

Inżynieria
środowiska

Environmental
engineering

Ewa OCIEPA¹, Adam KISIEL¹ i Joanna LACH¹

OCHRONA WÓD POWIERZCHNIOWYCH PRZED ZRZUTAMI ŚCIEKÓW DESZCZOWYCH Z SIECI KANALIZACYJNYCH

PROTECTION OF SURFACE WATERS FROM THE DISCHARGE OF RAIN-WATER SEWAGE FROM SEWAGE SYSTEM

Abstrakt: Liczne badania wskazują na duże zanieczyszczenie ścieków opadowych odprowadzanych z terenów zurbanizowanych i ich negatywny wpływ na stan czystości i procesy biologiczne w odbiornikach. Na ilość odpływających ścieków do wód powierzchniowych oraz ich jakość ma wpływ szereg czynników związanych z charakterem zlewni, charakterystyką opadów, działaniem sieci kanalizacyjnej itp. Istnieją możliwości ograniczenia ilości ścieków deszczowych odprowadzanych systemami kanalizacji krytej na rzecz miejscowego ich zagospodarowania. Zatrzymanie spływów opadowych i niesionych przez nie zanieczyszczeń u źródła ich powstania przynosi liczne korzyści ekologiczne oraz może wpłynąć na ograniczenie kosztów budowy sieci kanalizacyjnej. W Polsce retencja i infiltracja ścieków opadowych jest stosowana sporadycznie, dlatego w artykule przedstawiono korzyści i ograniczenia z tym związane. Ponadto wskazano metody redukcji zanieczyszczenia ścieków opadowych spływających do kanalizacji deszczowej, a następnie do odbiornika. Przedstawiono także przepisy prawne dotyczące ochrony odbiorników wód deszczowych.

Słowa kluczowe: ścieki deszczowe, retencja, infiltracja

Wprowadzenie

Problem odprowadzania ścieków deszczowych z terenów zurbanizowanych do wód powierzchniowych staje się coraz ważniejszy z uwagi na gwałtowny rozwój procesów urbanizacji. Związane z tym zwiększenie szczelnych powierzchni ogranicza lub uniemożliwia wsiąkanie opadu do gruntu. Według prognoz w 2025 r. w miastach na świecie będzie mieszkać 60% ludności, a lista miast przekraczających ponad 1 mln mieszkańców wyniesie ponad 400. Dodatkowo w wyniku zachodzących zmian klimatycznych przewiduje się w kolejnych latach zdecydowany wzrost intensywności opadów [1, 2].

Realizowana dotychczas gospodarka wodami opadowymi polega na ujmowaniu spływów deszczowych, wprowadzaniu ich do sieci kanałów, a następnie do szybkiego ich zrzutu do odbiornika. Jak wskazują liczne badania, duże zanieczyszczenia wód opadowych odprowadzonych przede wszystkim z terenów miejskich wpływa zdecydowanie na okresowe pogorszenie stanu czystości wód oraz destabilizuje równowagę biologiczną w odbiornikach [3-5]. Dlatego też nowoczesna gospodarka wodami opadowymi musi zmierzać do ograniczenia ilości i zanieczyszczenia ścieków deszczowych wprowadzonych do wód powierzchniowych.

Zanieczyszczenie wód deszczowych

Podstawową cechą ścieków opadowych jest zmienność ich ilości i zanieczyszczenia. Do podstawowych zanieczyszczeń trafiających do kanalizacji ze ściekami deszczowymi zaliczyć można:

¹ Instytut Inżynierii Środowiska, Politechnika Częstochowska, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa, tel. 034 325 09 17, email: eociepa@is.pcz.czest.pl

- zawiesiny i zanieczyszczenia grube,
- metale ciężkie,
- substancje ropopochodne,
- związki biogenne.

Obserwuje się dużą zmienność wyżej wymienionych zanieczyszczeń uzależnioną przede wszystkim od:

- zanieczyszczenia atmosfery,
- częstotliwości i staranności czyszczenia zlewni,
- pory roku i czasu trwania opadu,
- natężenia opadu i długości przerw między opadami.

Również czynniki związane z eksploatacją sieci kanalizacyjnej, takie jak: możliwości referencyjne kanałów, gromadzenie i usuwanie opadów, mogą mieć znaczący wpływ na ilość i jakość zanieczyszczeń odpływających do odbiornika.

Jak wskazują przeprowadzone badania przy występującym średnim zanieczyszczeniu powietrza, do zbiornika o powierzchni 1000 ha w roku wraz z opadem atmosferycznym trafiającym bezpośrednio na powierzchnię wody jest wprowadzane 13 700 kg azotu organicznego, 472 kg fosforu organicznego, 24 000 kg siarczynów, 33,8 kg ołowiu oraz 3,14 kg kadmu [5]. Wynika stąd, że opad jeszcze przed spływem powierzchniowym i odprowadzeniem siecią kanalizacyjną gromadzi znaczne ilości zanieczyszczeń znajdujących się w powietrzu w postaci płynów i aerozoli. Na podstawie licznych badań można stwierdzić, że wody opadowe spływające z ruchliwych ulic, parkingów są poważnie zanieczyszczone. Obfitują one zazwyczaj w zawiesiny, tłuszcze i oleje, zawierają ołów, kadm, azot, chrom, fosforany, miedź, nikiel, cynk oraz rtęć [1, 6-10]. Zawartość zawiesin w ściekach pochodzących z tych powierzchni może być bardzo duża porównywalna do ilości w ściekach bytowych. W tabeli 1 przedstawiono przykładowe stężenia zanieczyszczeń w spływach deszczowych z dróg w różnych krajach w latach 90.

Stężenie zanieczyszczeń w spływach deszczowych z dróg [9]

Tabela 1

Table 1

The concentration of pollution in rainy water [9]

Kraj	Natęż. ruchu [pojazdy/d]	Zawiesina ogólna [g/m ³]		ChZT [g/m ³]		WWA [g/m ³]	
		R	S	R	S	R	S
Szwajcaria	32 000	150	56	120	45	0,0045	0,0017
Niemcy	41 000	140	41	107	31	0,003	0,0009
Polska	12 000	292	292	362	362	0,0042	0,0042

R - wartości rzeczywiste, S - wartości odniesione do 12 tys. pojazdów na dobę

Znacznie mniejsze wartości stężeń zanieczyszczeń w ściekach deszczowych w Szwajcarii oraz w Niemczech w stosunku do wskaźników polskich wynikają głównie z lepszej nawierzchni i utrzymania dróg. Należy podkreślić, że zawartości zanieczyszczeń zmieniają się w czasie trwania deszczu, na ogół ich stężenie jest największe w początkowej fazie opadu, ponieważ pierwszy spływ zmywa powierzchnię terenu. Jest to szczególnie istotne po długich okresach bez opadów.

Z uwagi na szereg czynników wpływających na jakość ścieków deszczowych stwierdza się, że charakteryzują się one dużą różnorodnością, jeżeli chodzi o ilość i jakość zanieczyszczeń. Wyniki badań są często rozbieżne, a prognozowanie rodzaju i stężeń

zanieczyszczeń trudne. Faktem jest, że obok spływów minimalnie zanieczyszczonych mogą występować spływy o dużym zagrożeniu dla środowiska. Z tych powodów nie powinno się mieszać spływów o różnej jakości. Spływy stosunkowo czyste powinny być optymalnie zagospodarowane, natomiast do oczyszczenia należy kierować te, które faktycznie tego wymagają.

Możliwości ograniczenia ilości ścieków opadowych wprowadzanych do odbiornika

Aby ograniczyć wpływ wód opadowych na odbiornik, należy je zatrzymywać w obrębie zlewni i utrudniać ich odpływ kanalizacją. Realizować to można poprzez infiltrację wód deszczowych do gruntu lub ich retencjonowanie, a później wykorzystanie zretencjonowanych wód do podlewania zieleni czy zmywania utwardzonych powierzchni w czasie pogody bezdeszczowej [11, 12].

Infiltracja deszczu do gruntu

Rozróżnia się dwa podstawowe systemy odprowadzania deszczu do gruntu:

- powierzchniowy - polega na wprowadzeniu spływów opadowych przez powierzchnie zielone oraz nieszczelne powierzchnie,
- podziemny - polega na wprowadzeniu i podziemnym rozprowadzeniu w gruncie spływów deszczowych.

Zaleca się w pierwszej kolejności stosowanie infiltracji powierzchniowej. Podziemna powinna być stosowana wówczas, jeśli nie wystarcza powierzchni na infiltrację powierzchniową lub nie ma na nią warunków.

Infiltracja powierzchniowa spływów wód opadowych do gruntu może odbywać się poprzez:

- trawniki, ogródki przydomowe, tereny zielone z krzewami, drzewami,
- rowy trawiaste, rowy chłonne, niecki chłonne,
- chodniki, parkingi, place o powierzchni ażurowej lub wykonane z płyt, kostki w ten sposób, aby powstały między nimi szpary umożliwiające wsiąkanie opadu,
- drogi, place, parkingi wykonane z przesiąkliwego asfaltobetonu,
- ziemne zbiorniki chłonne.

Infiltracja podziemna spływów wód opadowych do gruntu może się odbywać poprzez:

- podziemne zbiorniki wypełnione żwirem z rozprowadzeniem spływów rurami perforowanymi,
- studnie rozsączające połączone najczęściej z systemem rowów rozsączających,
- skrzynki i komory rozsączające w postaci gotowych do montażu elementów.

System infiltracji podziemnej jest na ogół połączony z systemem infiltracji powierzchniowej. Urządzenia podziemne muszą zapewniać maksymalną efektywność rozsączania, tzn. powinny, jeśli tylko jest taka możliwość, dotrzeć do warstwy przepuszczalnej, jeśli pod powierzchnią terenu znajduje się warstwa nieprzepuszczalna. Niewskazane jest wprowadzanie spływów powierzchniowych do gruntu przy płytkim poziomie wód gruntowych. Wprowadzanie wód deszczowych do gruntów słabo przepuszczalnych wymaga stosowania zbiorników magazynujących, gdyż wchłanianie wód jest powolne i stopniowe. Spływy powierzchniowe z terenów utwardzonych osiedli, jak: chodniki, parkingi, jezdnie osiedlowe, można wprowadzać do gruntu po wcześniejszym oczyszczeniu ich z zawiesin oraz innych zanieczyszczeń do wartości dopuszczalnych

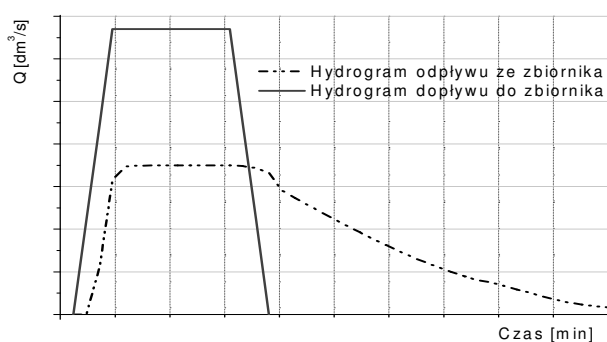
przepisami. Sposób rozsączania, rodzaj urządzeń rozsączających zależą głównie od warunków terenowych i gruntowo-wodnych.

Retencjonowanie ścieków deszczowych

Przetrzymywanie i opóźnienie odprowadzenia ścieków deszczowych do odbiornika można realizować poprzez:

- retencjonowanie ścieków na powierzchni zlewni,
- retencjonowanie ścieków w sieci kanalizacyjnej,
- retencjonowania ścieków w specjalnie budowanych zbiornikach.

W czasie nawałnych opadów odpływ ścieków z terenu odwadnianego ma często charakter gwałtowny, a natężenie przepływu przekracza niejednokrotnie zdolności przepustowe kanałów i odbiorników. W takiej sytuacji zastosowanie urządzeń do retencji powoduje zmianę struktury odpływu, obniżenie ilości odpływu w czasie. Spowolniony, równomierny odpływ do odbiornika jest bardzo ważny z uwagi na ewentualne powodzie oraz równowagę biologiczną. Schemat działania urządzeń retencyjnych przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat działania urządzeń retencyjnych

Fig. 1. The procedural scheme showing how retention devices work

Urządzeniami wykorzystywanymi do retencjonowania i regulowania natężenia odpływu ścieków deszczowych mogą być: różnego rodzaju niecki, naturalne zagłębienia terenowe, rowy, oczka wodne, mokradła, specjalnie budowane zbiorniki retencyjne, retencyjno-filtracyjne, rowy chłonne [13, 14].

Oprócz retencji w różnego rodzaju naturalnych i sztucznych zbiornikach należy pamiętać o celowości wykorzystania retencji sieci kanalizacyjnej. Znaczna ilość zaprojektowanych przed laty sieci kanalizacyjnych została zwymiarowana metodami, w których nie uwzględnia się retencji sieci, retencji zlewni i nierównomierności przestrzennej opadu. „Zapasowa” objętość układu może być wykorzystana do okresowego zatrzymania ścieków opadowych poprzez odpowiednie dławienie odpływu ścieków. W zależności od warunków terenowych układu i spadku kanałów oraz możliwości spiętrzenia ścieków można osiągnąć różne efekty wyrównania odpływów ścieków. Optymalne funkcjonowanie sieci deszczowych osiąga się poprzez zautomatyzowane

sterowanie retencji w sieci. Program sterowania jest realizowany z zależności od przewidywanych i rejestrowanych opadów oraz stanu obciążenia układu.

Sposoby ograniczenia zanieczyszczenia ścieków opadowych

Ścieki opadowe odprowadzane do odbiorników powierzchniowych lub wprowadzane do gruntu muszą spełniać standardy jakości określone przepisami. Zgodnie z obowiązującym Rozporządzeniem Ministra Środowiska (DzU z 2006, Nr 137, poz. 984) w sprawie warunków, jakie należy spełniać przy wprowadzaniu ścieków do wód lub ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, wody opadowe oraz roztopowe pochodzące z powierzchni zanieczyszczonej, takich jak: centra miast, tereny przemysłowe i składowe, bazy transportowe, drogi, parkingi, stanowią ścieki [15]. Jeżeli ilość zawiesin ogólnych przekracza w nich 100 mg/dm^3 , a węglowodorów ropopochodnych 15 mg/dm^3 , to należy je bezwzględnie oczyścić przed wprowadzeniem do gruntu lub wód powierzchniowych.

Zmniejszenie ilości zanieczyszczeń w ściekach deszczowych można osiągnąć poprzez:

- ograniczenie zanieczyszczeń na terenie zlewni i atmosfery, które są spłukiwane w czasie opadów do sieci,
- stosowanie urządzeń do oczyszczania lub podczyszczania ścieków deszczowych [16-18].

Najrozsądniejszym i najprostszym sposobem jest już ograniczanie zanieczyszczeń spłukiwanych z powierzchni zlewni do sieci kanalizacyjnej przez np. zwiększenie częstości czyszczenia ulic, placów, parkingów itp. ograniczenie zanieczyszczenia powietrza. Zakres urządzeń i ich dobór musi być poprzedzony analizą jakościową wód deszczowych oraz sprostac wymaganiom stawianym wodzie odprowadzanej do danego odbiornika. Urządzenia te stosowane są w miejscu ujmowania ścieków lub bezpośrednio przed wprowadzeniem do odbiornika. Do najczęściej stosowanych urządzeń do oczyszczania ścieków deszczowych należą różnego rodzaju separatory, osadniki, studnie chłonne, stawy sedymentacyjne, filtry gruntowe itd.

Podsumowanie

W ostatnich latach powstały liczne przepisy zarówno krajowe, jak i międzynarodowe, regulujące gospodarkę ściekową i zobowiązujące do zminimalizowania szkodliwego oddziaływania odpływów ścieków deszczowych na wody powierzchniowe. Obecnie technologie i wiedza pozwalają i nakazują projektantom opracowanie takich koncepcji odprowadzania ścieków deszczowych, które zmniejszają ilość odprowadzanych z danej zlewni wód do kanałów na rzecz miejscowego ich zagospodarowania oraz spowalniają szybkość odpływu. Zasada szybkiego odprowadzania wód deszczowych przez systemy kanalizacyjne do odbiornika powinna być zweryfikowana na korzyść jak największej wody zatrzymanej w gruncie.

Najtańszym sposobem odprowadzania ścieków deszczowych i roztopowych jest kanalizacja bez podczyszczania, a najdroższym ta sama kanalizacja wyposażona w stacje oczyszczania. Mając to na uwadze, należy dążyć do rozłączania tych dwóch różnych mediów. Wody opadowe niewymagające oczyszczania powinny być zagospodarowane na terenie działki np. przez rozsączenie lub retencjonowanie i późniejsze wykorzystanie,

natomiast ścieki deszczowe zanieczyszczone z terenów zurbanizowanych powinny trafić do kanalizacji i po podczyszczeniu do odbiornika.

Podziękowanie

Praca wykonana w ramach badań własnych nr BW 401/202/08.

Literatura

- [1] Słyś D.: Retencja, infiltracja wód deszczowych. WPRz, Rzeszów 2008.
- [2] Roesner L.A.: *Urban runoff pollution - summary thoughts - the state-of-practice today and for the 21st century*. Water Sci. Technol., 1999, (2), 14-18.
- [3] Babelski Z.: *Ocena zanieczyszczeń ścieków deszczowych z różnych zlewni miejskich*. Gaz, Woda i Techn. Sanit., 1999, (11), 12-14.
- [4] Dąbrowski W.: *Parametry fizyczne zawiesin wód deszczowych jako podstawa do projektowania systemów podczyszczania*. Gaz, Woda i Techn. Sanit., 2001, (6), 7-9.
- [5] Twardowski R.: *Charakterystyka fizyczno-chemiczna wód opadowych i wielkości deponowanych z opadem atmosferycznym w woj. łódzkim*, Odprowadzanie i oczyszczenie spływów deszczowych. PZiTS, Łódź 2000.
- [6] Nowakowska-Błaszczyk A.: *Infiltracja wód opadowych do gruntu*. Wodociągi-Kanalizacja, 2007, (11), 50-53.
- [7] Delekic' A i in.: *Modelling the management of street surface sediments in urban runoff*. Proc. Noratech, Lyon, 1998, 2, 415-423.
- [8] Rybicki S.A. i Rybicki S.M.: *Odprowadzanie i oczyszczanie wód deszczowych w strefach ochrony ujęć wody*. Ochr. Środow., 2001(1), 3-8.
- [9] Osmalska-Mróz B.: *Problemy środowiska wodnego w rejonach dróg*. Instytut Ochrony Środowiska i Zasobów Naturalnych, Seminarium nr 11, Warszawa 1997, 65-83.
- [10] Marsalek J. i in.: *An exploratory study of urban runoff toxicity*. Water Sci. Technol., 1999, 39(12), 33-40.
- [11] Nowakowska-Błaszczyk A.: *Infiltracja deszczu do gruntu - zalecenia*. Wodociągi-Kanalizacja, 2007, (12), 30-32.
- [12] Chudziak A.: *Ścieki opadowe i roztopowe a środowisko*. Wodociągi-Kanalizacja, 2008, (1), 44-45.
- [13] Suligowski Z.: *Alternatywa dla wód opadowych*. Wodociągi-Kanalizacja, 2008, (4), 54-55.
- [14] Fidela-Szope M., Sawicka-Siarkiewicz H. i Koczyk A.: *Ochrona wód powierzchniowych przed zrzutami burzowymi z kanalizacji ogólnospławnej*. Instytut Ochrony Środowiska. Poradnik. Warszawa 1997.
- [15] Krzyszczak M.: *Prawo a odprowadzenie ścieków opadowych*. Wodociągi-Kanalizacja, 2008, (4), 44-45.
- [16] Świągło Z.: *Zagospodarowanie „deszczówki” na terenach miejsko wiejskich*. Wodociągi-Kanalizacja, (6), 32-34.
- [17] Suligowski Z.: *Redukcja spływu wód opadowych*. Wodociągi-Kanalizacja, 2007, (6), 28-30.
- [18] Edel R.: *Odwodnienie dróg*. WKŁ, Warszawa 2006.

PROTECTION OF SURFACE WATERS FROM THE DISCHARGE OF RAIN-WATER SEWAGE FROM SEWAGE SYSTEM

Abstract: There is much research which points out the great pollution of rain-water sewage which are discharged from the urbanized areas and shows their negative influence on the purity state and on the biological processes in the receivers. There are many factors which have impact on the amount of the disposed sewage to the surface waters and on their quality, these factors are connected with the drainage area character, the characteristics of the rainfalls, the working of sewage system, etc. There are possibilities of limiting the amount of rain-water sewage, disposed by means of covered sewage systems, by local management of the sewage. The retention of the rain water falls and the sewage which is carried by them, in the source of their appearing, brings many ecological benefits and can also have influence on the costs limitation of building the sewage system. In Poland the retention and the infiltration of rain-water sewage is used sporadically and that is why in the paper there was presented the benefits and the limitations which are connected with that issue. What is more, there were shown the methods of the reduction of rain-water sewage pollution which flow into the sewage system and then they flow to the receiver. There were also presented the law regulations which concern the protection of the rain water receivers.

Keywords: rain-water sewage, retention, infiltration

Wojciech BARAN¹, Ewa ADAMEK¹, Jolanta SOCHACKA¹, Andrzej SOBCZAK¹
i Andrzej MAKOWSKI¹

PROGNOZOWANIE KUMULACJI TRUDNO BIODEGRADOWALNYCH ZANIECZYSZCZEŃ W ODCIEKACH ZE SKŁADOWISK ODPADÓW

FORECAST OF THE ACCUMULATION OF POLLUTANTS RESISTANT TO BIODEGRADATION IN LEACHATES FROM LANDFILL

Abstrakt: Często stosowanym procesem do oczyszczania odcieków ze składowisk odpadów jest odwrócona osmoza (RO). Wadą tego procesu jest generowanie znacznej ilości odpadów, które ponownie trafiają na składowisko. W pracy przedstawiono model ilustrujący wzrost stężenia substancji trudno biodegradowalnych w odciekach ze składowisk odpadów po ich uprzednim oczyszczeniu metodą RO z refluksiem. Model ten zakłada, że procesy biodegradacyjne opisuje równanie kinetyczne pierwszego rzędu. Stwierdzono, że zastosowanie RO z refluksiem w przypadku, gdy czas półtrwania substancji jest dłuższy od czasu retencji, powoduje wzrost ilości tej substancji na składowisku odpadów. Postępująca w dłuższym przedziale czasowym kumulacja zanieczyszczeń odpornych na biodegradację może stwarzać poważne zagrożenie dla środowiska.

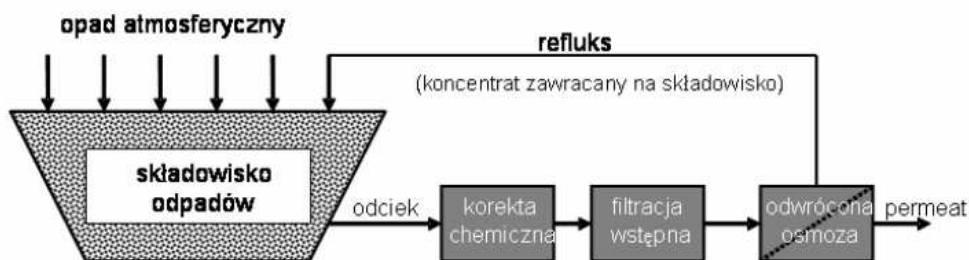
Słowa kluczowe: odcieki, składowisko odpadów, kumulacja zanieczyszczeń

Odcieki ze składowisk odpadów powstają w wyniku wymywania przez wody deszczowe różnego rodzaju substancji chemicznych ze złoża składowiska. Odcieki takie charakteryzują się dużym ładunkiem substancji biogennej i organicznej oraz często odpornością na biodegradację [1-4]. Według dostępnych danych literaturowych, wartości chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT) odcieków ze składowisk miejskich osiągają 50 000 mg O₂/dm³ [5], a nawet 70 900 mg O₂/dm³ [4]. Jednocześnie odcieki tego typu zawierają duże stężenia azotu amonowego (do 13 000 mg/dm³), metale ciężkie, nieorganiczne aniony, związki organiczne łatwo ulegające biodegradacji (np. kwasy tłuszczowe) oraz związki organiczne, również toksyczne, odporne na biodegradację [4]. Stosowany jako wskaźnik biodegradowalności stosunek biochemicznego zapotrzebowania na tlen (BZT) do ChZT dla większości scharakteryzowanych odcieków ma wartości w zakresie 0,2÷0,5, co świadczy o ich średniej biodegradowalności [4, 6]. Jednak w przypadku „starych” składowisk w odciekach wzrasta stężenie substancji odpornych na biologiczny rozpad. Stosunek BZT/ChZT nierzadko przyjmuje wartości < 0,02 [3]. Poza tym zmienne warunki atmosferyczne powodują dużą zmienność ilości odcieków i stężeń wymywanych substancji. Przykładowo, wartości ChZT odcieków ze składowisk odpadów w Dąbrowie Górniczej i Siemianowicach Śląskich zazwyczaj pozostają w granicach od 1000 do 2000 mg O₂/dm³, jednak okresowo mogą osiągać wartość nawet 14 000 mg O₂/dm³ [1].

Odrowadzenie odcieków do konwencjonalnych oczyszczalni biologiczno-mechanicznych nie gwarantuje skutecznego ich oczyszczenia. Ponadto z powodu przekraczania normatywnych wskaźników zanieczyszczeń jest niezgodne z obowiązującym

¹Zakład Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej, Śląski Uniwersytet Medyczny, ul. Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec, tel. 032 364 15 63, email: bw-xxl@wp.pl

stanem prawnym [7]. Fakty te wymuszają stosowanie odrębnego, zintegrowanego z składowiskiem, systemu oczyszczania tych odcieków. W tym celu wykorzystuje się degradację aerobową i anaerobową, metody sorpcyjne, koagulację i flokulację, metody filtracyjne oraz chemiczne utlenianie [1-4, 8, 9]. Charakterystykę tych metod zamieszczono w pracy Renou i współpr. [4]. Wśród nowych sposobów oczyszczania odcieków zainteresowanie wzbudzają zaawansowane procesy utleniania (AOP) i odwrócona osmoza (RO) [3, 4, 7, 9, 10]. Zwłaszcza RO rekomenduje się jako wysoce efektywną i przyjazną dla środowiska. Przykładowo, we Francji w 2002 r. już 13% odcieków z składowisk odpadów oczyszczano tą metodą [11].



Rys. 1. Uproszczony schemat oczyszczania odcieków ze składowisk odpadów metodą odwróconej osmozy [7]

Fig. 1. A simplified scheme of leachates landfills treatment using a reverse osmosis method [7]

W instalacji z użyciem RO (rys. 1) odciek (po korekcie pH) poddaje się wstępnej filtracji, a następnie właściwemu oczyszczaniu na modułach membranowych. Powstające w tym etapie odpady w formie skoncentrowanego roztworu zawracane są ponownie na składowisko (refluks). Według Adamczak [7], stosowanie membran osmotycznych odpornych na duży ładunek organiczny gwarantuje usunięcie chlorków i azotu ogólnego (ok. 90%), ChZT i fosforanów (ok. 80%) oraz BZT₅ (ok. 50%). Natomiast wg Reinhart [3], dzięki metodzie RO możliwe jest osiągnięcie wydajności przekraczających 90, a nawet 99%. Jednak tak duża efektywność nie jest związana z degradacją zanieczyszczeń zawartych w odciekach, lecz wyłącznie z ich separacją.

Jak już wspomniano, zastosowanie refluksu powoduje, że koncentrat zanieczyszczeń (po RO) ponownie trafia na składowisko, gdzie w dalszym ciągu podlega biodegradacji. Szybkość procesów biodegradacyjnych jest zróżnicowana i opisywana zazwyczaj za pomocą równania kinetycznego pierwszego rzędu [6, 12]:

$$r_i = -\frac{dC_i}{dt} = k_i C_i \quad (1)$$

gdzie: r_i - szybkość reakcji rozkładu i -tej substancji, C_i - stężenie molowe i -tej substancji, t - czas reakcji, k_i - stała szybkości reakcji rozkładu i -tej substancji.

Po scałkowaniu i przekształceniu równania (1) otrzymuje się zależność:

$$C = C_o e^{-k_i t} \quad (2)$$

gdzie: C - stężenie molowe substancji po czasie reakcji t , C_o - początkowe stężenie molowe tej substancji.

Do opisania procesów biodegradacyjnych zamiast parametru k często stosowaną wielkością jest czas półtrwania ($t_{0,5}$). Wzajemną zależność pomiędzy wartościami k i $t_{0,5}$ dla reakcji pierwszego rzędu przedstawia równanie:

$$t_{0,5} = \frac{\ln 2}{k} \quad (3)$$

Z równań (2) i (3) wynika zależność:

$$C = \frac{C_o}{2^{t/t_{0,5}}} \quad (4)$$

a w przypadku, gdy reakcja zachodzi bez znacznej zmiany objętości środowiska reakcyjnego:

$$n = \frac{n_o}{2^{t/t_{0,5}}} \quad (5)$$

gdzie: n - liczba moli substancji po czasie reakcji t , n_o - początkowa liczba moli tej substancji.

Ponieważ szybciej ulegają rozkładowi substancje o krótkich czasach półtrwania (łatwo biodegradowalne), a znacznie wolniej substancje o długich czasach półtrwania (trudno biodegradowalne), z biegiem czasu na składowisku będą gromadzić się substancje trudno biodegradowalne. Ma to potwierdzenie w wartościach stosunku BZT₅/ChZT, wyznaczanych w zależności od wieku składowiska [4]. Stosowanie refluku prawdopodobnie pogłębi to negatywne zjawisko.

Celem pracy było stworzenie modelu ilustrującego zmiany ilościowe substancji trudno biodegradowalnych na składowiskach odpadów, których odcieki zagospodarowywane są z udziałem refluku.

Metodyka

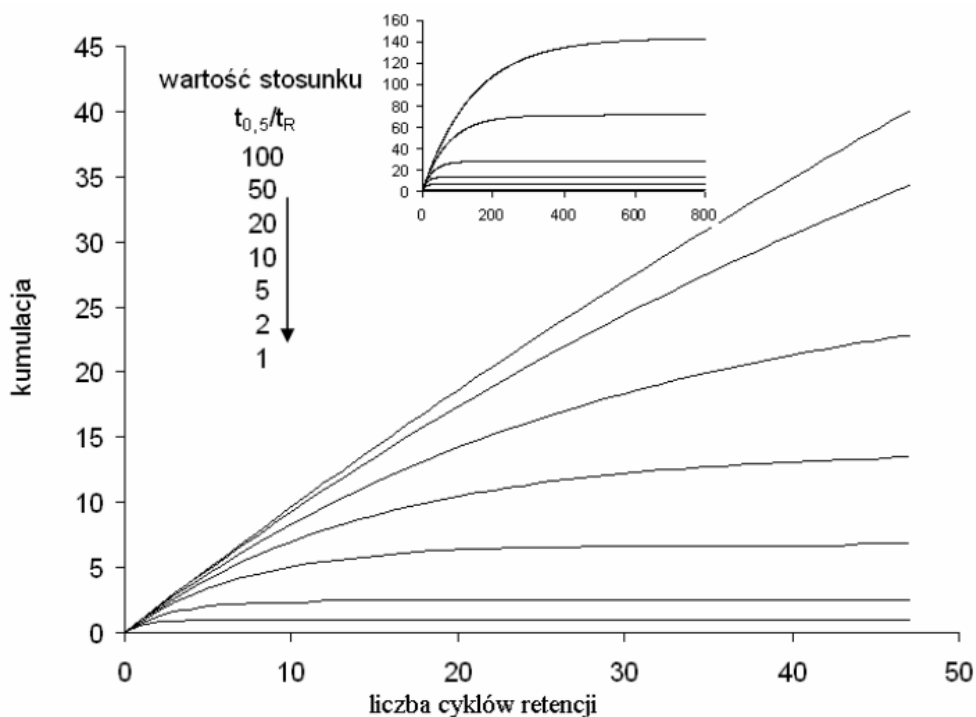
Przedstawiony model zmian stężenia substancji trudno biodegradowalnych w odciekach z składowisk odpadów zakłada, że:

- procesy biodegradacyjne są reakcjami pierwszego rzędu,
- składowisko jest nadal eksploatowane, a strumień nowych odpadów jest stały pod względem ilościowym i jakościowym,
- substancje trudno biodegradowalne pochodzą ze strumienia nowych odpadów i z refluku,
- praktycznie 100% substancji trudno biodegradowalnych po procesie RO znajduje się w strumieniu refluku.

Średni czas przebywania substancji na składowisku oznaczono jako czas retencji (t_R), wartość kumulacji substancji na składowisku przyjęto jako wartość stosunku ilości substancji znajdujących się w odcieku do ilości tych substancji w strumieniu odpadów wprowadzanych na składowisko, a czas pracy składowiska wyrażono jako wielokrotność t_R . Nie uwzględniono mających wpływ na wartości $t_{0,5}$ i t_R okresowych zmian temperatury, zmian w natężeniu przepływu rozpuszczalnika (wody) przez składowisko i różnic w szybkości wymywania substancji oraz innych procesów mających wpływ na transport masy w składowisku.

Wyniki

Uzyskane rezultaty przedstawiono na rysunku 2. Wskazują one, że w przypadku, gdy czas półtrwania substancji jest większy od jej czasu retencji ($t_{0,5}/t_R > 1$), obserwowany jest asymptotyczny wzrost ilości tej substancji na składowisku.



Rys. 2. Zależność pomiędzy czasem połowicznego rozpadu i średnim czasem przebywania substancji (wyrażone jako $t_{0,5}/t_R$), poziomem jej kumulacji na składowisku i ilością (wielokrotnością) jej średnich czasów retencji. Na miniaturze przedstawiono prognozę długoterminową

Fig. 2. The relationship between the half-life and the retention time of a compound (estimated as $t_{0,5}/t_R$), its accumulation level in landfill and number of (multiply) its average retention time. The insert shows the long-range prognosis

Im dłuższy jest czas półtrwania substancji trudno biodegradowalnej, tym dłuższy będzie czas potrzebny do osiągnięcia stanu równowagi i większa będzie ilość substancji kumulowanej na składowisku. Z kolei im dłuższy jest czas retencji substancji, tym wolniejszy będzie przyrost jej ilości skumulowanej na składowisku.

Skutkiem kumulacji będzie również wzrost średniego stężenia substancji trudno biodegradowalnych w odcieku. W przypadku rzeczywistych składowisk odpadów wzrost stężenia tych substancji może być większy niż wynika to z przedstawionej prognozy. Będzie to spowodowane m.in. zachodzącymi procesami rozkładu substancji nietrwałych lub ich przemianami do trwalszych produktów. Właśnie te procesy odpowiadają za opisane wcześniej zmiany właściwości odcieków wraz ze „starzeniem się” składowiska.

Wniosek

Z przedstawionych obliczeń wynika fakt znacznego intensyfikowania kumulacji zanieczyszczeń trudno biodegradowalnych na składowisku przy stosowaniu RO z refluksiem. Dlatego stosowanie tej metody w dłuższym czasie może być potencjalnie niebezpieczne dla środowiska. Jako metody bardziej odpowiednie do oczyszczania odcieków wskazane są procesy fizykochemiczne prowadzące do mineralizacji lub przynajmniej degradacji trudno biodegradowalnych zanieczyszczeń.

Literatura

- [1] Surmacz-Górska J., Miksch K. i Kita T.: Arch. Ochr. Środow., 2000, **26**, 43-54.
- [2] Gladchenko M. i Kalyuzhnyi S.: Inż. Ochr. Środow., 2003, **6**, 107-119.
- [3] Reinhart D.R.: Long-Term Treatment and Disposal of Landfill Leachate - Final Report. Florida Center for Solid and Hazardous Waste Management, Gainesville, USA 2007.
- [4] Renou S., Givaudau J.G., Poulain S., Dirassouyan F. i Moulin P.: J. Hazard. Mater., 2008, **150**, 468-493.
- [5] Ozturk I., Altinbas M., Koyuncu I., Arıkan O. i Gomec-Yangin C.: Waste Manage., 2003, **23**, 441-446.
- [6] Klimiuk E. i Łebkowska M.: Biotechnologia w ochronie środowiska. WN PWN, Warszawa 2004.
- [7] Adamczak B.: EkoTechnika, 2004, **31**, 6-7.
- [8] Heavey M.: Waste Manage., 2003, **23**, 447-454.
- [9] Kurniawan T.A., Lo W.H. i Chan G.Y.: J. Hazard. Mater., 2006, **129**, 80-100.
- [10] Thörneby L., Hogland W., Stenis J., Mathiasson L. i Somogyi P.: Waste Manage. Res., 2003, **5**, 424-435.
- [11] Agence De l'Environnement et de Maitrise de l'Energie (ADEME). Enquete sur les installations de traitement des dechets menagers et assimilés. Paris 2002.
- [12] Hermanowicz W., Dożańska W., Dojlido J. i Koziorowski B.: Fizyko-chemiczne badanie wody i ścieków. Arkady, Warszawa 1980.

FORECAST OF THE ACCUMULATION OF POLLUTANTS RESISTANT TO BIODEGRADATION IN LEACHATES FROM LANDFILLS

Abstract: Leachates from landfills have been often treated using physical processes eg reverse osmosis method (RO). However, this process generates a significant amount of wastes which get again onto landfills. In this study it was established the potential model illustrated an increase of concentration of substances resistant to biodegradation in leachates after their pre-treated using of RO and reflux methods. This model is based on generally accepted assumption that biodegradation processes are described according to the first-order kinetic equation. The results obtained show that using of RO with reflux, in the case when half-life of a compound is longer than a retention time, one observe the increased amount of this substance in landfill. In other words, pollutants resistant to biodegradation will accumulate there. Therefore, the use of reflux in a longer time intervals causes a serious environmental hazard.

Keywords: leachates, landfill, accumulation of pollutants

Tomasz CHOLEWA¹, Łukasz GUZ¹ i Alicja SIUTA-OLCHA¹

WYKORZYSTANIE ALTERNATYWNYCH ŹRÓDEŁ ENERGII W INSTALACJACH GRZEWczo-KLIMATYZACYJNYCH

USE OF ALTERNATIVE ENERGY SOURCES IN HEATING AND AIR-CONDITIONING INSTALLATIONS

Abstrakt: Jednym z ważniejszych problemów ostatnich lat jest pogodzenie rozwoju cywilizacyjnego społeczeństwa ze środowiskiem naturalnym. Globalne zużycie energii nie odzwierciedla już dziś stopnia rozwoju gospodarczego, a wręcz odwrotnie. Wyznacznikiem postępu naukowo-technicznego danego kraju jest obecnie minimalizacja zużycia energii i jej ekologiczna czystość. Dodatkowo ciągle rosnące ceny nośników energii, degradacja środowiska przyrodniczego oraz zmiany globalne klimatu doprowadziły do wzrostu zainteresowania alternatywnymi źródłami energii. Alternatywne źródła energii można wykorzystywać zarówno do ogrzewania, jak i chłodzenia pomieszczeń. Połączenie tych obu funkcji zaprezentowano za pomocą 4 różnych koncepcji instalacji grzewczo-klimatyzacyjnych dla sali wykładowej. W pierwszej koncepcji głównymi urządzeniami są kolektory słoneczne, sprężarkowa pompa ciepła, podziemny magazyn ciepła wypełniony kamieniami i wodą oraz sondy gruntowe. Drugie rozwiązanie przedstawia połączenie w jeden układ kolektorów słonecznych, sprężarkowej pompy ciepła, trójdziałnego sprzęgła hydraulicznego oraz sond gruntowych. W skład trzeciego rozwiązania weszły sondy gruntowe, kolektory słoneczne, absorpcyjna pompa ciepła oraz kocioł gazowy. Natomiast głównymi elementami czwartego rozwiązania są kompaktowe urządzenia grzewczo-chłodzące, kolektory słoneczne współpracujące z biwalentnym podgrzewaczem wody. Zaprezentowano schematy technologiczne z dobranymi urządzeniami oraz zwrócono uwagę na wady i zalety poszczególnych rozwiązań.

Słowa kluczowe: alternatywne źródła energii, kolektory słoneczne, absorpcyjna pompa ciepła, sprężarkowa pompa ciepła, sonda gruntowa

Wykorzystanie odnawialnych źródeł energii jest coraz częściej spotykane w nowo powstających budynkach, gdzie inwestor decyduje się na połączenie instalacji grzewczej i klimatyzacyjnej w jeden układ, gdyż takie rozwiązanie projektowe obniża koszty inwestycyjne.

Podstawowymi urządzeniami w tego typu instalacjach są pompy ciepła współpracujące z dolnym źródłem ciepła, którym zazwyczaj jest powietrze, grunt, woda gruntowa czy powierzchnia, a nawet ścieki [1]. Istnieje wiele rozwiązań umożliwiających pobieranie ciepła z powyższych źródeł dolnych, jednak zawsze należy uwzględnić warunki miejscowe oraz stabilność temperaturową w cyklu dobowym i rocznym.

Przedmiot analizy

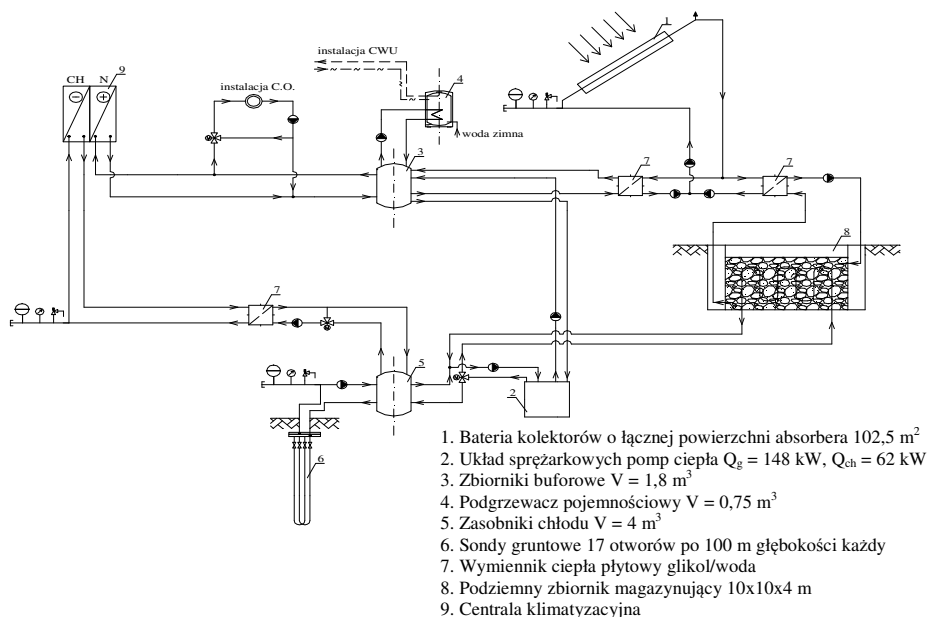
Przedmiotem analizy niniejszego opracowania są cztery koncepcje rozwiązań źródeł ciepła i chłodu dla auli Wydziału Inżynierii Środowiska Politechniki Lubelskiej, zlokalizowanej w Lublinie. Zapotrzebowanie ciepła na cele centralnego ogrzewania, ciepłej wody użytkowej oraz wentylacji dla auli wynosi 148 kW, natomiast zapotrzebowanie chłodu kształtuje się na poziomie 62 kW.

¹ Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 40B, 20-618 Lublin, tel. 081 538 44 24, email: T.Cholewa@wis.pol.lublin.pl, L.Guz@wis.pol.lublin.pl, A.Siuta-Olcha@pollub.pl

Dla powyższych danych oraz przy uwzględnieniu warunków miejscowych wykonano szereg analiz, które pozwoliły na zbudowanie schematów technologicznych instalacji grzewczo-klimatyzacyjnych, wykorzystujących odnawialne źródła energii.

Koncepcja I

Instalacja (rys. 1) złożona jest z pompy ciepła o mocy grzewczej 148 kW i mocy chłodniczej 62 kW oraz kolektorów słonecznych o powierzchni 102,5 m². Większa część ciepła uzyskiwanego z kolektorów słonecznych w okresie letnim kierowana jest do podziemnego zbiornika magazynującego o wymiarach 10 x 10 x 4 m, który wypełniony jest wodą i kamieniami. Ten zbiornik jest dolnym źródłem ciepła dla pompy ciepła w okresie zimowym, a po jego wyczerpaniu funkcję tę przejmują sondy gruntowe. Natomiast chłód w okresie letnim pozyskiwany jest z sond gruntowych [2] i zostaje zmagazynowany w zasobniku chłodu o pojemności 4 m³, skąd jest pobierany przez obieg chłodnic central klimatyzacyjnych. Podczas pobierania chłodu z sond gruntowych następuje równoczesna akumulacja ciepła w gruncie.



