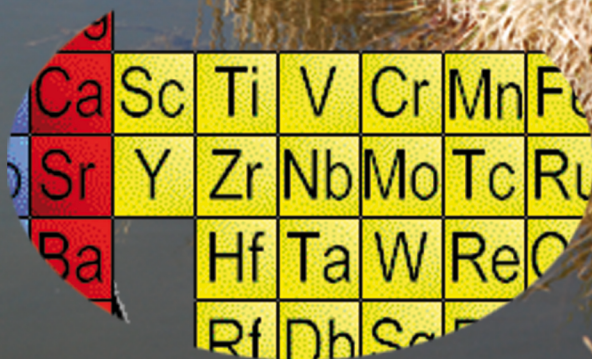


ŚRODOWISKO I PRZEMYSŁ

TOM IV

REDAKCJA
GRZEGORZ SCHROEDER
PIOTR GRZESIAK



Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe
Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru
Ba		Hf	Ta	W	Re	Os
		Rf	Dh	Sg	Bh	Hs

ŚRODOWISKO I PRZEMYSŁ

TOM IV

REDAKCJA
GRZEGORZ SCHROEDER
PIOTR GRZESIAK



CURSIVA
2013

Recenzenci

Prof. dr hab. Tadeusz Ossowski
Dr hab. Zbigniew Rozwadowski

Wydanie I
2013

Cursiva

<http://www.cursiva.pl>

ISBN 978-83-62108-28-2

Spis treści

Książka adresowa **7**

Rozdział 1 **11**

OPTIMALIZACJA PROCESÓW TECHNIKĄ WPLYWAJĄCĄ NA
POPRAWĘ STANU ŚRODOWISKA

Piotr Grzesiak

Rozdział 2 **61**

ZARZĄDZANIE ODPADAMI PRZEMYSŁOWYMI A STAN
ŚRODOWISKA

Piotr Grzesiak, Joanna Łukaszyk

Rozdział 3 **85**

EKOLOGICZNE ASPEKTY PRODUKCJI TRITLENKU SIARKI

Piotr Grzesiak

Rozdział 4 **113**

NOWE TECHNOLOGIE REKULTYWACJI GLEB W ROLNICTWIE

*Piotr Grzesiak, Joanna Łukaszyk, Joanna Kurczewska,
Grzegorz Schroeder*

Rozdział 5 **123**

WPLYW STOSOWANEJ METODY ŁUGOWANIA ZUŻYTEGO
KATALIZATORA WANADOWEGO NA SKŁAD I WŁAŚCIWOŚCI
ODZYSKANEJ KRZEMIONKI

Krzysztof Mazurek, Piotr Grzesiak, Katarzyna Białowicz

Rozdział 6 **157**

WPLYW WARUNKÓW STRĄCANIA NA WŁAŚCIWOŚCI
FIZYKOCHEMICZNE WĘGLANU WAPNIA OTRZYMANEGO
Z PŁYNÓW ODPADOWYCH METODY SOLVAY'A

Katarzyna Białowicz, Krzysztof Mazurek

Rozdział 7 **185**

POLIFOSFORANY DLA OCHRONY PRZECIWPOŻAROWEJ

Barbara Cichy, Jacek Kwiecień

Rozdział 8 **205**

CHARAKTERYSTYKA PARAMETRÓW FIZYKO-CHEMICZNYCH
STAWÓW ZDEGRADOWANYCH DZIAŁALNOŚCIĄ PRZEMYSŁU
CUKROWNICZEGO W KOŚCIANIE

Beata Messyasz, Anna Krysiuk, Marta Pikosz

Rozdział 9 **231**

PROCES SAMOORGANIZACJI W TWORZENIU KOMPLEKSÓW
METALI

Katarzyna Gawron, Grażyna Bartkowiak, Grzegorz Schroeder

Rozdział 10 **249**

HALOIZYT – WŁAŚCIWOŚCI, FUNKCJONALIZACJA
I ZASTOSOWANIE

*Kajetan Pyrzyński, Agnieszka Michalska, Joanna Kurczewska,
Grzegorz Schroeder*

Rozdział 11 **261**

ZASTOSOWANIE BIOMASY MAKROGLONÓW Z JEZIOR
WIELKOPOLSKI

Bogusława Łęska, Beata Messyasz, Grzegorz Schroeder

Książka adresowa

Grażyna Bartkowiak

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Wydział Chemii
ul. Umultowska 89b
61-614 Poznań

Katarzyna Białowicz

Uniwersytet Mikołaja Kopernika
Wydział Chemii
ul. Gagarina 7
87-100 Toruń

Barbara Cichy

Instytut Nawozów Sztucznych Oddział Chemii Nieorganicznej „IChN”
w Gliwicach
ul. Sowińskiego 11
44-101 Gliwice

Katarzyna Gawron

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Wydział Chemii
ul. Umultowska 89b
61-614 Poznań

Piotr Grzesiak

Instytut Ochrony Roślin – PIB
Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska
ul. W. Węgorka 20
60-318 Poznań

Anna Krysiuk

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
Wydział Biologii
Instytut Biologii Środowiska
Zakład Hydrobiologii
ul. Umultowska 89
61-614 Poznań

Joanna Kurczewska

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Wydział Chemii
ul. Umultowska 89b
61-614 Poznań

Jacek Kwiecień

Instytut Nawozów Sztucznych Oddział Chemii Nieorganicznej „IChN”
w Gliwicach
ul. Sowińskiego 11
44-101 Gliwice

Bogusława Łęska

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Wydział Chemii
ul. Umultowska 89b
61-614 Poznań

Joanna Łukaszyk

Instytut Ochrony Roślin – PIB
Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska
ul. W. Węgorza 20
60-318 Poznań

Krzysztof Mazurek

Uniwersytet Mikołaja Kopernika
Wydział Chemii
ul. Gagarina 7
87-100 Toruń

Beata Messyasz

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
Wydział Biologii
Instytut Biologii Środowiska
Zakład Hydrobiologii
ul. Umultowska 89
61-614 Poznań

Agnieszka Michalska

Przedsiębiorstwo Innowacyjno-Wdrożeniowe Delta mgr inż. Kajetan
Pyrzyński
ul. Krupczyn 5
63-140 Dolsk

Marta Pikosz

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
Wydział Biologii
Instytut Biologii Środowiska
Zakład Hydrobiologii
ul. Umultowska 89
61-614 Poznań

Kajetan Pyrzyński

Przedsiębiorstwo Innowacyjno-Wdrożeniowe Delta mgr inż. Kajetan
Pyrzyński
ul. Krupczyn 5
63-140 Dolsk

Grzegorz Schroeder

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Wydział Chemii
ul. Umultowska 89b
61-614 Poznań

Rozdział 1

OPTYMALIZACJA PROCESÓW TECHNIKĄ WPLYWAJĄCĄ NA POPRAWĘ STANU ŚRODOWISKA

Piotr Grzesiak

Instytut Ochrony Roślin – PIB, Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska,
ul. W. Węgorka 20, 60-318 Poznań

Przedstawiono wyniki badań i optymalizacji parametrów pracy instalacji kwasu siarkowego w Hucie Miedzi GŁOGÓW. Wykazano wpływ optymalizacji na wielkość emisji związków siarki w całym cyklu produkcyjnym instalacji oraz wpływ tego procesu na stan środowiska rolniczego objętego oddziaływaniem tego przemysłu.

1. WSTĘP

Zakłady przemysłu chemicznego oddziałują negatywnie na środowisko, a skala tego jest uzależniona od wielu czynników. W hutach miedzi, cynku czy ołowiu, przerabiających metalonośne rudy siarczkowe zanieczyszczenie środowiska jest powodowane emisją pyłową i gazową. Emisja pyłowa, którą stanowią tlenki wszystkich metali znajdujących się w przerabianym surowcu, jest konsekwencją procesów pirometalurgicznego przerobu rud i mamy z nią do czynienia niezależnie od stopnia uszczelnienia poszczególnych układów technologicznych. Emisja pyłowa ma charakter zasadowy, w przeciwieństwie do emisji gazowej, która ma charakter silnie kwaśny. Pod jej wpływem następuje zakwaszenie środowiska glebowego i przechodzenie trudno rozpuszczalnych form tlenkowych metali ciężkich w formy rozpuszczalne, dostępne dla uprawianych roślin.

Dlatego tak ważnym działaniem jest optymalizacja parametrów

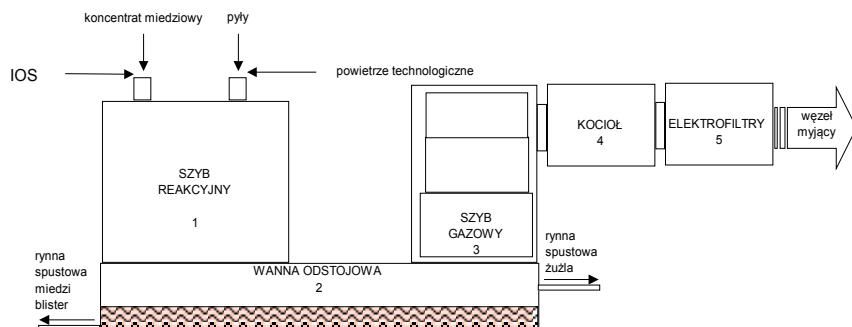
realizowanych procesów technologicznych w całym cyklu produkcyjnym zapewniająca stabilizację wielkości emisji gazowej na minimalnym poziomie. Daje to możliwość dostosowania odpowiednich zabiegów agrotechnicznych na tych terenach, pozwalających w maksymalny sposób blokować dostępność metali ciężkich i arsenu z gleby.

Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska Instytutu Ochrony Roślin – POIB w Poznaniu prowadzi od wielu lat badania parametrów pracy fabryk kwasu siarkowego (FKS) Huty Miedzi GŁOGÓW i optymalizuje przebieg procesu w całym cyklu produkcyjnym, nadzoruje stan środowiska oraz bada bezpieczeństwo uprawianej żywności roślinnej.

Badania optymalizacyjne obejmują wszystkie węzły wchodzące w skład FKS, a ich optymalizacja pozwala na bezpieczną eksploatację instalacji w całym cyklu produkcyjnego przy najwyższej, możliwej do osiągnięcia przemianie SO_2 do SO_3 – minimalna emisja SO_2 bez ograniczania wydajności produkcji miedzi.

2. OPIS REALIZOWANYCH PROCESÓW

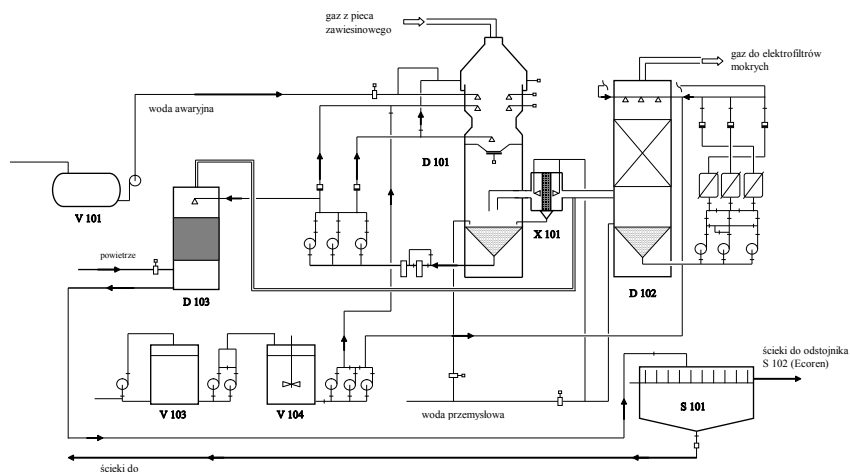
W Hucie Miedzi GŁOGÓW II stosuje się do wytopu miedzi technikę pieca zawieszinowego – rysunek 1 [1]. Gaz procesowy po piecu zawierający SO_2 jest kierowany poprzez szyb gazowy do kotła odzysknicowego (4) i elektrofiltrów suchych (5).



Rysunek 1. Schemat pieca zawieszinowego do wytopu miedzi

Wstępnie odpylony w elektrofiltrach gaz kierowany jest do Fabryki Kwasu Siarkowego, w skład której wchodzi między innymi węzeł mycia gazu procesowego – rysunek 2 [1]. W węźle tym następuje dalsze oczyszczenie gazu

od zanieczyszczeń stałych i gazowych wpływających niekorzystnie na przebieg procesu produkcji kwasu siarkowego. W skład węzła mycia gazu wchodzi: skruber RFS (Radial Flow Scrubber) oraz wieża chłodzenia adiabatycznego. Węzeł jest dodatkowo wyposażony w instalację dozowania szkła wodnego wraz z obiegami cyrkulacyjnymi. Podstawowym aparatem węzła mycia gazu jest skruber RFS (D101), zaprojektowany jako urządzenie dwustopniowe. W pierwszym stopniu zastosowano zwężkę Venturiego dla adiabatycznego chłodzenia i nasycenia gazu wodą, tutaj też w wyniku intensywnego mieszania i spadku ciśnienia w gardzieli zwężki Venturiego usuwa się część stałych cząstek. Zasadnicze usunięcie cząstek następuje w drugim stopniu z promieniowym przepływem gazu.



Rysunek 2. Schemat węzła mycia i chłodzenia gazu z instalacją dozowania szkła wodnego

Gaz procesowy z pieca zawiesinowego wpływa do kanału gorącego w głowicy zwężki Venturiego skrubera, do której wtryskiwany jest równocześnie współprądowo roztwór kwasu siarkowego o niskim stężeniu. Krople kwasu pokrywają cały przekrój poprzeczny gardzieli dyszy. Roztwór kwasu o całkowitym wydatku przepływu 260 m³/h jest wtryskiwany za pomocą 6 głównych wtryskiwaczy. Ciecz jest dostarczana przez jedną z trzech pomp odśrodkowych. Cyrkulująca ciecz oziębia i nasycza gaz. W gardzieli osiąga się, mimo krótkiego czasu retencji, chłodzenie adiabatyczne do temperatury nasycenia, która mieści się między 62 i 65°C odpowiednio do entalpii gazu

w zależności od warunków eksploatacyjnych.

Głowica zwężki wyposażona jest na wlocie w kanał przelewowy dla cieczy przemywającej w celu uniknięcia narastania pyłu. Korpus zwężki jest wykonany ze stali węglowej z twardą wykładziną gumową i wyłożony cegłami odpornymi na ciepło i kwas. Niższa część spływu promieniowego i pozostałe urządzenia wykonane są z laminatu poliestrowo-szklanego, więc muszą być zabezpieczone przed wysoką temperaturą. W tym celu temperatura w gardzieli zwężki jest monitorowana przez czułe termoelementy, które przy wzroście temperatury powyżej 80°C otwierają dodatkowy awaryjny zawór wodny. Woda pobierana jest z wydzielonego zbiornika (V101).

Sekcja przepływu promieniowego stanowi regulowany skrubler o wysokiej sprawności. Gaz wpływa do niego od góry, natomiast ciecz płuczająca jest wtryskiwana przez jedną centralną dyszę położoną nad strefą płukania. Strefa ta jest ograniczona przez dwa pierścienie, jeden nad drugim. Gaz i ciecz płuczająca wpływają od góry i przechodzą przez szczelinę pomiędzy tymi pierścieniami w przepływie promieniowym, od środka w kierunku zewnętrznej obudowy skrubera.

Parametrem, który decyduje o sprawności mycia gazu jest prędkość względna gazu i roztworu płuczającego w największym przekroju poprzecznym strefy płukania. Przekrój poprzeczny strefy płukania może być zmieniany poprzez podnoszenie lub opuszczanie jednego pierścienia, przy użyciu mechanizmu napędzanego silnikiem elektrycznym. Zapewnia to utrzymywanie stałej prędkości gazu w szczelinie pomiędzy pierścieniami (mimo zmiany objętości gazu) i utrzymywanie stałego spadku ciśnienia w poprzek strefy płukania.

Ciecz myjąca jest wtryskiwana do wlotu stożkowego strefy przepływu promieniowego przez jedną dyszę centralną. Ciecz jest dostarczana przez drugą z trzech pomp. Dostawa wody do przelewu nadmiarowego i do upustu prowadzącego do wieży przedmuchowej (D103) jest pobierana z tego samego obiegu. Przepływ wody do głównej dyszy wynosi od 228 do 240 m³/h, w zależności od ilości upustu, który jest odbierany z tego samego obiegu pompy.

Równocześnie w zbiorniku ściekowym skrubera zbierany jest słaby kwas i zawracany do obiegu przez pompy kwasu. Poziom w zbiorniku ściekowym jest kontrolowany przez wskaźnik poziomu działający na zaworze upustowym w przewodzie spustowym prowadzącym do wieży przedmuchowej słabego kwasu. W celu utrzymania stężenia zanieczyszczeń na wymaganym poziomie dostarcza się dodatkową wodę procesową do zbiornika ściekowego. Głównymi czynnikami określającymi przepływ upustowy są stężenia Cl⁻ i F⁻.

Gaz wypływa ze skrubera przez kanał wylotowy umieszczony w obudowie i otwarty ku dołowi w celu ograniczenia porowanych kropel cieczy. Dalsze

usuwanie kropeł z gazu następuje w płytkowym separatorze kropeł (X101), przepłukiwanym wodą chłodzącą. Odseparowana ciecz spływa grawitacyjnie do zbiornika ściekowego skrubera. Po przejściu przez separator gaz wpływa od dołu do wieży chłodzącej (D102) i przechodzi przez warstwę wypełnienia, które składa się ze specjalnych pustych polipropylenowych kulek. Tutaj ulega schłodzeniu do temperatury 35°C (maksymalnie do 40°C) w zależności od przepływu gazu i temperatury cieczy chłodzącej. Ciecz chłodząca (roztwór kwasu siarkowego) doprowadzana jest do wieży od góry (a więc w przeciwnym kierunku do gazu) i spływa w dół przez wypełnienie. W wyniku bezpośredniej wymiany ciepła z cieczą chłodzącą gaz procesowy jest schładzany, a para wodna ulega kondensacji, w wyniku czego ciecz chłodząca zostaje podgrzana.

Cyrkulację cieczy zraszającej wieżę zapewniają trzy pompy o wydajności 260 m³/h każda. Ciecz jest schładzana w dwóch chłodnicach węglowych usytuowanych za pompami i podawana do wieży. Kondensat z wieży chłodzącej jest odprowadzany grawitacyjnie do studzienki skrubera RFS.

W trakcie procesu oczyszczania gazu dokonuje się upustu nadmiaru roztworu myjącego. Jest to spowodowane zawartością wody w gazie procesowym oraz ewentualnie dodawaną wodą procesową dla utrzymania bilansu zanieczyszczeń poniżej poziomu projektowego. Głównymi czynnikami określającymi przepływ upustowy są stężenia Cl⁻ i F⁻. Ich suma nie powinna wzrastać powyżej 3 g/l.

W odprowadzonym roztworze myjącym znajduje się rozpuszczony SO₂, który nie może dostać się do atmosfery. W tym celu SO₂ zostaje odpędzane za pomocą powietrza w wieży z wypełnieniem, do której wprowadza się od góry rozpyloną nad wypełnieniem ciecz, pobieraną z bocznika pompy cyrkulacyjnej. Powietrze jest zasysane z otoczenia i wprowadzane od dołu do wieży w przeciwnym kierunku do cieczy. Niskie ciśnienie panujące w wieży przedmuchowej umożliwia zasysanie powietrza z otoczenia. Pozbawiony SO₂ kwas jest kierowany do odstożnika (S101) i dalej do kanalizacji kwaśnej.

W oczyszczanym gazie procesowym występuje fluorowodór, który usuwany jest przez dodanie 5% roztworu szkła wodnego sodowego. Zastosowanie szkła wodnego jest konieczne do usunięcia fluorowodoru, gdyż w warunkach roboczych skrubera i wieży chłodzącej ciśnienie równowagi rozpuszczonego HF w roztworze płuczącym jest zbyt wysokie dla usunięcia tego składnika do wymaganych wartości czystego gazu.

Układ magazynowania i dozowania szkła wodnego składa się ze zbiornika 37,5% roztworu szkła wodnego sodowego (V103), mieszalnika statycznego i dozującego (V104), do ciągłego przygotowywania 5% roztworu szkła wodnego oraz odpowiednich pomp dozujących stężony i rozcieńczony roztwór szkła

wodnego [2].

Dla uniknięcia lokalnego przedawkowania szkła wodnego, które mogłoby prowadzić do wytrącania się kwasu krzemowego, dodawaną ilość dzieli się na dwa strumienie. Większa ilość jest dostarczana do skrubera RFS (150 l/h), mniejsza natomiast do obwodu wieży chłodzącej (100 l/h), za chłodnicami kwasu.

Roztwór szkła poddawany jest recyrkulacji w zbiorniku, aby uniknąć tworzenia warstwy powierzchniowej i wyrównać temperaturę podczas ogrzewania zbiornika. Ogrzewanie jest niezbędne do utrzymywania roztworu szkła wodnego powyżej punktu zamarzania (ok. 10° C) w celu uniknięcia wytrącania i utrzymywania odpowiedniej lepkości. Ze zbiornika dozującego roztwór jest doprowadzony do obiegów roztworów myjących przy użyciu nastawnych pomp przeponowych.

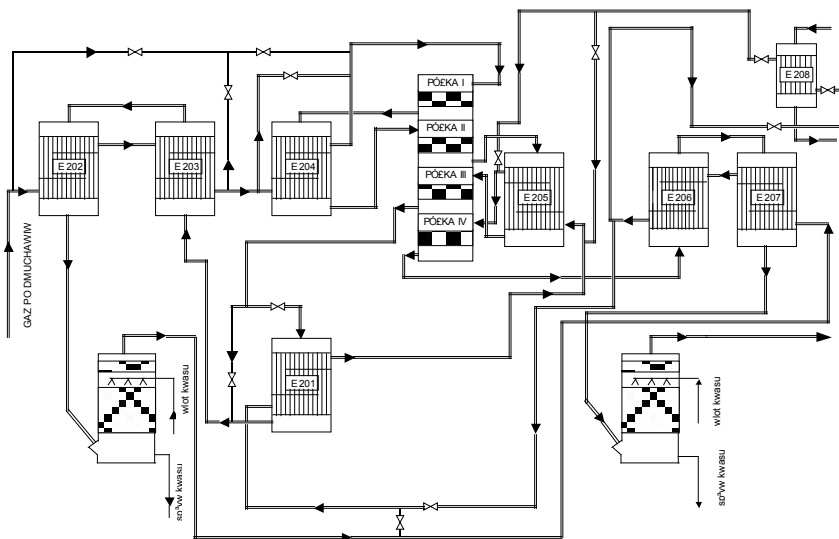
W wyniku reakcji pomiędzy fluorowodorem zawartym w gazie a roztworem krzemianu sodowego powstaje fluorokrzemian sodowy, który wraz z odciekami przepływa do instalacji neutralizującej.

Aparat kontaktowy pracuje według technologii DK/DA w klasycznym układzie półkowym 3+1 z międzystopniową absorpcją po pierwszym stopniu kontaktowania, obejmującym 3 półki kontaktowe. Drugi stopień kontaktowy składa się z jednej półki kontaktowej (półka IV) i końcowej wieży absorpcyjnej. Aparat kontaktowy jest załadowany w całości niskooporowym katalizatorem o średnicach odpowiednio ϕ 11/4 (I półka) i ϕ 9/4 mm – pozostałe półki.

Proces technologiczny jest realizowany w następujący sposób: oczyszczony od pyłu i osuszony z wilgoci gaz procesowy o temperaturze około 90°C kierowany jest w przestrzeń międzyrurową wymiennika ciepła E202, gdzie podgrzewa się do temperatury około 200°C i dalej kierowany jest do przestrzeni międzyrurowej wymiennika ciepła E203, gdzie podgrzewa się do temperatury 333°C kosztem ciepła gazu po III półce – rysunek 3.

Ilość ciepła przekazywana na podgrzanie gazu procesowego optymalizowana jest w wymienniku ciepła E201 (7). W przypadku braku dostatecznej ilości ciepła na podgrzanie gazu procesowego bocznikuje się większą ilość gazu technologicznego po III półce poza wymiennikiem E201. Następnie gaz kierowany jest do przestrzeni międzyrurowej wymiennika E204, gdzie podgrzewany jest do temperatury około 430°C ciepłem gazu po I półce i kierowany jest na I półkę aparatu kontaktowego. Na I półce następuje utlenianie około 80% SO₂, w wyniku czego temperatura gazu podwyższa się do około 600°C w zależności od stosowanego obciążenia instalacji gazowym SO₂ i uzyskiwanej przemiany półkowej. Przewidziano możliwość regulacji temperatury gazu kierowanego do aparatu kontaktowego poprzez by – pass omijający wymiennik.

Gorący gaz po I półce kierowany jest do przestrzeni rurowej wymiennika ciepła E204, gdzie następuje jego schłodzenie. Temperatura gazu technologicznego po wymienniku E204 wynosi około 450°C. Gaz kierowany jest na II półkę aparatu kontaktowego, gdzie następuje przereagowanie dalszych 16% SO₂, w wyniku czego następuje podgrzanie gazu do temperatury około 510°C.



Rysunek 3. Schemat technologiczny fabryki kwasu siarkowego HMG II.

Gorący gaz po II półce kierowany jest do przestrzeni rurowej wymiennika E205 (6), gdzie schładzany jest do temperatury około 440°C i kierowany jest dalej na III półkę AK. Ciepło odzyskane w wymienniku przeznaczone jest do podgrzania gazu kierowanego na IV półkę tj. 2^o kontaktowania. Na III półce następuje utlenienie dalszych 3% SO₂, w wyniku czego następuje podgrzanie gazu do około 450°C. Gorący gaz kierowany jest do przestrzeni rurowej wymienników E201K (część gazu) i E203 i E202, gdzie następuje jego schłodzenie do temperatury około 200°C przed podaniem do absorpcji międzystopniowej WA I. Gaz po absorpcji o temperaturze około 80°C kierowany jest do przestrzeni międzyrurowej wymienników E207 i E206, gdzie następuje jego podgrzanie do około 312°C kosztem ciepła gazu po IV półce. Po wymienniku E206 gaz kierowany jest do przestrzeni rurowych wymienników E201K i E205, w których podgrzewa się do temperatury około 430°C.

Na IV półce następuje końcowe utlenienie SO_2 do przemiany całkowitej powyżej 99,9%. Po IV półce gaz o temperaturze około 440°C kierowany jest do przestrzeni rurowej wymienników E206 i E207, w których schładza się do temperatury około 190°C i kierowany jest do absorpcji końcowej realizowanej w wieży absorpcyjnej WA II.

3. ZAKRES I METODYKA BADAŃ

Badania realizowano zgodnie z następującym harmonogramem, który obejmował:

- Badanie skuteczności suszenia gazu w WS.
- Badanie zawartości fluorków w kwasie cyrkulacyjnym WS, WA I, WA II oraz w kondensacie z demisterów.
- Badanie zawartości fluorków w kwasie cyrkulacyjnym nowego skrubera RFS (D-101) i wieży chłodzącej (D-102).
- Badanie zawartości fluorków i SO_3 w gazie procesowym przed skruberem RFS (D-101) i przed wieżą chłodzącą (D-102).
- Badanie zawartości fluorków przed WS.
- Badanie sprawności demistera WS.
- Badanie parametrów pracy instalacji w poszczególnych etapach cyklu produkcyjnego.
- Określenie stopnia szczelności międzypółkowej aparatu kontaktowego.
- Określenie czasowych zmian parametrów pracy węzła kontaktowego w zakresie przemian półkowych oraz oporów hydraulicznych półek.
- Określenie stanu cieplnego węzła kontaktowego.
- Badanie sprawności procesu absorpcji układów absorpcyjnych WA I i WA II.
- Badanie sprawności demisterów WA I i WA II.

Badania prowadzono zgodnie z metodyką opracowaną przez Instytut Ochrony Roślin – PIB w Poznaniu i stosowaną w badaniach instalacji przemysłowych [1, 2].

Niepewność standardowa dla poszczególnych parametrów oznaczanych w realizowanej pracy wynosi odpowiednio:

1. Niepewność pomiaru wilgoci – 2,5%
2. Niepewność pomiaru SO_2 – 2,7%
3. Niepewność pomiaru SO_3 , kropel i mgły – 5,82%
4. Niepewność pomiaru ciśnienia – 0,5%

Niepewność pomiarowa została wyznaczona na podstawie niepewności parametrów wpływających na wartości wyniku analizy z zastosowaniem prawa propagacji niepewności.

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Badania parametrów pracy fabryki kwasu siarkowego HMG Wydziału P-26 obejmowały jeden cykl produkcyjny [3–8].

4.1. BADANIE SKUTECZNOŚCI SUSZENIA GAZU W WS

Wieża susząca pracowała w ocenianym okresie przy standardowych parametrach w zakresie temperatury gazu procesowego i kwasu obiegowego – tabela 1.

Tabela 1. Parametry pracy węzła susząco-absorpcyjnego

Seria	Wieża susząca				Wieża absorpcyjna WA I				Wieża absorpcyjna WA II			
	gaz, °C		kwas, °C		gaz, °C		kwas, °C		gaz, °C		kwas, °C	
	wlot	wylot	wlot	wylot	wlot	wylot	wlot	wylot	wlot	wylot	wlot	wylot
I	28	39	41	44	191	71	73	88	162	77	82	85
	28	42	43	45	193	73	76	97	174	75	79	84
II	34	39	40	48	198	76	77	97	170	76	80	82
	30	41	42	50	205	76	78	100	177	80	80	88
III	26	40	42	44	198	72	75	94	157	78	81	84
	26	41	42	45	197	73	76	94	155	76	80	83
IV	36	42	43	46	209	73	75	96	186	79	81	85
	38	43	44	48	214	75	78	100	179	77	80	84
	37	42	44	48	212	75	77	98	188	77	81	85
V	32	43	45	50	192	67	71	91	153	75	79	82
	30	43	44	47	194	73	74	96	164	75	79	83
VI	29	42	45	48	205	71	75	97	160	76	81	85
	30	39	42	45	203	72	76	97	173	76	80	84
VII	35	41	43	48	201	71	75	98	177	77	81	86
	33	40	43	47	208	73	77	100	171	76	80	84
Wartość minimalna	26	39	40	44	191	67	71	88	153	75	79	82
Wartość maksymalna	38	43	45	50	214	76	78	100	188	80	82	88
Średnia cyklu	31	41	43	47	201	73	76	96	170	77	80	84

Najniższa temperatura gazu wlotowego w cyklu produkcyjnym wynosiła 26°C, najwyższa 38°C – tabela 1. Średnia temperatura gazu wlotowego wynosiła około 31°C. Najniższa temperatura gazu na wylocie z wieży wynosiła 39°C, najwyższa 43°C. Średnia temperatura gazu wlotowego wynosiła około 41°C. Najniższa temperatura kwasu kierowanego na zraszanie w okresie badań wynosiła 40°C, najwyższa 45°C. Średnia temperatura wlotowa kwasu wynosiła około 43°C. Najniższa temperatura kwasu na spływie wynosiła 44°C, najwyższa 50°C – średnia około 47°C.

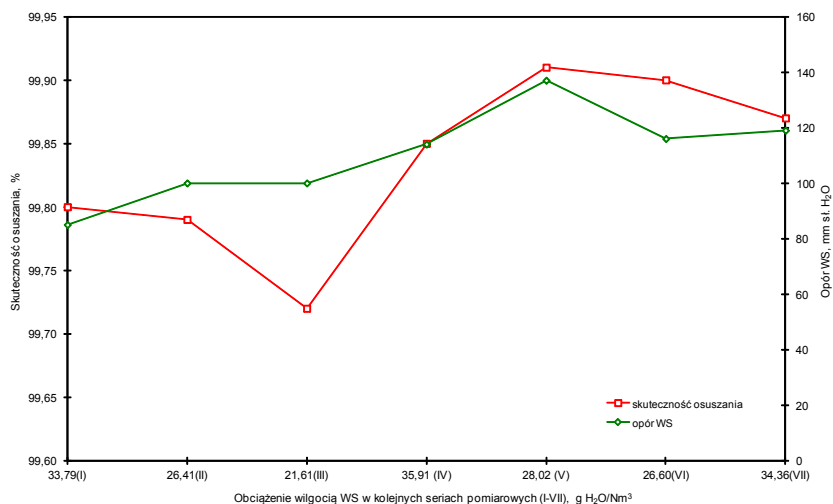
Średnie stężenie kwasu kierowanego na zraszanie wynosiło 95,95% – tabela 2. Zawartość wilgoci w gazie procesowym wahała się od 0,0266 – 0,0707 g H₂O/Nm³, a średnia zawartość wilgoci w gazie w ocenianym cyklu produkcyjnym była niska i wynosiła 0,0482 g H₂O/Nm³. Skuteczność osuszania gazu wahała się od 99,72 – 99,91%, a średnia skuteczność osuszenia gazu była wysoka i wynosiła 99,83%. Średni opór hydrauliczny wieży suszącej wyniósł 110 mm sł. H₂O przy średnim obciążeniu objętościowym wynoszącym 100,6 tys. Nm³/h – tabela 3. Badania wskazują na zależność skuteczności suszenia gazu głównie od oporu hydraulicznego wieży – rysunek 4.

Tabela 2. Parametry pracy WS i zawartość wilgoci w gazie kierowanym do AK – wartości średnie

Seria	Przepływ Nm ³ /h	Stężenie kwasu, %	Zawartość wilgoci do WS, g/Nm ³	Zawartość wilgoci do AK, g/Nm ³	Skuteczność, %
1	2	3	4	5	6
I	88 000	96,04	33,79	0,0533	99,80
II	102 000	95,78	26,41	0,0707	99,79
III	99 000	95,95	21,61	0,0614	99,72
IV	97 500	95,71	35,91	0,0548	99,85
V	110 000	95,90	28,02	0,0266	99,91
VI	103 000	96,27	26,60	0,0275	99,90
VII	105 000	96,03	34,36	0,0430	99,87
śr.	100 600	95,95	29,53	0,0482	99,83

Tabela 3. Opory hydrauliczne wieży suszącej, wież absorpcyjnych i ich demisterów – wartości średnie

Seria (data)	Przepływ gazu tys. Nm ³ /h	Opory hydrauliczne wież i demisterów, mm H ₂ O					
		WS		WA I		WA II	
		Wieża	DEMI	Wieża	DEMI	Wieża	DEMI
1	2	3	4	5	6	7	8
I	88,0	85	74	37	274	53	205
II	95,5	100	102	53	318	72	251
III	97,0	100	93	53	296	69	233
IV	100,3	114	122	62	307	74	237
V	110,4	137	126	53	339	85	261
VI	102,8	116	110	59	312	70	234
VII	104,0	119	133	64	323	79	251
śr.	99,7	110	109	54	310	72	239



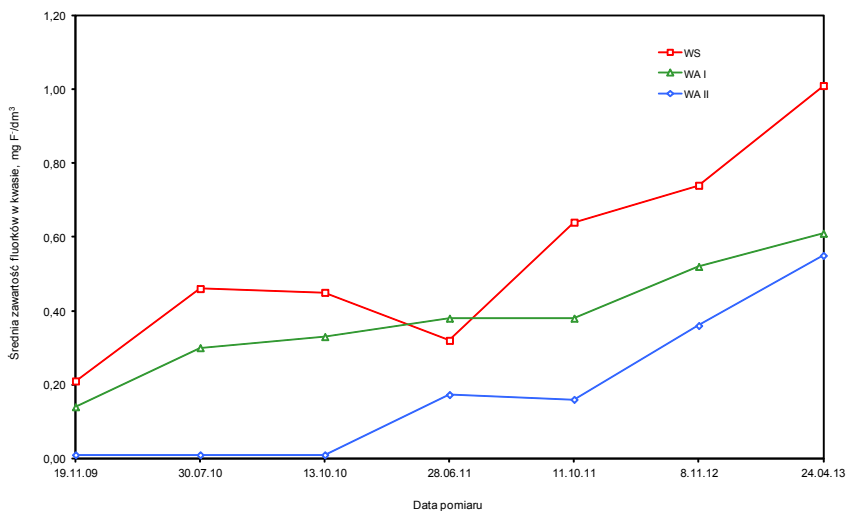
Rysunek 4. Zależność skuteczności osuszania gazu od obciążenia wilgocią i oporu wieży

4.2. BADANIE ZAWARTOŚCI FLUORKÓW W KWASIE CYRKULACYJNYM WS, WA I, WA II ORAZ W KONDENSACIE Z DEMISTERÓW

Badania zawartości fluorków w kwasach obiegowych wieży suszącej (WS) i obu wież absorpcyjnych (WA I i WA II) zostały przeprowadzone w celu sprawdzenia, czy związki fluorków przechodzą do układu technologicznego węzła susząco-absorpcyjnego instalacji.

W kwasach obiegowych wieży WS zawartość fluorków wahała się od 0,21 – 1,01 mg F/dm³, a średnia zawartość wynosiła 0,55 mg F/dm³. Zawartość fluorków w kwasach obiegowych wieży absorpcyjnej WA I wahała się od <0,01 – 0,61 mg F/dm³ i od <0,01 – 0,55 mg F/dm³ w kwasie obiegowym WA II, przy średniej zawartości odpowiednio 0,38 i 0,18 mg F/dm³ – tabela 4, rysunek 5.

Zawartość fluorków w kondensacie spływającym z demisterów wszystkich wież pobranym ze wspólnego kolektora była bardzo niska od początku cyklu i przez pewien czas wynosiła poniżej 0,01 mg F-/dm³, po czym wyraźnie wzrosła do 0,30 i 0,57 mg F-/dm³ w dwóch ostatnich seriach pomiarowych – tabela 4, rysunek 6.

