodniopomorskiego–Północnowielkopolskiego, w subregionie Gorzowsko – Poznańskim, w którym średnioroczne opady sięgają 530 mm [8]. W ciągu roku występuje średnio od 140 do 160 dni z opadem powyżej 0,1 mm i około 35 dni z opadem śnieżnym. Średnioroczna temperatura powietrza wynosi około 8°C. Suma dni ze średnią temperaturą dobową poniżej 0°C waha się od 75 do 95 dni, natomiast z temperaturą powyżej 15°C – ponad 100 dni. Długość okresu wegetacyjnego na tym terenie wynosi około 220 dni.

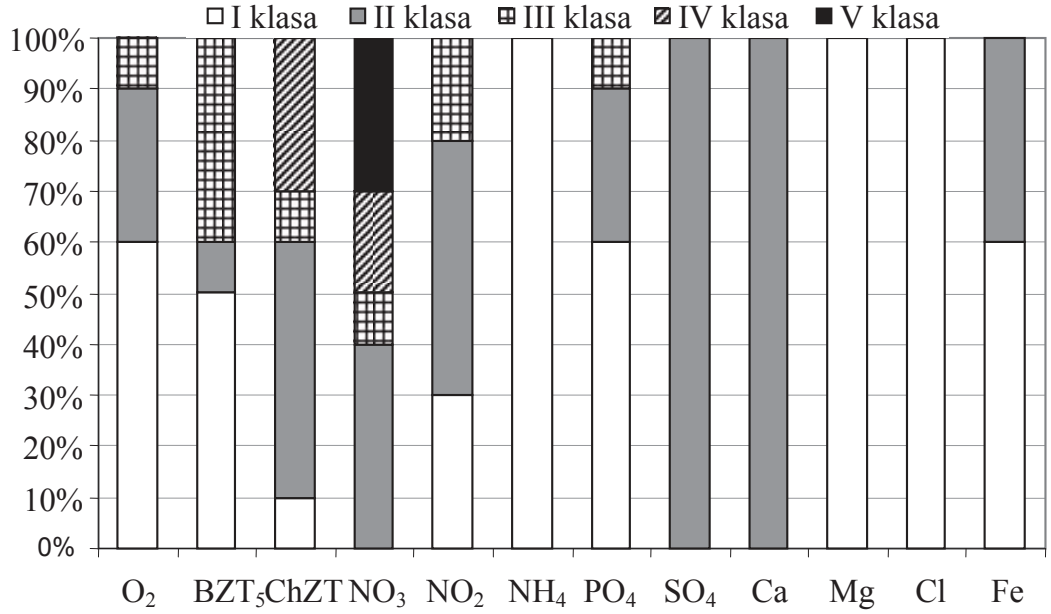
Na cieku Dębina nie są prowadzone systematyczne pomiary hydrologiczne, które pozwoliłyby na bezpośrednią charakterystykę warunków hydrologicznych, dlatego charakterystykę tą wykonano metodą analogii hydrologicznej. Jako analog przyjęto zlewnię rzeki Mała Wełna do przekroju Kiszkowo. Średnie roczne przepływy rzeki Dębina były zróżnicowane i wyniosły od 19 $dm^3 \cdot s^{-1}$ w roku 2004 do 135 $dm^3 \cdot s^{-1}$ w roku 2007. Średni przepływ cieku Dębina w wieloleciu 2000÷2007 wynosił SSQ = 69 $dm^3 \cdot s^{-1}$. Średni niski przepływ utożsamiany z przepływem nienaruszalnym wynosi około 14 $dm^3 \cdot s^{-1}$.

Jakość wody badanego cieku w roku 2007 była zła, wody te odpowiadały normom V klasy jakości wód pod względem zawartości azotanów, IV klasy – pod względem zawartości ChZT, III klasy – pod względem zawartości BZT_5 i azotynów, II klasy – pod względem zawartości O_2, PO_4, SO_4, Ca i Fe I klasy – pod względem zawartości amoniaku, magnezu i chloru (rys. 2).

Stężenia tlenu rozpuszczonego wynosiły od 5,6 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$ do 11,2 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$, przy wartości średniej 7,7 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$. Obciążenie wód cieku Dębina związkami organicznymi lub zredukowanymi związkami nieorganicznymi wpływającymi na zużycie tlenu w procesie samooczyszczania było na średnim i wysokim poziomie. Stężenia BZT_5 wynosiły od 0,8 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$ do 5,2 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$, przy wartości średniej 2,5 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$. Bardzo zróżnicowane były, stężenia ChZT, średnio wyniosły 26,8 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$, najniższe 6 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$, a najwyższe 34 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$.