Rys. 1. Schemat technologiczny koncepcji I dla instalacji grzewczo-klimatyzacyjnej auli WIŚ

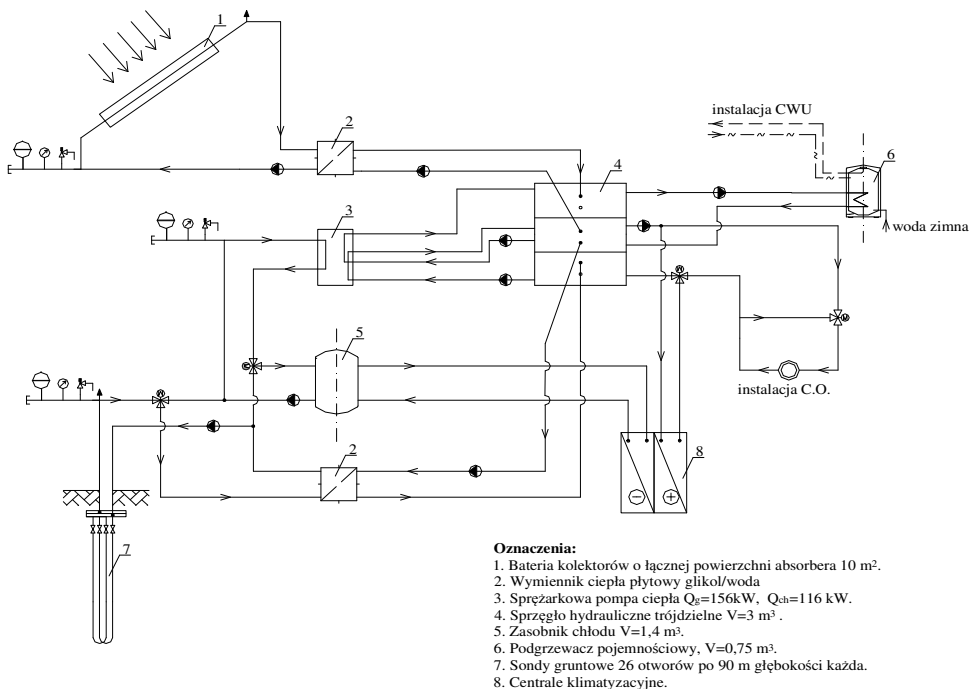
Fig. 1. The flow sheet of the I concept for heating and air-conditioning installation in auditorium of WIŚ

Zaletą tego rozwiązania jest wysoka temperatura źródła dolnego, która automatycznie zwiększa współczynnik COP pompy ciepła i zmniejsza zużycie energii elektrycznej w zimie. Ponadto istnieją duże możliwości magazynowania nadwyżek energii słonecznej w podziemnym magazynie o pojemności 400 m³. Wadą tego rozwiązania są duże koszty budowy podziemnego zbiornika magazynującego oraz przewymiarowana powierzchnia kolektorów słonecznych, która wynika jednak z wymuszonych warunków finansowania.

Dodatkowo występuje regeneracja cieplna gruntu w okresie letnim, co sprawia, że temperatura uzyskiwanego chłodu wzrasta stopniowo od 7 do 14°C pod koniec okresu ciepłego [3].

Koncepcja II

Podstawowymi urządzeniami są tutaj: pompa ciepła Hibernatus typu W29G3x2 o mocy grzewczej 156 kW i mocy chłodniczej 116 kW [4] oraz kolektory słoneczne Vitosol 200 Viessmann o powierzchni 10 m². Zastosowano tu także sprzęgło hydrauliczne trójdzielne, które jest zbiornikiem na wodę przegrodzonym dwiema perforowanymi przeponami [5]. Przepony te oraz dwa skraplacze zainstalowane w pompie ciepła pozwalają na utrzymanie trzech różnych stref temperaturowych wody źródła górnego, czyli $t > 55^{\circ}\text{C}$, $35^{\circ} < t < 55^{\circ}\text{C}$ oraz $t < 35^{\circ}\text{C}$. W okresie letnim można uzyskać wodę lodową o temperaturze 6°C poprzez zmianę dolnego źródła za pomocą zaworu trójdrogowego z sond gruntowych na zasobnik chłodu. Wtedy też zbędne ciepło z górnego źródła poprzez sprzęgło hydrauliczne, wymiennik i zawór trójdrogowy kierowane jest w formie podgrzanej solanki do sond gruntowych. Dzięki temu następuje akumulacja energii w gruncie, co wpływa na podwyższenie współczynnika sprawności COP pompy ciepła [6]. W sezonie zimowym ciepło na cele grzewcze pozyskiwane jest przy wykorzystaniu pompy ciepła, która wtedy rozładowuje akumulator gruntowy składający się z 26 sond o długości 90 m każda.



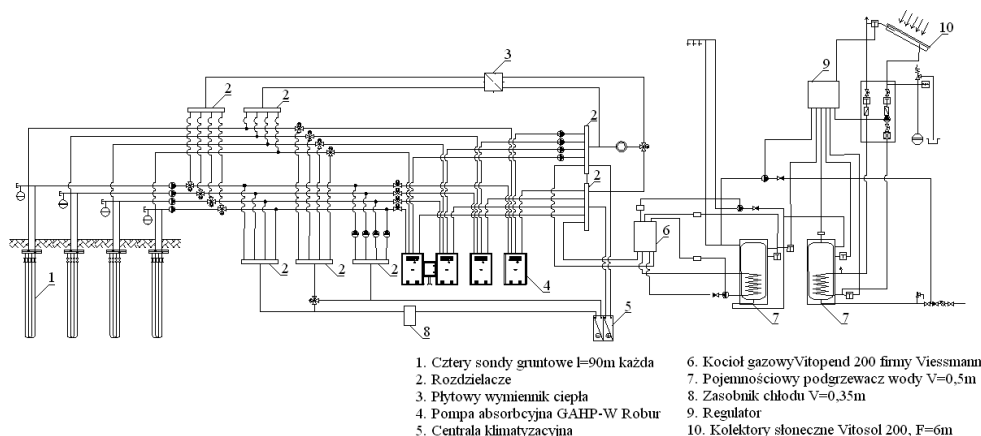
Rys. 2. Schemat technologiczny koncepcji II dla instalacji grzewczo-klimatyzacyjnej auli WIŚ

Fig. 2. The flow sheet of the II concept for heating and air-conditioning installation in auditorium of WIŚ

Takie rozwiązanie (rys. 2) pozwala na zmagazynowanie energii odpadowej pochodzącej z procesów klimatyzacji w gruncie za pomocą sond i jej późniejsze wykorzystanie do celów grzewczych w okresie zimowym. Niestety należy liczyć się, stosując to rozwiązanie, z wysokimi kosztami budowy sond gruntowych oraz z dużymi nakładami powierzchni użytkowej na zbiornik buforowy (sprzęgło hydrauliczne) i zasobnik chłodu.

Koncepcja III

Instalację (rys. 3), szczegółowo opisaną w [7], stanowią 4 absorpcyjne pompy ciepła typu GAHP-W Robur, z których każda ma 35,4 kW mocy grzewczej oraz 13,5 kW mocy chłodniczej. Układ wspomagany jest przez konwencjonalne źródło ciepła w postaci kotła na paliwo gazowe Vitopend 200 o mocy 24 kW [8]. Na początku okresu letniego woda lodowa pozyskiwana jest bezpośrednio z sond gruntowych aż do wstępnego naładowania akumulatora gruntowego, co objawia się poprzez podwyższenie temperatury wody lodowej. Następnie wówczas włączenie absorpcyjnych pomp ciepła i zmiana w obiegu instalacyjnym źródła dolnego z sond gruntowych na instalację wody lodowej. Równocześnie przebiega proces doładowywania akumulatora gruntowego ciepłem z procesu wytwarzania wody lodowej poprzez płytowy wymiennik ciepła. Ciepła woda użytkowa przygotowywana jest w tym przypadku za pomocą kolektorów słonecznych o powierzchni 6 m² oraz kotła gazowego. W sezonie zimowym ciepło na potrzeby grzewcze uzyskiwane jest z 4 pomp ciepła oraz za pomocą kotła gazowego w przypadku wystąpienia maksymalnego zapotrzebowania na ciepło.



Rys. 3. Schemat technologiczny koncepcji III dla instalacji grzewczo-klimatyzacyjnej auli WIŚ

Fig. 3. The flow sheet of the III concept for heating and air-conditioning installation in auditorium of WIŚ

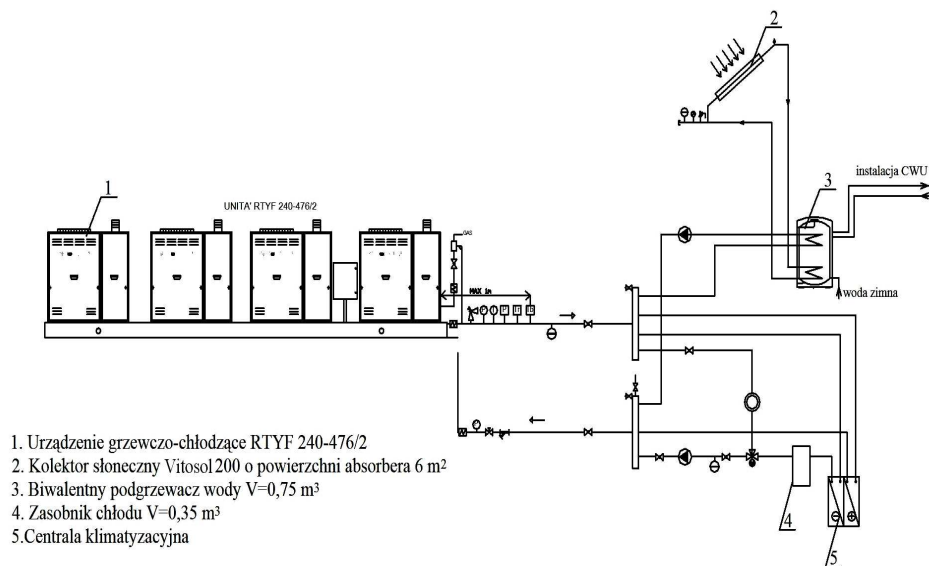
Główną zaletą tego rozwiązania jest to, że wykorzystywanym nośnikiem energii dla pomp ciepła jest gaz, co powoduje zmniejszenie kosztów eksploatacyjnych w porównaniu z układami sprężarkowymi oraz zmniejszenie obciążenia sieci elektroenergetycznej.

W układzie nie wykorzystuje się zbiorników buforowych oraz dużych zasobników chłodu. Z uwagi na mniejszą moc chłodniczą w okresie zimowym zmniejsza się ilość sond gruntowych oraz ma to wpływ na wolniejsze wyczerpywanie się akumulatora gruntowego w okresie zimowym.

Układ z uwagi na jego prototypowość charakteryzuje się dużymi kosztami inwestycyjnymi oraz brakiem doświadczenia związanego z jego eksploatacją.

Koncepcja IV

Instalacja składa się z 4 urządzeń grzewczo-chłodzących RTYF 240-476/2 Robur [9], które zbudowane są z 4 kotłów gazowych o mocy 32,5 kW oraz 4 chillerów chłodniczych o mocy 17,5 kW każdy. W okresie letnim ciepła woda użytkowa przygotowywana jest za pomocą kolektorów słonecznych Vitosol 200 o powierzchni 6 m² oraz kotłów gazowych.



Rys. 4. Schemat technologiczny koncepcji IV dla instalacji grzewczo-klimatyzacyjnej auli WIS

Fig. 4. The flow sheet of the IV concept for heating and air-conditioning installation in auditorium of WIS

Zaletą tego rozwiązania (rys. 4) jest brak konieczności wykorzystania kosztownych kolektorów gruntowych oraz zbiorników buforowych. Ponadto istnieje możliwość umieszczenia źródła ciepła i chłodu na zewnątrz budynku na wspólnej ramie, co prowadzi do oszczędności powierzchni pomieszczenia przeznaczonego na kotłownię. W przypadku spadku temperatury powietrza zewnętrznego poniżej -20°C mogą jednak wystąpić problemy z ogrzewaniem pomieszczeń.

Podsumowanie

Biorąc pod uwagę 4 koncepcje przedstawione powyżej, można stwierdzić, że istnieją możliwości wykorzystania odnawialnych źródeł energii w instalacjach grzewczo-

-klimatyzacyjnych, które przyczyniają się do ochrony środowiska przyrodniczego. Jednak opłacalność takich instalacji, szczególnie tych wykorzystujących pompy ciepła, zależy od dostępności do dolnego źródła ciepła oraz rodzaju i wielkości zapotrzebowania budynku na ciepło i chłód.

Literatura

- [1] Rubik M., Nowicki J., Chmielowski A., Pykacz S. i Furtak L.: Centralne ogrzewanie, wentylacja, ciepła i zimna woda oraz instalacje gazowe w budynkach jednorodzinnych. Poradnik. Ośrodek Informacji „Technika instalacyjna w budownictwie”, Warszawa 2000.
- [2] Wytuczne projektowe firmy Viessmann: Vitocal 300/350 Systemy pomp ciepła, kwiecień 2007.
- [3] Wita A., Balcerzak A. i Świątek D.: Określenie efektywności ekologicznej systemu ogrzewania wykorzystującego magazynowanie energii cieplnej w gruncie. Materiały badawcze IMGW - seria Inżynieria Wodna, 2000.
- [4] www.hibernatus.com (06.05.2008).
- [5] Mirowski A., Lange G. i Jeleń J.: Materiały do projektowania kotłowni i nowoczesnych systemów grzewczych. Dział Wsparcia Technicznego Viessmann, Wydanie I, kwiecień 2004.
- [6] Hiroshi O.: *Energy performance of borehole thermal energy storage systems*. J. Architecture, Planning and Environ. Eng., 2002, **555**, 77-84.
- [7] Walaszek S.: Systemy grzewczo-klimatyzacyjne oparte na odnawialnych źródłach energii. Praca dyplomowa magisterska. Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska, Lublin 2006.
- [8] www.viessmann.pl (10.05.2008).
- [9] www.robur-polska.pl (07.05.2008).

THE USE OF ALTERNATIVE ENERGY SOURCES IN HEATING AND AIR-CONDITIONING INSTALLATIONS

Abstract: One of the most important problems of last years is the development of society, which is not compatible with environment protection. Total consumption of energy does not reflect already to the degree of economic development. The index of scientific and technical progress is nowadays the minimization of the energy consumption and its ecological cleanness. Additionally growing prices of energy carriers, the environmental degradation and climate changes make alternative energy sources interesting. Alternative energy sources can be used not only for room heating but also for its cooling. The connection these both functions by means of 4 different ideas of the heating and air-conditioning installation for the existing auditorium is presented. In the first idea main devices are solar collectors, air-compressor heat pump, the underground heat magazine filled with stones and water, and ground probes. The second solution introduces the connection into one system of solar collectors, the air-compressor heat pump, the triple hydraulical coupling and ground probes. Into the third solution entered ground probes, solar collectors, absorptive heat pump and the gas boiler. The main elements of the fourth solution are compact heating and cooling devices and solar collectors, which work with warm water tank. The technological schemas with well-chosen devices are presented and the special attention on advantages and disadvantages of each solution is paid.

Keywords: alternative energy sources, solar collectors, absorptive heat pump, air-compressor heat pump, the ground probe

Łukasz GUZ¹, Zbigniew SUCHORAB¹ i Henryk SOBCZUK¹

KALIBRACJA SOND PSYCHROMETRYCZNYCH

PSYCHROMETRIC PROBES CALIBRATION

Abstrakt: Potencjał wody jest wyznacznikiem zdolności przemieszczania się wody w materiałach porowatych, jakimi są materiały budowlane. Gdy potencjał wody jest bliski zeru, para wodna zawarta w przegrodzie jest praktycznie w stanie nasycenia i istnieje ryzyko wykroplenia się wody wewnątrz konstrukcji. Zmierzony przez sondę psychrometryczną potencjał wody może być w prosty sposób przeliczony na wilgotność względną materiału porowatego. Aby możliwy był pomiar potencjału wody, należy każdą sondę skalibrować, tzn. określić zależność pomiędzy potencjałem wody i napięciem generowanym na termozłączu. W wyniku zapisu zmieniającego się napięcia na sondzie otrzymuje się krzywą psychrometryczną, której kształt odzwierciedla fizyczne zjawiska przemian fazowych wody zachodzących podczas pomiarów. Przy wilgotności względnej poniżej ok. 92% kształt krzywej psychrometrycznej jednak nie pozwala na jednoznaczne określenie etapu parowania wykroplonej na termozłączu wody, gdyż niewielka ilość wykroplonej wody, odparowując, nie powoduje ustabilizowania się temperatury termozłącza w punkcie rosy. Zmierzone wówczas napięcie generowane wskutek zjawiska Seebecka nie będzie dokładnie odzwierciedlać wilgotności względnej materiału porowatego, dlatego metody wykorzystujące do analizy napięcie na sondzie są wtedy obciążone pewnym błędem. Metoda analizy, wykorzystująca powierzchnię pola pod krzywą psychrometryczną, która jest proporcjonalna do czasu chłodzenia termozłącza, umożliwia w tych warunkach pomiar. Dzięki krzywej kalibracyjnej wiążącej powierzchnię pod krzywą psychrometryczną z potencjałem wody (lub też z wilgotnością względną) można określić stan wilgotności, pomimo iż kształt krzywej psychrometrycznej na to nie pozwala. Powyższa metoda może również obniżyć dolną granicę pomiarową wilgotności względnej dla sond psychrometrycznych.

Słowa kluczowe: sonda psychrometryczna, potencjał wody wilgotność względna, kalibracja

Zarówno planowanie modernizacji, jak i strategia wykonania prac modernizacyjnych i remontowych budynku zależy od aktualnego stanu zawilgocenia przegród budowlanych. Obiekty zabytkowe mają zwykle przegrody o znacznej miąższości, w których zawilgocenie zmienia się powoli i w sposób zróżnicowany w przekroju przegród.

Ocena zawilgocenia struktur budowlanych *in situ* jest utrudniona i przy zastosowaniu klasycznych metod wymaga pobrania próbki materiału. Ciągłe monitorowanie zmian zawilgocenia jest w takim przypadku niemożliwe. Nieinwazyjne mierniki wilgotności umożliwiają pomiar wilgotności tylko do określonej głębokości warstwy przegrody. Zastosowanie sondy psychrometrycznej do pomiaru potencjału w materiale budowlanym może rozwiązać te problemy. Podczas instalacji sondy (wiercenia otworu) przegroda nie ulega większemu uszkodzeniu. Zainstalowanie kilku sond na różnych głębokościach umożliwi pomiar zawilgocenia całego przekroju przegrody.

Sonda psychrometryczna umożliwia pomiar potencjału wody Ψ , który jest różnicą energii wiązania wody w materiale porowatym i w czystej wodzie, wyraża się go często w jednostkach ciśnienia [1]. Potencjał wody w materiale porowatym jest identyczny w stanie równowagi termodynamicznej we wszystkich fazach, w szczególności w fazie ciekłej i gazowej. Pomiar potencjału wody w materiale porowatym niesie zatem informację o wilgotności względnej RH badanego materiału. Zależność pomiędzy wilgotnością względną a potencjałem można opisać za pomocą równania:

¹ Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 40B, 20-618 Lublin, tel. 081 538 44 24, email: L.Guz @wis.pol.lublin.pl, Z.Suchorab@wis.pol.lublin.pl, H.Subczuk@wis.pol.lublin.pl

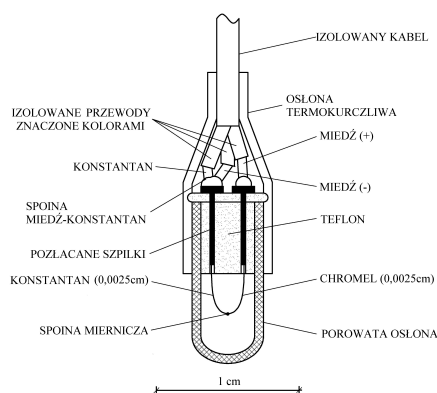
$$RH = \exp\left(-\frac{\Psi \cdot V_w}{R \cdot T}\right) \quad (1)$$

gdzie: RH - wilgotność względna [-], R - uniwersalna stała gazowa [J/mol·K], T - temperatura materiału porowatego [K], V_w - objętość molowa wody [m³/mol].

Do pomiaru potencjału wody za pomocą sondy psychrometrycznej wykorzystuje się zjawisko Seebecka, polegające na tym, że na złączu różnych metali generowana jest różnica potencjałów elektrycznych zależna od temperatury złącza, oraz zjawisko Peltiera, dzięki któremu pewna ilość ciepła jest pochłaniana lub oddawana zależnie od kierunku prądu przez termozłącze [2]. Wykorzystanie tych zjawisk umożliwia zmianę temperatury termozłącza w stosunku do temperatury otoczenia i to zarówno jej podniesienie, jak i obniżenie, a także pomiar aktualnej temperatury termozłącza.

Budowa sondy psychrometrycznej

Przekrój poprzeczny sondy psychrometrycznej pokazano na rysunku 1. Podstawowym elementem każdej sondy są spoiny: miernicza i odniesienia. Spoina miernicza jest wykonana poprzez zespawanie w osłonie azotu bardzo cienkich drutów konstantanowego i chromelowego o grubości 0,0025 cm każdy. Cienkie druty połączone są z przewodami sondy poprzez pozłacane szpilki większej średnicy. Nad wkładem teflonowym szpilki mierniczej. Przestrzeń pomiędzy spoinami odniesienia wypełniona jest żywicą epoksydową. Do pomiaru temperatury spoin odniesienia, czyli też temperatury sondy służy spoina powstała poprzez zespawanie przewodu miedzianego i konstantanowego [3].



Rys. 1. Budowa sondy psychrometrycznej

Fig. 1. Construction of the psychrometric probe

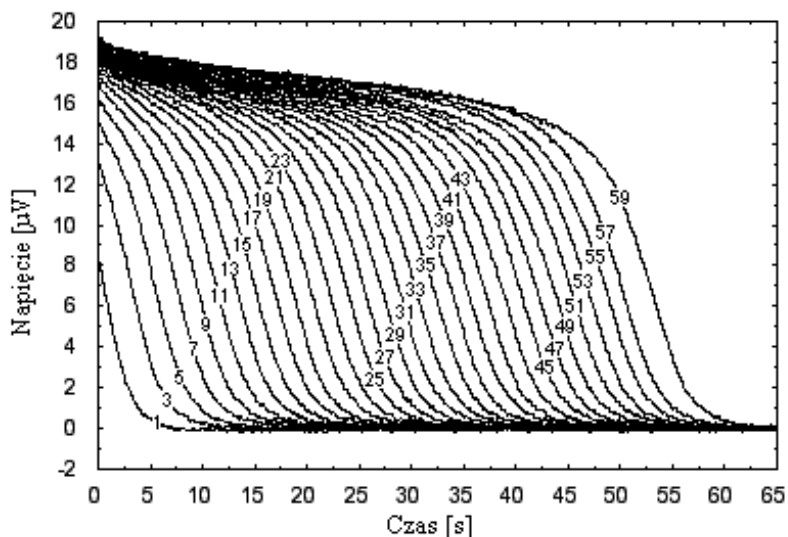
Zasada pomiaru

Pomiar potencjału wody za pomocą sondy psychrometrycznej składa się z kilku następujących po sobie etapów. Aby spowodować ochłodzenie spoiny mierniczej poniżej punktu rosy oraz wykroplenie się na niej wody, należy wymusić przepływ prądu

w odpowiednim kierunku o natężeniu ok. 3÷8 mA. Po wyłączeniu prądu chłodzącego skroplona woda odparowuje, powodując spadek temperatury złącza i w tym czasie następuje pomiar przebiegu napięcia generowanego w obwodzie spiny pomiarowej wskutek zjawiska Seebecka [4].

Do pomiarów wykorzystano mikrowoltomierz cyfrowy Easy Test LOM/mPts o szumach własnych kilkunastu nanowoltów, umożliwiającą pomiar sond psychrometrycznych Wescor PST-55. Wyniki wszystkich pomiarów były rejestrowane za pomocą komputera, który pozwolił na ich dalszą analizę.

W wyniku monitoringu zmieniającego się w czasie napięcia na sondzie otrzymuje się krzywe psychrometryczne. Początek pomiaru określony jest momentem wyłączenia prądu chłodzącego. Wykroplona na termozłączu woda, odparowując z intensywnością zależną od wilgotności względnej powietrza, odbiera energię z otoczenia, w wyniku czego temperatura termozłącza pomiarowego spada poniżej temperatury otoczenia. Wytworzone w termozłączu napięcie jest proporcjonalne do spadku jego temperatury i jest wyznacznikiem wilgotności względnej badanego materiału [5]. Proces pochłaniania ciepła podczas parowania i proces dopływu ciepła z otoczenia kompensują się w pewnym stopniu, dzięki czemu obserwuje się plateau na krzywej psychrometrycznej. Kompensacja ta trwa aż do wyparowania zapasu wody wykroplonej na złączu, kiedy to sygnał elektryczny gwałtownie zanika. W końcowej fazie pomiaru temperatura termozłącza powoli powraca do wartości początkowej i sygnał zmierza do zera. Rodzina krzywych psychrometrycznych otrzymanych podczas kalibracji sond w roztworze soli NaCl z zastosowaniem różnych czasów chłodzenia termozłącza przedstawiono na rysunku 2.

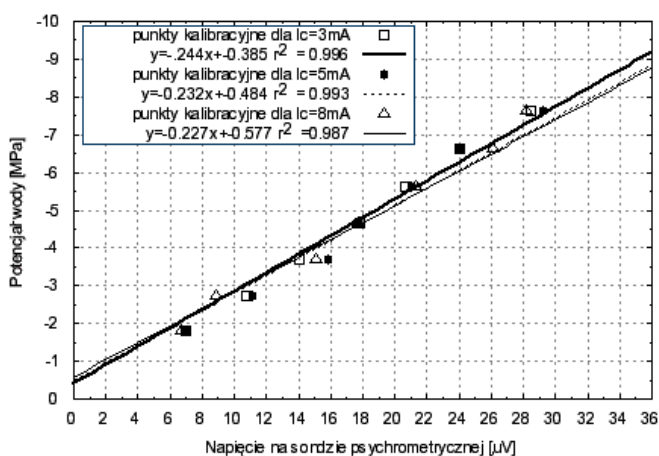


Rys. 2. Krzywe kalibracyjne dla roztworu soli NaCl o potencjale $-4,641$ MPa. Czas chłodzenia termozłącza od 1 do 59 s co 2 s; zastosowany prąd chłodzący wynosi 5 mA

Fig. 2. Psychrometric curves for NaCl salt solution with potential -4.641 MPa. Cooling time from 1 to 59 s; heating current 5 mA

Linie kalibracyjne

Gdy kalibracje przeprowadzi się dla roztworu soli o różnych stężeniach, można wykreślić linie kalibracyjne, których przykłady przedstawiono na rysunku 3. Do ustalenia zależności kalibracyjnej $\Psi=f(U)$ między potencjałem wody a napięciem generowanym przez sondę stosuje się roztwory soli o znanych potencjałach osmotycznych, wskutek czego powietrze nad roztworem ma określoną przez stężenie soli wilgotność względną [6]. Linie kalibracyjne zostały sporządzone dla prądów chłodzenia termozłącza 3; 5; 8 mA nad roztworami soli NaCl o potencjale: $-1,824$; $-2,746$; $-3,685$; $-4,641$; $-5,616$; $-6,615$ i $-7,631$ MPa. Dzięki równaniom linii kalibracyjnych można podczas badań skorelować napięcie na sondzie z aktualnym potencjałem wody.



Rys. 3. Linie kalibracyjne dla różnych prądów chłodzenia sporządzone nad roztworem soli NaCl

Fig. 3. Calibration lines for different cooling current obtained over NaCl salt solution

Jakkolwiek w szerokim zakresie potencjałów wody krzywe psychrometryczne mają opisane powyżej cechy i kształt, to w granicy niskiego potencjału kształt krzywych nie wykazuje tych cech, a raczej mają kształt podobny do krzywych z rysunku 2 otrzymanych dla czasu chłodzenia do około 15 s. Dla takich krzywych trudno jest jednoznacznie określić, gdzie się kończy i czy w ogóle występuje faza plateau, gdyż niewielka ilość wykroplonej wody, odparowując, nie powoduje ustabilizowania się temperatury termozłącza w punkcie rosy. Zmierzone wówczas napięcie generowane wskutek zjawiska Seebecka nie będzie dokładnie odzwierciedlać wilgotności względnej materiału porowatego, dlatego metody wykorzystujące do analizy napięcie na sondzie będą wtedy obarczone pewnym błędem. W takich sytuacjach pomocna jest analiza pola pod krzywą psychrometryczną.

Zastosowanie dłuższego czasu chłodzenia powoduje wykroplenie się większej ilości wody. Odparowanie większej ilości wody w fazie pomiaru trwa dłużej, a przez to plateau utrzymuje się dłużej, proporcjonalnie do długości czasu chłodzenia. Powyższy efekt jest widoczny na rodzinie krzywych przedstawionych na rysunku 2. Dla tak zestawionych krzywych psychrometrycznych można zauważyć proporcjonalny przyrost powierzchni

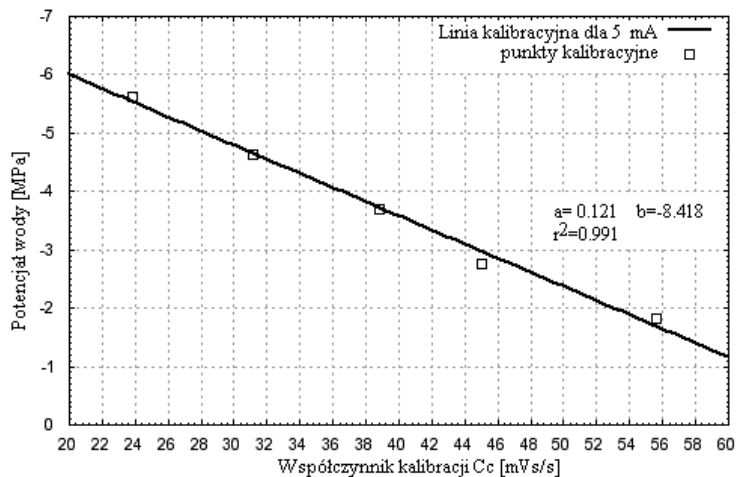
pod krzywą wraz ze wzrostem czasu chłodzenia. Przyrost pola jest proporcjonalny do czasu chłodzenia, nawet gdy krzywe nie mają określonego kształtu.

Pole pod krzywą łatwo określić w sytuacji, gdy krzywe psychrometryczne zapisane są w postaci cyfrowej. Wielkość ta jest stosunkowo nieczuła na poziom szumu, jakim obarczony jest pomiar mikrowoltowego sygnału. Dzieląc pole pod krzywą przez czas chłodzenia termozłącza, otrzymuje się stałą dla danego roztworu parametr C_c :

$$C_c = \frac{\int_0^t U(t)dt}{t_c} \quad (2)$$

gdzie: C_c - współczynnik kalibracji [$\mu\text{V}\cdot\text{s/s}$], U - napięcie na sondzie [μV], t_c - czas chłodzenia termozłącza [s], t - czas pomiaru [s].

Obliczone wartości współczynników kalibracji C_c dla roztworów soli o potencjale osmotycznym: $-1,824$; $-2,746$; $-3,685$; $-4,641$; $-5,616$; $-6,615$; i $-7,631$ MPa posłużyły do wykreślenia specyficznych linii kalibracyjnych. Przykładowa linia przedstawiona została na rysunku 4. Współczynniki kalibracji C_c wyznaczone podczas kalibracji układają się w linii prostej, co wskazuje na liniową zależność. Współczynnik korelacji współczynnika C_c dla różnych sond psychrometrycznych Wescor PST-55 mieścił się w granicach od 0,892 do 0,995.



Rys. 4. Linia kalibracyjna wykreślona z wykorzystaniem parametru pola pod krzywą psychrometryczną

Fig. 4. Calibration line charted using area under psychrometric curve

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, iż możliwe jest wykreślenie krzywej kalibracyjnej wykorzystującej jako parametr pole pod krzywą psychrometryczną. Krzywa kalibracyjna może być wykorzystana w sytuacji, gdy niemożliwe jest określenie na krzywych psychrometrycznych zakresów faz termodynamicznych, jak to ma często miejsce podczas badań w materiale o wilgotności względnej poniżej około 92%.

Podziękowanie

Powyższe badania były przeprowadzone w ramach grantu naukowego polskiego Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego Nr 4952/B/T02/2008/34.

Literatura

- [1] Sobczuk H.: *Badanie przepływu ciepła i wody w materiałach budowlanych*. [w:] II Kongres Inżynierii Środowiska, tom I, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, 2005, **32**, 77-91.
- [2] Kassem E.: *Measurements of moisture suction in hot mix asphalt mixes*. Texas A&M University, 2005, 7-26.
- [3] Wiebe H.H., Campbell G.S., Gardner W.H., Rawlings S.L., Cary J.W. i Brown R.W.: *Measurement of plant and soil water status*. Utah State Univ., Logan, UT, 1971, 2-26.
- [4] Andraski B.J. i Scanlon R.: *Thermocouple Psychrometry*, [w:] Methods of soil analysis (praca zbiorowa pod red. H. Dane, G.C. Topp). Soil Science Society of America, Madison, Wisc. 2002, 609-649.
- [5] Skierucha W., Walczak R.T. i Wilczek A.: *Monitoring system for verification of mass and energy transport models in porous media*. Instytut Agrofizyki PAN, Lublin 2004, 40-50.
- [6] Guz Ł. i Sobczuk H., *Badanie potencjału wody w materiałach budowlanych za pomocą sondy psychrometrycznej*. Proceedings of ECOpole, 2008, **2**(1), 185-190.

PSYCHROMETRIC PROBES CALIBRATION

Abstract: Water potential determines the ability of water migration in porous materials like buildings materials. When water potential is close to zero, water vapor contained in buildings materials is almost saturated and the risk of water vapor condensation in the wall construction appears. Water potential measured with psychrometric probe can be easily recalculated into moisture of the porous material. To enable the water potential measurements, each probe must be previously calibrated which means finding a correlation between water potential and voltage generated on thermocouple. As a result of voltage changes, the trace on thermocouple junction is forming calibration curve which shape reflects the physical phenomena of water phase transition during measurement. However at the low value of water potential, below 92%, the shape of psychrometric curve does not allow to determine the evaporation phase of condensed water on thermocouple. Evaporation of a small amount of water does not cause the temperature stabilization of the thermocouple at dew point temperature. Measured voltage generated through Seebeck effect would not precisely represent the relative moisture of the porous material, that is why the methods using this voltage on probe will be embarked with some error. In these circumstances very helpful can be the analysis method used field under psychrometric probe, that in some range is proportional to thermocouple cooling time. With calibration curve correlating field under psychrometric curve to water potential (or with relative humidity) it can be determined the water potential even when shape of psychrometric curve not allow to this. This method allows to decrease the lower boundary of measurements with psychrometric probe.

Keywords: psychrometric probe, water potential, relative humidity, calibration

Katarzyna JAROMIN¹, Tomasz BORKOWSKI¹, Grzegorz ŁAGÓD¹
i Marcin WIDOMSKI¹

ANALIZA WPŁYWU RODZAJU MATERIAŁU ORAZ CZASU I SPOSOBU EKSPLOATACJI KOLEKTORÓW KANALIZACJI GRAWITACYJNEJ NA PRĘDKOŚĆ PRZEPIYWU ŚCIEKÓW

INFLUENCE OF MATERIAL, DURATION AND EXPLOITATION MANNER OF SANITATION CONDUITS ON SEWAGE FLOW VELOCITY

Abstrakt: Podczas projektowania sieci kanalizacji sanitarnej założenie obliczeniowego spadku dna odcinka kanału, podobnie jak niezmiennosc przekroju oraz chropowatości, jest bliskie rzeczywistości. Spełnienie tego założenia zależy od jakości przewodów kanalizacyjnych oraz dokładności wykonania kanałów. Wszystkie wyżej wymienione elementy mają znaczący wpływ na średnie prędkości przepływu ścieków w kanalizacji grawitacyjnej i dobierane są w taki sposób, aby zapewnić samooczyszczanie kanału. Przeprowadzone badania pokazują rzeczywistą prędkość średnią przepływu ścieków po wieloletniej eksploatacji wybranych przewodów kanalizacyjnych. Zaprezentowano wyniki badań przeprowadzonych w 2008 r. w kolektorach kanalizacji sanitarnej miasta Chełm. W celu uwierzytelnienia otrzymanych wyników badania przeprowadzono dwiema niezależnymi metodami - metodą pływakową i dynamometryczną. Wykazano, iż wyznaczone prędkości przepływu ścieków w wybranych przewodach grawitacyjnej kanalizacji sanitarnej w Chełmie nie umożliwiają samooczyszczania z osadów ściekowych, pomimo że badane kanały zostały ułożone zgodnie z wytycznymi projektowania sieci kanalizacyjnej. W związku z powyższym kanał ulega zamuleniu, a zalegający osad niekorzystnie wpływa na warunki hydrauliczne w przewodzie.

Słowa kluczowe: przepływ becznieniowy, samooczyszczanie kanałów, pomiar prędkości przepływu

Analizując pracę sieci kanalizacyjnej można dostrzec wiele czynników i parametrów wpływających na zaburzenia jej funkcjonowania, pogarszające warunki transportu ścieków i osadów kanalizacyjnych. Jednym z podstawowych parametrów wpływających na warunki hydrauliczne przewodów jest współczynnik szorstkości n [1]. Jednakże, aby go określić, należy znać charakterystykę geometryczną przewodu, zwykle dokładnie opisaną w dokumentacji technicznej sieci, oraz rzeczywistą prędkość przepływu ścieków, a także ilość osadów zgromadzonych na dnie przewodów.

W pracy przedstawiono wyniki pomiarów prędkości w wybranych przewodach kanalizacji sanitarnej w Chełmie. Pomiaru zostały dokonane dwiema niezależnymi od siebie metodami: metodą pływakową i rurką Pitota-Darcy'ego.

Charakterystyka sieci kanalizacyjnej miasta Chełm

Sieć kanalizacyjną m. Chełm tworzą kanały kołowe o średnicy od 200 do 1400 mm. Przeważają przewody o średnicy 200 mm wykonane z kamionki i PVC. Ścieki odprowadzane są głównie w sposób grawitacyjny. Omawiana sieć kanalizacji sanitarnej wykonana jest z materiałów przedstawionych w tabeli 1 - wraz z długością sumaryczną oraz udziałem procentowym w całkowitej długości sieci kanalizacyjnej miasta Chełm.

¹ Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 40B, 20-618 Lublin, tel. 081 538 43 22, email: G.Lagod@wis.pol.lublin.pl

Tabela 1
Przewody wykonane z różnych materiałów w sieci kanalizacyjnej w Chełmie (stan na 2006 r. wg MPGK)

Table 1

Pipes made of different materials in the sewer system in Chelm (2006 by MPGK)

Materiał	Długość [m]	[%]
Kamionka	70 000	40
Beton	52 500	30
PVC	42 000	24
Żeliwo	7000	4
Cement	3500	2
Σ	175 000	100

Wśród przewodów kamionkowych największą część stanowią przewody o średnicy do 250 mm (57%), przewody o średnicy 250÷600 mm stanowią 43%, nie odnotowano natomiast w tej grupie przewodów powyżej średnicy 600 mm. Wśród przewodów wykonanych z PVC również dominują przewody o średnicy do 250 mm (75%). Przewody wykonane z betonu obejmują prawie wszystkie średnice, z czego średnice do 250 mm to 9% długości wszystkich przewodów betonowych, od 250 do 600 to 29%, zaś najczęściej występujące w tej grupie to średnice powyżej 600 mm (62%).

Materiał i metody

Dnia 25.02.2008 r. dzięki uprzejmości Miejskiego Przedsiębiorstwa Gospodarki Komunalnej wykonano pomiary terenowe na obiektach sieci kanalizacji sanitarnej w Chełmie. Pomiary polegały na wyznaczeniu prędkości ścieków w wybranych kanałach, pomiarze wysokości napełnienia kanału ściekami, wysokości złożeń osadu zalegających na dnie przewodu oraz temperatury ścieków. Jako główne kryterium wyboru przewodów do prac pomiarowych przyjęto wyznaczenie prędkości przepływu ścieków w przewodach w różnym wieku. Dlatego też wybrano kanały: na ulicy 3 Maja, oddany do eksploatacji w latach 80., kanał na ulicy Pilarskiego, oddany do eksploatacji w latach 70., oraz kanał na ulicy Karłowicza, eksploatowany od 2007 roku.

Za pomocą przymiaru liniowego mierzono napełnienie kanału ściekami oraz wysokość złożeń osadu, z termometru zaś odczytywano temperaturę ścieków. Do pomiaru prędkości ścieków użyto rurki Pitota-Darcy'ego. Prędkość przepływu ścieków w kanale obliczono, posługując się wzorem [2]:

$$v = 4,47\sqrt{h} \quad (1)$$

gdzie: v - prędkość przepływu ścieków [m/s], 4,47 - współczynnik korekcyjny [-], h - różnica wysokości między zwierciadłami cieczy w sondzie Pitota-Darcy'ego [m].

W celu weryfikacji tych danych prędkość ścieków dodatkowo zmierzono metodą pływakową. Odcinek kanału, na którym przeprowadzany był ten pomiar, dobrano tak, aby tor ruchu cieczy przebiegał równoległe do kierunku przewodu. Prędkość odcinkową przepływu ścieków obliczono ze wzoru [2]:

$$v = \frac{L}{t} \quad [\text{m/s}] \quad (2)$$

gdzie: v - prędkość przepływu ścieków [m/s], L - droga, jaką przebył pływak [m], t - czas przepływu pływaka [s].

Pozostałe dane niezbędne do obliczeń, czyli: spadek dna kanału i jego długość odczytane zostały dzięki uprzejmości pracowników Zakładu z programu GeoMapa.

Wyniki badań

Mierząc prędkość ścieków za pomocą rurki Pitota-Darcy'ego, na poszczególnych odcinkach kanałów, otrzymano wartości podane w tabelach 2-5.

Tabela 2

Prędkość mierzona za pomocą rurki Pitota-Darcy'ego na ul. 3 Maja, Ø 600; $i = 2,5\%$, beton

Table 2

Flow velocity measured by Pitot-Darcy probe, 3rd May St., Ø 600; $i = 2.5\%$, concrete

Lp.	Wysokość napełnienia h	Prędkość przepływu v	Średnia prędkość przepływu v_{sr}
	[m]	[m/s]	[m/s]
1	0,0050	0,316	0,311
2	0,0045	0,300	
3	0,0050	0,316	

Tabela 3

Prędkość mierzona za pomocą rurki Pitota-Darcy'ego na ul. 3 Maja, Ø 600; $i = 2,5\%$, beton

Table 3

Flow velocity measured by Pitot-Darcy probe, 3rd May St., Ø 600; $i = 2.5\%$, concrete

Lp.	Wysokość napełnienia h	Prędkość przepływu v	Średnia prędkość przepływu v_{sr}
	[m]	[m/s]	[m/s]
1	0,0060	0,346	0,341
2	0,0055	0,332	
3	0,0060	0,346	

Tabela 4

Prędkość mierzona za pomocą rurki Pitota-Darcy'ego na ul. Karłowicza, Ø 400; $i = 5,0\%$, PVC

Table 4

Flow velocity measured by Pitot-Darcy probe, Karłowicz St., Ø 400; $i = 5\%$, PVC

Lp.	Wysokość napełnienia h	Prędkość przepływu v	Średnia prędkość przepływu v_{sr}
	[m]	[m/s]	[m/s]
1	0,0025	0,224	0,238
2	0,0030	0,245	
3	0,0030	0,245	

Tabela 5

Prędkość mierzona za pomocą rurki Pitota-Darcy'ego na ul. Pilarskiego Ø 800; $i = 2,0\%$, beton

Table 5

Flow velocity measured by Pitot-Darcy probe, Pilarski St., Ø 800; $i = 2.0\%$, concrete

Lp.	Wysokość napelnienia h	Prędkość przepływu v	Średnia prędkość przepływu v_{sr}
	[m]	[m/s]	[m/s]
1	0,0140	0,529	0,532
2	0,0145	0,538	
3	0,0140	0,529	

Mierząc prędkość ścieków metodą pływakową, na poszczególnych odcinkach kanałów otrzymano wartości podane w tabelach 6-9.

Tabela 6

Wyniki pomiaru prędkości metodą pływakową na ul. 3 Maja, Ø 600; $i = 2,5\%$, beton

Table 6

Flow velocity measured by floating object method, 3rd May St., Ø 600; $i = 2.5\%$, concrete

Lp.	Czas przepływu			Długość odcinka [m]	Napelnienie [m]	Wysokość osadu [m]	Temp. ścieków [°C]	Prędkość [m/s]	Średnia prędkość [m/s]
	min	s	ms						
1	7	12	300	142,22	0,19	0,09	16	0,329	0,317
2	7	32	200					0,314	
3	7	20	30					0,323	
4	7	24	500					0,320	
5	7	52	410					0,301	

Tabela 7

Wyniki pomiaru prędkości metodą pływakową na ul. 3 Maja, Ø 600; $i = 2,5\%$, beton

Table 7

Flow velocity measured by floating object method, 3rd May St., Ø 600; $i = 2.5\%$, concrete

Lp.	Czas			Długość odcinka [m]	Napelnienie [m]	Wysokość osadu [m]	Temp. ścieków [°C]	Prędkość [m/s]	Średnia prędkość [m/s]
	min	s	ms						
1	3	41	150	75	0,195	0,09	16	0,339	0,336
2	3	50	30					0,326	
3	3	38	420					0,343	
4	3	33	170					0,352	
5	3	55	50					0,319	

Tabela 8

Wyniki pomiaru prędkości metodą pływakową na ul. Karłowicza, Ø 400; $i = 5,0\%$, PVC

Table 8

Flow velocity measured by floating object method, Karłowicz St., Ø 400; $i = 5\%$, PVC

Lp.	Czas			Długość odcinka [m]	Napelnienie [m]	Wysokość osadu [m]	Temp. ścieków [°C]	Prędkość [m/s]	Średnia prędkość [m/s]
	min	s	ms						
1	3	28	40	46,22	0,04	0,015	16,5	0,222	0,226
2	3	18	150					0,233	
3	3	25	30					0,225	
4	3	21	400					0,229	
5	3	30	70					0,220	

Tabela 9

Wyniki pomiaru prędkości metodą pływakową na ul. Pilarskiego, Ø 800; $i = 2,0\%$, beton

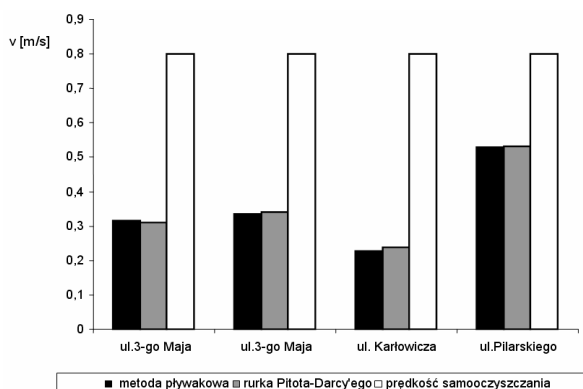
Table 9

Flow velocity measured by floating object method, Pilarski St., Ø 800; $i = 2.0\%$, concrete

Lp.	Czas			Długość odcinka [m]	Napelnienie [m]	Wysokość osadu [m]	Temp. ścieków [°C]	Prędkość [m/s]	Średnia prędkość [m/s]
	min	s	ms						
1	0	26	150	15,1	0,26	0,08	16	0,575	0,528
2	0	29	10					0,520	
3	0	30	30					0,502	
4	0	28	430					0,526	
5	0	29	120					0,517	

Omówienie wyników

Rysunek 1 i tabela 10 przedstawiają wyniki pomiarów prędkości przepływu ścieków metodą pływakową i za pomocą rurki Pitota-Darcy'ego.