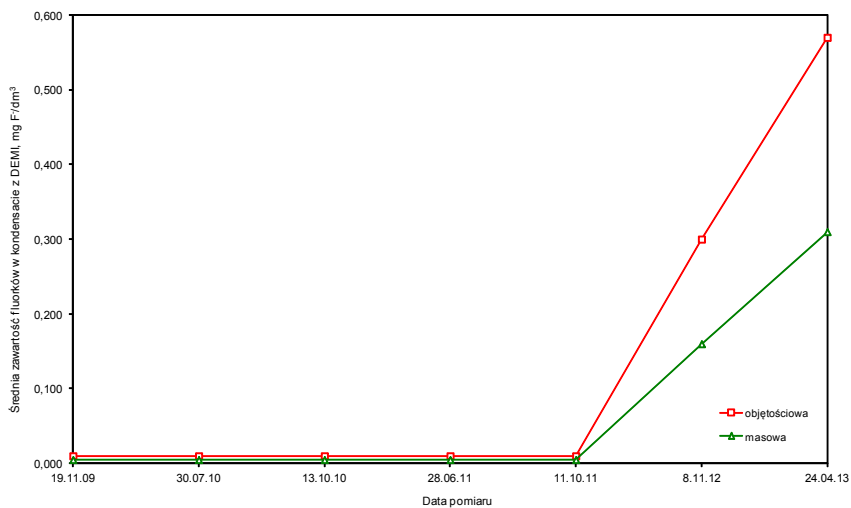


Rysunek 5. Średnia zawartość fluorków w kwasach obiegowych poszczególnych wież

Tabela 4. Zawartości fluorków w kwasach obiegowych WS, WA I i WA II – wartości średnie

Seria	Zawartość fluorków w kwasach obiegowych, mg/dm ³ /mg/kg			
	WS	WA I	WA II	*Kond. DEMI
1	2	3	4	5
I	0,21/0,11	0,14/0,08	< 0,01/< 0,005	< 0,01/< 0,005
II	0,46/0,25	0,30/0,16	< 0,01/< 0,005	< 0,01/< 0,005
III	0,45/0,24	0,33/0,18	< 0,01/< 0,005	< 0,01/< 0,005
IV	0,32/0,17	0,38/0,21	0,17/0,094	< 0,01/< 0,005
V	0,64/0,35	0,38/0,21	0,16/0,087	< 0,01/< 0,005
VI	0,74/0,40	0,52/0,28	0,36/0,20	0,30/0,16
VII	1,01/0,54	0,61/ 0,33	0,55/0,30	0,57/0,31
śr.	0,55/0,29	0,38/0,21	0,18/0,10	0,13/0,07

*kondensat z kolektora zbiorczego



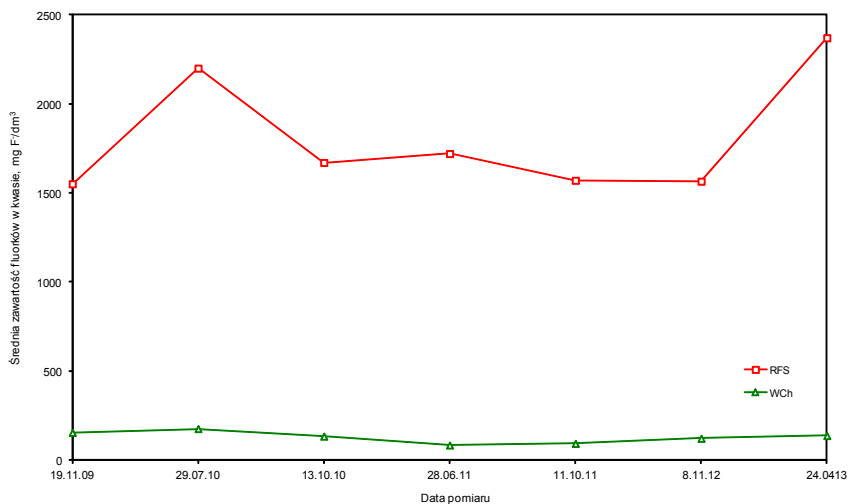
Rysunek 6. Średnia zawartość fluorków w kondensacie po demisterach

4.3. BADANIE ZAWARTOŚCI FLUORKÓW W KWASIE CYRKULACYJNYM SKRUBERA RFS (D101) I WIEŻY CHŁODZĄCEJ (D102)

Najwięcej fluorków zawierał roztwór kwasu cyrkulacyjnego skrubera RFS, co potwierdza zachodzący proces ich wymywania. Zawartość fluorków wahała się od 1550 – 2370 mg F-/dm³. Średnia zawartość fluorków w roztworze kwasu obiegowego wynosiła 1806 mg F-/dm³. Roztwór kwasu obiegowego z wieży chłodzącej także zawierał zmienną ilość fluorków, która wahała się od 83 – 175 mg F-/dm³, natomiast średnia zawartość fluorków wynosiła 112 mg F-/dm³ – tabela 5, rysunek 7.

Tabela 5. Zawartości fluorków w kwasach obiegowych skrubera i wieży chłodzącej – wartości średnie

Seria	Zawartość fluorków w roztworach kwasów, mg/dm ³ /mg/kg	
	Skruber	Wieża chłodząca
1	2	3
I	1550/1519	154/151
II	2200/2157	175/172
III	1670/1637	133/130
IV	1720/1686	83/81
V	1570/1543	92/90
VI	1565/1534	121/119
VII	2370/2324	136/133
śr.	1806/1771	112/110



Rysunek 7. Średnia zawartość fluorków w roztworach kwasów węzła myjąco-chłodzącego

4.4. BADANIE ZAWARTOŚCI FLUORKÓW I SO_3 W GAZIE PROCESOWYM PRZED SKRUBEREM (RFS) I PRZED WIEŻĄ CHŁODZĄCĄ (WCH)

Zawartość jonów F^- w gazie procesowym w całym cyklu produkcyjnym wahała się od $83,2 \text{ mg F/Nm}^3$ – $1652,6 \text{ mg F/Nm}^3$, przy średniej zawartości wynoszącej $1033,9 \text{ mg F/dm}^3$. Od pewnego okresu cyklu produkcyjnego obserwowano tendencję wzrostu zawartości fluorków w gazie. Zawartość fluorków w gazie po skruberze była także zmienna i wahała się od $1,16$ – $12,27 \text{ mg F/Nm}^3$, a średnia zawartość wynosiła $5,71 \text{ mg F/dm}^3$. Natomiast zawartość fluorków w gazie po wieży chłodzącej była także zmienna i wahała się od $0,48$ – $4,67 \text{ mg F/Nm}^3$, a średnia zawartość wynosiła $1,99 \text{ mg F/dm}^3$ – tabela 6, rysunek 8. Okresowo rejestrowano przekroczenie dopuszczalnej zawartości fluorków w gazie kierowanym do węzła kontaktowo – absorpcyjnego.

Utrzymywano niskie stężenia roztworu kwasu myjącego w skruberze RFS (średnio $3,4\%$) w całym cyklu produkcyjnym, a jednocześnie stężenie roztworu kwasu obiegowego w wieży chłodzącej było na poziomie około $1,5\%$ – tabela 7.

Tabela 6. Zawartość fluorków w gazie procesowym – wartości średnie

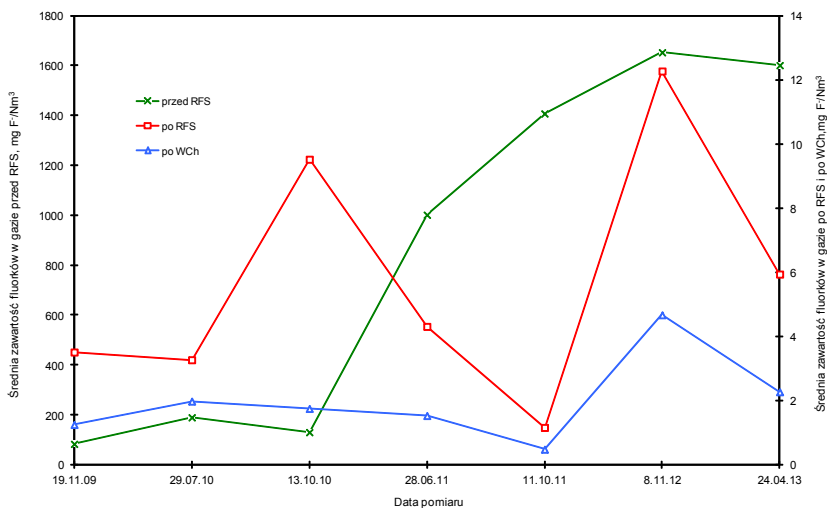
Seria	Zawartość fluorków w gazie, mg/Nm ³		
	przed skrubierem	po skruberze	po wieży chłodzącej
1	2	3	4
I	83,17	3,51	1,25
II	189,57	3,27	1,98
III	1302,1	9,52	1,75
IV	1001,6	4,31	1,53
V	1407,3	1,16	0,48
VI	1652,6	12,27	4,67
VII	1601,0	5,94	2,27
śr.	1033,9	5,71	1,99

Tabela 7. Stężenia kwasów obiegowych w węźle myjącym

Seria	Stężenie kwasu, %	
	Skruber RFS	Wieża chłodząca WCh
1	2	3
I	3,2	1,6
II	3,4	1,5
III	3,5	1,3
IV	3,6	1,6
V	3,5	1,5
VI	3,4	1,5
VII	3,5	1,4
śr.	3,4	1,5

Sprawność usuwania fluorków w wieży RFS wahała się od 95,78 – 99,92 %, w wieży chłodzącej od 39,45 – 81,62%, natomiast całkowita skuteczność usuwania fluorków w węźle mycia gazu przy stosowanym dodatku roztworu szklą wodnego wahała się od 98,50 – 99,97%.

Średnia zawartość kwasu siarkowego w gazie procesowym przed skrubierem RFS wynosiła $54,95 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{Nm}^3$, co w przeliczeniu na SO_3 wynosiło $44,86 \text{ g SO}_3/\text{Nm}^3$ – tabela 8. Średnia zawartość kwasu w gazie przed wieżą chłodzącą wynosiła $5,93 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{Nm}^3$ ($4,86 \text{ g SO}_3/\text{Nm}^3$). Stężenie wolnego SO_3 w gazie procesowym przed skrubierem RFS wahało się od 0,52 – 2,41%, przy stężeniu średnim wynoszącym 1,19%. Stężenie wolnego SO_3 w gazie procesowym po skrubierze RFS wahało się od 0,008 – 0,267%, przy stężeniu średnim wynoszącym 0,13%. Średnia skuteczność wymywania kwasu siarkowego w skrubierze RFS wynosiła 88,08%.



Rysunek 8. Zawartość fluorków w gazie w różnych punktach węzła myjąco-chłodzącego

Tabela 8. Zawartość SO_3 (kwasu siarkowego) w gazie procesowym – wartości średnie

Seria	Zawartość kwasu siarkowego w gazie, g H_2SO_4/Nm^3					
	przed RFS			przed WCh		
	g H_2SO_4/Nm^3	g SO_3 /Nm^3	%	g H_2SO_4/Nm^3	g SO_3 /Nm^3	%
1	2	3	4	5	6	7
I	110,46	90,17	2,41	9,47	7,73	0,210
II	63,11	51,52	1,38	12,26	10,01	0,267
III	24,54	20,03	0,54	8,76	7,15	0,191
IV	36,46	29,77	0,79	0,22	0,29	0,008
V	23,98	19,57	0,52	0,41	0,33	0,009
VI	77,71	63,44	1,69	5,28	4,31	0,115
VII	48,38	39,49	1,06	5,11	4,17	0,111
śr.	54,95	44,86	1,19	5,93	4,86	0,130

4.5. BADANIE ZAWARTOŚCI FLUORKÓW W GAZIE PRZED WS

Średnia zawartość jonów F^- w całym cyklu produkcyjnym wahała się od 1,88 mg F^-/Nm^3 – 2,06 mg F^-/Nm^3 i była niższa od wartości dopuszczalnej – tabela 9. Pod koniec cyklu produkcyjnego rejestrowano jednak okresowe przekroczenia dopuszczalnej wartości fluorków w gazie kierowanym do wieży suszącej.

Tabela 9. Zawartość fluorków w gazie procesowym przed WS – wartości średnie

Seria	Zawartość fluorków w gazie przed WS, mg/ Nm^3			
	1	2	3	4
I		1,22	1,03	1,16
II		1,40	1,75	2,52
III		1,13	3,17	1,57
IV		2,30	1,60	0,70
V		0,46	0,33	0,66
VI		4,51	3,69	5,80
VII		2,11	2,65	2,04
śr.		1,88	2,03	2,06

4.6. BADANIE SPRAWNOŚCI DEMISTERA WIEŻY SUSZĄCEJ

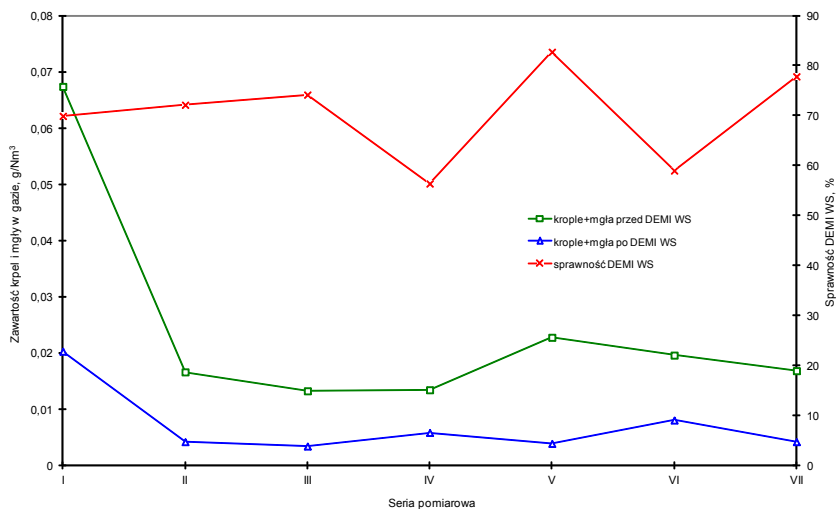
Średnia zawartość kropeł kwasu siarkowego przed demisterem WS w ocenianym cyklu produkcyjnym nie była wysoka i wynosiła 0,01283 g/Nm³ – tabela 10. Zawartość drobnej frakcji mgły wynosiła 0,00949 g/Nm³, a grubej frakcji 0,00221 g/Nm³.

Po demisterze średnia zawartość kropeł wynosiła 0,00348 g/Nm³, a mgły odpowiednio 0,00284 i 0,00084 g/Nm³. Średnia sprawność pracy demistera WS wynosiła 70,29%. W całym dotychczasowym cyklu produkcyjnym zawartość tych składników w gazie kierowanym do aparatu kontaktowego była niska, a nieznaczne wahania wynikały ze zmian obciążenia i parametrów pracy wieży – rysunek 9.

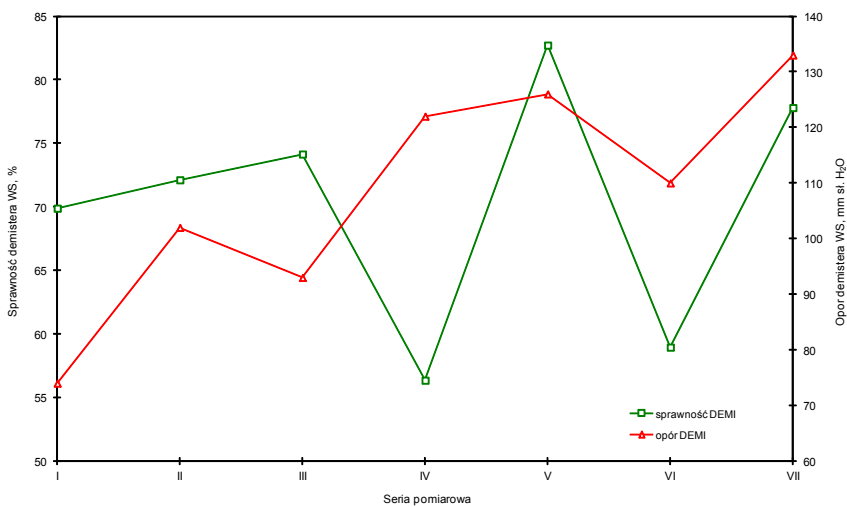
Średni opór hydrauliczny demistera WS przy stosowanych natężeniach przepływu gazu wynosił 110 mm H₂O – tabela 3. Zawartość kropeł i mgły kwasu siarkowego w gazie po demisterze była zmienna i zależała od obciążenia i oporu demistera – rysunek 10.

Tabela 10. Skład gazu i sprawność DEMI WS – wartości średnie

Seria	Zawartość kropeł i mgły kwasu siarkowego oraz SO ₃ w gazie przed demisterem, g/Nm ³				Zawartość kropeł i mgły kwasu siarkowego oraz SO ₃ w gazie po demisterze, g/Nm ³				Sprawność DEMI %
	krople	mgła		SO ₃	krople	mgła		SO ₃	
		> 0,5μm	< 0,5μm			> 0,5μm	< 0,5μm		
I	0,05129	0,00248	0,01360	0,00750	0,01480	0,00061	0,00485	0,00737	69,89
II	0,00934	0,00169	0,00555	0,00804	0,00118	0,00035	0,00309	0,00978	72,12
III	0,00502	0,00176	0,00643	0,01251	0,00144	0,00083	0,00111	0,01202	74,15
IV	0,00415	0,00364	0,00561	0,14830	0,00130	0,00230	0,00220	0,12873	56,36
V	0,00545	0,00207	0,01522	0,00717	0,00093	0,00035	0,00257	0,00711	82,72
VI	0,00683	0,00222	0,01052	0,29132	0,00361	0,00096	0,00344	0,23610	58,96
VII	0,00776	0,00163	0,00947	0,01679	0,00108	0,00048	0,00260	0,39209	77,80
śr.	0,01283	0,00221	0,00949	0,07023	0,00348	0,00084	0,00284	0,11331	70,29



Rysunek 9. Zmiany składu gazu i sprawności demistera WS w zależności od czasu pracy instalacji



Rysunek 10. Zmiany sprawności i oporu hydraulicznego demistera WS od czasu pracy instalacji

4.7. BADANIE PARAMETRÓW INSTALACJI W POSZCZEGÓLNYCH ETAPACH CYKLU PRODUKCYJNEGO

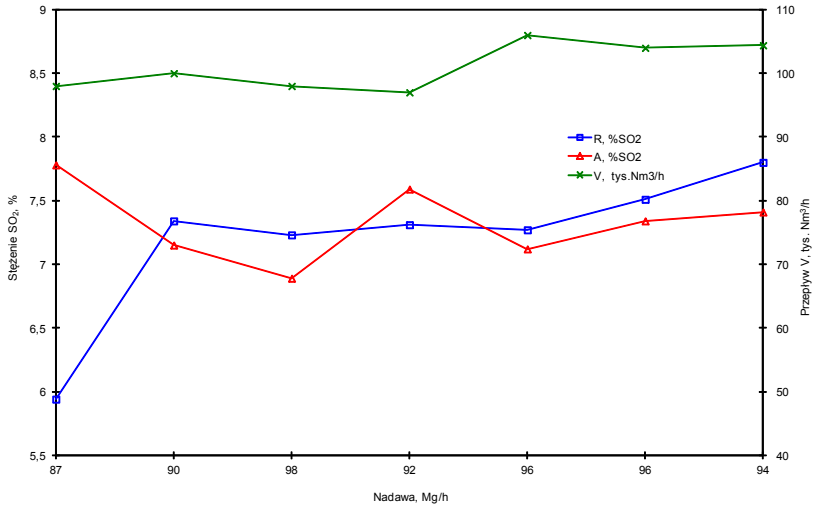
W okresie prowadzonych badań instalacja pracowała przy zmiennych parametrach gazu procesowego w zakresie przepływu i stężenia SO_2 w gazie procesowym. Średnie natężenie przepływu gazu wynosiło 101,2 tys. Nm^3/h . Zmienna była także nadawa koncentratu do pieca i IOS. Średnie obciążenie instalacji gazowym SO_2 wynosiło około 7,4% – tabela 11. Instalacja pracowała przy nieznacznie zmiennych zaciągach gazu i zmiennym stężeniu SO_2 w gazie kierowanym do aparatu kontaktowego – rysunek 11.

Tabela 11. Parametry pracy aparatu kontaktowego

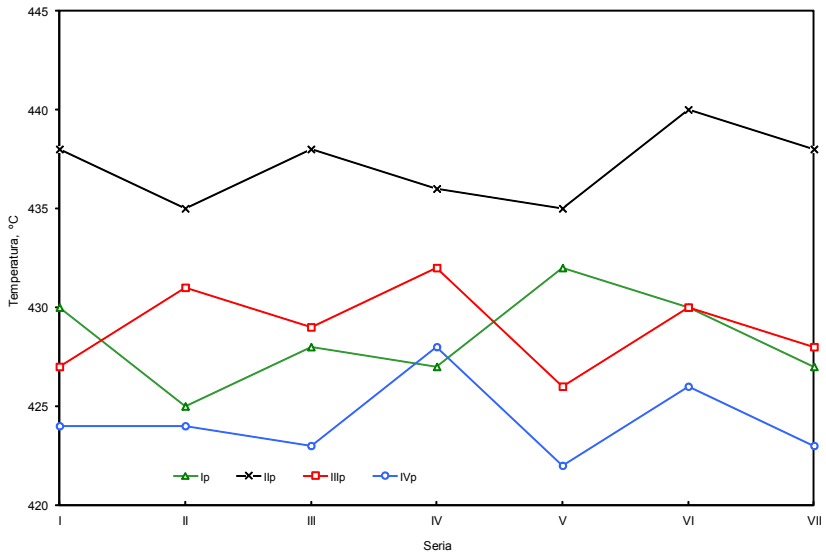
Seria	Przepływ Nm^3/h	% SO_2 do AK R/A	Temperatura gazu, °C							
			I półka		II półka		III półka		IV półka	
			wlot	wylot	wlot	wylot	wlot	wylot	wlot	wylot
I	99 000	5,94/8,00	430	579	438	472	427	440	424	434
II	99 600	7,34/7,15	425	574	435	474	431	441	424	432
III	97 800	7,23/6,89	428	579	438	473	429	438	423	430
IV	97 150	7,31/7,59	427	592	436	479	432	445	428	436
V	106 300	7,27/7,12	432	579	435	470	426	438	422	431
VI	104 000	7,51/7,34	430	581	440	480	430	442	426	435
VII	104 400	7,80/7,41	427	574	438	478	428	441	423	434
śr.	101 200	7,20/7,36	428	579	437	475	429	441	424	433

R/A – stężenie SO_2 wg wskazań rejestratora/oznaczone analitycznie

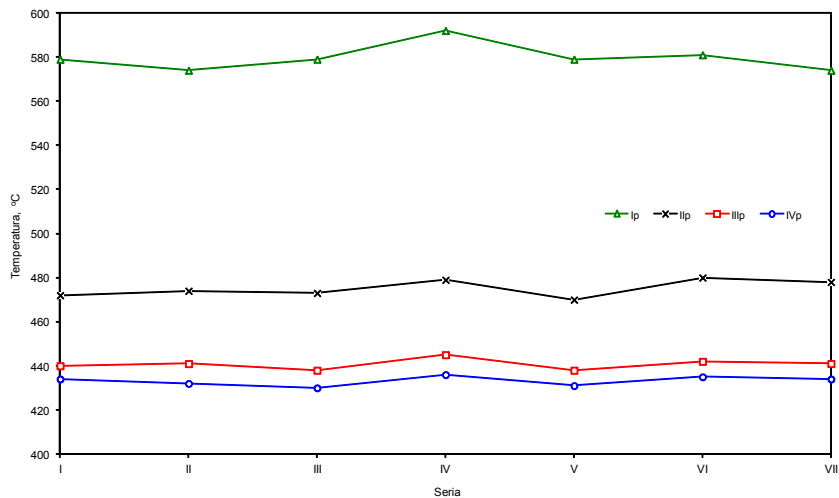
Rejestrowano nieznaczne wahania w rozkładzie temperatur gazu wlotowego na poszczególne półki i wylotowego z półek – tabela 11, rysunek 11, 12. Średnia temperatura gazu wlotowego na I półkę wynosiła 428°C, natomiast średnia temperatura gazu po I półce wynosiła 579°C – tabela 12, rysunek 13. Średni półkowy przyrost temperatury ΔT_1 wynosił 152°C. Charakter zmian temperatury gazu na wylocie z I półki odpowiadał charakterowi zmian temperatury gazu na wlocie, stosowanemu obciążeniu i wydajności półkowej procesu utleniania SO_2 – rysunek 14



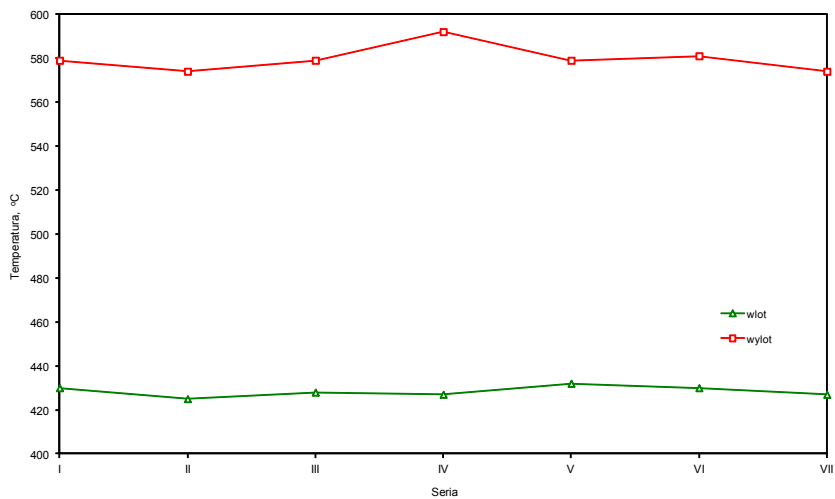
Rysunek 11. Parametry pracy instalacji w badanym cyklu produkcyjnym



Rysunek 12. Temperatury gazu na wlocie na poszczególne półki AK



Rysunek 13. Temperatury gazu na wylocie z poszczególnych pótek



Rysunek 14. Zmiany temperatur gazu na I półce aparatu kontaktowego

Tabela 12. Parametry technologiczne pracy I półki aparatu kontaktowego

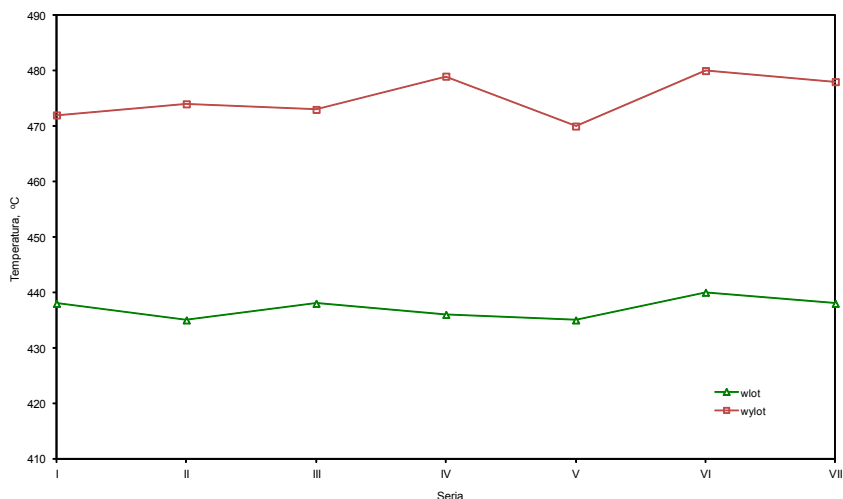
Seria	SO ₂ %			Temp. °C			ΔT °C			Temperatura w masie wg punktów pomiarowych, °C										Przem. %		Opór, mm sł. H ₂ O		
	wlot	wlot	wylot	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	półka	m-p	
I	8,00	430	579	149	544	547	552	487	528	555	575	574	582	77,14	91	182								
	–	427	576	149	532	536	542	475	516	546	571	569	581	–	–	–								
II	7,15	425	574	149	512	518	525	458	500	528	556	558	573	75,42	108	215								
	–	422	580	158	519	523	529	462	506	535	561	565	579	–	–	–								
III	6,89	428	579	151	528	533	540	469	515	542	567	569	580	75,13	109	228								
	–	426	579	153	529	535	542	469	517	544	567	570	580	–	–	–								
IV	7,59	427	592	165	535	544	553	467	522	556	583	584	595	71,12	114	154								
	–	428	594	166	539	547	555	471	526	560	586	586	596	–	–	–								
V	–	431	575	144	516	525	532	462	506	534	559	562	573	–	–	–								
	7,12	432	579	147	520	530	536	464	510	538	563	566	577	75,22	144	307								
VI	7,34	430	581	151	526	536	542	461	516	549	572	575	587	74,36	143	263								
	–	430	581	151	526	537	543	461	516	549	573	575	586	–	–	–								
VII	–	426	574	148	507	518	526	448	499	530	561	563	577	–	–	–								
	7,41	427	574	147	512	524	532	450	531	536	566	568	581	70,59	169	264								
śr.	7,36	428	579	152	525	532	539	465	515	543	569	570	582	74,14	125,4	230								

Średnia temperatura gazu wlotowego na II półkę wynosiła 437°C – tabela 13, rysunek 15. Zmienna była także temperatura gazu na wylocie z II półki.

Średnia temperatura gazu po półce wynosiła 476°C, natomiast średni półkowy przyrost temperatury ΔT_{II} wyniósł 38°C.

Tabela 13. Parametry technologiczne pracy II półki aparatu kontaktowego

Seria	SO ₂ , %	Temperatura, °C		ΔT °C	Temperatura w masie, °C			Przemiana półk./całk. %	Opór, mm sł. H ₂ O	
		wlot	wylot		10	11	12		półki	m-p
I	2,02	438	472	34	467	469	479	72,26/93,66	92	90
	–	438	477	39	470	473	484	–	–	–
II	1,91	435	474	39	461	470	479	70,80/92,83	117	93
	–	435	476	41	464	472	481	–	–	–
III	1,86	438	473	35	460	472	477	63,08/90,82	121	112
	–	437	473	36	461	471	478	–	–	–
IV	2,38	436	479	43	463	477	482	65,88/90,15	134	136
	–	437	479	42	463	477	482	–	–	–
V	–	436	469	33	466	469	474	–	–	–
	1,92	435	470	35	466	469	475	68,09/92,09	155	140
VI	1,88	440	480	40	476	479	485	80,73/95,06	161	129
	–	440	479	39	475	479	484	–	–	–
VII	–	438	479	41	474	478	484	–	–	–
	2,37	438	478	40	474	478	483	73,52/92,21	175	91
śr.	2,05	437	476	38	467	474	481	70,62/92,41	136	113



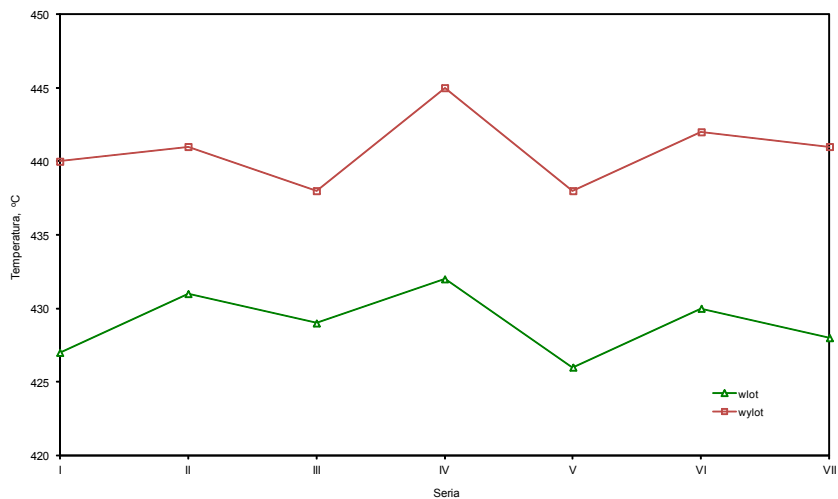
Rysunek 15. Zmiany temperatury gazu na II półce aparatu kontaktowego

Średnia temperatura gazu kierowanego na III półkę wynosiła 429°C – tabela 14, rysunek 16, średnia temperatura gazu po półce wynosiła 440°C, a średni półkowy przyrost temperatury ΔT_{III} wynosił 12°C.

Tabela 14. Parametry technologiczne pracy III półki aparatu kontaktowego

Seria	SO ₂ , %	Temperatura, °C		ΔT °C	Temperatura w masie, °C			Przemiana półk./całk. %	Opór, mm sł. H ₂ O	
		wlot	wylot		13	14	15		półki	m-p
I	0,572	427	440	13	438	438	438	49,91/96,82	88	1073
	–	428	439	11	438	437	442	–	–	–
II	0,569	431	441	10	440	439	444	54,27/96,72	108	1974
	–	429	440	11	428	438	443	–	–	–
III	0,698	429	438	9	438	437	441	63,66/96,66	113	2149
	–	429	437	8	437	436	439	–	–	–

Seria	SO ₂ , %	Temperatura, °C		ΔT °C	Temperatura w masie, °C			Przemiana półk./całk. %	Opór, mm sł. H ₂ O	
		wlot	wylot		13	14	15		półki	m-p
IV	0,833	432	445	13	444	444	448	65,80/96,63	114	2463
	–	428	442	14	441	441	445	–	–	–
V	–	426	437	11	436	437	439	–	–	–
	0,625	426	438	12	436	438	440	55,19/96,46	140	1463
VI	0,389	430	442	12	441	442	444	39,16/96,99	128	2205
	–	430	442	12	441	442	444	–	–	–
VII	–	428	440	12	439	440	442	–	–	–
	0,643	428	441	13	441	442	444	49,93/96,10	141	2383
śr.	0,618	429	440	12	438	439	442	53,99/96,62	119	1959



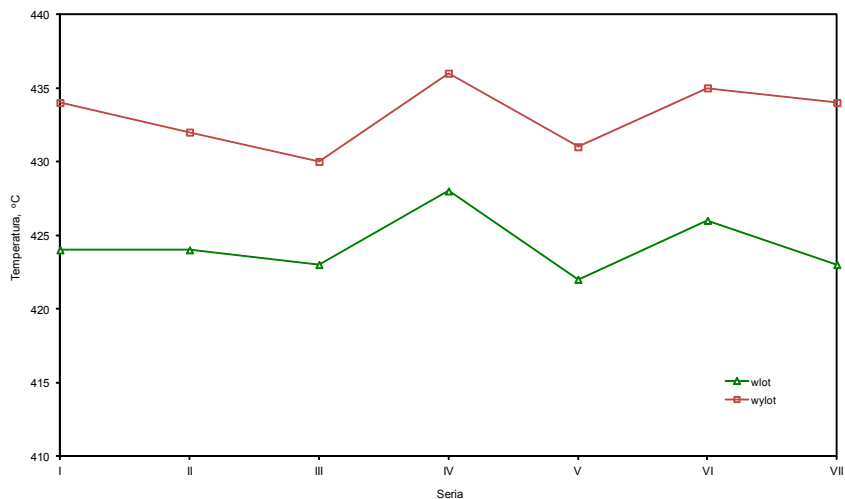
Rysunek 16. Zmiany temperatur gazu na III półce aparatu kontaktowego

Średnia temperatura gazu na IV półkę wynosiła 424°C – tabela 15, rysunek

17, średnia temperatura gazu na wylocie wynosiła 433°C, natomiast średni półkowy przyrost temperatury ΔT_{IV} wynosił 9°C.

Tabela 15. Parametry technologiczne pracy IV półki aparatu kontaktowego

Seria	SO ₂ ,	Temperatura,		ΔT	Temperatura w masie,			Przemiana	Opór, mm
	%	°C			°C			półk./całk.	
	wlot	wlot	wylot	°C	16	17	18	%	półki
I	0,288	424	434	10	436	434	438	98,05/99,94	104
	–	424	431	7	435	433	436	–	–
II	0,262	424	432	8	433	434	437	97,46/99,92	128
	–	423	432	9	433	434	437	–	–
III	0,255	423	430	7	433	432	434	97,53/99,92	133
	–	423	429	6	433	431	434	–	–
IV	0,287	428	436	8	440	438	440	97,09/99,90	128
	–	425	434	9	437	435	438	–	–
V	–	422	430	8	432	430	433	–	–
	0,281	422	431	9	432	431	433	97,12/99,89	163
VI	0,247	426	435	9	438	436	438	96,05/99,88	151
	–	426	435	9	437	435	438	–	–
VII	–	423	434	11	437	434	436	–	–
	0,324	423	434	11	437	435	438	97,22/99,89	153
śr.	0,278	424	433	9	435	434	436	97,13/99,91	137



Rysunek 17. Zmiany temperatur gazu na IV półce aparatu kontaktowego

Rejestrowano spadek przemiany na I półce. Przemiana spadła z około 77% na początku cyklu produkcyjnego do około 70% w końcowym okresie ocenianego cyklu produkcyjnego. Jednak dzięki prowadzonej optymalizacji pozostałe półki skutecznie przejmowały obciążenie i w efekcie uzyskiwano stabilną przemianę po 1^o kontaktowanie na poziomie średnio 96,6% i całkowitą na poziomie średnio 99,9%. Rejestrowano także wzrosty oporów hydraulicznych, głównie pierwszych dwóch półek. Opór hydrauliczny I półki wzrósł do 169 mm sł. H₂O, natomiast II półki do 175 mm sł. H₂O pod koniec cyklu produkcyjnego.

4.8. OKREŚLENIE STOPNIA SZCZELNOŚCI MIĘDZYPÓŁKOWEJ APARATU KONTAKTOWEGO

W poszczególnych seriach pomiarowych określano stopień szczelności międzypółkowej aparatu kontaktowego w oparciu o badania zmian oporów hydraulicznych węzła kontaktowo – absorpcyjnego z wykorzystaniem przetworników ciśnienia typu SMAR LD 301 działających na zasadzie pomiaru pojemnościowego z wykorzystaniem techniki mikroprocesorowej – tabela 16. W tabeli 17 i rysunku 18 podano opory końcowych wymienników ciepła. Niepokojąco wzrósł opór wymiennika E202 do wartości 1231 mm sł. H₂O. Wzrastał również opór wymiennika E207, chociaż w znacznie mniejszym stopniu.