Obecność w wodzie substancji biogenicznych była zróżnicowana. Woda charakteryzowała się średnią zawartością fosforanów, ich stężenie wahało się od 0,1 mg $PO_4 \cdot dm^{-3}$ do 0,5 mg $PO_4 \cdot dm^{-3}$. Pod względem zawartości związków azotu wody charakteryzowały się niskimi stężeniami amoniaku, średnio 0,15 mg $NH_4 \cdot dm^{-3}$; wysokimi stężeniami azotynów, średnio 0,3 mg $NO_2 \cdot dm^{-3}$

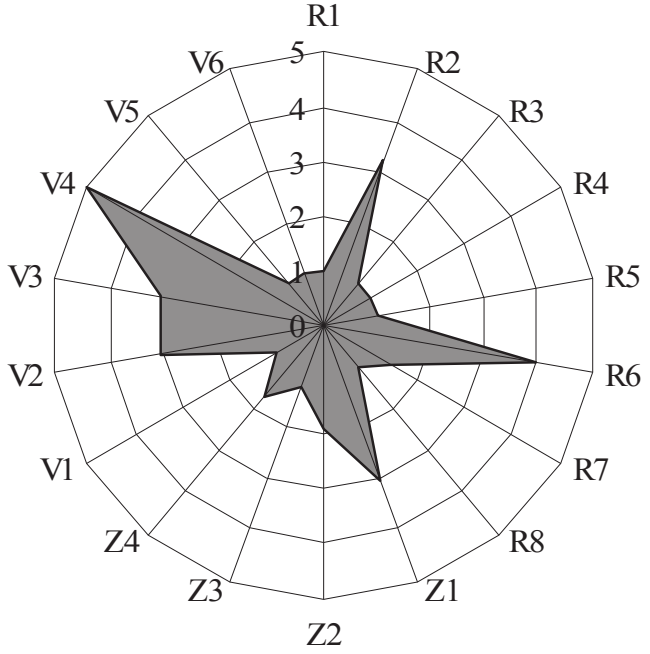
i bardzo wysokimi stężeniami azotanów, średnio 31 mg $NO_3 \cdot dm^{-3}$. Spowodowane było, nieuporządkowaną gospodarką wodno-ściekową oraz działalnością rolniczą prowadzoną na terenie zlewni w szczególności wysokim zużyciem nawozów oraz bardzo wysoką hodowlą zwierząt.



Rys. 2. Ocena jakości wód cieku Dębina w roku hydrologicznym 2007
Fig. 2. Assessment of the water quality of the Dębina river in 2007 hydrological year

Pod względem wskaźników zasolenia wody cieku Dębina odpowiadały normom I i II klasy jakości wód. Wszystkie badane próbki wody pod względem zawartości magnezu i chloru zaliczały się do I klasy jakości, natomiast pod względem zawartości wapnia do II klasy jakości wód. Podsumowując stan fizykochemiczny wód został oceniony jako zły (V klasa jakości).