Rys. 1. Wyniki pomiaru prędkość przepływu ścieków

Fig. 1. Results of sewage flow velocity measurements

Tabela 10

Zestawienie wyników pomiarów prędkości metodą pływakową i rurką Pitota-Darcy'ego

Table 10

Sewage flow velocity measurements by floating object method and Pitot-Darcy probe

Ulica	Metoda pływakowa	Rurka Pitota-Darcy'ego	Prędkość średnia
	v [m/s]	v [m/s]	v_{sr} [m/s]
3 Maja	0,317	0,311	0,314
3 Maja	0,336	0,341	0,339
Karłowicza	0,226	0,238	0,332
Pilarskiego	0,528	0,532	0,530

Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, iż w kanałach o długim czasie eksploatacji prędkości samooczyszczania $\geq 0,8$ m/s nie są obecnie zapewnione [3]. W badanych kanałach zaobserwowano zaleganie złożeń osadów o grubościach od 1,5 cm dla kanału użytkowanego od 2007 roku do 8÷9 cm dla kanałów użytkowanych około 20-30 lat.

Podsumowanie i wnioski

Podstawowym zadaniem projektanta sieci kanalizacji grawitacyjnej jest zapewnienie prędkości przepływu umożliwiającej samooczyszczanie się kanału [4, 5]. W przypadku braku takiej prędkości w przewodzie kanalizacyjnym będzie zachodził proces sedymentacji transportowanych osadów prowadzący do wytworzenia się złoża osadowego, zmniejszenia powierzchni czynnej kanału, wzrostu oporów ruchu, a zarazem zmniejszenia przepustowości danego odcinka sieci. Wyznaczone prędkości przepływu ścieków w wybranych przewodach kanalizacji sanitarnej w Chełmie mierzone podczas ustabilizowanych wysokich napełnień nie wystarczają do samooczyszczania z osadów ściekowych. Przeprowadzone pomiary prędkości ścieków oraz wysokości złożeń osadowych wykazały, iż w przypadku zbyt małej prędkości przepływu ścieków we wszystkich trzech badanych przewodach wystąpiło osadzanie się osadów. W kanałach eksploatowanych od 20-30 lat grubość warstwy osadów osiągnęła 15% średnicy, dla kanału użytkowanego ok. 30 lat oraz 10% dla przewodu eksploatowanego przez okres lat dwudziestu. Stan ten z pewnością niekorzystnie wpływa na warunki hydrauliczne pracy rozpatrywanych odcinków kanalizacji grawitacyjnej.

Podziękowanie

Dla Mistrza Sieci Kanalizacyjnej pana mgra Mariana Tarasewicza oraz pracowników technicznych Miejskiego Przedsiębiorstwa Gospodarki Komunalnej w Chełmie: pana Piotra Olidy i pana Krzysztofa Szyszkowskiego za pomoc w prowadzeniu badań oraz udostępnienie danych dotyczących sieci kanalizacyjnej miasta Chełma.

Literatura

- [1] Dąbrowski W.: Oddziaływanie sieci kanalizacyjnych na środowisko. Wyd. Polit. Krakowskiej, Kraków 2004.
- [2] Dębski K.: Hydrologia. Arkady, Warszawa 1970.

- [3] Heinrich Z.: Kanalizacja. WSiP, Warszawa 1999.
- [4] Błaszczyk W., Roman M. i Stamatello H.: Kanalizacja. Tom 1. Arkady, Warszawa 1974.
- [5] ATV - DVWK - A110P: Wytyczne do hydraulicznego wymiarowania i sprawdzania przepustowości kanałów i przewodów ściekowych. Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfälle. V., GFA. Wyd. Seidel Przywecki, Warszawa 1988.

INFLUENCE OF MATERIAL, DURATION AND EXPLOITATION MANNER OF SANITATION CONDUITS ON SEWAGE FLOW VELOCITY

Abstract: The assumption of computational inclination of the channel, as well as constancy of cross-section and roughness are close to reality. Accomplishment of these assumptions depends to pipes quality and conduits execution. The all mentioned elements influence the sewage flow mean velocity in gravitational sanitation systems and they are selected to ensure self-purification of the conduits. Our research shows the real mean velocity of sewage flow after long lasting exploitation of the selected conduits. This paper presents the results of research conducted in 2008 on sanitation system in Chelm city, Poland. The studies cover the analysis of the influence of pipe material, duration and exploitation manner on the value of sewage mean velocity. In order of validation of the gained results two methods of flow measurements were used - floating object and dynamometric. It was shown that gained velocities of sewage flow in chosen sanitation channels in Chelm, do not render the purification of the pipe - despite the fact that studied channels are fulfilling the binding guidelines. Consequently, the channel is silted and sediments are unfavourably influencing the hydraulic conditions of the flow.

Keywords: gravitational flow, sewer self-purification, flow velocity measurement

Alia JLILATI¹, Katarzyna JAROMIN¹, Marcin WIDOMSKI¹ i Grzegorz ŁAGÓD¹

CHARAKTERYSTYKA OSADÓW W WYBRANYM SYSTEMIE KANALIZACJI GRAWITACYJNEJ

CHARACTERISTICS OF SEDIMENTS IN CHOSEN SYSTEM OF GRAVITATIONAL SANITATION

Abstrakt: Osady w kanalizacji grawitacyjnej występują w przypadku, gdy prędkość przepływu ścieków spada poniżej prędkości hydraulicznego samooczyszczania przewodów. Osady mają duży wpływ na procesy przebiegające w systemie kanalizacyjnym, powodując między innymi znaczne okresowe wahania ładunku w dopływie do oczyszczalni. Gromadzące się na dnie przewodów osady powodują również zmianę kształtu i pola powierzchni przekroju czynnego przewodu, a tym samym wpływają na zmianę parametrów fizycznych i hydrodynamicznych całego systemu. Osady wpływają też w dużej mierze na rozwój korozji siarczanowej kanałów oraz na intensywność procesów biodegradacji ścieków w przewodach kanalizacyjnych. Badania dotyczące osadów ściekowych oraz związanych z nimi procesów są dość kosztowne, więc prowadzi się je na szerszą skalę jedynie w tych krajach, gdzie regulacje prawne wymagają matematycznego modelowania transportu masy zanieczyszczeń do oczyszczalni ścieków oraz przelewów burzowych. Wyniki takich badań dostarczają danych niezbędnych do kalibracji odpowiednich modeli matematycznych. Ogólna charakterystyka struktury i właściwości osadów powinna być znana na etapie rozważania metody doboru minimalnych spadków dna kanałów grawitacyjnych, ma także duże znaczenie podczas modelowania transportu ładunków zanieczyszczeń w sieci kanalizacyjnej oraz powiązanych z tym zagadnieniem procesów biodegradacji ścieków. W prezentowanej pracy przedstawiono klasyfikację osadów opracowaną na podstawie przeglądu literatury krajowej i zagranicznej oraz zaprezentowano wyniki badań klasyfikacyjnych osadów zlokalizowanych w sieci kanalizacyjnej miasta Chełm.

Słowa kluczowe: kanalizacja grawitacyjna, osady w kanalizacji, klasyfikacja osadów, transport osadów w kanalizacji

Osady w kanalizacji występują w przypadku, gdy prędkość przepływu ścieków spada poniżej prędkości hydraulicznego samooczyszczania przewodów. Osady mają duży wpływ na procesy przebiegające w systemie kanalizacyjnym, powodując między innymi znaczne wahania ładunku w dopływie do oczyszczalni w krótkich okresach czasu. Przy niskich wypełnieniach i niewielkich prędkościach gromadzą się w przewodach złogi osadu, wpływając na obniżenie ładunków, zaś przy wysokich napełnieniach i tym samym dużych prędkościach przepływu następuje wymywanie nagromadzonych na dnie kanału zanieczyszczeń powodujące nagły wzrost stężeń i ładunków w przepływających ściekach. Przekłada się to bezpośrednio na ładunek zanieczyszczeń dopływających do oczyszczalni lub przelewów burzowych, więc i odbiornika.

Gromadząc się na dnie przewodów, osady powodują również zmianę kształtu i pola powierzchni przekroju czynnego przewodu (utrudniają przepływ ścieków), a tym samym wpływają na zmianę parametrów fizycznych i hydrodynamicznych całego systemu [1-8]. Osady wpływają też w dużej mierze na rozwój korozji siarczanowej kanałów oraz na intensywność procesów biodegradacji ścieków w przewodach kanalizacyjnych [5-9].

Badania właściwości osadów kanalizacyjnych najczęściej przeprowadzane są ze względu na ustalenia poziomu uwalniania z nich zanieczyszczeń oraz określenia

¹ Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 40B, 20-618 Lublin, tel. 081 538 43 22, email: G.Lagod@wis.pol.lublin.pl

właściwości reologicznych, w szczególności granicznych naprężeń ścinających, które warunkują rozpoczęcie erozji osadów. Jednakże duże koszty powodują, iż prowadzi się je na szerszą skalę jedynie w tych krajach, gdzie regulacje prawne wymagają matematycznego modelowania transportu masy zanieczyszczeń do oczyszczalni ścieków oraz przelewów burzowych [9]. Wyniki takich badań dostarczają danych niezbędnych do kalibracji odpowiednich modeli matematycznych.

Klasyfikacja osadów w grawitacyjnych systemach kanalizacyjnych

W krajach zachodnioeuropejskich przyjęła się klasyfikacja osadów, w której wyróżniono [9-12]:

- A - osad nieorganiczny i niekohezyjny,
 - B - osad o szkielecie nieorganicznym tak jak A z tym, że zlepiony substancjami ropopochodnymi lub tłuszczami, wskutek czego wykazujący właściwości kohezyjne,
 - C - osad organiczny, przesuwany się po powierzchni osadów A oraz B wolniej niż przepływające ścieki,
 - D - biofilm (błona biologiczna) narastający na ścianach kanałów,
 - E - osady w zbiornikach retencyjnych.
- Czasami wyróżnia się dwie dodatkowe grupy osadów [9]:
- F - osady z wpustów deszczowych,
 - G - osady z przewodów tłocznych (przy podłączeniu fragmentów kanalizacji ciśnieniowej).

Najczęściej w kanalizacji gromadzą się osady z grupy A i B, co powoduje, że to w nich zakumulowany jest największy ładunek ChZT, choć stężenie zawartych w nich zanieczyszczeń jest mniejsze niż w osadach sklasyfikowanych jako C [9]. Największą zawartością zanieczyszczeń organicznych cechują się osady z grupy C, w których wartość ChZT wynosi do kilkuset g O₂ dm⁻³ (nawet 300÷500 g O₂ dm⁻³). Osady takie przesuwały się po powierzchni osadów A i B również w czasie przepływów przy niskim wypełnieniu przewodu kanalizacyjnego. Ze względu na występowanie w kanalizacji osadów C i D mają tam miejsce procesy biodegradacji zanieczyszczeń, gdyż w skład tych osadów wchodzi mikroorganizmy heterotroficzne, będące czynnikiem procesowym wspomnianych przemian. Osad z grupy D tworzą w przeważającej mierze żyjące na ściankach przewodów organizmy heterotroficzne, w związku z czym osady z tej grupy mają dużą zawartość związków organicznych. Chociaż grubość biofilmu (błony biologicznej) sklasyfikowanego jako grupa D jest niewielka, gdyż z reguły nie przekracza 2 mm, to jednak powoduje, że pod taką warstwą osadu mogą występować warunki beztlenowe. To z kolei przyczynia się między innymi do powstawania siarkowodoru, będącego przyczyną korozji siarczanowej powierzchni kanałów, która w pierwszej kolejności atakuje ich sklepienia, a następnie ścianki tuż powyżej zwierciadła ścieków. Osady typu E charakteryzują się znacznym rozdrobnieniem, w związku z czym mają dużą powierzchnię ziaren w jednostce objętości, co z kolei powoduje znaczną adsorpcję trudno rozpuszczalnych zanieczyszczeń organicznych oraz metali ciężkich. Grupa F spotykana w kanalizacji deszczowej oraz ogólnospławnej charakteryzuje się zmiennym składem uzależnionym od pory roku, szczególnie późną jesienią, gdy jest w niej dużo liści opadających z drzew. Osady z przewodów tłocznych - G często gromadzą się nie na dnie, lecz na sklepieniach kanałów,

a w takim przypadku zawierają z reguły dużą ilość związków organicznych, głównie tłuszczów.

Ogólna charakterystyka struktury i właściwości osadów powinna być znana na etapie rozważania metody doboru minimalnych spadków dna kanałów grawitacyjnych, ma także duże znaczenie podczas modelowania transportu ładunków zanieczyszczeń w sieci kanalizacyjnej oraz powiązanych z tym zagadnieniem procesów biodegradacji ścieków [9].

Samooczyszczanie z osadów kanalizacji grawitacyjnej

Wymogiem dla prawidłowej eksploatacji sieci kanalizacyjnej jest zapewnienie występowania w niej warunków samooczyszczania z osadów. Warunki takie występują z odpowiednią częstotliwością przy prawidłowym doborze spadków kanału. Jednakże ze względów ekonomicznych nie jest wskazane projektowanie spadków w sposób, który wyeliminowałby jakiegokolwiek odkładanie się osadów, zapewniając ich transport przez całą dobę. Stąd też przyjmowane zasady projektowania sieci kanalizacyjnych mają zapewnić okresowy transport większości osadów, a jednocześnie odprowadzenie maksymalnych rocznych natężeń przepływu oraz skuteczną wentylację kanałów [9, 13]. Tak więc w rzeczywistych warunkach pracy sieci kanalizacyjnej osady są okresowo akumulowane w kanałach, a następnie wymywane podczas przepływów o większych wartościach natężenia.

Jak wykazują badania terenowe oraz literaturowe, stężenie cząstek stałych jest nierównomierne w całym strumieniu przepływających ścieków i wraz ze zbliżaniem się do dna kanału wzrasta ono gwałtownie [5, 9]. Z uwagi na to, że istnieje jeszcze jeden wzrost stężenia fazy stałej, związany z nieruchomym osadem zalegającym na dnie kanału, transport zawiesziny w warstwie położonej pomiędzy tymi dwoma poziomami zagęszczenia fazy stałej określa się jako transport przydenny [9, 14]. Wiąże się on z występowaniem takich zjawisk, jak toczenie, przesuwanie oraz saltacja.

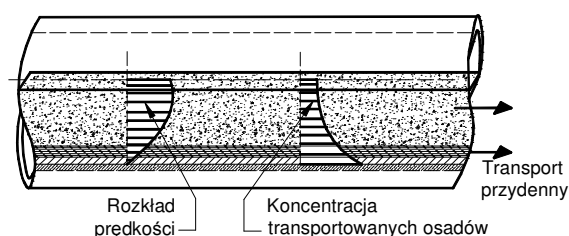
Informacje, które znajdują się chociażby w szeroko wykorzystywanej przez inżynierów literaturze [13, 15], mówią, iż aby system kanalizacyjny mógł pracować w sposób właściwy, należy podczas projektowania spadków uwzględnić warunek uzyskania najmniejszych prędkości zapewniających samooczyszczanie kanałów. Należy przez to rozumieć prędkości, które nie dopuszczają do tworzenia się osadów na dnie kolektorów. Wskazane jest, aby prędkości samooczyszczania występowały nawet przy minimalnych przepływach i minimalnych napełnieniach. Prędkości te są rozumiane w dwojaki sposób: jako prędkość unoszenia (prędkość niezamulająca) lub też jako prędkość graniczna (prędkość rozmywająca) [16].

Prędkość unoszenia jest prędkością średnią w przekroju czynnym, przy której wszystkie cząstki stałe są transportowane w kanale, częściowo w postaci zawieszonyj, a częściowo w postaci wleczonyj po jego dnie. Nie występuje w takim przypadku proces opadania zawiesziny ze ścieków i tworzenie się osadów na dnie kanału. Jest to terminologia, która przyjęła się w literaturze dotyczącej procesów w kanalizacji, a pochodząca z opisów badań transportu rumowisk w ciekach wód powierzchniowych [9, 14, 16].

Przez pojęcie prędkości granicznej (rozmywania) należy rozumieć taką średnią prędkość przepływu w przekroju poprzecznym, przy której inicjowany jest proces erozji osadów zdeponowanych przy niższych napełnieniach kolektorów. Badania laboratoryjne wykazały, iż osad jednorodny całkowicie usuwany jest z kanału już po przekroczeniu

opisywanej prędkości przepływu o kilkanaście procent [17-19]. Źródła literaturowe nie podają uniwersalnej wartości wymaganej prędkości granicznej, gdyż zależy ona zarówno od składu ścieków, rodzaju i kształtu ziaren osadu, jak i od wartości promienia hydraulicznego, a co za tym idzie - od kształtu i wymiaru kanału oraz jego napełnienia [9, 13, 19, 20].

Operując średnimi prędkościami w przekroju, zakłada się, że we wszystkich punktach rozpatrywanego przekroju prędkości są jednakowe, choć w rzeczywistości są one różne - najmniejsze przy dnie kanału, co ilustruje rysunek 1.



Rys. 1. Transport osadów w przewodzie kanalizacji grawitacyjnej przy stałej wysokości wypełnienia [11]

Fig. 1. Sediments transport in gravitational sanitation conduit – constant sewage level [11]

Ściśle dostosowanie się do najprostszej zasady utrzymania prędkości na poziomie około 1 m s^{-1} przy najmniejszych przepływach prowadziłyby, w niektórych przypadkach do zbyt dużych spadków kanałów, a co za tym idzie - do zbyt dużego i nieekonomicznego zagłębienia sieci. Należy jednak pamiętać, iż prędkość przepływu w kanałach ściekowych i kanałach deszczowych systemu rozdzielczego przy maksymalnie wypełnionym przekroju nie powinna być mniejsza niż $0,8 \text{ m s}^{-1}$. Gdy takiej prędkości nie można zapewnić, powinna być przewidziana możliwość płukania sieci.

Trzecia wartość prędkości przepływu ścieków, ważna z punktu widzenia żywotności systemu kanalizacyjnego, to prędkość, której przekroczenie prowadzi do erozji kolektora. Aby nie dochodziło do mechanicznego uszkodzenia kanałów przez wleczone w strefie przydennej cząstki stałe, prędkości przepływu ścieków nie powinny przekraczać $3,0 \text{ m s}^{-1}$ dla rur betonowych i ceramicznych oraz $5,0 \text{ m s}^{-1}$ dla rur żelbetowych i żeliwnych. W kanałach deszczowych i ogólnospławnych dopuszczalna maksymalna prędkość wynosi $7,0 \text{ m s}^{-1}$ [13].

Nowsze podejście do problemu hydraulicznego samooczyszczania kolektorów kanalizacyjnych opisane jest za pomocą metody krytycznych naprężeń stycznych [21, 22].

Obie wspomniane metody - bazująca na prędkościach samooczyszczania oraz krytycznych naprężeniach stycznych pozwalają osiągnąć ten sam cel, którym jest ochrona kanałów ściekowych sieci grawitacyjnej przed odkładaniem się na ich dnie warstw transportowanych cząstek stałych. Jest to bardzo ważne ze względu na kohezyjne właściwości powstających w ten sposób osadów [23-25], ponieważ o ile świeże złoża osadowe mogą być usunięte przy naprężeniach ścinających na granicy osad-ścieki już przy wartościach rzędu $1,8 \text{ N m}^{-2}$, to po okresie wieloletniej eksploatacji do usunięcia odłożonych w kanałach osadów potrzebne są naprężenia rzędu 800 do 1000 N m^{-2} . Dla zilustrowania skali problemu należy dodać, iż w czasie pogody deszczowej w kanałach ogólnospławnych prowadzonych ze stosunkowo dużymi spadkami naprężenia ścinające nie

przekraczają 20 N m^{-2} (z wyjątkiem kanalizacji w terenach górskich). Tak więc spadek kanału sanitarnego powinien zapewniać cykliczne w ciągu doby usuwanie nagromadzonych osadów podczas maksymalnych przepływów ścieków lub w kanalizacji ogólnospławnej w czasie pogody deszczowej z dużą częstotliwością opadu o odpowiednim natężeniu. Jeśli warunek ten nie jest spełniony, to po kilku latach eksploatacji kolektorów jedynie specjalistyczne metody renowacyjne są w stanie przywrócić hydrauliczną przepustowość kanału. Działania techniczne usuwające nagromadzone osady są jednak bardzo kosztowne, stąd też prawidłowe dobranie minimalnych spadków zapewniających odpowiednie prędkości przepływu (odpowiednie wartości naprężeń ścinających) nabiera dużego znaczenia na etapie projektowania systemu kanalizacyjnego. Ponadto osady gromadzące się na dnie kanałów sieci ogólnospławnej są poważnym zagrożeniem dla wód odbiornika obciążanego zrzutami zanieczyszczeń z przelewów burzowych, powodują także nierównomierności w obciążeniach oczyszczalni ścieków ładunkiem zanieczyszczeń.

Podsumowanie

Przytoczone dane dotyczące jakości i transportu osadów oraz doboru spadków w kanalizacji grawitacyjnej są bardzo ważne podczas prac projektowych sieci kanalizacyjnej, a także modelowania jej pracy w zmiennych warunkach środowiskowych.

Podczas badań prowadzonych w chełmskiej sieci kanalizacyjnej najczęściej spotykanymi osadami były takie, które można przypisać do grupy B. Błona biologiczna sklasyfikowana jako grupa C występowała tylko poniżej zwierciadła ścieków, nie zaobserwowano natomiast jej rozwoju w obszarach powyżej granicy lustra ścieków. Osady sklasyfikowane w grupie G wystąpiły w przewodach kanalizacji grawitacyjnej w Chełmie w miejscach wprowadzania do niej ścieków z nielicznych odcinków sieci ciśnieniowej.

Literatura

- [1] Wilderer P.A., Cunningham A. i Schnidler U.: *Hydrodynamic and shear stress: report from the discussion session*. Water Sci. Technol., 1995, **32**(8), 271-271.
- [2] Chebbo G., Bachoc A., Laplace D. i Le Guennec B.: *The transfer of solids in combined sewer networks*. Water Sci. Technol., 1995, **31**(7), 95-105.
- [3] Mark O., Appelgren C. i Larsen T.: *Principles and approaches for numerical modeling of sediment transport in sewers*. Water Sci. Technol., 1995, **31**(7), 107-115.
- [4] Ristenpart E., Ashley R.M. i Uhl M.: *Organic near-bed fluid and particulate transport in combined sewers*. Water Sci. Technol., 1995, **31**(7), 61-68.
- [5] Arthur S. i Ashley R.M.: *Near bed solids transport rate prediction in a combined sewer network*. Water Sci. Technol., 1997, **36**(8-9), 129-134.
- [6] Ackers J.C., Butler D. i May R.W.P.: *Design of sewers to control sediment problems*. Construction Industry Research and Information Association. Report 141, London 1996.
- [7] Nalluri C., El-Zaemey A.K. i Chan H.L.: *Sediment transport over fixed deposited bed in sewers - an appraisal of existing models*. Water Sci. Technol., 1997, **36**(8-9), 123-128.
- [8] Ahyerre M., Chebbo G. i Saad M.: *Sources and erosion of organic solids in a combined sewer*. Urban Water, 2000, **2**, 305-315.
- [9] Dąbrowski W.: *Oddziaływanie sieci kanalizacyjnych na środowisko*. Wyd. Polit. Krakowskiej, Kraków 2004.
- [10] Crabtree R.W.: *A classification of combined sewer sediment types and characteristic*. WRc Report No. ER 324 E, 1988.
- [11] McGregor I., Ashley R.M. i Oduyemi K.O.K.: *Pollutant release from sediments in sewer systems and their potential for release into receiving waters*. Water Sci. Technol., 1993, **28**(8-9), 161-169.
- [12] Hvitved-Jacobsen T.: *SEWER PROCESSES* Microbial and Chemical Process Engineering of Sewer Networks. CRC PRESS, Boca Raton, London, New York, Washington 2002.

- [13] Błaszczyk W., Stomatello H. i Błaszczyk P.: *Kanalizacja. Tom 1. Sieci i pompownie*. Arkady, Warszawa 1983.
- [14] Palarski J.: *Hydrotransport*. WNT, Warszawa 1982.
- [15] Imhoff K. i Imhoff K.R.: *Kanalizacja miast i oczyszczanie ścieków. Projprzem-EKO*, Bydgoszcz 1996.
- [16] Sawicki J.: *Przepływy ze swobodną powierzchnią*. WN PWN, Warszawa 1998.
- [17] May R.W.P., Ackers J.C., Butler D. i John S.: *Development of design methodology for self-cleansing sewers*. *Water Sci. Technol.*, 1996, **33**(9), 195-205.
- [18] Nalluri C. i Alvarez E.M.: *The influence of cohesion on sediment behavior*. *Water Sci. Technol.*, 1992, **25**(8), 151-164.
- [19] Nalluri C. i Ghani A.A.: *Design options for self-cleansing storm sewers*. *Water Sci. Technol.*, 1996, **33**(9), 215-220.
- [20] Gent R., Crabtree B. i Ashley R.: *A review of model development based on sewer sediments research in the UK*. *Water Sci. Technol.*, 1996, **33**(9), 1-7.
- [21] Kwietniewski M. i Nowakowska-Błaszczyk A.: *Obliczenia hydrauliczne kanałów ściekowych na podstawie krytycznych naprężeń, Nowa technika w inżynierii sanitarnej, Wodociągi i kanalizacja*. Arkady, Warszawa 1981.
- [22] Puchalska E. i Sowiński M.: *Wymiarowanie kanałów ściekowych metodą krytycznych naprężeń stycznych*. *Ochr. Środow.*, 1984, **434**(3-4), 20-21.
- [23] Crabtree R.W., Ashley R. i Gent R.: *Mousetrap: Modelling of real sewer sediment characteristics and attached pollutants*. *Water Sci. Technol.*, 1995, **31**(7), 43-50.
- [24] Berlamont J.E. i Torfs H.M.: *Modeling (partly) cohesive sediment transport in sewer systems*. *Water Sci. Technol.*, 1996, **33**(9), 171-178.
- [25] Łagód G., Sobczuk H. i Suchorab Z.: *Kolektory kanalizacyjne jako część kompleksowego układu oczyszczania ścieków*. II Kongres Inżynierii Środowiska. Materiały, tom 1. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, 2005, **32**, 835-843.

CHARACTERISTICS OF SEDIMENTS IN CHOSEN SYSTEM OF GRAVITATIONAL SANITATION

Abstract: Sediments in gravitational sanitation systems appear when the velocity of flow decreases below the value of the hydraulic self-purification. The sediments have the significant influence on the processes in the sanitation systems causing the periodical fluctuation of loads entering the wastewater treatment plants. The sediments deposited in the channel are also causing the changes of the shape of pipe cross-section thus influencing the changes of physical and hydrodynamic parameters of the whole system. The sediments are also influencing the development of the sulphuric corrosion of pipes and intensity of biological biodegradation of wastewater in sanitation conduits. The research concerning the wastewater sediments and the connected processes are pretty costly so they are only conducted in countries in which the bidding law requires the mathematical modeling of mass transport to the wastewater plants and storm spillways. The results of this research give the necessary data to calibration of hydraulic models. The general description of structure and properties of sediments should be known at the stage of the consideration of minimal inclinations of conduits. It is also very important during the modeling of pollutants load transport in sanitation system and the process of wastewater biodegradation. The classification of sediments based on literature research and the results of classification research in sanitary systems in Chelm, Poland were presented in this study.

Keywords: gravitational sewer system, sludge in sewer system, sludge classification, sludge transport in sewer system

Hanna KIERZKOWSKA-PAWLAK¹

ABSORPCJA I DESORPCJA DITLENKU WĘGLA Z PRZESYCONYCH ROZTWORÓW WĘGLANU PROPYLENU

PRESSURE SWING ABSORPTION OF CARBON DIOXIDE IN PROPYLENE CARBONATE SOLUTIONS

Abstrakt: Zaprezentowano wyniki badań szybkości absorpcji i desorpcji CO₂ z przesyconych roztworów węglanu propylenu. Badania prowadzono w okresowym reaktorze zbiornikowym z mieszadłem w zakresie temperatury (293,15÷323,15) K. Pomiar składał się z etapu absorpcji gazu, a następnie desorpcji wywołanej przez obniżenie ciśnienia gazu nad roztworem. W zależności od stopnia przesyconienia roztworu zaobserwowano wystąpienie obszaru desorpcji dyfuzyjnej i nukleacyjnej. Otrzymane wyniki wskazują na wzrost szybkości desorpcji CO₂ wraz ze wzrostem stopnia przesyconienia roztworu, temperatury i szybkości obrotowej mieszadła.

Słowa kluczowe: separacja CO₂, desorpcja nukleacyjna, szybkość ruchu masy, przesyconienie

Procesy desorpcji składnika gazowego z roztworu przesyconego mają duże znaczenie przemysłowe. Idea absorpcji zanieczyszczenia gazowego w danym rozpuszczalniku, a następnie jego desorpcji, która prowadzi do regeneracji absorbentu, znajduje zastosowanie w licznych technologiach usuwania SO₂, H₂S, CO₂ oraz NH₃ z gazów przemysłowych i odlotowych. O kosztach oczyszczania gazów metodami absorpcyjnymi decyduje praca wężla regeneracji absorbentu, dlatego prawidłowe zaprojektowanie właśnie tej operacji jest szczególnie ważne [1]. Przykładem potencjalnego zastosowania technologii absorpcji jest separacja CO₂ z gazów odlotowych z procesów energetycznego spalania paliw. Przegląd istniejących technologii separacji CO₂ wskazuje na możliwość zastosowania w tej dziedzinie metod wykorzystujących absorpcję fizyczną w węglanie propylenu, metanolu, glikolach bądź chemiczną w wodnych roztworach amin [2]. W procesie desorpcji, inicjowanej przez obniżenie ciśnienia lub wzrost temperatury, następuje regeneracja rozpuszczalnika i uwolnienie CO₂, który następnie jest sprężany do postaci ciekłej lub nadkrytycznej oraz zatłaczany do podziemnych struktur geologicznych.

Problemom desorpcji składnika gazowego z roztworu przesyconego poświęcono w literaturze niewiele uwagi w porównaniu do absorpcji. Pod wieloma względami desorpcja zachodząca według mechanizmu dyfuzyjnego jest odwróceniem absorpcji. W przypadku gdy desorpcji gazu z roztworu towarzyszy nukleacja pęcherzy gazowych w fazie ciekłej, stosowanie analogicznego opisu ruchu masy jak dla absorpcji jest niewłaściwe ze względu na zasadniczą zmianę mechanizmu procesu.

Obecnie nie ma zadowalającej teorii, która pozwoliłaby na ilościowy opis procesu desorpcji w obszarze przenoszenia nukleacyjno-dyfuzyjnego. Brakuje metod obliczeń szybkości desorpcji uwzględniającej wzajemne oddziaływanie i wpływ hydrodynamiki, dyfuzyjnego ruchu masy i szybkości nukleacji na ogólną szybkość procesu, co zmusza wielu badaczy do opisu procesu za pomocą zależności półempirycznych [3].

Przedmiotem badań prezentowanych w tej pracy jest desorpcja ditlenku węgla z przesyconych roztworów wywołana przez obniżenie ciśnienia ogólnego nad cieczą. Jako

¹ Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, ul. Wólczańska 213, 90-924 Łódź, tel. 042 631 37 74, email: kierzkow@p.lodz.pl

absorbent zastosowano węgiel propylenowy ($C_4H_6O_3$) wykorzystywany w skali przemysłowej w technologii Fluor-Solvent. Celem badań desorpcji przy znacznym przesyleniu fazy ciekłej rozpuszczonym gazem była doświadczalna ocena wpływu stopnia przesylenia roztworu, temperatury i szybkości obrotowej mieszadła na szybkość desorpcji. Wyniki prezentowane w niniejszej pracy stanowią jedynie fragment szerszego programu badawczego związanego z określeniem kinetyki desorpcji nukleacyjnej dla wybranych układów absorpcyjnych.

Część doświadczalna i wyniki badań

Pomiary prowadzono w warunkach okresowych w reaktorze zbiornikowym z mieszadłem o pojemności nominalnej 250 cm^3 . Omawiany reaktor stanowi integralną część kalorymetru reakcyjnego CPA (*Chemical Process Analyser*, ChemiSens AB, Szwecja). Szklane ściany reaktora umożliwiły obserwację przebiegu procesu. Cykl pomiarowy składał się z etapu absorpcji, w którym nasycano roztwór gazem do stanu równowagi fizykochemicznej w danych warunkach ciśnienia i temperatury, a następnie desorpcji wywołanej przez obniżenie ciśnienia ogólnego nad cieczą. Badania wykonano w zakresie temperatury $293,15 \div 323,15\text{ K}$ i w zakresie ciśnienia $0,1 \div 1,5\text{ MPa}$. Pomiary szybkości desorpcji prowadzono dla różnych początkowych stopni przesylenia σ_0 . Szybkość obrotową mieszadła zmieniano w przedziale $(100 \div 250)\text{ min}^{-1}$. W obu etapach procesu rejestrowano zmiany ciśnienia gazu: zmniejszenie ciśnienia podczas etapu absorpcji oraz zwiększenie podczas desorpcji. Ciągły pomiar zmian ciśnienia gazu w reaktorze pozwolił na obliczenie szybkości absorpcji/desorpcji, ilości pochłoniętego lub wydzielonego gazu, jego zawartości w cieczy c_A i przesylenia roztworu σ zdefiniowanego jako:

$$\sigma = \frac{c_A}{c_A^*} - 1 \quad (1)$$

gdzie: c_A - stężenie gazu w rdzeniu cieczy [$\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$], c_A^* - równowagowe stężenie gazu w cieczy. Stężenie równowagowe CO_2 odpowiada równowagowej rozpuszczalności gazu w danych warunkach ciśnienia i zostało obliczone na podstawie prawa Henry'ego.

Szybkość absorpcji CO_2 można opisać równaniem:

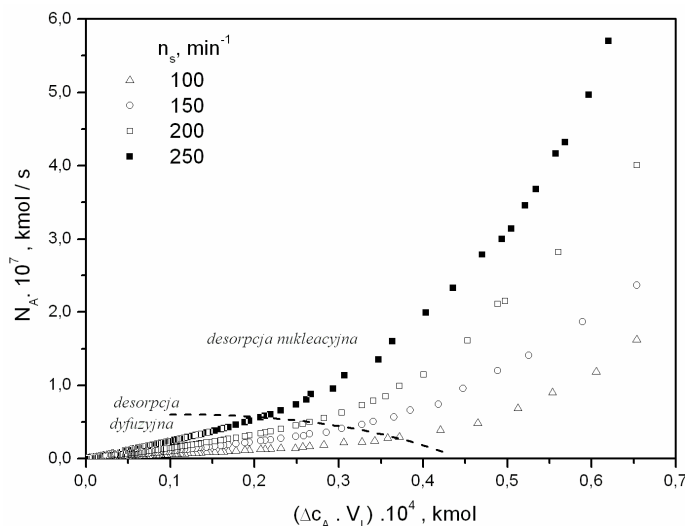
$$N_{A,abs} = (k_L a) V_L (c_A^* - c_A) \quad (2)$$

gdzie: $k_L a$ - objętościowy współczynnik wnikania masy w fazie ciekłej [s^{-1}], V_L - objętość roztworu. Dla desorpcji obowiązuje analogiczne równanie:

$$N_{A,des} = (k_L a)_{des} V_L (c_A - c_A^*) \quad (3)$$

Wyniki badań szybkości desorpcji N_A [$\text{kmol}\cdot\text{s}^{-1}$] analizowano zgodnie z jej zależnością od siły napędowej procesu ($c_A - c_A^*$). Na rysunku 1 zilustrowano wpływ szybkości obrotowej mieszadła na szybkość desorpcji CO_2 z przesyconych roztworów węgla propylenowego dla czterech przykładowych eksperymentów wykonanych dla tych samych warunków początkowych przesylenia roztworu $\sigma_0 = 2,73$. Otrzymane zależności wskazują na zmniejszenie szybkości desorpcji ze spadkiem szybkości obrotowej mieszadła i przesylenia roztworu, które zmieniało się od wartości maksymalnej na początku procesu σ_0 do $\sigma = 0$ na końcu, gdy układ osiągnął stan równowagi fizykochemicznej. Na wykresie

wyraźnie zaznaczają się dwa obszary desorpcji: nukleacyjna i dyfuzyjna. W początkowym etapie przebiegu procesu dla dużych wartości przesylenia roztworu (czyli dla dużej siły napędowej) o szybkości desorpcji decyduje zjawisko nukleacji pęcherzy gazowych w cieczy, w których wydziela się część zaabsorbowanego CO_2 . W obszarze desorpcji nukleacyjnej szybkość desorpcji jest dużo większa niż absorpcji dla danej siły napędowej, ze względu na zwiększenie powierzchni międzyfazowej, która wpływa na intensywność procesu. Wraz ze spadkiem stopnia przesylenia zanika zjawisko nukleacji pęcherzy gazowych w cieczy i ruch masy odbywa się na drodze dyfuzji. W tym obszarze szybkość desorpcji zależy liniowo od siły napędowej procesu. W desorpcji dyfuzyjnej objętościowy współczynnik wnikania masy w fazie ciekłej $(k_L a)_{des}$, wyznaczony jako nachylenie prostej opisującej zależność szybkości desorpcji od siły napędowej, jest równy współczynnikowi $k_L a$, wyznaczonemu w procesie absorpcji. Jak widać z wykresu, krytyczna wartość przesylenia roztworu σ_{kryt} , przy którym desorpcja zachodzi jeszcze według mechanizmu dyfuzyjnego, zależy od szybkości obrotowej mieszadła, czyli burzliwości w układzie. Fakt ten można przypisać intensyfikacji procesu desorpcji, a przede wszystkim zjawiska nukleacji ze wzrostem intensywności mieszania. Im większa burzliwość w cieczy, tym nukleacja pęcherzy gazowych zachodzi przy mniejszej sile napędowej procesu, czyli przy mniejszych wartościach przesylenia σ . W warunkach technicznych prowadzenia desorpcji zawsze występuje nukleacja heterogenna, zarodkowanie pęcherzy gazowych zachodzi między innymi na powierzchni ścian reaktora i mieszadła. Wzrost intensywności mieszania ułatwia etap odrywania pęcherzy, co powoduje obniżenie granicznej wartości przesylenia, przy którym inicjuje się desorpcja nukleacyjna. Podobne wnioski wynikają z wcześniejszych badań desorpcji w układzie CO_2 - *N*-metylopirolidon [4].

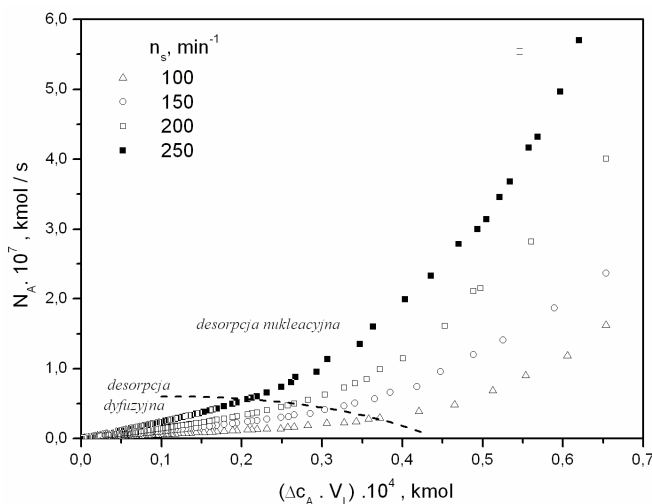


Rys. 1. Wpływ szybkości obrotowej mieszadła n_s na szybkość desorpcji CO_2 z przesyconych roztworów węglanu propyleny w temperaturze 293,15 K (początkowa wartość przesylenia roztworu we wszystkich eksperymentach $\sigma_0 = 2,73$)

Fig. 1. Influence of stirring speed n_s on CO_2 desorption rate from supersaturated propylene carbonate solutions at 273.15 K (for the initial supersaturation of the solution of $\sigma_0 = 2.73$ in all runs)

Rysunek 2 ilustruje wpływ temperatury na szybkość desorpcji CO₂. Na wykresie przedstawiono zależność szybkości procesu od siły napędowej dla dwóch przykładowych eksperymentów w temperaturze 293,15 i 323,15 K. Pozostałe parametry operacyjne, takie jak szybkość obrotowa mieszadła i początkowa wartość przesylenia roztworu, były zbliżone w obu pomiarach. Dla porównania linią przerywaną zaznaczono na wykresie szybkość desorpcji dyfuzyjnej. Otrzymane zależności wskazują na wzrost szybkości desorpcji ze wzrostem temperatury. Ten wzrost widoczny jest w obu obszarach desorpcji. Współczynnik $(k_L a)_{des}$ wyznaczony dla desorpcji dyfuzyjnej jako nachylenie prostej na rysunku 2 (linia przerywana) rośnie wraz z temperaturą, co jest zgodne z ogólnym trendem wpływu temperatury na objętościowy współczynnik wnikania masy w fazie ciekłej. Dla desorpcji nukleacyjnej możliwe jest wyznaczenie chwilowej wartości współczynnika $(k_L a)_{des}$, który maleje w miarę uwalniania się gazu z roztworu jako stosunek chwilowej szybkości desorpcji $N_{A,des}$ do iloczynu siły napędowej i objętości roztworu V_L . Analizując wyniki dla desorpcji nukleacyjnej, daje się zauważyć wykładniczy charakter wpływu siły napędowej procesu (czyli przesylenia roztworu) na szybkość desorpcji, a dokładniej na współczynnik $(k_L a)_{des}$, który maleje ze spadkiem przesylenia roztworu aż do stałej wartości w obszarze dyfuzyjnym. Ilościowe oszacowanie tego wpływu wykracza poza ramy niniejszej pracy.

Prezentowane w tej pracy wyniki pomiarów szybkości desorpcji CO₂ z przesyconych roztworów węgla propylenu oraz rezultaty przeprowadzonych badań w innych układach CO₂-ciecz [4] stanowiąc będą podstawę do opisu kinetyki desorpcji nukleacyjnej za pomocą zależności półempirycznych. Problem opisu desorpcji w warunkach nukleacji pęcherzy gazowych jest bardzo ważny zarówno z punktu widzenia poznawczego, jak i aplikacyjnego. Desorpcja nukleacyjna występuje bowiem w większości przemysłowych instalacji oczyszczania gazów odlotowych w węzle regeneracji absorbentu.



Rys. 2. Wpływ temperatury na szybkość absorpcji i desorpcji w funkcji siły napędowej procesu dla układu CO₂-węgiel propylenowy (szybkość obrotowa mieszadła $n_s = 200 \text{ min}^{-1}$)

Fig. 2. Influence of temperature on CO₂ absorption and desorption rate versus driving force for CO₂-propylene carbonate system (for the stirring speed of $n_s = 200 \text{ min}^{-1}$)

Podsumowanie i wnioski

- Dla układu CO₂-węglan propylenu zaobserwowano wystąpienie obszaru desorpcji dyfuzyjnej i nukleacyjnej.
- Otrzymane wyniki wskazują na wzrost szybkości desorpcji CO₂ wraz ze wzrostem stopnia przesyconienia roztworu, temperatury i szybkości obrotowej mieszadła.
- Analiza wyników dla desorpcji nukleacyjnej wskazuje na wykładniczą zależność objętościowego współczynnika wnikania masy w fazie ciekłej (k_{LA})_{des}, a tym samym szybkości desorpcji od przesyconienia roztworu.

Podziękowanie

Praca finansowana w ramach grantu MNiSzW Nr 1 T09C 018 30.

Literatura

- [1] Kohl A. i Nielsen R.: Gas Purification, 5th ed. Gulf Publishing Co., Houston 1997.
- [2] Yang H., Xu Z., Fan M., Gupta R., Slimane R.B. i Bland A.E.: *Progress in carbon dioxide separation and capture: A review*. J. Environ. Sci., 2008, **20**(1), 14-27.
- [3] Lubethin S.D.: *Why is it much easier to nucleate gas bubbles than theory predicts?* Langmuir, 2003, **19**, 2575-2589.
- [4] Kierzkowska-Pawlak H.: *Pressure swing absorption of carbon dioxide in n-methyl-2-pyrrolidone solutions*. Polish J. Chem. Technol., 2007, **9**(2), 106-109.