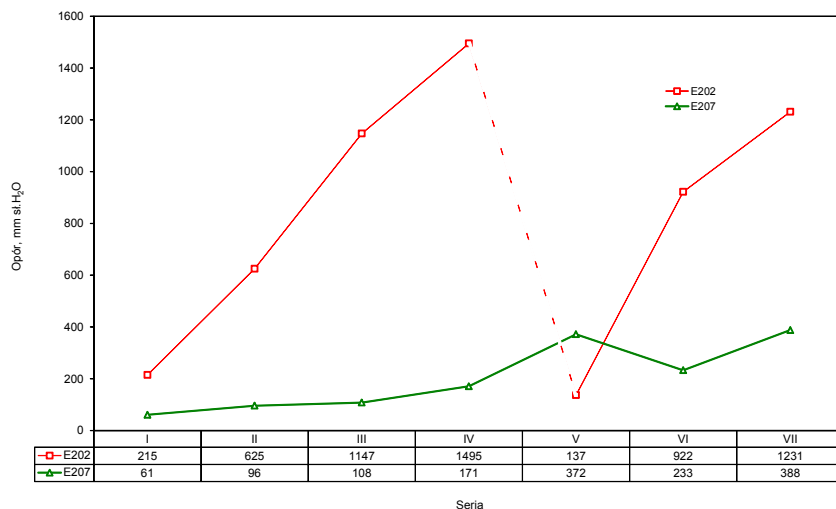
Tabela 16. Opory poszczególnych pólek i opory międzypółkowe – wartości średnie

Seria	I	II	III	IV	V	VI	VII
[Nm³/h]	88 000	95 500	100 000	98 100	111 000	104 000	104 000
Seria	I	II	III	IV	V	VI	VII
Opór I półki, mm sł. H ₂ O	91	108	109	114	144	143	169
Opór m/półkowy ΔpI/II, mm sł. H ₂ O	182	215	228	154	307	263	264
Opór II półki, mm sł. H ₂ O	92	117	121	134	155	161	175
Opór m/półkowy ΔpII/III, mm sł. H ₂ O	90	93	112	136	140	129	91
Opór III półki, mm sł. H ₂ O	88	108	113	114	140	128	141
Opór m/półkowy ΔpIII/IV, mm sł. H ₂ O	1073	1974	2149	2463	1463	2205	2383
Opór IV półki, mm sł. H ₂ O	104	128	133	128	163	151	153

Tabela 17. Opory końcowych wymienników ciepła (przestrzeń wewnątrzrurowa)

Seria	Wymiennik E 202		Wymiennik E 207	
	Nm³/h	mm sł. H₂O	Nm³/h	mm sł. H₂O
I	90 000	215	90 000	61
II	102 000	625	102 000	96
III	102 000	1147	102 000	108
IV	97 500	1495	97 700	171
V	111 500	137*	111 900	372
VI	101 500	922	101 500	233
VII	104 000	1231	104 000	388
śr.	101 214	939	101 300	204

* wymiana E 202



Rysunek 18. Zmiany oporu końcowych wymienników ciepła

4.9. OKREŚLENIE CZASOWYCH ZMIAN PARAMETRÓW TECHNOLOGICZNYCH PRACY WĘZŁA KONTAKTOWEGO

Parametry pracy węzła określano zachowując dotychczasową metodykę pomiarową. Oznaczano stężenia SO₂ w poszczególnych punktach bilansowych, określano opory półkowe i analizowano zmiany poszczególnych parametrów. Po każdej serii pomiarowej dokonywano ewentualnej korekty parametrów. Wyniki pomiarów stężeń SO₂ w poszczególnych punktach bilansowych i uzyskiwane wydajności procesu zamieszczono w tabeli 18, natomiast podstawowe parametry pracy instalacji zestawiono w tabeli 19.

Tabela 18. Przemiany półkowe/całkowite w poszczególnych okresach – zestawienie wyników

Półka	Przemiana SO ₂ w poszczególnych seriach pomiarowych						
Seria	I	II	III	IV	V	VI	VII
I	<u>77,14</u>	<u>75,42</u>	<u>75,13</u>	<u>71,12</u>	<u>75,22</u>	<u>74,36</u>	<u>70,59</u>
	77,14	75,42	75,13	71,12	75,22	74,36	70,59
II	<u>72,26</u>	<u>70,80</u>	<u>63,08</u>	<u>65,88</u>	<u>68,09</u>	<u>80,73</u>	<u>73,52</u>
	93,66	92,83	90,82	90,15	92,09	95,06	92,21

Półka	Przemiana SO₂ w poszczególnych seriach pomiarowych						
Seria	I	II	III	IV	V	VI	VII
III	<u>49,91</u>	<u>54,27</u>	<u>63,66</u>	<u>65,80</u>	<u>55,19</u>	<u>39,16</u>	<u>49,93</u>
	96,82	96,72	96,66	96,63	96,46	96,99	96,10
IV	<u>98,05</u>	<u>97,46</u>	<u>97,53</u>	<u>97,09</u>	<u>97,12</u>	<u>96,05</u>	<u>97,22</u>
	99,94	99,92	99,92	99,90	99,89	99,88	99,89

Tabela 19. Podstawowe parametry pracy instalacji w ocenianym cyklu produkcyjnym

Parametr	Przemiana, %						
Seria	I	II	III	IV	V	VI	VII
Produkcja, ton MH/r	280 925	252 548	238 918	253 369	268 325	270 604	274 412
Przepływ, Nm³/h	97 800	99 600	97 800	94 150	106 300	104 000	104 400
SO₂ na wlocie do AK, %	8,00	7,15	6,89	7,59	7,12	7,34	7,41
SO₂ na wylocie z AK, %	0,006	0,007	0,006	0,008	0,008	0,009	0,009
Wydajność utleniania SO₂, %	99,94	99,92	99,92	99,90	99,89	99,88	99,89
Emisja SO₂, kg/h	13,91	16,67	19,72	20,91	24,36	26,81	24,74
t/r	110,14	132,05	156,18	165,63	192,97	212,32	195,91
g/Nm³	0,1598	0,1877	0,2251	0,2509	0,2568	0,2911	0,2731

Wydajność termodynamiczna aparatu kontaktowego była stabilna. Stabilne były także wydajności termodynamiczne poszczególnych półek, pomimo obserwowanego spadku na I półce. W końcowym okresie cyklu produkcyjnego wydajność termodynamiczna I półki wynosiła 0,86, drugiej półki wynosiła 0,96, trzeciej półki – 0,98 i czwartej półki wynosiła 0,99. Taki charakter układu zmian wydajności termodynamicznej aparatu kontaktowego jest prawidłowy i wynika ze zmian hydrauliki przepływu gazu powodowanej wzrostem oporu hydraulicznego półek (głównie dwóch pierwszych) ze wzrostem czasu pracy

instalacji. Prawidłowość tych zmian potwierdzają półkowe przyrosty temperatur.

Zmiany wydajności procesu korygowano i stabilizowano zmianą parametrów pracy aparatu kontaktowego. Efektem prowadzonej optymalizacji pracy fabryki kwasu siarkowego była niska emisja związków siarki do atmosfery w całym cyklu produkcyjnym.

Wielkość emisji SO_2 w ocenianym cyklu produkcyjnym była bardzo mała i wahała się od 13,9 – 26,81 kg SO_2 /h. Dzięki prowadzonej optymalizacji jedynie nieznacznie wzrastała ze wzrostem czasu trwania cyklu produkcyjnego. Średnia emisja w całym okresie badanego cyklu produkcyjnego była niska i wyniosła 21,02 kg/h (166,5 ton/r) – tabela 19.

4.10. OKREŚLENIE STANU CIEPLNEGO WĘZŁA KONTAKTOWEGO

Ocenę stanu cieplnego węzła kontaktowego dokonano w oparciu o parametry pracy wymienników ciepła, aparatu kontaktowego oraz wież: suszącej i absorpcyjnych. Rozkład temperatur w układzie wymienników E201 i E202 podano w tabeli 20.

Z obliczeń bilansowych wynika, że w wymienniku E201 przekazywano z I°kontaktowania od około 0,900 do 1,300 MW ciepła na dogrzanie gazu kierowanego na IV półkę, stwarzając rezerwę cieplną. W okresie prowadzonych badań instalacja pracowała przy obciążeniach 6,38 – 8,00 % SO_2 . Nadwyżka ciepła w węźle wahała się od 0,209 – 0,433 MW, co stanowiło dostateczną rezerwę cieplną do utrzymania autotermiczności procesu.

Tabela 20. Parametry pracy układu wymiany ciepła (wymienniki E201 i E202)

Seria	Data	Temperatura gazu na wymiennikach, °C							
		E201				E202			
		Obieg zimny		Obieg gorący		Obieg zimny		Obieg gorący	
		wlot	wylot	wlot	wylot	wlot	wylot	wlot	wylot
I	17.11.09	375	378	435	365	77	232	306	192
	18.11.09	378	367	436	346	78	234	306	196
II	27.07.10	373	376	442	357	85	155	252	200
	28.07.10	374	376	442	358	83	155	254	201
III	12.10.10	364	375	439	357	82	155	254	203
	13.10.10	364	374	437	357	82	155	254	203

Seria	Data	Temperatura gazu na wymiennikach, °C							
		E201				E202			
		Obieg zimny		Obieg gorący		Obieg zimny		Obieg gorący	
		wlot	wylot	wlot	wylot	wlot	wylot	wlot	wylot
IV	28.06.11	369	368	443	341	89	156	256	213
	29.06.11	361	373	442	351	90	156	258	213
V	10.10.11	347	381	439	360	87	249	312	188
	11.10.11	350	379	439	359	84	249	312	188
VI	7.11.12	350	377	443	352	85	155	258	203
	8.11.12	352	377	445	351	83	154	258	202
VII	22.04.13	354	372	442	347	91	150	253	207
	23.04.13	352	374	444	349	88	149	253	204
śr.		362	375	441	354	85	179	270	201

Tabela 21. Teoretyczny bilans cieplny dla stosowanych parametrów pracy węzła*

Seria	% SO ₂	Rodzaj ciepła	1°kont., MW	2°kont., MW	P _A , °C
I	8,00	Ilość ciepła na podgrzanie gazu	13,729	11,535	
		Ilość ciepła odebranego w wymiennikach	14,118	10,896	+6,82
		Ilość ciepła odebranego w wymienniku E201		1,001	
Σ			0,389	0,362	1,390
II	7,15	Ilość ciepła na podgrzanie gazu	13,352	11,678	
		Ilość ciepła odebranego w wymiennikach	13,636	10,688	+1,4
		Ilość ciepła odebranego w wymienniku E201		1,256	
Σ			0,283	0,265	0,548
III	6,89	Ilość ciepła na podgrzanie gazu	13,219	11,572	
		Ilość ciepła odebranego w wymiennikach	13,482	10,851	+0,5
		Ilość ciepła odebranego w wymienniku E201		0,960	
Σ			0,262	0,238	0,500

Seria % SO ₂	Rodzaj ciepła	1°kont., MW	2°kont., MW	P _A , °C
IV 29.06.2011	Ilość ciepła na podgrzanie gazu	12,537	11,067	+0,41
	Ilość ciepła odebranego w wymiennikach	12,744	10,104	
	Ilość ciepła odebranego w wymienniku E201		1,170	
Σ		0,208	0,207	0,415
V 10.10.2011	Ilość ciepła na podgrzanie gazu	14,530	12,464	+0,49
	Ilość ciepła odebranego w wymiennikach	14,773	11,414	
	Ilość ciepła odebranego w wymienniku E201		1,301	
Σ		0,243	0,251	0,494
VI 07.11.2012	Ilość ciepła na podgrzanie gazu	15,641	12,321	+0,69
	Ilość ciepła odebranego w wymiennikach	15,850	11,694	
	Ilość ciepła odebranego w wymienniku E201		1,000	
Σ		0,209	0,374	0,583
VII 23.04.2013	Ilość ciepła na podgrzanie gazu	15,642	12,297	+0,35
	Ilość ciepła odebranego w wymiennikach	15,831	11,641	
	Ilość ciepła odebranego w wymienniku E201		0,900	
Σ		0,189	0,200	0,389

* - bez uwzględnienia strat ciepła

Teoretyczny bilans cieplny węzła kontaktowo – absorpcyjnego zestawiono w tabeli 21. Obliczenia potwierdzają autotermiczną pracę fabryki kwasu siarkowego w całym cyklu produkcyjnym, co było możliwe dzięki prowadzonej optymalizacji parametrów pracy instalacji. W każdym przypadku istniała rezerwa cieplna w węźle kontaktowo – absorpcyjnym, a współczynnik autotermiczności procesu był dodatni.

4.11. BADANIE SKUTECZNOŚCI PROCESU ABSORPCJI UKŁADÓW ABSORPCYJNYCH WA I I WA II

4.11.1. ABSORPCJA MIĘDZYSTOPNIOWA – WA I

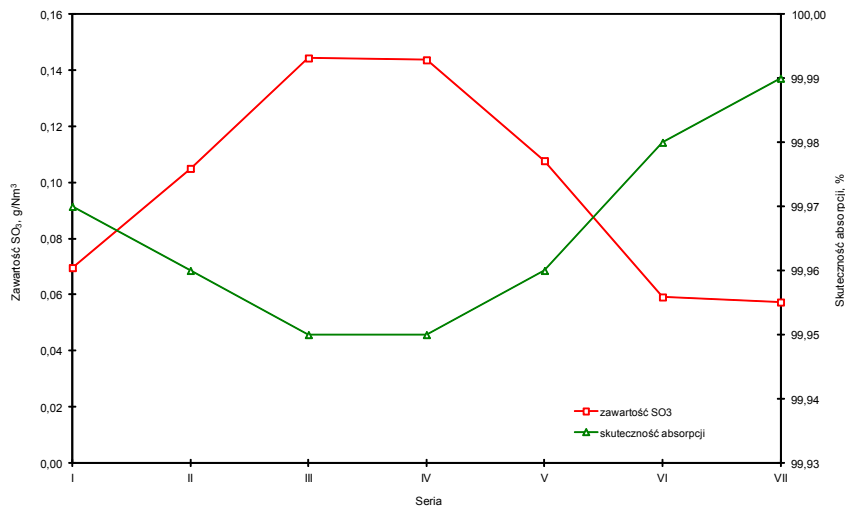
Wieża absorpcji międzystopniowej WA I pracowała przy standardowych parametrach w zakresie temperatury gazu procesowego i kwasu obiegowego – tabela 22. Średnia temperatura gazu na wlocie wynosiła 197°C, na wylocie

wynosiła 73°C. Średnia temperatura kwasu na zraszanie gazu wynosiła 76°C, natomiast na splywie wynosiła 95°C. Średnie stężenie kwasu podawanego na zraszanie było poprawne i wynosiło 98,06%.

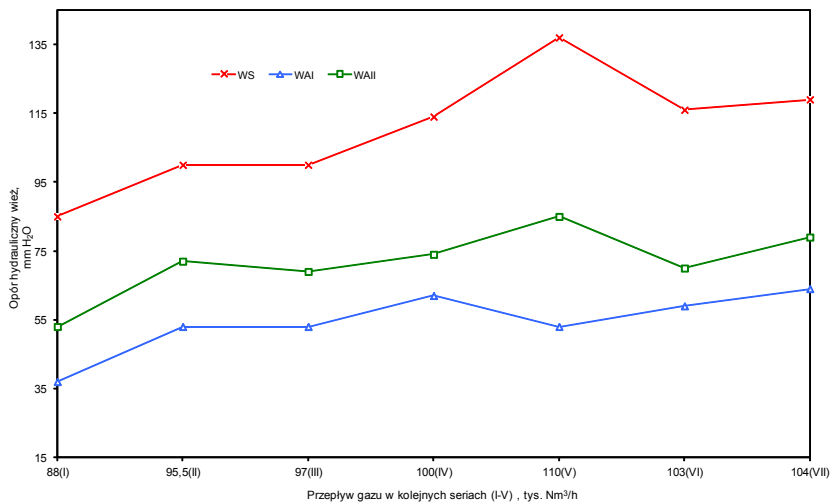
Tabela 22. Parametry pracy i zawartość SO_3 przed i po wieży absorpcyjnej WA I – wartości średnie

Lp.	Seria	Temperatura, °C				Stężenie kwasu %	Zawartość SO_3 w gazie technologicznym, g/Nm ³			Skuteczność absorpcji WA I %
		Gaz		Kwas			Przed WA I	Po WA I, przed DEMI	Po WA I, po DEMI	
		wlot	wylot	wlot	spływ					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	I	193	72	75	97	98,05	268,56	0,07018	0,06959	99,97
2	II	168	76	79	83	97,72	294,57	0,10551	0,10501	99,96
3	III	198	72	75	94	98,15	278,74	0,14413	0,14437	99,95
4	IV	218	73	80	100	98,15	295,09	0,14520	0,14370	99,95
5	V	194	73	74	96	98,22	287,13	0,11105	0,10774	99,96
6	VI	203	72	76	97	98,09	294,57	0,06997	0,05914	99,98
7	VII	203	72	75	98	98,05	310,47	0,04579	0,05734	99,99
śr.		197	73	76	95	98,06	289,88	0,09883	0,09813	99,97

Średnia zawartość SO_3 w gazie kierowanym na IV półkę wynosiło 0,09813 g/Nm³ – tabela 37, rysunek 19. Średnia skuteczność absorpcji SO_3 w wieży absorpcyjnej WA I wynosiła 99,97%. Średni opór hydrauliczny WA I wyniósł 54 mm sł. H₂O – tabela 3, rysunek 20.



Rysunek 19. Zmiany zawartości SO₃ w gazie po WA I i skuteczność absorpcji SO₃



Rysunek 20. Zmiany oporu hydraulicznego wież w zależności od natężenia przepływu

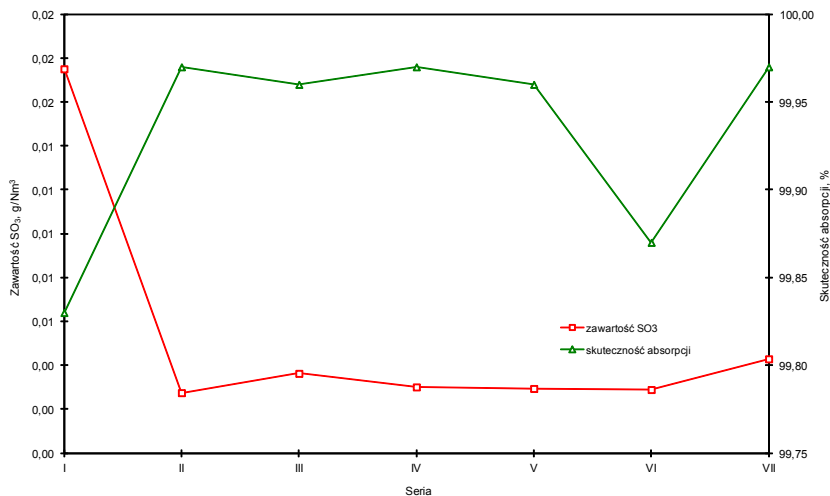
4.11.2. ABSORPCJA KOŃCOWA – WA II

Wieża absorpcji końcowej WA II pracowała przy standardowych parametrach w zakresie temperatury gazu procesowego i kwasu obiegowego. Średnia temperatura gazu na wlocie wynosiła 170°C, natomiast na wylocie wynosiła 76°C – tabela 23. Średnia temperatura kwasu na zraszanie wynosiła 80°C, natomiast na splywie wynosiła około 84°C. Średnie stężenie kwasu wynosiło 97,93%.

Tabela 23. Parametry pracy i zawartość SO_3 przed i po końcowej wieży absorpcyjnej WA II – wartości średnie

Lp. Seria	Temperatura, °C						Stężenie kwasu %	Zawartość SO_3 w gazie technologicznym, g/Nm ³			Skuteczność absorpcji WAII %
	Gaz		Kwas		Przed WA II	Po WA II, przed DEMI		Po WA II, po DEMI			
	wlot	wylot	wlot	wylot							
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
1	I	174	75	79	84	97,78	10,19	0,01750	0,01751	99,83	
2	II	168	76	79	83	97,72	9,36	0,02472	0,00275	99,97	
3	III	157	78	81	84	97,92	8,97	0,00349	0,00363	99,96	
4	IV	177	75	78	82	97,72	9,74	0,00319	0,00301	99,97	
5	V	164	75	79	83	98,17	8,26	0,00323	0,00294	99,96	
6	VI	173	76	80	84	98,00	9,25	0,01193	0,00289	99,87	
7	VII	176	78	81	87	98,21	10,22	0,00334	0,00429	99,97	
śr.		170	76	80	84	97,93	9,43	0,00963	0,00529	99,93	

Średnia zawartość SO_3 w gazie przed wieżą wynosiła 9,43 g/Nm³, a średnia zawartość SO_3 w gazie po WA II wynosiła 0,00529 g SO_3 /Nm³ – tabela 38, rysunek 20. Średnia skuteczność absorpcji SO_3 wynosiła około 99,93%. Średni opór hydrauliczny WA II wynosił 72 mm sł. H_2O – tabela 16, rysunek 21.



Rysunek 21. Zależność zawartości SO₃ w gazie po WA II i skuteczność absorpcji od czasu pracy

4.12. BADANIE SPRAWNOŚCI DEMISTERÓW WA I I WA II

4.12.1. DEMISTER WA I

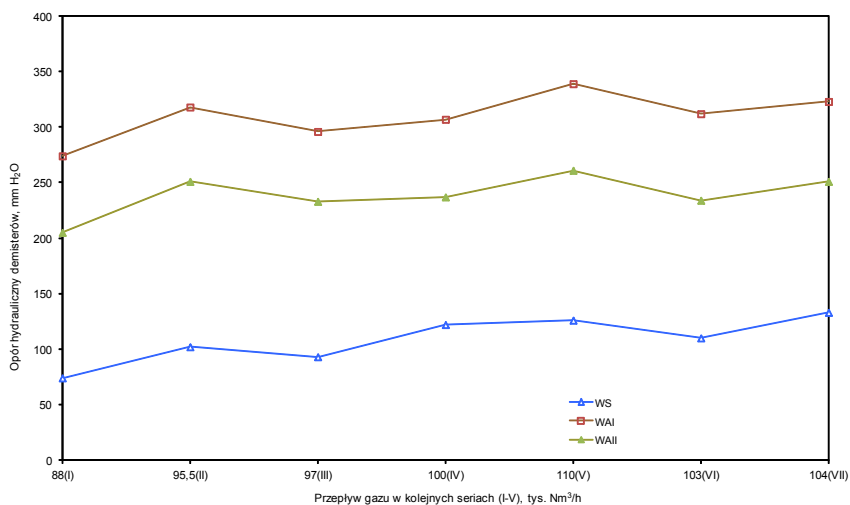
Średnia zawartość kropeł kwasu siarkowego przed demisterem WA I wynosiła 0,11246 g/Nm³. Średnia zawartość drobnej frakcji mgły była wysoka i wynosiła 2,09243 g/Nm³, zawartość grubszej frakcji mgły natomiast 0,34469 g/Nm³ – tabela 24.

Średnia zawartość kropeł po demisterze wynosiła 0,00573 g/Nm³, natomiast frakcji drobnej mgły 0,16470 g/Nm³ i frakcji grubszej mgły 0,01809 g/Nm³ – tabela 24. Średnia sprawność demistera wieży absorpcyjnej WA I wynosił 91,62%.

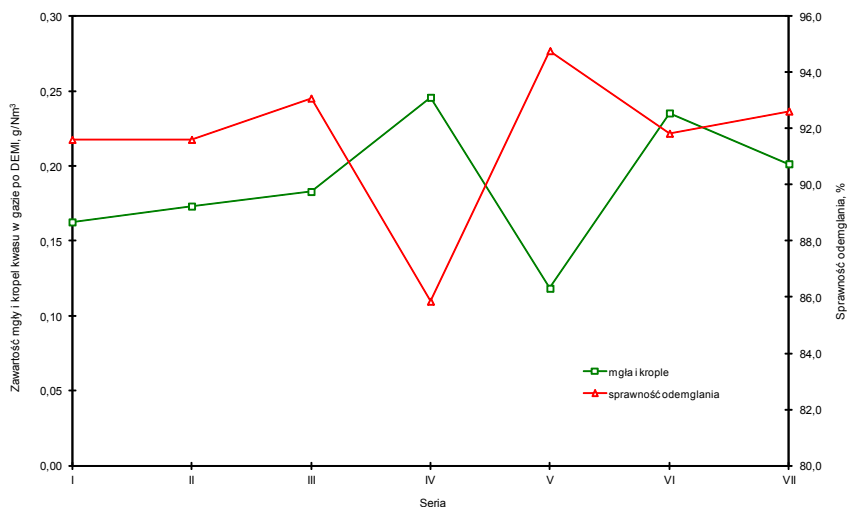
Średni opór hydrauliczny demistera wynosił 310 mm H₂O przy średnim natężeniu przepływu gazu 99 700 Nm³/h – tabela 16, rysunek 22. Demister wieży absorpcyjnej WA I pracuje przy wyższym obciążeniu drobną frakcją mgły kwasu siarkowego, spowodowanym parametrami pracy wieży. Nie stwierdza się istotnych zmian oporu hydraulicznego demistera WA I, a rejestrowane zmiany są wynikiem zmian natężenia przepływu gazu i czasu pracy instalacji – rysunek 23.

Tabela 24. Skład gazu przed i po oraz sprawność DEMI WA I – wartości średnie

Seria pom.	Zawartość kroplel i mgły kwasu siarkowego oraz SO ₃ w gazie przed demisterem, g/Nm ³				Zawartość kroplel i mgły kwasu siarkowego oraz SO ₃ w gazie po demisterze, g/Nm ³				Sprawność DEMI %
	krople	mgła		SO ₃	krople	mgła		SO ₃	
		> 0,5µm	< 0,5µm			> 0,5µm	< 0,5µm		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I	0,07229	0,19866	1,72972	0,07018	0,00402	0,01718	0,14140	0,06959	91,61
II	0,09641	0,26819	2,26706	0,10551	0,00374	0,01928	0,15016	0,10501	91,61
III	0,09537	0,36980	2,36729	0,14413	0,00386	0,02402	0,15501	0,14437	93,08
IV	0,10644	0,33579	1,47026	0,14520	0,00470	0,01540	0,2257	0,14366	85,85
V	0,06073	0,29947	1,58345	0,11105	0,00305	0,01388	0,10144	0,10774	94,77
VI	0,17192	0,57868	2,85405	0,06997	0,01578	0,01204	0,20754	0,05914	91,83
VII	0,18405	0,36226	2,37515	0,04579	0,00494	0,02481	0,17165	0,05734	92,62
śr.	0,11246	0,34469	2,09243	0,09883	0,00573	0,01809	0,16470	0,09812	91,62



Rysunek 22. Zmiany oporu hydraulicznego demisterów w zależności od natężenia przepływu



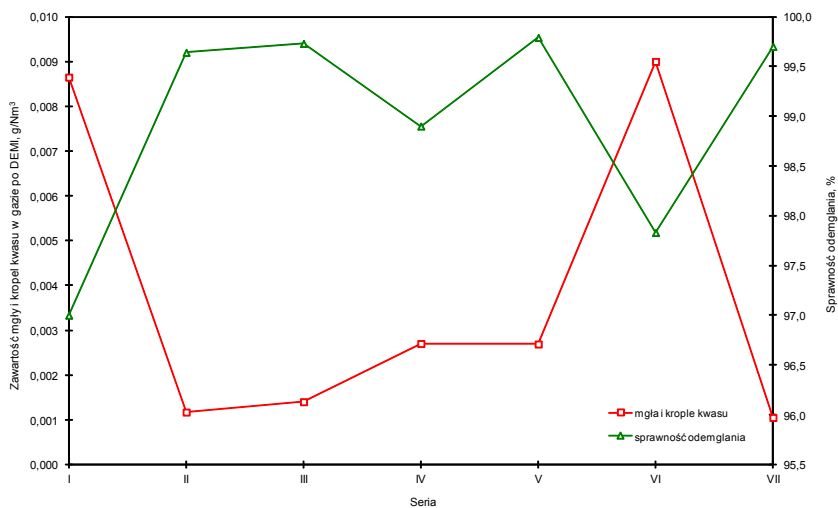
Rysunek 23. Zależność zawartości mgły i kropeł kwasu oraz sprawność odemglania demistera WA I od czasu pracy

4.12.2. DEMISTER WA II

Średnia zawartość kropeł kwasu siarkowego przed demisterem WA II wynosiła 0,28288 g/Nm³. Średnia zawartość drobnej frakcji mgły wynosiła 0,15984 g/Nm³, zawartość grubszej frakcji mgły natomiast 0,11287 g/Nm³ – tabela 25, rysunek 24. Średnia zawartość kropeł w gazie po demisterze wynosiła 0,00221 g/Nm³, natomiast średnia zawartość frakcji drobnej mgły wynosiła 0,00110 g/Nm³ i frakcji grubszej mgły 0,00050 g/Nm³ – tabela 25. Średnia sprawność demistera wynosiła 98,94%. Średni opór hydrauliczny demistera wynosił około 239 mm H₂O przy natężeniu przepływu gazu około 99 700 Nm³/h – tabela 16.

Tabela 25. Skład gazu przed i po oraz sprawność DEMI WA II – wartości średnie

Seria pom.	Zawartość kroplel i mgly kwasu siarkowego oraz SO ₃ w gazie przed demisterem, g/Nm ³				Zawartość kroplel i mgly kwasu siarkowego oraz SO ₃ w gazie po demisterze, g/Nm ³				Sprawność DEMI %
	krople	mgla > 0,5µm	mgla < 0,5µm	SO ₃	krople	mgla > 0,5µm	mgla < 0,5µm	SO ₃	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I	0,03389	0,07296	0,18463	0,01750	0,00339	0,00082	0,00444	0,01751	97,00
II	0,08136	0,07441	0,17073	0,00275	0,00047	0,00035	0,00035	0,00275	99,64
III	0,07701	0,16015	0,28893	0,00349	0,00058	0,00035	0,00047	0,00363	99,73
IV	0,11774	0,12318	0,14916	0,00319	0,0005	0,00090	0,0013	0,00301	98,90
V	1,22531	0,08088	0,20185	0,00323	0,00199	0,00035	0,00035	0,00294	99,79
VI	0,18520	0,23467	0,07665	0,01193	0,00818	0,00035	0,00047	0,00289	97,83
VII	0,25966	0,04382	0,04692	0,00334	0,00035	0,00035	0,00035	0,00429	99,70
śr.	0,28288	0,11287	0,15984	0,00649	0,00221	0,00050	0,00110	0,00529	98,94



Rysunek 24. Zależność zawartości ilości mgly i kroplel kwasu oraz skuteczności odemglania demistera WA II od czasu pracy

Tego typu badania są podstawą do optymalizacji parametrów, umożliwiającą pracę instalacji w wydłużonym cyklu produkcyjnym, pomimo zachodzących systematycznie zmian tych parametrów. Technika ta została opracowana specjalnie pod potrzeby KGHM i obejmuje szereg działań, a mianowicie:

- Badanie parametrów pracy wszystkich urządzeń węzłów: myjącego, suszącego, absorpcyjnego razem z demisterami, kontaktowego, wymiany ciepła oraz emisji kominowej) z czego szereg parametrów można ustalić wyłącznie analitycznie.
- Badanie rzeczywistej powierzchni wymiany ciepła w poszczególnych wymiennikach – inna od projektowej ze względu na narastający opór cieplny osadu.
- Badanie właściwości katalizatora dla warunków rzeczywistych.
- Obliczenie rozkładu masy w aparacie kontaktowym po przesianiu katalizatora, uwzględniającego konieczność pracy w wydłużonym cyklu produkcyjnym, możliwości wymiany ciepła w poszczególnych wymiennikach oraz strategię uwzględniającą systematyczną zmianę parametrów ze wzrostem czasu pracy instalacji, wpływających bezpośrednio na pracę aparatu kontaktowego (węzeł myjący, wieża susząca i wieże absorpcyjne) i możliwość ich korygowania celem utrzymania wydajności przejmowania obciążenie z części metalurgicznej.
- Opracowanie optymalnych parametrów pracy instalacji uwzględniających istniejące uwarunkowania.
- Weryfikacja zaproponowanych zmian parametrycznych w warunkach przemysłowych – nowy cykl produkcyjny.
- Optymalizacja parametrów pracy urządzeń ze wzrostem czasu trwania cyklu produkcyjnego.
- Przygotowanie danych do obliczeń i rozkładu masy i parametrów pracy w nowym cyklu produkcyjnym.
- Opracowanie zaleceń do postępu remontowego instalacji.

Badania optymalizacyjne są złożone, a uzasadnieniem konieczności ich prowadzenia jest brak rejestracji wszystkich wymaganych parametrów (np. F, Cl), właściwa ich interpretacja i dokonywanie zmian umożliwiających przejmowanie obciążenia z części metalurgicznej. Jest sprawą oczywistą, że następują systematyczne zmiany parametrów pracy poszczególnych aparatów ze wzrostem czasu pracy instalacji. Wzrasta opór pólki i spada przemiana poszczególnych pólki i w konsekwencji wydajność termodynamiczna aparatu kontaktowego, niezależnie jak instalacja jest zaprojektowana. Jest to spowodowane warunkami i czasem pracy instalacji. Należy podkreślić,

że proces ten jest nieunikniony i prowadzi do stopniowego spadku produkcji miedzi i docelowo do konieczności wcześniejszego zatrzymanie instalacji kwasu siarkowego – całego ciągu produkcji miedzi. Przeciwdziałać temu można jedynie poprzez właściwe przygotowanie instalacji i stworzenie możliwości do optymalizacji procesu w sposób pozwalający na utrzymanie wydłużonego okresu pracy instalacji bez konsekwencji spadku produkcji miedzi, utraty autotermiczności procesu produkcji kwasu siarkowego oraz wzrostu emisji. Gdyby nie stosowano tej techniki zmiany opór hydraulicznego I półki powodowałyby zaburzenia bilansu cieplnego węzła, prowadzące do spadku przemiany i dalej do utraty autotermiczności procesu – wzrost kosztów produkcji w następstwie konieczności spalania gazu na uzupełnienie niedoborów ciepła. Przeciwdziałanie temu (bez optymalizacji) byłoby możliwe poprzez zmniejszenie obciążenia FKS – spadek produkcji miedzi. Optymalizacja rozkładu katalizatora, zastosowanie właściwych nadmiarów półkowych masy i zmiany parametrów pozwalają wyeliminować wyżej wskazane niedogodności.

Znane są przypadki przedwczesnego zatrzymywania instalacji do remontu, a straty z tego tytułu były bardzo wysokie. Potwierdza to zasadność prowadzenie badań optymalizacyjnych i wynikające z tego bardzo duże korzyści ekonomiczne. Główne korzyści to:

- Możliwość wydłużenia cyklu produkcyjnego ciągu metalurgicznego bez konieczności częstych postojów remontowych z zachowaniem limitów emisyjnych związków siarki nałożonych pozwoleniem zintegrowanym i wzrost produkcji miedzi na skutek wydłużenia kampanii międzyresortowych.
- Wyeliminowania kosztów związanych ze zbędnymi postojami remontowymi instalacji.
- Racjonalizacji zakresu prac koniecznych do wykonania podczas postoju remontowego.
- Optymalizacji czasu pracy katalizatora wanadowego i wyeliminowanie zbędnych zakupów katalizatora.
- Racjonalizacja wszelkiego rodzaju zakupów materiałowych niezbędnych do przeprowadzenia prac remontowych.
- Obniżenia kosztów magazynowania poprzez wyeliminowanie zbędnych rezerw magazynowych.
- Skrócenia czasu trwania postoju remontowego.
- Zwiększenia wartości dodanej w wyniku skrócenia postoju remontowego i wzrostu produkcji metalu i kwasu siarkowego.

Optymalizacja procesu produkcji kwasu siarkowego jest techniką, której stosowanie jest uzasadnione olbrzymimi i wymiernymi korzyściami dla zakładu

oraz niewymiernymi związanymi z poprawą stanu środowiska. Optymalizacja procesu produkcyjnego jest techniką wymaganą przez BAT i jest techniką konieczną do stosowania. Ze względu na specyfikę technologiczną i zmiany następujące ze wzrostem czasem pracy katalizatora i urządzeń technologicznych, optymalizacja musi być prowadzona w każdym cyklu produkcyjnym. Nie można powielić rozwiązań z poprzedniego cyklu produkcyjnego, jako parametry dla nowego cyklu.

Badania optymalizacyjne pozwalają zdefiniować wnioski końcowe i przygotować zalecenia przedpostojowe.

5. WNIOSKI KOŃCOWE

1. Stosowano optymalne parametry pracy wieży suszącej w całym cyklu produkcyjnym, a wahania parametrów pracy nie były duże i mieściły się w normie. Zawartość wilgoci w gazie kierowanym do aparatu kontaktowego wynosiła poniżej $0,05 \text{ g/Nm}^3$ i była niższa od dopuszczalnej. Wzrastał systematycznie opór hydrauliczny wieży i zależność skuteczności osuszania gazu od tego parametru.
2. Stwierdzono systematyczny i niebezpieczny wzrost zawartości fluorków w gazie procesowym. W pewnym okresie zawartości fluorków w gazie kierowanym do węzła kontaktowo-absorpcyjnego fabryki kwasu siarkowego wzrosła powyżej dopuszczalnego poziomu.
3. Stwierdzono zmienną zawartość fluorków w roztworach myjących skrubera i wieży chłodzącej, powodującą zmianę skuteczności wymywania fluorków w układzie myjącym.
4. Stwierdzono systematyczny wzrost zawartości fluorków w roztworach kwasów obiegowych wszystkich wież oraz w kondensacie z demisterów, co jest bardzo niebezpieczne dla wypełnień ceramicznych wież i tkanin demisterów.
5. Rejestrowano znaczny wzrost zawartości wolnego SO_3 w gazie procesowym, co powodowało zaburzenia stężeń roztworów myjących w skruberze i wieży chłodzącej i wpływało na skuteczność wymywania fluorków w węźle myjącym. Generowało to także wzrost objętości zrzutów odpadowych kwasów płuczkowych z węzła myjącego.
6. Demistery wszystkich wież pracowały poprawnie. Stwierdzono tendencję wzrostu oporu demistera WS.
7. Stosowano optymalne parametry temperaturowe pracy aparatu kontaktowego. Rejestrowane zmiany rozkładu temperatur gazu kierowanego na poszczególne półki nie powodowały ograniczeń kinetycznych procesu utleniania. Pomimo tego rejestrowano

- systematyczny spadek przemiany na I półce, przy czym obciążenie przejmowały skutecznie pozostałe półki. Pozwoliło to stabilizować przemianę po 1^o kontaktowania na wysokim poziomie, chociaż ze wzrostem czasu pracy spadała nieznacznie przemiana całkowita.
8. Rejestrowano wzrost oporów hydraulicznych pierwszych dwóch półek, co wpływało na zmiany hydrauliki półkowych przepływów gazu.
 9. Stwierdzono szczelność międzypółkową aparatu kontaktowego.
 10. Węzeł kontaktowy pracował autotermicznie. Istniała nadwyżka ciepła na obu stopniach kontaktowania.
 11. Układ wymiany ciepła był szczelny i pracował poprawnie.
 12. Emisja SO₂ do atmosfery utrzymywała się na niskim poziomie, chociaż systematycznie wzrastała ze wzrostem czasu pracy instalacji.
 13. Układ wymiany ciepła pracował poprawnie, chociaż niepokojąco wzrósł opór wymiennika E202.
 14. Skuteczność absorpcji pośredniej i końcowej była bardzo wysoka, a zawartość wolnego SO₃ w gazie po wieżach była mała. Opory hydrauliczne wież i demisterów były poprawne.
 15. Stwierdzono obecność kwasu nitrozylosiarkowego w układzie technologicznym fabryki kwasu siarkowego.