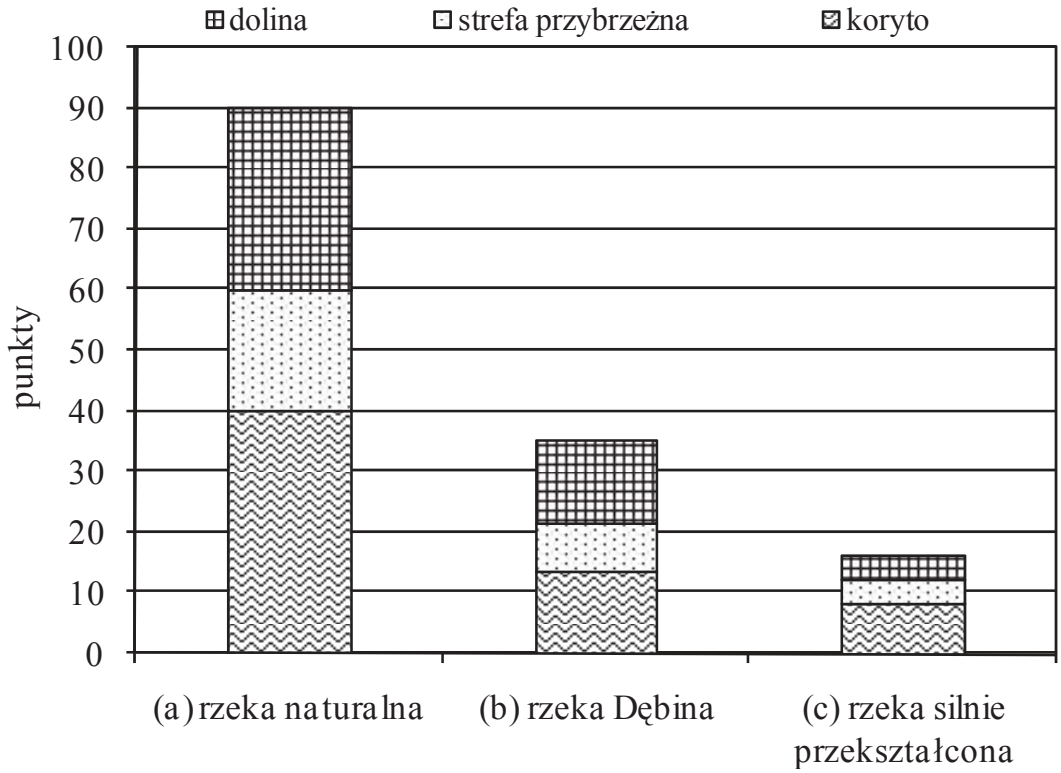
Ocena hydromorfologiczna koryta rzeki wykazała, że badany pięciokilometrowy odcinek należy zaklasyfikować do wyprostowanych, ponieważ wskaźnik krętości koryta (k) był zbliżony do jeden (1 punkt) (rys. 3). Szerokość koryta na analizowanym odcinku wynosi od 1,45 m do 6 m, a spadek podłużny jest około dwukrotnie niższy od średniego spadku całej rzeki i wynosi około 0,5‰. Kształt koryta na odcinku około 200 m (poniżej jazu do ujścia do Jeziora Kłeckiego) był zbliżony do naturalnego, natomiast na pozostałym odcinku koryto zostało sztucznie ukształtowane i miało kształt symetryczny (3,2 punktu). Brzegi rzeki były spoiste częściowo umocnione faszynadą, zaś materiałem macierzystym były piaski gliniaste. Analizowane odcinki charakteryzowały się małą zmiennością głębokości i szerokości; również zmiany prędkości przepływu były niewielkie.



Rys. 3. Ocena parametrów hydromorfologicznych cieku Dębina (R_i, Z_i i V_i przedstawiono w tabeli 1)
Fig. 3. Assessment of hydromorphological parameters of the Dębina river (R_i, Z_i i V_i presented in the table 1)

Na inwentaryzowanym odcinku znajduje się 1 jaz o maksymalnej wysokości piętrzenia 1,4 m, który został wykonany w celu umożliwienia poboru wody do napełniania stawów rybnych położonych w miejscowości Borzątew (obecnie nie są napełniane). Dodatkowo na rzece zinwentaryzowano 2 zastawki szandorowe o szerokości 1,5 m (aktualnie brak szandorów) i 2,1 m i maksymalnej wysokości piętrzenia 1,1 m (widoczny znak piętrzenia wody wynosił 0,75 m, a aktualny stan wody w rzece to 0,2 m). Badany odcinek rzeki przecinają trzy mosty drogowe odpowiednio o wysokości światła przepustów 1,2 m, 1,2 m i 1 m. Na badanym odcinku znajduje się również przepust pod torami kolejowymi o długości 10 m, szerokości 2 m i wysokości 1,6 m. Na budowli widoczny jest ślad wody na wysokości 0,7 m. Obliczona końcowa ocena stanu hydromorfologicznego koryta rzeki wynosi 13,5 punktu (rys. 4).

Strefa przybrzeżna występuje na około 15% długości badanego odcinka i jej szerokość nie przekracza 1,5 m. Zadrzewienie koryta na prawym brzegu stanowią pojedyncze drzewa, natomiast brzeg lewy w około 80% pokryty jest zadrzewieniami – końcowa ocena zadrzewienia koryta wynosi 3 punkty. Końcowa ocena strefy przybrzeżnej rzeki wynosi 7,8 punktu.



Rys. 4. Końcowa ocena stanu hydromorfologicznego cieku Dębina na tle rzeki naturalnej i silnie przekształconej
Fig. 4. Final assessment of hydromorphological state of the Dębina river (b) versus natural (a) and heavily modified (c) rivers

W dolinie rzeki przeważają grunty orne, jedynie w pobliżu przekroju zamykającego analizowaną zlewnię znajduje się zabudowa o charakterze rozproszonym. Wzdłuż rzeki Dębina nie występują obwałowania, w dolinie rzecznej występują rowy melioracyjne umocnione kiszką faszynową. Końcowa ocena doliny rzecznej wynosi 14 punktów.