PRESSURE SWING ABSORPTION OF CARBON DIOXIDE IN PROPYLENE CARBONATE SOLUTIONS

Abstract: The rates of CO₂ desorption from supersaturated propylene carbonate solutions were investigated at temperature range (293.15÷323.15) K using laboratory reaction calorimeter. Measurements were based on a batch isothermal absorption in the agitated vessel and subsequent desorption, which was initialized by the pressure release in the system. Based on the measured values of pressure change, the desorption rate was determined and compared with the absorption rate at the same driving force. The obtained results show that the CO₂ desorption rate increases with increasing supersaturation, stirring speed and temperature. Two distinct mechanisms of desorption were observed depending on the supersaturation of the solution. For low supersaturations, the desorption process can be regarded as a reverse one to the absorption. The desorption rate under bubbling conditions was significantly greater than the absorption rate for the same driving force. The present finding would be helpful for design considerations of the regeneration step in several industrial processes for separating CO₂ based on physical solvents. Although this study has provided an improved understanding of the desorption process, issues related to the quantitative description of the desorption kinetics under bubbling conditions need to be studied further.

Keywords: CO₂ separation, bubbling desorption, mass transfer rate, supersaturation

Alina KOWALCZYK-JUŚKO¹

POPIÓŁ Z RÓŻNYCH ROŚLIN ENERGETYCZNYCH

ASH FROM DIFFERENT ENERGY CROPS

Abstrakt: Celem badań było porównanie składu pierwiastkowego i temperatur topliwości popiołu wybranych gatunków roślin energetycznych. Badaniom poddano pięć gatunków wieloletnich roślin, które postrzegane są jako wydajny surowiec energetyczny, są jednak mało rozpowszechnione w uprawie. Przeprowadzone analizy wykazały, że największą zawartością popiołu charakteryzowały się nadziemne części słonecznika bulwiastego (5,1% w stanie powietrzno-suchym). W przypadku pozostałych roślin zawartość ta wahała się w granicach 2,5÷3,6%. Popiół z biomasy słonecznika bulwiastego cechował się najniższą temperaturą topnienia (960°C), zaś najwyższą >1500°C miskanta cukrowego, róży bezkolcowej i ślazuca pensylwańskiego. Najwięcej chlorków zawierał popiół z biomasy słonecznika bulwiastego (4,74%), zaś w przypadku miskanta cukrowego nie stwierdzono obecności chlorków.

Słowa kluczowe: biomasa, rośliny energetyczne, popiół, skład chemiczny, topliwość

Kurczenie się zasobów biomasy pochodzącej z leśnictwa i przemysłu drzewnego oraz przepisy, które wymuszają stopniowe zastępowanie drewna w energetyce biomasą inną niż leśna, zwiększają zainteresowanie uprawami roślin o dużym potencjale plonowania. Jako wydajne gatunki energetyczne wymieniane są trawy wieloletnie, byliny, krzewy i drzewa o krótkim cyklu produkcyjnym, wynoszącym od kilku do kilkunastu lat [1]. Krajowe przepisy dotyczące płatności w ramach systemu wsparcia do roślin energetycznych wskazują na wiele gatunków, które mogą znaleźć zastosowanie w bioenergetyce. Równocześnie brak jest szczegółowych i wiarygodnych zaleceń agrotechnicznych dla wielu z tych roślin, a także charakterystyki pozyskanej biomasy.

Surowce roślinne mogą wykazywać się znaczącym zróżnicowaniem, dlatego znajomość ich charakterystyki ma duże znaczenie z punktu widzenia energetycznego. Ważnymi parametrami są nie tylko wielkość plonu i jego wartość energetyczna, ale też zawartość popiołu, który pozostaje jako odpad ze spalania każdego paliwa stałego. Popiół ze spalania biomasy może zostać wykorzystany jako nawóz mineralny na polach [1-3], pod warunkiem, że spalano czystą biomasę. W przypadku użycia biomasy w kotłach o dużej mocy jest stosowany proces tzw. współspalania jej z węglem lub miazem, a wówczas mineralna część biomasy zwiększa ilość ogólnego popiołu, będącego uciążliwym odpadem w energetyce. Skład chemiczny popiołu z biomasy również jest ważny dla jednostek energetycznych, gdyż duża zawartość alkaliów oraz agresywnego chemicznie chloru może powodować korozję urządzeń energetycznych oraz powstawanie osadów na powierzchniach grzewczych kotła [4]. Proporcje pomiędzy składnikami alkalicznymi (Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O i P_2O_5) a kwaśnymi (SiO_2 , Al_2O_3 i TiO_2), zawartymi w popiele z biomasy, stanowią wskaźnik charakteryzujący skłonność popiołu do tworzenia osadów [5-7]. Zdaniem Zamorowskiego [7], problem zanieczyszczenia powierzchni ogrzewalnych może być bardziej złożony, jednak jego rezultatem jest wzrost temperatury spalin wylotowych, a co za tym idzie - obniżenie sprawności brutto kotła

¹ Katedra Produkcji Roślinnej i Agrobiznesu, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, ul. Szczepieńska 102, 22-400 Zamość, tel. 084 677 27 53, fax 084 639 60 39, email: ajusko@wnr.edu.pl

w przypadku spalania mieszaniny węgla z biomasą w porównaniu do sprawności uzyskiwanej podczas spalania samego węgla.

Przeprowadzone badania pozwoliły na porównanie składu chemicznego popiołu ze spalania biomasy kilku gatunków roślin energetycznych.

Metodyka badań

Do badań wybrano 5 gatunków wieloletnich roślin, które zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 14 marca 2008 r. w sprawie plonów reprezentatywnych roślin energetycznych w 2008 r. zaliczane są do grupy roślin energetycznych. Były to:

- trawy: miskant cukrowy (*Miscanthus sacchariflorus*) i spartina periowa (*Spartina pectinata*),
- rośliny polikarpiczne: ślazier pensylwański (*Sida hermaphrodita*) i słonecznik bulwiasty, potocznie nazywany topinamburem (*Helianthus tuberosus*),
- krzew: róża bezkolcowa, zwana też różą wielokwiatową (*Rosa multiflora*).

Rośliny były uprawiane na glebie klasy II kompleksu pszennego dobrego, w warunkach odpowiedniej kultury i z zachowaniem właściwych dla każdego gatunku zasad agrotechniki. Po zakończeniu wegetacji pobrano próbki części nadziemnych poszczególnych gatunków, które w kwietniu 2006 r. poddano analizie w Centralnym Laboratorium Zakładów Pomiarowo-Badawczych Energetyki Energopomiar w Gliwicach. Badano zawartość popiołu w stanie powietrzno-suchym A_a i suchym A_d metodą wagową. Popiół surowy, otrzymany w 600°C, poddano badaniom składu pierwiastkowego spektrometrem plazmowym ICP OES. Zawartość poszczególnych składników, z wyjątkiem A_a , podano w stanie suchym. Oznaczono charakterystyczne temperatury topliwości popiołu (w atmosferze półredukującej): temperaturę spiekania t_s [°C], mięknięcia t_A [°C], topnienia t_B [°C] i płynięcia t_C [°C].

Omówienie wyników

Próbki analityczne charakteryzowały się zróżnicowaną wilgotnością od 7,7% w przypadku miskanta cukrowego do 14,6% dla łodyg róży bezkolcowej (tab. 1). Wilgotność t_a , określana mianem powietrzno-suchej, charakteryzuje biomasę przechowywaną w pomieszczeniu, przeznaczoną do spalania lub wstępnego przetworzenia do postaci granulatu: brykietów lub peletów. Wysoka wilgotność pędów róży bezkolcowej jest często podkreślana w literaturze przedmiotu, gdyż stanowi jedną z wad tego gatunku w kontekście energetycznego wykorzystania. Róża bezkolcowa, podobnie jak wierzba wiciowa, to krzewy, które w okresie zbioru cechuje duża wilgotność (nawet powyżej 50%), która podczas przechowywania spada do poziomu kilkunastu procent [1]. Rośliny zielne, których części nadziemne zasychają po zakończeniu sezonu wegetacyjnego, mają dużą zawartość suchej masy bez konieczności dosuszania, co przekłada się również na małą wilgotność próbek.

Przeprowadzone badania wykazały, że największą zawartością popiołu (dla próbek A_a wynosiła 5,1%, zaś dla próbek A_d 5,6%) charakteryzowały się nadziemne części słonecznika bulwiastego. W przypadku pozostałych roślin zawartość t_a wahała się w granicach odpowiednio 2,5÷3,6 i 2,8÷4,1% (tab. 1). Zawartość popiołu w węglu kamiennym, wg badań Ściążko i współaut. [6] wynosi 22,2%, zaś w zrębkach sosnowych

0,3%, bukowych 0,8%, biomase wierzby 2,2%. Grzybek i współaut. [9] podają, że w węglu zawartość popiołu wynosi 12%, w słomie zbóż 3÷4%, zaś w zrębkach drzewnych jest jeszcze mniejsza i waha się od 0,6 do 1,5%. Niedziółka i Zuchniarz [3] podają, że podczas spalania czystej biomasy powstaje niewielka ilość popiołu, oceniana na 0,5÷12,5%, zaś jego większy udział świadczy o zanieczyszczeniu surowca. Z kolei Wilk [10] określa zawartość popiołu w biomase drzewnej na 0,3÷7,4%, zaś w słomie zbóż na 4,3÷10,4%. Zdaniem autorki, istnieje słaba ujemna korelacja między zawartością popiołu a wartością energetyczną surowca, a obliczony przez nią współczynnik korelacji wynosi 0,3093, co oznacza, że wraz ze wzrostem zawartości popiołu w biomase następuje spadek wartości ciepła spalania. W świetle przytoczonych wyników badań można stwierdzić, że zawartość popiołu w roślinach energetycznych, poddanych analizie w przedstawionych badaniach własnych, nie była duża i nie przekraczała przeciętnych wartości uzyskiwanych dla innych surowców roślinnych.

Tabela 1

Zawartość i skład popiołu z biomasy roślin [%]

Table 1

Content and composition of plant biomass ash [%]

Zawartość / Content	Symbol	Miskant cukrowy <i>Miscanthus sacchariflorus</i>	Spartina preriowa <i>Spartina pectinata</i>	Ślaziowiec pensylwański <i>Sida hermaphrodita</i>	Słonecznik bulwiasty <i>Helianthus tuberosus</i>	Róża bezkolcowa <i>Rosa multiflora</i>	
Wilgoć w próbie analitycznej / Moisture in analysis test sample	W	7,7	13,5	8,3	9,7	14,6	
Popiół / Ash	stan powietrzno-suchy / air-dry state	A _a	3,50	3,60	2,50	5,10	2,60
	stan suchy / dry state	A _d	3,70	4,10	2,80	5,60	3,10
Krzemionka / Silicon dioxide	SiO ₂	77,90	66,10	3,20	6,80	6,74	
Żelazo / Iron	Fe ₂ O ₃	1,33	0,98	0,76	0,51	1,69	
Glin / Aluminium	Al ₂ O ₃	2,06	0,85	0,48	0,46	0,81	
Mangan / Manganese	Mn ₃ O ₄	0,09	0,10	0,05	0,05	0,09	
Tytan / Titanium	TiO ₂	0,06	0,04	0,04	0,02	0,04	
Wapń / Calcium	CaO	8,35	14,30	35,70	18,80	32,00	
Magnez / Magnesium	MgO	0,82	2,30	5,34	1,06	7,85	
Siarka / Sulphur	SO ₃	2,21	4,63	2,42	1,85	3,50	
Fosfor / Phosphorus	P ₂ O ₅	1,87	2,96	4,85	3,69	16,50	
Sód / Sodium	Na ₂ O	0,46	0,88	0,80	0,54	0,82	
Potas / Potassium	K ₂ O	2,66	4,97	14,30	35,80	13,00	
Bar / Barium	BaO	0,02	0,03	0,03	0,04	0,04	
Stront / Strontium	SrO	0,02	0,04	0,10	0,09	0,12	
Chlorki / Chlorides	Cl	n.w.	0,25	0,24	4,74	1,00	
Węglany / Carbonates	CO ₂	1,22	0,72	30,70	24,60	15,4	

Stwierdzono znaczne różnice w składzie pierwiastkowym popiołu poszczególnych gatunków, przy czym charakterystyczna była znaczna zawartość tlenków alkalicznych,

odpowiedzialnych za obniżone temperatury topliwości popiołu. Szczególnie dużą zawartość CaO i K₂O stwierdzono w popiele ślazuca, słonecznika bulwiastego i róży bezkolcowej (od 18,8 do 35,7% w przypadku CaO oraz od 13,0 do 35,8% K₂O). Dodatkowo w popiele z róży bezkolcowej występowała duża ilość P₂O₅ (16,5%). Suma tlenków w popiele wymienionych roślin jest duża i świadczy o niebezpieczeństwie silnego odkładania się osadów na urządzeniach grzewczych podczas spalania biomasy tych gatunków. Z kolei popiół traw: miskanta cukrowego i spartiny preriowej charakteryzował się znacznie mniejszą zawartością związków alkalicznych, przy równocześnie wysokim udziale krzemionki 66,1% w przypadku spartiny i 77,9% dla miskanta. Dzięki temu popiół traw wykazuje znacznie słabsze właściwości zanieczyszczania powierzchni ogrzewalnych.

Wasilewski [11] porównuje skład popiołu powstającego podczas spalania węgla kamiennego oraz zrębków wierzbowych i bukowych. W przypadku węgla zawartość tlenków alkalicznych w popiele jest mała i wynosi: 2,66% CaO, 2,98% K₂O, 0,89% P₂O₅, podczas gdy w popiele z wierzy zawartość ta wynosi odpowiednio: 44,5, 8,51 i 5,9%, zaś w przypadku zrębków bukowych wartości te są następujące: 29,6, 10,27 i 2,68%. Z kolei procentowy udział SiO₂ i Al₂O₃, a więc tlenków ograniczających niekorzystne właściwości osadzania się popiołów na urządzeniach grzewczych, w popiele z węgla wynosi łącznie 79,46%, zaś z wierzy 22,49% oraz ze zrębków bukowych 34,1%.

Również Ściążko i współaut. [6] wskazują na znacznie większą zawartość związków kwaśnych w popiele powstałym ze spalania węgla kamiennego (suma SiO₂ i Al₂O₃ wyniosła 79,7%) w porównaniu z popiołem z drewna (16,9%), słomy (50,3%), osadów ściekowych (31,4%) i mączki zwierzęcej (5,96%).

Największą obecność chlorków, wpływających na korozję urządzeń grzewczych, stwierdzono w popiele z biomasy słonecznika bulwiastego (4,74%), zaś w przypadku miskanta cukrowego nie stwierdzono obecności chlorków. W popiele pozostałych roślin zawartość ta mieściła się w granicach 0,24÷1,0%. Ściążko i współaut. [6] podkreślają, że duża zawartość chloru może prowadzić do wzmożonej korozji oraz narastania agresywnych osadów w kotle podczas bezpośredniego spalania biomasy.

Charakterystyczne temperatury topliwości popiołu [°C]

Tabela 2

Characteristic fusibility temperature of ash [°C]

Table 2

Temperatura / Temperature [°C]	Symbol	Miskant cukrowy <i>Miscanthus sacchariflorus</i>	Spartina preriowa <i>Spartina pectinata</i>	Ślazuwiec pensylwański <i>Sida hermaphrodita</i>	Słonecznik bulwiasty <i>Helianthus tuberosus</i>	Róża bezkolcowa <i>Rosa multiflora</i>
Spiekania / Sintering	t _s	760	730	680	620	730
Mięknienia / Softening	t _A	>1500	1060	740	690	>1500
Topnienia / Melting	t _B	>1500	1210	>1500	960	>1500
Płynięcia / Pour	t _C	>1500	1250	>1500	1120	>1500

Popiół z biomasy słonecznika bulwiastego cechował się najniższą temperaturą topnienia (960°C), co sprawia, że może najsilniej osadzać się na powierzchni grzewczej kotłów, zaburzając wymianę ciepła. Temperaturę topnienia popiołu >1500°C stwierdzono w przypadku biomasy miskanta, róży i ślazuca (tab. 2). Wasilewski [11] podaje

temperatury topliwości popiołu (w atmosferze półredukcją) biomasy różnego pochodzenia w porównaniu do węgla. Jak wynika z badań przeprowadzonych przez Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrze, temperatury charakterystyczne dla węgla energetycznego wyniosły [°C]: $t_s = 920$, $t_A = 1230$, $t_B = 1400$ i $t_C = 1420$. Dla popiołu ze zrębków wierzby energetycznej temperatury te wyniosły odpowiednio: 830, 1520, 1530 i 1540°C, dla trocin świerkowych: 1090, 1190, 1220, 1290°C, dla dwu próbek słomy zbożowej: 800÷810, 860÷900, 1140÷1150, 1220÷1280°C.

Ściążko i współaut. [6] nadmienią, że charakterystyczne temperatury topliwości zarówno popiołów z węgla, jak również z biomasy wyznaczone w skali laboratoryjnej dają często niewystarczającą informację dotyczącą potencjalnego zagrożenia żużłowaniem powierzchni ogrzewalnych. Wynika to m.in. z następujących zjawisk:

- temperatury topliwości popiołu są określane na podstawie popiołu zawartego w paliwie, podczas gdy rzeczywisty skład popiołów ze spalania/współspalania jest odmienny, co wynika z właściwości przyczepnych składników popiołu;
- temperatury topliwości są określane w krótkim okresie, podczas gdy osady w kotle gromadzą się przez długie okresy i są poddawane naprzemiennym procesom ogrzewania i ochładzania w otoczeniu spalin;
- wyznaczone w warunkach laboratoryjnych temperatury topliwości popiołów nie uwzględniają konstrukcji kotła oraz warunków eksploatacji, które mają wpływ na procesy osadzania się zanieczyszczeń i szlakowania;
- zjawisko topliwości ma inny przebieg w przypadku, gdy badane próbki są przez określony czas poddawane stałej temperaturze; wyznaczone w taki sposób temperatury topliwości są niższe.

Wnioski

1. Biomasa poszczególnych gatunków roślin energetycznych znacząco różni się zarówno zawartością popiołu, jak i jego składem pierwiastkowym. Zróżnicowanie to należy brać pod uwagę, planując wykorzystanie biomasy w procesie spalania lub współspalania z węglem.
2. Biomasa wieloletnich traw (miskanta i spartiny) dzięki dużej zawartości składników kwaśnych, szczególnie krzemionki, oraz wysokim temperaturom topliwości popiołu jest surowcem o najbardziej korzystnych parametrach do wykorzystania energetycznego.
3. Mniej korzystnie przedstawia się skład chemiczny popiołu pozostałych gatunków. Biorąc pod uwagę również procentowy udział popiołu w biomacie i temperatury jego topliwości, najmniej korzystną ocenę uzyskuje biomasa słonecznika bulwiastego (topinamburu).
4. Duże zróżnicowanie zawartości, składu i temperatur topliwości popiołu poszczególnych roślin energetycznych wskazuje na potrzebę dalszych badań w tym zakresie oraz ich upowszechniania i udostępniania jednostkom energetycznym.

Literatura

- [1] Kowalczyk-Juško A.: *Źródła biomasy na cele energetyczne*. [w:] Bioenergetyka podkarpacka. B. Kościak (red.). PWSZ, Jarosław 2007.
- [2] Kalembsa D.: *Ilość i skład chemiczny popiołu z biomasy roślin energetycznych*. Acta Agrophys., 2006, 7(4), 909-914.

- [3] Niedziółka I. i Zuchniarz A.: *Analiza energetyczna wybranych rodzajów biomasy pochodzenia roślinnego*. MOTROL, 2006, **8A**, 232-237.
- [4] Wisz J. i Matwiejew A.: *Biomasa - badania w laboratorium w aspekcie przydatności do energetycznego spalania*. Energetyka, 2005, **9**, 631-636.
- [5] Pronobis M.: *Zanieczyszczenia i korozja w kotłach rusztowych spalających biomasę*. VII Konferencja Naukowo-Techniczna „Kotły rusztowe jako jednostki wielopaliwowe”. Polańczyk 2005.
- [6] Ściążko M., Zuwała J. i Pronobis M.: *Zalety i wady współspalania biomasy w kotłach energetycznych na tle doświadczeń eksploatacyjnych pierwszego roku współspalania biomasy na skalę przemysłową*. Energetyka, 2006, **3**, 207-220.
- [7] Zamorowski K.: *Współspalanie biomasy w kotle rusztowym (na przykładzie badanego obiektu)*. Energetyka, 2006, **1**, 41-45.
- [8] Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 14 marca 2008 r. w sprawie plonów reprezentatywnych roślin energetycznych w 2008 r. (DzU Nr 44, poz. 267).
- [9] Grzybek A., Gradziuk P. i Kowalczyk K.: *Stoma energetyczne paliwo*. Wyd. Wieś Jutra, Warszawa 2001.
- [10] Wilk B.: *Określenie zależności wartości opałowej od wybranych właściwości fizykochemicznych biomasy*. Mat. Seminar. „Techniki analityczne i procedury badawcze w zastosowaniu do nowych uwarunkowań prawnych w energetyce”. IChPW, Zabrze 2006.
- [11] Wasilewski R.: *Doświadczenia IChPW w zakresie współspalania biomasy i paliw alternatywnych*. IChPW, Zabrze 2007.

ASH FROM DIFFERENT ENERGY CROPS

Abstract: The aim of research was comparison of chemical composition and fusibility of different energy crops ashes. Plants pointed above are often consider like efficient energy raw material but they are not well known. Conducted analyses showed the highest content of ash in *Helianthus tuberosus* sample (5.1% in air-dry state) while for the rest of plants the same factor varies between 2.5 and 3.6%. *Helianthus tuberosus* ash characterized the lowest temperature of fusibility (960°C). Fusibility temperature higher than 1500°C was discovered in samples of *Miscanthus sacchariflorus*, *Rosa multiflora* and *Sida hermaphrodita*. The highest amount of chlorides appeared in *Helianthus tuberosus* ash (4.74%), while *Miscanthus sacchariflorus* test for chlorides presence was negative.

Keywords: biomass, energy crops, ash, chemical composition, fusibility

Joanna LACH¹ i Ewa OCIEPA¹

WPLYW PROWADZENIA PROCESU MODYFIKACJI WĘGLA AKTYWNEGO WG-12 Z UDZIAŁEM CIEPŁA JOULE'A I POWIETRZA NA SORPCJĘ Cr(III)

EFFECT OF THE WG-12 ACTIVE CARBON MODIFICATION PROCESS BASED ON THE JOULE HEAT AND THE AIR ON THE SORPTION OF Cr(III)

Abstrakt: Węgłe aktywne stosowane w technologii wody są najczęściej używane do usuwania związków organicznych. Można je jednak również wykorzystać do sorpcji zanieczyszczeń mineralnych m.in. metali ciężkich. Pojemności sorpcyjne węgli aktywnych w stosunku do tych zanieczyszczeń są niewielkie, ale również ich stężenia w wodach są małe. Dodatkowo można zwiększyć skuteczność usuwania metali ciężkich, poddając węgle aktywne modyfikacji. W artykule przedstawiono wyniki modyfikacji węgla aktywnego z udziałem ciepła Joule'a. Modyfikację prowadzono w reaktorze o wysokości $h = 25$ cm i średnicy $d = 5,5$ cm wypełnionym węglem aktywnym. Z dwóch stron reaktora przyłożono elektrody podłączone do źródła prądu stałego. Przepływowi prądu przez złożę towarzyszyło podwyższenie temperatury węgla aktywnego. Efekty modyfikacji oceniono na podstawie izoterm sorpcji Cr(III) każdorazowo dla trzech partii węgla aktywnego pobieranego z różnych wysokości złoża. W przypadku modyfikacji złoża w wyniku nagrzewania do 400°C i studzenia za pomocą przepływającego powietrza z intensywnością $40\text{ dm}^3/\text{h}$ otrzymano znacznie większe pojemności sorpcyjne w stosunku do Cr(III), jeżeli pobierany jest węgiel z dolnej i środkowej części złoża. Węgiel z górnej części obniżył swe możliwości sorpcji kationu Cr(III). Prowadzenie procesu modyfikacji węgla aktywnego w dwóch cyklach nagrzewania i studzenia nie jest celowe. Uzyskane wartości sorpcji Cr(III) są większe niż w przypadku węgla niemodyfikowanego, ale mniejsze niż na węglach modyfikowanych w jednym cyklu. Przeanalizowano również zwiększenie prędkości przepływu powietrza podczas studzenia złoża z 40 do $80\text{ dm}^3/\text{h}$. Uzyskane wyniki sorpcji Cr(III) świadczą, że zmiana ilości powietrza w badanym zakresie nie wpłynęła w znacznym stopniu na parametry uzyskanego sorbentu.

Słowa kluczowe: sorpcja, węgiel aktywny, modyfikacja, chrom

Do usuwania metali ciężkich z wody w wielu przypadkach celowe jest wykorzystanie węgli aktywnych, charakteryzujących się możliwością usuwania z wody jednocześnie związków organicznych [1-5]. Zjawisko usuwania jonów na węglach aktywnych jest bardziej skomplikowane niż związków organicznych. Jony te mogą być skutecznie usuwane na węglach mających na swej powierzchni grupy funkcyjne o charakterze kwasowym lub zasadowym. W przypadku adsorpcji kationów najczęstszym mechanizmem jest wymiana jonowa, ale usuwanie jonów może odbywać się także poprzez powstawanie kompleksów powierzchniowych, jest związane również z możliwością zachodzenia procesów redukcji i utleniania oraz wytrącania się w porach nierozpuszczalnych związków (np. wodorotlenków, węglanów) [4].

Innym problemem jest występowanie różnych postaci danego jonu (lub współistnienie różnych jonów) w zależności od pH roztworu, z którego zachodzi proces. Można więc mieć do czynienia z występowaniem np. chromu w postaci kationów o różnej wartościowości i promieniu dynamicznym (w związku z tworzeniem hydrokompleksów), a przy dużych wartościach pH wody również w postaci anionu.

¹ Wydział Inżynierii i Ochrony Środowiska, Politechnika Częstochowska, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa, tel./fax 034 325 09 18, email: jlach@is.pcz.czyst.pl

Węgłe aktywne, produkowane zazwyczaj w celu usuwania z wody związków organicznych, mają stosunkowo niewiele ugrupowań tlenowych biorących udział w sorpcji m.in. metali ciężkich. Prowadzone są więc różne prace dotyczące zwiększenia ilości tlenu na powierzchni węgla aktywnego [5-7]. Utlenianie można prowadzić gazami lub cieczami utleniającymi [4, 8]. Utlenianie w fazie ciekłej (szczególnie przy użyciu kwasu azotowego) powoduje największe zwiększenie ilości naniesionego tlenu. Utleniając węgle w fazie gazowej, można zwiększyć ilość tlenu do 15%, a w fazie ciekłej nawet do 25% [8].

Jednym z jonów metalicznych usuwanym skutecznie na węglach aktywnych jest chrom(III) [9-11]. Celem przedstawionej pracy jest ocena różnych warunków modyfikacji węgla WG-12 w aspekcie usuwania z wody chromu (III). Modyfikację przeprowadzano na nowatorskim stanowisku badawczym, wykorzystującym do podgrzewania węgla aktywnego jego przewodność elektryczną (SEOW). W wyniku przepływu prądu złożo węglowe nagrzewa się (wydziela się ciepło Joule'a). Przedstawiona modyfikacja prowadzona była z udziałem powietrza.

Metodyka badań

Do badań użyto węgla aktywnego WG-12 produkowanego w Polsce z węgla kamiennego, który przed przystąpieniem do pomiarów przemywano kilkakrotnie wodą destylowaną. Charakterystykę badanego węgla zamieszczono w tabelach 1 i 2. Następnie węgiel suszono w 145°C. Tak przygotowany węgiel został modyfikowany w temperaturze 400°C na stanowisku wykorzystującym przewodność elektryczną węgla (SEOW) [12]. W trakcie przepływu prądu przez złożo węgla aktywnego następowało jego nagrzewanie.

Właściwości fizykochemiczne węgla aktywnego WG-12

Tabela 1

Physical and chemical properties of activated carbon WG-12

Table 1

Parametr	Wartość
Gęstość nasypowa [g/dm ³]	420
pH wyciągu wodnego	10,1
Liczba metylenowa (LM) [cm ³]	30
Adsorpcja jodu [mg/g]	1050

Rozkład objętości kapilar w węglach aktywnych

Tabela 2

The distribution of capillaries volumes in activated carbons

Table 2

Symbol węgla	Promień kapilar [nm]					$\Sigma\Delta V$ [cm ³ /g]	Powierzchnia właściwa [m ² /g]
	<1,5	1,5÷15	15÷150	150÷1500	1500÷7500		
Objętość kapilar ΔV [cm ³ /g]							
WG-12	0,4213	0,1049	0,0648	0,2731	0,1478	1,0114	1005

Modyfikację prowadzono w reaktorze o wysokości $h = 25$ cm i średnicy $d = 5,5$ cm, wypełnionym węglem aktywnym. Z dwóch stron reaktora przyłożono elektrody podłączone do źródła prądu stałego. Przepływowi prądu przez złożo towarzyszyło podwyższenie

temperatury węgla aktywnego. Modyfikacja następowała podczas przepływu powietrza w trakcie studzenia tego złoża.

Modyfikacja na stanowisku wykorzystującym ciepło Joule'a odbywała się w dwóch fazach: podgrzewanie złoża do temperatury 400°C bez przepływu gazów (czas trwania około 6÷8 min) (czas przepływu gazów podczas studzenia około 20 min). Pomiar temperatur prowadzony był na trzech wysokościach reaktora. Złoże węgla podczas pobierania z reaktora dzielone było na trzy części: g - górną, ś - środkową, d - dolną.

Węgłe modyfikowane na stanowisku wykorzystującym ciepło Joule'a zostały oznaczone literą „E”. Ogrzewanie węgla odbywało się przy użyciu prądu stałego o napięciu 48 i 32 V. Oznaczenie warunków modyfikacji odbywało się zgodnie z zasadą przedstawioną na przykładzie węgla WG/400EI/40AIRg, gdzie: WG oznacza skrót od nazwy węgla aktywnego, 400 - temperaturę, do której węgiel był nagrzewany, EI - jeden cykl nagrzewania i studzenia węgla na stanowisku SEOW, AIR - przepływ ditlenku węgla w dm^3/h podczas studzenia, g - partię węgla pochodzącą z górnej części reaktora (ś - środkowej, a d - dolnej).

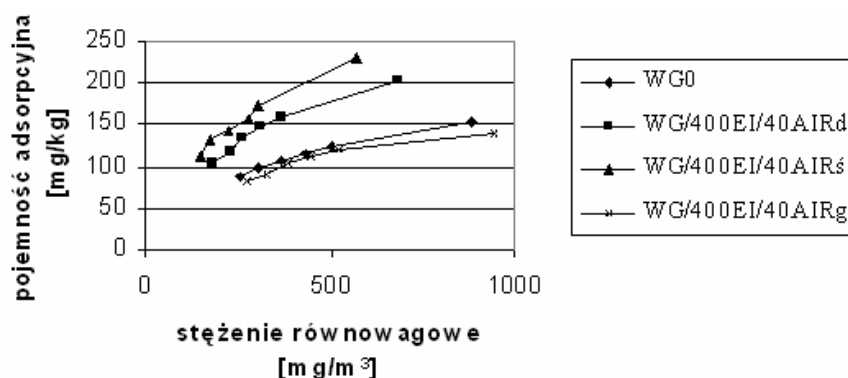
Węgiel wyjściowy i po modyfikacji wykorzystano do pomiaru izoterm sorpcji chromu Cr(III) dla stężeń początkowych od 500 do 1500 mg/m^3 . Kation chromu(III) pochodził z chlorku chromu CrCl_3 . Pomiary prowadzono z roztworów o $\text{pH} = 6$. Korektę pH prowadzono za pomocą rozcieńczonego NaOH. Przy badanej wartości pH roztworu chrom występował jako Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ i $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, przy czym dominującymi formami były $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ (nieco ponad 60%) i $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ (ponad 38%) [9].

Badania prowadzono w warunkach statycznych. Do roztworu o odpowiednim stężeniu (500, 600, 700, 800 i 1500 mg/m^3) i objętości 250 cm^3 dodawano 1 g węgla aktywnego i mieszano przez dwie godziny, a następnie pozostawiano całość na dalsze 22 h. Czas kontaktu węgla z roztworami - 24 h ustalono na podstawie wcześniejszych badań.

Wyniki badań i ich omówienie

W pierwszym etapie badań modyfikowano węgiel, nagrzewając go na SEOW do 400°C i studząc powietrzem z intensywnością przepływu 40 dm^3/h . Modyfikację tę prowadzono w jednym cyklu nagrzewanie-studzenie. Złoże węglowe w reaktorze podzielono na trzy części (dolną, środkową i górną) i oddzielnie na węglu pobranym z różnych wysokości reaktora oraz na węglu wyjściowym WG0 wykonano pomiary izoterm sorpcji Cr(III) (rys. 1). Węgłe pobrane z dolnej i środkowej części reaktora charakteryzują się większymi zdolnościami sorpcji chromu (III) z roztworu niż węgiel wyjściowy WG-12. Najskuteczniej pochłaniającym badany kation okazał się węgiel WG/400EI/40AIRś, czyli pobierany ze środkowej części złoża. Do dolnej części złoża dociera najwięcej tlenu z powietrza, ale ta część jest również najintensywniej studzona, ponieważ dopływający gaz nie jest podgrzewany. Czas kontaktu ditlenku węgla z węglem aktywnym, szczególnie w wysokich temperaturach, jest niewielki (studzenie złoża z 400 do 300°C dla tej warstwy wynosi niecałe 2 min). Środkowa część złoża studzona jest najwolniej, ponieważ powietrze jest już częściowo podgrzane po przejściu przez dolną część złoża i również dlatego, że jest ona najsilniej izolowana od otoczenia warstwami węgla aktywnego położonymi powyżej i poniżej. Jednocześnie jednak nieco mniej tlenu dociera do tej warstwy, ponieważ zużywany jest on w reakcjach z powierzchnią węgla aktywnego z dolnej warstwy. Węgiel pobrany z górnej części złoża charakteryzuje się nieco mniejszymi zdolnościami

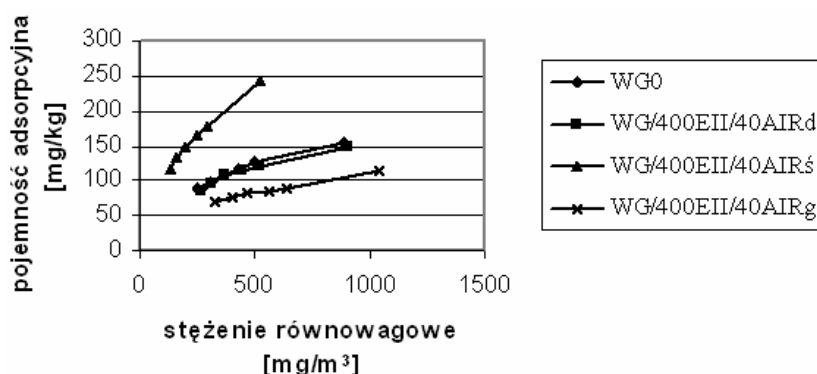
sorpcyjnymi niż sorbent wyjściowy. Najprawdopodobniej w tym przypadku przeważają procesy termicznego rozkładu grup funkcyjnych podczas nagrzewania węgla nad tworzeniem nowych podczas studzenia. Jest to związane najprawdopodobniej z niedoborem tlenu w górnych warstwach reaktora.



Rys. 1. Izotermy sorpcji chromu(III) na modyfikowanym węglu WG-12

Fig. 1. Sorption isotherms of chromium(III) on modified activated carbon WG-12

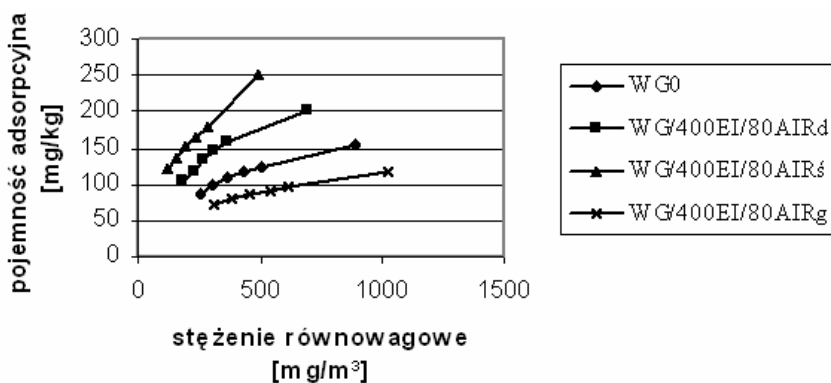
W następnym etapie badań przeprowadzono pomiary sorpcji Cr(III) na węglach modyfikowanych w tych samych warunkach, ale w dwóch cyklach nagrzewania i studzenia. Izotermy sorpcji otrzymane z użyciem tych węgli świadczą o niekorzystnym wpływie podwójnego cyklu nagrzewania - studzenie na pojemność sorpcyjną w stosunku do pojedynczego cyklu, jeżeli usuwamy na takich sorbentach Cr(III) (rys. 2). Jedynie węgiel pobierany ze środkowej części złoża miał większą pojemność sorpcyjną niż wyjściowy WG0. Najprawdopodobniej grupy funkcyjne powstałe w pierwszym cyklu nagrzewania i studzenia w dużej mierze rozkładane są w kolejnej fazie nagrzewania. Drugie studzenie nie daje już tak dobrych efektów najprawdopodobniej w związku ze zmniejszeniem reaktywności powierzchni węglowej.



Rys. 2. Izotermy sorpcji chromu(III) na modyfikowanym węglu WG-12

Fig. 2. Sorption isotherms of chromium(III) on modified activated carbon WG-12

Przeprowadzono również pomiary dla węgla modyfikowanego w jednym cyklu (rys. 3) przy dwukrotnie większym przepływie powietrza podczas studzenia ($80 \text{ dm}^3/\text{h}$). W tym przypadku węgiel modyfikowany za pomocą powietrza o mniejszym przepływie niż węgiel pobierany ze środkowej części reaktora charakteryzował się wyraźnie zwiększonymi możliwościami sorpcji Cr(III) niż WG0, ale również większymi niż sorbent WG/400EI/40AIRś. Węgiel pobierany z dolnej części reaktora ma znacznie większe zdolności sorpcji kationu chromu niż WG0, a podobne możliwości sorpcji Cr(III) jak węgiel modyfikowany z mniejszą intensywnością przepływu powietrza. Bez względu na użyty sposób modyfikacji sorbenty pobrane z górnej części złoża sorbują mniej Cr(III) w badanych warunkach niż węgiel niemodyfikowany. Przepływ powietrza z większą intensywnością powoduje z jednej strony dopływ większych ilości gazu utleniającego, ale z drugiej szybsze studzenie złoża i krótszy czas kontaktu tlenu z węglem nagrzanym do wysokich temperatur.



Rys. 3. Izoterm sorpcji chromu(III) na modyfikowanym węglu WG-12

Fig. 3. Sorption isotherms of chromium(III) on modified activated carbon WG-12

Podsumowanie

Przedstawione w pracy sposoby modyfikacji węgla WG-12 pod kątem usuwania z roztworów wodnych kationu Cr(III) pozwalają na uzyskanie sorbentów o zwiększonych pojemnościach w stosunku do badanego jonu. Spośród badanych warunków modyfikacji najlepsza okazała się modyfikacja węgla na stanowisku SEOW podczas nagrzewania go do temperatury 400°C i studzenia za pomocą powietrza przepływającego z intensywnością $80 \text{ dm}^3/\text{h}$. W tym przypadku węgiel pobierany zarówno z dolnej, jak i środkowej części reaktora charakteryzuje się znacznie zwiększoną skutecznością usuwania Cr(III) niż węgiel niemodyfikowany. Nie jest celowe prowadzenie modyfikacji w więcej niż jednym cyklu, ponieważ otrzymane wyniki sorpcji są gorsze. Na rezultaty modyfikacji najprawdopodobniej mają wpływ dwa przeciwstawne zjawiska: rozkład tlenków podczas nagrzewania i tworzenie podczas studzenia powietrzem.

Podziękowanie

Badania częściowo finansowane z BS-401/301/04.

Literatura

- [1] Namasivayam C. i Kadirvelu K.: *Uptake of mercury(II) from wastewater by activated carbon from an unwanted agricultural waste by-product: coirpith*. Carbon, 1999, **37**, 79-84.
- [2] Faur-Brasquet C., Kadirvelu K. i Le Cloirec P.: *Removal of metal ions from aqueous solution by adsorption onto activated carbon cloths: adsorption competition with organic matter*. Carbon, 2002, **40**, 2387-2392.
- [3] Monser L. i Adhoum N.: *Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater*. Separat. Purificat. Technol., 2002, **26**, 137-146.
- [4] Jankowska H., Świątkowski A., Starostin L. i Ławrinienko-Omecińska J.: *Adsorpcja jonów na węglu aktywnym*. PWN, Warszawa 1991.
- [5] Strelko V. i Malik D.J.: *Characterization and metal sorptive properties of oxidized active carbon*. J. Colloid Interface Sci., 2002, **250**, 213-220.
- [6] Lach J. i Kwiatkowska-Wójcik W.: *Wpływ parametrów regeneracji węgla aktywnych stosowanych do uzdatniania na ich strukturę porowatą*. Mat. Konf. nt. Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemysłu. Częstochowa 2004, 419-427.
- [7] Sikorska-Sobiegraj E. i Zieliński S.: *Adsorpcja metali ciężkich na modyfikowanym węglu aktywnym*. Przem. Chem., 2006, **85**(3), 189-192.
- [8] Rivera-Utrilla J. i Sanchez-Polo M.: *Adsorption of Cr(III) on ozonised activated carbon. Importance of π -cation interactions*. Water Res., 2003, **37**, 3335-3340.
- [9] Soo-Jin Park i Woo-Young Jung: *Adsorption Behaviors of chromium(III) and (VI) on Electroless Cu-Plated Activated Carbon Fibers*. J. Colloid Interface Sci., 2001, **243**, 316-320.
- [10] An H.K., Park B.Y. i Kim D.S.: *Carbon shell for the removal of heavy metals from aqueous solution*. Water Res., 2001, **35**(15), 3551-3556.
- [11] Lach J., Ociepa E. i Stępniaś L.: *Sorpcja metali ciężkich na utlenionych węglach aktywnych*. Inż. Ochr. Środow., 2006, **9**(2), 161-171.
- [12] Dębowski Z., Lach J. i Ociepa E.: *Wpływ własności fizyczno-chemicznych węgla aktywnych na usuwanie chromu (III) i (VI) z wody*. Ochr. Środow., 1997, **3**(66), 47-50.

EFFECT OF THE WG-12 ACTIVE CARBON MODIFICATION PROCESS BASED ON THE JOULE HEAT AND THE AIR ON THE SORPTION OF Cr(III)

Abstract: The activated carbons used in the water technology are the most frequently used to the removing of organic compounds. They can also be used to the adsorption of mineral pollutions among others heavy metals. The adsorption capacities of activated carbons in relation to these pollutions are slight and their concentrations in waters are also low. There also can be increased the efficiency of removing heavy metals by modifying activated carbons. In the article there have been presented the results of activated carbon modification with the usage of Joule heat. The modification was carried out in the reactor of the height: $h = 25$ cm and diameter: $d = 5.5$ cm filled with activated carbon. At two sides of the reactor there were put electrodes which were joined with direct current generator. The flow of the current through the deposit was accompanied by a rise in temperature of activated carbon. The effects of modification were evaluated on the basis of Cr(III) adsorption isotherms at each time on three parts of activated carbon taken from different heights of the deposit. In the case of deposit modification as the result of heating up to 400°C and cooling down by means of flowing air with the intensity of $40\text{ dm}^3/\text{h}$ there were obtained much higher adsorption capacities in relation to Cr(III) if carbon is taken from the bottom and the middle part of the deposit. The carbon from the high part of the deposit decreased its abilities of cation Cr(III) adsorption. The carrying out of the modification process of activated carbon in two cycles of heating up and cooling down is not advisable. The obtained Cr(III) adsorption results are higher than in the case of non-modified carbon, however, they are lower than on carbons modified in one cycle. There has been also analyzed the increasing of speed of air flow during the cooling down of the deposit from 40 to $80\text{ dm}^3/\text{h}$. The obtained results of Cr(III) adsorption prove that the change of air in the examined range did not have a great influence on the obtained sorbent.

Keywords: sorption, activated caerbon, modification, chromium

Grzegorz ŁAGÓD¹

REAERACJA ŚCIEKÓW W KANALIZACJI GRAWITACYJNEJ

REAERATION OF SEWAGE IN GRAVITATIONAL SEWER SYSTEM

Abstrakt: Stopień natlenienia ścieków ma kluczowe znaczenie dla tlenowych procesów biodegradacji zanieczyszczeń, przeprowadzanych przez biomasę heterotroficzną bytującą w systemie kanalizacyjnym. Stopień ten zależy od wielu czynników, z których najważniejsze to stężenie tlenu w powietrzu ponad swobodnym zwierciadłem ścieków, pole powierzchni kontaktu ścieków i powietrza oraz właściwości hydrodynamiczne przepływu. Gazy powstające w kanalizacji oprócz uciążliwości zapachowej mogą stanowić zagrożenie zdrowia i życia osób odpowiedzialnych za eksploatację i konserwację kanałów. Aby zminimalizować skalę opisanych problemów, projektuje się sieci kanalizacyjne w sposób zapewniający skuteczną ich wentylację, co przy prawidłowej realizacji projektu oraz odpowiednim stanie technicznym elementów systemu skutkuje składem powietrza w kanalizacji zbliżonym do składu powietrza atmosferycznego. Na podstawie przeglądu literatury oraz badań terenowych prowadzonych w miastach Lublin i Chełm przyjęto, iż stężenie tlenu w kolektorze ponad swobodnym zwierciadłem ścieków jest takie samo jak w powietrzu atmosferycznym (podczas badań prowadzonych w poprawnie funkcjonujących kolektorach kanalizacyjnych tylko w jednym punkcie zanotowano stężenie tlenu poniżej 18%). Założenie takie jest spełnione dla większości sytuacji występujących w kanalizacji grawitacyjnej i znacznie ułatwia opis procesów tlenowych w biomasie zawieszonyj w toni ścieków i błonie biologicznej zanurzonej w ściekach. Proces reaeracji ścieków w kolektorach kanalizacji grawitacyjnej opisano za pomocą równań uwzględniających między innymi stężenie tlenu rozpuszczonego w ściekach, w równowadze z atmosferą, współczynniki wpływu detergentów i temperatury oraz wyznaczany empirycznie ogólny współczynnik transferu tlenu.