6. ZALECENIA POSTOJOWE

1. Sprawdzić stan techniczny skrubera RFS i wieży chłodzącej WCH.
2. Sprawdzić system pomiaru stężenia kwasów myjących skrubera i wieży oraz system dozowania szkła wodnego do obiegu myjących. Dostosować działanie systemu w sposób powiązany z zawartością fluorków i wolnego SO₃ w gazie kierowanym do węzła myjącego.
3. Przeprowadzić mycie wieży suszącej. Sprawdzić stan techniczny wieży, jej sklepienia, stan wypełnienia wieży, stan techniczny zraszacza. Usunąć ewentualnie ograniczenia i nieprawidłowości.
4. Sprawdzić stan techniczny koszów i tkanin demistera wieży suszącej WS. Wymienić uszkodzone tkaniny i usunąć ewentualne ograniczenia konstrukcyjne.
5. Dokonać przesiania wszystkich półek aparatu kontaktowego i zlecić ocenę dalszej przydatności katalizatora.
6. Dokonać kontroli szczelności wymienników ciepła. Stwierdzone nieszczelności usunąć.
7. Dokonać kontroli i udrożnienia wymiennika ciepła E202 – najkorzystniejszą byłaby wymiana na nowy wymiennik.
8. Przeprowadzić mycie wież absorpcyjnych i dokonać kontroli stanu

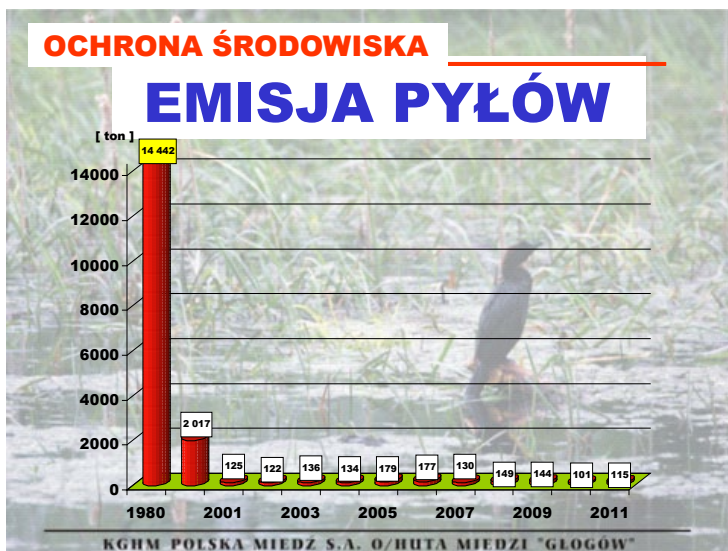
- technicznego obu wież absorpcyjnych w zakresie stanu sklepienia i stanu wypełnienia wież oraz stanu zraszacza. Usunąć ewentualnie ograniczenia i nieprawidłowości.
9. Dokonać kontroli stanu technicznego koszy i tkanin demisterów wież absorpcyjnych. Wymienić uszkodzone tkaniny i usunąć ewentualne ograniczenia konstrukcyjne.
 10. Dokonać kontroli stanu izolacji w węźle kontaktowo-absorpcyjnym.
 11. Dokonać kontroli poprawności działania układu pomiarowo-rejestracyjnego i udroźnić króćce pomiarowe, szczególnie przed skruberm RFS.
 12. Remont pozostałych urządzeń prowadzić w zaplanowanym zakresie i w uzgodniony sposób.

7. KORZYŚCI WYNIKAJĄCE Z OPTIMALIZACJI PROCESU

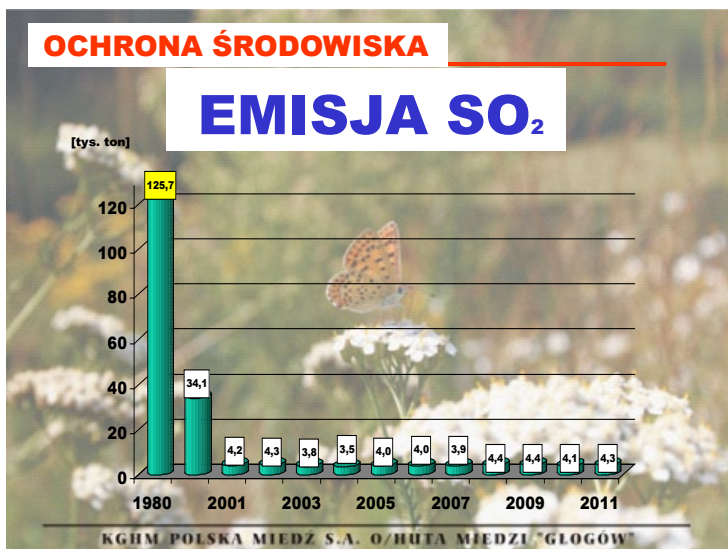
Prowadzenie badań i optymalizacja procesu daje szereg wymiernych korzyści. Najważniejsze to korzyści ekonomiczne wynikające z wydłużenia cyklu produkcyjnego bez przekroczenia przyznaných limitów emisji, zmniejszenie kosztów postojowych oraz zmniejszenie wielkości emisji tych związków, co wpływa bezpośrednio na poprawę stanu środowiska objętego oddziaływaniem tego zakładu i wzrost bezpieczeństwa żywności uprawianej na tych terenach.

Przyjmując cenę miedzi na poziomie 8 tys. USD/t i produkcję miedzi wynoszącą 420 tys. ton/rok wyeliminowanie miesięcznego postoju daje zysk około 1 mld zł.

Optymalizacja procesu przynosi także wymierne efekty środowiskowe poprzez zmniejszenie emisji pyłów i SO_2 – rysunek 25, 26. Z danych pokazanych na rysunkach wynika, że efekty ekologiczne są bardzo duże. Ustabilizowanie emisji w całym cyklu produkcyjnym pozwala kontrolować zachodzące w środowisku rolniczym procesy wpływające na bezpieczeństwo uprawianej żywności. Jest to konieczne ze względu na przywracanie coraz większych obszarów objętych emisjami przemysłowymi do rolniczego wykorzystywania i konieczności opracowania dla tych terenów odpowiednich zabiegów agrotechnicznych. Obszary te stanowią bowiem odrębną specyfikę ze względu na charakter chemiczny emisji, a zapewnienie bezpieczeństwa żywności jest koniecznością.



Rysunek 25. Zmiany wielkości emisji pyłowej z Huty Miedzi Głogów w czasie



Rysunek 25. Zmiany wielkości emisji SO₂ z Huty Miedzi Głogów w czasie

LITERATURA

1. Grzesiak P., Schroeder G. (1999) Kwas siarkowy(VI). Technologia, ekologia, analityka. Uniwersytet Adama Mickiewicza, Poznań 402 ss. ISBN 83-904685-6-5
2. Grzesiak P., Grobela M., Motała R., Hłyń T. Badanie wpływu czasu na skuteczność pracy układu osuszania gazu fabryki kwasu siarkowego. W Środowisko i przemysł (red. Schroeder G.). *Cursiva* 2010, 167-179, ISBN 978-83-62108-05-3
3. Grzesiak P., Woźniak A., Grobela M., Motała R., Hłyń T., Sprawozdanie ZKS IOR nr 199/2009
4. Grzesiak P., Woźniak A., Grobela M., Motała R., Hłyń T., Sprawozdanie ZKS IOR nr 202/2010
5. Grzesiak P., Woźniak A., Grobela M., Motała R., Hłyń T., Sprawozdanie ZKS IOR nr 203/2010
6. Grzesiak P., Woźniak A., Grobela M., Motała R., Hłyń T., Sprawozdanie ZKS IOR nr 206/2011
7. Grzesiak P., Grobela M., Motała R., Hłyń T., Sprawozdanie ZKS IOR nr 208/2011
8. Grzesiak P., Grobela M., Motała R., Hłyń T., Sprawozdanie ZKS IOR nr 212/2012

Rozdział 2

ZARZĄDZANIE ODPADAMI PRZEMYSŁOWYMI A STAN ŚRODOWISKA

Piotr Grzesiak, Joanna Łukaszyk

Instytut Ochrony Roślin – PIB, Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska,
ul. W. Węgorza 20, 60-318 Poznań

Omówiono problemy środowiskowe związane z odpadami przemysłowymi powstającymi przy produkcji miedzi i kwasu siarkowego. Omówiono technologie stosowane przy przerobie odpadów na produkty użyteczne. Wskazano metody i sposoby zmniejszania ich uciążliwości środowiskowej poprzez stosowanie technik zgodnych z wymogami BAT.

1. WSTĘP

Konieczność ochrony środowiska nakłada ograniczenia w korzystaniu ze środowiska polegające na przyjmowaniu globalnych standardów w zakresie korzystania z zasobów środowiska. Zasady wykorzystywania środowiska są podstawą ochrony środowiska i zapewniają jego zrównoważone wykorzystanie.

Gospodarka odpadami nieorganicznymi przemysłu chemicznego jest przedmiotem konwencji o kontroli transgranicznego przemieszczania i usuwania odpadów niebezpiecznych. Ustalenia Konwencji weszły w życie w 1992, natomiast Polska ratyfikowała ten dokument w 1995 roku.

Strategia UE polega na skoordynowanym podejściu do zapobiegania powstawaniu odpadów, powodującym redukcję ich oddziaływania na środowisko. Na poziomie europejskim rolę tą spełnią dyrektywa dotycząca zintegrowanego zapobiegania zanieczyszczeniom i ich kontroli (IPPC) oraz zintegrowana polityka produktu (IPP).

Dyrektywa IPPC wprowadza pojęcie normy jakości środowiska, tj. warunków, które muszą zostać spełnione w określonym czasie przez środowisko lub jego część. Od spełnienia tych warunków uzależniono wydanie zezwolenia na funkcjonowanie instalacji technicznych.

Dyrektywa IPPC określa następujące kryteria oceny techniki w procedurach postępowania:

1. Stosowanie technologii niskoodpadowej.
2. Stosowanie substancji stwarzających mniejsze zagrożenie.
3. Zapewnienie odzysku i recyklingu substancji i odpadów powstających w procesie.
4. Wskazanie podobnych procesów, urządzeń, procedur stosowanych w skali przemysłowej.
5. Postępy w technologii i wiedzy.
6. Rodzaje, efekty i wielkości emisji z procesu.
7. Wyniki badań nowych i istniejących instalacji.
8. Czas potrzebny na wdrożenie BAT.
9. Zużycie i rodzaje surowców (w tym wody) oraz efektywność energetyczna instalacji.
10. Potrzeby w zakresie zapobiegania lub redukcji uwolnień do środowiska oraz ryzyko środowiskowe.
11. Potrzeby w zakresie zapobiegania awariom i redukcji ich następstw dla środowiska.

Polskie prawodawstwo dotyczące gospodarki odpadami nieorganicznymi z przemysłu chemicznego to dwa podstawowe dokumenty Ustawa o odpadach z 27 kwietnia 2001 roku i Ustawa Prawo ochrony środowiska z dnia 27 kwietnia 2001 roku.

2. ODPADY PRZEMYSŁOWE Z PRODUKCJI KWASU SIARKOWEGO

Produkcja kwasu siarkowego w Polsce wynosi około 2 mln. ton MH/rok [1], pomimo utrzymywania większego potencjału produkcyjnego. Wynika to z faktu, że o wielkości produkcji kwasu decyduje popyt na nawozy sztuczne – główne zastosowanie kwasu, a produkcja nawozów jest sezonową i wyjątkowo uzależniona od warunków atmosferycznych. Kwas siarkowy produkuje się w Polsce w trzech typach fabryk [2].

Instalacje typu *siarkowego* przerabiają SO_2 powstały ze spalania siarki. Parametry przerabianego gazu w zakresie natężenia przepływu i stężenia SO_2 są stabilne. Temperatura gazu kierowanego do aparatu kontaktowego i stężenie SO_2 w gazie mogą być regulowana w pewnym zakresie ilością spalanej siarki. W tego typu instalacjach nie istnieje problem gwarancji autotermiczności przebiegu

procesu. Zawartość tlenu w gazie jest funkcją ilości spalanej siarki i jest na tyle wysoka, że nie powoduje ograniczeń kinetycznych w procesie utleniania SO_2 . Technika preferowaną przez BAT jest technologia dwustopniowa DK/DA. Fabryki tego typu są zlokalizowane na terenach zakładów nawozowych, a kwas jest wykorzystywany głównie na potrzeby produkcyjne tych zakładów. Główny potencjał jest zlokalizowany w Zakładach Chemicznych POLICE w Policach.

Instalacje typu *metalurgicznego* przerabiają SO_2 powstały z wyprażenia siarczkowych rud metali nieżelaznych. Parametry przerabianego gazu w zakresie natężenia przepływu i stężenia SO_2 zależą od technologii przerobu koncentratu i mogą być niestabilne w przypadku stosowanie technologii pieców szybowych. Stężenie SO_2 w gazie jest wartością wynikową zaciągu powietrza niezbędnego do dokonania korekty stężenia O_2 , którego zawartość w gazie nie jest funkcją zależną od stechiometrii prażenia rud siarczkowych, a wyłącznie wynika z wymogów topu metalu. W tego typu instalacjach istnieją często ograniczenia kinetyczne procesu utleniania ditlenku siarki. Temperatura gazu kierowanego do aparatu kontaktowego jest znacznie niższa od temperatury zapłonu katalizatora i gaz musi być podgrzewany do wymaganej temperatury częścią ciepła z procesu utleniania SO_2 . Ten wymóg powoduje niekiedy trudności w utrzymaniu autotermiczności procesu, co powoduje wzrost emisji związków siarki do atmosfery. Instalacje nie pracują stabilnie, przy większej liczbie postojów jak w instalacjach typu siarkowego – wzrost emisji chwilowej i nadmierna dezaktywacja katalizatora wanadowego stosowanego w procesie utleniania SO_2 . Technika preferowaną przez BAT jest technologia dwustopniowa DK/DA, jednak w przypadku niskiego i wahającego się stężenia SO_2 dopuszcza się do stosowanie technologii jednostopniową PK/PA z utylizacją SO_2 z gazów odlotowych. Fabryki tego typu są zlokalizowane na terenach hut miedzi, cynku i ołowiu i stanowią obiekty, których praca jest całkowicie zależna od pracy części metalurgicznej i odwrotnie. Cała produkcja kwasu jest zbywana. Główny potencjał jest zlokalizowany w Kombinacie Górniczo Hutniczym KGHM Polska Miedz S.A.

Trzecim typem instalacji są instalacje *mokrej katalizy*. Instalacje te przerabiają gaz powstały po zgazowaniu węgla. Parametry przerabianego gazu w zakresie natężenia przepływu, stężenia SO_2 nie są stabilne i zależą od cykli pracy baterii koksowniczych. Stężenie SO_2 w gazie wynika z zawartości siarczku diwodoru i nie jest wysokie, przy wysokiej zawartości tlenu wynikającej z koniecznego jego nadmiaru do pełnego spalania siarczku diwodoru. Temperatura gazu kierowanego do aparatu kontaktowego jest regulowana i może być wyższa od temperatury zapłonu katalizatora. Charakterystyką przerabianego gazu jest bardzo duża zawartość wilgoci, która powoduje wzrost zagrożenia korozyjnego

i przyspieszoną dezaktywację katalizatora – większa emisja związków siarki. Instalacje nie pracują stabilnie. Technika wskazaną przez BAT do stosowania jest technologia PK/PA. Fabryki są zlokalizowane na terenach zakładów koksowniczych i stanowią obiekty sanitarne, których praca jest całkowicie zależna od pracy baterii koksowniczych. Produkowany kwas jest w całości zbywany, przy czym instalacje te zmieniają sposób utylizacji SO_2 . Główny potencjał jest zlokalizowany w Zakładach Koksowniczych ZDZIESZOWICE.

Przez lata systematycznie wdrażano w Polsce nowe rozwiązania technologiczne, dokonując postępu techniczno-technologicznego w produkcji kwasu siarkowego. Efektem tych działań było zmniejszanie emisji związków siarki oraz ilości odpadów przemysłowych, co wpływało na stałą poprawę stanu środowiska objętego oddziaływaniem tego przemysłu, w tym szczególnie środowiska rolniczego [3]. Postęp, jaki się dokonał w tym zakresie, pozwala przywracać tereny objęte oddziaływaniem przemysłu do rolniczego, zrównoważonego i bezpiecznego wykorzystania.

Dalsze udoskonalanie potencjału produkcji kwasu siarkowego musi być wiązane z regułami ekonomii (minimalizacja kosztów inwestycyjno – eksploatacyjnych) i wymogami w zakresie ochrony środowiska. Oznacza to konieczność poszukiwania sposobów ograniczenia i dalszego wyeliminowania odpadów oraz dostosowania technik produkcji kwasu siarkowego do technik BAT pozwalających minimalizować skutki tej produkcji dla środowiska [4].

Odpady przemysłowe charakteryzują się dużą toksycznością. Główne trudności w ich przerobie lub utylizacji wynikają ze specyfiki i różnorodności produktów wytwarzanych przez przemysł oraz z konieczności opracowywania odrębnych technologii ich utylizacji. Zazwyczaj na składowiskach znajdują się odpady o bardzo zróżnicowanym składzie chemicznym, a co za tym idzie o zróżnicowanych właściwościach.

W produkcji kwasu siarkowego powstają odpady gazowe, ciepla lub półstałe i stałe, a ich rodzaj i ilość zależą między innymi od realizowanej technologii, parametrów procesu i skuteczności pracy urządzeń wspomagających [5]. Głównym kryterium jakościowym odpadów jest typ instalacji. W instalacjach typu metalurgicznego i mokrej katalizy powstają wszystkie wymienione odpady, natomiast w instalacjach typu siarkowego powstają odpady gazowe i stałe.

Odpady gazowe (ditlenku siarki, tritlenku siarki, mgły i kropel kwasu siarkowego) generują wszystkie typy instalacji. Wielkość emisji ditlenku siarki zależy od technologii produkcji kwasu siarkowego, właściwości stosowanego katalizatora, parametrów procesu i możliwości ich optymalizowania w całym cyklu produkcyjnym [6]. Wielkość emisji tritlenku siarki zależy od sprawności procesu absorpcji i możliwości optymalizowania parametrów pracy w całym

cyklu produkcyjnym. Wpływ na sprawność absorpcji tritlenku siarki ma typ absorpcji i zawartość ditlenku siarki w gazie, który obniża siłę napędową absorpcji SO_3 w wieżach absorpcyjnych. W przypadku stosowania absorpcji współprądowej maksymalna sprawność absorpcji wynosi około 95%, podczas gdy sprawność procesu absorpcji współprądowej jest bliska teoretycznej. Emisję związków siarki można obniżyć w każdej instalacji na drodze optymalizacji parametrów pracy węzła kontaktowo-absorpcyjnego. Wielkość emisji mgły i kropel kwasu siarkowego zależy przede wszystkim od sposobu i warunków absorpcji, ale także od sprawności urządzeń wspomagających stosowanych do usuwania tych składników z gazu i ich właściwego doboru. Zawartość w gazie innych zanieczyszczeń jest związana ze specyfiką przerabianego surowca i zależy od skuteczności zastosowanych rozwiązań powodujących ich zmniejszenie.

2.1. ODPADY GAZOWE

Wielkość emisji SO_2 z fabryk kwasu siarkowego zależy między innymi od stosowanej technologii, właściwości katalizatora, parametrów przerabianego gazu i możliwości utrzymania optymalnych parametrów procesu w cyklu produkcyjnym fabryki.

Obecnie stosujemy dwie technologie oraz posiadamy możliwości technologiczne – projektowe dostosowania ich do określonych warunków procesowych. Właściwy dobór technologii do warunków realizacji procesu produkcyjnego pozwala minimalizować średnioroczną emisję SO_x . Dysponujemy także najbardziej zaawansowaną i sprawdzoną w warunkach przemysłowych technologią produkcji kwasu siarkowego TK/TA opartą na trzykrotnym kontaktowaniu SO_2 i trzykrotnej absorpcji SO_3 – tabela 1. Zastosowanie tej technologii pozwala minimalizować i stabilizować wielkość emisji związków siarki na bardzo niskim poziomie, nieosiągalnym do stosowanych obecnie technologii. Jest to szczególnie ważne w instalacjach typu metalurgicznego, w których o autotermiczności procesu decyduje głównie stężenie SO_2 w gazie, ponieważ część ciepła z procesu utleniania SO_2 musi być przeznaczona na podgrzanie gazu procesowego kierowanego do węzła kontaktowo – absorpcyjnego fabryki. Brak dostatecznej ilości ciepła wymusza zawsze przechodzenie w zakres parametrów niekorzystnych dla procesów jednostkowych i prowadzi do wzrostu emisji.

Wielkość emisji SO_3 zależy od skuteczności procesu absorpcji (obciążenie wież i parametry ich pracy). Należy także pamiętać, że można ją pośrednio minimalizować między innymi poprzez utrzymywanie wysokiej sprawności procesu utleniania SO_2 . Te dwa procesy są bowiem współzależne. Niska sprawność absorpcji powoduje ograniczenia kinetyczne procesu utleniania SO_2

(wzrost emisji SO_2), a wzrost zawartości SO_2 w gazie kierowanym do absorpcji zmniejsza siłę napędową procesu absorpcji SO_3 – wzrost emisji SO_3 .

Wielkość emisji mgły i kropel kwasu siarkowego zależy od warunków pracy wież oraz od sprawności urządzeń przeznaczonych do ich usuwania z gazu i ich właściwego doboru. Wszelkie zaburzenia procesu absorpcji wywołują prawie zawsze wzrost unosu mgły i kropel kwasu siarkowego z wież absorpcyjnych, niekiedy do poziomu, przy którym ich usuwanie nie zależy już od sprawności demisterów.

Tabela 1. Podstawowe parametry dla stosowanych technologii produkcji kwasu siarkowego

Wskaźnik	Technologia i parametry		
	PK/PA	DK/DA	TK/TA
1	2	3	4
Zdolność produkcyjna, ton MH/rok	60 tys.	min. 100 tys.	> 100 tys.
Stężenie SO_2 w gazie, %	5–7	6–10	do 15
Aparat kontaktowy	4 półkowy	4 półkowy	5 półkowy
Układ półkowy	(4+0)	(3+1)	(3+1+1)
Stopień konwersji, %	97	99,5-99,7	min. 99,95
Stopień absorpcji, %	99,9	99,95	99,99

MH – monohydrat (100% kwas siarkowy)

Oddzielnym czynnikiem wpływającym na wielkość emisji związków siarki z instalacji typu metalurgicznego jest skład gazu procesowego. Jeżeli w gazie procesowym znajdują się związki fluoru lub chloru, wtedy skuteczność mycia i osuszania gazu, sprawność absorpcji, wydajność termodynamiczna procesu utleniania SO_2 i sprawności pracy demisterów zaczynają spadać, co często może prowadzić do utraty możliwości przywrócenia optymalnych parametrów pracy i wzrostu emisji związków siarki bez możliwości jej ograniczenia.

Ze wzrostem czasu trwania cyklu produkcyjnego wzrasta emisja związków siarki. Można ją w pewnym zakresie stabilizować poprzez optymalizowanie parametrów procesu [6]. Zastosowanie tej techniki pozwala uzyskać szczególnie znaczące efekty w instalacjach typu metalurgicznego, w których warunki realizacji procesu są najtrudniejsze. Bez stosowania optymalizacji nie byłoby możliwości wydłużenia cyklu produkcyjnego fabryk typu metalurgicznego do

trzech lat z zachowaniem nałożonych progów emisyjnych.

Zupełnie niezależnym czynnikiem wpływającym na wielkość emisji związków siarki jest stabilność parametrów gazu w zakresie jego składu i natężenia przepływu. Taka sytuacja występuje w niektórych instalacjach typu metalurgicznego i mokrej katalizy. W okresach zaburzeń tych parametrów następuje rozchwianie parametrów pracy instalacji i wzrost emisji związków siarki. Ponieważ zaburzenia te wynikają z pracy poszczególnych urządzeń, dlatego fabryki pracujące w takich warunkach emitują większe ilości związków siarki do atmosfery.

W procesie produkcji kwasu siarkowego poważnym zagrożeniem dla środowiska jest ponadnormatywna emisja związków siarki występująca w okresach rozruchu i zatrzymywania instalacji – emisja chwilowa. Analiza stanów nieustalonych wykazuje, że w okresie uruchamiania instalacji przez okres do 1 godziny konwersja SO_2 do SO_3 jest stosunkowo niska (około 80–90%). Stopień przemiany SO_2 systematycznie rośnie, jednak szybkość wzrostu zależy od bardzo wielu czynników i wysoki stopień przemiany uzyskuje się dopiero po około 3–6 godzinach pracy instalacji. Problem ten występuje szczególnie wyraźnie w okresie rozruchu i zatrzymywania instalacji typu metalurgicznego. Stosuje się rozwiązania pozwalające skrócić czas dochodzenia do właściwych parametrów.

Związki siarki stanowią największe zagrożenie dla ekosystemu. Obecność tych związków w atmosferze wpływa na zmianę stosunków ilościowo – jakościowych zachodzących w biosferze i powoduje zaburzenie równowagi ekologicznej ekosystemu. Zmiana tych stosunków wpływa ujemnie na wszystkie formy życia biologicznego.

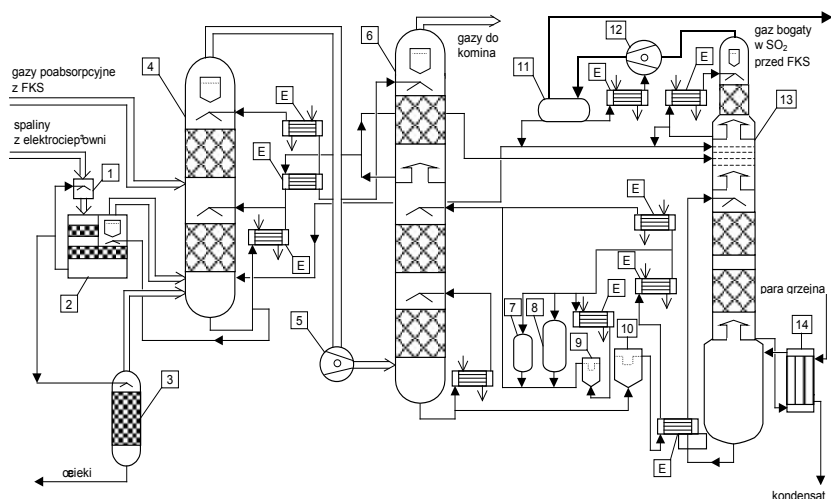
2.1.1. TECHNIKI USUWANIA SO_2 Z GAZÓW ODLOTOWYCH

W przypadku stosowania technologii jednostopniowej PK/PA opartej na pojedynczym kontaktowaniu SO_2 i pojedynczej absorpcji SO_3 należy usuwać SO_2 z gazów odlotowych z wytworzeniem produktu zbywalnego. Taka konieczność istnieje także w przypadku stosowania technologii wielostopniowej DK/DA, gdy nie można dotrzymać limitów emisyjnych nałożonych w pozwoleniu zintegrowanym.

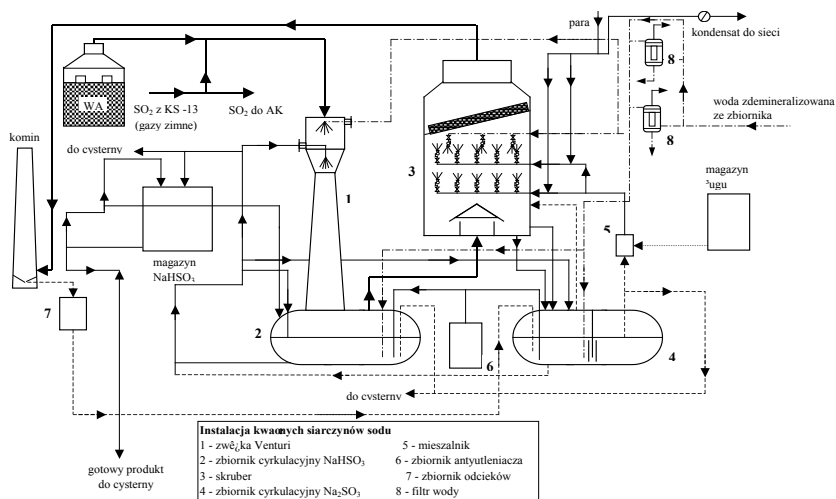
Preferowanym przez BAT i najbardziej uzasadnionym sposobem ograniczenia emisji SO_x z fabryk kwasu siarkowego jest jednak zmiana technologii produkcji kwasu tym bardziej, że rozwiązania konstrukcyjne poszczególnych aparatów technologicznych są już sprawdzone i z powodzeniem stosowane w przemyśle. Dopiero, jeżeli takie rozwiązanie nie będzie możliwe, wtedy do usuwania SO_2 z gazów odlotowych należy zastosować techniki wspomagające.

W krajowych instalacjach pracujących według technologii PK/PA stosuje się dwie metody odsiarczania gazów odlotowych. Pierwsza metoda – zaliczana do bezodpadowych – oparta jest na selektywnej absorpcji fizycznej SO_2 według metody firmy Linde i jest stosowana w fabryce kwasu siarkowego Huty Miedzi LEGNICA – rysunek 1 [7]. Produktem w metodzie Solinox jest ciekły SO_2 dodawany do strumienia gazu kierowanego do fabryki kwasu siarkowego w okresach zaburzeń stężenia SO_2 , co w sposób istotny stabilizuje parametry gazu procesowego i parametry pracy instalacji. Zawartość SO_2 w gazach odprowadzanych do atmosfery wynosi 0,06% i jest porównywalne do zawartości tego składnika w gazie odprowadzonym z instalacji stosującej technologię dwustopniową DK/DA.

Inne rozwiązanie utylizacji SO_2 z gazów odlotowych zastosowano w GZNF FOSFORY w instalacji typu siarkowego – rysunek 2 [8]. Produktem w tej metodzie jest handlowy wodorosiarczyn sodu. Zawartość SO_2 w gazach odprowadzanych do atmosfery wynosi 0,05%, podobnie jak w przypadku zastosowania metody Solinox. Zastosowane techniki pozwalają dotrzymać nałożone limity emisyjne.



Rysunek 1. Schemat technologiczny instalacji odsiarczania gazów metodą SOLINOX
 1 – nawilżacz, 2 – skruber HCl, 3 – kolumna desorpcyjna, 4 – wieża chłodząca, 5 – wentylator, 6 – wieża absorpcyjna, 7 – wymiennicze ciepłota kationowy, 8 – wymiennicze ciepłota anionowy, 9 – filtr siarki, 10 – filtr, 11 – oddzielacz kondensatu, 12 – pompa próżniowa, 13 – wieża regeneracyjna



Rysunek 2. Schemat technologiczny instalacji odsiarczania gazu metodą alkaliczną

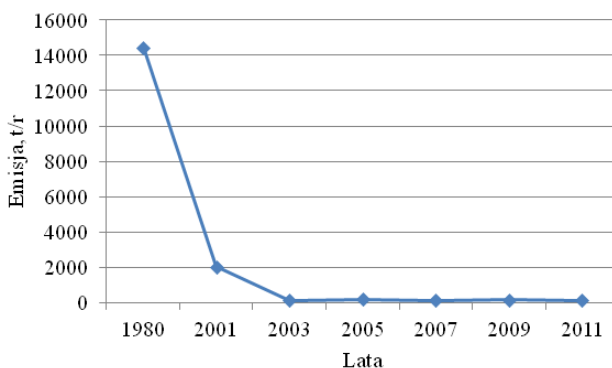
2.2. EMISJA PYŁOWA

Bardzo poważnym problemem ekologicznym jest emisja pyłowa z procesów otrzymywania metalu. Pyły są źródłem metali ciężkich w glebie. Metale mogą przedostawać się do roztworu glebowego, stamtąd do roślin i dalej do łańcuch pokarmowego. Ich zablokowanie w glebie wymaga stosowania odpowiednich zabiegów agrotechnicznych.

Od dłuższego czasu podejmowane są działania zmierzające do coraz większej hermetyzacji układu technologicznego w Hucie Miedzi GŁOGÓW generującego emisję pyłową. W wyniku tych działań wielkość emisji zdecydowanie zmalała, z ponad 14 tys. ton w roku 1980 do zaledwie 120 ton w 2001 roku – rysunek 3.

Odpad ten nie pochodzi z produkcji kwasu siarkowego, ale jest ściśle z tym procesem związany ponieważ przerabiany gaz zawiera te same zanieczyszczenia stałe. Od skuteczności ich usunięcia zależy stabilność pracy fabryki i wielkość emisji związków siarki do atmosfery. Emisja gazowa jest emisją kwaśną i powoduje wzrost mobilności glebowej metali ciężkich i wzrost ich dostępności dla roślin.

Zanieczyszczenia te są wymywane w węzle mycia gazu wchodzącego w skład fabryki kwasu siarkowego i decydują o ilości powstających tam odpadowych kwasów płuczkowych.



Rysunek 3. Wielkość emisji pyłowej z HMG w poszczególnych latach

2.3. KWASY ODPADOWE

Oprócz odpadów gazowych mamy do czynienia z odpadami ciekłymi. Odpadowe kwasy płuczkowe powstające na etapie wymywania z gazu procesowego zanieczyszczeń metalicznych zawartych w przerabianym wsadzie. Oprócz zanieczyszczeń stałych w gazie znajdują się związki siarki (głównie SO_2 i częściowo SO_3) oraz inne zanieczyszczenia gazowe, takie jak związki chloru czy fluoru. Chlor występuje w postaci HCl , częściowo w postaci MeCl (gdzie Me – metal), fluor występuje głównie w postaci HF (80-90%) i częściowo w postaci SiF_4 (10-20%). Operacja oczyszczania gazu procesowego jest niezbędna ze względu na konieczność usunięcia z gazu wszystkich zanieczyszczeń stałych i gazowych szkodliwych dla dalszych etapów produkcji kwasu.

Różnorodność występujących zanieczyszczeń i konieczność dokładnego oczyszczenia gazu powoduje, że w krajowych fabrykach stosuje się bardzo skuteczne urządzenia myjące takie jak np. półkowy skrubler Swemco z podwójnym obiegiem cieczy myjącej, skrubler DynaWave [9] czy skrubery Venturi lub radialne skrubery RFS [10]. Wszystkie te rozwiązania są stosowane w krajowych fabrykach. Ponieważ skuteczność urządzeń myjących wpływa na długość cykli produkcyjnych konieczny jest ich właściwy dobór uwzględniający charakterystykę gazu (temperatura, zawartość i charakter wymywanych zanieczyszczeń, zmienny przepływ) oraz warunki pracy aparatów (erozja i korozja większości materiałów konstrukcyjnych). Zawartość zanieczyszczeń w gazie kierowanym do aparatu kontaktowego jest ściśle limitowana ze względu na możliwość poważnych zniszczeń urządzeń, aparatów, wymurówek, wypełnień ceramicznych i katalizatora.

Powszechnie stosowaną metodą utylizacji kwasów odpadowych

w krajowych instalacjach jest chemiczna stabilizacja metali ciężkich za pomocą wodorotlenku wapnia. W tym procesie większość zanieczyszczeń stałych tworzy trudno rozpuszczalne wodorotlenki, które po częściowym odfiltrowaniu są kierowane na składowisko odpadów półstałych [11]. Trudności w stabilizowaniu zanieczyszczeń są związane z różnym składem i różnymi właściwościami kwasów odpadowych zależnymi od procesu technologicznego, w jakim są wytwarzane – tabela 2.

Stężenie kwasów jest różne i waha się od kilku do kilkudziesięciu procent w zależności od stosowanych urządzeń myjących, a od stężenia zależy zawartość zanieczyszczeń metalicznych i arsenu.

Tabela 2. Charakterystyka odpadowych kwasów płuczkowych

Zawartość	Przetwórstwo miedzi	Przetwórstwo cynku
1	2	3
H ₂ SO ₄ , %	5-40	0,5-2
Cu, ppm	1-30	-
Zn, ppm	2-4	0,5-5
Ni, ppm	0,5-1	-
Pb, ppm	1-20	0,5-1
As, ppm	2-15	0,005-0,05
Fe, ppm	10-40	0,05-0,5

Poważnym problemem jest oczyszczanie kwasów odpadowych od arsenu. Jego obecność w gazie procesowym komplikuje otrzymywanie metalu i proces utylizacji SO₂ do kwasu siarkowego ze względu na zatrucie katalizatora wanadowego oraz obniżenie jakości i wartości handlowej kwasu. Dopuszczalna zawartość arsenu w ściekach jest rygorystycznie limitowana do poziomu zaledwie 0,2 ppm, natomiast w kwasie handlowym nie może być wyższa od 1 ppm. Wybór metody oczyszczania kwasu odpadowego zależy od formy chemicznej arsenu oraz składu i właściwości roztworu.

Ilość powstających odpadów ciekłych zależy od stosowanej technologii przerobu rud, sprawności suchego odpylania gazu procesowego, a przede wszystkim od techniki i zastosowanych rozwiązań mokrego mycia gazu. W przypadku stosowania techniki pieców szybowych (technologia stara) struga objętościowa gazu jest niestabilna, a ładunek pyłu zmienny. W tych warunkach

elektrofiltry suche są mniej skuteczne, co oznacza większą koncentrację zanieczyszczeń stałych w gazie kierowanym do węzła myjącego.

W dwubiegowych skrubierach Svemco można było stosować stężenie kwasów myjących 15 – 20%. Powodowało to wzrost skuteczności wmywania zanieczyszczeń stałych, jednak kosztem spadku wymywalności związków fluoru i chloru. Urządzenia typu DynaWave pozwalają stosować stężenie roztworu kwasu myjącego nawet do 40%, natomiast skrubery RFS nie pozwalają na stosowanie stężenia roztworu kwasu siarkowego powyżej 5% ze względów technicznych i materiałowych. Stosowanie tej metody w sposób istotny zwiększa ilość odpadowych kwasów płuczkowych, przy lepszym wmywaniu halogenków.

2.4. ODPADY STAŁE

Inną grupą odpadów powstających przy produkcji kwasu siarkowego są odpady stałe, do których zalicza się odsiewy i zużyty katalizator wanadowy wycofany z eksploatacji [12]. Odsiewy powstają podczas operacji przesiewania katalizatora. Natomiast ilość powstających odsiewów i wycofywanego z eksploatacji katalizatora zależy od warunków pracy. Najmniej tego typu odpadów generują instalacje typu siarkowego, najwięcej instalacje typu metalurgicznego i mokrej katalizy. Odpady te są szkodliwe ze względu na zawartość w nich wanadu, a także metali ciężkich w katalizatorach z instalacji typu metalurgicznego. Duży wpływ na ilość powstających odpadów stałych ma także charakterystyka gazu technologicznego. Zawartość np. związków fluoru, chloru i żelaza przyspiesza dezaktywację katalizatora i zwiększa ilość powstających odsiewów.

Po osiągnięciu pewnego stopnia dezaktywacji katalizator wanadowy musi być wycofany z użytkowania ze względu na szereg negatywnych konsekwencji, w tym wzrostu emisji związków siarki powyżej ustalonych limitów bez możliwości ich obniżenia poprzez optymalizację parametrów pracy fabryki [12]. Powodem utraty aktywności katalitycznej są zmiany zachodzące w strukturze i teksturze katalizatora.