Ocena końcowa stanu hydromorfologicznego cieku Dębina wynosi 35,3 czyli niezadowalający (IV klasa). Parametrem obniżającym końcową ocenę są budowle piętrzące o piętrzeniach przekraczających 1m, które powodują, że ciągłość cieku Dębina jest przerwana. Wysoki wpływ na ocenę wywiera także kształt koryta rzeki i niewielka zmienność szerokości i głębokości koryta rzeki oraz małe prędkości przepływu na poszczególnych odcinkach. Bardzo nisko została oceniona też strefa przybrzeżna (7,8 punktu), która na całym obiekcie jest wąska i nie stanowi wystarczającej bariery pomiędzy rzeką i gruntami ornymi. Negatywny wpływ na stan hydromorfologiczny zlewni cieku Dębina wywiera również zagospodarowanie doliny rzecznej, w której dominują użytki rolne, w szczególności grunty orne.

4. Wnioski

Jakość wody rzeki Dębina była zła, odpowiadały normom V klasy jakości, co spowodowane było wysokimi stężeniami azotanów. Decydujący wpływ na to miała nieuporządkowana gospodarka wodno-ściekowa oraz działalność rolnicza prowadzona na terenie zlewni w szczególności wysokie zużycie nawozów azotowych oraz bardzo wysoka hodowla zwierząt.

Stan hydromorfologiczny cieku Dębina jest niezadowalający ze względu na przekształcenie koryta rzeki – uregulowane i wyprostowane, a także na budowle wodne o piętrzeniach przekraczających 1m, które powodują, że ciągłość cieku Dębina jest przerwana. Należało by rozważyć wykonanie ekologicznej przepławki.

Również strefa przybrzeżna na całym badanym odcinku jest wąska poniżej 5 m i nie stanowi wystarczającej bariery hydrogeochemicznej pomiędzy rzeką i gruntami ornymi.

Literatura

1. **Bojarski A., Jeleński J., Jelonek M., Litewka T., Wyżga B., Zalewski J.:** Zasady dobrej praktyki w utrzymaniu rzek i potoków górskich. Ministerstwo Środowiska, Departament Zasobów Wodnych, Warszawa, s. 143, 2005.
2. **Kondracki J.:** Geografia regionalna Polski. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa, 2002.
3. **Nachlik E.:** Identyfikacja i ocena oddziaływań antropogenicznych na zasoby wodne dla wskazania części wód zagrożonych nieosiągnięciem celów środowiskowych. Politechnika Krakowska, seria Inżynieria Środowiska, nr 318, 2004.
4. **Obidziński A., Żelazo J.,** (red.): Inwentaryzacja i waloryzacja przyrodnicza. Przewodnik terenowy. SGGW Warszawa, s. 120, 2007.
5. **Olejnik M.:** Ocena możliwości wykorzystania zdjęć lotniczych i satelitarnych w hydromorfologicznej waloryzacji rzek nizinnych, Poznań. Rozprawa doktorska – maszynopis, 2007.
6. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 11 lutego 2004 r. w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód. Dz.U. Nr 115, poz. 283.
7. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 20 sierpnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych. Dz.U. Nr 162, poz. 1008.
8. **Woś A.:** Zarys klimatu Polski północno-zachodniej w pogodach. Wyd. PTPN, Poznań, 1995.

Physico-chemical and Hydromorphological State of a Small Lowland River

Abstract

The paper presents results of physico-chemical and hydromorphological state assessment of a small lowland river situated in the Gniezno Plain.

The basis of this paper were the results of field study conducted in 2007 hydrological year in the catchment of the Dębina river down to Borzątew cross-section. Assessment of a physico-chemical state of the river was made according to Polish river water quality standards [6, 7]. Hydromorphological evaluation of the river channel was made on the basis of research made in November 2007. Characteristics of the river channel were assessed according to site surveys instructions [4]. The investigation was made on five kilometer river section which was divided into nine one-hundred-length homogenous sections. That was about 34.5% of the total river length. The hydromorphological assessment was made using the following three criteria: river channel, river bank vegetation zone and river valley on the basis of modified methodology elaborated by Olejnik [5].

The results of researches indicate a poor the water quality of the Dębina river. The water of the Dębina river met the standards for the 5th quality class, due to high nitrate concentration. Main influence on this was exerted by inproper not ordered water supply and sewage disposal and agriculture activity in the catchment, especially a high consumption of fertilisers and intensive livestock breeding. Hydromorphological state of the Dębina river was also not satisfied. That was caused by modification of the water regime (quantity and dynamic of discharge).

A parameter which decreased the final score assessment was the presence of water structures with backwater higher than 1 m, that disrupted watercourse continuity. The river channel of the Dębina river was modified – regulation and straighten river channel was done. The river bank vegetation zones along the investigated sections were too narrow to create a sufficient barrier between river channel and arable land.