Słowa kluczowe: kanalizacja grawitacyjna, powietrze w przewodach kanalizacyjnych, reaeracja ścieków, biodegradacja ścieków w przewodach kanalizacyjnych

Gazy powstające w kanalizacji oprócz uciążliwości zapachowej mogą stanowić zagrożenie zdrowia i życia osób odpowiedzialnych za eksploatację i konserwację kanałów. Aby zminimalizować ilość wytwarzanych i stagnujących w kanałach gazów, projektuje się sieci kanalizacyjne w sposób zapewniający skuteczną ich wentylację, co przy prawidłowej realizacji projektu oraz odpowiednim stanie technicznym elementów systemu skutkuje składem powietrza w kanalizacji zbliżonym do składu powietrza atmosferycznego. Stan taki stwierdzono podczas badań prowadzonych na obiektach sieci kanalizacyjnych miast Lublina oraz Chełma. W trakcie serii kilkudziesięciu pomiarów wykonanych za pomocą urządzenia „GasHunter” tylko raz stężenie tlenu w powietrzu ponad zwierciadłem ścieków w przewodzie kanalizacyjnym było mniejsze od 18%. Dla potrzeb modelu przyjęto, iż skład powietrza w kolektorze ponad swobodnym zwierciadłem ścieków jest taki sam jak powietrza atmosferycznego [1-4]. Założenie takie jest spełnione w większości sytuacji występujących w kanalizacji grawitacyjnej i znacznie ułatwia opis procesów tlenowych w biomasie zawieszonyj w toni ścieków i błonie biologicznej zanurzonej w ściekach [3, 5-14].

Z wytycznych dotyczących projektowania sieci kanalizacyjnych wynika [1, 2, 15], iż względna wysokość napełnienia kanałów nie powinna przekraczać 0,8 ich wysokości całkowitej, między innymi ze względu na ochronę przed zagniwaniem ścieków. Badania terenowe oraz literatura przedmiotu wskazują na to, iż ścieki w grawitacyjnej kanalizacji

¹ Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 40B, 20-618 Lublin, tel. 081 538 43 22, email: G.Lagod@wis.pol.lublin.pl

rozdzielczej zajmują zwykle w ciągu doby nie więcej niż 50% przekroju całkowitego przewodu, a w kanalizacji ogólnospławnej ok. 10%. Niecałkowite wypełnienie zapewnia istnienie strefy powietrznej (o składzie zbliżonym do powietrza atmosferycznego, niekiedy z podwyższoną zawartością siarkowodoru i metanu) w górnej części przekroju kanałów, umożliwiającej reaerację przepływających ścieków [15].

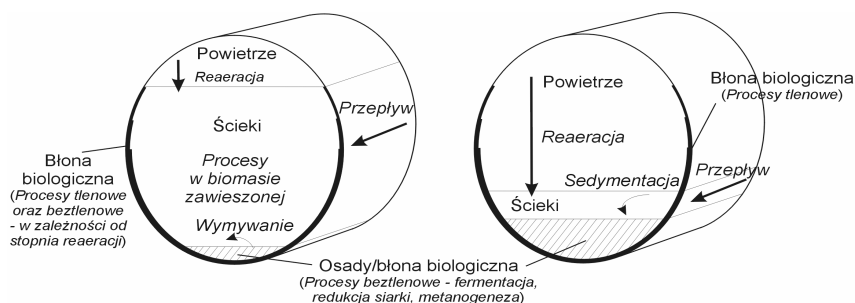
Skład powietrza w przewodzie zależy od skuteczności przewietrzania sieci kanalizacyjnej. Przewietrzanie to jest dość złożonym procesem i różni się znacznie od przewietrzania pomieszczeń. Powietrze, które do przewodów kanalizacyjnych dostało się z zewnątrz, oziębia się w nich bądź też ogrzewa - w zależności od pory roku, a następnie w wyniku różnicy ciśnienia może wypływać wywietrnikami zlokalizowanymi w różnych miejscach sieci. Powietrze, dostające się do sieci kanalizacyjnej przez przypadkowe nieszczelności oraz studzienki kanalizacyjne, ma stosunkowo niewielki udział w całości gazów tworzących poduszkę powietrzną w kanalizacji rozdzielczej. W celu zapewnienia skutecznej wentylacji montowane są w sieci specjalne urządzenia napowietrzające [1, 2, 15].

Należy w tym miejscu zauważyć, że chociaż z punktu widzenia mieszkańców osiedli bardziej wskazana jest sytuacja, w której system kanalizacji grawitacyjnej jest całkowicie szczelny i nie dochodzi do wymiany powietrza pomiędzy nim a atmosferą, to jednak z perspektywy exploitatorów systemu kluczowe jest zapewnienie skutecznego przewietrzania kanałów, co oprócz możliwości bezpiecznej ich konserwacji ogranicza również ilość toksycznych gazów, które powstają w warunkach beztlenowych.

Reaeracja ścieków w kanalizacji grawitacyjnej

Stopień natlenienia ścieków ma kluczowe znaczenie dla tlenowych procesów biodegradacji zanieczyszczeń, przeprowadzanych przez biomase heterotroficzną bytującą w systemie kanalizacyjnym. Stopień ten zależy od wielu czynników, z których najważniejsze to stężenie tlenu w powietrzu ponad swobodnym zwierciadłem ścieków, pole powierzchni kontaktu ścieków i powietrza oraz właściwości hydrodynamiczne przepływu.

W zależności od wysokości wypełnienia przekroju kanału ściekami, które definiuje warunki hydrodynamiczne przepływu, można rozważyć dwie główne, przeciwstawne do siebie sytuacje (rys. 1).



Rys. 1. Procesy zachodzące w grawitacyjnym systemie kanalizacji sanitarnej przy różnych poziomach wypełnienia ściekami [6, 9, 13]

Fig. 1. Processes occurring inside the gravitational sewer system at different sewage levels [6, 9, 13]

Pierwsza z omawianych sytuacji występuje przy wysokim napełnieniu, które powoduje wymywanie złogów osadów zgromadzonych na dnie, zaś ze względu na dużą objętość przepływających ścieków oraz małą powierzchnię, przez którą może następować reaeracja, prowadzi do powstawania stref beztlenowych w błonie biologicznej i ściekach. Druga sytuacja ma miejsce w przypadku niskiego napełnienia kanału, przy którym następuje sedimentacja transportowanych osadów oraz skuteczna reaeracja.

Opis zmian stężenia tlenu w ściekach płynących w kanalizacji grawitacyjnej dla rozpatrywanego odcinka można przedstawić w następujący sposób [5]:

$$\left(\frac{\partial S_o}{\partial t}\right) = U \left(\frac{\partial S_o}{\partial x}\right) + k_l \frac{B}{A} (S_o^* - S_o) - r_{o,bf}'' \frac{O_z}{A} - r_{o,bz}$$

gdzie: S_o - stężenie tlenu w ściekach [$\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$], t - czas [s], U - prędkość średnia przepływu ścieków [m s^{-1}], x - długość przewodu [m], $r_{o,bz}$ - prędkość poboru tlenu przez biomasę zawieszoną [$\text{g O}_2 \text{ m}_{bf}^{-3} \text{ s}^{-1}$], $r_{o,bf}''$ - prędkość poboru tlenu przez błonę biologiczną [$\text{g O}_2 \text{ m}_{bf}^{-2} \text{ s}^{-1}$], k_l - prędkość przepływu masy w fazie płynnej [m s^{-1}], B - szerokość zwierciadła ścieków [m], S_o^* - równoważne stężenie tlenu w powietrzu [$\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$], A - pole przekroju czynnego [m^2], O_z - obwód zwilżony [m].

Na podstawie rozważań teoretycznych wspartych danymi doświadczalnymi powstały cytowane w literaturze przedmiotu zależności opisujące reaerację ścieków w przewodach kanalizacji grawitacyjnej. Podstawowe równanie bywa zapisywane jako [6, 10, 11, 13]:

$$\rho_{rea} = K_L a (S_{OS} - S_o) = K_{LO_2} (S_{OS} - S_o)$$

gdzie: ρ_{rea} - prędkość transferu tlenu [$\text{g m}^{-3} \text{ d}^{-1}$], $K_L a = K_{LO_2}$ - ogólny współczynnik transferu tlenu [d^{-1}], S_{OS} - stężenie saturacji tlenu rozpuszczonego w ściekach [g m^{-3}].

Stężenie saturacji tlenu rozpuszczonego w ściekach w równowadze z atmosferą można obliczyć z następującej zależności [6]:

$$S_{OS} = \frac{P - p_s}{760 - p_s} (14,652 - 0,41022 T + 0,00799 T^2 - 0,0000773 T^3)$$

gdzie: P - aktualne ciśnienie [mm Hg], p_s - ciśnienie pary nasyconej w temperaturze T [mm Hg], T - temperatura [$^{\circ}\text{C}$].

Ogólny współczynnik transferu tlenu definiowany jest w następujący sposób [12, 13]:

$$K_L a = K_L' a = K_L' H^{-1}$$

gdzie: K_L' - szybkość transferu tlenu [$\text{m}^3 \text{ d}^{-1}$], a - stosunek powierzchni styku ścieków i powietrza do objętości ścieków [m^{-1}], H - średnia głębokość hydrauliczna, czyli stosunek przekroju czynnego do szerokości zwierciadła ścieków, A/B [m].

Równanie opisujące prędkość transferu tlenu można uzupełnić o zależności związane z temperaturą oraz właściwościami ścieków [6, 12, 13]:

$$\rho_{rea} = \alpha K_L a (20) (\beta S_{OS} - S_o) \alpha_r^{(T-20)}$$

gdzie: α - współczynnik uwzględniający wpływ detergentów, zwykle około 0,95 [-], α_r - współczynnik uwzględniający wpływ temperatury na reaerację, około 1,024 [-], β - współczynnik uwzględniający różnicę rozpuszczalności tlenu w ściekach i czystej wodzie, zwykle w zakresie 0,8÷0,95 [-].

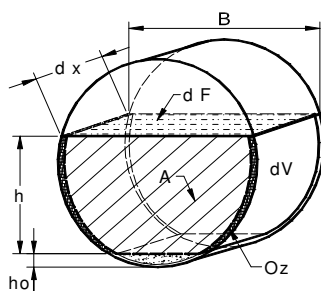
Wzory empiryczne na ogólny współczynnik transferu tlenu wyprowadzane były i cytowane w literaturze wielokrotnie, tabela 1 zawiera zestawienie najważniejszych z nich. Użyte w przedstawionych wzorach symbole kolejno oznaczają: Fr - liczba Frouda [-], U - prędkość średnia [m s^{-1}], g - przyspieszenie ziemskie [m s^{-2}], s - spadek dna kanału [m m^{-1}], R_h - promień hydrauliczny [m], D - średnica przewodu [m], B_m - współczynnik zależny od intensywności mieszania oraz jakości ścieków, około 720 [-]. W przedstawionych pracach modelowych wykorzystano wzór zaproponowany przez Jensena w 1995 roku.

Tabela 1
Wzory empiryczne wyprowadzone dla określenia ogólnego współczynnika transferu tlenu $K_L a(20)$ w kanalizacji grawitacyjnej [5, 6, 10, 12, 13]

Table 1
Empirical equations to obtain the general coefficient of oxygen transfer $K_L a(20)$ in gravitational sewerage [5, 6, 10, 12, 13]

Nr	Autorzy	Wyrażenie na $K_L a$ (h^{-1})
1	Krenkel, Orlob (1962)	$7,235(Us)^{0,408} H^{-0,66}$
2	Owens, et al (1964)	$0,222 U^{0,67} H^{-1,85}$
3	Parkhurst, Pomeroy (1972)	$0,96(1+0,17Fr^2) (sU)^{3/8} H^{-1}$
4	Tsivoglou, Neal (1976)	$B_m Us$
5	Tagizadeh-Nasser (1986)	$0,4 U (H/R_h)^{0,613} H^{-1}$
6	Jensen, Hvitved-Jacobsen (1991)	$0,96(1+0,17 Fr) (sU)^{0,76} H$
7	Jensen (1995)	$0,86(1+0,2 Fr^2) (sU)^{3/8} H^{-1}$
8	Balmer, Tagizadeh-Nasser (1995)	$2,10(s U g)^{3/8} (H/D)^{0,4} H$

Wielkości związane z geometrią i hydrodynamiką kolektora kanalizacji grawitacyjnej wykorzystywane w modelu przedstawia rysunek 2.



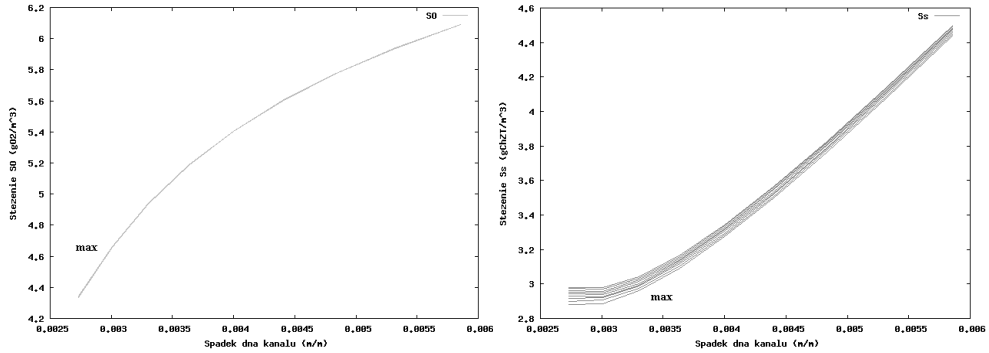
Rys. 2. Wielkości związane z modelem obiektu rzeczywistego - kolektora kanalizacji grawitacyjnej [13, 14]

Fig. 2. Dimensions related to the model of real object - gravitational sewer pipe [13, 14]

Omówienie wyników i podsumowanie

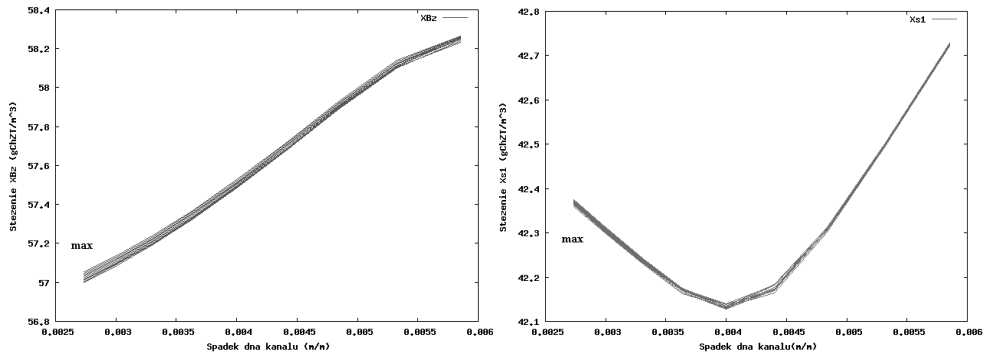
Po skalibrowaniu autorskiego modelu numerycznego biodegradacji ścieków w kanalizacji grawitacyjnej, którego podstawową częścią jest prezentowany moduł reaeracji ścieków zarówno pod względem geometrycznym, hydrodynamicznym, jak i biologicznym, przeprowadzono kilka serii symulacyjnych [13, 14]. Interesujące wydają się wyniki dotyczące wpływu spadku dna kanału, stężenia początkowego substancji

rozpuszczonej oraz tlenu na zmiany stężeń modelowanych komponentów na końcu kolektora.



Rys. 3. Zmiany stężenia tlenu rozpuszczonego w ściekach S_0 oraz biodegradowalnej substancji rozpuszczonej S_5 na wlocie z kolektora w funkcji spadku dna kanału dla różnych wartości początkowych S_0 . Linia środkowa odpowiada wartości $1\text{ g O}_2\text{ m}^{-3}$. Na wykresie oznaczono również maksymalną wartość dla S_5

Fig. 3. Changes of dissolved oxygen concentration S_0 in sewage and dissolved biodegradable substrates S_5 at the end of conduit, correlated to inclination of pipe bottom for different initial values of S_0 . The central line represents the value of $1\text{ g O}_2\text{ m}^{-3}$, the maximal value of S_5 was also marked on the graph



Rys. 4. Zmiany stężenia biomasy heterotroficznej X_{BZ} oraz substancji szybko ulegającej hydrolizie X_{S1} na wlocie z kolektora w funkcji spadku dna kanału dla różnych wartości początkowych S_0 . Linia środkowa odpowiada wartości $1\text{ g O}_2\text{ m}^{-3}$. Na wykresie oznaczono również maksymalną wartość dla S_5

Fig. 4. Changes of heterotrophic biomass concentration X_{BZ} and fast hydrolysable substances at the end of conduit, correlated to inclination of pipe bottom for different initial values of S_0 . The central line represents the value of $1\text{ g O}_2\text{ m}^{-3}$, the maximal value of S_5 was also marked on the graph

Na podstawie analizy prezentowanych wyników (rys. rys. 3 i 4) można stwierdzić, iż symulacja przemian zachodzących w konkretnym kolektorze pozwala odpowiedzieć na pytanie, czy do przyspieszenia procesów biodegradacji ścieków potrzebny jest dodatek biomasy na wlocie czy też raczej zapewnienie odpowiedniej ilości tlenu. Jak wynika z symulacji oraz badań literaturowych, słabe przewietrzanie i deficyt tlenowy stanowią

niekiedy czynnik ograniczający biodegradację zanieczyszczeń w kolektorach o wielokilometrowej długości.

Jednak początkowe stężenie tlenu rozpuszczonego w ściekach na wlocie do kolektora ma niewielki wpływ na przebieg procesów biodegradacji, zaś kluczową rolę odgrywa tutaj proces reaeracji ścieków. Jeżeli podczas badań terenowych w takim kolektorze zaobserwowany zostanie deficyt tlenu rozpuszczonego, dla intensyfikacji procesów tlenowej biodegradacji ścieków można przewidzieć urządzenia napowietrzające. W przypadku kolektorów w fazie projektowej można za pomocą cytowanego modelu [13, 14] wskazać punkty, w których wystąpi deficyt tlenowy przy założonych parametrach przepływu i jakości ścieków.

Jak wynika z pomiarów prowadzonych na obiektach kanalizacji lubelskiej i chełmskiej oraz wyników badań zaczerpniętych z literatury, w warunkach klimatu umiarkowanego (Polska, Dania, Szwajcaria) proces reaeracji ścieków w sprawnie funkcjonującej kanalizacji grawitacyjnej w większości przypadków równoważy ubytek tlenu występujący w kolektorach na skutek przebiegu procesów biodegradacji zanieczyszczeń.

Literatura

- [1] Błaszczyk W., Stomatello H. i Błaszczyk P.: *Kanalizacja. Tom 1, Sieci i pompownie*. Arkady, Warszawa 1983.
- [2] Imhoff K. i Imhoff K.R.: *Kanalizacja miast i oczyszczanie ścieków. Projprzem-EKO*, Bydgoszcz 1996.
- [3] Norsker N.H., Nielsen P.H. i Hvitved-Jacobsen T.: *Influence of oxygen on biofilm growth and potential sulfate reduction in gravity sewer biofilm*. *Water Sci. Technol.*, 1995, **31**(7), 159-167.
- [4] Almeida M.C., Butler D. i Davies J.W.: *Modelling in-sewer changes in wastewater quality under aerobic conditions*. *Water Sci. Technol.*, 1999, **39**(9), 63-71.
- [5] Huisman J.L.: *Transport and transformation process in combined sewers*. IHW Schriftenreihe, 2001, **10**, 1-180.
- [6] Hvitved-Jacobsen T.: *Sewer Processes Microbial and Chemical Process Engineering of Sewer Networks*. CRC PRESS, Boca Raton, London, New York, Washington 2002.
- [7] Huisman J.L., Weber N. i Gujer W.: *Reaeration in sewers*. *Water Res.*, 2004, **38**, 1089-1100.
- [8] Huisman J.L., Gasser T., Gienal C., Kuhni M., Krebs P. i Gujer W.: *Quantification of oxygen fluxes in a long gravity sewer*. *Water Res.*, 2004, **38**, 1237-1247.
- [9] Łągód G. i Sobczuk H.: *Transformation and biodegradation of pollutants in sewer systems as a processes leading to sewage self-purification*. *Ecol. Chem. Eng.*, 2006, **13**(3-4), 247-254.
- [10] Nielsen P.H., Raunkjær K., Norsker N.H., Jensen N.A. i Hvitved-Jacobsen T.: *Transformation of wastewater in sewer systems*. *Water Sci. Technol.*, 1992, **25**(6), 17-31.
- [11] Raunkjær K., Hvitved-Jacobsen T. i Nielsen P.H.: *Transformation of organic matter in a gravity sewer*. *Water Environ. Res.*, 1995, **67**(2), 181-188.
- [12] Jensen N.A.: *Empirical modelling of air-to-water oxygen transfer in gravity sewers*. *Water Environ. Res.*, 1995, **67**(6), 979-991.
- [13] Łągód G.: *Modelowanie procesów biodegradacji ścieków w kolektorach kanalizacji grawitacyjnej*. Praca doktorska. Lublin 2007.
- [14] Łągód G. i Sobczuk H.: *Modelowanie wpływu napętnienia kolektora kanalizacji grawitacyjnej na przebieg tlenowych procesów biodegradacji ścieków*. *Proc. of ECOpole*, 2007, **1**(1/2), 181-186.
- [15] Dąbrowski W.: *Oddziaływanie sieci kanalizacyjnych na środowisko*. Wyd. Polit. Krakowskiej, Kraków 2004.

INFLUENCE OF FLOW PARAMETERS ON AEROBIC BIODEGRADATION OF POLLUTANTS IN SEWER SYSTEM

Abstract: The grade of sewage aeration has an essential importance for aerobic processes of pollutants biodegradation occurring in the sewer systems. This grade depends on many factors with the most important are oxygen concentration in the atmosphere over the sewage surface and dimension of sewage - air surface contact as well as the hydrodynamic flow properties. The gases occurring in sewer system besides odor problems can threat health and life of people responsible for exploitation and conservation of the canals. To minimize the described problems, sewer systems are designed in the way preserving the efficient ventilation, which with proper design realization and the good conditions of system elements result in composition of conduit atmosphere close to atmospheric air. Basing on the literature review and field examination of conduits in cities of Lublin and Chelm it was assumed that atmosphere composition in sewer over the sewage surface is similar to the atmospheric air (during examination conducted in properly functioning sewers, oxygen concentration in only single point fall below 18%). This assumption is suitable for the majority of situations occurring in gravitational sanitation system and it visibly makes easier the description of aerobic processes in suspended biomass and biofilm growing in sewer pipes. The reaeration of wastewater in gravitational sewer systems are described by mathematical formulas considering coefficient of oxygen saturation in sewage in equilibrium with atmosphere, coefficient of detergent and the temperature influence as well as general coefficient of oxygen transfer.

Keywords: gravitational sewer system, atmosphere of sewer pipes, reaeration of sewage, sewage biodegradation in gravitational sewer system

Grzegorz ŁAGÓD¹, Henryk SOBCZUK¹ i Zbigniew SUCHORAB¹

BŁONA BIOLOGICZNA W KANALIZACJI GRAWITACYJNEJ I JEJ WPŁYW NA BIODEGRADACJĘ ŚCIEKÓW

BIOFILM IN GRAVITATIONAL SEWER SYSTEM AND ITS INFLUENCE ON WASTEWATER BIODEGRADATION

Abstrakt: Warstwa błony biologicznej narastająca na ściankach przewodów kanalizacyjnych jest formacją pospolicie występującą w środowisku naturalnym, powstaje ona jako wynik naturalnej akumulacji mikroorganizmów na powierzchni ciała stałego. Przykładem może być chociażby pektyn pokrywający przedmioty zanurzone w wodzie rzecznej czy też biofilm porastający zanurzone w ściekach części urządzeń biologicznej oczyszczalni ścieków. Jednakże proporcje udziału poszczególnych gatunków w składzie biofilmu kanalizacyjnego są inne niż w oczyszczalniach czy rzekach ze względu na różne warunki środowiskowe. W systemach kanalizacyjnych świeże ścieki charakteryzują się dużą koncentracją zanieczyszczeń w postaci związków organicznych o różnorodnych właściwościach oraz rozmiarach cząstek. Tworzy to środowisko życia mikroorganizmów bogate w składniki odżywcze, dostępne zarówno dla błony biologicznej, jak i biomasy zawieszanej. Błona biologiczna posiada silnie heterogenną strukturę jakościowo-przestrzenną z licznymi zagłębieniami i porami wypełnionymi cieczą bądź gazem w zależności od aktualnych warunków środowiskowych. Można więc stwierdzić, że jest mocno zróżnicowanym systemem, odgrywającym znaczącą rolę w procesach biodegradacji ścieków w kanalizacji grawitacyjnej. Korzystając z badań terenowych oraz literaturowych, autorzy zaprezentują najważniejsze właściwości biofilmu kanalizacyjnego oraz jego wpływ na biodegradację ścieków.

Słowa kluczowe: błona biologiczna, kanalizacja grawitacyjna, biodegradacja ścieków w kanalizacji

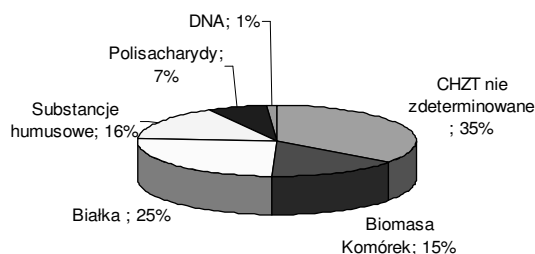
Warstwa błony biologicznej narastająca na ściankach przewodów kanalizacyjnych jest formacją pospolicie występującą w środowisku naturalnym, powstaje ona jako wynik naturalnej akumulacji mikroorganizmów na powierzchni ciała stałego [1, 2]. Przykładem może być chociażby pektyn pokrywający przedmioty zanurzone w wodzie rzecznej czy też biofilm porastający zanurzone w ściekach części urządzeń biologicznej oczyszczalni ścieków [2-6]. Jednakże proporcje udziału poszczególnych gatunków w składzie biofilmu kanalizacyjnego są inne niż w oczyszczalniach czy rzekach ze względu na różne warunki środowiskowe. W systemach kanalizacyjnych świeże ścieki charakteryzują się dużą koncentracją zanieczyszczeń w postaci związków organicznych o różnorodnych właściwościach oraz rozmiarach cząstek. Tworzy to środowisko życia mikroorganizmów bogate w składniki odżywcze, dostępne zarówno dla błony biologicznej, jak i biomasy zawieszanej.

W kolektorach kanalizacyjnych biofilm zawiera oprócz mikroorganizmów oraz produkowanych przez nie egzopolisacharydów również inne związki organiczne [1, 7] i materiały nieorganiczne - piasek, zeolity itd. (rys. 1). W kanalizacji bytują oprócz bakterii także organizmy eukariotyczne, które odgrywają znaczącą rolę w kształtowaniu właściwości błony biologicznej [2, 3].

Mikroorganizmy wytwarzają pozakomórkowe związki organiczne, które umożliwiają im osiadły tryb życia. Bogata w śluz powierzchnia biofilmu chroni bytujące w nim i tworzące go organizmy przed wymywaniem przez przepływające ścieki. Chroni je także

¹ Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 40B, 20-618 Lublin, tel. 081 538 43 22, email: G.Lagod@wis.pol.lublin.pl

przed nagłymi zmianami warunków środowiskowych, jak chociażby wysychaniem spowodowanym spadkiem poziomu ścieków, niektórymi związkami chemicznymi, a nawet bakteriofagami [2, 9-12]. Obecność błony biologicznej znacznie wydłuża średni czas przetrzymania mikroorganizmów biomasy heterotroficznej w kanalizacji. Umożliwia to bakteriom charakteryzującym się wolniejszym wzrostem - redukującym siarkę czy przeprowadzającym metanogenezę - wykształcenie znaczących liczebnie populacji [1, 2].



Rys. 1. Typowa kompozycja błony biologicznej w systemie kanalizacyjnym [2, 8]

Fig. 1. Typical composition of biofilm in sewer system [2, 8]

Populacje bakterii bytujące w systemie kanalizacyjnym cechują się zdolnością do produkcji wewnątrzkomórkowych materiałów zapasowych - takich jak na przykład glikogen, co znacznie minimalizuje skutki występujących nierównomierności w dostępie do składników pokarmowych. Ma to szczególne znaczenie w przewodach kanalizacyjnych o mniejszych średnicach oraz większej nierównomierności przepływu.

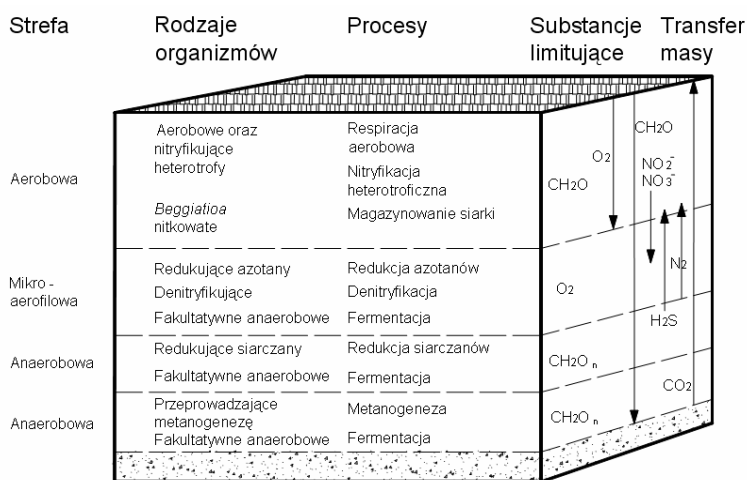
Struktura błony biologicznej

W pełni ukształtowana błona biologiczna ma charakterystyczne warstwy [2, 13]. Warunkowane są one ilością tlenu docierającego do kolejnych, położonych coraz głębiej stref. Gradient przestrzenny natlenienia powoduje różnice zarówno we właściwościach struktury, składu, jak i prędkości transformacji związków chemicznych wewnątrz biofilmu. Silnie obciążona błona biologiczna zawiera w swoim składzie - w poszczególnych warstwach większość grup funkcjonalnych organizmów powodujących biodegradację zanieczyszczeń.

Rozmieszczenie przestrzenne różnych grup organizmów wpływa na aktywność biologiczną błony w różnych jej obszarach (rys. 2). Z badań wynika, iż bakterie heterotroficzne z reguły przewyższają liczebnie autotroficzne. Przestrzenne rozmieszczenie heterotrofów w błonie jest niemal jedolite, chociaż bakterie - fakultatywne anaeroby wzrastają liczebnie z poziomu $10^7 \div 10^8$ w głębszych warstwach do poziomu $10^9 \div 10^{10}$ LJK cm^{-3} w warstwie powierzchniowej. Populacja bakterii nityfikujących utrzymuje się w biofilmie kanalizacyjnym na poziomie $10^4 \div 10^6$ NPL cm^{-3} . Chociaż wszystkie żywe bakterie warstwy powierzchniowej mogą być aktywne metabolicznie, to jednak w warunkach rzeczywistych tylko około 25% z nich pozostaje aktywna, reszta zaś to komórki w stanie spoczynku. Ponadto 65% całkowitej masy zawartej w kanalizacyjnej błonie biologicznej stanowi masę inertną dla przemian biochemicznych [2, 9].

Gęstość błony biologicznej wzrasta wraz z odległością od powierzchni, z 14 w strefie powierzchniowej do 97 kg Z_{og} m⁻³ w warstwie położonej najgłębiej (Z_{og} - zawiesina ogólna). Badania wykazują, że następuje również zmiana porowatości (dla warstw grubszych od 500 μm) z 83÷90% dla warstw powierzchniowych do 67÷64% dla warstw najgłębszych. Gęstość błony biologicznej jest także zróżnicowana w zależności od wysokości ulokowania na obwodzie zwilżonym i wzrasta wraz z głębokością - od zwierciadła ścieków do dna.

Rozmieszczenie przestrzenne mikroorganizmów prokariotycznych jest różnicowane także szybkością ich wzrostu, gdyż szybciej przyrastające zgrupowania zwykle obrastają te przyrastające wolniej. Stąd też mikroorganizmy o większym tempie przyrostu akumulują się bliżej powierzchni błony biologicznej. W zależności od ilości dostępnych substratów mikroorganizmy w głębi biofilmu rozwijają się z różną szybkością. Ponadto organizmy prokariotyczne błony biologicznej stale są wyżerane przez organizmy eukariotyczne.



Rys. 2. Procesy w błonie biologicznej w zależności od głębokości oraz stref dostępności tlenu i substratów [2]

Fig. 2. The biofilm zones and processes in dependence to oxygen and substrates availability [2]

Błona biologiczna porasta ścianki przewodów kanalizacyjnych nie tylko poniżej poziomu ścieków, ale także powyżej tego poziomu. Ma to związek zarówno z częstymi wahaniami poziomu ścieków w kanalizacji grawitacyjnej, jak i faktem, iż składniki odżywcze mogą być pobierane również ze stale wilgotnego powietrza, a także aerozoli. Jest to szczególnie widoczne w miejscach o burzliwym przepływie - studzienkach kaskadowych lub innych urządzeniach wzmagających produkcję aerozoli. Jednakże biofilm narosły powyżej zwierciadła ścieków cechuje się zauważalnie mniejszą aktywnością tlenową niż rozwijający się poniżej. Powodowane jest to zwiększonym udziałem tłuszczów w jego całkowitej masie, co oprócz mniejszej aktywności oddechowej powoduje również zwiększoną odporność na erozję tej części biofilmu [2].

Błona biologiczna porastająca ścianki kolektorów kanalizacji grawitacyjnej ma z reguły od kilku do kilkunastu milimetrów grubości. Jej grubość zmienia się i jest najmniejsza przy dużej prędkości przepływu ścieków. Ma także wyraźne włókniste

struktury, znacznie usprawniające pobieranie tlenu, co powoduje, iż zużycie tlenu jest w niewielkim stopniu uzależnione od jego stężenia w ściekach [14, 15]. Powierzchnia błony charakteryzująca się silnie nieregularną topografią ma liczne makropory, nazywane „kanałami wodnymi”, oddzielone od siebie biomasą mikroorganizmów kolonijnych [13, 16]. Makropory ułatwiają transfer masy poprzez biofilm, wpływając tym samym na efektywność dyfuzyjną.

Dokładne opracowania, w których opisano w trzech wymiarach procesy transportu masy i wzrostu błony biologicznej, nie są w bezpośredni sposób wykorzystywane w modelu biodegradacji ścieków w kanalizacji. Spowodowane jest to faktem, że odwzorowanie obiektów w skali technicznej za pomocą złożonego opisu matematycznego, wymagającego określenia całego szeregu parametrów wejściowych i warunków brzegowych oraz kosztownych pomiarów kalibracyjnych, nie umożliwia uzyskania wyników o większej dokładności niż otrzymywane z modeli uproszczonych [13]. Dąży się zatem do opisu wymagającego minimalnej liczby danych, oferującego jednocześnie zadowalający poziom dokładności uzyskiwanych wyników [1, 2, 11, 16].

Równowaga dynamiczna grubości błony biologicznej

Grubość błony biologicznej zależy od wielu czynników, z których najważniejsze to przyrost biomasy aktywnych komórek, akumulacja polimerów zewnątrzkomórkowych oraz materiałów inertnych powstałych z rozpadu biomasy, a także depozycja cząstek, pochodzących z przepływających ścieków. Ubytek biomasy mikroorganizmów może następować na skutek wyżerania przez organizmy eukariotyczne i prokariotyczne oraz na skutek aktywności bakteriofagów [2]. Erozja powodowana hydrodynamicznymi efektami przepływu ścieków prowadzi do stopniowej, lecz ciągłej utraty masy z błony biologicznej. Abrazja i eworsja powodują podobne skutki. Gdy pewna graniczna wartość grubości zostanie przekroczona, ścinanie powoduje okresowe odrywanie większych części błony biologicznej i przemieszczenie jej w strumieniu ścieków, gdzie zaczyna pełnić funkcję biomasy zawieszanej. Proces ten może być wspomagany przez przemiany wewnątrz błony, w wyniku których mogą maleć siły ją wiążące poprzez produkcję substratów lub gazów rozrywających biofilm od wewnątrz [2].

Wszystkie wspomniane powyżej procesy, podobnie jak przypadki katastrofalne (nagły, nietypowy przepływ o dużej prędkości lub zrzut substancji trujących), prowadzą do ubytku aktywnej biomasy z błony biologicznej. Zanik błony następuje także w wyniku zamierania biomasy na przykład na skutek niedostatku substancji pokarmowych. W efekcie tych przemian biodegradowalne substancje zgromadzone w błonie biologicznej są przekształcane w substrat rozpuszczony przez egzoenzymy. Substraty rozpuszczone mogą być wykorzystywane na potrzeby organizmów biofilmu bądź też dyfundują na zewnątrz błony do strumienia przepływających ścieków.

Jak wykazują badania [14], rozmiary błony biologicznej w kanalizacji - zarówno jej powierzchnia, jak i grubość - bardziej zależą od warunków hydrodynamicznych w przewodach niż od prędkości przyrostu biomasy. Warunki hydrodynamiczne cechują się dużą zmiennością zarówno w czasie, jak i na długości przewodu kanalizacyjnego. Ponadto przepływające ścieki generują naprężenia ścinające o różnej wartości w różnych punktach przekroju czynnego - największe w pobliżu dna, a najmniejsze przy ściankach w pobliżu swobodnego zwierciadła ścieków. Ważne z punktu widzenia usuwania biomasy ze ścianek

są wspomniane uprzednio siły abrazyj powodowane transportem ciał stałych. Zwiększenie odporności biofilmu na wymywanie może być powodowane osadzaniem się tłuszczów na ściankach w pobliżu swobodnego zwierciadła ścieków [2, 9, 10, 15, 17, 18].

Można więc mówić o znacznym wpływie prędkości przepływu oraz naprężeń ścinających na strukturę i właściwości biofilmu [15]. Potwierdzono to na podstawie badań laboratoryjnych przy dużych naprężeniach ścinających, gdzie wyerodowana część błony biologicznej spowodowała biodegradację większości dostępnego ChZT (nawet 80÷90%) [14]. Nawet do 90% całkowitej ilości biomasy wyerodowanej przy danym naprężeniu ścinającym jest oderwane od powierzchni w ciągu pierwszych 1÷2 minut działania naprężenia [2]. Zauważono także, iż oddzielanie się fragmentów biofilmu zanika po wstrzymaniu dopływu substratów pokarmowych [2, 19]. Zaobserwowano ponadto, iż błona biologiczna narosła przy małych naprężeniach ścinających przy wzroście tych naprężeń eroduje znacznie szybciej niż podobna, która narastała przy dużych naprężeniach ścinających. Największą akumulację masy błony biologicznej można osiągnąć przy naprężeniach ścinających rzędu $1,5 \text{ N m}^{-2}$. Tak więc gwałtowne zmiany prędkości przepływu ścieków wpływają na zjawisko transportu masy oraz grubość błony biologicznej, gdy zmiany o takiej samej amplitudzie, lecz długoterminowe powodują zmiany w strukturze biomasy.

Podsumowanie

Na podstawie przedstawionej powyżej analizy doniesień literaturowych można wysnuć następujące wnioski dotyczące składu, budowy oraz zachowania błony biologicznej, przy zmiennym obciążeniu substratem oraz zmiennych naprężeniach ścinających:

- W pełni wykształcony, starszy biofilm (powyżej 12 d) jest bardziej odporny na erozję niż młodszy.
- Ilość biomasy erodującej z błony biologicznej zależy od wartości naprężeń ścinających.
- Ilość biomasy usuniętej z błony biologicznej podczas wzrastających naprężeń ścinających zależy od warunków, w jakich błona narastała - większe naprężenia podczas wzrostu warunkują powstanie biofilmu bardziej stabilnego i odpornego na ścinanie.
- Większe naprężenia ścinające podczas wzrostu błony biologicznej powodują jej nierównomierny rozwój w przestrzeni.
- Biofilm kanalizacyjny jest mocno zróżnicowanym systemem, odgrywającym znaczącą rolę w procesach biodegradacji ścieków w kanalizacji grawitacyjnej, zaś procesy w nim zachodzące nie są jednak jeszcze dostatecznie dobrze poznane i opisane.

Literatura

- [1] Bishop P.L.: *Biofilm structure and kinetics*. Water Sci. Technol., 1997, **36**(1), 287-294.
- [2] Huisman J.L.: *Transport and transformation process in combined sewers*. IHW Schriftenreihe, 2001, **10**, 1-180.
- [3] Łągód G., Malicki J., Montusiewicz A. i Chomczyńska M.: *Wykorzystanie mikrofauny saprobiontów do bioindykacji jakości ścieków w systemach kanalizacyjnych*. Arch. Environ. Protect., 2004, **30**(3), 3-12.

- [4] Łagód G., Sobczuk H. i Suchorab Z.: *Modelowanie procesów samooczyszczania ścieków*. II Kongres Inżynierii Środowiska. Materiały, tom 1. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, 2005, **32**, 825-833.
- [5] Łagód G. i Sobczuk H.: *Transformation and biodegradation of pollutants in sewer systems as a processes leading to sewage self-purification*. Ecol. Chem. Eng., 2006, **13**(3-4), 247-254.
- [6] Łagód G., Malicki J., Chomczyńska M. i Montusiewicz A.: *Interpretation of the results of wastewater quality biomonitoring using saprobes*. Environ. Eng. Sci., 2007, **24**(7), 873-879.
- [7] Raunkjær K., Hvitved-Jacobsen T. i Nielsen P.H.: *Transformation of organic matter in a gravity sewer*. Water Environ. Res., 1995, **67**(2), 181-188.
- [8] Hvitved-Jacobsen T.: *SEWER PROCESSES Microbial and Chemical Process Engineering of Sewer Networks*. CRC PRESS, Boca Raton, London, New York, Washington 2002.
- [9] Bishop P.L., Tian C.Z. i Yun-Chang F.: *Effects of biofilm structure, microbial distributions and mass transport on biodegradation processes*. Water Sci. Technol., 1995, **31**(1), 143-152.
- [10] Æsoy A., Storfjell M., Mellgren L., Helness H., Thorvaldsen G., Odegaard H. i Bentzen G.: *A comparison of biofilm growth and water quality changes in sewers with anoxic and anaerobic (septic) conditions*. Water Sci. Technol., 1997, **36**(1), 303-310.
- [11] Hermanowicz S.W.: *Two-dimensional simulations of biofilm development: effects of external environmental conditions*. Water Sci. Technol., 1999, **39**(7), 107-114.
- [12] Lewandowski Z., Webb D., Hamilton M. i Harbin G.: *Quantifying biofilm structure*. Water Sci. Technol., 1999, **39**(7), 71-76.
- [13] Beyenal H. i Lewandowski Z.: *Modeling mass transport and microbial activity in stratified biofilm*. Chem. Eng. Sci., 2005, **60**, 4337-4348.
- [14] Norsker N.H., Nielsen P.H. i Hvitved-Jacobsen T.: *Influence of oxygen on biofilm growth and potential sulfate reduction in gravity sewer biofilm*. Water Sci. Technol., 1995, **31**(7), 159-167.
- [15] Wilderer P.A., Cunningham A. i Schnidler U.: *Hydrodynamic and shear stress: report from the discussion session*. Water Sci. Technol., 1995, **32**(8), 271-271.
- [16] DeBeer D., Stoodley P. i Lewandowski Z.: *Liquid flow and mass transport in heterogeneous biofilms*. Water Res., 1996, **30**(11), 2761-2765.
- [17] Ahyerre M., Chebbo G. i Saad M.: *Sources and erosion of organic solids in a combined sewer*. Urban Water, 2000, **2**, 305-315.
- [18] Banasiak R., Verhoeven R., De Suttera R. i Tait S.: *The erosion behavior of biologically active sewer sediment deposits: Observations from a laboratory study*. Water Res., 2005, **39**, 5221-5231.
- [19] Tijhuis L., Hijman B., van Loosdrecht M.C.M. i Heijnen J.J.: *Influence of detachment, substrate loading and reactor scale on the formation of biofilms in airlift reactors*. Appl. Microbiol. Biotechnol., 1996, **45**(1-2), 7-17.

BIOFILM IN GRAVITATIONAL SEWER SYSTEM AND ITS INFLUENCE ON WASTEWATER BIODEGRADATION

Abstract: The biofilm layer developing on the walls of sewer pipes is a common formation in the natural environment. The biofilm can be defined as a natural accumulation of microorganisms on the solid body surface, like the pepton covering the surface of solid in the river water or the devices of the biological sewage treatment plant. The proportions of particular species in biofilm composition are different in various WWTP or rivers due to the environmental condition influence. In the sanitation fresh sewage is characterized by high concentration of pollutants in a form of organic compounds with particles of various properties and dimensions. It forms the environment rich in nourishment substrates available both for the biofilm and the suspended biomass. The biofilm in sewers is spatially strongly heterogeneous. It consist of caverns, channels and pores filled with liquids or gases depending on actual environmental conditions. It can be said that it is potently diversified system, important in the biodegration of sewage in gravitational sewerage. Basing on the field and the literature examinations the authors have presented the most important sewer biofilm parameters and their influence on the sewage biodegradation.