Zagrożeniem dla środowiska są depozyty zużytego katalizatora wanadowego [13]. Problem utylizacji tych katalizatorów jest problemem globalnym, a ilość składowanych odpadów i ich skład chemiczny uzasadniają potrzebę rozwiązania tego problemu – tabela 3 [14]. Niebezpieczeństwo skażenia środowiska szkodliwymi związkami znajdującymi się w katalizatorach jest związane z obecnością w odpadach siarczanów i wolnego SO_3 , które w zetknięciu z wilgocią tworzą kwaśny odciek ($\text{pH} < 1$). Wszystkie katalizatory po eksploatacji przemysłowej są zanieczyszczone związkami żelaza. Katalizatory

pracujące w instalacjach typu metalurgicznego są dodatkowo zanieczyszczone metalami ciężkimi charakterystycznymi dla przerabianego surowca w ilościach odpowiadających czasowi pracy katalizatora.

Ilość powstających odpadów katalizatora wanadowego zależy od typu instalacji, warunków i czasu pracy katalizatora oraz częstotliwości postojów technologicznych.

Tabela 3. Zawartość zanieczyszczeń w zużytych katalizatorach wanadowych

Typ instalacji	Składniki aktywne, %				Zanieczyszczenia, %				
	V ₂ O ₅	K ₂ O	(SO ₄) ²⁻	Fe ₂ O ₃	CuO	ZnO	PbO	HgO	CdO
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
S	4,4	7,4	35	1,5	<0,01	<0,01	-	-	-
CuS	5,4	7,8	33	2,4	2,1	0,3	0,6	<0,03	<0,04
ZnS	4,2	5,3	34	1,8	0,3	1,5	1,6	<0,05	<0,06
H ₂ S	5,1	5,6	37	1,5	0,2	0,3	0,2	<0,15	<0,15

S – instalacje typu siarkowego, CuS – instalacje typu metalurgiczne przerabiające gaz po wyprażeniu rud miedziowych, ZnS – instalacje typu metalurgiczne przerabiające gaz po wyprażeniu rud cynkowo-olowiowych, H₂S – instalacja przerabiająca gaz po spaleniu siarkowodoru

Ilość pracującego katalizatora i wielkość odpadów katalizatora można szacować na podstawie projektowego wskaźnika technologicznego zużycia katalizatora wyrażonego w dm³/Mg MH·24h – tabela 4. Zależy on od typu instalacji i stosowanej technologii produkcji kwasu. Najwięcej katalizatora musi być użyte przy realizacji technologii PK/PA, mniej przy technologii DK/DA, najmniej przy technologii TK/TA. Większa ilość katalizatora jest potrzebna w instalacjach typu metalurgicznego dla takiej samej wydajności instalacji. Jest także oczywiste, że ze wzrostem czasu pracy katalizatora w warunkach przemysłowych jego ilość przypadająca na tonę produktu musi być coraz większa, aby utrzymać nałożone limity emisyjne.

Tabela 4. Podstawowe wskaźniki zużycia katalizatora

Wskaźnik	Technologia i parametry	
	PK/PA	DK/DA
1	2	3
Zdolność produkcyjna, ton MH/rok	60 000	min. 100 000
Zużycie kat., dm ³ /tonę MH24h		
instalacje typu siarkowego	220–240	180–200
instalacje typu metalurgicznego	240–280	200–220

MH – monohydrat (100% kwas siarkowy)

Należy pamiętać, że zanieczyszczenia w katalizatorze pochodzą również z procesów korozyjnych zachodzących w instalacjach kwasu siarkowego [15,16]. Są one równie szkodliwe dla właściwości katalizatora, jak omawiane wcześniej zanieczyszczenia gazu procesowego. Nieprzestrzeganie reżimu technologicznego, a więc zbyt wilgotny gaz, zbyt niskie temperatury w aparatach i rurociągach mogą prowadzić do powstawania ognisk korozji, których efektem jest powstawanie siarczanów żelaza będących przyczyną przyspieszonej dezaktywacji katalizatorów.

Najwięcej odsiewów powstaje w instalacjach typu metalurgicznego. Jest to wynikiem trudnych warunków pracy katalizatora, który zużywa się w większym stopniu niż w pozostałych instalacjach. Ze wzrostem czasu wzrasta ilość odsiewów produkcyjnych [17].

W bilansie odpadów użytego katalizatora należy uwzględnić także wymianę katalizatora na nowy. Niektóre instalacje dokonują tej operacji często, np. co 3 lata. Wynika to z konieczności gwarancji bezpieczeństwa produkcji. Ten parametr jest bardzo trudny do określenia nawet od strony technologicznej. Powodem tego jest wpływ bardzo wielu czynników procesowych, ale także poza procesowych.

Powstające na różnych etapach produkcji kwasu siarkowego odpady są szkodliwe. Dlatego ich ilość jest limitowana w pozwoleniu zintegrowanym i musi być zgodna z przyznanymi limitami. Natomiast sposób deponowania odpadów musi odpowiadać obowiązującemu ustawodawstwu.

2.5. INNE ODPADY Z PRODUKCJI MIEDZI

W procesie elektrorafinacji miedzi powstają tzw. szlamy odpadowe zawierające szereg bardzo cennych zanieczyszczeń. Jeszcze nie tak dawno stanowiły one odpad przemysłowy, bardzo uciążliwy ze względu na dużą zawartość szkodliwych zanieczyszczeń. W miarę wzrostu wymogów w zakresie

ochrony środowiska i postępu w zakresie metod ich przerobu odpady te stały się cennym surowcem do produkcji poszukiwanych i bardzo drogich metali, w tym metali szlachetnych i ołowiu.

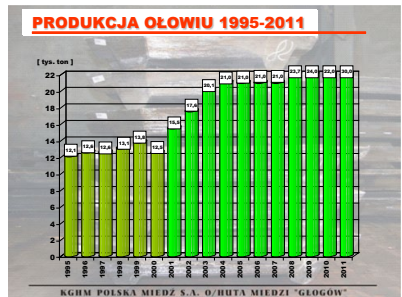
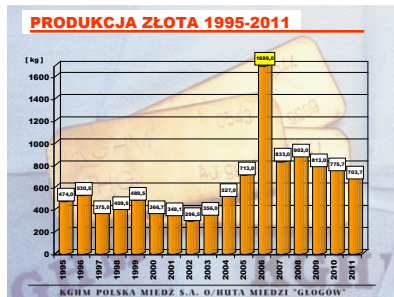
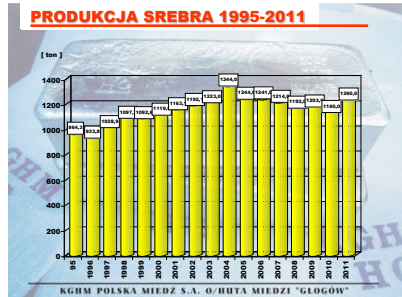
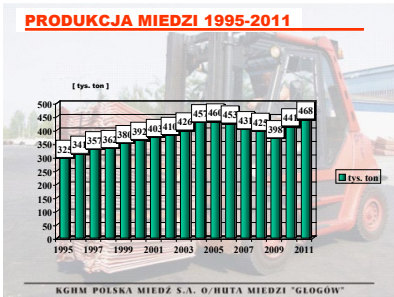
W KGHM POLSKA MIEDŹ S.A. szlamy anodowe wykorzystuje się do produkcji metali szlachetnych – rysunek 4. Ze szlamów tych produkuje się srebro, złoto i selen w różnych postaciach. Wielkość produkcji srebra jest różna w zależności od przerabianego wsadu – rysunek 5. W ostatnim okresie produkcja srebra wynosiła powyżej 1200 ton metalu na rok. Produkcja złota jest także zróżnicowana. W ostatnim okresie wynosiła powyżej 700 kg metalu na rok – rysunek 5.

Innym bardzo cennym metalem odzyskiwanym z odpadów przemysłowych powstałych przy produkcji miedzi jest ołów. Ołów stanowi największą domieszkę towarzyszącą miedzi w przetapianych koncentratkach rodzimych. Jego zawartość przekracza poziom 2,5%. W trakcie przerobu hutniczego ołów koncentruje się w ubocznych produktach procesów pirometalurgicznych – pyłach i szlamach pochodzących z odpylania gazów technologicznych. Produkty te stanowią podstawowe surowce ołowionośne i kierowane są do przerobu na Wydziale Ołowiu Huty Miedzi „Głogów”. Technologia odzysku ołowiu z produktów ubocznych hutnictwa miedzi oparta jest na redukcyjnym przetopie w piecu obrotowo-wahadłowym, zwanym piecem Dörschla rysunek 6. Jest to proces cykliczny i jednostadialny. W trakcie jednej operacji otrzymuje się produkt, którym jest ołów surowy. Po zakończeniu wytopu ciekłe produkty odlewane są do kadzi celem segregacji faz i oddzielenia ołowiu od żużla, kamienia i szpejzy. Ołów surowy o zawartości minimum 98,5% Pb odlewany jest do wlewnic. Obecnie rocznie produkuje się ponad 30 tys. ton ołowiu surowego – rysunek 5. Produkcja metali szlachetnych i ołowiu jest zależna od wielkości produkcji podstawowego produktu jakim jest miedź – rysunek 5.

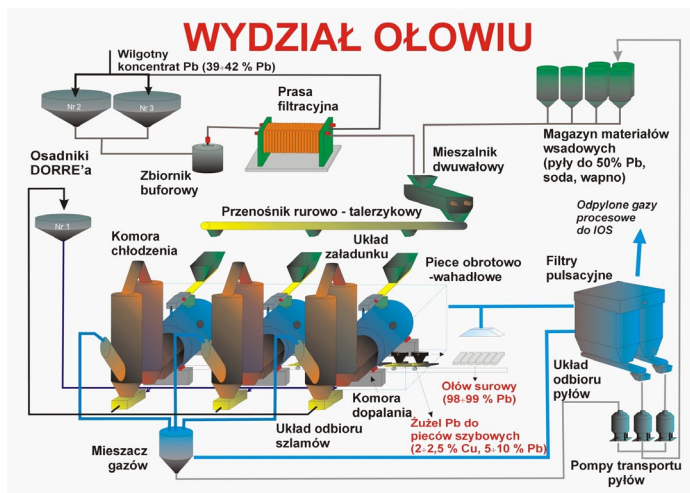
Z odpadów przemysłowych odzyskiwany jest także inny, bardzo cenny metal jakim jest nikiel. Niemal cały nikiel zawarty w koncentratkach miedzionośnych koncentruje się w finalnym produkcie hutniczej fazy przerobu, tj. w miedzi anodowej. Nikiel w procesie elektrolitycznej rafinacji miedzi przechodzi z anod do elektrolitu, stanowiącego surowiec do jego odzysku. Wycofywany z obiegu Hali Wanien elektrolit, po odmiedziowaniu, kierowany jest do procesu zatężania, w wyniku którego następuje krystalizacja surowego siarczanu niklu. Jego drobnoziarniste kryształy po odwirowaniu stanowią produkt końcowy. Wielkość produkcji surowego siarczanu niklu jest zależna od poziomu zawartości niklu w anodach oraz od wielkości produkcji miedzi elektrolitycznej. Obecny poziom rocznej produkcji siarczanu niklu to około 2200 ton, co stanowi 95% ilości niklu wprowadzanego ze wsadem miedzionośnym do hut miedzi.



Rysunek 4. Schemat wydziału metali szlachetnych Huty Miedzi GŁOGÓW



Rysunek 5. Wielkość produkcja metali z odpadów w odniesieniu do produkcji miedzi



Rysunek 6. Schemat wydziału ołowiu Huty Miedzi GŁOGÓW

3. STRATEGIE POSTĘPOWANIA Z ODPADAMI PRZEMYSŁOWYMI

Europejskie Stowarzyszenie Producentów Kwasu Siarkowego zaleca dalszy rozwój technik prowadzących do udoskonalenia procesów technologicznych i unowocześnienia fabryk kwasu siarkowego. W oparciu o ocenę dokonanego postępu oraz wymagania stawiane w zakresie ochrony środowiska, można wyznaczyć na najbliższe 20 lat trzy podstawowe kierunki rozwoju technologii produkcji kwasu siarkowego w zakresie zmniejszenia negatywnego oddziaływania tej produkcji na środowisko.

3.1. ZMNIĘSZENIE ILOŚCI ODPADÓW GAZOWYCH.

W zakresie zmniejszenia ilości odpadów gazowych z fabryk kwasu siarkowego badania powinny pójść w następujących głównych kierunkach:

- Zmiany technologii.
- Autotrmiczności procesu.
- Optymalizacji parametrów pracy w wydłużonych cyklach produkcyjnych.

Zmiana technologii jest uznana przez BAT za właściwą drogę zmniejszenia emisji ditlenku siarki do atmosfery. Technologia przyszłości będzie technologia trzostopniowa TK/TA opracowana w Polsce. Technologia pozwala zwiększyć wydajność procesu utleniania SO_2 do 99,99% przy stężeniu SO_2 w gazie 11-15%,

a wielkość emisji związków siarki jest stabilna niezależnie od długości cyklu produkcyjnego i około 40 razy mniejsza (50ppm) w stosunku do możliwości technologii DK/DA. Wskaźnik zużycia siarki wynosi zaledwie 327 kg/t MH, a wskaźnik ilości katalizatora 160-180 dm³/t MH*24h. Atrakcyjność tego rozwiązania wynika z bardzo dużych korzyści ekonomicznych (zmniejszenie gabarytów instalacji, energii przetłaczania gazu itp.) oraz ekologicznych. Technologia ta umożliwia także intensyfikację produkcji kwasu bez przekroczenia dopuszczalnych norm emisyjnych. Jest szczególnie atrakcyjną propozycją dla instalacji typu metalurgicznego, gdyż pozwala zmniejszyć gabaryty poszczególnych aparatów i gazociągów, zwiększyć wskaźniki odzysku siarki i zużycia energii, zminimalizować koszty budowy komina przy równoczesnej intensyfikacji części ogniowej (wzrost produkcji metalu). Obecnie istnieją podstawy do jej wdrożenia w tych instalacjach.

Bardzo ważnym zagadnieniem jest projektowanie autotermicznych układów węzła kontaktowo – absorpcyjnego dla fabryk kwasu siarkowego typu metalurgicznego, w których stężenie SO₂ w przerabianym gazie jest determinowane stosowaną technologią przerobu koncentratu. Autotermiczność procesu decyduje w dużym stopniu o możliwości zmniejszenia wielkości emisji związków siarki. Konsekwencją utraty autotermiczności jest zawsze wzrost emisji. Głównie dotyczy to instalacji typu metalurgicznego, w których stężenie SO₂ w gazie kierowanym do fabryki kwasu siarkowego jest małe i limitowane różnymi czynnikami niezależnymi od realizowanej technologii. Zastosowanie w tych instalacjach technologii wielostopniowej wymaga precyzyjnego, jednocześnie elastycznego, międzystopniowego rozdziału ciepła procesowego z wykorzystaniem wszystkich istniejących rezerw i maksymalnym wyeliminowaniem strat ciepła. Rozwiązanie tego problemu w instalacjach typu metalurgicznego jest zawsze trudne i wymaga dalszych badań. Należy opracować koncepcje pozwalające na bardziej optymalny międzypółkowy rozdział ciepła poprzez wykorzystanie dynamicznego układu kinetycznego jaki istnieje pomiędzy I i II półką aparatu kontaktowego jednak dla technologii DK/DA. Rozwiązanie to przewyższa techniki BAT, a jego zastosowanie daje dodatkowe korzyści ekonomiczne. Możliwe są inne rozwiązania aplikacyjne tej koncepcji. Pierwsze polegać powinno na kontrolowanym zwiększeniu ilości katalizatora na II półce i stworzeniu możliwości przejmowania obciążenia z I półki. To rozwiązanie nie wymaga żadnej przeróbki węzła kontaktowego, jest jednak najmniej efektywne. Drugie rozwiązanie może polegać na kontrolowanym przekazywaniu obciążenia na II półkę aparatu kontaktowego. Wymaga ono jednak zmiany w obiegu gazu na aparacie kontaktowym. Zaletą tego rozwiązania jest ilość wymienników ciepła po I półce. Wadą jest natomiast elastyczność dynamicznego układu kinetycznego.

Trzecim kierunkiem pozwalającym zmniejszyć emisję związków siarki jest optymalizacja parametrów pracy instalacji. Ten kierunek jest szczególnie ważny ze względu na tendencję do wydłużania cykli produkcyjnych. Niebezpieczeństwo związane z wydłużeniem cyklu polega na odstępstwach od optymalnych parametrów pracy węzła kontaktowo – absorpcyjnego, niekiedy w zakresy uniemożliwiające przywrócenie wartości optymalnych. Odstępstwa od parametrów optymalnych, następujące z biegiem czasu trwania cyklu produkcyjnego, powodują zawsze zaburzenia procesu i związane z tym wzrost emisji związków siarki. W konsekwencji może także dojść do utraty autotermiczności procesu, z czym związany jest dalszy wzrost emisji i pogorszenie wskaźników opłacalności produkcji kwasu. Bez optymalizacji procesu w całym cyklu produkcyjnym nie jest możliwe zmniejszenie średniorocznej emisji SO_2 . Istotny wpływ na wielkość emisji związków siarki ma przyjęta koncepcja układu technologicznego węzła kontaktowo – absorpcyjnego. Dlatego stosowanie optymalnych parametrów pracy instalacji jest warunkiem koniecznym do uzyskiwania wysokiej wydajności procesu utleniania SO_2 i absorpcji SO_3 . Technika optymalizacji parametrów pracy węzła kontaktowo – absorpcyjnego polega na:

- określeniu rzeczywistej szybkości reakcji utleniania SO_2 na stosowanym katalizatorze,
- określeniu rzeczywistych możliwości wymiany ciepła w poszczególnych wymiennikach ciepła,
- obliczeniu rozkładu masy wanadowej gwarantującego uzyskanie założonych parametrów dla stosowanego obciążenia i uwzględniającego możliwości wymiany ciepła,
- ustaleniu przedziałów temperaturowych pracy poszczególnych półek gwarantujących utrzymanie autotermiczności procesu w cyklu produkcyjnym,
- nadzorze nad pracą instalacji w cyklu produkcyjnym i weryfikacji zastosowanych rozwiązań.

Efektem optymalizacji parametrów procesu produkcji kwasu siarkowego jest możliwość wydłużenia cykli produkcyjnych do nawet 4 lat bez postoju przy równoczesnej stabilizacji wielkości emisji związków siarki do atmosfery.

3.2. ZMNIĘSIENIE ILOŚCI ODPADÓW CIEKŁYCH

Wzrost wymogów w zakresie ochrony środowiska i nakładane kary wymuszają konieczność poszukiwań nowych rozwiązań, które powinny pójść w kierunkach:

- Zmian w procesie pirometalurgicznego przerobu rud metali

nieżelaznych uniemożliwiających lub znacznie ograniczających powstawanie tritlenku siarki. Pozwoli to zmniejszyć ilość odpadowych kwasów płuczkowych.

- Zmian w procesie pirometalurgicznego przerobu rud metali nieżelaznych uniemożliwiających powstawanie kwasu nitrozylosiarkowego będącego wtórnym źródłem emisji związków siarki i azotu. Pozwoli to zwiększyć bezpieczeństwo procesowe i zmniejszyć emisję związków siarki i azotu do atmosfery pochodzących z rozkładu kwasu nitrozylosiarkowego.
- Poprawy skuteczności usuwania związków fluoru i chloru poprzez zastosowanie metod selektywnych. Zwiększy to bezpieczeństwo procesu i spowoduje zmniejszenie emisji związków siarki do atmosfery.
- Stosowanie metod i urządzeń pozwalających zwiększyć stężenie roztworu kwasu myjącego. Pozwoli to zwiększyć skuteczność wymywania zanieczyszczeń metalicznych i zmniejszyć ilości odpadów ciekłych.
- Skuteczniejszych metod utylizacji kwasów odpadowych, polegających na trwałym wytrącaniu zanieczyszczeń metalicznych oraz neutralizacji roztworu kwasu pozbawionego tych zanieczyszczeń.

Zanieczyszczenia metaliczne z kwasów odpadowych są stabilizowane wysokim pH. Z czasem następuje jednak systematyczne zakwaszanie tych składowisk (między innymi w wyniku emisji związków siarki – emisja kwaśna), w efekcie czego następuje powolny wzrost mobilności metali ciężkich i ich bardzo szkodliwa infiltracja środowiskowa.

Przy poszukiwaniu nowych sposobów stabilizacji chemicznej tych odpadów należy uwzględnić zawartość w nich pewnej ilości SO_2 i wykorzystać ten fakt przy opracowywaniu technologii skutecznego stabilizowania chemicznego metali ciężkich.

3.3. ZMNIJSZENIE ILOŚCI ODPADÓW STAŁYCH

Badania nad zmniejszeniem ilości odpadów stałych powinny pójść w dwóch kierunkach:

1. Kompleksowego zagospodarowania odpadów.
2. Fazowych układów niskotemperaturowych mniej wrażliwych na zmiany struktury i tekstury pod wpływem pracy w warunkach przemysłowych gwarantujących wysoką i stabilną aktywność katalityczną, a więc w kierunku innym niż wskazywany w BAT katalizator modyfikowany cezem.

Oferowanych jest szereg metod odzyskiwania składników fazy aktywnej, a w ostatnim okresie w Polsce opracowana została metoda kompleksowego ich

zagospodarowania będąca ekonomicznie uzasadnioną wizją przyszłościową. Prace nad kompleksowym zagospodarowaniem tych odpadów muszą być kontynuowane ponieważ odzysk wanadu ze zużytych katalizatorów jest procesem złożonym i trudnym do realizacji przemysłowej ze względu na występowanie wanadu na różnym stopniu utleniania w postaci związków chemicznych o różnych i odmiennych właściwościach. Trudność w rozwiązaniu tego problemu jest związana także z obecnością żelaza we wszystkich tego typu odpadach. Żelazo występuje w postaci różnych połączeń z wanadem i potasem (typu $K_3Me(SO_4)_3$ i $KMe(SO_4)_2$ gdzie $Me=V, Fe$), przy czym temperatura ich topnienia wzrasta ze wzrostem udziału molowego żelaza w cząsteczce.

Dlatego badania nad kompleksowym zagospodarowaniem odpadowego katalizatora powinny uwzględniać odzysk składników fazy aktywnej i nośnika w postaci użytecznych produktów lub nieszkodliwych depozytów. Katalizatory zawierające zanieczyszczenia metaliczne powinny być poddane przeróbce specjalnymi metodami lub poddane zagospodarowaniu w sposób pozwalający na ekologicznie bezpieczne deponowanie tych odpadów w środowisku. Razem z tymi odpadami powinny być zagospodarowane odpady powstałe z odzysku wanadu. W ten sposób rozwiązany zostanie problem usunięcia z roztworów poreakcyjnych resztek wanadu lub metali ciężkich.

Drugi kierunek poszukiwania rozwiązań powinien prowadzić do radykalnych zmian właściwości katalizacyjnych katalizatorów lub mechanizmu utleniania poprzez między innymi wykorzystanie właściwości niektórych substancji chemicznych. Nowe możliwości w zakresie katalizatorów do utleniania SO_2 będą najprawdopodobniej związane ze zmianą jego struktury i tekstury i muszą doprowadzić do obniżenia temperatury zapłonu, zmiany struktury geometrycznej centrów aktywnych lub klastrów powierzchniowych oraz modyfikacji centrów aktywnych w kierunku poprawy warunków transportu tlenu między reagentami. Stan wiedzy w zakresie katalizy przemysłowej pozwala oczekiwać takich rozwiązań.

Kierunek ten może stać się podstawą zmian rewolucyjnych w katalizie przemysłowej. Wdrożenie nowego typu katalizatorów poprawi ekonomikę procesu i ustabilizuje na niskim poziomie wielkość emisji ditlenku siarki i częściowo tritlenku siarki w wydłużanych cyklach produkcyjnych.

4. PODSUMOWANIE

1. Stosowane w Polsce technologie produkcji kwasu siarkowego są zgodne z wymogami BAT, a branża jest właściwie przygotowana i spełnienia wymogi obowiązującego ustawodawstwa.
2. W produkcji kwasu siarkowego powstają odpady ciekłe, stałe i gazowe,

- a ich ilość i rodzaj zależą od typu instalacji, wielkości produkcji kwasu, stosowanej technologii, możliwości zapewnienia optymalnych parametrów pracy instalacji w cyklu produkcyjnym oraz skuteczności stosowanych urządzeń wspomagających.
3. Stosowane są techniki pozwalające ograniczać wielkość odpadów oraz stabilizować bądź utylizować te odpady w sposób ograniczający ich negatywny wpływ na środowisko zgodnie z obowiązującym ustawodawstwem.
 4. Konieczny będzie dalszy rozwój tej branży prowadzący do ograniczenia negatywnego oddziaływania tej produkcji na środowisko i poprawy wskaźników ekonomicznych produkcji kwasu siarkowego.
 5. Wskazane zostały kierunki koniecznych badań prowadzące do zmniejszenia ilości generowanych odpadów i poprawy poziomu technologiczno – technicznego tego przemysłu.
 6. Realizacja wyznaczonych kierunków badawczych pozwoli na poprawę stanu środowiska objętego oddziaływaniem tych zakładów, co stworzy możliwości jego bezpiecznego wykorzystywania.

LITERATURA

1. Rocznik statystyczny Polski 2012. Warszawa 2012
2. Grzesiak P. Kwas siarkowy. Tom 1. Metody i technologie produkcji kwasu siarkowego. IOR Poznań 2002, ISBN 83-916204-2-5.
3. Grzesiak P. Kwas siarkowy. Tom 3. Rozwój produkcji kwasu siarkowego w Polsce. IOR Poznań 2004, ISBN 83-89867-15-X.
4. Grzesiak P. Kwas siarkowy. Tom 2. Najlepsze dostępne techniki w produkcji kwasu siarkowego. IOR Poznań 2004, ISBN 83-916204-7-6
5. Grzesiak P. (2008) Odpady w przemyśle chemicznym. (140-145) Chemik, 3
6. Grzesiak P., Grobela M. (2005). Możliwości ograniczenia emisji związków siarki z fabryk kwasu siarkowego w wyniku optymalizacji procesów. (51-66). W Chemiczne aspekty badań środowiska. Tom 3. Schroeder G. (red.) UAM Poznań ss. 81 ISBN 83-89936-04-6
7. Szczeńsiak S. Metoda Solinox alternatywą usuwania SO_2 z gazów odlotowych (217-221). W „Kwas siarkowy wczoraj – dziś i jutro”. (Red. Grzesiak P., Schroeder G., Pruszyński S.). WNT IOR Poznań 2000
8. Szymańczak A. Inwestycje dostosowujące stosowaną technikę do wymogów BAT w fosforach gdańskich (201-204). W „Kwas siarkowy

- nowe wyzwania. (Red. Grzesiak P., Schroeder G., Pruszyński S.). WNT IOR Poznań 2003
9. Chmielarz A., Traczewski W., Koryciński Z. (2001). Oczyszczanie gazów technologicznych w pilotowej instalacji skrubera DynaWave. (77-82). W „Kwas siarkowy na progu integracji europejskiej” (Red. Grzesiak P., Schroeder G., Pruszyński S.), Instytut Ochrony Roślin, Poznań ISBN 83-916204-0-9 SS 391
 10. Kadłubiec A. (2003). Przegląd współczesnych rozwiązań technologiczno-aparaturowych, dla węzłów chłodzenia i mycia gazów, w fabrykach kwasu siarkowego przy hutach metali kolorowych. (255-236). W „Kwas siarkowy nowe wyzwania” (Red. Grzesiak P., Schroeder G., Pruszyński S.), Instytut Ochrony Roślin, Poznań ISBN 83-916204-9-2 SS 292
 11. Grzesiak P. (2002). Produkcja kwasu siarkowego w hutnictwie metali nieżelaznych. Część 1. Metody, technologie i przygotowanie gazu. Rudy i Metale Nieżelazne 3, 112 ÷ 119
 12. Grzesiak P. Kwas siarkowy. Tom 5. Katalizatory wanadowe do utleniania SO_2 . IOR Poznań 2005, ISBN 83-89867-50-8
 13. Grzesiak J. (2007). Charakterystyka ekologiczna niektórych depozytów powstających w produkcji kwasu siarkowego. (55-77). W „Kompleksowe zagospodarowanie szkodliwych odpadów katalizatora wanadowego stosowanego do utleniania SO_2 ” (Red. Trypuć M., Grzesiak P., Mazurek K., Grobela M.), WN IOR PIB, Poznań, ISBN 978-83-89867-18-6
 14. Hłyń T., Grzesiak P., Woźniak W. (2007). Charakterystyka krajowego potencjału produkcji kwasu i bilans zużytych mas wanadowych (119-143). W „Kompleksowe zagospodarowanie szkodliwych odpadów katalizatora wanadowego stosowanego do utleniania SO_2 ” (Red. Trypuć M., Grzesiak P., Mazurek K., Grobela M.), WN IOR PIB, Poznań, ISBN 978-83-89867-18-6
 15. Grobela M., Grzesiak P., Motąła R. (2010) Wpływ żelaza tlenkowego na właściwości i żywotność katalizatora wanadowego do utleniania SO_2 . (178-182) P. Chemiczny 89, 2
 16. Grzesiak P. Grobela M. (2007) Kwas Siarkowy. Tom 9. Wpływ żelaza na niektóre właściwości katalizatora wanadowego stosowanego do utleniania SO_2 . Instytut Ochrony Roślin Poznań
 17. Kompleksowe zagospodarowanie szkodliwych odpadów katalizatora wanadowego stosowanego do utleniania SO_2 . Raport końcowy z realizacji projektu badawczego rozwojowego R0503502, Toruń 2010

Rozdział 3

EKOLOGICZNE ASPEKTY PRODUKCJI TRITLENKU SIARKI

Piotr Grzesiak

Instytut Ochrony Roślin – PIB, Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska,
ul. W. Węgorka 20, 60-318 Poznań

Przedstawiono wyniki badań optymalizacyjnych prowadzonych w całym cyklu produkcyjnym instalacji otrzymywania gazowego SO_3 w PCC EXOL w Brzegu Dolnym i ich wpływ na wielkość produkcji sulfonatów oraz wielkość odpadowych związków siarki. Badania optymalizacyjne obejmują wyznaczenie rzeczywistych parametrów kinetycznych procesu, obliczenie rozkładu katalizatora na poszczególnych półkach aparatu kontaktowego oraz weryfikację parametrów uzyskiwanych w warunkach produkcyjnych.

1. WSTĘP

Niektóre zakłady produkujące środki chemii gospodarczej posiadają instalacje otrzymywania gazowego tritlenku siarki stosowanego do sulfonowania związków organicznych. Jednym z takich zakładów jest PCC EXOL w Brzegu Dolnym. W zakresie technologicznym instalacje są bardzo zbliżona do przemysłowych fabryk kwasu siarkowego. Jedyne różnice dotyczą gabarytów poszczególnych aparatów i urządzeń.

Instalacje przeznaczone do wytwarzania gazowego tritlenku siarki posiadają dwa podstawowe węzły: filtracji i spalania siarki oraz węzeł kontaktowy. Instalacje te nie posiadają układu absorpcji SO_3 , ponieważ produkt reakcji utleniania SO_2 jest surowcem w procesie sulfonacji. W skład węzła kontaktowego wchodzi aparat kontaktowy i wymienniki ciepła, a reakcja utleniania SO_2 przebiega

z udziałem katalizatora wanadowego.

Instalacje te posiadają takie same problemy ruchowe, jak klasyczne instalacje kwasu siarkowego. Największym z nich jest utrzymanie wydajności termodynamicznej aparatu kontaktowego w całym cyklu produkcyjnym. Spadek wydajności powoduje pogorszenie jakości sulfonatów i spadek produkcji alkilobenzenu oraz wzrost ilości SO_2 w gazie po aparacie kontaktowym – wzrost kosztów utylizacji odpadowego ditlenku siarki. Wydłużenie cyklu produkcyjnego (wylimitowanie postojów) jest możliwe między innymi poprzez zastosowanie katalizatora niskooporowego w kształcie pierścieni Raschiga. Niezależnie od typu katalizatora, ze wzrostem czasu pracy instalacji wzrasta systematycznie opór hydrauliczny aparatu półek kontaktowych, co powoduje spadek przemian półkowych i w konsekwencji spadek przemiany całkowitej. Dlatego warunkiem koniecznym utrzymanie wydajności procesu utleniania SO_2 w całym cyklu produkcyjnym jest optymalizacja parametrów pracy aparatu kontaktowego.

Optymalizacja procesu obejmuje badanie właściwości stosowanego katalizatora i określenie jego dalszej przydatności przemysłowej. Badanie te obejmują wyznaczenie zależności rzeczywistej szybkości reakcji utleniania SO_2 od temperatury $r=f(t)$ i przemiany $r=f(x)$ i obliczenie w oparciu o uzyskane dane kinetyczne półkowych rozkładów katalizatora oraz właściwych nadmiarów masy, warunkowanych przyjętą strategią produkcyjną. Dla obliczonego rozkładu katalizatora należy także określić optymalne przedziały temperaturowe pracy półek, uwzględniając możliwości wymiany ciepła w poszczególnych wymiennikach ciepła. Przy obliczeniach rozkładu katalizatora należy uwzględnić wszystkie występujące uwarunkowania procesowe, które mają wpływ na przebieg procesu utleniania SO_2 w aparacie kontaktowym.

Kolejnym etapem są badania parametrów pracy instalacji w całym cyklu produkcyjnym i ich optymalizacja, pozwalająca utrzymać maksymalną wydajność termodynamiczną aparatu – najniższą zawartość SO_2 w gazie kierowanym do sulfonatorów. Badania optymalizacyjne w instalacji PCC EXOL obejmują wykonanie kilku serii pomiarowe w ciągu roku i opracowanie zaleceń dotyczących dalszej eksploatacji. Taki schemat postępowania daje możliwość przeprowadzenia analizy porównawczej otrzymanych wyniki, dokonywać ich optymalizacji oraz opracowywać wytyczne do dalszej eksploatacji instalacji.

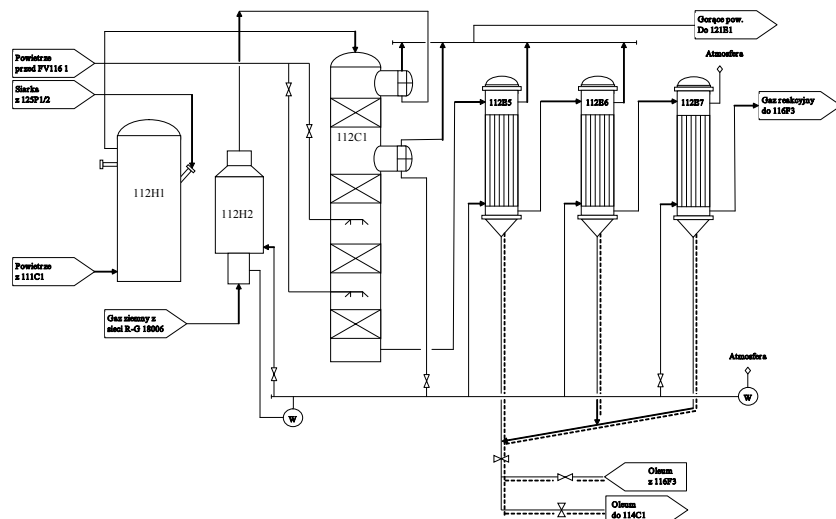
Analiza stosowanych parametrów pracy instalacji i ich optymalizacja jest konieczna ze względu na obowiązujące ustawodawstwo i wymogi BAT w zakresie maksymalizacji półkowych wydajności procesu utleniania SO_2 , szczególnie w przypadku stosowania technologii opartej na procesach jednostopniowych PK/PA, małej średnicy aparatu kontaktowego i przyjętym rozwiązaniem w zakresie wymiany ciepła oraz hydrauliki przepływu gazu

związanym z dostrzykiem powietrza chłodzącego po II i III półce.

Badania parametrów pracy pozwalają także opracować zalecenia dotyczące działań przed postojowymi i podjąć racjonalną decyzję dotyczącą zakupu katalizatora na uzupełnienie strat przesiewania masy i korekty wypełnień półkowych w następstwie jego dezaktywacji.

2. OPIS I PRZEBIEG PROCESU

Instalacja otrzymywania gazowego SO_3 w PCC EXOL pracuje według klasycznej technologii opartej na pojedynczym kontaktowaniu SO_2 – rysunek 1. Proces technologiczny przebiega w sposób następujący: osuszone powietrze jest tłoczone do pieca. W piecu następuje spalenie siarki w wyniku czego tworzy się SO_2 oraz wydzielana znaczna ilość ciepła i temperatura gazu wzrasta do około $640\text{--}680^\circ\text{C}$. W wyniku spalania siarki powstaje pył, który jest transportowany do aparatu kontaktowego. Gorący gaz kierowany jest do aparatu kontaktowego, gdzie jest chłodzony do temperatury około $430\text{--}440^\circ\text{C}$ w wymienniku ciepła znajdującym się w górnej części aparatu kontaktowego i kierowany na I półkę aparatu kontaktowego.



Rysunek 1. Schemat technologiczny instalacji otrzymywania gazowego SO_3 w PCC EXOL

W wyniku procesu utleniania SO_2 gaz podgrzewa się do temperatury 560–590°C, przy czym temperatura gazu zależy od stężenia SO_2 w gazie kierowanym do aparatu kontaktowego i uzyskiwanej przemiany na I półce. Schłodzony w wymienniku ciepła usytuowanym wewnątrz aparatu kontaktowego gaz o temperaturze 435–445°C jest kierowany na II półkę aparatu kontaktowego, na której następuje dalsze utlenienie SO_2 do SO_3 , w wyniku czego temperatura gazu po II półce wzrasta do około 440–480°C. Po II półce gaz jest chłodzony bezprzeponowo poprzez dostrzyk odpowiedniej objętości osuszonego powietrza, przy czym powietrze na II półkę jest rozprowadzane poprzez odpowiedniej konstrukcji dystrybutor. Temperatura gazu kierowanego na III półkę powinna wynosić 435–445°C. Na III półce następuje dalsze utlenienie SO_2 , a temperatura wzrasta w wyniku tego procesu do około 435–460°C. Gaz kierowany na IV półkę jest chłodzony również bezprzeponowo w wyniku dostrzyku osuszonego powietrza w ilości pozwalającej schłodzić gaz do temperatury 415–430°C. Dostrzyk powietrza po III półce następuje już bezpośrednio nad półkę. Po IV półce gaz o temperaturze około 410–450°C jest kierowany do chłodnicy i dalej do sulfonatorów.

2.1. PROJEKTOWE PARAMETRY APARATU KONTAKTOWEGO

Średnica	1,76 m
Powierzchnia czynna półki	2,43 m ²

I półka AK

Katalizator typ LP220	pierścienie ϕ 10/5 mm
Wysokość warstwy	0,450 m
Objętość katalizatora	1,1 m ³
Masa katalizatora około	60 kg
Temperatura pracy	430-440 ÷ 560-592°C

II półka AK

Katalizator LP110	pierścienie ϕ 11/4 mm
Wysokość warstwy	0,500 m
Objętość katalizatora	1,21 m ³
Masa katalizatora około	726 kg
Temperatura pracy	435-445 ÷ 440-480°C

III półka AK

Katalizator LP110	pierścienie ϕ 11/4 mm
Wysokość warstwy	0,500 m

Objętość katalizatora	1,21 m ³
Masa katalizatora około	726 kg
Temperatura pracy	435-445 ÷ 435-460°C

IV półka AK

Katalizator LP110	pierścienie ϕ 11/4 mm
Wysokość warstwy	0,550 m
Objętość katalizatora	1,32 m ³
Masa katalizatora około	792 kg
Temperatura pracy	415-430 ÷ 410-450°C

Całkowita objętość katalizatora

LP220 – 1100 dm ³
LP110 – 3740 dm ³

Całkowita masa katalizatora – 2904 kg

3. BADANIE WŁAŚCIWOŚCI KATALIZATORÓW

Ocenie poddawane były próbki katalizatora pobranego z poszczególnych półek aparatu kontaktowego. Badanie obejmowały oznaczenia własności fizycznych (ciężar nasypowy, ścieralność, wytrzymałość na ściskanie), właściwości chemicznych (zawartość V₂O₅, zawartość K₂O, zawartość SO₃) oraz oznaczenia właściwości katalitycznych. Badania prowadzono zgodnie z metodyką stosowaną w badaniach katalizatora wanadowego [1,2].

3.1. IDENTYFIKACJA PRÓBEK KATALIZATORA

Pierwszą czynnością przy ocenie właściwości katalizatora jest jego identyfikacja, która obejmuje miejsce pracy i typ katalizatora, kształt granulek, powierzchnię katalitycznie czynną, zjawiska zachodzące w otworze wewnętrznym (w przypadku katalizatora pierścieniowego). Najczęściej ocenie poddaje się katalizator pracujący w górnej, środkowej i dolnej części I półki I, natomiast z pozostałych półek przekazuje się do oceny po jednej próbce średniej – tabela 1. Większa ilość próbek z I Półki wynika z warunków pracy katalizatora i skali zachodzących zmian.

Bardzo istotnym w ocenie katalizatora jest kształt granulek. W wyniku dłuższej eksploatacji w warunkach przemysłowych mamy do czynienia z osłabieniem wytrzymałości mechanicznej granulek i nadmiernym ścieraniem, czy wręcz pękaniem granulek. W próbkach pojawiają się często półpierścienie

lub łupki, których obecność świadczy o nadmiernym zużyciu katalizatora. Efektem tego będzie wzrost oporów warstw i szybsze ich zapylenie w następstwie pogorszenia współczynnika pyłochłonności warstwy oraz pogorszenie hydrauliki przepływu gazu. Współczynnik ten określa zdolność warstwy do gromadzenia pyłu bez wzrostu oporu hydraulicznego. Katalizatory pierścieniowe mają ten współczynnik znacznie wyższy niż katalizatory cylindryczne, stąd możliwość pracy tych katalizatorów w dłuższym okresie bez konieczności przesiewania masy. Współczynnik ten zależy między od średnicy zewnętrznej i wewnętrznej katalizatora i długości granulki. Dlatego wzrost niejednorodności w zakresie rozmiarów granulek jest zawsze niepokojący i musi być brany pod uwagę przy określaniu przydatności katalizatora do dalszej eksploatacji. Podczas przesiewania katalizatora zostają w znacznym stopniu odsiane półpierścienie i łupki, dlatego właściwości fizyczne katalizatora ulegają poprawie.

Tabela 1. Specyfikacja próbek katalizatora z instalacji PCC EXOL

Lp.	Próbka	Typ katalizatora	Miejsce pracy
1	2	3	4
1	P1-IG	XLLP220 – pierścienie karbowane	I półka – góra warstwy
2	P2-IS	XLLP220 – pierścienie karbowane	I półka – środek warstwy
3	P3-ID	XLLP220 – pierścienie karbowane	I półka – dół warstwy
4	P4-II	XLLP110 – pierścienie karbowane	II półka
5	P7-III	XLLP110 – pierścienie karbowane	III półka
6	P8-IV	XLLP110 – pierścienie karbowane	IV półka

Oprócz kształtu, identyfikacja obejmuje także ocenę powierzchni katalitycznie czynnej granulek. Często na powierzchni granulek występują z różnych przyczyn przebarwienia inne od klasycznego koloru katalizatora. Jedną z przyczyn może być tzw. powierzchniowe wysalanie składników fazy aktywnej. To zjawisko jest niezmiernie niebezpieczne, ponieważ stop ten jest najczęściej nieużyteczny w procesie katalizy. Powodem jego pojawienia się na powierzchni jest znaczny wzrost objętości molowej związków wanadu i potasu pod wpływem tworzenia połączeń z żelazem. Obecność żelaza w fazie aktywnej prowadzi do tworzenia się połączeń K-Fe-V o temperaturze topnienia wyższej od związków wolnych od żelaza, przy czym ze wzrostem udziału molowego

żelaza wzrasta także temperatura ich topnienia. Dlatego obserwuje się w katalizatorach zawierających podwyższone ilości żelaza spadek aktywności katalitycznej pomimo prawidłowego składu fazy aktywnej. Pierwszym sygnałem potwierdzającym możliwość zachodzenia tego typu zmian jest obecność zendry w katalizatorze. Niekiedy mamy do czynienia jedynie z powierzchniowymi przebarwieniami, których przyczyną jest niewydmuchane SO_3 , odpowiedzialne za tworzenie związków wanadu na różnym stopniu utlenienia. To zjawisko nie jest groźne jeżeli potrafimy ograniczyć dostęp wilgoci do katalizatora. Od stopnia zabezpieczenia przed dostępem wilgoci zależy skala tych zmian. Przy prawidłowym postępowaniu skutki tego zjawiska nie są niebezpieczne i mają nieduży wpływ na właściwości katalizatora.

Przy ocenie dalszej przydatności przemysłowej katalizatorów ważnym jest rozpoznanie, czy występuje zjawisko korkowania wewnętrznych otworów granulek. Jeżeli takie zjawisko występuje, grozi to szeregiem konsekwencji wpływających negatywnie na pracę warstwy katalizatora i jest podstawą podjęcia decyzji o zatrzymaniu instalacji celem dokonania przesiana katalizatora. To zjawisko jest powodem narastających trudności w hydraulice przepływie gazu przez warstwy katalizatora, tworzenia się martwych kinetycznie stożków, a także pogorszenia wymiany ciepła. Konsekwencją nierównomiernego przepływu gazu przez warstwę są lokalne przegrzewania masy, co ogranicza możliwości kinetyczne półki kontaktowej.

Pracujący w warunkach przemysłowych katalizator ulega dezaktywacji z powodu między innymi: rekrystalizacji układu aktywnego, ubytku V_2O_5 i K_2O lub zapylenia warstwy. W procesie spalania siarki tworzy się w piecu pewna ilość stałej, nieorganicznej substancji tzw. popiołu, który transportowany jest w gazie do aparatu kontaktowego. Pył osadza się głównie na I półce tworząc po pewnym czasie nieprzepuszczalną dla gazu warstwę i wzrost oporu. Gaz zaczyna płynąć w kierunkach uprzywilejowanych (w miejscach najmniejszego oporu) i wyeliminowanie części katalizatora z procesu utleniania SO_2 i obniżenie przemiany. W wyniku tego może następować lokalne przegrzewanie katalizatora (zmiany fazowe w fazie aktywnej).

Poniżej zamieszczono identyfikację próbek katalizatora pracującego w PCC EXOL i przekazanego do badania właściwości.

PRÓBKA P1-IG

Masa wanadowa typu XLP220 o średnicach ϕ 11/4 pobrana z górnej części warstwy I półki. Katalizator posiada jednorodny kształt. W próbce nie stwierdza się obecności $\frac{1}{2}$ pierścieni czy łupków. Długość granulek niejednorodna. Na powierzchni licznych granulek występują przebarwienia ciemnozielone.

W próbce stwierdzono obecności zendry (głównie) i pyłu. W części granulek stwierdza się zjawisko korkowania wewnętrznych otworów. Katalizator koloru żółto-piaskowego.

PRÓBKA P2-IS

Masa wanadowa typu XLP220 o średnicach ϕ 11/4 pobrana ze środka warstwy I półki. Katalizator posiada jednorodny kształt. Długość granulek niejednorodna. Na powierzchni licznych granulek występują przebarwienia ciemnozielone. W próbce stwierdzono obecności pyłu i nieznaczne ilości zendry. W pojedynczych granulach stwierdza się zjawisko korkowania wewnętrznych otworów. Katalizator koloru żółto-piaskowego.

PRÓBKA P3-ID

Masa wanadowa typu XLP220 o średnicach ϕ 11/4 pobrana z dolnej części warstwy I półki. Katalizator posiada jednorodny kształt. Długość granulek niejednorodna. W próbce stwierdzono obecności nieznacznej ilości pyłu. Na powierzchni pojedynczych granulek występują przebarwienia ciemnozielone. Katalizator koloru żółtego.

PRÓBKA P4-II

Masa wanadowa typu XLP110 o średnicach ϕ 11/4 pobrana z II półki. Katalizator posiada jednorodny kształt. Długość granulek niejednorodna. W próbce stwierdzono obecności nieznacznej ilości pyłu. Na powierzchni licznych granulek występują przebarwienia ciemnozielone. Katalizator koloru żółtego.

PRÓBKA P5-III

Masa wanadowa typu XLP110 o średnicach ϕ 11/4 pobrana z III półki. Katalizator posiada jednorodny kształt. Długość granulek niejednorodna. W próbce stwierdzono obecności nieznacznej ilości pyłu. Na powierzchni większości granulek stwierdza się przebarwienia ciemnozielone. Katalizator koloru żółtego.

PRÓBKA P6-IV

Masa wanadowa typu XLP110 o średnicach ϕ 11/4 pobrana z IV półki. Katalizator posiada jednorodny kształt. Długość granulek niejednorodna. Na powierzchni licznych granulek stwierdza się pojedyncze (czętki) przebarwienia

ciemnozielone. Katalizator koloru żółtego.

Badania kinetyczne prowadzono na uśrednionych próbkach dla każdej półki w następujących warunkach porównywalnych:

SO₂ - 6%
 O₂ - 15%
 N₂ - 79%

Prędkość liniowa przepływu gazu (v) – 0,3 Nm/s.

3.2. BADANIA WŁAŚCIWOŚCI KATALIZATORÓW

Wyniki badań zamieszczone w tabelach 2-4 dotyczą przekazanych próbek.

Tabela 2. Ciężar nasypowy (G), ścieralność (S), wytrzymałość na ściskanie (R_c)

Lp.	Próbka	G [kg/dm ³]	S [% m/m]	Rc [kG/granulkę]	Uwagi
1	2	3	4	5	6
1	P1-IG	0,46	0,8	58,1	Rc – średnia z oznaczeń 30 granulek
2	P2-IS	0,45	0,8	57,6	
3	P3-ID	0,44	0,7	64,3	
4	P4-II	0,45	1,1	51,1	
5	P5-III	0,45	1,1	52,8	
6	P6-IV	0,45	1,0	53,6	

Tabela 3. Skład chemiczny badanych katalizatorów

Lp.	Próbka	V ₂ O ₅ [% m/m]	K ₂ O [% m/m]	SO ₃ [% m/m]	Uwagi
1	2	3	4	5	6
1	P1-IG	5,6	10,3	33,0	Wszystkie badane katalizatory są całkowicie zaformowane
2	P2-IS	5,6	10,6	33,0	
3	P3-ID	5,7	10,6	33,1	
4	P4-II	5,7	10,4	33,4	
5	P5-III	5,8	10,3	33,5	
6	P6-IV	5,7	10,4	33,5	

Tabela 4. Zależność szybkości reakcji utleniania SO_2 $r \cdot 10^4$ (mol SO_3 $\cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$) od temperatury t ($^{\circ}C$) na badanych katalizatorach przy przemianie wstępnej $x_o = 0\%$.

Temp., $^{\circ}C$	P1-IG	P2-IS	P3-ID	P4-II	P5-III	P6-IV	LP220	LP110
1	2	3	4	5				
380	8,8	9,0	9,2	12,1	12,5	12,9	10,5	13,4
400	27,9	28,5	29,1	39,0	40,2	41,5	33,3	43,2
420	59,3	60,5	61,8	69,0	71,2	73,5	70,8	76,5
440	97,3	99,4	101,5	111,5	115,0	118,6	116,3	123,5
460	144,2	147,3	150,4	163,9	169,1	174,4	172,3	181,6
480	197,4	201,6	205,9	221,4	228,4	235,6	235,8	245,3
500	237,2	242,3	247,4	263,7	272,1	280,6	283,4	292,2
520	258,3	263,9	269,4	284,8	293,9	303,1	308,6	315,6
540	257,0	262,6	268,1	283,6	292,6	301,8	307,1	314,2
560	256,3	261,8	267,3	282,9	291,9	301,1	306,2	313,5
580	255,5	261,0	266,5	281,9	290,9	300,0	305,3	312,4
600	254,8	260,3	265,7	280,9	289,8	298,9	304,4	311,2

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Oceniany katalizator posiadał jednorodny kształtu. W próbkach nie stwierdzono obecności półpierzści (poza ilością technologiczną) czy łupków. Katalizator nie wykazywał objawów nadmiernego zużycia, wynikającego z czasu i warunków pracy. Powierzchnie granulek były w dobrym stanie. W próbce pobranej z górnej części warstwy I półki stwierdzono obecność głównie zendry i częściowo pyłu oraz zjawisko korkowania otworów wewnętrznych granulek. W próbce pobranej ze środka warstwy stwierdzono obecność pyłu i częściowo także zendry, przy czym ilość tego zanieczyszczenia była mniejsza jak w próbce pobranej z górnej części warstwy. Najmniej pyłu stwierdzono w próbce pobranej z dolnej części warstwy. Korkowanie otworów wewnętrznych granulek wystąpiło głównie w wierzchniej części wypełnienia półkowego, przy czym pył zalegał w postaci luźnej. W próbkach pobranych z pozostałych półek stwierdzono nieznaczną ilość pyłu i nie stwierdzono zjawiska korkowania granulek. Na powierzchni granulek głównie z pierwszych trzech półek wystąpiły przebarwienia koloru ciemnozielonego. Było to najprawdopodobniej spowodowane sposobem zatrzymania instalacji i nie

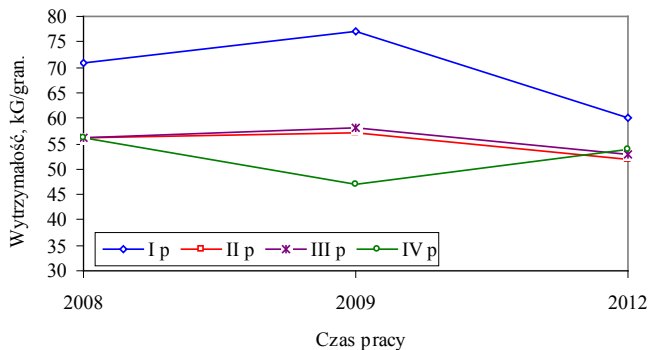
powinno wpływać negatywnie na właściwości eksploatowanych katalizatorów przy przestrzeganiu instrukcji uruchamiania instalacji.

W górnej części warstwy I półki stwierdzono obecność zendry i pyłu (w dolnej części wypełnienia głównie pyłu) i początek zjawiska korkowania otworów wewnętrznych granulek, przy czym pył zalegał luźno w otworach. Zjawisko to nie wystąpiło w katalizatorze pobranym z pozostałych półek. Na powierzchni dużej ilości granulek z pierwszych trzech półek wystąpiły przebarwienia koloru ciemnozielonego. W przypadku przestrzegania procedury rozruchowej, zjawisko to nie powinno spowodować pogorszenia właściwości katalizatora. Nie stwierdzono zjawiska wysalania powierzchniowego fazy aktywnej.

Wszystkie katalizatory posiadały jednorodny kształt. Rejestrowane ilości granulek o innym kształcie jest dopuszczalne i wynika ze stosowanego sposobu wytłaczania masy wanadowej. W próbkach nie stwierdzono obecności półpierzścieni czy łupków. Ciężary nasypowe badanych katalizatorów wahały się od 0,44-0,46 kG/granulkę i mieściły się w normie – tabela 2. Nieco niższe ciężary nasypowe mogły być wynikiem oddzielenia zendry.

Właściwości fizyczne badanych katalizatorów były poprawne i mieściły się w normie dla stosowanego typu katalizatora. Katalizatory zachowują jednorodny kształt. W próbkach nie stwierdzono zawartość półpierzścieni czy łupków w ilościach potwierdzających pogorszenie właściwości fizycznych. Ciężary nasypowe były poprawne i potwierdzają dobry stan fizyczny katalizatorów.

W wytrzymałości mechanicznej katalizatorów nastąpiły nieznaczne zmiany. Wytrzymałość katalizatora z I półki wahała się od 58,1-64,3 kG/granulkę w zależności od miejsca poboru próbki, natomiast średnia wytrzymałość katalizatora pobranego z I półki wynosiła około 60,0 kG/granulkę. Wytrzymałość katalizatora z II półki wynosiła 51,1 kG/granulkę. Wytrzymałość katalizatora z III półki wynosiła 52,8 kG/granulkę, natomiast z IV półki wynosiła 53,6 kG/granulkę – tabela 2, rysunek 2.



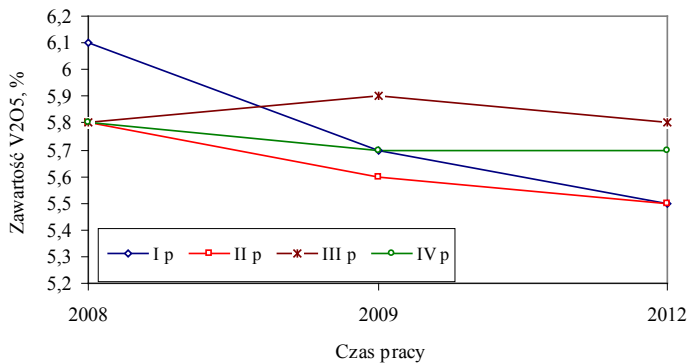
Rysunek 2. Zależność wytrzymałości mechanicznej od czasu pracy katalizatorów

Wytrzymałość mechaniczna katalizatorów mieściła się w normie, a ich stan fizyczny jest dobry. Zmiany jakie zaszły w wytrzymałości były normalne dla katalizatora pracującego w warunkach przemysłowych. Obserwowane przebarwienia na powierzchni granulek nie były związane z wysalaniem składników fazy aktywnej. Mogły być związane z powierzchniową kondensacją kwasu siarkowego i tworzeniem się związków wanadu na różnym stopniu utlenienia.

Ścieralność badanych katalizatorów była niska, wahała się od 0,7 do 1,3% i mieściła się w normie. Ścieralność, jak również wytrzymałość na ściskanie zależą od czasu oraz warunków pracy katalizatora i są wynikiem zachodzących zmian w fazie aktywnej.

Wytrzymałość i ścieralność katalizatorów mieściły się w normie dla tego typu masy. Ścieralność odpowiadała wytrzymałości mechanicznej katalizatorów.

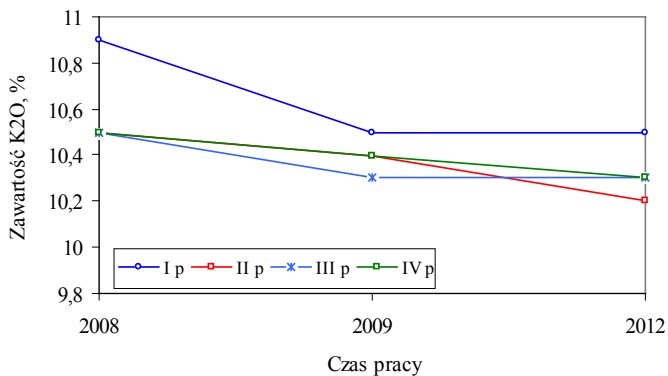
Badania składu chemicznego wykazały, że wszystkie próbki katalizatora posiadały prawidłowy skład fazy aktywnej – tabela 3. Zmiany zawartości wanadu nie były duże niezależnie od miejsca poboru próbek. Średnia zawartość wanadu w katalizatorze z I półki wynosiła 5,6% V_2O_5 – rysunek 3. Zawartość wanadu w katalizatorze z II półki wynosiła około 5,7% V_2O_5 , z III półki wynosiła około 5,8% V_2O_5 , natomiast katalizatora z IV półki wynosiła około 5,7% V_2O_5 .



Rysunek 3. Zmiany zawartości wanadu w zależności od czasu pracy katalizatorów

Nieznaczne zmiany nastąpiły także w zawartości potasu. Średnia zawartość potasu w katalizatorze z I półki wynosiła około 10,5% K_2O , w katalizatorze z II półki wynosiła 10,4%, w katalizatorze z III półki wynosiła 10,3% K_2O , natomiast w katalizatorze z IV półki wynosiła około 10,4% K_2O – rysunek 4.

Zmiany, jakie zaszły w składzie fazy aktywnej (stosunek K_2O/V_2O_5) były małe. Zawartość siarczanów potwierdza całkowite zaformowanie chemiczne katalizatorów.

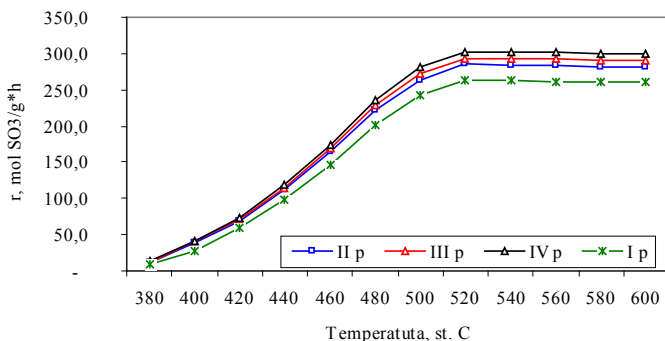


Rysunek 4. Zależność zawartości potasu od czasu pracy katalizatorów

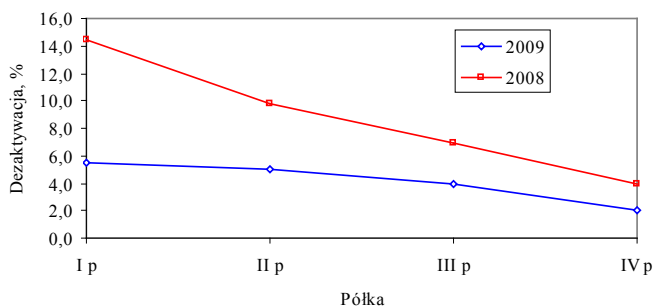
Skład fazy aktywnej katalizatorów był poprawny dla warunków realizowanego procesu utleniania SO₂. Katalizatory były całkowicie zaformowane chemicznie.

Badania właściwości katalitycznych katalizatorów wykazały nieznacznie zmiany w aktywności katalitycznej – tabela 4. Średnia szybkość reakcji utleniania SO₂ na katalizatorze z górnej części I półki wynosiła 0,00605 mola SO₃/g·h w temperaturze 420°C, a w temperaturze 480°C wynosiła 0,02016 mola SO₃/g·h – rysunek 5. Szybkość reakcji utleniania SO₂ na katalizatorze z II półki wynosiła 0,00618 mola SO₃/g·h w temperaturze 420°C, a w temperaturze standardowej 480°C wynosiła 0,02059 mola SO₃/g·h. Szybkość reakcji utleniania SO₂ na katalizatorze z III półki wynosiła 0,00712 mola SO₃/g·h w temperaturze 420°C, a w temperaturze 480°C – 0,02284 mola SO₃/g·h, natomiast szybkość reakcji utleniania SO₂ na katalizatorze z IV półki wynosiła 0,00735 mola SO₃/g·h w temperaturze 420°C, a w temperaturze 480°C wynosiła 0,02356 mola SO₃/g·h.

Współczynnik dezaktywacji względnej, określanej jako spadek szybkości reakcji utleniania SO₂ w stosunku do szybkości oznaczanej dla katalizatora ocenianego wcześniej, nie był wysoki i wynosił dla katalizatora pracującego na I półce 5,5%, dla katalizatora z II półki wynosił 5,0%, dla katalizatora z III półki wynosił 4,0%, natomiast dla katalizatora z IV półki wynosił 2% – rysunek 6. Natomiast współczynnik określanej jako spadek szybkości reakcji utleniania SO₂ w stosunku do szybkości uzyskanej na katalizatorze przed załadunkiem był również niski i wynosił dla katalizatora pracującego na I półce 14,5%, dla katalizatora z II półki wynosił 9,8%, dla katalizatora z III półki wynosił 6,9%, natomiast dla katalizatora z IV półki wynosił 4%.



Rysunek 5. Zależność rzeczywistej szybkości reakcji utleniania SO₂ od temperatury



Rysunek 6. Zmiany współczynników dezaktywacji względnej katalizatorów

Zmiany właściwości kinetycznych katalizatorów pobranych z poszczególnych półek aparatu kontaktowego nie były duże i mieściły się w normie. Współczynniki dezaktywacji względnej były małe. Wszystkie katalizatory nadają się do dalszej eksploatacji przemysłowej.

5. OCENA PARAMETRÓW PRACY APARATU KONTAKTOWEGO

Ocena parametrów pracy aparatu kontaktowego instalacji siarczanowania przeprowadzono w następującym zakresie:

1. Oznaczenie stężenia SO_2 w poszczególnych punktach bilansowych.
2. Określenie wydajności procesu utleniania SO_2 .
3. Określenie oporów hydraulicznych poszczególnych półek kontaktowych.
4. Określenie temperatur gazów na wlocie i wylocie z poszczególnych półek.
5. Analiza wyników i ocena parametrów pracy aparatu kontaktowego.
6. Optymalizacja parametrów pracy aparatu kontaktowego.

W badaniach w badaniach przebiegu procesu w PCC EXOL zastosowano metodykę oznaczania stężenia SO_2 w poszczególnych punktach bilansowych stosowaną w badaniach instalacji przemysłowych [1,2]. Na podstawie oznaczonego stężenia określono wydajności procesu utleniania SO_2 na poszczególnych półkach aparatu kontaktowego i całkowitą wydajność procesu dla stosowanych parametrów – tabela 5. Rejestrowano także temperatury gazów w poszczególnych punktach bilansowych (tabela 6) oraz badano opory hydrauliczne półek za pomocą mikromanometru różnicowego – tabela 7.

Tabela 5. Stężenie SO_2 w gazie i wydajności procesu utleniania SO_2

Półka AK	SO_2 , %	x_p , %	x_c , %	x_r , %	ΔT_{rz} , °C	ΔT_{te} , °C
1	2	3	4	5	6	7
I	4,26	69,52	69,52	94,1	169	90
II	1,359	69,46	90,69	98,1	23	27
III	0,421	59,54	96,23	98,7	8	7
IV	0,171	35,15	97,56	98,9	-2	2
Po IV	0,111				Σ 198	Σ 126

x_p – przemiana półkowa, x_c – przemiana całkowita, x_r – przemiana równowagowa, Δt_{rz} – rzeczywisty półkowy przyrost temperatury, Δt_{te} – teoretyczny przyrost temperatury wynikający z o znaczonyj przemiany

Ilość siarki podawana do palnika wynosiła 220 kg/h, natomiast objętość powietrza do pieca wynosiła 2606,6 Nm³/h. Objętość powietrza kierowanego na rozcieńczenie wynosiła 1690 Nm³/h. Całkowita objętość gazu wprowadzonego do aparatu kontaktowego wynosiła 4297 Nm³/h.

Aparat kontaktowy pracował stabilnie przy obciążeniu wynoszącym 4,26% SO_2 . Całkowita wydajność procesu utleniania SO_2 i wynosiła około 97,6% – tabela 5. Przemiana na I półce wynosiła 69,5% przy przemianie równowagowej 94,1% – rysunek 7. Przemiana na II półce wynosiła 69,5%, natomiast przemiana całkowita po dwóch półkach wynosiła 90,7% ($x_r=98,1$). Przemiana na III półce wynosiła 59,5%, a przemiana całkowita po trzech półkach 96,2% ($x_r=98,7\%$). Przemiana na IV półce wynosiła 35,2%, natomiast przemiana całkowita wynosiła 97,56% przy przemianie równowagowej wynoszącej 98,9%.

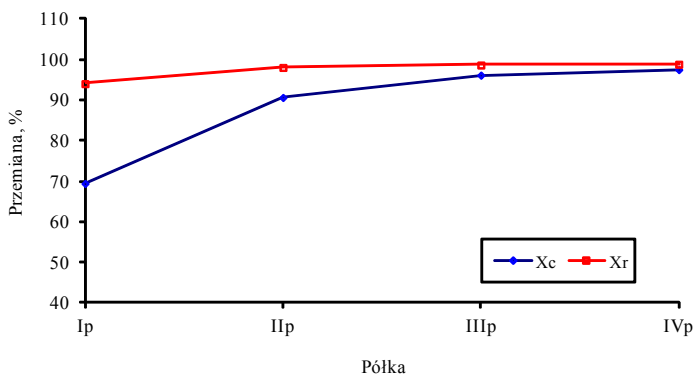
Tabela 6. Rozkład temperatur w aparacie kontaktowym stacji konwersji

Godzina	I półka		II półka		III półka		IV półka	
	wlot, °C	wylot, °C	wlot, °C	wylot, °C	wlot, °C	wylot, °C	wlot, °C	wylot, °C
1	2	3	4	5	6	7	8	9
13 ³⁰	428	598	430	452	432	440	430	428
14 ⁰⁰	428	597	430	453	432	440	430	428
14 ³⁰	428	597	429	453	432	440	430	428
15 ⁰⁰	428	597	430	453	432	440	430	428
Śr.	428	597	430	453	432	440	430	428

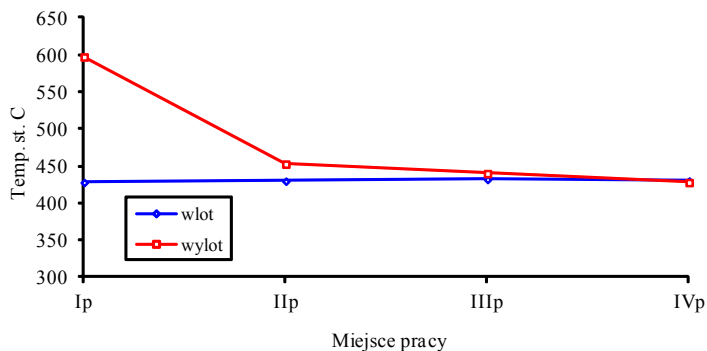
Tabela 7. Opory hydrauliczne półek aparatu kontaktowego stacji konwersji

Półka	Opory hydrauliczny, mm sł. H ₂ O					Średni
	1	2	3	4	5	
I	100,7	101,5	101,5	100,7		101,1
II	37,9	37,9	37,5	37,5		37,7
III	37,7	37,7	37,5	37,5		37,6
IV	34,4	34,4	34,3	34,3		34,4

Średnia temperatura gazu kierowanego na I półkę wynosiła 428°C, na II półkę wynosiła 430°C, na III półkę wynosiła 432°C, natomiast na IV półkę wynosiła 430°C – rysunek 8. Temperatury gazu po półkach były temperaturami wynikowymi, zależnymi od temperatury gazu wlotowego, obciążenia półki gazowym SO₂ i wielkości przemiany półkowej SO₂ do SO₃. Średnia temperatura gazu na wylocie z I półki wynosiła 597°C, a półkowy rzeczywisty przyrost temperatury (ΔT_{I}) wyniósł 169°C (przyrost teoretyczny 90°C). Temperatura gazu na wylocie z II półki wynosiła 453°C, a półkowy rzeczywisty przyrost temperatury (ΔT_{II}) wyniósł 23°C (przyrost teoretyczny 27°C). Średnia temperatura gazu na wylocie z III półki wynosiła 440°C, a półkowy rzeczywisty przyrost temperatury (ΔT_{III}) wyniósł 8°C (przyrost teoretyczny 7°C). Średnie temperatura gazu na wylocie z IV półki wynosiła 428°C, a rzeczywisty przyrost temperatury (ΔT_{IV}) wyniósł -2°C (przyrost teoretyczny 2°C).



Rysunek 7. Rozkład przemian na poszczególnych półkach AK



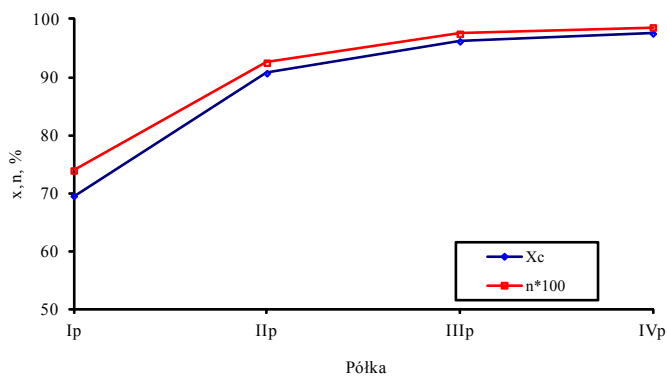
Rysunek 8. Rozkład temperatur na poszczególnych półkach AK

Wydajność termodynamiczna procesu (η) wynosiła na I półce 0,739, na II półce 0,925, na III półce 0,975 i na IV półce wynosiła 0,986. Układ krzywej termodynamicznej aparatu był charakterystyczny dla stosowanego obciążenia instalacji – rysunek 9.

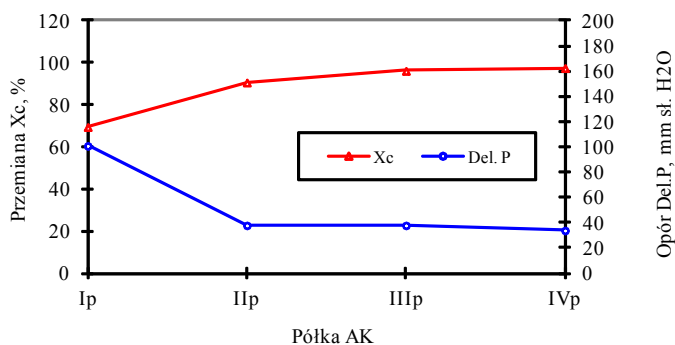
Wzrósł opór hydrauliczny I półki i wynosił 101,1 mm sł. H_2O – rysunek 10. Opór II półki wynosił 37,7 mm sł. H_2O , III półki około 37,6 mm sł. H_2O , natomiast IV półki wynosił 34,4 mm sł. H_2O .

W ocenianym cyklu produkcyjnym instalacja pracowała przy obciążeniu wahającym się od 4,3 do 6,0% SO_2 . W całym ocenianym cyklu produkcyjnym aparat kontaktowy pracował stabilnie przy stosowanych obciążeniach – tabela 8.

Przemiana na pierwszej półce utrzymywała się na wysokim poziomie minimum 70% i zależała od stosowanego obciążenia aparatu kontaktowego. Najniższą przemianę zarejestrowano w okresie realizacji ostatniej serii badawczej, która wynosiła 69,5%, jednak analiza danych wskazuje na tendencję spadkową przemiany na tej półce – rysunek 11. Przemiana na II półce była również wysoka i wynosiła 70-80%, a przemiana całkowita stabilizowała się na poziomie 91-94%.



Rysunek 9. Rozkład przemian i wydajności termodynamicznych półek AK

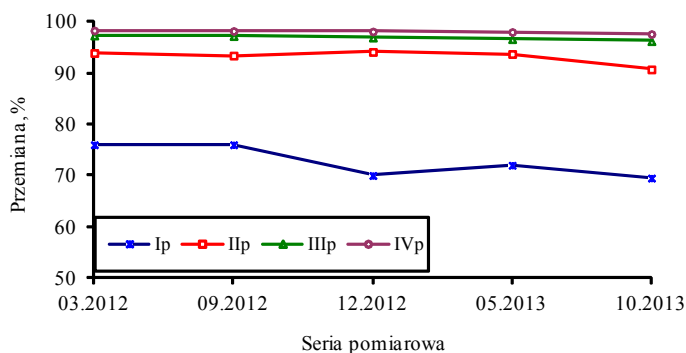


Rysunek 10. Parametry pracy poszczególnych półek AK

Tabela 8. Zestawienie parametrów pracy aparatu kontaktowego w ocenianym cyklu

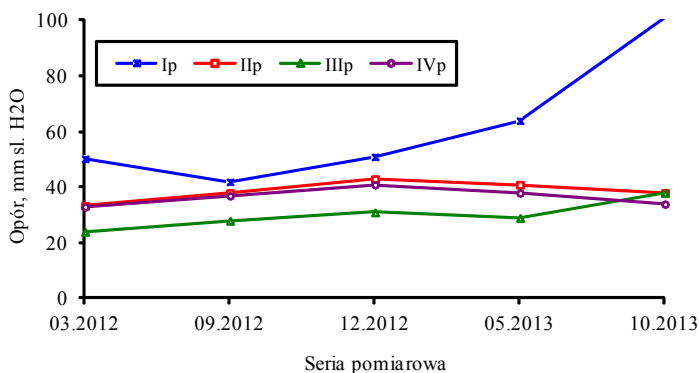
Półka	Seria pomiarowa									
	I – 03.2012		II – 09.2012		III – 12.2012		I/IV – 05.2013		II/V – 10.2013	
	x_c	ΔP	x_c	ΔP	x_c	ΔP	x_c	ΔP	x_c	ΔP
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
I	75,6	50	76,4	42	69,6	51	72,1	64	69,5	101,1
II	93,9	33	93,4	38	94,1	43	93,7	41	90,7	37,7
III	97,3	24	97,2	28	96,9	31	96,6	29	96,2	37,6
IV	98,3	33	98,2	37	98,1	41	98,1	38	97,56	34,4

Najniższą przemianę na II półce uzyskano w okresie realizacji ostatniej serii pomiarowej, co było najprawdopodobniej wynikiem niskiego obciążenia aparatu kontaktowego i przejściem przez I półkę obciążenia. Na II półce utrzymywał się wyższy teoretyczny przyrost temperatury od rzeczywistego. Przemiana na III półce wynosiła 47-60%, a przemiana całkowita stabilizowała się na poziomie 96-97%. W okresie objętym realizacją ostatniej serii pomiarowej III półka przejmowała obciążenie z poprzednich półek. Przemiana na IV półce wynosiła 35-40%, a przemiana całkowita stabilizowała się na poziomie 97,6-98,2% w zależności od warunków pracy instalacji.