Keywords: biofilm, gravitational sewer systems, sewage biodegradation in sewer conduits

Karolina MIELCZAREK¹, Jolanta BOHDZIEWICZ²
i Anna KWARCIAK-KOZŁOWSKA¹

MEMBRANY POLISULFONOWE W OCZYSZCZANIU ŚCIEKÓW KOKSOWNICZYCH

APPLICATION OF POLYSULFONE MEMBRANES FOR COKE-MAKING WASTEWATER TREATMENT

Abstrakt: Z uwagi na złożony i zmienny skład ścieków koksowniczych strategia ich oczyszczania jest trudna do uogólnienia i wymaga prowadzenia tego procesu w układach zintegrowanych, kojarzących biologiczne i fizykochemiczne procesy jednostkowe. W artykule omówiono badania, których celem było określenie efektywności oczyszczania ścieków koksowniczych w układzie łączącym ciśnieniowe techniki membranowe, ultrafiltrację i odwróconą osmozę. W procesie niskociśnieniowej filtracji zastosowano wytwarzane w laboratorium płaskie membrany polisulfonowe różniące się zawartością struktury i porowatością.

Słowa kluczowe: oczyszczanie ścieków koksowniczych, układy zintegrowane, ciśnieniowe techniki membranowe, polisulfonowe membrany ultrafiltracyjne

Prowadzenie gospodarki wodno-ściekowej niezagrażającej środowisku jest obowiązkiem każdego zakładu przemysłowego. Najlepszym rozwiązaniem byłoby budowanie oczyszczalni lokalnych zapewniających unieszkodliwienie powstających wód odpadowych w miejscu, gdzie są generowane.

Negatywne oddziaływanie koksowni na środowisko wynika przede wszystkim z odprowadzania do systemów kanalizacyjnych lub odbiorników naturalnych wód poprodukcyjnych oczyszczonych w niedostatecznym stopniu. Dlatego dla ochrony przyrody ogromne znaczenie ma sposób ich oczyszczania. Ścieki koksownicze mają zmienny i złożony skład. Zawierają między innymi: wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, związki heterocykliczne, oleje, smoły oraz substancje o charakterze nieorganicznym, takie jak: cyjanki, siarczki, siarczany, tiosiarczany, amoniak, a także metale ciężkie. Jednym ze sposobów coraz częściej stosowanym w technologii oczyszczania ścieków i wydającym się najbardziej przyjaznym dla środowiska są ciśnieniowe techniki membranowe. Można je łączyć z klasycznymi jednostkowymi procesami oczyszczania wód odpadowych w tzw. układy hybrydowe lub zintegrowane [1-9].

Aparatura

W procesie membranowego oczyszczania ścieków koksowniczych zastosowano układ aparaturowy wyposażony w płytowo-ramowy moduł membranowy amerykańskiej firmy Osmonics typu SEPA CF-NP, zbiornik ścieków z chłodnicą, rotometr, pompę wysokociśnieniową oraz manometrię i zawory.

¹ Zakład Biologii i Biotechnologii, Instytut Inżynierii Środowiska, Politechnika Częstochowska, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa, tel. 034 325 73 34, email: kmielczarek@is.pcz.czyst.pl

² Zakład Chemii Sanitarnej i Procesów Membranowych, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel. 032 237 15 26, email: Jolanta.Bohdziewicz@polsl.pl

Substrat badań

Oczyszczaniu poddawano ścieki koksownicze pochodzące z Zakładu Koksowniczego ISD Huta Częstochowa „Koksownia” Sp. z o.o., których charakterystykę przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1
Charakterystyka ścieków koksowniczych pochodzących
z Zakładu Koksowniczego ISD Huta Częstochowa „Koksownia” Sp. z o.o.

Table 1
Characteristics of coke-making effluents from Coking plant ISD Huta Częstochowa „Koksownia” Sp. z o.o.

Oznaczenie	Jednostka	Wartość
pH	-	8,7÷10,9
ChZT	[mg O ₂ /dm ³]	3100÷4200
BZT ₅	[mg O ₂ /dm ³]	20÷80
Azot amonowy	[mg NH ₄ ⁺ /dm ³]	25÷104

Metodyka badań

W pierwszym etapie przeprowadzonych badań preparowano polisulfonowe membrany płaskie o zróżnicowanej zawartości polimeru w rozpuszczalniku organicznym, zmieniającej się w zakresie od 13 do 17% mas. Następnie wyznaczano ich porowatość właściwą. W celu trwałego uformowania struktury membran poddawano je kondycjonowaniu, polegającemu na filtrowaniu wody dejonizowanej przy zmiennym ciśnieniu transmbranowym wynoszącym od $0,5 \times 10^5$ do $3,0 \times 10^5$ Pa i przy prędkości przepływu nad powierzchnią równą 2,0 m/s. Membrany wpracowywano do momentu ustabilizowania się natężenia strumienia wody dejonizowanej w czasie.

W dalszej części eksperymentu określono ich właściwości transportowe, wyznaczając zależność objętościowego strumienia wody dejonizowanej od ciśnienia transmbranowego zmienianego w zakresie wartości od $0,5 \times 10^5$ do $3,0 \times 10^5$ Pa i przy prędkości liniowej filtrowanego medium nad powierzchnią membrany równej 2,0 m/s.

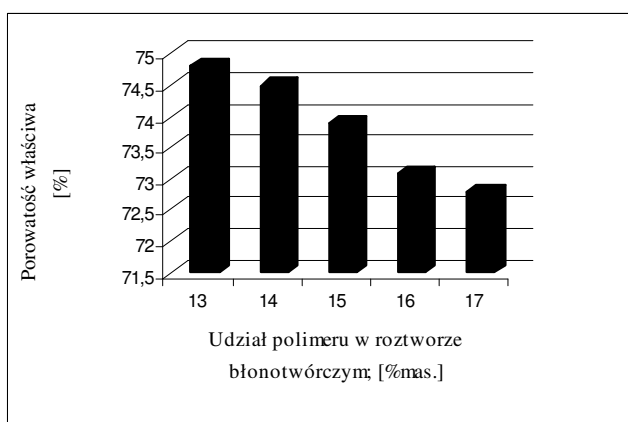
Następnie przystąpiono do ostatniego etapu badań, poświęconego określeniu możliwości zastosowania preparowanych ultrafiltracyjnych membran polisulfonowych do oczyszczania ścieków koksowniczych. Miały o tym zdecydować stopień przepuszczalności hydraulicznej membrany oraz stopień usunięcia ładunku zanieczyszczeń. Ponieważ jednak, jak wykazały badania, oczyszczone (na wytypowanej wcześniej najkorzystniejszej membranie polisulfonowej) w procesie niskociśnieniowej filtracji ścieki koksownicze charakteryzowały się wskaźnikami zanieczyszczeń uniemożliwiającymi ich bezpośrednie odprowadzenie do odbiornika naturalnego, poddano je doczyszczaniu metodą odwróconej osmozy.

Efektywność tego procesu oceniano, tak jak w procesie ultrafiltracji, na podstawie natężenia strumienia permeatu oraz zmiany wartości wskaźników zanieczyszczeń charakteryzujących ścieki surowe i oczyszczone.

Wyniki badań

Preparowanie asymetrycznych membran polisulfonowych i wyznaczanie ich porowatości właściwej

Preparowanie membran PSF polegało na wylewaniu cienkiego filmu z roztworu błonotwórczego i żelowaniu go przez zanurzenie w wodzie dejonizowanej, w której nie jest rozpuszczalny. Roztwór błonotwórczy przygotowano, rozpuszczając w okresie 24 h polisulfon w *N,N*-dimetyloformamidzie. Stężenie polimeru zmieniano w zakresie od 13 do 17% mas., co skutkowało zmianą porowatości i zawartości struktury wytwarzanych membran. Zależność porowatości od zawartości polimeru w roztworze błonotwórczym zilustrowano na rysunku 1.



Rys. 1. Porowatość właściwa wytwarzanych membran polisulfonowych

Fig. 1. Dependence of suitably porosity of synthesized polysulfone membranes on polysulfone content in membrane solution

Widać wyraźnie, że porowatość membran malała wraz ze wzrostem stężenia polimeru, a ich struktura stawała się coraz bardziej otwarta; i tak porowatość membrany PSF-13 wynosiła 74,8%, PSF-15 73,94%, a w przypadku PSF-17 była mniejsza i kształtowała się na poziomie 72,8%.

Właściwości transportowe ultrafiltracyjnych membran polisulfonowych

Określenie właściwości transportowych wytwarzanych membran polegało na wyznaczeniu zależności chwilowego objętościowego strumienia wody dejonizowanej od ciśnienia transmembranowego. Wykonane pomiary wykazały bardzo zróżnicowaną zależność wydajności hydraulicznej membran od stosowanego ciśnienia.

Największym objętościowym strumieniem wody dejonizowanej charakteryzowała się membrana PSF-13, natomiast najmniejszy strumień otrzymano w przypadku membrany PSF-17 ze względu na jej najbardziej zwartą strukturę. Był on dla ciśnienia transmembranowego 3×10^5 Pa 97 razy mniejszy w porównaniu ze strumieniem wody uzyskanym dla membrany PSF-13 w tych samych warunkach prowadzenia procesu.

*Oczyszczanie ścieków koksowniczych w układzie zintegrowanym
ultrafiltracja-odwrócona osmoza*

Przeprowadzone w tym etapie badania miały pozwolić na wyznaczenie polisulfonowej membrany ultrafiltracyjnej, która zapewniałaby największy stopień usunięcia ładunku zanieczyszczeń z oczyszczanych ścieków, a także charakteryzowała się odpowiednio dużą wydajnością. Ultrafiltracyjnemu oczyszczaniu poddawano ścieki koksownicze, wyznaczając dla każdej z membran zależność chwilowego doświadczalnego strumienia permeatu od czasu filtracji.

Największy strumień permeatu w procesie niskociśnieniowej filtracji odnotowano w przypadku membrany PSF-13. Jego wartość po ustabilizowaniu wynosiła $2,73 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$. Jednocześnie dla tej membrany zaobserwowano najszybszy spadek strumienia w czasie, co podyktowane było największą intensywnością zachodzącego procesu foulingu.

Odmiennymi właściwościami charakteryzowała się membrana PSF-17, dla której obserwowano bardzo mały strumień permeatu, aż o 47,1% mniejszy w porównaniu ze strumieniem uzyskanym dla membrany PSF-13. Dla tej membrany zanotowano również najmniejszy spadek strumienia w czasie.

Kryterium oceny efektywności oczyszczania ścieków w procesie ultrafiltracji był oprócz objętościowego strumienia permeatu stopień usunięcia ładunku zanieczyszczeń. O stopniu oczyszczenia ścieków decydowała zmiana wyznaczanych wartości następujących wskaźników: ChZT, OW i OWO, charakteryzujących ścieki „surowe” i oczyszczone.

Tabela 2

Efektywność oczyszczania ścieków koksowniczych w układzie zintegrowanym ultrafiltracja-odwrócona osmoza

Table 2

Efficiency of treatment coke-making wastewater in integrated system ultrafiltration-reverse osmosis

Wskaźniki	Jednostka	Ścieki surowe	Ścieki oczyszczone				Wartość wskaźników dla ścieków wprowadzanych do wód gruntowych
			UF - PSF-16		RO - SE		
			Wartość	Stopień usunięcia zanieczyszczeń [%]	Wartość	Stopień usunięcia zanieczyszczeń [%]	
ChZT	[mg O ₂ /dm ³]	2754	2087,5	24,2	74,3	97,3	125
OW	[mg C/dm ³]	616,9	515,1	16,5	29,3	94,3	nn.
OWO	[mg C/dm ³]	390,7	340,3	12,9	12,1	96,4	nn.
Przewodność	[μS/cm]	1489,0	1465,0	1,6	111,1	92,4	nn.
Azot amonowy	[mg NH ₄ ⁺ /dm ³]	131,6	98,0	25,5	22,4	83,0	10

OW - węgiel ogólny; OWO - węgiel ogólny organiczny; nn. - nienormowany

Z preparowanych pięciu polisulfonowych membran ultrafiltracyjnych, tak jak się spodziewano, żadna nie zapewniła odpowiednio wysokiego stopnia usunięcia ładunku zanieczyszczeń z oczyszczanych ścieków, co w konsekwencji uniemożliwiło ich bezpośrednie odprowadzenie do odbiornika naturalnego. Za najkorzystniejszą przyjęto membranę PSF-16 o 16% mas. zawartości polimeru w roztworze błonotwórczym. O jej wyborze zadecydowało natężenie objętościowego strumienia permeatu, który w porównaniu z membraną o bardziej zwartej strukturze (PSF-17) był ponad 3-krotnie

większy ($\Delta P = 3,0 \times 10^5$ Pa). Ścieki po oczyszczeniu na tej membranie charakteryzowały się następującymi wskaźnikami zanieczyszczeń: ChZT = 2087,5 mg O₂/dm³, stężenie węgla ogólnego OW = 515,1 mg C/dm³, węgla organicznego OWO = 340,3 mg C/dm³ i azotu amonowego 98 mg NH₄⁺/dm³. Jak widać, wszystkie uzyskane dane zdecydowanie przekraczały dopuszczalne wartości normowane. W związku z tym ścieki po procesie ultrafiltracji poddane zostały doczyszczaniu metodą odwróconej osmozy.

W tabeli 2 przedstawiono porównanie wskaźników zanieczyszczeń ścieków oczyszczanych w układzie zintegrowanym ultrafiltracja-odwrócona osmoza.

Niestety, tak oczyszczone ścieki nadal nie spełniały norm jakościowych zawartych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. Stwierdzono przeszło 2-krotne przekroczenie dopuszczalnego stężenia azotu amonowego (22,4 mg NH₄⁺/dm³), w związku z czym ścieki te przed odprowadzeniem do odbiornika naturalnego powinny być poddane procesowi desorpcji gazowej.

Wnioski

1. Zastosowany w badaniach układ sekwencyjny ultrafiltracja-odwrócona osmoza do oczyszczania ścieków koksowniczych nie zapewnił odpowiedniego stopnia ich oczyszczenia.
2. Z preparowanych pięciu polisulfonowych membran ultrafiltracyjnych najkorzystniejsza okazała się membrana PSF-16 o 16% mas. zawartości polimeru w roztworze błonotwórczym. Ponieważ żadna z preparowanych membran nie zapewniła odpowiednio wysokiego stopnia oczyszczenia ścieków koksowniczych, o jej wyborze zadecydowało natężenie objętościowego strumienia permeatu, który w porównaniu z membraną o bardziej zwartej strukturze (PSF-17) był ponad 3-krotnie większy ($\Delta P = 3,0 \times 10^5$ Pa).
3. Ścieki doczyszczane w procesie odwróconej osmozy charakteryzowały się zbyt dużym stężeniem amoniaku, kształtującym się na poziomie 22,4 mg NH₄⁺/dm³. Przed ich odprowadzeniem do odbiornika naturalnego powinny być poddane procesowi desorpcji gazowej.

Podziękowanie

Prowadzone badania finansowano z BW 401/201/08.

Literatura

- [1] Minhalma M. i De Pinho M.N.: *Integration of nanofiltration/steam stripping for the treatment of coke plant ammoniacal wastewater*. J. Membr. Sci., 2004, **242**, 87-95.
- [2] Lai P., Zhao H., Wang Ch. i Ni J.: *Advanced treatment of coking wastewater by coagulation and zero-valent iron processes*. J. Hazard. Mater., 2007, **147**, 232-239.
- [3] Minhalma M. i De Pinho M.N.: *Development of nanofiltration/steam stripping sequence for coke plant wastewater treatment*. Desalination, 2002, **149**, 95-100.
- [4] Zhang M., Tay J.H., Qian Y. i Gu X.S.: *Coke plant wastewater treatment by fixed biofilm system for COD and NH₃-N removal*. Pergamon, 1998, **32**(2), 519-527.

- [5] Jianlong W., Xiangchun Q., Libo W., Yi Q. i Hegemann W.: *Bioaugmentation as a tool to enhance the removal of refractory compound in coke plant wastewater*. Proc. Biochem., 2002, **38**, 777-781.
- [6] Ghose M.K.: *Complete physico-chemical treatment for coke plant effluents*. Water Res., 2002, **36**, 1127-1134.
- [7] Caetano A.T.: *Existing Industrial Application: Results and Perspectives - Membrane Technology: Application to Industrial Wastewater Treatment*. Kluwer Academic Publisher, Dordrecht 1995, 47-42.
- [8] Mulder M.: *The Use of Membrane Processes in Industrial Problems. An Introduction - Membrane Processes in Separation and Purification*. Kluwer Academic Publisher, Dordrecht 1994, 229-262.
- [9] Wiessner A., Remmler M., Kusch P. i Stottmeister U.: *The treatment of a dispoited lignite pyrolysis wastewater by adsorption using activated carbon and activated coke*. Colloids Surfaces, Physicochem. Eng. Aspects, 1998, **139**, 91-97.

APPLICATION OF POLYSULFONE MEMBRANES FOR COKE-MAKING WASTEWATER TREATMENT

Abstract: The applied more and more often in wastewater treatment technology integrated membranes system are the most often preliminary system purification and final purification. The applied in investigations process of ultrafiltration had for removal from purified coke making wastewater high-molecular organic compounds during when process of reverse osmosis had to provided removing the rest of low-molecular organic compounds and mineral substances. It was showed that direct carrying away cleaned sewages into the natural environment was impossible from the attention to higher, compared with standardized, concentration of ammonia on the level $22.4 \text{ mg NH}_4^+ / \text{dm}^3$. The applied purification wastewater should be cleaned by ammonia stripping. From prepared ultrafiltration polysulfone membranes the most profitable showed membrane with the polymer content of 16% in solution.

Keywords: coke-making wastewater treatment, membrane pressure techniques, integrated system, polysulfone membranes

Ewa RADZIEMSKA¹ i Piotr OSTROWSKI¹

ZAGOSPODAROWANIE PROSZKU KRZEMOWEGO ODZYSKANEGO W PROCESACH PRODUKCJI I RECYKLINGU USZKODZONYCH OGNIW FOTOWOLTAICZNYCH

UTILIZATION OF SILICON POWDER, RECOVERED IN THE PV CELL'S PRODUCTION AND RECYCLING PROCESSES

Abstrakt: Krystaliczny krzem pozostaje nadal dominującym materiałem do produkcji ogniw fotowoltaicznych na całym świecie. Uwzględniając takie czynniki, jak: straty w procesie wzrostu kryształu, straty na etapie topnienia, straty podczas mielenia, odrzuty na etapie kontroli jakości produktu, około 70% stanowi użyteczny materiał. Przyjmując straty, powstające podczas cięcia na płytki na poziomie 35%, ilość odpadu krzemowego w postaci proszku wynosi 8,6 Gg rocznie. Proszek krzemowy, który można odzyskać z wyeksploatowanych, zużytych czy mechanicznie uszkodzonych ogniw i modułów fotowoltaicznych z krystalicznego krzemu, może znacząco zwiększyć ilość obecnie wykorzystywanego odpadu krzemowego w postaci proszku, powstającego przy cięciu. Obecnie wyeksploatowane i zużyte moduły PV trafiają na składowiska komunalne. Od kilku już lat rozwój rynku fotowoltaicznego utrzymuje się na poziomie 30% rocznie. Energetyczne urządzenia fotowoltaiczne projektowane są na 25-30-letni okres eksploatacji i po tym okresie staną się opadem nie tyle groźnym dla środowiska, co zawierającym cenne materiały, między innymi aluminium, srebro i dużej czystości krzem. W artykule przedstawiono wyniki analizy proszku krzemowego różnego pochodzenia i wskazano możliwości technologiczne zagospodarowania proszku krzemowego: jako podstawowego surowca do produkcji nowych ogniw fotowoltaicznych, jako dodatku do stali stopowych, poprawiających ich właściwości mechaniczne (twardość, wytrzymałość na rozciąganie, udarność) oraz jako materiału do wytwarzania ceramiki, z proszków niemetali.

Słowa kluczowe: ogniwia fotowoltaiczne, krzem, recykling, energia słoneczna, odnawialne źródła energii

Dwa z najważniejszych problemów do rozwiązania w technologii fotowoltaicznej to: koszt wygenerowania 1 W i okres zwrotu energii zużytej w procesie produkcji systemów PV (obecnie od 1,5 do 2 lat w warunkach eksploatacji Europy Południowej - 1700 kWh/m²/rok, 2,7÷3,5 lat dla Europy Środkowej - 1000 kWh/m²/rok) są wciąż aktualne.

Do końca 2008 roku nie osiągnięto wymaganego poziomu redukcji ceny poniżej 3 \$ na 1W_p ze względu na duży koszt materiału półprzewodnikowego. Koszt ten mógłby być znacząco zredukowany, jeżeli zostałyby ograniczone straty podczas cięcia lub proszek mógłby być ponownie użyty (wymaga to opracowania ekonomicznie opłacalnej technologii recyklingu proszku krzemowego).

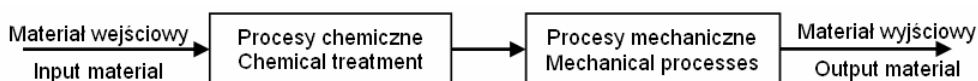
Światowa produkcja krystalicznego krzemu produkowanego na potrzeby przemysłu wynosi obecnie około 35 Gg rocznie [1] i ilość ta jest w całości wykorzystywana. Ilość odpadu krzemowego, powstającego w procesie produkcji w postaci proszku, wynosi 8,6 Gg rocznie. Zagospodarowanie takiej ilości proszku krzemowego oznacza oszczędności na poziomie 1 miliarda \$, 1 TW energii elektrycznej i emisji 0,5 Tg CO₂ [2].

¹ Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk, tel. 058 347 18 74, email: ewarad@chem.pg.gda.pl

Dodatkowe źródło proszku krzemowego - perspektywa najbliższych lat

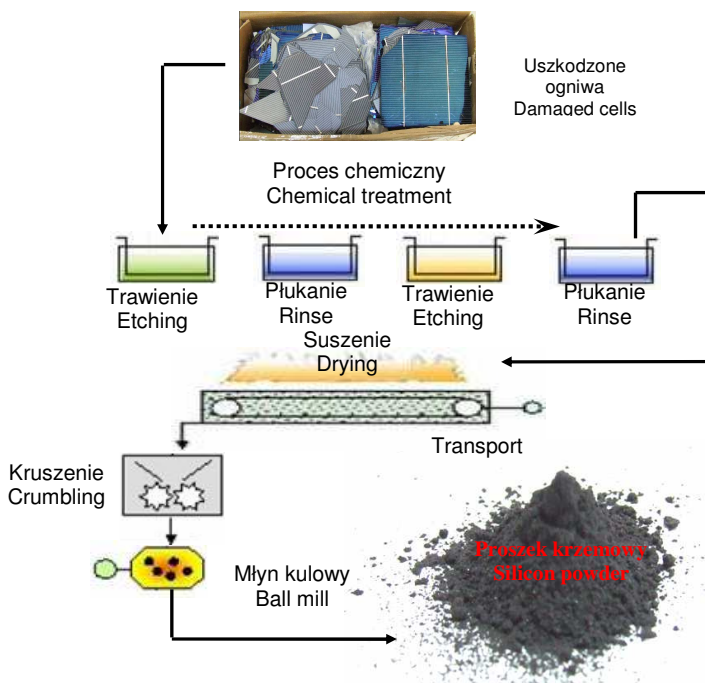
Proszek krzemowy, który można odzyskać z wyeksploatowanych, zużytych czy mechanicznie uszkodzonych ogniw i modułów fotowoltaicznych z krystalicznego krzemu, może znacząco zwiększyć ilość obecnie wykorzystywanego odpadu krzemowego w postaci proszku, powstającego przy cięciu.

Bardzo ważne jest opracowanie skutecznej technologii wykorzystania tak dużej ilości cennego materiału. Wytworzenie proszku krzemowego z uszkodzonych ogniw krzemowych wymaga zastosowania odpowiednio pomyślanych procesów chemicznych i mechanicznych (rys. 1).



Rys. 1. Etapy wytworzenia proszku krzemowego z odzyskanych w procesie recyklingu ogniw fotowoltaicznych
Fig. 1. Silicon powder recovering in the process of solar cells recycling

W procesie prowadzonego odzysku krzemu z uszkodzonych mono- i polikrystalicznych krzemowych modułów i ogniw fotowoltaicznych (rys. 2) wytwarza się proszek krzemowy.



Rys. 2. Wytwarzanie proszku krzemowego z uszkodzonych ogniw PV
Fig. 2. Silicon powder made from damaged solar cells

Proszek krzemowy jest cennym materiałem, jednakże trudnym do dalszego wykorzystania i przetworzenia. W zależności od typu proszku występują cząstki o różnych rozmiarach, podczas gdy w składzie otrzymanego z uszkodzonych ogniw PV proszku znajdują się cząstki o stosunkowo niewielkiej granulacji - do 12,3 μm (tab. 1).

Różne typy proszku krzemowego i rozmiary cząstek

Tabela 1

Various types and grades of silicon powder

Table 1

Typ proszku krzemowego Type of silicon powder	Rozmiar cząstek [μm] Grade [μm]
Wysokiej czystości do zastosowań elektronicznych (electronic grade)	75÷150
Metalurgiczny (98,5%, nierozdrabniany) (metallurgical, not crushed)	32÷125
Metalurgiczny (98,5%, rozdrabniany) (metallurgical, crushed)	<32
Proszek krzemowy (odpad po cięciu) (kerf)	6÷30
Ręcznie mielony, monokrystaliczny domieszkowany p+, rezystywność 1÷1,2 m Ω -cm (hand milled, monocrystalline, doped)	75÷15 po przesianiu <38 sieved <38
NanoSi TM	0,0005÷0,5
Proszek krzemowy wytworzony z uszkodzonych ogniw PV (Silicon powder recovered from damaged cells)	2,1÷12,3

Proszek krzemowy otrzymano z użyciem młyna kulowego Pulverisette 6 (Fritsch) o prędkości obrotowej 100÷650 min^{-1} , w którym zastosowano kule \varnothing 20 mm (próbki 1 i 2) oraz młyna Planetary Ball Mill PM 200 Retsch GmbH (próbka 3), gdzie dokonano mielenia próbek z dodatkiem metanolu w celu uniknięcia zbrylania materiału. Najważniejsze właściwości otrzymanego proszku krzemowego to: rozmiar cząstek, ich kształt, stan powierzchni, mikrostruktura, wartość zaadsorbowanych na powierzchni gazów, ilość tlenków na powierzchni.

Uzyskane wartości uziarnienia proszku krzemowego w procesie mielenia

Tabela 2

Granulation of the silicon powder obtained by milling

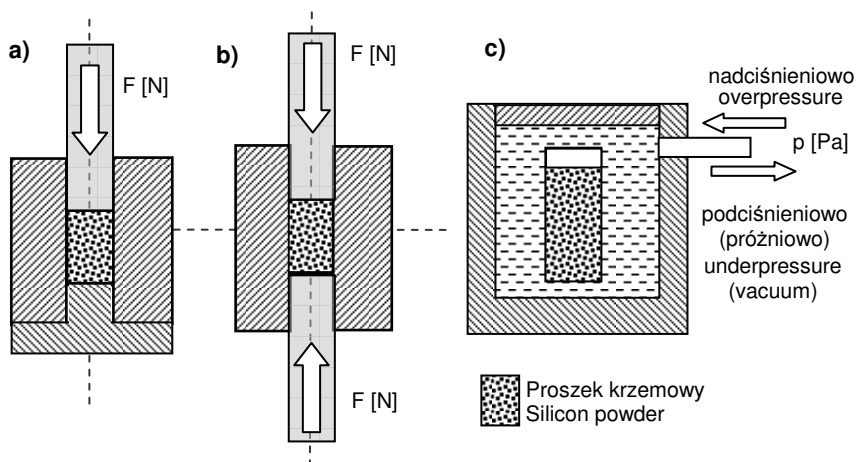
Table 2

Lp.	Materiał (material)	Masa (mass) [g]	Rozdrobnienie wstępne (initial crumbling) [mm]	Obroty (frequency) [min^{-1}]	Czas (time) [min]		Średnica kul (diameter of balls) [mm]	Uziarnienie (granulation) [μm]
					na sucho (dry)	na mokro (wet)		
1	Płytki Si (Si plates)	78	3÷4	650	3	–	20	12,3
2	Płytki Si + 50 cm^3 H ₂ O (Si plates + 50 cm^3 H ₂ O)	78	3÷4	650	–	15	20	4,3
						30	20	2,9
						55	20	2,1
3	Płytki Si (Si plates)	40	1÷4	480	40	–	10	4
							20	5,5

Uzyskany proszek można następnie poddać procesowi scalenia w celu późniejszego, łatwiejszego przetwarzania w dalszych procesach prowadzących do ponownego użycia.

Możliwości scalania proszku krzemowego - prasowanie proszku krzemowego w temperaturze pokojowej bez środka wiążącego

Prasowanie proszków jest podstawowym procesem przekształcania proszku w tym przypadku niemetalu (krzemu) w trwałą wypraskę - kształtkę. Wypraska powstaje w wyniku umieszczenia proszku w odpowiedniej formie i przyłożenia siły (ciśnienia) (rys. 3).



Rys. 3. Schemat prasowania: a) jednostronnego, b) dwustronnego, c) izostatycznego

Fig. 3. Schematic diagram of compacting: a) one-sided, b) two-sided, c) isostatic

Przed prasowaniem proszek jest płukany w 40% roztworze wodnym kwasu fluorowodorowego z etanolem (50:50): etanol zwiększa zwilżanie, HF usuwa tlenki. Następnym etapem jest płukanie w wodzie destylowanej i etanolu oraz filtrowanie z użyciem filtru 0,22 μm PTFE (politetrafluoroetylen) oraz suszenie. Cały ten etap trwa najwyżej 30 min. Proszek jest pakowany do tygła ze stali nierdzewnej, polerowanego wewnątrz i umieszczany między płytami prasy hydraulicznej pod ciśnieniem $100 \div 1000$ MPa. Prasowanie odbywa się przez 5 minut w temperaturze pokojowej w próżni 10^{-4} mm Hg [3]. Porównano wyniki prasowania tak przygotowanego proszku (seria główna) i proszku niepłukanego w roztworze HF (seria kontrolna). Identyczne dyski o średnicy 5 mm miały rezystancję: w pierwszym przypadku $50 \div 150 \Omega$, w drugim $250 \div 1400 \Omega$.

Lepsze wyniki i większą względną gęstość otrzymano przez prasowanie dwóch typów proszku o różnych rozmiarach cząstek dzięki lepszej możliwości wypełniania wolnych przestrzeni między cząstkami.

Zagęszczanie proszków zachodzi najszybciej na początku etapu prasowania przy małych ciśnieniach. Następnie przyrost gęstości maleje i przy nacisku około 1000 MPa przyrost zagęszczenia dąży do zera. Początkowo szybki wzrost względnej gęstości

(w odniesieniu do stałego krzemu) ze wzrostem ciśnienia jest od ciśnienia powyżej 500 MPa wolniejszy aż do względnej gęstości powyżej 72%. Jest to charakterystyczne dla twardych niemetalu, dla których wzrost gęstości ze wzrostem ciśnienia wynika bardziej ze zmiany wzajemnego układu cząstek niż z plastycznej deformacji.

Uzyskany proszek poza uziarnieniem charakteryzuje gęstość nasypowa, zdefiniowana jako stosunek masy luźno zasypanego proszku do jego objętości, oraz gęstość nasypowa z usadem, zdefiniowana jako stosunek masy do objętości proszku poddanego utrząsaniu aż do momentu uzyskania stałej objętości [cm³].

W tabeli 3 przedstawiono wartości średnie gęstości nasypowej ρ_n i gęstości nasypowej z usadem ρ_u dla proszku krzemowego wytworzonego z odzyskanych w procesie recyklingu uszkodzonych ogniw i modułów fotowoltaicznych.

Tabela 3

Wartości gęstości nasypowej ρ_n i ρ_u proszku krzemowego, uzyskanego z uszkodzonych ogniw PV

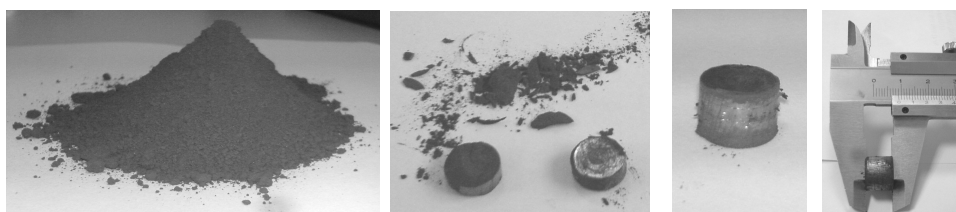
Table 3

Values of the bulk and tap density of silicon powder, obtained from the damaged PV cells

Nr próbki (sample No)	$\rho_n \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]$	$\rho_u \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]$	$\frac{\rho_u}{\rho_n}$
1	0,61784	0,8826	1,42852
2	0,5978	0,9057	1,51505
3	0,6212	0,8875	1,42868
Wartość średnia (mean value)	0,61228	0,891933	1,45674

Wytworzony proszek krzemowy charakteryzuje się ciągłym rozkładem cząstek.

W celu zagęszczenia otrzymanego proszku krzemowego zastosowano prasowanie jednoosiowe jednostronne (rys. 4). Wykonano prasowanie na zimno w matrycy o kształcie cylindrycznym bez środka wiążącego, umieszczając proszek w formie i przykładając zmieniającą się w czasie siłę nacisku działającą w osi stempla od jego górnej strony (jak na rys. 3a).



Rys. 4. Wytworzony proszek krzemowy i otrzymane wypraski

Fig. 4. Obtained silicon powders and made-up molders

Stopień sprasowania proszku krzemowego uzależniony jest od ciśnienia prasowania i od właściwości reologicznych zagęszczanego proszku. Uzyskanie trwałej kształtki (wypraski) z sypkiego proszku zależy od wilgotności oraz kształtu, średnicy zagęszczanych ziaren oraz sposobu ułożenia cząstek (regularny luźny, piramidalny, tetraedryczny itp.).

Prasowanie proszku krzemowego w podwyższonej temperaturze z wykorzystaniem środka wiążącego

Organiczne środki wiążące są używane przy odlewaniu różnych kształtek. Prasowanie przeprowadza się w temperaturze 1250÷1300°C, co pomaga w powstawaniu wiązań. Również powierzchnia tlenku krzemu ułatwia wiązanie się cząstek krzemu w temperaturze pokojowej. Jednakże większa koncentracja tlenku krzemu może mieć szkodliwy wpływ na realizację tego procesu. Podobnie szkodliwe jest istnienie jakichkolwiek rodzimych tlenków. Środek wiążący powinien być tak dobrany, by nie powodował nadmiernego zanieczyszczenia prasowanego materiału krzemowego.

Proszek krzemowy jako dodatek do stali stopowych

Stale stopowe są stopami żelaza z węglem i celowo wprowadzonymi innymi pierwiastkami, zwanymi dodatkami stopowymi, których zawartość przekracza umowne ilości przyjęte dla domieszek w stalach węglowych. Najczęściej stosowanymi dodatkami stopowymi w stalach konstrukcyjnych są: Mn, Si, Cr, Ni i Mo, rzadziej V, W, Ti, Al i Nb. Udział poszczególnego pierwiastka stopowego nie przekracza 2÷3%, przy ograniczonej zawartości węgla od około 0,1 do 0,5%, wynikającej z potrzeby zachowania dobrej ciągliwości stali przy wystarczającej wytrzymałości.

Dodatki stopowe, rozpuszczając się w ferrytycie, tworzą roztwór różnowęzłowy, zwany ferrytem stopowym. Ferryt umacnia się silnie pod wpływem pierwiastków o odmiennych sieciach przestrzennych niż żelazo α , np.: Mn, Si, Ni. Podobny jest wpływ tych pierwiastków na wytrzymałość na rozciąganie. Krzem silnie zmniejsza udarność ferrytu, podobnie jak wolfram, molibden oraz mangan (przy zawartości ponad 1,5%) oraz chrom (przy zawartości ponad 3%). Otrzymany w wyniku procesu recyklingu ogniw i modułów PV proszek krzemowy może być z powodzeniem zastosowany jako dodatek stopowy.

Wnioski

Opracowanie skutecznej metody odzysku, oczyszczania i dalszego przetwarzania proszku krzemowego daje możliwość pokrycia dużego zapotrzebowania na wysokiej czystości krzem w zastosowaniach fotowoltaicznych, metalurgii proszków czy ceramiki z proszków niemetali.

Zagospodarowanie materiału w postaci odzyskanego proszku Si jest tym ważniejsze, iż obserwowany jest obecnie niedobór krzemu dla potrzeb przemysłu fotowoltaicznego, co prowadzi do wzrostu cen krzemu. Powtórne zawrócenie do procesu produkcji zarówno materiałów odzyskiwanych na kolejnych etapach wytwórczych, jak i materiału odzyskanego z wyeksploatowanych urządzeń fotowoltaicznych wpłynie korzystnie na bilans ekonomiczny.

Literatura

- [1] Muller A., Ghosh M., Sonnenschein R. i Woditsch P.: *Silicon for photovoltaic applications*. Mater. Sci. Eng. B, 2006, **134**, 357-262.
- [2] Barraclough K.G.: Waste Not, Want Not! - A Case for Recycling Silicon Waste Powder Kerf. KGB Consulting Ltd 2006, 1-7.
- [3] Barraclough K.G., Loni A., Caffull E. i Canham L.T.: *Cold compaction of silicon powders without a binding agent*, Mater. Letters 2007, **61**(2), 485-487.

UTILIZATION OF SILICON POWDER, RECOVERED IN THE PV CELL PRODUCTION AND RECYCLING PROCESSES

Abstract: Crystalline silicon continues to be the dominant material for PV production worldwide. Two of the main issues for the silicon photovoltaic industry there are need to solve are: the cost per watt of power generated and the energy payback for PV systems. This cost could be considerably reduced if losses in the sawing process could be reduced or the silicon waste powder (kerf) could be reused, what required special, cost-effective technology. Allowing for factor such as: crystal growth yield loss, unusable melt scrap, grinding losses and recycling of single crystal rejects as feedstock for the PV industry, it is estimated that about 70% of produced silicon represents valuable PV material. Estimating sawing kerf loss produced by wafering silicon ingots on the level of 35%, the amount of silicon waste is about 8,6 Gg p.a. Significant share, which could be in the nearest future carried in to the silicon waste powder, is silicon powder from the recycled solar cells and modules. Within the last few years a strong growth of the photovoltaic market can be observed worldwide. In the paper the results of silicon powder properties analysis are presented. Technological possibilities in the field of reuse of the silicon waste powder of the different origin are indicated. Silicon powder could be utilized as: the raw material in the photovoltaic industry, the addition to alloy steel, improving their mechanical properties (hardness, tensile strength, impact strength) and as the material for ceramic, based on non-metal powders manufacturing.

Keywords: recycling, solar energy, silicon, photovoltaic solar cells, renewable energy

Zbigniew SUCHORAB¹, Bartłomiej DENEKA¹, Grzegorz ŁAGÓD¹ i Henryk SOBCZUK²

MOŻLIWOŚĆ POMIARU ZASOLENIA W MATERIAŁACH BUDOWLANYCH ZA POMOCĄ METODY TDR

POSSIBILITY OF SALINITY DETERMINATION IN BUILDING MATERIALS USING TDR METHOD

Abstrakt: Zasolenie przegród budowlanych to powszechny problem wielu obiektów, a w szczególności historycznych. Jony soli przemieszczające się z wodą w przegrodach budowlanych są przyczyną ich zniszczenia. W dużych stężeniach krystalizują wewnątrz porów struktury materiału budowlanego i niszczą ją. Są również bardzo uciążliwe przy renowacjach obiektów zabytkowych ze względu na niekorzystny wpływ na zewnętrzne tynki elewacyjne. Możliwość pomiaru zasolenia przegród budowlanych daje informację na temat stężenia jonów w danym materiale i umożliwia dobór właściwej metody renowacyjnej z punktu widzenia istniejącego problemu. Praca przedstawia metodę TDR jako alternatywę w wyznaczaniu zasolenia przegród budowlanych. Udoskonalenie tej metody dałoby możliwość wyznaczania dwóch parametrów (wilgotności i zasolenia) w jednym kroku pomiarowym. Przedstawiono kalibrację oraz analizę przebiegu echa impulsu elektromagnetycznego przebiegającego w przegrodach budowlanych o różnej wilgotności i różnym zasoleniu.

Słowa kluczowe: przegrody budowlane, woda, zasolenie, TDR

Wiele obiektów budowlanych zarówno historycznych, jak i tych współcześnie wznoszonych dotkniętych jest problemem nadmiernego zawilgocenia przegród zewnętrznych. Jest ono wywołane wieloma czynnikami, do których zaliczamy w szczególności kapilarno-porowatą strukturę materiałów budowlanych zarówno naturalnych (takich jak kamienie), jak i wytwarzanych przez człowieka (cegła, beton komórkowy, materiały termoizolacyjne). Powoduje to, że przegrody budowlane wchłaniają wodę pochodzącą z gruntu, opadów i ewentualnie awarii instalacji sanitarnych.

Woda ta jest przyczyną wielu problemów eksploatacyjnych obiektów. Jednym z nich jest to, że jest ona znakomitym rozpuszczalnikiem soli, które często podciągane z gruntu lub pochodzące z wód opadowych (kwaśnych deszczy) są przyczyną niszczenia struktury materiału, a w szczególności zewnętrznych powłok tynkarskich.

W czasie eksploatacji obiektu dotkniętego problemem zawilgocenia stężenie soli w przegrodach stopniowo wzrasta na skutek migracji roztworu i odparowania wody. Ciągły wzrost stężenia soli powoduje ich krystalizację wewnątrz porowatej struktury materiału budowlanego, w rezultacie czego zmienia się jego porowata struktura. Problem ten dotyczy szczególnie zewnętrznych warstw przegród budowlanych, gdzie woda najszybciej odparowuje i w związku z tym krystalizacja postępuje najszybciej. Wówczas kryształki soli mogą, zwiększając swoją objętość, rozsadać materiały budowlane, obniżając ich parametry wytrzymałościowe oraz termoizolacyjne. Jest to widoczne na wielu obiektach, nawet współcześnie modernizowanych, gdzie już nawet po kilku latach widać wyraźną destrukcję i odpadanie tynków zewnętrznych. Na zewnętrznych powierzchniach wielu

¹ Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 40B, 20-618 Lublin, tel. 081 538 43 22, email: Z.Suchorab@wis.pol.lublin.pl, bartden20@o2.pl, G.Lagod@wis.pol.lublin.pl

² Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 40B, 20-618 Lublin, tel. 081 538 44 81, email: H.Sobczuk@wis.pol.lublin.pl

nieotynkowanych murów z cegły ceramicznej również pojawiają się jasne wykwyty soli pochodzące z zaprawy murarskiej bądź podciągane kapilarnie z gruntu.

Powyżej wymienione problemy eksploatacyjne dowodzą istoty problemu, jakim jest nadmierne zasolenie przegród budowlanych. W celu podjęcia próby naprawy takich obiektów duże znaczenie mają zarówno pomiary stężenia soli w poszczególnych warstwach przegrody, jak i możliwość śledzenia ich zmian - monitoring.

Do najbardziej precyzyjnych metod zaliczamy metody analizy chemicznej wykonywanej w laboratoriach. Ich największymi zaletami są precyzja pomiaru oraz możliwość jakościowej oceny rozpuszczonych w przegrodzie soli. Do najważniejszych wad limitujących zastosowanie bezpośrednich, chemicznych metod detekcji soli w przegrodach budowlanych zaliczamy ich inwazyjność (konieczność pobrania próbek z badanego obiektu, wiążącą się z jego niszczeniem) oraz długi czas wykonywania pomiaru.

Metody pośrednie są mniej precyzyjne i w badaniach *in-situ* nie umożliwiają jakościowej oceny zasolenia przegród. Cechuje je jednak stosunkowo niewielka inwazyjność lub w niektórych rozwiązaniach zupełny jej brak. Dodatkowo pomiary zasolenia wykonywane za pomocą metod pośrednich są bardzo szybkie, a po zastosowaniu odpowiedniego oprogramowania i oprogramowania umożliwiają ciągły monitoring zmian zasolenia przegród budowlanych.

Większość obecnie stosowanych metod określania stężenia jonów to metody elektryczne, spośród których największą popularność zdobyły metody oporowe, w których wykorzystuje się zmiany przewodności elektrycznej roztworu na skutek zmian stężenia soli w nim zawartych. Mierząc oporność elektryczną roztworu lub ośrodka porowatego dotkniętego zasoleniem, możemy po odpowiedniej kalibracji określić ogólne stężenie zawartych w nim soli. Zaletą metod oporowych jest prostota konstrukcji, a co za tym idzie - mała cena dostępnych na rynku mierników, zaś najważniejszą wadą jest mała selektywność na wilgotność, w rezultacie czego pomiary obarczone są dużym błędem zależnym od zasolenia.