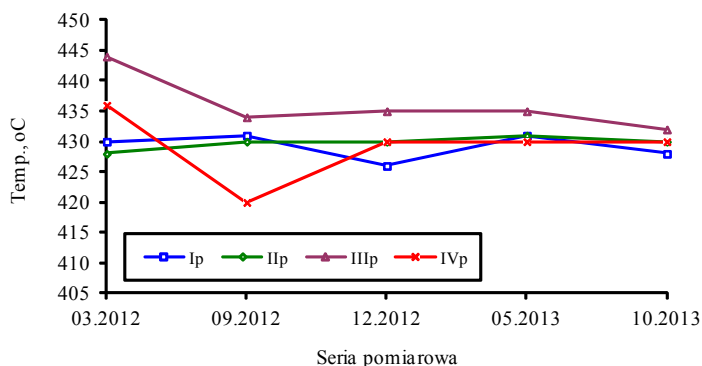
Rysunek 11. Zależność przemian po półkach od czasu pracy AK

Przy stosowanych obciążeniach opór I półki wynosił 42-101 mm sł. H_2O – tabela 8. Najwyższy opór I półki zarejestrowano podczas ostatniej serii pomiarowej i może to być tendencja trwała – rysunek 12. Jeżeli ta tendencja się utrzyma na dalszym etapie realizacji cyklu produkcyjnego, będzie to zjawisko niepokojące. Opór hydrauliczny II półki wynosił 33-43 mm sł. H_2O , III półki wynosił 24-38 mm sł. H_2O , natomiast IV półki wynosił 33-41 mm sł. H_2O . Opory hydrauliczne półek II-IV aparatu kontaktowego są niskie, stabilne, mieszczą się w normie dla stosowanego katalizatora i zależą jedynie od obciążenia objętościowego aparatu kontaktowego.



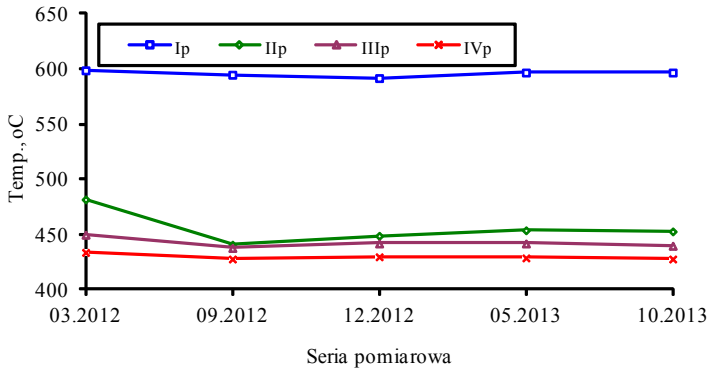
Rysunek 12. Zależność oporów hydraulicznych półek od czasu pracy aparatu kontaktowego

Stosowano prawidłowe temperatury gazu wlotowego na poszczególne półki, także w okresie mniejszego obciążenia instalacji – rysunek 13. Półkowe rozkłady temperatur były stabilne, a zmiany które się pojawiły były efektem niższego obciążenia instalacji – rysunek 14.



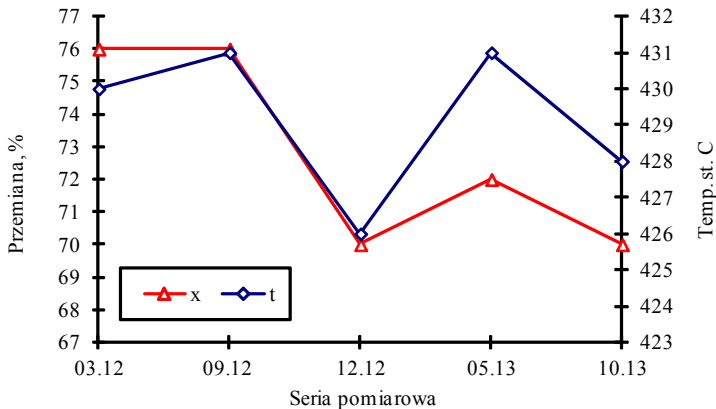
Rysunek 13. Zmiany temperatur gazu wlotowego na półki od czasu pracy aparatu

Rejestrowana różnica pomiędzy rzeczywistym przyrostem temperatury na I półce, a przyrostem teoretycznym wynikającym z oznaczonej przemiany mogła być wynikiem zmian obciążeniowych instalacji.



Rysunek 14. Zmiany temperatur gazu wylotowego z półek od czasu pracy aparatu

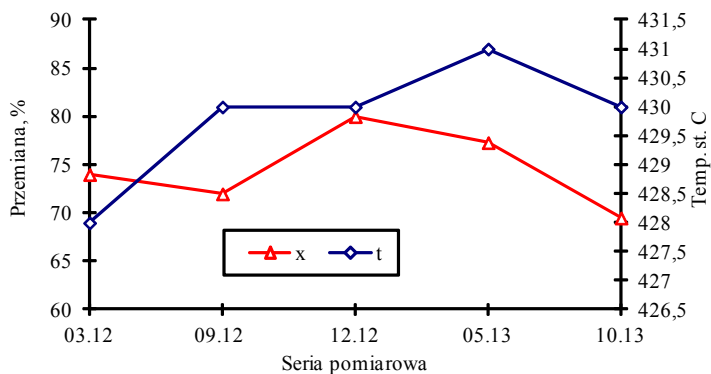
Nadmierne obniżenie temperatury gazu kierowanego na I półkę może spowodować spadek wydajności termodynamicznej procesu – rysunek 15.



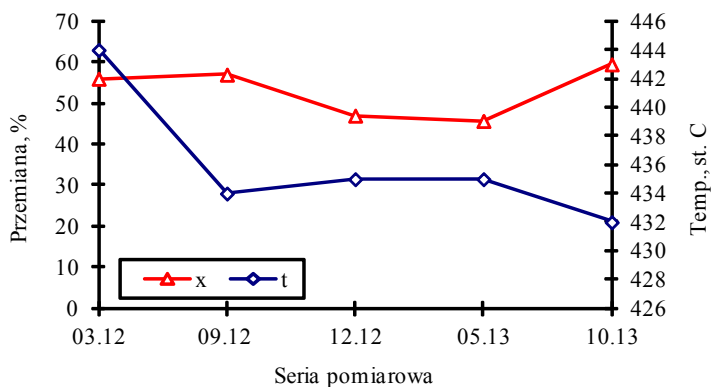
Rysunek 15. Zależność przemiany od temperatury gazu na I półkę

Może to być związane z pracą górnej części warstwy na pograniczu temperatury zapłonu katalizatora w danych warunkach, co sprzyja tworzeniu się martwych kinetycznie stożków. Druga półka przejmowała w danych warunkach pracy obciążenie z I półki. Analiza wyników wskazuje, że temperatura gazu

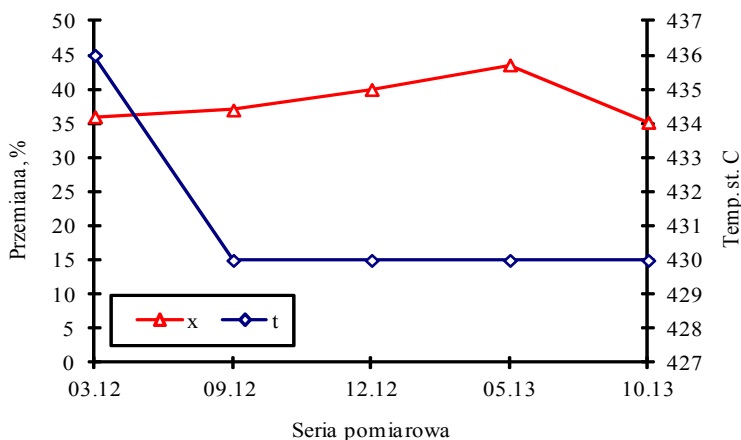
kierowanego na II półkę była optymalna, umożliwiającą regulację temperatury gazu kierowanego na III i IV półkę – rysunek 16. Na tych półkach trzeba szukać już kompromisu pomiędzy zwiększaniem szybkości reakcji poprzez wzrost temperatury gazu, a możliwościami kinetycznymi procesu – rysunek 17, 18.



Rysunek 16. Zależność przemiany od temperatury gazu na II półkę



Rysunek 17. Zależność przemiany od temperatury gazu na III półkę



Rysunek 18. Zależność przemiany od temperatury gazu na IV półkę

W tabeli 9 zestawiono skład gazu kierowanego do sulfonacji i utylizacji SO₂.

Tabela 9. Skład gazu po aparacie kontaktowym w 2013 roku

	Nm ³ /h		%		g/Nm ³	
	05.13	10.13	05.13	10.13	05.13	10.13
SO ₂	4,8	4,1	0,10	0,10	3,012	2,864
SO ₃	243,2	159,9	5,20	3,82	194,424	141,850
O ₂	620,9	639,8	13,26	15,27	189,425	218,095
N ₂	3812,0	3385,3	81,44	80,81	1018,756	1011,005
Σ	4680,9	4189,1	100	100	1405,617	1373,814

Aparat kontaktowy pracował stabilnie, chociaż przy różnych obciążeniach. Możliwości kinetyczne aparatu były wykorzystane optymalnie dla stosowanych obciążeń. Rejestrowane przemiany, zarówno półkowe jak i całkowite były wysokie. Przemiana całkowita utrzymywała się na akceptowalnym poziomie.

Zarejestrowano wzrost oporu hydraulicznego I półki. Jeżeli ta tendencja zostanie utrzymana będzie to zjawisko niepokojące. Opory hydrauliczne pozostałych półek były niskie i mieściły się w normie dla stosowanego typu katalizatora.

Stosowano optymalne temperatury gazu kierowanego na poszczególne

półki aparatu kontaktowego dla danych warunków pracy instalacji. Na II półce korzystnie jest stosować wyższą temperaturę gazu wlotowego, jednak pod warunkiem posiadania możliwości schłodzenia gazu do optymalnych temperatur gazu kierowanego na pozostałe półki. Na ostatnich półkach należy poszukiwać kompromisu pomiędzy szybkością reakcji, a kinetyką procesu.

Temperaturowe przedziały pracy półek były poprawne. Rejestrowana różnica pomiędzy rzeczywistym przyrostem temperatury na I półce, a przyrostem wynikającym z oznaczonej przemiany mogła być wynikiem zmian obciążeniowych instalacji.

Optymalizacja parametrów przebiegu procesu jest szczególnie ważna w instalacjach otrzymywania gazowego SO_2 , z powodu między innymi małej średnicy aparatu kontaktowego i niedużych rezerw po stronie wymienników ciepła i zmienionej hydrauliki przepływu gazu. Pogorszenie hydrauliki przepływu gazu przez warstwy katalizatora sprzyja tworzeniu się martwych kinetycznie stożków, a także pogorszenia wymiany ciepła. Konsekwencją nierównomiernego przepływu gazu przez warstwę są lokalne przegrzewania masy, co ogranicza możliwości kinetyczne półki kontaktowej, zmienia niekorzystnie skład mieszaniny sulfonującej pogarszając jakość oraz ilość produkowanych sulfonatów. Spadek wydajności termodynamicznej aparatu kontaktowego to także trudności z utrzymaniem niskiej emisji związków siarki do atmosfery.

Prowadzenie optymalizacji dał także wymierne efekty w postaci odpowiednio przygotowanego postoju instalacji i mniejszych jego kosztów.

6. WNIOSKI I ZALECENIA DOTYCZĄCE KATALIZATORA

1. Stwierdza się obecność zendry (niedopuszczalne) i pyłu (uzasadnione) w otworach wewnętrznych granulek pobranych z I półki aparatu kontaktowego, co było powodem wzrostu oporu hydraulicznego I półki aparatu kontaktowego.
2. Zmiany właściwości eksploatowanych katalizatorów nie są duże i mieszczą się w normie dla stosowanego typu masy oraz warunków i czasu pracy.
3. Wszystkie badane katalizatory nadają się do dalszej eksploatacji przemysłowej.
4. Należy ustalić przyczynę powstawania zendry i podjąć działania nad jej wyeliminowaniem, celem uzyskania możliwości wydłużenia cyklu produkcyjnego przy optymalnych parametrach pracy instalacji. Pozwoli to uzyskać dodatkowe efekty ekonomiczne i środowiskowe.
5. Zaleca się kontynuowanie systematycznej oceny dalszej przydatności przemysłowej eksploatowanych katalizatorów.

6. Zinventaryzować rezerwę magazynową katalizatora pod kątem przydatności do eksploatacji przemysłowej i ewentualnie zakupić rezerwę katalizatora.
7. Zalecenia dotyczące ponownego załadunku do aparatu kontaktowego podano poniżej.
8. Katalizator ze wszystkich półek aparatu kontaktowego należy dokładnie przesiać. Podczas przesiewania i składowania katalizatora ograniczyć w maksymalnym stopniu kontakt katalizatora z wilgocią. Zaleca się następujący sposób ponownego załadunku aparatu kontaktowego po postoju technologicznym:
 - **I półka** – katalizator po przesianiu I półki i uzupełnić katalizatorem po przesianiu IV półki (wierzch warstwy) do łącznej wysokości warstwy jak w projekcie 0,45 m.
 - **II półka** – katalizator po przesianiu II półki i uzupełnić katalizatorem po przesianiu IV półki (wierzch warstwy) do łącznej wysokości jak w projekcie 0,50 m.
 - **III półka** – katalizator po przesianiu III półki i uzupełnić katalizatorem po przesianiu IV półki (wierzch warstwy) do łącznej wysokości jak w projekcie 0,50 m.
 - **IV półka** – katalizator z rezerwy magazynowej typu 04-110 cylindryczny o średnicy ϕ 6 mm (katalizator koloru żółtego, zamknięty w worku foliowym i beczce) i uzupełnić katalizatorem po przesianiu IV półki (wierzch warstwy ciężar nasypowy kat. z IV półki $0,5 \text{ kg/dm}^3$) do łącznej wysokości jak w projekcie 0,50 m.
 - Uruchomienia instalacji po postoju dokonać zgodnie z instrukcją rozruchu.
 - Do czasu przeprowadzenia pomiarów optymalizacyjnych utrzymywać wcześniej podane temperatury pracy poszczególnych półek.

7. WNIOSKI I ZALECENIA DOTYCZĄCE OPTIMALIZACJI PARAMETRÓW PRACY INSTALACJI

1. Aparat kontaktowy pracował stabilnie przy stosowanych obciążeniach gazowym SO_2 . Przemiana całkowita była wysoka, nieco poniżej 98%, a możliwości kinetyczne aparatu kontaktowego były optymalnie wykorzystane przy stosowanych warunkach obciążeniowych.
2. Temperatury gazu wlotowego na półki były optymalne, a temperatury gazu po półkach wynikowe.
3. Wzrósł opór hydrauliczny I półki. Jeżeli ta tendencja zostanie

- potwierdzona, będzie to zjawisko niepokojące. Opory pozostałych półek są poprawne dla stosowanego typu katalizatora.
4. W dalszej eksploatacji Należy stosować następujące parametry temperaturowe gazu:
 - **I półka** 430-435°C – temperatura gazu po półce nie powinna przekraczać 600°C
 - **II półka** 430-440°C – temperatura gazu po półce nie powinna przekraczać 520°C
 - **III półka** 430-435°C – temperatura po półce wynikowa
 - **IV półka** 425-430°C – temperatura po półce wynikowa
 5. Na II półce korzystnym jest stosowanie wyższego przedziału temperaturowego ze względu na ilościowy charakter II półki. Dopuszcza się stosowanie niższej temperatury w przypadku braku możliwości schłodzenia gazu na pozostałe półki.

LITERATURA

1. Grzesiak P. Kwas Siarkowy. Tom 6. Metody oceny katalizatorów wanadowych do utleniania SO₂. WN IOR PIB, Poznań 2006
2. Grzesiak P., Schroeder G. (1999) Kwas siarkowy(VI). Technologia, ekologia, analityka. ss. 402 Uniwersytet Adama Mickiewicza, Poznań ISBN 83-904685-6-5

Rozdział 4

NOWE TECHNOLOGIE REKULTYWACJI GLEB W ROLNICTWIE

Piotr Grzesiak¹, Joanna Łukaszyk¹, Joanna Kurczewska², Grzegorz Schroeder²

¹ Instytut Ochrony Roślin – PIB, Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska,
ul. W. Węgorzka 20, 60-318 Poznań

² Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii,
ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań

Przedstawiono koncepcję zastosowania nowych technologii rekultywacji gleb z zastosowaniem nanotechnologii i fotokatalizy oraz wyniki badań trwałego wiązania metali ciężkich w glebie za pomocą funkcjonalizowanych silanami krzemionek.

Wzrost popytu stymuluje rozwój nowych, wydajniejszych i tańszych technologii. W rolnictwie zwiększenie konsumpcji także wymusza zainteresowanie nowymi technologiami pozwalającymi produkować bezpieczną żywność. Bezpieczeństwo żywności jest podstawowym kryterium dopuszczającym produkty spożywcze do obrotu. Należy pamiętać, że bezpieczeństwo żywności zależy nie tylko od stosowanych środków ochrony roślin, czy zabiegów agrotechnicznych, ale także – a może przede wszystkim – od stanu środowiska, w którym rośliny są uprawiane.

Spośród szeregu technik, dwie mogą szybko znaleźć szerokie zastosowanie w rolnictwie, tj. dynamicznie rozwijające się techniki oparte na nanotechnologii [1, 2] i fotokatalizie [3]. Szacuje się, że udział produktów żywnościowych opartych na nanotechnologii w całym rynku produktów rolnych może osiągnąć

w najbliższym czasie ponad 20 mld USD, co może zrewolucjonizować rolnictwo. Najwięksi światowi producenci żywności intensywnie promują swoje nanoprodukty, a szereg firm prowadzi lub podejmuje badania w tym zakresie. Aplikacje pierwszej generacji produktów nanotechnologii są obiecujące i pozwalają na zwiększenie efektywności produkcji żywności, procesu przetwarzania, pakowania i wartości odżywczej produktów żywnościowych przy obniżeniu kosztów produkcji i wydłużeniu okresu przydatności do spożycia. Z drugiej strony wprowadzenie nanotechnologii w rolnictwie niesie ze sobą niebezpieczeństwo, które wynika z braku rozeznania ryzyka i braku określenia wpływu tych produktów na zdrowie i środowisko. Podnoszone obawy wynikają także z faktu, że nanoskala może zmieniać właściwości materii i skutkować toksycznym działaniem na organizmy i środowisko. Dlatego też konieczne jest prowadzenie odpowiednich badań wykluczających takie ryzyko.

Nanotechnologia znajduje zastosowanie w ochronie środowiska, szczególnie na obszarach podwyższonego ryzyka, tzn. obszarach o podwyższonej kumulacji metali ciężkich i arsenu. Z reguły są to tereny objęte oddziaływaniem przemysłu. Postęp technologiczny, jaki dokonał się na przestrzeni ostatniego ćwierćwiecza, pozwala na stopniowe przywracanie tych obszarów do rolniczego wykorzystania, tym bardziej, że są to dobrej jakości gleby, nieuprawiane intensywnie rolniczo.

Nanotechnologia to tworzenie struktur o rozmiarach nanometrycznych, czyli na poziomie pojedynczych atomów lub cząstek. Struktury te charakteryzują się właściwościami przypisanymi tylko do tej skali wielkości i związanymi ze zmianą właściwości materiału oraz zjawisk fizycznych zachodzących w tej skali.

Zastosowanie nanotechnologii w ochronie środowiska, rolnictwie czy ochronie roślin zostało dopiero zapoczątkowane, ale może w krótkim czasie doprowadzić do poprawy ilości i jakości plonów, przy równoczesnym zmniejszeniu ilości stosowanych środków w produkcji żywności [4-10].

Zmiany w technice rolniczej są głównymi czynnikami kształtowania nowoczesnego rolnictwa w takich dziedzinach jak: technologia produkcji rolnej, konwersja odpadów rolniczych w energię, wykorzystanie produktów ubocznych z zastosowaniem enzymatycznych nanobioprocessów czy zapobieganie chorobom roślin.

Oddzielnym, ale niezmiernie ważnym kierunkiem jest wykorzystanie nanotechnologii w ochronie środowiska rolniczego, wpływającym na poprawę bezpieczeństwa żywności – czynnika stanowiącego jeden z priorytetów państwowych.

Nanotechnologia dysponuje potencjałem umożliwiającym zrewolucjonizowanie rolnictwa i przemysłu spożywczy, a nowe narzędzia molekularne mogą znaleźć zastosowanie w szybkim wykrywaniu i leczeniu

chorób oraz zwiększeniu zdolności roślin do absorbowania substancji odżywczych. Inteligentne czujniki i systemy uwalniania wirusów znajdują zastosowanie w walce z innymi patogenami roślin uprawnych. Nanostrukturalne katalizatory mogą zwiększać efektywność działania pestycydów i herbicydów, co pozwala obniżyć dawki ich stosowania.

W przetwórstwie żywności wykorzystuje się nanoczujniki do zidentyfikowania związków chemicznych, toksyn lub patogenów w żywności czy w systemach usuwających te związki. Prowadzi to do zwiększania wartości odżywczych poszczególnych produktów czy zmniejszania zawartości tłuszczu – dłuższa przydatność produktu. Nanoczujniki mogą blokować cholesterol czy alergeny pokarmowe występujące w pożywieniu, co zwiększa przyswajalność składników na skutek zidentyfikowania i usunięcia związków toksycznych lub bakterii. Bardziej zaawansowane nanoczujniki są wykorzystywane do tworzenia tzw. żywności interaktywnej. Taka żywność odpowiada na zapotrzebowanie danego organizmu, dostarczając substancje odżywcze w wydajniejszy sposób, np. prosto do komórek ludzkich. Mechanizm jej działania polega na uwalnianiu pożądanego składnika, zawartego w nanokapsule pozostającej w organizmie, w momencie wystąpienia zapotrzebowania na ten składnik, przy czym jest on uwalniany tylko do komórek odczuwających jego brak.

W przypadku opakowań spożywczych zawierających nanoczujniki (tzw. elektroniczny język), niekorzystne procesy, jak psucie się produktu stanowiące niebezpieczeństwo dla zdrowia lub życia konsumenta, może sygnalizować zmiana barwy opakowania. Nanoczujniki mogą być także wrażliwe na zmiany temperatury, wilgotności lub upływ czasu.

Drugim obszarem zainteresowań naukowców w nowoczesnym rolnictwie jest fotokataliza. Jednak możliwości wykorzystania tej techniki są obecnie ograniczone, chociażby istotą samego procesu katalitycznego i warunkami jego przebiegu. Fotokataliza polega na wykorzystaniu właściwości półprzewodnikowych niektórych związków chemicznych i ich wykorzystaniu, jako katalizatorów wzbudzanych światłem widzialnym. Pomimo tych ograniczeń od pewnego czasu obserwuje się duży wzrost zainteresowania wykorzystaniem fotokatalizy w ochronie środowiska i poprawie bezpieczeństwa żywności. Nie można kwestionować samej idei działania fotokatalizatorów półprzewodnikowych do usuwania niektórych związków ze środowiska np. w wyniku ich utleniania lub całkowitej mineralizacji do prostych związków nieorganicznych. W tym aspekcie ta technika może być traktowana jako przyjazna środowisku, niewymagająca stosowania szkodliwych materiałów czy korzystania z konwencjonalnych źródeł energii degradujących środowisko na etapie ich pozyskiwania i przetwarzania na energię elektryczną – emisja tlenków

siarki, azotu i węgla. Wszelkie działania mające na celu zmniejszenie ilości zanieczyszczeń z nieodnawialnych źródeł energii jest kierunkiem właściwym.

W przypadku fotokatalizy mamy do czynienia z dwoma procesami. Pierwszy z nich polega na działaniu promieniowania o odpowiedniej długości fali i fotowzbudzeniu katalizatora, który następnie oddziałuje z reagentem w stanie podstawowym – fotoreakcja sensybilizowana. Drugi proces polega na wzbudzeniu substratów, które następnie oddziałują z katalizatorem w stanie podstawowym – fotoreakcja katalizowana.

Fotokataliza heterogeniczna obejmuje procesy wzajemnego oddziaływania pomiędzy fotokatalizatorem w stanie stałym, a fazą ciekłą lub gazową zawierającą reagenty i produkty reakcji. Procesy te mają zastosowanie do częściowego lub całkowitego utleniania, dehydrogenacji związków organicznych, produkcji wodoru czy usuwania zanieczyszczeń organicznych i bakteryjnych. Coraz częściej podejmowane są prace nad nowymi powłokami o różnym przeznaczeniu.

Należy podkreślić, że procesy fotokatalitycznej degradacji można uznać za bardzo obiecującą metodę usuwania zanieczyszczeń ze względu na niewielkie koszty i łagodne warunki prowadzenia procesów (temperatura i ciśnienie) oraz możliwość całkowitej mineralizacji zanieczyszczeń. Procesy selektywnego utleniania alkanów, alkenów, alkoholi czy związków aromatycznych do aldehydów czy ketonów zachodzą przy udziale tlenu z powietrza. W tych warunkach eliminuje się ze środowiska reakcji główne źródło rodników -OH.

Warunkiem zastosowania fotokatalizy jest konieczność poszukiwania tanich i skutecznych fotokatalizatorów, aktywnych w zakresie światła widzialnego i/lub bliskiego ultrafioletu, obojętnych biologicznie, fotostabilnych oraz odpornych na wpływ środowiska, w którym są używane.

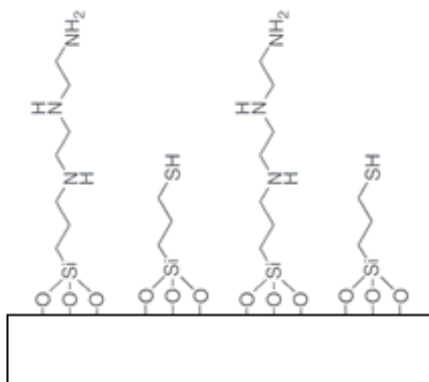
Metody fotokatalityczne wykorzystano do likwidacji odpadów pestycydowych zdeponowanych w podziemnych mogiłnikach. Badania prowadzono w zakresie efektywności degradacji wybranych pestycydów chloroorganicznych w układzie UV/TiO₂ [11-15] i wyznaczenia bilansu reakcji fotodegradacji lindanu, p,p'-DDT oraz metoksychloru w obecności TiO₂ [16, 17], a także oznaczenia ilości pestycydów zaadsorbowanych na powierzchni fotokatalizatora i usuniętych z fazą gazową z zastosowaniem reaktora cyklonowego do prowadzenia reakcji fotochemicznych. Badania wykazały, że efektywność fotokatalizy heterogenicznej jest uwarunkowana adsorpcją reagentów na powierzchni fotokatalizatora. Wyznaczono izotermę adsorpcji z wykorzystaniem analizy widm w podczerwieni wykonanych techniką odbiciową (FTIR-ATR).

Potencjalne zastosowanie metod katalitycznych w ochronie środowiska i rolnictwie przedstawiono w licznych opracowaniach [18-24]. Badania

nad zastosowaniem nanotechnologii do trwałego wiązania metali ciężkich i arsenu w glebie za pomocą nanopreparatów wykazały dużą przydatność pochodnych silanów w tym zakresie [25]. Przebadano skuteczność trwałego wiązania zanieczyszczeń metalicznych znajdujących się w glebie za pomocą silanów: 3-aminopropylotrimetoksysilanu, 3-(2-aminoetyloamino) propylotrimetoksysilanu oraz 3-(2-aminoetyloamino) propylotrimetoksysilanu [26-33]. Badania wykazały, że wymienione silany są skuteczne w wiązaniu miedzi, ołowiu, cynku, kadmu i arsenu niezależnie od formy występowania tych zanieczyszczeń w glebie. Z badanych silanów najbardziej skutecznym w wiązaniu badanych metali ciężkich i arsenu była pochodna N1-(3-trimetoksypropyl)dietylenotriamina, mniej skutecznym okazał się 3-(2-aminoetyloamino)propylotrimetoksylan, a najmniej skutecznym był 3-aminopropylotrimetoksylan. Ponadto wykazano różną skuteczność wiązania poszczególnych pierwiastków, w zależności od formy ich występowania w glebie, a wpływ na skuteczność wiązania metali miała również budowa chemiczna silanów.

Do badań skuteczności wiązania metali ciężkich w glebie zastosowano także krzemionkę funkcjonalizowaną silanami. O wyborze podłoża nieorganicznego (krzemionki) zadecydowały: duża powierzchnia zewnętrzna i możliwość przyłączenia znacznej ilości funkcjonalizowanych silanów na tej powierzchni.

Powierzchnię naturalnej krzemionki funkcjonalizowano równomolową ilością dwóch silanów z grupami terminalnymi zdolnymi do kompleksowania kationów metali (rysunek 1).



Rysunek 1. Powierzchnia krzemionki funkcjonalizowanej silanami zdolnymi do wiązania jonów metali.

Do oznaczenia ilości i form metali ciężkich i arsenu w glebie zastosowano 5 stopniową ekstrakcję sekwencyjną Tessiera [34, 35]. Wyniki analiz zawartości metali w poszczególnych ekstraktach pozwalają na oszacowanie zdolności przyswajania metali przez rośliny uprawiane na badanych glebach. Oznaczenia specyjalne obejmowały badania następujących frakcji:

Frakcja 1 (F_1) – metale wymienne, występujące w roztworze glebowym w postaci jonów lub rozpuszczalnych kompleksowych połączeń z ligandami mineralnymi lub organicznymi.

Frakcja 2 (F_2) – metale związane z węglanami, adsorbowane na pozycjach jonowymiennych związanych z trwałymi i zmiennymi ładunkami mineralnych i organicznych składników kompleksu sorpcyjnego gleby.

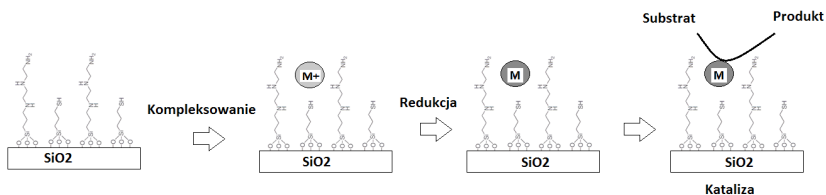
Frakcja 3 (F_3) – metale okludowane (współstrącone) z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu lub obecne w nich na skutek dyfuzji wewnątrzkrystalicznej.

Frakcja 4 (F_4) – metale związane z materią organiczną, głównie w formie kompleksów metaloorganicznych tworzących się przy udziale grup karboksylowych. Kompleksy niskocząsteczkowe charakteryzują się znaczną rozpuszczalnością, natomiast wielocząsteczkowe są nierozpuszczalne w wodzie.

Frakcja 5 (F_5) – metale związane z glinokrzemianami.

Prowadzone badania gleb oraz gleb z dodatkiem funkcjonalizowanych silanami krzemionek wykazały, że wpływ na skuteczność wiązania metali ciężkich i arsenu przez dodatek funkcjonalizowanych krzemionek ma przede wszystkim ilość grup terminalnych zdolnych do wiązania jonów metali ciężkich na powierzchni nośnika oraz ilość dodanego nanopreparatu. Badane nanopreparaty wykazują bardzo dużą skuteczność wiązania Cu, Pb, Zn, Cd i As zawartych w glebie.

W wyniku procesu kompleksowania, jaki zachodzi w glebie uzyskujemy na powierzchni naturalnej funkcjonalizowanej silanami krzemionki nowe indywiduum chemiczne, które w warunkach naturalnych może prowadzić do otrzymania bardzo reaktywnego fotokatalizatora przemian zachodzących w glebie. Proces tych przemian ilustruje schemat reakcji:



Kluczowym elementem takiego zastosowania nanotechnologii i fotokatalizy w procesach rekultywacji gleb zawierających wysokie stężenia metali ciężkich w obszarze działania przemysłu wydobywczego jest nośnik nieorganiczny. Dotychczasowe badania wykazują, że najlepsze wyniki uzyskuje się w przypadku zastosowania jako nośnika nieorganicznego TiO_2 lub $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ [20, 24].

Badania te nabierają szczególnego znaczenia w świetle Rozporządzenia Ministra Środowiska w sprawie oceny zanieczyszczeń powierzchni ziemi, będącego materiałem do projektu o zmianie ustawy – *Prawo Ochrony Środowiska oraz niektórych innych ustaw* i stanowiącego transpozycję Dyrektywy 2010/75/UE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 24.11.2010 [36]. Projekt doprecyzowuje dotychczasowe przepisy dotyczące oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi i odpowiedzialności za przeprowadzenie remediacji konkretnych zanieczyszczeń emitowanych do środowiska lub pozostających w środowisku w następstwie prowadzonej działalności gospodarczej. Najważniejszą częścią oceny zanieczyszczeń będzie obowiązek odniesienia zawartości substancji powodujących ryzyko w glebie lub w ziemi do dopuszczalnych zawartości określonych w oparciu o aktualny stan wiedzy o ryzyko dla zdrowia ludzi i stanu środowiska stwarzanym przez zanieczyszczenia gleby i ziemi.

Proponowane zmiany aktu normatywnego będą bezpośrednio oddziaływały na podmioty gospodarcze prowadzące działalność, która może powodować zanieczyszczenie gleby, ziemi lub wód podziemnych lub jest przyczyną bezpośredniego zagrożenia szkodą w środowisku oraz na instalacje wymagające uzyskania pozwolenia zintegrowanego.

LITERATURA

1. Nanonauki i nanotechnologie, Stan i perspektywy rozwoju, pod red. A. Mazurkiewicza, Wydawnictwo Instytutu Technologii Eksploatacji – PIB, Radom, 2007
2. R. Nair, S. H. Varghese, B.G. Nair, T. Maekawa, Y. Yoshida, D.S. Kumar (2010) Nanoparticulate material delivery to plants, *Plant Science* 154, 179–163
3. N. J. Turro, V. Ramamurthy, J. C. Scaiano *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*. University Science Books, Sausalito, 2010, ISBN 978-1891389252
4. European Nanotechnology Gateway, *Nanotechnology in agriculture and food*; nanoforum.org (May 2006)
5. The National Nanotechnology Initiative: Research and Development Leading to a Revolution in Technology and Industry – Supplement to the President’s 2011 Budget. Arlington, VA: National Science and

- Technology Council (NSTC), 2010
6. The National Nanotechnology Initiative Strategic Plan. Arlington, VA: National Science and Technology Council (NSTC), 2011
 7. J. Paull, Food, Agriculture and Nanotechnology: Applying the Snow White Test to the Nano-Apple, BioFach 2011 Nuremberg, Germany, (16-19 February 2011)
 8. W. Jordan, Nanotechnology and Pesticides: Pesticide Program Dialogue Committee, Office of Pesticide Programs, US EPA, (29 April 2010).
 9. D. Malina, A. Sobczak-Kupiec, Z. Wzorek, (2011) Nanobiotechnologia – dziś i jutro, *Chemik*, 65, 1027-1034
 10. P. Grzesiak, J. Kurczewska, G. Schroeder (2011) Nonotechnologia dla rolnictwa (15-34). W „Środowisko a przemysł. Tom 2”. (Red. G. Schroeder, P. Grzesiak), *Cursiva*, ISBN 978-83-62108-14-5
 11. A. Zaleska, J. Hupka, J. Czerwiński, M. Biziuk (1998) Badania eliminacji pestycydów podczas ozonowania wody pitnej, *Pestycydy* 4, 43-50
 12. A. Zaleska, J. Hupka, A. Siłowiecki, M. Wiergowski, M. Biziuk, J. Milewska (1999) Fotokatalityczna degradacja wybranych środków ochrony roślin w obecności katalizatora tytanowego, *Postępy w Ochronie Roślin* 39 (1), 258-262
 13. A. Zaleska A., J. Hupka, A. Siłowiecki, M. Wiergowski, M. Biziuk (1999), Destruction of Chlorinated Pesticides in TiO₂-Enhanced Photochemical Process. *International Journal of Photoenergy* 1, 79-84
 14. B. Dąbrowski, A. Zaleska, J. Hupka (2000) Chloride ions formation during degradation of organochloride compounds using TiO₂ deposited on glass microspheres. *Central European Journal of Public Health* 8 (44), 37-38
 15. A. Zaleska, J. Hupka, M. Wiergowski, M. Biziuk (2000) Photocatalytic degradation of lindane, p,p'-DDT and methoxychlor in an aqueous environment. *J. Photochem. Photobiolog. A: Chemistry* 135 (2-3), 213-220
 16. J. Hupka, A. Zaleska, E. Artuna, R. Bokotko, H. Tyszkiewicz, M. Biziuk Photocatalytic degradation of almost non-soluble organics in gas sparged reactor. *Materiały konferencyjne U.S. United Engineering Foundation Conference Environmental Technology for Oil Pollution, AUZO'99, 29.08-03.09. 1999, Jurata, Vol. 2, 37-42*
 17. H. Tyszkiewicz, M. Biziuk, J. Hupka, A. Zaleska, E. Artuna (2001) Determination of organochlorine pesticides during degradation in gas-sparged reactor. *Chem. Inż. Ekol.*, 8, 941-946

18. M. R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, (1995) Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.*, 95, 69-96
19. M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou (2012) A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 331-349
20. M. D. Hernández-Alonso, F. Fresno, S. Suárez, M. Coronado, (2009) Development of alternative photocatalysts to TiO₂: Challenges and opportunities *Energy Environ. Sci.*, 2, 1231-1257
21. J. Yu, P. Zhang, H. Yu, C. Trapalis, *Environmental Photocatalysis, International Journal of Photoenergy*, 2012 (2012), Article ID 594214
22. Dambar B. Hamal, Kenneth J. Klubunde, Heterogeneous Photocatalysis over High-Surface-Area Silica-Supported Silver Halide Photocatalysts for Environmental Remediation, *Nanoscale Materials in Chemistry: Environmental Applications, ACS Symposium Series*, 1045, 191-205
23. D. Yang, C. Chen, Z. Zheng, H. Liu, E. R. Waclawik, Z. Yan, Y. Huang, H. Zhang, J. Zhao, H. Zhu (2011) Grafting silica species on anatase surface for visible light photocatalytic activity, *Energy Environ. Sci.* 4, 2279-2287
24. J. Oguma, Y. Kakuma, S. Murayama, Y. Nosaka, (2013) Effects of silica coating on photocatalytic reactions of anatase titanium dioxide studied by quantitative detection of reactive oxygen species *Applied Catalysis B: Environmental*, 129, 282-286
25. P. Grzesiak. Badanie możliwości zastosowania nanotechnologii i fotokatalizy w rolnictwie zrównoważonym z uwzględnieniem ochrony roślin. Sprawozdanie IOR 213/2012
26. P. Grzesiak, J. Łukaszyk, M. Grobela, R. Motała, G. Schroeder, W. Bendzińska-Berus (2012) Badanie możliwości wiązania metali ciężkich za pomocą wybranych nanopreparatów silanowych. (177-198). W *Środowisko i przemysł. Tom 3. Red. G. Schroeder, P. Grzesiak, Cursiva*, ISBN 978-83-62108-18-3
27. P. Grzesiak, J. Łukaszyk, J. Kurczewska, G. Schroeder (2013) Badanie nad zastosowaniem krzemionki sfunkcjonalizowanej do wiązania metali ciężkich i arsenu w glebie. *Chemistry for Agriculture, Karpacz* 01-04.12.2013
28. P. Grzesiak, J. Łukaszyk, M. Grobela, G. Schroeder, J. Kurczewska (2013) Wiązanie metali ciężkich i arsenu w glebie za pomocą N1-(3-

- trimethoxysilylpropyl)diethylenetriaminy. The binding of heavy metals and arsenic in soil by N1-(Trimethoxysilylpropyl)diethylenetriamine. *Przem. Chem.* 92/11
29. P. Grzesiak, J. Łukaszyk, M. Grobela, G. Schroeder, J. Kurczewska (2013). The biniding of heavy metals and arsenic in the soil by [3-(2-aminoethylamino) propyl]trimethoxysilane. *Pol. J. Environ. Stud.* (w druku)
 30. P. Grzesiak, J. Łukaszyk, M. Grobela, G. Schroeder, J. Kurczewska (2013) The binding of industrial deposits of heavy metals and arsenic in the soil by 3-aminopropyltrimethoxysilane. *Pol. J. Chem. Techn.* (w druku)
 31. P. Grzesiak, R. Motała, J. Łukaszyk, M. Grobela, G. Schroeder (2012). Badanie współczynników zatrzymania metali ciężkich i arsenu w glebie za pomocą nanopreparatów silanowych. W „Środowisko a przemysł. Tom 3”. Red. G. Schroeder, P. Grzesiak, Cursiva, ISBN 978-83-62108-14-5
 32. P. Grzesiak, R. Motała, J. Łukaszyk, M. Grobela, G. Schroeder (2012). Badanie współczynników zatrzymania metali ciężkich i arsenu w glebie za pomocą nanopreparatu N1-(3-trimetoksysilopropyl) dietylenotriaminy. W „Środowisko a przemysł. Tom 3”. Red. G. Schroeder, P. Grzesiak, Cursiva, ISBN 978-83-62108-14-5
 33. P. Grzesiak, J. Łukaszyk, J. Kurczewska, G. Schroeder (2013) Wpływ trwałego wiązania metali ciężkich i arsenu w środowisku glebowym na bezpieczeństwo żywności. *Chemistry for Agriciuture*, Karpacz 01-04.12.2013
 34. A. Tessier, P.G. Campbell, M. Bission (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51, 844-851
 35. A. Karczewska (2002) Metale ciężkie w glebach zanieczyszczonych emisjami hut miedzi – formy i rozpuszczalność. *Zesz. Nauk. AR we Wrocławiu*, nr 432, ISSN 0867-7964
 36. Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie oceny zanieczyszczeń powierzchni ziemi – projekt z dnia 04.12.2013

Rozdział 5

WPLYW STOSOWANEJ METODY ŁUGOWANIA ZUŻYTEGO KATALIZATORA WANADOWEGO NA SKŁAD I WŁAŚCIWOŚCI ODZYSKANEJ KRZEMIONKI

Krzysztof Mazurek¹, Piotr Grzesiak², Katarzyna Białowicz¹

¹ Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Wydział Chemii, ul. Gagarina 7,
87-100 Toruń

² Instytut Ochrony Roślin – PIB, Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska,
ul. W. Węgorka 20, 60-318 Poznań

1. WPROWADZENIE

Katalizatory wanadowe przeznaczone do stosowania w przemyśle powinny charakteryzować się: niską temperaturą zapłonu, wysoką aktywnością, niskim oporem hydraulicznym warstwy, dużą żywotnością, dobrą wytrzymałością mechaniczną, dużą przewodnością cieplną dla zmniejszenia gradientów temperatury w ziarnie i w warstwie [1-5].