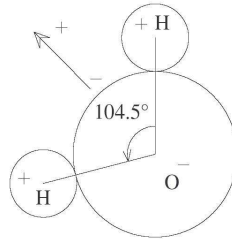
W niniejszej pracy proponujemy możliwość wykorzystania metody pomiarowej TDR (*Time Domain Reflectometry*) jako alternatywnej metody elektrycznej do określania stężenia soli rozpuszczonych w wodzie zawartej wewnątrz porów przegród budowlanych. Metoda TDR jest obecnie powszechnie stosowana w dziedzinie gleboznawstwa [1] do określania wilgotności gleb. Prowadzone są aktualnie prace nad wdrożeniem jej w dziedzinie budownictwa do określania wilgotności przegród budowlanych. Celem tej pracy jest wykazanie możliwości określania zasolenia przegród i materiałów budowlanych w jednym kroku pomiarowym, dzięki czemu możliwości metody zostaną rozszerzone.

Metoda TDR (Time Domain Reflectometry)

Strukturę porowatych materiałów budowlanych tworzą trzy fazy - stała, ciekła i gazowa. Traktując je jak dielektryki najbardziej widoczny wpływ na działanie zewnętrznego pola elektrycznego wykazuje woda. Wynika to z asymetrycznego rozkładu ładunków w jej molekułach (rys. 1).

Parametrem mierzonym techniką TDR jest przenikalność dielektryczna ϵ , będąca miarą zachowania cząstek materii po przyłożeniu zewnętrznego, zmiennego pola elektrycznego [1]. Wskutek przyłożenia do ośrodka pola elektrycznego molekuly wody obracają się zgodnie z kierunkiem przyłożonego pola. Konsekwencją takiego porządkowania dipoli jest

gromadzenie energii wyzwalanej w chwili, gdy pole elektryczne zanika. Energię tę wyraża się w postaci rzeczywistej części względnej przenikalności elektrycznej ośrodka ε' .



Rys. 1. Asymetryczna budowa molekuly wody [2]

Fig. 1. Asymmetric character of water molecule [2]

Wielkość ta jest podstawowa przy pomiarach wilgotności ośrodków porowatych. Z kolei urojona część zespolonej przenikalności dielektrycznej (ε'') wyraża straty energii zewnętrznego pola elektrycznego, wywołane przewodnictwem jonowym ośrodka zależnym od stężenia soli. Przenikalność dielektryczna ośrodka o niezerowej przewodności elektrycznej wyraża się równaniem zespolonym [2, 3]:

$$\varepsilon_{\omega} = \varepsilon'_{\omega} - i \left(\varepsilon''_{\omega} + \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \omega} \right)$$

gdzie: ε'_{ω} - rzeczywista część przenikalności dielektrycznej ośrodka dla danej częstotliwości ω , ε''_{ω} - urojona część przenikalności dielektrycznej dla danej częstotliwości ω , i - jednostka urojona, σ_0 - przewodność elektryczna, ε_0 - przenikalność dielektryczna próżni ($\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m), ω - częstotliwość kołowa zewnętrznemu przyłożonemu pola elektrycznego.

Z powyższego równania wynika, że straty energii pola związane z jonową przewodnością elektryczną zasadniczo obserwuje się dla małych częstotliwości. Zaletą techniki TDR w pomiarach wilgotnościowych jest wysoka częstotliwość pola, dlatego przyjmuje się, że przewodność elektryczna nie ma znacznego wpływu na mierzoną wartość przenikalności dielektrycznej i w pomiarach wilgotności może być pomijana. Zawarte w materiale jony wpływają jednak na przebieg impulsu elektromagnetycznego odczytywanego przez mierniki TDR, obniżając energię powracającego od sondy echa. Może to być przyczyną trudności pomiarowych w przypadku ośrodków o dużym zasoleniu (całkowicie wytłumiony powracający impuls, będący podstawą pomiaru), jednak w większości przypadków wpływ ten nie jest tak duży. W pracy wykazano możliwość określenia wpływu zasolenia materiału na tłumienie odczytanego przez miernik TDR, powracającego od sondy impulsu elektromagnetycznego, co w rezultacie może pozwolić na określenie zasolenia badanego materiału.

Część doświadczalna

Celem eksperymentu było wykazanie wpływu wzrostu stężenia jonów w materiale budowlanym na osłabienie impulsu elektromagnetycznego w sondzie TDR, a następnie

przedstawienie powyższych zależności przy poszczególnej wilgotności objętościowej materiału. Rezultatem prowadzonych badań będzie możliwość wykorzystania informacji pobranej z sondy TDR do określenia zasolenia materiału przy danej wilgotności.

Do przeprowadzenia eksperymentu wykorzystano klasyczne stanowisko pomiarowe [4] w następującej konfiguracji: miernik TDR sterowany komputerem PC, sondy TDR (LP/mts, Easy Test), próbki betonu komórkowego o wymiarach 6×6×12 cm (rys. 2), roztwory soli KCl o następujących stężeniach: 0,0125%, 0,025%, 0,05% i 0,1%.



Rys. 2. Próbkki betonu komórkowego z zainstalowaną sondą TDR

Fig. 2. Aerated concrete samples with installed TDR probe

Próbkki betonu komórkowego wysuszono w temperaturze 105°C do stałej masy, a następnie zainstalowano w nich sondy TDR (rys. rys. 2 i 3). Tak przygotowane próbki przebadano metodą reflektometryczną (zebrano krzywe TDR dla poszczególnych próbek, które posłużyły do dalszej analizy), a następnie nasycano je stopniowo uprzednio przygotowanymi roztworami chlorku sodu (rys. 4).



Rys. 3. Próbkki betonu komórkowego z zainstalowanymi sondami TDR w trakcie eksperymentu

Fig. 3. Aerated concrete samples with installed TDR probes during experiment

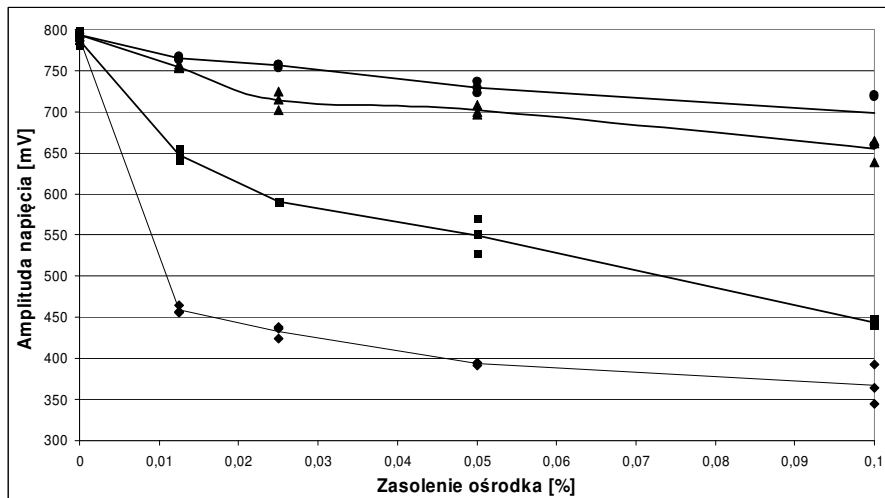


Rys. 4. Nasycanie próbek betonu komórkowego roztworami chlorku sodu

Fig. 4. Saturation of aerated concrete samples with sodium chloride solutions

Omówienie wyników

W wyniku przeprowadzonego eksperymentu zebrano szereg krzywych przebiegu impulsu elektromagnetycznego w sondzie TDR dla próbek o różnym stanie wilgotności i różnym stężeniu jonów. Dane od miernika TDR przekazywane były do komputera PC, gdzie za pomocą typowych narzędzi (program MS Excel) dokonano ich analizy. Na rysunku 5 przedstawiono rezultaty przeprowadzonych badań. Na wykresach zaprezentowano interpretację odpowiedzi sond TDR na zadany impuls skokowy dla czterech wybranych wilgotności ośrodka (10, 20, 30 i 40%_{vol}) przy różnym ich zasoleniu (w zależności od stężenia dozowanego roztworu).



Rys. 5. Zmiany napięcia powracającego echa impulsu TDR w zależności od stężenia jonów soli chlorku sodu dla czterech wybranych objętości wilgotnościowych betonu komórkowego.

Fig. 5. Voltage changes of the returning TDR signal in the relation to sodium chloride ions concentration for four chosen volumetric moistures of the aerated concrete

Pod pojęciem amplituda napięcia należy tutaj rozumieć różnicę pomiędzy amplitudą impulsu powracającego z ośrodka w stosunku do wartości amplitudy impulsu wchodzącego do ośrodka. Niezależnie od wartości wilgotności wartość powracającego napięcia wskutek wzrostu zasolenia spada, co spowodowane jest wzrostem przewodności jonowej ośrodka. Należy tutaj zaznaczyć, iż wzrost przewodności jonowej ma znaczący wpływ jedynie na spadek napięcia, nie na szybkość propagacji impulsu, zatem nie wpływa na czas powrotu generowanego piku, co jest podstawą funkcjonowania metody TDR (reflektometrii w domenie czasu).

W przypadku wilgotności objętościowych w zakresie $\theta = 0,1$; $\theta = 0,2$ amplitudy są stosunkowo wysokie, a wpływ zasolenia pochodzącego od roztworów o znacznym zasoleniu nie jest duży, lecz widoczny. Dla wilgotności 10%_{vol} napięcie odczytane na pikie powracającym jest o ponad 150 mV mniejsze w porównaniu z próbką suchą, zaś dla wilgotności 20%_{vol} różnica wynosi ok. 250 mV. W przypadku większej wilgotności ten spadek jest większy i tak dla 30%_{vol} obserwowany jest już znaczny spadek energii impulsu powracającego nawet przy niewielkiej koncentracji jonów, a przy stężeniu 0,1% wynosi ponad 400 mV w porównaniu do próbki niezasolonej. Największe spadki napięć powracającego sygnału widoczne są w przypadku nasyconych próbek (40%). Wyraźnie widoczny jest tutaj spadek energii sygnału wraz z zasoleniem, przy czym maksymalne wartości notowane są dla maksymalnego stężenia równego 0,1%.

Wnioski

TDR (*Time Domain Reflectometry*) jest metodą ciągle rozwijaną, mającą duży, w dalszym ciągu nie w pełni wykorzystany, potencjał pomiarowy. Badania wykonane w ramach tej pracy są próbą rozszerzenia możliwości metody do pomiaru nietypowego dla niej parametru - zasolenia.

Na podstawie przeprowadzonych badań widać, że wzrost zasolenia nie pociąga za sobą zmian w odczycie wilgotności, co niewątpliwie stanowi przewagę metody nad typowymi metodami elektrycznymi, jednocześnie właściwa interpretacja impulsu elektromagnetycznego powracającego z dielektryka (materiału porowatego zawierającego jony soli) pozwoli na określenie zasolenia tego materiału, dzięki czemu w jednym kroku pomiarowym zostaną określone dwa niezależne parametry (wilgotność i zasolenie). Dzięki temu możliwości metody zostaną rozszerzone.

Przedstawione zagadnienie jest dosyć skomplikowane i wymaga w dalszym ciągu wielu badań, jednak, jak wykazują przedstawione powyżej wyniki, istnieje możliwość odczytu wilgotności i zasolenia na podstawie właściwej oceny odpowiedzi sondy TDR.

Podziękowanie

Powyższe badania były przeprowadzone w ramach projektu finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w Polsce Nr 4952/B/T02/2008/34.

Literatura

- [1] Topp G.C., Davis J.L. i Annan A.P.: *Electromagnetic determination of soil water content: Measurements in coaxial transmission lines*. Water Resour. Res., 1980, **16**, 574-582.
- [2] Skierucha W. i Malicki M.A.: *TDR Method for the Measurement of Water Content and Salinity of Porous Media*. Institute of Agrophysics, Polish Academy of Sciences, Lublin 2004.

- [3] Sobczuk H. i Plagge R.: *Time Domain Reflectometry Method in Environmental Measurements*. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, Vol. 39, Lublin 2007.
- [4] Suchorab Z., Sobczuk H., Rożej A. i Łagód G.: *Comparison of reflectometric and gravimetric method for examination of sewage sludge additions influence on water properties of reclaimed soils*. Proceedings ECOpole'05, Jamrozowa Polana - Hradec Kralove, 20-22 X 2005, Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej, 281-286.

POSSIBILITY OF SALINITY DETERMINATION IN BUILDING MATERIALS USING THE TDR METHOD

Abstract: Salinity of the building barriers is a common problem in many objects, especially the historical ones. Ions of salt which are moved by water through the walls are the reason of their destruction. In high concentrations they crystallize inside the pores of a building structure and destroy it. They are also very inconvenient in old building renovations because of their harmful influence on external plasters. The possibility of building barriers salinity measurement gives the information about the ions concentration in the material and enables finding the suitable renovation method from the point of view of the problem. This paper presents the TDR method as an alternative in determination of building barriers salinity. Development of this method would give the possibility to measure two parameters of the barrier (water content and salinity) in one single measurement step. In the paper there are presented calibration and the analysis of the TDR electromagnetic pulse echo running in building barriers with different moisture and salinity.

Keywords: building barriers, water, salinity, TDR

Zbigniew SUCHORAB¹, Magdalena JARMUŁA¹, Henryk SOBCZUK¹
Zbyšek PAVLIK² i Robert ČERNÝ²

ZASTOSOWANIE METODY TDR DO POMIARU PODCIĄGANIA KAPILARNEGO W ŚCIANCE MODELOWEJ Z CEGŁY CERAMICZNEJ PEŁNEJ

APPLICATION OF THE TDR METHOD FOR CAPILLARY RISE MEASUREMENT IN A MODEL WALL MADE OF RED BRICK

Abstrakt: Woda przepływająca przez porowatą strukturę przegród budowlanych jest znaczącym problemem wielu obiektów. Pojawia się w ścianach z wielu źródeł, głównie z gruntu, opadów deszczy lub w wyniku uszkodzeń instalacji sanitarnych. Powoduje szereg problemów eksploatacyjnych - niszczenie materiału budowlanego, które z kolei prowadzi do uszkodzeń konstrukcji budynku, obniża parametry powietrza wewnętrznego i jest przyczyną niezdrowego środowiska. W pracy przedstawiamy zastosowanie reflektometrycznej metody TDR do monitoringu przepływającej wody wewnątrz jednowarstwowej przegrody budowlanej wymurowanej z cegły ceramicznej pełnej. Modelowa ścianka została wyposażona w sondy i wystawiona na działanie wody. Urządzenia TDR umożliwiły długoterminowy, ciągły monitoring wartości i zmiany wilgotności w przegrodzie, które z kolei mogą być przydatne w detekcji zagrożeń, a co idzie za tym - pomocne w usuwaniu nadmiaru wilgoci w przegrodach.

Słowa kluczowe: przegrody budowlane, woda, pomiary reflektometryczne (TDR), monitoring, cegła ceramiczna pełna

Woda warunkuje życie na Ziemi, jest niezbędna w funkcjonowaniu wszystkich istot żywych. Z drugiej jednak strony jej występowanie może prowadzić do różnego rodzaju kłopotów, w tym również związanych z eksploatacją obiektów budowlanych.

Obecność wody w materiałach budowlanych jest powszechnie spotykanym zjawiskiem. Zagadnienie to nie dotyczy wyłącznie starych, zabytkowych obiektów. Pojawia się również w nowych budynkach, na skutek wykonywania robót niezgodnie ze sztuką budowlaną. Bardzo ważne jest uwzględnienie tego problemu już na etapie projektowania, bowiem woda obecna w przegrodach wywołuje nie tylko chemiczną i biologiczną korozję, destrukcję mechaniczną materiałów budowlanych oraz zmniejszenie oporu cieplnego, ale również może doprowadzić do dużych strat gospodarczych.

Woda w przegrodach budowlanych pojawia się we wszystkich trzech stanach skupienia: stałym, ciekłym i gazowym. Obecność wilgoci w nowo powstałych budynkach związana jest z procesem technologicznym wytwarzania materiałów budowlanych. W trakcie eksploatacji budowle mogą ulegać wysychaniu i zawilgoceniu w zależności od warunków zewnętrznych, wewnętrznych i właściwości użytych wyrobów.

Stwierdzono, że na stan wilgotnościowy budynków nie wpływa zasadniczo woda związana chemicznie. Również woda w postaci pary wodnej występuje w małych ilościach w porównaniu z innymi rodzajami wilgoci. Decydujące znaczenia ma natomiast wilgoć sorpcyjna oraz wilgoć podciągana kapilarnie [1].

¹ Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 40B, 20-618 Lublin, tel. 081 538 43 22, 081 538 44 81, email: Z.Suchorab@wis.pol.lublin.pl, magdalenajarmula@interia.eu, H.Sobczuk@wis.pol.lublin.pl

² Faculty of Civil Engineering, Czech Technical University, Thákurova 7, 166 29 Praha, tel. 2-2435-4371, 2-2435-4429, email: pavlikz@fsv.cvut.cz, cernyr@fsv.cvut.cz

Problem migracji wody w przegrodach budowlanych jest zagadnieniem trudnym do opisu ze względu na niejednorodną strukturę przegród oraz fakt, iż są one wykonywane z wielu materiałów (np. mury są wznoszone z cegły, lecz poszczególne elementy są ze sobą związane za pomocą zaprawy o odmiennych parametrach od głównego materiału). Wszystkie powyżej wymienione problemy stwarzają znaczne trudności w opisie teoretycznym i ujęciu doświadczalnym tego zjawiska.

W pracy skupiono się na zjawisku podciągania kapilarnego jako głównej przyczynie zniszczeń budowli. Powszechnie stosowanymi materiałami budowlanymi, które są podatne na ten proces ze względu na swoją porowatą strukturę, są cegła ceramiczna pełna i zaprawa cementowa. Wyroby te posłużyły tu jako model migracji wody.

Praca omawia szerzej technikę pomiarową TDR jako metodę umożliwiającą stały monitoring stanów wilgotnościowych przegród budowlanych. Wiedza na temat tej techniki jest wciąż pogłębiana, a sama metoda jest udoskonalana i wdrażana przez nowoczesne laboratoria.

Zjawisko podciągania kapilarnego

W przegrodach budowlanych, do których zaliczamy mury, zjawisko podciągania kapilarnego zależy od parametrów użytego materiału. W przypadku cegły na zaprawie cementowo-wapiennej transport kapilarny zachodzi w całym przekroju, zaś w przypadku muru z niskoporowatych kamieni tylko w zaprawie [2]. Jest on uwarunkowany kształtem i rozmiarami porów, których geometria warunkuje wysokość podnoszenia kapilarnego oraz siły ssania (potencjału ciśnieniowego). Generalna jest zasada, iż im pory mniejsze i liczniejsze, tym wartość siły ssącej jest większa. I tak w porach o promieniu w zakresie 10^{-4} do 10^{-7} m podciąganie kapilarne jest zjawiskiem typowym. W porach mniejszych (poniżej 10^{-7} m) zjawisko to nie zachodzi (występują inne procesy, związane z kondensacją kapilarną). Również pory większe (średnica powyżej 10^{-4} m) nie sprzyjają zjawisku podciągania kapilarnego ze względu na zbyt małe oddziaływanie ścianek na wodę, co powoduje przerywanie procesu [3]. Należy tutaj zaznaczyć, iż istnieje wiele podziałów porów występujących w materiałach budowlanych determinujących proces podciągania kapilarnego, których omówienie wykracza poza temat tej pracy, niezależnie jednak od wszystkich podziałów istnieje taka prawidłowość, że im cieńsze będą kapilary, tym mniejsza będzie szybkość, ale teoretycznie większa wysokość podciągania kapilarnego. Należy jednak tutaj zaznaczyć, że przy bardzo małej prędkości podciągania duże wysokości mogą nie zostać osiągnięte ze względu na zachodzący niezależnie w przegrodzie proces odparowywania wody.

Scharakteryzowane w skrócie powyższe zagadnienia związane z budową materiałów budowlanych, jak i ich wpływem na proces podciągania kapilarnego wykazują, jak skomplikowane jest to zjawisko i jak trudno znaleźć doskonały model oddający zachowanie się przegrody budowlanej lub muru dotkniętego zjawiskiem podciągania kapilarnego.

Należy podkreślić że zjawisko to stwarza wiele problemów eksploatacyjnych związanych z niszczeniem obiektów na skutek destrukcji struktury materiału (procesy zamarzania i rozmarzania wody w okresie zimowym, krystalizacja soli zawartych w przenoszonym wodzie), niszczenia zewnętrznych powłok tynkarskich (rys. 1).



Rys. 1. Budynek dotknięty zjawiskiem podciągania kapilarnego (opracowanie własne)

Fig. 1. Building touched with capillary rise phenomenon (own photograph)

Dodatkowo woda, która pojawia się w przegrodach w nadmiernych ilościach wywołuje szereg negatywnych skutków, takich jak obniżenie izolacyjności cieplnej [4], negatywny wpływ na mikroklimat pomieszczeń, zagrożenie zagrzybienia [5, 6]. W czasach, kiedy coraz więcej uwagi zwraca się na poprawienie izolacyjności przegród, a co za tym idzie - na zmniejszenie kosztów energii ogrzewania pomieszczeń, oraz zapewnienie odpowiedniego mikroklimatu w budynkach, skupienie się na istocie tego procesu i sposobach eliminacji podciągania kapilarnego jest niezwykle ważne.

W celu zahamowania postępującego procesu destrukcji wilgotnościowej zawilgoconych przegród niezbędne jest prawidłowe zaprojektowanie i wykonanie zabezpieczeń przeciwwilgociowych zarówno poziomych, jak i pionowych. Aby właściwie dobrać odpowiednie sposoby zabezpieczeń i użyte w tym celu materiały, konieczna jest znajomość stopnia zawilgocenia wzdłuż wysokości i grubości ścian.

Opis przeprowadzonego eksperymentu

Do pomiaru podciągania kapilarnego przez badany ośrodek, jakim jest ścianka modelowa wykonana z cegły ceramicznej pełnej i zaprawy cementowej, wykorzystano metodę pomiarową TDR (*Time Domain Reflectometry*), która zapewnia stały monitoring procesów wilgotnościowych.

Przed przystąpieniem do pomiaru wilgoci przygotowano stanowisko pomiarowe. W tym celu wybudowano ściankę z cegły ceramicznej pełnej i zaprawy cementowej o wymiarach 510×120×290 mm przy grubości warstwy zaprawy między cegłami wynoszącej 10 mm. W przygotowanej i wysuszonej ściance wywiercono siedem otworów w celu wprowadzenia sond TDR. Cztery otwory wykonano w cegle, trzy zaś w zaprawie. Następnie do otworów wprowadzono siedem sond LP/mts firmy Easy Test. W cegle umieszczono cztery sondy kolejno na wysokości 33 mm (sonda nr 1), 108 mm (sonda nr 2), 183 mm (sonda nr 3) oraz 258 mm (sonda nr 4), zaś w zaprawie trzy sondy na wysokości 70 mm (sonda nr 5), 145 mm (sonda nr 6) oraz 220 mm (sonda nr 7). Dla zapewnienia

precyzyjnego pomiaru konieczne było wypełnienie pyłem wiertniczym wolnych przestrzeni między badanym ośrodkiem a sondą TDR tak, aby sonda ściśle przylegała do ośrodka. Następnie ściankę umieszczono w kuwecie na trzech plastikowych podstawkach w celu zapewnienia maksymalnego kontaktu podstawy badanego ośrodka ze środowiskiem wodnym. Kuwetę wypełniono wodą do wysokości 10 mm powyżej dolnej podstawy ścianki (rys. 2).



Rys. 2. Ścianka wraz z sondami umieszczona w kuwecie na plastikowych podstawkach

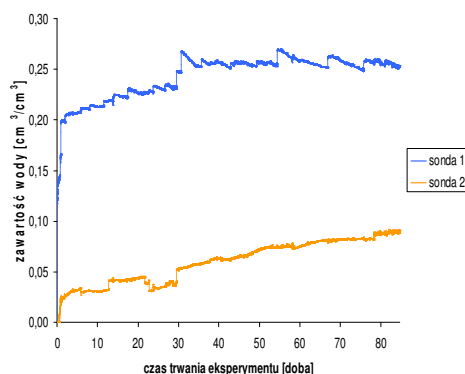
Fig. 2. Model wall with installed TDR probes, placed in water container

Badania zdolności do podciągania kapilarnego cegły ceramicznej pełnej i zaprawy cementowej prowadzono przez 84 dni do momentu braku dostrzegalnego przyrostu zawartości wody w badanym ośrodku. Aparaturę pomiarową zaprogramowano na pomiar wilgotności i temperatury. Pomiar dokonywany był co 5 minut. W sumie dla każdej sondy uzyskano 24 400 wyników zarówno dla wilgotności, jak i dla temperatury. Badania prowadzone były w stabilnych warunkach cieplno-wilgotnościowych (temperatura powietrza 20°C oraz wilgotność względna powietrza 30%).

Wyniki i ich analiza

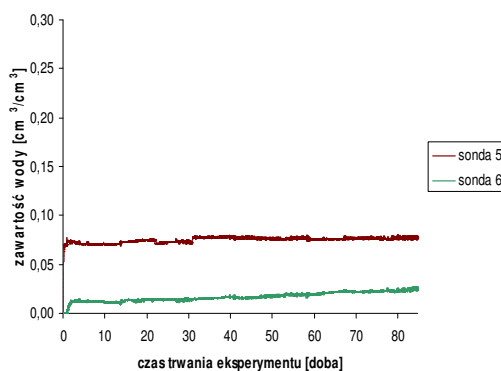
Na podstawie pomiarów wilgotnościowych wykonanych metodą TDR zmierzono dynamikę przyrostu zawartości wody w cegle ceramicznej pełnej i zaprawie cementowej na skutek podciągania kapilarnego. Poniższe wykresy przedstawiają zależność zawartości wody od czasu trwania eksperymentu osiągniętą kolejno dla sond zlokalizowanych w cegle i w zaprawie cementowej (rys. rys. 3 i 4).

Przebieg krzywej uzyskany na podstawie wyników z sondy 1 wyraźnie odbiega od przebiegu krzywej otrzymanej z wyników dla sondy 2. W pierwszym przypadku obserwuje się wyraźny wzrost zawartości wody i osiągnięcie przez cegłę położoną najniżej maksymalnego nasycenia materiału wodą. Cegła usytuowana na drugim poziomie od dołu nie osiągnęła najwyższego poziomu nasycenia wodą. Zaś w sondach 3 i 4 nie odnotowano żadnego wzrostu zawartości wody - materiał budowlany, w którym umieszczone były te sondy, w czasie trwania eksperymentu cały czas był suchy.



Rys. 3. Zależność zawartości wody od czasu trwania eksperymentu uzyskana na podstawie wyników ze wszystkich sond zlokalizowanych w cegle

Fig. 3. Water content changes in time during experiment monitored by the TDR probes installed in red brick



Rys. 4. Zależność zawartości wody od czasu trwania eksperymentu uzyskana na podstawie wyników ze wszystkich sond zlokalizowanych w zaprawie cementowej

Fig. 4. Water content changes in time during experiment monitored by the TDR probes installed in cement mortar

Przebiegi krzywych uzyskane na podstawie wyników z sond 5 i 6 również nie pokrywają się ze sobą. W przypadku sondy 5 zauważono większy wzrost zawartości wody i osiągnięcie przez warstwę zaprawy cementowej położonej najniżej maksymalnego nasycenia tego materiału wodą. Środkowa warstwa zaprawy nie osiągnęła największego nasycenia wodą, choć obserwuje się stały przyrost wilgotności. Zaś w zaprawie cementowej zlokalizowanej najwyżej nie zanotowano żadnego wzrostu zawartości wody - warstwa materiału budowlanego w czasie trwania eksperymentu cały czas była sucha.

Cegła ceramiczna pełna charakteryzuje się większą zdolnością do kapilarnego podciągania wody niż zaprawa cementowa. Maksymalna zawartość wody, jaką podciągnęła cegła wynosi 27% wilgotności objętościowej, zaś dla zaprawy cementowej największa wartość wilgotności objętościowej to 8%_{vol}. Krzywe sporządzone dla cegieł posiadają

znacznie większe skoki przyrostu, co można wytłumaczyć niejednorodną, porowatą budową materiału. Można tu rozróżnić dwa etapy narastania wilgotności. W pierwszym etapie następuje wypełnienie porów o mniejszej średnicy, gdzie szybkość podciągania kapilarnego jest największa. Po całkowitym wypełnieniu porów o mniejszej objętości ma miejsce drugi etap wzrostu wilgotności, w którym wypełnione zostają pory o większej średnicy. Krzywe odpowiadające zaprawie cementowej charakteryzuje prawie liniowy przebieg, co świadczy o ich jednorodnej strukturze.

Podsumowanie i wnioski

Na podstawie przeprowadzonego eksperymentu można sformułować następujące wnioski:

- ❖ Cegła ceramiczna pełna charakteryzuje się większą zdolnością do kapilarnego podciągania wody niż zaprawa cementowa.
- ❖ Cegła ceramiczna pełna ma niejednorodną budowę, stąd też proces transportu kapilarnego można podzielić na etapy: pierwszy, szybszy, w którym wypełniają się pory o mniejszych średnicach oraz drugi, trwający znacznie dłużej, w którym wypełniają się pory o większych rozmiarach.
- ❖ Najszybszy i największy przyrost wilgotności obserwuje się w materiałach budowlanych mających bezpośredni kontakt z lustrem wody.
- ❖ W tym przypadku zaprawa cementowa stanowi barierę dla transportu kapilarnego. Działając jako warstwa hamująca wzrost wilgotności, nie pozwala na podciągnięcie wody przez cegły położone na trzecim poziomie i wyżej. Wynika to z faktu, że dzięki stabilnym warunkom ciepłno-wilgotnościowym otaczającym ściankę nie nastąpiło zniszczenie struktury zaprawy cementowej, przez co zaprawa ta pełni funkcje izolacji.

Podziękowanie

Powyższe badania były przeprowadzone w ramach projektu finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w Polsce Nr 2008/CZ-1.

Literatura

- [1] Płoński W. i Pogorzelski J.A.: Fizyka budowli. Zasady projektowania przegród budowlanych w zakresie ciepłno-wilgotnościowym. Arkady, Warszawa 1979.
- [2] Rokieli M.: Poradnik. Hydroizolacje w budownictwie. Medium, Warszawa 2006.
- [3] Frössel F.: Osuszanie murów i renowacja piwnic. Polcen Spółka z o.o., Warszawa 2007.
- [4] Budownictwo ogólne. Tom 2, Fizyka budowli. Klemm P. (red.). Wyd. Arkady, Warszawa 2005.
- [5] Bogacka E. i Matkowski K.: *Wpływ grzybów na zdrowie ludzi*. Mikol. Lek., 2001, 8(3-4), 175-178.
- [6] Dyląg M. i Bień M.: *Negatywne zjawiska związane z obecnością grzybów w pomieszczeniach zamkniętych*. Mikol. Lek., 2006, 13(1), 49-54.

APPLICATION OF THE TDR METHOD FOR CAPILLARY RISE MEASUREMENT IN A MODEL WALL MADE OF RED BRICK

Abstract: Water flowing through the building envelopes is a big problem for many objects. It appears inside the walls from many sources, mainly from the ground, rainfalls or sanitary system fails. It causes many exploitation problems - disintegration of the building material which runs to the building destruction, decreases the indoor air parameters and causes unhealthy conditions. In this paper the application of a reflectometric method (TDR) for

constant monitoring of water movement inside the one layer building barrier made of red brick is presented. A model wall was build and equipped with probes and exposed on the water influence. The TDR instrumentation enabled long-term and constant monitoring of water states inside the barrier and their changes in time. Such measurements can be helpful in threats detection and may enable water removal.

Keywords: building barriers, water, TDR, reflectometric measurement, monitoring, red brick

Elwira TOMCZAK¹ i Dominika SZCZERKOWSKA¹

SORPCJA Z ROZTWORÓW WIELOSKŁADNIKOWYCH NA CHITOZANIE SUSZONYM SUBLIMACYJNIE

SORPTION FROM MULTICOMPONENT SOLUTIONS ON LYOPHILIZED CHITOSAN

Abstrakt: W pracy wzięto pod uwagę proces adsorpcji prowadzony w warunkach zmiennych w czasie na złożu z liofilizowanych kulek chitozanowych modyfikowanych alkoholem poliwinylowym (PVA) z dodatkiem kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA) lub kwasu 3-chloropropionowego (3CPA). Badania kinetyki prowadzono w kolumnie wypełnionej kulkami o średnicy ok. $\phi = 2,5$ mm dla różnych stężeń początkowych jonów w roztworach wodnych: miedzi(II) ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), niklu(II) ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) oraz cynku(II) ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Dodatkowo określano wpływ stężenia początkowego i objętościowego natężenia przepływu. Do opisu kinetyki sorpcji jonów zastosowano równanie pseudo-drugiego rzędu. Określono równowagę sorpcyjną dla liofilizowanego chitozanu z PVA w 25°C w warunkach statycznych. W tym przypadku zastosowano równanie Freundlicha.

Słowa kluczowe: chitozan, suszenie sublimacyjne, kinetyka i równowaga sorpcyjna, jony metali ciężkich

Chitozan ma wiele cennych właściwości [1-3], do których zaliczamy: bioaktywność, biodegradowalność, biogodność i biomieszalność, unikalne właściwości sorpcyjne i chelatujące względem wielu jonów metali ciężkich [4-6]. Poszukuje się formuły chemicznej związanej z modyfikacją chitozanu przez dodatek do niego innych związków chemicznych, np. alkoholu poliwinylowego (PVA), kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA), kwasu 3-chloropropionowego (3CPA), zwiększających jego zdolności sorpcyjne oraz struktury mechanicznej zwiększającej jego trwałość.

W pracy omówiono proces adsorpcji jonów metali ciężkich z roztworu wieloskładnikowego jonów miedzi(II), cynku(II) i niklu(II) prowadzony w warunkach statycznych oraz w kolumnie wypełnionej złożem utworzonym z liofilizowanych kulek chitozanowych.

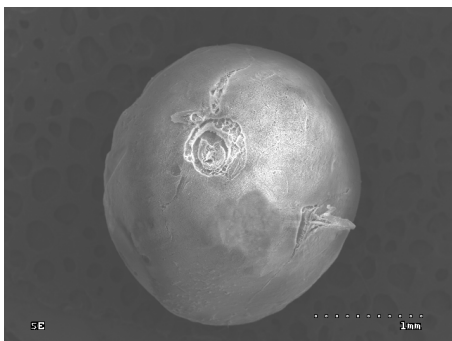
Zakres prowadzonych eksperymentów

Wytwarzanie kulek chitozanowych

Proces wytwarzania kulek chitozanowych o strukturze żelu opisano w pracach [7, 8]. Nowość preparatyki w omawianym przypadku polegała na dodatku substancji modyfikujących właściwości sorpcyjne chitozanu (5 g EDTA lub kwasu 3-chloropropionowego w 50 cm³ H₂O) oraz poddaniu kulek suszeniu sublimacyjnemu w suszarce liofilizacyjnej ALPHA 2-4, stosując zamrożenie do -25°C i ciśnienie robocze 63,0 Pa. W ten sposób uzyskano kulki o średnicy ok. 2,5 mm, wilgotności 5% oraz gęstości 175 kg/m³, charakteryzujące się dobrymi właściwościami mechanicznymi. Wybrano tę metodę, gdyż liofilizacja jest znana jako sposób konserwowania zachowujący pierwotne właściwości produktu. Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono pojedynczą kulkę chitozanu

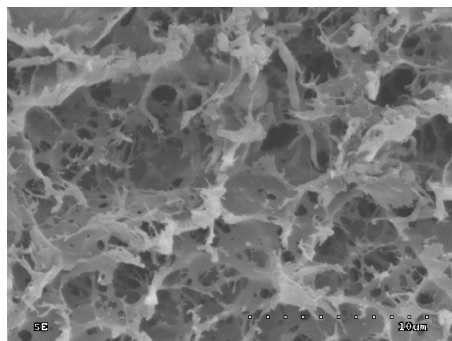
¹ Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, ul. Wólczańska 215, 90-924 Łódź, tel. 042 631 37 88, email: tomczak@wipos.p.lodz.pl

modyfikowaną PVA po liofilizacji i 100-krotne powiększenie jej powierzchni, prezentujące dużą porowatość otrzymanego produktu.



Rys. 1. Wysuszona liofilizacyjnie kulka CH-PVA

Fig. 1. SEM photo of freeze-dried CH-PVA bead

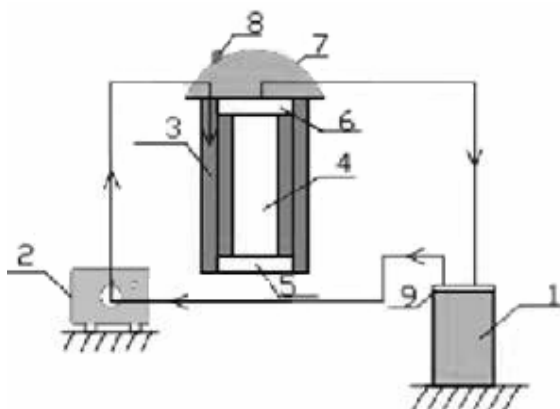


Rys. 2. Powierzchnia kulki CH-PVA

Fig. 2. SEM photo of CH-PVA bead surface

Stanowisko doświadczalne

Badania prowadzono w temperaturze 25°C w dwóch układach: statycznym i dynamicznym w kolumnie. W pierwszym przypadku w kolbach stożkowych umieszczano ok. 4 g liofilizowanych kulek (CH-PVA) i dodawano 200 cm³ mieszaniny roztworów badanych soli w zakresie stężeń 10÷50 mg/dm³. Następnie umieszczano w termostacie i poddawano ciągłemu mieszaniu. Źródłem poszczególnych jonów były roztwory wodne: miedzi(II) (CuSO₄×5H₂O), nikiel(II) (NiSO₄×6H₂O) oraz cynku(II) (ZnSO₄×7H₂O). Badania prowadzono przy pH = 5÷6. Próbkę do analizy pobierano co 30 min do uzyskania stanu równowagi.



Rys. 3. Schemat stanowiska pomiarowego: 1 - naczynie z roztworem zasilającym, 2 - pompa dozująca, 3 - obudowa kolumny, 4 - kolumna sorpcyjna, 5 - podstawa dolna, 6 - pokrywa górna, 7 - głowica uszczelniająca, 8 - zawór odpowietrzający, 9 - pokrywa naczynia zasilającego

Fig. 3. Schematic diagram of the measuring set-up: 1 - thermostated supply vessel, 2 - metering pump, 3 - column casing, 4 - sorption column, 5 - base, 6 - upper cover, 7 - sealing head, 8 - vent valve, 9 - cover of the supply vessel

W drugim przypadku badania prowadzono w kolumnie o objętości $0,567 \text{ dm}^3$ wypełnionej sorbentem chitozanowym z przepływem roztworu zasilającego w kierunku od dołu do góry złoża (rys. 3). Po przejściu przez złożo roztwór wprowadzany był z powrotem do naczynia zasilającego.

Pomiary prowadzono dla wodnych trójskładnikowych roztworów soli zawierających przedstawione wyżej jony metali. Jako wypełnienie kolumny stosowano liofilizowany chitozan z dodatkiem alkoholu poliwinylowego (CH-PVA) i kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA) [9]. Przeprowadzono również próby z dodatkiem kwasu 3-chloropropionowego (3CPA), które nie przyniosły oczekiwanych rezultatów pomimo interesujących doniesień literaturowych [10].

Pomiary wykonano dla stężeń początkowych roztworów od 10 do 50 mg/dm^3 oraz dla natężenia przepływu od 1,1 do $5,8 \text{ dm}^3/\text{h}$. Czas trwania każdego pomiaru wynosił ok. 200 min. Oznaczenia w obu przypadkach prowadzono na chromatografie jonowym Dionex ICS-1000.

Matematyczny opis kinetyki sorpcji

Proces adsorpcji w kolumnie jest kontrolowany w rozpatrywanym przypadku przez kinetykę reakcji chemicznej pomiędzy chitozaniem i jonami metali. Dla takiego przypadku w literaturze proponuje się między innymi równania: pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu [11]. W pracy zastosowano równanie pseudo-drugiego rzędu (1), gdyż to równanie polecane jest dla układu metal - biosorbent i daje dobre dopasowanie [8, 12]:

$$\frac{dq}{dt} = k(q_e - q)^2 \quad (1)$$

Po scałkowaniu równania (1) i przekształceniach otrzymuje się postać przydatną do obliczeń współczynników k i q_e :

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

$$q = (C_0 - C_t) \cdot \frac{V}{m} \quad (3)$$

W celu wyznaczenia stałych k i q_e należało sporządzić wykres funkcji w układzie współrzędnych $(t/q, t)$.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że równanie o postaci (1) dobrze opisuje kinetykę sorpcji we wszystkich analizowanych przypadkach. Współczynniki korelacji wynosiły od 0,998 do 1.

Wyniki badań

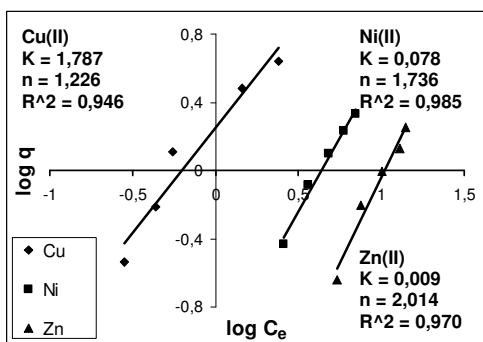
Na rysunkach 4 i 5 przedstawiono opis równowagi sorpcyjnej w układzie statycznym z wykorzystaniem izotermy Freundlicha - równanie (4). Dla każdego przypadku wyznaczono stałe K i n z równania (5) oraz obliczono współczynnik korelacji R :

$$q = KC_e^n \quad (4)$$

Po logarytmowaniu:

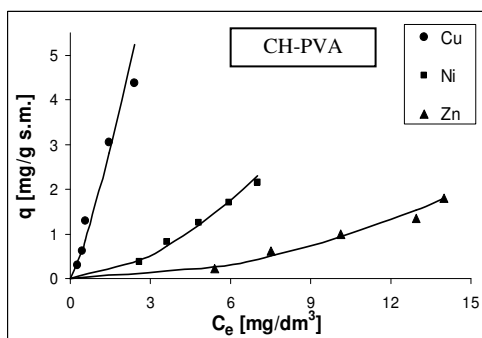
$$\log q = \log K + n \log C_e \quad (5)$$

Stwierdzono, że w przypadku trójskładnikowego roztworu sorpcja najlepiej zachodzi dla jonów Cu(II), osiągając wartość ok. 5 mg/(g suchego chitozanu). Mniejsze wartości uzyskano dla jonów Ni(II) i Zn(II), odpowiednio ok. 2,5 i 2,0 mg/g.



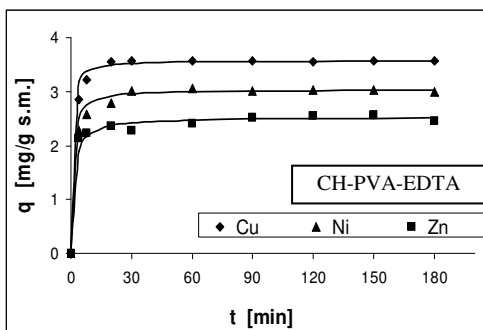
Rys. 4. Przykładowe wyznaczenie stałych K i n z równania Freundlicha

Fig. 4. Examples of constants K and n determined from Freundlich equation



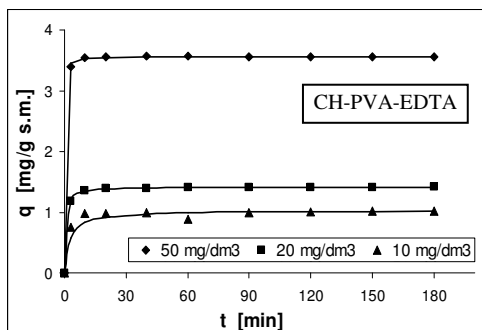
Rys. 5. Opis równowagi sorpcyjnej z roztworu trójskładnikowego równaniem Freundlicha

Fig. 5. Description of sorption equilibrium from ternary solution by Freundlich equation



Rys. 6. Izoterma sorpcji Cu(II), Ni(II) i Zn(II) dla $C_0 = 50 \text{ mg/dm}^3$

Fig. 6. Sorption isotherm of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) for $C_0 = 50 \text{ mg/dm}^3$



Rys. 7. Kinetyka sorpcji jonów Cu(II) w zależności od stężenia początkowego

Fig. 7. Kinetics of Cu(II) ion sorption vs initial concentration

W dalszym etapie pracy dokonano porównania sorpcji jonów metali w kolumnie dla trzech rodzajów liofilizowanego chitozanu: CH-PVA, CH-PVA-EDTA oraz CH-PVA-3CPA. Dodatek EDTA spowodował wzrost zdolności sorpcyjnych chitozanu, natomiast kwasu 3-chloropropionowego, pomimo doniesień literaturowych, obniżył jego zdolności sorpcyjne. Dlatego dalsze badania prowadzono dla chitozanu z dodatkiem PVA i EDTA. Na rysunku 6 przedstawiono selektywność chitozanu w stosunku do jonów metali wyrażone kolejnością: Cu(II) > Ni(II) > Zn(II). Na rysunku 7 rozpatrzono wpływ stężenia początkowego mieszaniny roztworów metali ciężkich na ilość zaadsorbowanych jonów

jednego rodzaju, w tym przypadku miedzi. Zaobserwowano również dla pozostałych jonów, iż ze wzrostem stężenia rośnie ładunek jonów przejętych przez sorbent.

Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że:

1. Liofilizacja chitozanu prowadzi do wytworzenia trwałych struktur o dobrych właściwościach mechanicznych i przedłużonej trwałości, co ma znaczenie dla przechowywania i dystrybucji tak wytworzonego produktu. Duża porowatość sprzyja procesom sorpcyjnym.
2. Liofilizowany chitozan formowany w postaci kulek modyfikowany alkoholem poliwinylowym i EDTA stanowi dobre wypełnienie kolumny do sorpcji jonów Ni^{2+} , Zn^{2+} i Cu^{2+} z roztworów wodnych. Proces sorpcji kontrolowany reakcją chemiczną osiąga równowagę już po ok. 60 min.
3. Najlepsze efekty sorpcji z mieszaniny trójskładnikowej otrzymano dla jonów miedzi, następnie dla jonów niklu i cynku.
4. Stopień zatrzymania jonów metalu na złożu chitozanowym rośnie wraz ze wzrostem stężenia początkowego roztworu.
5. Kinetykę sorpcji w dobry sposób opisuje równanie pseudo-drugiego rzędu, co potwierdza ocena statystyczna, natomiast równowagę sorpcyjną równanie Freundlicha.

Symbole

- C_e - stężenie równowagowe jonów metalu [mg/dm^3],
 C_o - początkowe stężenie roztworu [mg/dm^3],
 C_t - stężenie roztworu na wylocie z kolumny po upływie czasu t [mg/dm^3],
 k - stała równania drugiego rzędu [$\text{g}/(\text{min} \cdot \text{mg})$],
 K, n - stałe Freundlicha opisujące równowagę sorpcji,
 t - czas [min],
 m - sucha masa chitozanu [mg s.m.],
 q - ilość zaadsorbowanych jonów metalu [mg/g s.m. chitozanu],
 q_e - równowagowa ilość zaadsorbowanych jonów [mg/g s.m. chitozanu],
 V - objętość roztworu [dm^3].

Podziękowanie

Praca naukowa Nr N207 031/1436 finansowana ze środków na naukę w latach 2006-2009 jako projekt badawczy.

Literatura

- [1] Majeti N.V. i Kumar R.: *A review of chitin and chitosan applications*. React. & Funct. Polymers, 2000, **46**, 1-27.
- [2] Varma A., Deshpande S. i Kennedy J.: *Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review*. Carbohydr. Polymers, 2004, **55**, 77-93.
- [3] Okuyama K., Noguchi K., Kanenari M., Egawa T., Osawa K. i Ogawa K.: *Structural diversity of chitosan and its complexes*. Carbohydr. Polymers, 2000, **42**, 237-247.
- [4] Wang X., Du Y. i Liu H.: *Preparation, characterization and antimicrobial activity of chitosan-Zn complex*. Carbohydr. Polymers, 2004, **56**, 21-26.

- [5] Rhazi M., Desbrieres J., Tolaimate A., Rinaudo M., Vottero P. i Alagui A.: *Contribution to the study of the complexation of copper by chitosan and oligomers*. Polymer, 2002, **43**, 1267-1276.
- [6] Benaissa H. i Benguella B.: *Effect of anions and cations on cadmium sorption kinetics from aqueous by chitin: experimental studies and modeling*. Environ. Pollut., 2004, **130**, 157-163.
- [7] Tomczak E.: *Sorption equilibrium of heavy metals ions on modified chitosan beads*. Ecol. Chem. Eng. A, 2008, **15**, 693-702.
- [8] Kamiński W., Tomczak E. i Jaros K.: *Sorption kinetics of heavy metal ions from multicomponent solutions on chitosan sorbent*. Chem. Process Eng., 2007, **28**, 725-734.
- [9] Innoue K., Yoshizuka K. i Ohto K.: *Adsorptive separation of some metal ions by complexing agent types of chemically modified chitosan*. Anal. Chim. Acta, 1999, **388**, 209-218.
- [10] Shengling S., Huining Xi., Ai Qin W. i Beihai H.: *Adsorption of heavy metal ions in aqueous solution on the novel chitosan derivatives*. J. Hazard. Mater., in printing.
- [11] Ho Y.S. i McKay G.: *Pseudo-second order model for sorption processes*. Process Biochem., 1999, **34**, 451-465.
- [12] Sag Y. i Aktay Y.: *Kinetic studies on sorption of Cr(VI) and Cu(II) ions by chitin, chitosan and Rhizopus arrhizus*. Biochem. Eng. J., 2002, **12**, 143-153.

SORPTION FROM MULTICOMPONENT SOLUTIONS ON LYOPHILIZED CHITOSAN

Abstract: The process of adsorption in time-variable conditions in a column packed with lyophilized chitosan beads modified with polyvinyl alcohol (CH-PVA), ethylenediaminetetraacetic acid (CH-PVA-EDTA) or 3-chloropropionic acid (CH-PVA-3CPA) was analysed in this study. Experiments were carried out in a column filled with freeze-dried chitosan beads of diameter $\phi = 2.5$ mm and fed with water ternary solutions of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) at different initial concentrations. Sorption efficiency of single ions was analysed. Additionally, the influence of initial concentration and flow rate was determined. A pseudo-second order equation was used in the description of ion sorption kinetics. Sorption equilibrium on freeze-dried chitosan beads with PVA in static conditions at 25°C was determined. Freundlich equation was recommended in this case.

Keywords: chitosan, lyophilization, kinetics and sorption equilibrium, heavy metal ions

Roman ZARZYCKI¹, Zofia MODRZEJEWSKA¹, Hanna KIERZKOWSKA-PAWLAK¹
i Witold SUJKA¹

MECHANIZM SORPCJI JONÓW METALI W HYDROŻELU CHITOZANOWYM - BADANIA KALORYMETRYCZNE

MECHANISM OF METAL ION SORPTION IN CHITOSAN HYDROGEL - CALORIMETRIC STUDIES

Abstrakt: Przedstawiono kalorymetryczne badania hydrożelu chitozanowego dotyczące mechanizmu sorpcji Cu(II), Ag(I) i Ca(II). Wyznaczono ciepła reakcji sorpcji tych jonów. Proces ten prowadzono dla maksymalnego stężenia danego jonu. Z pomiarów efektu cieplnego wynika, iż dla jonów Cu(II) i Ag(I) proces sorpcji ma charakter chemiczny (chemisorpcja). Efekt cieplny jest rzędu kilkudziesięciu kJ/mol. Natomiast jony Ca(II), które korzystnie wpływają na organizm ludzki, nie wykazują tego efektu.

Słowa kluczowe: chitozan, adsorpcja, jony metali, ciepło reakcji

Chitozan, (1→4)-2-amino-2-deoksy-β-D-glukan, jest produktem deacetylacji chityny. Ma on właściwości adsorpcyjne w stosunku do jonów metali, cholesterolu, białek. Właściwości te wynikają z faktu, że w molekuale znajdują się reaktywne grupy aminowe oraz grupy wodorotlenowe. W ochronie środowiska właściwości adsorpcyjne chitozanu i zdolność tworzenia związków chelatowych wykorzystane były przede wszystkim do separacji jonów metali. Badania opisane w literaturze dotyczą głównie wyznaczania szybkości procesu i określenia stanu równowagi. W znacznie mniejszym zakresie prowadzono prace nad wyjaśnieniem mechanizmu tego procesu, ograniczały się one przede wszystkim do jonów metali, zwłaszcza Cu(II). Prowadzono je przy wykorzystaniu widm IR, XPS oraz badań termogravimetrycznych. Interesujące badania, w których wyznaczono ciepła reakcji dla różnych, możliwych połączeń molekuły glukozaminy z jonami Cu(II) z udziałem lub bez udziału molekuły wody, opisano w pracach [1-8].

W badaniach własnych nad sorpcją jonów metali w chitozanie podjęto również próby wyjaśnienia mechanizmu tego procesu (na podstawie widm IR oraz XPS) [9-12]. W tej pracy kontynuowano te badania, wykorzystując metody kalorymetryczne. Wyznaczenie molowego ciepła adsorpcji jonów metali na chitozanie pozwala określić charakter tego procesu.

Z literatury wynika, że przy wartości ciepła adsorpcji większej od 15 kJ/mol mamy do czynienia z chemisorpcją, która ma miejsce wtedy, gdy siły wiązania jonów metali na powierzchni adsorbentu są zbliżone do siły wiązania chemicznego. W przypadku gdy wartość ta jest mniejsza od 15 kJ/mol, proces ma charakter adsorpcji fizycznej, związanej z działaniem sił Van der Waalsa.

Część doświadczalna i wyniki badań

Badania prowadzono dla hydrożelu chitozanowego. Pomiar efektu cieplnego wykonano dla procesu adsorpcji następujących jonów metali: Cu(II), Ag(I) i Ca(II). W celu

¹ Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, ul. Wólczańska 213, 90-924 Łódź, tel. 042 631 37 26, email: zmodrzej@wipos.p.lodz.pl

zwiększenia dokładności pomiaru efektu cieplnego proces prowadzono dla maksymalnego stężenia danego jonu z następujących roztworów soli: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($1,26 \text{ mol}_{\text{Cu}}/\text{dm}^3$), AgNO_3 ($0,99 \text{ mol}_{\text{Ag}}/\text{dm}^3$) oraz CaCl_2 ($2,5 \text{ mol}_{\text{Ca}}/\text{dm}^3$).

Pomiary efektu cieplnego procesu adsorpcji prowadzono w izotermicznym kalorymetrze CPA-1 (*Chemical Process Analyser*, ChemiSens). Jego głównym elementem jest reaktor zbiornikowy z mieszadłem o objętości nominalnej 250 cm^3 , zanurzony w cieczy termostatującej. Układ pomiarowy kalorymetru zapewniał pomiar strumienia cieplnego z dokładnością $\pm 0,01 \text{ W}$.

Pomiary kalorymetryczne prowadzono następująco: do reaktora wprowadzano 100 cm^3 wody zdeminiarizowanej oraz 40 g hydrożelowych kulek chitozanowych wytworzonych metodą inwersji faz. Podczas pomiaru układ mieszano ze stałą częstością obrotową. Po ustaleniu temperatury w układzie na poziomie $293,15 \text{ K}$ rozpoczęto dozowanie 5 cm^3 roztworu zawierającego jony danego metalu. W celu uniknięcia zakłóceń związanych z dodawaniem soli, które mogłyby mieć wpływ na pomiar badanego efektu cieplnego, roztwór soli termostatowano w temperaturze pomiaru oraz dozowano powoli - w czasie około 1 minuty. Zjawisku adsorpcji jonów metali na kulkach chitozanowych towarzyszyło wydzielanie się ciepła. Mierzono efekt cieplny procesu w funkcji czasu. Pomiar prowadzono do momentu, kiedy wartość efektu cieplnego nie zmieniała się w czasie, osiągając tzw. wartość bazową.

W celu wyeliminowania wpływu ciepła mieszania roztworów na efekt cieplny procesu adsorpcji wykonano pomiar efektu cieplnego „tła”. Do reaktora zawierającego 138 cm^3 wody bez kulek chitozanowych dozowano w analogiczny sposób po 5 cm^3 roztworów o wyżej podanych stężeniach. Ilość wody wynosząca 138 cm^3 stanowi łączną masę wody, do której dozowano roztwory z jonami oraz wody znajdującej się w porach adsorbentu. Zmierzony w ten sposób efekt cieplny związany był z ciepłem mieszania obu roztworów.

W celu określenia molowego ciepła adsorpcji należało również określić ilości zaadsorbowanych jonów metali. Wyznaczono je z równań kinetycznych (pseudo II rzędu) opisujących proces adsorpcji. Kinetykę wyznaczono w warunkach analogicznych jak proces pomiaru mocy cieplnej. Pomiary stężenia poszczególnych jonów metali wykonano metodą ICP (*Inductively Coupled Plasma*).

Molowe ciepło adsorpcji wyznaczono z następującej zależności:

$$-\Delta H = \frac{Q}{n} \quad (1)$$

natomiast ilość moli zaadsorbowanych jonów wyznaczono ze wzoru:

$$n = a^* \cdot m_{\text{chit.}} \quad (2)$$

gdzie:

ΔH - molowe ciepło adsorpcji [J/mol],

Q - ilość wydzielonego ciepła [J],

n - ilość moli jonu metalu [mol],

a^* - pojemność sorpcyjna [mol/g],

$m_{\text{chit.}}$ - masa adsorbentu (chitozanu) = $2,18 \text{ g}$.

Występującą w równaniu (1) wielkość Q , czyli ilość wydzielonego ciepła podczas adsorpcji, obliczano jako pole pod krzywą przedstawiającą przebieg zmian strumienia

cieplnego w zależności od czasu pomniejszone o wartość „ t_0 ” z niezależnych pomiarów bez udziału kulek chitozanowych.

Przebieg procesu w funkcji czasu przedstawiono na rysunku 1. Do opisu przyjęto równania kinetyczne pseudo I i II rzędu. Wyznaczone stałe kinetyczne umieszczono w tabeli 1. Do dalszych rozważań związanych z wyznaczeniem molowego ciepła adsorpcji, pojemności sorpcyjnej wyznaczano z równań II rzędu z uwagi na lepsze dopasowanie do danych doświadczalnych.

Do wyznaczenia molowego ciepła adsorpcji przyjęto wariantowo:

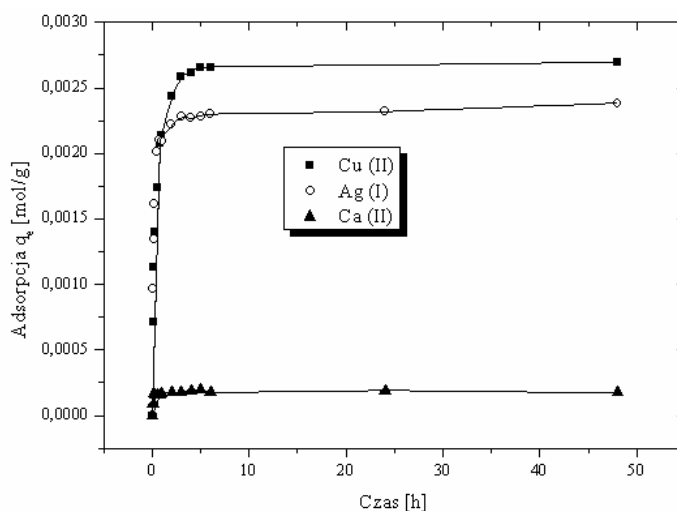
1. maksymalną, czyli równowagową pojemność sorpcyjną dla danego jonu,
2. pojemność sorpcyjną po czasie t równym osiągnięciu linii bazowej przy pomiarach kalorymetrycznych, które trwały średnio $0,4 \div 0,5$ h.

Maksymalną pojemność sorpcyjną określono, uwzględniając wodę zawartą w porach adsorbentu. Pojemność sorpcyjną po czasie t równym osiągnięciu linii bazowej z uwagi na brak możliwości określenia stężenia jonów w wodzie zawartej w porach adsorbentu w trakcie trwania procesu obliczono dla dwóch przypadków:

- 2a. bez uwzględnienia stężenia jonów w porach, co pozwoliło na określenie minimalnej wartości ciepła adsorpcji, ΔH_{\min} ,
- 2b. zakładając, że stężenie jonów w wodzie wypełniającej pory jest w danym momencie takie samo jak w roztworze i otrzymywano w ten sposób maksymalną wartość tego ciepła ΔH_{\max} .

Rzeczywista wartość ciepła adsorpcji mieści się pomiędzy nimi.

Wykresy obrazujące przebieg zmian strumienia cieplnego w zależności od czasu dla poszczególnych pierwiastków przedstawiono na rysunkach 2-4. Ilość wydzielonego ciepła odpowiada polu powierzchni pod krzywą efektu cieplnego. Wyniki obliczeń molowego ciepła adsorpcji dla poszczególnych jonów metali zestawiono w tabeli 2 i na jej podstawie określono charakter adsorpcji poszczególnych jonów.



Rys. 1. Przebieg procesu adsorpcji dla jonów Cu(II), Ag(I) i Ca(II)

Fig. 1. The course of adsorption process for Cu(II), Ag(I) and Ca(II) ions

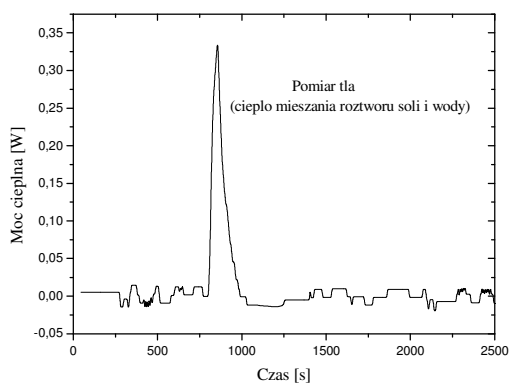
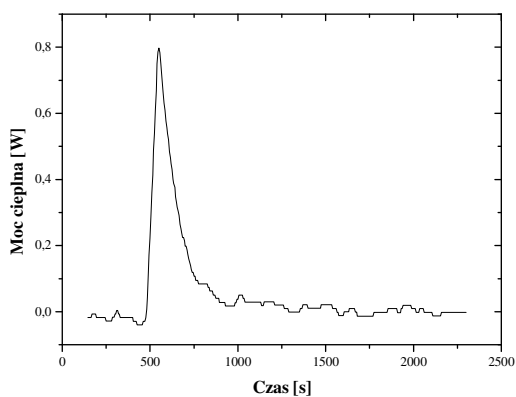
Kinetyka procesu - parametry równań I i II

Tabela 1

Adsorption kinetics - parameters of the equations I and II

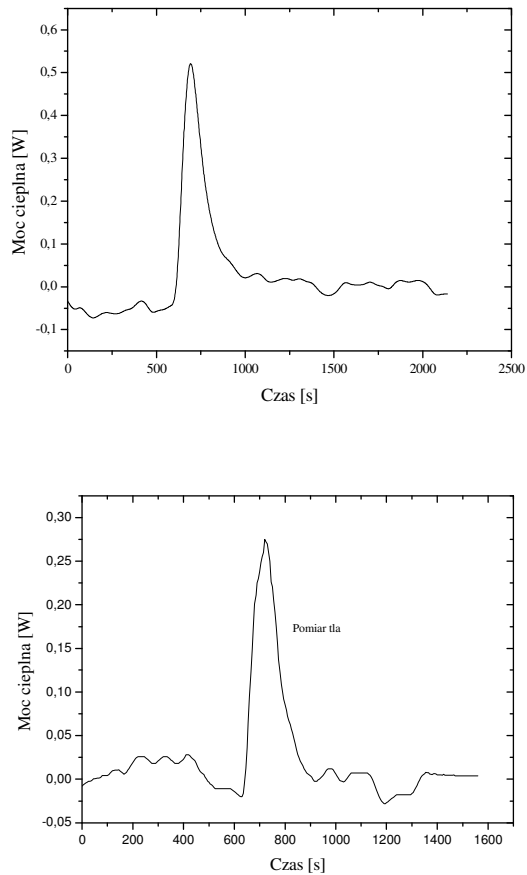
Table 1

	$q_t = q_e \frac{q_e k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$			$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)]$		
	$k_2 [h^{-1} mmol^{-1}]$	$q_e [mmol/g]$	R^2	$k_1 [h^{-1}]$	$q_e [mmol/g]$	R^2
Ca(II)	100 345	0,18	0,94	10,5	0,18	0,94
Cu(II)	1 437	2,75	0,98	2,69	2,56	0,97
Ag(I)	3 674	2,36	0,99	5,43	2,25	0,98



Rys. 2. Pomiar efektu cieplnego dla adsorpcji jonów Ag(I)

Fig. 2. The measurement of the heat effect of Ag(I) ion adsorption



Rys. 3. Pomiar efektu cieplnego dla adsorpcji jonów Cu(II)

Fig. 3. The measurement of the heat effect of Cu(II) ion adsorption

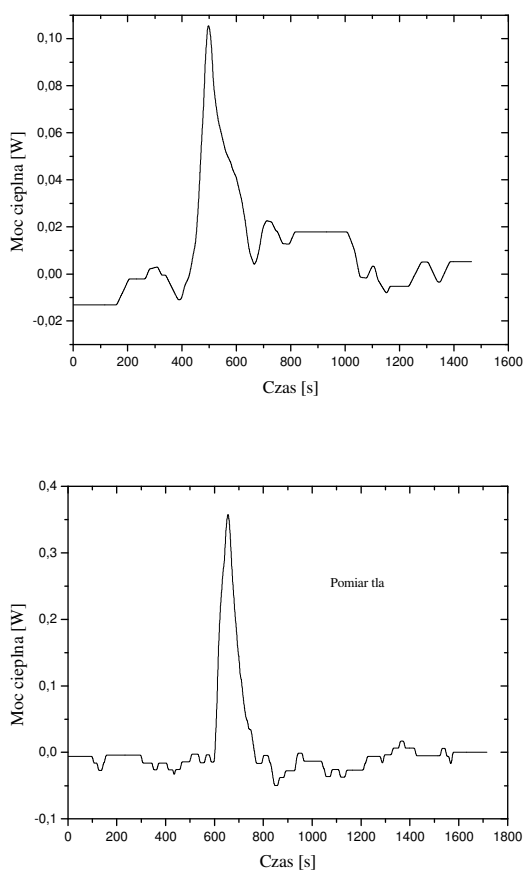
Tabela 2

Wyniki pomiarów molowego ciepła adsorpcji

Table 2

The results of measurement of the molar heat of adsorption

	Pole powierzchni pod krzywą efektu cieplnego (w procesie sorpcji danego jonu) [J]	Pole powierzchni dla tła [J]	Molowe ciepło adsorpcji przy przyjęciu maksymalnej pojemności sorpcyjnej	Molowe ciepło adsorpcji przy przyjęciu pojemności sorpcyjnej po czasie t	
			Wariant 1 -ΔH	Wariant 2a i 2b -ΔH _{min} -ΔH _{max}	
Cu(II)	84,1	28,4	12,6	15,9	21,9
Ag(I)	128	21,8	33,5	25,8	35,2
Ca(II)	16,9	15,82	Efekt cieplny w granicach błęd pomiaru, tj. taki jak dla tła		



Rys. 4. Pomiar efektu cieplnego dla adsorpcji jonów Ca(II)

Fig. 4. The measurement of the heat effect of Ca(II) ion adsorption

Z pomiarów efektu cieplnego wynika, iż dla jonów Cu(II) i Ag(I) proces sorpcji ma charakter chemiczny, na co wskazuje wartość efektu cieplnego, który jest rzędu kilkudziesięciu kJ/mol, natomiast w przypadku jonów Ca(II) sorpcja ma raczej charakter fizyczny (brak jest wiązania chemicznego metal-chitozan).

Wnioski

Badania kalorymetryczne, pozwalające na określenie molowego ciepła adsorpcji, mogą stanowić bardzo ważne narzędzie w określaniu charakteru sorpcji.

Z przeprowadzonych badań wynika, że proces sorpcji w hydrożelowych granulach chitozanowych ma charakter chemisorpcji dla jonów Cu(II) i Ag(I).

Literatura

- [1] Inoue K., Baba Y. i Yoshizuka K.: *Adsorption of metal ions on chitosan and crosslinked copper(II)-complexed chitosan*. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1993, **66**, 2915-2921
- [2] Oyrton A.C., Monteiro J. i Airoidi C.: *Some thermodynamic data on copper-chitin and copper-chitosan biopolymer interactions*. J. Colloid Interface Sci., 1999, **212**, 212-219.
- [3] Okuyama K., Noguchi K., Kanenari M., Egawa T., Osawa K. i Ogawa K.: *Structural diversity of chitosan and its complexes*. Carbohydr. Polymers, 2000, **41**, 237-247.
- [4] Domard A. i Piron E.: *Recent approach of metal binding by chitosan and derivatives*. Advances in Chitin Science, vol. IV. Peter M.G., Domard A., Muzzarelli R.A.A. (Eds.). University of Potsdam Publisher 295-301, 2000.
- [5] Guibal, E.: *Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review*. Separat. Purificat. Technol., 2004, **38**(1), 43-74.
- [6] Terreux R., Domard M., Viton C. i Domard A.: *Interaction study between copper(II) ions and chitosan residues by DFT calculation*. Advances in Chitin Science V, Poznań 2005.
- [7] Katarina R.K., Takayanagi T., Oshima M. i Motomizu S.: *Synthesis of a chitosan-based chelating resin and its application to the selective concentration and ultratrace determination of silver in environmental water samples*. Anal. Chim. Acta, 2006, **558**(1-2), 246-253.
- [8] Chen C-Y., Lin M-S. i Hsu K-R.: *Recovery of Cu(II) and Cd(II) by a chelating resin containing aspartate groups*. J. Hazard. Mater., 2008, **152**(3), 986-993.
- [9] Zarzycki R., Sujka W., Dorabalska M. i Modrzejewska Z.: *The effect of chitosan form on copper adsorption*. Environmental Engineering Studies in Poland "Environmental Science Research". Kluwer, 2003, 199-206.
- [10] Zarzycki R., Sujka W., Dorabalska M. i Modrzejewska Z.: *Adsorpcja jonów srebra w hydrożelowych granulach chitozanowych*. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, Inżynieria Środowiska Stan Obecny i Perspektywy Rozwoju, 2005, 813-820.
- [11] Modrzejewska Z., Sujka W., Dorabalska M. i Zarzycki R.: *Adsorption of Cr(VI) on cross-linked chitosan beads*. Separat. Sci. Technol., 2006, **41**(1), 111-122.
- [12] Modrzejewska Z., Biniak S. i Zarzycki R.: *Adsorption of silver ions on chitosan hydrogel beads*. Environmental Engineering, Taylor & Francis, 2006, 529-534.

MECHANISM OF METAL ION SORPTION IN CHITOSAN HYDROGEL - CALORIMETRIC STUDIES

Abstract: In the present research, studies were performed to determine the character of adsorption of Ca(II), Cu(II), Ag(I) ions in chitosan. The studies were carried out for chitosan hydrogel. The character of sorption was determined on the basis of calorimetric studies. The heat of reaction was measured during the sorption of individual ions. The process of adsorption was carried out for a maximum ion concentration. It follows from the measurement of the heat of sorption for Cu(II) and Ag(I) ions that the sorption process has a chemical character, which is shown by a measurable thermal effect of the order of dozens kJ/mol. It is interesting that Ca(II) ions which have an advantageous influence on living organisms, do not reveal this effect.

Keywords: chitosan, adsorption, metal ions, heat reaction

Varia



15th ICHMET



15th INTERNATIONAL CONFERENCE ON HEAVY METALS IN THE ENVIRONMENT

SEPTEMBER 19-23, 2010
GDAŃSK, POLAND

ORGANIZED BY
CHEMICAL FACULTY, GDANSK UNIVERSITY OF TECHNOLOGY (GUT)
TOGETHER WITH
COMMITTEE ON ANALYTICAL CHEMISTRY
OF THE POLISH ACADEMY OF SCIENCES (PAS)

15th ICHMET- is a continuation of a series of highly successful conferences that have been held in major cities of the world since 1975. These conferences typically draw 500-1000 participants from countries in many parts of the world. Well over 5000 scientists have taken part in this series of conferences including most leaders in the field. Apart from the city's natural beauty, Gdańsk is logical choice for the 15th Conference to highlight the outstanding work that is being done on heavy metals in Central Europe. The venue for the meeting will be the Gdansk University of Technology (GUT) which features many tourist attractions.

The Conference will include a number of invited lectures treating frontier topics prepared by specialist with international reputation, oral presentation and poster sessions. ICHMET welcomes contributions on all aspects of any heavy metal in the environment. All presentation will be connected with such topics as:

- Risk assessment and risk management pertaining to toxic metals in the environment
- Susceptibility and protection of children from toxic metals in their environment
- Measurement and exposure assessment
- Biomarkers of exposure and effects of heavy metals
- Gene-environment-metal interactions
- Trend tracking/analysis of heavy metal data - spatial and temporal
- Risk communication pertaining to heavy metals
- Life cycle analysis for metalliferous consumer products
- Soil quality criteria
- Remediation technologies
- Control strategies for heavy metal emissions and deposition
- Metal mixtures – mechanistic and epidemiological studies
- Nutrient-metal interactions
- Advancements in analytical tools (procedures and measurement devices)
- Toxicology of heavy metals, from cellular and genomic to ecosystem levels

- Heavy metals in foods
- Impact of global change on heavy metal cycle

For further information on the conference, please contact:

Professor Jacek Namieśnik (Conference Chairman)

Gdansk University of Technology, Chemical Faculty

Department of Analytical Chemistry

G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk (Poland)

email: chemanal@pg.gda.pl

homepage: <http://www.pg.gda.pl/chem/ichmet/>

INVITATION FOR ECOPOLE'09 CONFERENCE

CHEMICAL SUBSTANCES IN ENVIRONMENT



We have the honour to invite you to take part in the 18th annual Central European Conference ECOpole'09, which will be held in **14-17 X 2009** (Thursday-Saturday) on Wilhelms Hill at Uroczysko in Piechowice, PL.

The Conference Programme includes oral presentations and posters and will be divided into four sections - SI, SII, SIII and SIV:

- SI Chemical Pollution of Natural Environment and its Monitoring
- SII Environment Friendly Production and Use of Energy
- SIII Forum of Young Scientists and Environmental Education in Chemistry
- SIV Impact of Environment Pollution on Food and Human Health

On the first day the debates of sections SI and SII will take place. The second day will be started with an ecological excursion. Afterwards the plenary Session with lectures on **environmental education** as well as **grants within the EU Programmes** and presentation of **EU Centres of Excellence** will be held. Then the **Forum of Young Scientists** - the presentation (lectures and posters) of young scientists work will take place.

The main topic of the third day is the influence of environment quality on the **human health**.

During the Conference an exhibition of publications concerned with conference topics will be also organised.

The Conference language is English.

Contributions to the Conference will be published as:

- abstracts on the CD-ROM (0.5 page of A4 paper sheet format)
- extended Abstracts (4-6 pages) in the semi-annual *Proceedings of ECOpole*
- full papers will be published in successive issues of the *Ecological Chemistry and Engineering/Chemia i Inżynieria Ekologiczna* (Ecol. Chem. Eng.). The journals has got sizeable circulation (350 copies).

Additional information one could find on the Conference website:

ecopole.uni.opole.pl

The deadline for sending the Abstracts is **15.07.2009** and for the Extended Abstracts: **1.10.2009**. The actualised list (and the Abstracts) of the Conference contributions accepted for presentation by the Scientific Board, one will find (starting from 15.07.2009) on the Conference website.

The papers must be prepared according to the Guide for Authors on Submission of Manuscripts to the Journal.

The Conference fee is 300 € (covering hotel, meals and transportation during the Conference). It could be reduced (to 170 €) for young people actively participating in the Forum of Young Scientists. But the colleague has to deliver earlier the Extended Abstract (4-6 pages) of his/her contribution (deadline is on 15.08.2009), and a recommendation of his/her Professor.

Fees transferred after 15.09.2009 are 10% higher.

Conference participants are asked to fill in and send the Registration form.

At the Reception Desk each participant will obtain a CD-ROM with abstracts of the Conference contributions as well as Conference Programme (the Programme will be also published on the Conference website).

Further information is available from:

Dr hab. Maria Waclawek prof. UO

University of Opole

email: Maria.Waclawek@uni.opole.pl

and mrajfur@o2.pl

tel. +48 77 401 60 42

fax/tel. +48 77 455 91 49

Conference series

1. 1992 Monitoring'92 Opole
2. 1993 Monitoring'93 Turawa
3. 1994 Monitoring'94 Pokrzywna
4. 1995 EKO-Opole'95 Turawa
5. 1996 EKO-Opole'96 Kędzierzyn-Koźle
6. 1997 EKO-Opole'97 Duszniki Zdrój
7. 1998 CEC ECOpole'98 Kędzierzyn-Koźle
8. 1999 CEC ECOpole'99 Duszniki Zdrój
9. 2000 CEC ECOpole 2000 Duszniki Zdrój
10. 2001 CEC ECOpole'01 Duszniki Zdrój
11. 2002 CEC ECOpole'02 Duszniki Zdrój
12. 2003 CEC ECOpole'03 Duszniki Zdrój
13. 2004 CEC ECOpole'04 Duszniki Zdrój
14. 2005 CEC ECOpole'05 Duszniki Zdrój
15. 2006 CEC ECOpole'06 Duszniki Zdrój
16. 2007 CEC ECOpole'07 Duszniki Zdrój
17. 2008 CEC ECOpole'08 Piechowice

 REGISTRATION FORM for the ECOpole'09 CONFERENCE

Surname and First Name

Scientific Title/Position

Affiliation

Address

Tel./fax....., email

Title of presentation

.....

KIND OF PRESENTATION

	YES	NO
Oral		
Poster		
Taking part in discussion		

ACCOMMODATION

14/15 X		15/16 X		16/17 X	
Yes	No	Yes	No	Yeas	No

MEALS

Date	Breakfast	Lunch	Dinner
14 X	---	---	
15 X			
16 X			
17 X			---

✂

**ZAPRASZAMY
DO UDZIAŁU W ŚRODKOWOEUROPEJSKIEJ KONFERENCJI
ECOPOLE'09
W DNIACH 14-17 X 2009**

SUBSTANCJE CHEMICZNE W ŚRODOWISKU PRZYRODNICZYM



Będzie to osiemnasta z rzędu konferencja poświęcona badaniom podstawowym oraz działaniom praktycznym dotycząca różnych aspektów ochrony środowiska przyrodniczego. Odbędzie się ona w ośrodku „Uroczysko” na Wzgórzu Wilhelma w Piechowicach. Doroczne konferencje ECOpole mają charakter międzynarodowy i za takie są uznane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Obrady konferencji ECOpole'09 będą zgrupowane w czterech Sekcjach SI-SIV:

- **SI Chemiczne substancje w środowisku przyrodniczym oraz ich monitoring**
- **SII Odnawialne źródła energii i jej oszczędne pozyskiwanie oraz użytkowanie**
- **SIII Forum Młodych (FM) i Edukacja prośrodowiskowa w chemii**
- **SIV Wpływ zanieczyszczeń środowiska oraz żywności na zdrowie ludzi**

Materiały konferencyjne będą opublikowane w postaci:

- abstraktów (0,5 strony formatu A4) na CD-ROM-ie;
- rozszerzonych streszczeń o objętości 4-6 stron w półroczniku *Proceedings of ECOpole*;
- artykułów: w abstraktowanych czasopismach: *Ecological Chemistry and Engineering/Chemia i Inżynieria Ekologiczna*. (Ecol. Chem. Eng.) oraz (niektórych) w półroczniku *Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia*.

Termin nadsyłania angielskiego i polskiego streszczenia o objętości 0,5-1,0 strony (wersja cyfrowa + wydruk) planowanych wystąpień upływa 15 lipca 2009 r. Lista prac zakwalifikowanych przez Radę Naukową Konferencji do prezentacji będzie sukcesywnie publikowana od 15 lipca 2009 r. na stronie internetowej konferencji

ecopole.uni.opole.pl

Aby praca (dotyczy to także streszczenia, które powinno mieć tytuł w języku polskim i angielskim, słowa kluczowe w obydwu językach) przedstawiona w czasie konferencji

mogła być opublikowana, jej tekst winien być przygotowany zgodnie z wymaganiami stawianymi artykułom drukowanym w czasopiśmie *Ecological Chemistry and Engineering*, które jest dostępne w wielu bibliotekach naukowych w Polsce i za granicą. Są one takie same dla prac drukowanych w półroczniku *Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia*. Zalecenia te są również umieszczone na stronie internetowej konferencji.

Koszt uczestnictwa w całej konferencji wynosi 1000 zł i pokrywa opłatę za udział, koszt noclegów i wyżywienia oraz rocznej prenumeraty *Ecol. Chem. Eng.* (razem blisko 2000 ss.) łącznie z materiałami konferencji. Jest możliwość udziału tylko w jednym wybranym przez siebie dniu, wówczas opłata wyniesie 650 zł i będzie upoważniała do uzyskania wszystkich materiałów konferencyjnych, jednego noclegu i trzech posiłków (śniadanie, obiad, kolacja), natomiast osoby zainteresowane udziałem w dwóch dniach, tj. w pierwszym i drugim lub drugim i trzecim, winny wnieść opłatę w wysokości 800 zł. Opłata dla magistrantów i doktorantów oraz młodych doktorów biorących aktywny udział w Forum Młodych może być zmniejszona do 600 zł przy zachowaniu takich samych świadczeń. Osoby te winny dodatkowo dostarczyć: rozszerzone streszczenia (4-6 stron) swoich wystąpień (**do 15.08.2009 r.**). Jest także wymagana opinia opiekuna naukowego. Sprawy te będą rozpatrywane indywidualnie przez Radę Naukową oraz Komitet Organizacyjny Konferencji. Członkowie Towarzystwa Chemii i Inżynierii Ekologicznej i Polskiego Towarzystwa Chemicznego (z opłaconymi na bieżąco składkami) mają prawo do obniżonej opłaty konferencyjnej o 25 zł. Opłaty wnoszone po 15 września 2009 r. są większe o 10% od kwot podanych powyżej. Wszystkie wpłaty powinny być dokonane na konto w Banku Śląskim:

BSK O/Opole Nr 65 1050 1504 1000 0005 0044 3825

i mieć dopisek *ECOpole'09* oraz nazwisko uczestnika konferencji. Prosimy również o zgłoszenie uczestnictwa w konferencji poprzez wypełnienie formularza zgłoszeniowego.

Po konferencji zostaną wydane 4-6-stronicowe rozszerzone streszczenia wystąpień w półroczniku *Proceedings of ECOpole*. Artykuły te winny być przesłane do **1 października 2009 r.** Wszystkie nadsyłane prace podlegają zwykłej procedurze recenzyjnej. Wszystkie streszczenia oraz program konferencji zostaną wydane na CD-ROM-ie, który otrzyma każdy z uczestników podczas rejestracji. Program będzie także umieszczony na stronie internetowej konferencji.

Za Komitet Organizacyjny

dr hab. inż. Maria Waclawek prof. UO

Wszelkie uwagi i zapytania można kierować na adres:

Maria.Waclawek@uni.opole.pl

lub mrjfur@o2.pl

tel. 077 401 60 42

tel. 077 455 91 49

fax 077 401 60 51

Kalendarium dotychczasowych konferencji tej serii:

1. 1992 Monitoring'92 Opole
2. 1993 Monitoring'93 Turawa
3. 1994 Monitoring'94 Pokrzywna
4. 1995 EKO-Opole'95 Turawa
5. 1996 EKO-Opole'96 Kędzierzyn-Koźle
6. 1997 EKO-Opole'97 Duszniki Zdrój
7. 1998 ŚEK ECOpole'98 Kędzierzyn-Koźle
8. 1999 ŚEK ECOpole'99 Duszniki Zdrój
9. 2000 ŚEK ECOpole 2000 Duszniki Zdrój
10. 2001 ŚEK ECOpole'01 Duszniki Zdrój
11. 2002 ŚEK ECOpole'02 Duszniki Zdrój
12. 2003 ŚEK ECOpole'03 Duszniki Zdrój
13. 2004 ŚEK ECOpole'04 Duszniki Zdrój
14. 2005 ŚEK ECOpole'05 Duszniki Zdrój
15. 2006 ŚEK ECOpole'06 Duszniki Zdrój
16. 2007 ŚEK ECOpole'07 Duszniki Zdrój
17. 2008 ŚEK ECOpole'08 Piechowice

ZGŁASZAM UCZESTNICTWO W KONFERENCJI ECOpole'09
(prosimy o wypełnienie zgłoszenia drukowanymi literami)

Nazwisko i imię

Tytuł (stopień) naukowy/stanowisko

Miejsce pracy

Adres

tel./fax, email

Dane instytucji (nazwa, adres, NIP), dla której ma być wystawiona faktura:

.....

.....

.....

RODZAJ PRZEWIDYWANEGO WYSTĄPIENIA

TAK NIE

Referat		
Poster		
Głos w dyskusji		

TYTUŁ WYSTĄPIENIA

.....

ZAMAWIAM NOCLEG

14/15 X		15/16 X		16/17 X	
TAK	NIE	TAK	NIE	TAK	NIE

ZAMAWIAM POSIŁKI

Data	Śniadanie	Obiad	Kolacja
14 X	---	---	
15 X			
16 X			
17 X			---



GUIDE FOR AUTHORS ON SUBMISSION OF MANUSCRIPTS

A digital version of the Manuscript addressed:

Professor Witold Waclawek
Editor-in-chief
Ecological Chemistry and Engineering (Ecol. Chem. Eng.)
Uniwersytet Opolski
ul. Oleska 48, 45-951 Opole, Poland
tel. +48 77 452 71 34, fax +48 77 455 91 49
email: waclawek@uni.opole.pl

should be sent by email to the Editorial Office Secretariat - mrjfur@o2.pl

The Editor assumes, that an author submitting a paper for publication has been authorised to do that. It is understood the paper submitted to be original and unpublished work, and is not being considered for publication by another journal. After printing, the copyright of the paper is transferred to *Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej* (*Society for Ecological Chemistry and Engineering*). In preparation of the manuscript please follow the general outline of papers published in the most recent issues of *Ecol. Chem. Eng.*, a sample copy can be sent, if requested. Papers submitted are supposed to be written in English language and should include a summary and keywords, if possible also in Polish language. If not then the Polish summary and keywords will be provided by the Editorial Office. All authors are requested to inform of their current addresses, phone and fax numbers and their email addresses.

It is urged to follow the units recommended by the *Système Internationale d'Unites* (SI). Graph axis labels and table captions must include the quantity units.

Symbols recommended by the International Union of Pure and Applied Chemistry (Pure and Appl. Chem. 1979, **51**, 1-41) are to be followed. Graphics (drawings, plots) should also be supplied in the form of digital vector - type files, eg CorelDraw, Grapher for Windows or at least in a bitmap format (TIF, JPG, PCX, BMP). In the case of any query please feel free to contact with the Editorial Office. Footnotes, tables and graphs should be prepared as separate files. References cited chronologically should follow the examples given below:

[1] Kowalski J. and Malinowski A.: Polish J. Chem., 1990, **40**(3), 2080-2085.

[2] Nowak S.: Chemia nieorganiczna. WNT, Warszawa 1990.

Journal titles should preferably follow the Chem. Abst. Service recommended abbreviations. Receipt of a paper submitted for publication will be acknowledged by email. If no acknowledgement has been received, please check it with the Editorial Office by email, fax, letter or phone.

ZALECENIA DOTYCZĄCE PRZYGOTOWANIA MANUSKRYPTÓW

Praca przeznaczona do druku w czasopismach *Ecological Chemistry and Engineering S/Chemia i Inżynieria Ekologiczna S (Ecol. Chem. Eng. S)* powinna być przesłana na adres Redakcji:

Profesor Witold Waclawek
Redakcja
Ecological Chemistry and Engineering/Chemia i Inżynieria Ekologiczna
Uniwersytet Opolski
ul. Oleska 48, 45-951 Opole
tel. 77 452 71 34, fax 77 455 91 49
email: waclawek@uni.opole.pl

w postaci cyfrowej w formacie Microsoft Word (ver. XP dla Windows) emailem (mrajfur@o2.pl) lub na dyskietce.

Redakcja przyjmuje, że autor, przysyłając artykułu do druku, w ten sposób oświadcza, że jest upoważniony do tego, oraz zapewnia, że artykuł ten jest oryginalny i nie był wcześniej drukowany gdzie indziej i nie jest wysłany do druku gdzie indziej oraz że po jego wydrukowaniu copyright do tego artykułu uzyskuje Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej. W przygotowaniu manuskryptu należy przede wszystkim wzorować się na postaci artykułów w możliwie najnowszych zeszytach *Ecol. Chem. Eng.* Prace przysyłane do publikacji winny być napisane w języku angielskim lub polskim oraz zaopatrzone w streszczenia oraz słowa kluczowe w obydwu tych językach. Zalecamy, aby artykuł zawierał adresy i emaile oraz numery telefonów i faksów wszystkich autorów danej pracy, szczególnie głównego autora, którego nazwisko wyróżniamy gwiazdką.

Usilnie prosimy o stosowanie układu jednostek SI. Zwracamy uwagę, że osie wykresów oraz główki tabel powinny bezwzględnie zawierać jednostki stosownej wielkości. W przypadku artykułów pisanych po polsku podpisy tabel i rysunków powinny być podane w językach polskim i angielskim.

Polecamy symbolikę zalecaną przez PTChem (Symbole i terminologia wielkości i jednostek stosowanych w chemii fizycznej, Ossolineum, Wrocław 1989; *Pure Appl. Chem.*, 1979, **51**, 1-41).

Materiał graficzny (rysunki, wykresy), obok wersji na papierze, powinien również być dostarczony w postaci cyfrowych plików wektorowych, np. za pomocą programów: CorelDraw wersja 9.0, Grafer dla Windows lub przynajmniej bitowe (TIF, JPG, PCX, BMP).

Przypisy i tabele, podobnie jak rysunki, zapisujemy jako osobne pliki.

Literaturę prosimy zamieszczać wg poniższych przykładów:

- [1] Kowalski J. i Malinowski A.: *Polish J. Chem.*, 1990, **40**(3), 2080-2085.
- [2] Nowak S.: *Chemia nieorganiczna*. WNT, Warszawa 1990.

Tytuły czasopism należy skracać zgodnie z zasadami przyjętymi przez amerykańską *Chemical Abstracts Service*, a w przypadku polskich publikacji niepodawanych przez CAS należy stosować skrót zgodnie z zaleceniami Biblioteki Narodowej. Autor może, jeżeli uważa to za wskazane, podawać też tytuł cytowanych artykułów z czasopism (który będzie składany kursywą) oraz numer zeszytu danego woluminu (w nawiasie, po numerze woluminu).

Redakcja potwierdza emailem otrzymanie artykułu do druku. W przypadku braku potwierdzenia prosimy o interwencję: emailem, faksem, listem lub telefonicznie.

PRZYGOTOWANIE DO DRUKU

*Zdzisława Tasarz
Lucyna Żyła*

SKŁAD KOMPUTEROWY

Aleksander Zaremba

PROJEKT OKŁADKI

Marcin Smuda