O właściwościach katalizatora wanadowego do utleniania SO₂ i jego przemysłowej przydatności decyduje szereg czynników, w tym między innymi skład fazy aktywnej, stopień napełnienia nośnika fazą aktywną odniesiony do porowatości użytego nośnika ale również struktura geometryczna nośnika (kształt zewnętrzny, wielkość ziarna) i jego struktura wewnętrzna [1-5].

Nośnik stanowi około 50% udziału w masie katalizatora, co oznacza istotny wpływ właściwości fizykochemicznych nośnika, zwłaszcza jego struktury porowatej na właściwości katalizatora. Inną bardzo ważną cechą nośnika jest ich odporność na działanie czynników mechanicznych, chemicznych i termicznych [1-5].

W związku z powyższym postanowiono przeprowadzić badania mające

na celu określenie właściwości krzemionki odzyskiwanej na drodze ługowania w kontekście możliwości jej ponownego wykorzystania do produkcji świeżej masy katalizatora.

Jako parametry kryterialne dla krzemionki pozwalające na jej ponowne zastosowanie przyjęto strukturę porowatą rozumianą jako całkowitą objętość porów, całkowite pole powierzchni właściwej, przeważający promień porów, wielkość i rozmiar cząstek oraz zawartość zanieczyszczeń.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1 STOSOWANE ODCZYNNIKI I APARATURA

Zużyty katalizator wanadowy pochodził z instalacji produkującej kwas siarkowy(VI) w oparciu o siarkę elementarną; H_2SO_4 (95%) – POCh Gliwice, Polska; NaOH (cz.d.a.) – POCh Gliwice, Polska. Przed przystąpieniem do badań katalizator został zmielony w młynie wibracyjnym.

Spektrometr rentgenowski MiniPal 4 PANalytical służył do określenia składu chemicznego katalizatora stosowanego do badań oraz krzemionki odzyskanej na drodze ługowania.

Topografię odzyskanej krzemionki badano z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego SEM/FIB Quanta 3D FEG.

Skład krystalograficzny uzyskanych próbek badano dyfraktogramem rentgenowskim PHILIPS X'Pert PRO.

Laserowy miernik wielkości cząstek Analysette 22 MicroTec Plus firmy Frish służył do określenia rozkładu wielkości cząstek odzyskanej krzemionki.

Porozymetr rtęciowy Pascal 240 firmy Thermo Scientific służył do określenia całkowitej objętości porów, całkowitego pola powierzchni właściwej oraz przeważającego promienia porów.

2.2 METODY EKSPERYMENTALNE

W kolbach Erlenmeyera zaopatrzonych w mieszało magnetyczne umieszczano 20.00 g zużytego katalizatora wanadowego. Następnie do kolb dodawano pipetą odpowiednią objętość roztworu ługującego o danym stężeniu, zamykano szczelnie korkiem gumowym i umieszczano w termostacie. Próbki intensywnie mieszano za pomocą mieszadeł magnetycznych.

Zużyty katalizator wanadowy poddano ługowaniu za pomocą roztworów kwasu siarkowego(VI) lub wodorotlenku sodu. Proces przeprowadzano w zakresie temperatur 20 – 60°C, natomiast czas prowadzenia ługowania wynosił 0,5, 1, 2, 4 lub 8 h. Stężenia oraz objętości czynnika ługującego wynosiły: 1, 5, 10, 20 lub 30% oraz 20, 50, 100, 150, 200 lub 500 cm³.

Po ustalonym czasie wyłączano mieszanie. W celu oddzielenia roztworu od pozostałości po ługowaniu, przesączono go na szklanym lejku z dnem porowatym. Sączenie odbywało się przy wykorzystaniu podciśnienia, które zostało wytworzone w kolbie ssawkowej przy użyciu pompy próżniowej. Oddzieloną od roztworu ługującego fazę stałą suszono w temperaturze 105°C.

2.3 METODY ANALITYCZNE

Zawartość wanadu, potasu i żelaza w badanych próbkach wyznaczano za pomocą fluorescencji rentgenowskiej [6]. Skład krystalograficzny odzyskanej krzemionki badano metodą dyfrakcji rentgenowskiej.

Właściwości fizyczne krzemionki badano metoda porozymetryczną, dyfrakcji wiązki laserowej oraz SEM.

3. ZESTAWIENIE I OMÓWIENIE WYNIKÓW

3.1 WPLYW TEMPERATURY ŁUGOWANIA NA WŁAŚCIWOŚCI KRZEMIONKI

Wyniki otrzymane na podstawie analiz ilościowych mające określić wpływ temperatury ługowania zużytego katalizatora wanadowego za pomocą roztworów kwasu siarkowego(VI) i wodorotlenku sodu na zawartość związków wanadu i potasu w fazie stałej przedstawiono w tabeli 1.

Prezentowane dane wskazują, że temperatura procesu ługowania za pomocą roztworu kwasu siarkowego(VI) w niewielkim stopniu wpływa na zmianę zawartości V_2O_5 w odzyskanej krzemionce. Natomiast stwierdzono wyraźniejszy wpływ temperatury prowadzenia procesu na zawartość związków potasu w pozostałości po ługowaniu. Podwyższenie temperatury procesu z 20 do 60°C powoduje spadek zawartości badanych związków w odzyskanej krzemionce o odpowiednio: 0.07 i 0.67%.

W przypadku ługowania w środowisku alkalicznym analogiczny wzrost temperatury powoduje zmniejszenie zawartości związków o odpowiednio: 0.54 i 0.27%.

Jednocześnie należy stwierdzić, że w analogicznych warunkach ługowania krzemionka odzyskana w wyniku procesu z wykorzystaniem roztworu kwasu siarkowego(VI) charakteryzuje się nieco niższą zawartością związków wanadu i zdecydowanie wyższą zawartością związków potasu, w porównaniu do krzemionki otrzymanej na drodze ługowania alkalicznego zużytego katalizatora wanadowego.

Na rysunku 1 przedstawiono zależność całkowitej objętości porów odzyskanej krzemionki od temperatury procesu ługowania. Z przebiegu punktów

na rysunku jasno wynika, że wraz ze wzrostem temperatury ługowania całkowita objętość porów odzyskanej krzemionki rośnie.

Tabela 1. Wpływ temperatury ługowania na zawartość związków wanadu i potasu w odzyskanej krzemionce.

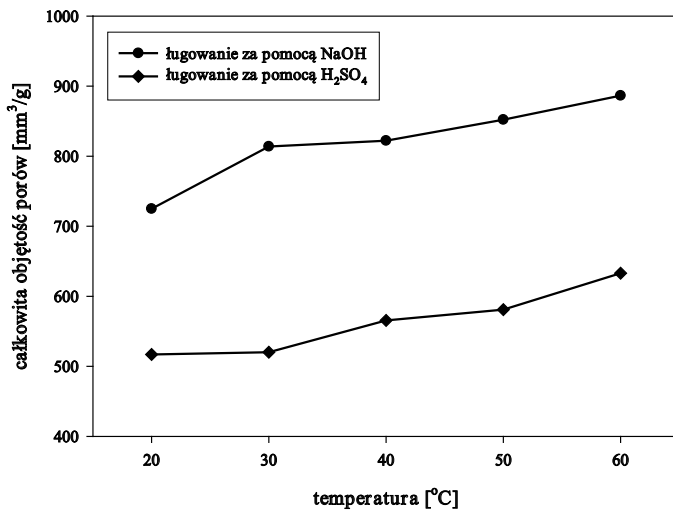
Temperatura [°C]	5% H ₂ SO ₄ t = 2 h, S:L = 1:10		5% NaOH t = 2 h, S:L = 1:10	
	K ₂ O [%]	V ₂ O ₅ [%]	K ₂ O [%]	V ₂ O ₅ [%]
20	3.60	0.52	0.77	1.59
30	3.56	0.52	0.71	1.38
40	3.41	0.50	0.62	1.20
50	3.37	0.48	0.56	1.11
60	2.93	0.45	0.50	1.05

Przy czym w przypadku ługowania alkalicznego wzrost ten jest bardziej znaczący. Ponadto ługowanie w środowisku alkalicznym pozwala na odzyskanie krzemionki charakteryzującej się całkowitą objętością porów większą o około 200-300 mm³/g, niż krzemionka odzyskana w analogicznych warunkach prowadzenia procesu za pomocą kwasu siarkowego(VI).

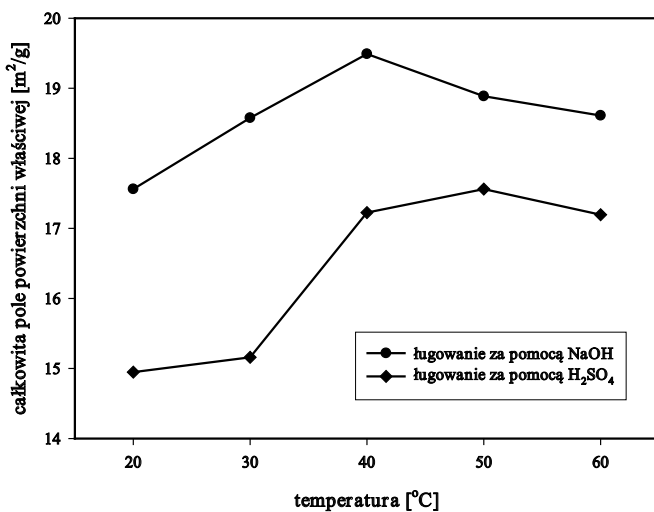
Temperatura procesu ługowania ma również wpływ na całkowite pole powierzchni właściwej odzyskanej krzemionki. W przypadku ługowania alkalicznego pole powierzchni właściwej wzrasta przy podwyższeniu temperatury procesu ługowania z 20 do 40°C. Powyżej tej temperatury ulega ono obniżeniu. W przypadku ługowania w środowisku kwasu siarkowego(VI) wartość pola powierzchni właściwej uzyskuje maksimum w temperaturze 50°C.

Również w przypadku całkowitego pola powierzchni właściwej ługowanie alkaliczne pozwala na odzyskanie krzemionki charakteryzującej się lepszymi parametrami. Uzyskane maksymalne pole powierzchni właściwej w przypadku ługowania alkalicznego ma wartość około 19.5 m²/g, a w przypadku ługowania kwasowego – 17.5 m²/g.

Zarówno w przypadku ługowania za pomocą roztworu kwasu siarkowego(VI) jak i roztworu wodorotlenku sodu nie stwierdzono znaczącego wpływu temperatury i czynnika ługującego na średni promień porów odzyskanej krzemionki, który waha się w granicach 3.9-4.7 nm.



Rysunek 1. Wpływ temperatury procesu ługowania na całkowitą objętość porów odzyskanej krzemionki.



Rysunek 2. Wpływ temperatury procesu ługowania na całkowite pole powierzchni właściwej odzyskanej krzemionki.

Tabela 2. Wpływ temperatury ługowania na średni promień porów odzyskanej krzemionki.

Temperatura [°C]	Średni promień porów [nm]	
	5% H ₂ SO ₄ t = 2 h, S:L = 1:10	5% NaOH t = 2 h, S:L = 1:10
20	4.66	4.69
30	4.68	3.85
40	4.67	3.85
50	3.85	4.27
60	3.85	4.39

Wykonane analizy rozkładu wielkości cząstek wykazały (tabela 3), iż większy wpływ temperatury na wielkość cząstek odzyskanej krzemionki występuje w przypadku ługowania w środowisku kwasu siarkowego(VI). Średni promień cząstek uzyskanych w wyniku ługowania katalizatora za pomocą 5% roztworu kwasu siarkowego(VI) w temperaturze 20°C wynosił 40.733 μm, podczas gdy dla temperatury 60°C wartość ta wynosiła 31.467 μm. W przypadku ługowania w środowisku alkalicznym dla analogicznych wartości temperatur uzyskano odpowiednio: 36.833 i 31.600 μm. Przy czym należy nadmienić, iż ługowanie w środowisku zasadowym, szczególnie w niższych temperaturach, zapewnia uzyskanie krzemionki charakteryzującej się mniejszą średnicą cząstek.

Analiza XRD uzyskanych próbek krzemionki dowiodła, że głównym składnikiem pozostałości po ługowaniu zużytych katalizatorów wanadowych jest wyłącznie krzemionka występująca w formie kwarcu i krystalitu.

3.2 WPŁYW CZASU ŁUGOWANIA NA WŁAŚCIWOŚCI KRZEMIONKI

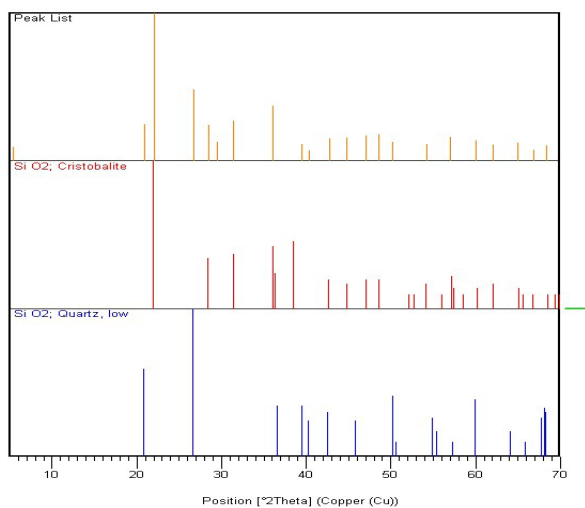
Wyniki badań mające określić wpływ czasu ługowania zużytego katalizatora wanadowego na zawartość wanadu i potasu fazy stałej pozostałej po ługowaniu zużytego katalizatora wanadowego przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 3. Wpływ temperatury lugowania na rozkład wielkości cząstek odzyskanej krzemionki.

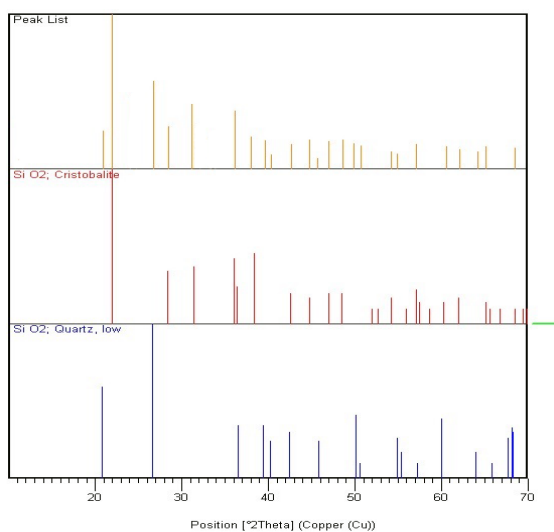
Temperatura [°C]	5% H ₂ SO ₄ t = 2 h, S:L = 1:10			5% NaOH t = 2 h, S:L = 1:10		
	d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀	d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀
	[µm]					
20	2.307	23.419	105.572	3.760	24.151	89.149
30	2.185	19.114	95.495	3.026	18.301	69.239
40	2.254	22.736	100.209	3.034	19.827	81.187
50	2.259	20.605	88.820	2.891	21,202	86.771
60	2.121	18.216	81.267	2.807	19.252	79.303

Tabela 4. Wpływ czasu lugowania na zawartość związków wanadu i potasu w odzyskanej krzemionce.

Czas lugowania [h]	5% H ₂ SO ₄ T = 20°C, S:L = 1:10		5% NaOH T = 20°C, S:L = 1:10	
	K ₂ O [%]	V ₂ O ₅ [%]	K ₂ O [%]	V ₂ O ₅ [%]
0.5	3.80	0.58	0.88	1.62
1	3.60	0.53	0.81	1.61
2	3.45	0.51	0.77	1.59
4	3.33	0.48	0.75	1.55
8	3.27	0.38	0.74	1.51



Rysunek 3. Dyfraktogram pozostałości po ługowaniu zużytego katalizatora wanadowego za pomocą 200 cm³ 5% NaOH w temperaturze 60°C przez okres 2 h.



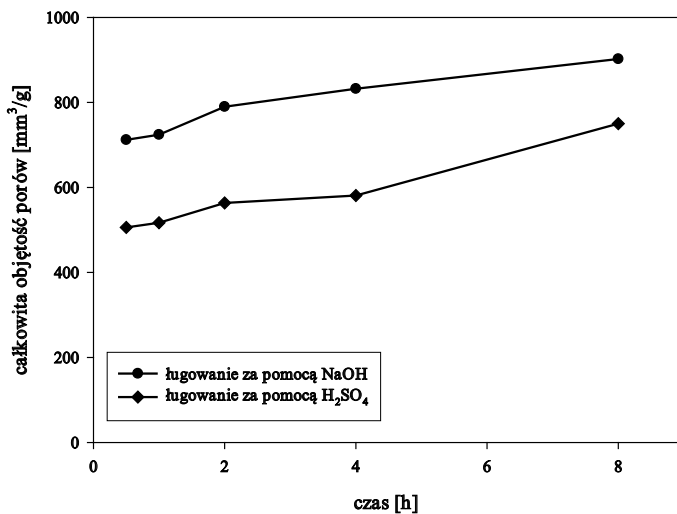
Rysunek 4. Dyfraktogram pozostałości po ługowaniu zużytego katalizatora wanadowego za pomocą 200 cm³ 5% H₂SO₄ w temperaturze 20°C przez okres 2 h.

Prezentowane w tabeli 4 dane wskazują, że czas procesu ługowania za pomocą roztworu kwasu siarkowego(VI) i roztworu wodorotlenku sodu w niewielkim stopniu wpływa na zmianę zawartości V_2O_5 i K_2O w odzyskanej krzemionce. Wydłużenie czasu prowadzenia procesu z 0.5 do 8 h w środowisku kwaśnym powoduje spadek zawartości związków wanadu i potasu w odzyskanej krzemionce o odpowiednio: 0.20 i 0.53%. W przypadku ługowania w środowisku alkalicznym analogiczny wzrost czasu prowadzenia procesu powoduje zmniejszenie zawartości badanych związków o odpowiednio 0.11 i 0.14%.

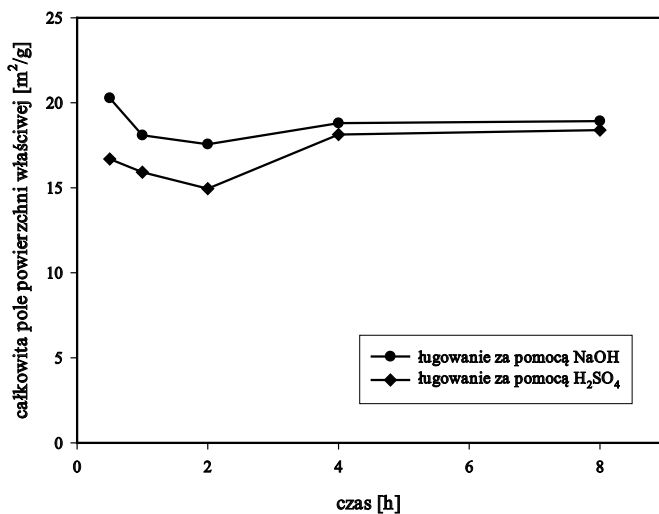
Rysunek 5 przedstawia zależność całkowitej objętości porów odzyskanej krzemionki od czasu prowadzenia procesu ługowania. Z przebiegu punków na rysunku jasno wynika, że wraz ze wzrostem czasu ługowania wzrasta całkowita objętość porów odzyskanej krzemionki. W przypadku ługowania w środowisku kwasu siarkowego(VI) wydłużenie czasu ługowania z 0.5 do 8 h powoduje wzrost całkowitej powierzchni porów o około $250 \text{ mm}^3/\text{g}$. W analogicznych warunkach prowadzenia procesu za pomocą roztworu wodorotlenku sodu wzrost ten jest na zbliżonym poziomie i wynosi około $200 \text{ mm}^3/\text{g}$. Krzemionka odzyskana w wyniku ługowania w środowisku alkalicznym charakteryzującej się całkowitą objętością porów większą o około $200 \text{ mm}^3/\text{g}$, niż krzemionka odzyskana w analogicznych warunkach prowadzenia procesu za pomocą kwasu siarkowego(VI).

Czas prowadzenia procesu ługowania ma również wpływ na całkowite pole powierzchni właściwej odzyskanej krzemionki. Zależność tą przedstawiono na rysunku 6. Początkowe wydłużenie czasu z 0.5 do 2 h zarówno w przypadku ługowania w środowisku kwaśnym jak i w środowisku zasadowym powoduje spadek całkowitego pola powierzchni o około $2 \text{ m}^2/\text{g}$. Po przekroczeniu tego czasu następuje niewielki wzrost całkowitego pola powierzchni, które następnie utrzymuje się na stałym poziomie. Ługowanie zużytego katalizatora wanadowego w krótkich interwałach czasowych za pomocą roztworu wodorotlenku sodu umożliwia uzyskanie krzemionki o całkowitym polu powierzchni właściwej większym o około $3\text{-}4 \text{ m}^2/\text{g}$ niż w przypadku ługowania za pomocą roztworu kwasu siarkowego(VI). Wydłużenie czasu ługowania powyżej 4 godzin praktycznie niweluje te różnice.

Czas prowadzenia procesu ługowania za pomocą roztworu kwasu siarkowego(VI) jak i wodorotlenku sodu nie wywiera znaczącego wpływu na średni promień porów odzyskanej krzemionki, który praktycznie jest stały i wynosi około 4.6 nm – tabela 5.



Rysunek 5. Wpływ czasu procesu ługowania na całkowitą objętość porów odzyskanej krzemionki.



Rysunek 6. Wpływ czasu procesu ługowania na całkowite pole powierzchni właściwej odzyskanej krzemionki.

Tabela 5. Wpływ czasu ługowania na średni promień porów odzyskanej krzemionki.

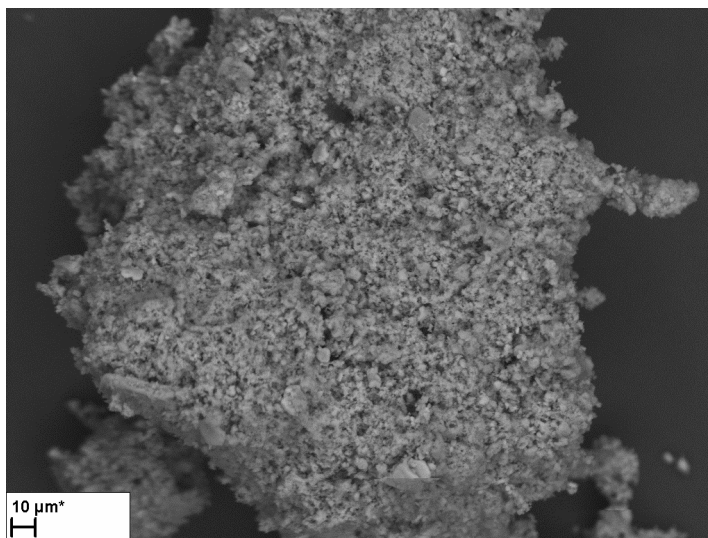
Czas [h]	Średni promień porów [nm]	
	5% H ₂ SO ₄ T = 20°C, S:L = 1:10	5% NaOH T = 20°C, S:L = 1:10
0.5	4.68	4.69
1	4.66	4.69
2	4.66	4.69
4	4.67	4.69
8	4.68	4.68

Przeprowadzone analizy rozkładu wielkości cząstek wykazały, że wraz ze wydłużeniem czasu ługowania badanych próbek katalizatora zmniejsza się znacząco rozmiar cząstek odzyskanej krzemionki. Największe wartości wielkości cząstek uzyskiwano dla czasu ługowania wynoszącego 30 minut. Średni promień cząstek dla tego interwału czasowego ługowania w przypadku stosowania roztworu kwasu siarkowego(VI) wynosił 56.7 μm, a w przypadku ługowania roztworem wodorotlenku sodu – 38.2 μm. Wydłużenie czasu ługowania do 8 godzin skutkowało zmniejszeniem średniej wartości średnicy cząstek do odpowiednio: 18.3 i 26.4 μm.

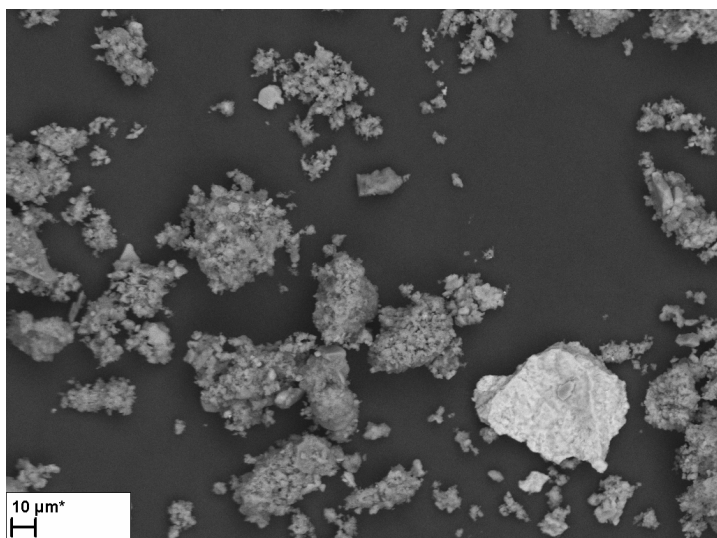
Tabela 6. Wpływ czasu ługowania na rozkład wielkości cząstek odzyskanej krzemionki.

Czas [h]	5% H ₂ SO ₄ T = 20°C, S:L = 1:10			5% NaOH T = 20°C, S:L = 1:10		
	d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀	d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀
	[μm]					
0.5	2.705	33.318	146.693	3.131	23.654	95.845
1	2.529	29.027	132.919	3.567	25.133	95.700
2	2.307	23.419	105.572	3.760	24.151	89.149
4	2.212	21.123	95.911	3.132	19.860	75.768
8	1.699	11.456	44.465	3.201	18.060	61.570

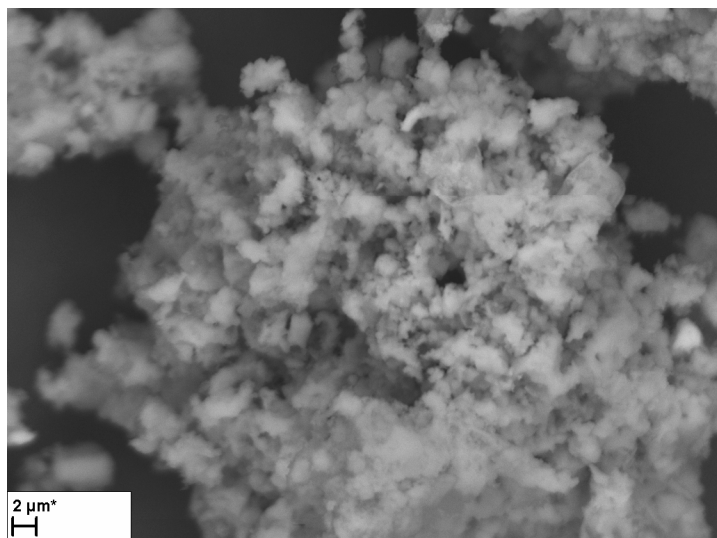
Wykonane zdjęcia SEM odzyskanej krzemionki wskazują, że wydłużenie czasu ługowania zużytego katalizatora wanadowego za pomocą roztworu kwasu siarkowego(VI) ma istotny wpływ na wielkość aglomeratów. Dla czasu ługowania 30 min są one znacznie większe niż uzyskane przy wydłużeniu czasu procesu do 8 h. Typologia próbek pokazuje sferoidalną morfologię. Dla dłuższego czasu ługowania jest więcej przestrzeni międzyziarnowych, które wskazują na bardziej porowatą strukturę katalizatora wanadowego.



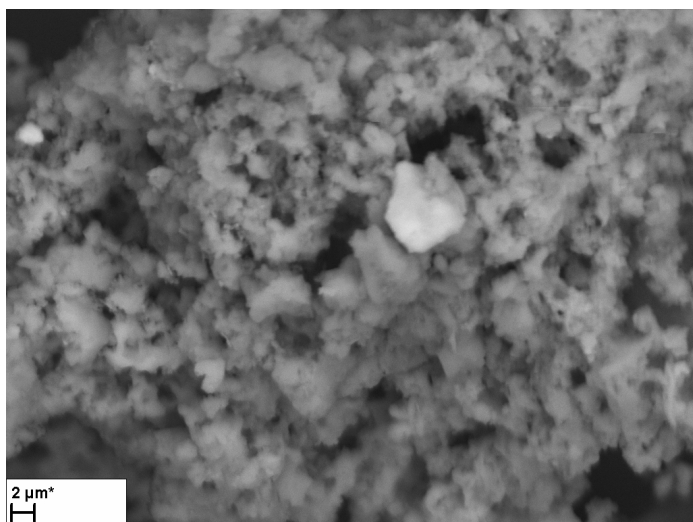
Rysunek 7. Obraz SEM pozostałości po ługowaniu za pomocą roztworu H_2SO_4 . Warunki procesu: $C = 5\%$, $V = 200\text{ cm}^3$, $t = 0.5\text{ h}$, $T = 20^\circ\text{C}$.



Rysunek 8. Obraz SEM pozostałości po lugowaniu za pomocą roztworu H₂SO₄. Warunki procesu: C = 5%, V = 200 cm³, t = 8 h, T = 20°C.



Rysunek 9. Obraz SEM pozostałości po lugowaniu za pomocą roztworu NaOH. Warunki procesu: C = 5%, V = 200 cm³, t = 0,5 h, T = 20°C.



Rysunek 10. Obraz SEM pozostałości po lęgowaniu za pomocą roztworu NaOH. Warunki procesu: $C = 5\%$, $V = 200 \text{ cm}^3$, $t = 0,5 \text{ h}$, $T = 20^\circ\text{C}$.

3.3 WPŁYW STĘŻENIA ROZTWORU ŁUGUJĄCEGO NA WŁAŚCIWOŚCI ODZYSKANEJ KRZEMIONKI

W tabeli 7 zestawiono wyniki badań doświadczalnych mające określić wpływ stężenia roztworu lęgującego na zawartość poszczególnych składników w odzyskanej fazie stałej.

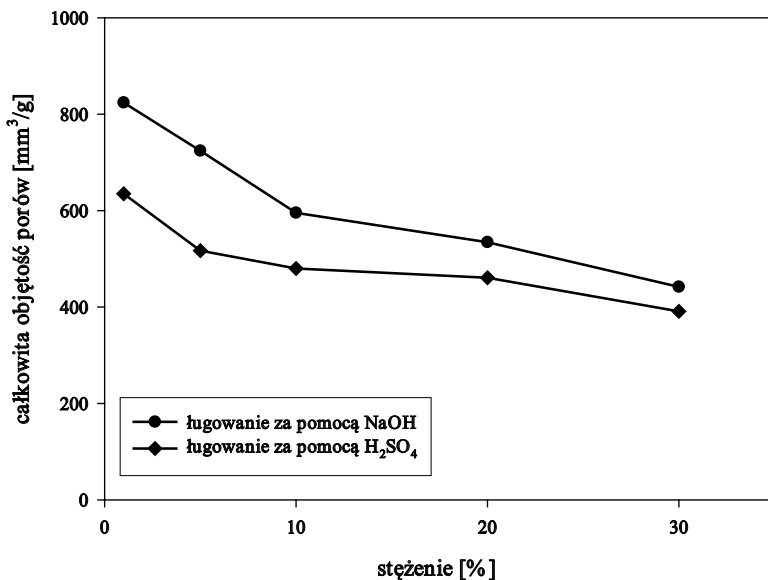
Tabela 7. Wpływ stężenia roztworu lęgującego na zawartość związków wanadu i potasu w odzyskanej krzemionce.

Stężenie [%]	H_2SO_4 $t = 2 \text{ h}, T = 20^\circ\text{C}, \text{S:L} = 1:10$		NaOH $t = 2 \text{ h}, T = 20^\circ\text{C}, \text{S:L} = 1:10$	
	K_2O [%]	V_2O_5 [%]	K_2O [%]	V_2O_5 [%]
1	3.23	0.46	1.65	3.11
5	3.45	0.50	0.77	1.59
10	3.74	0.53	0.68	0.91
20	3.78	0.56	0.65	0.82
30	3.84	0.57	0.61	0.85

Z analizy danych zawartych w tabeli 7 wynika, iż wzrost stężenia kwasu siarkowego(VI) w roztworze ługującym negatywnie wpływa na jakość odzyskanej krzemionki. Zarówno zawartość związków wanadu jak i związków potasu w pozostałości po ługowaniu wzrasta wraz ze wzrostem stężenia kwasu w roztworze. W przypadku stosowania roztworu kwasu o stężeniu 1% zawartość związków wanadu w pozostałości po ługowaniu wynosi 0.46% a związków potasu 3.23%. Zwiększenie stężenia kwasu siarkowego(VI) w roztworze do 30% skutkuje wzrostem zanieczyszczeń odzyskanej krzemionki składnikami fazy aktywnej katalizatora wanadowego do odpowiednio: 0.57 i 3.84%.

zupełnie odmienną sytuację obserwuje się w przypadku ługowania katalizatora za pomocą roztworu wodorotlenku sodu. Wraz ze wzrostem stężenia roztworu ługującego zawartość zanieczyszczeń w odzyskanej krzemionce ulega systematycznemu zmniejszeniu. Najbardziej znaczące różnice obserwuje się w przypadku związków wanadu. Ługowanie zużytego katalizatora wanadowego w czasie 2 h i w temperaturze 20°C roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu 1% pozwala na uzyskanie krzemionki zanieczyszczonej związkami wanadu w ilości wynoszącej ponad 3%. Wzrost stężenia wodorotlenku sodu w roztworze ługującym powyżej 10% skutkuje zmniejszeniem zawartości związków wanadu do wartości nie przekraczającej 1%.

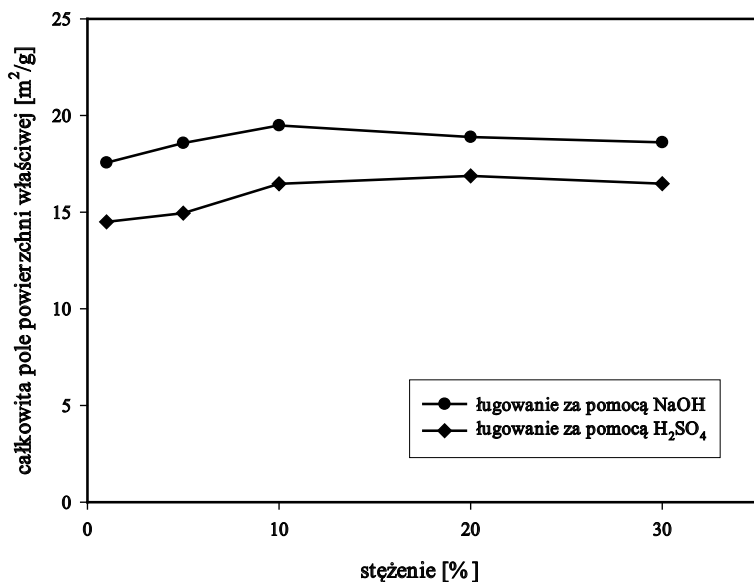
Rysunek 11 przedstawia wyniki badań dotyczące wpływu stężenia roztworu ługującego na całkowitą objętość porów odzyskanej krzemionki. Przebieg punktów jednoznacznie wskazuje, iż wzrost stężenia obu czynników ługujących ma negatywny wpływ na objętość porów odzyskanej krzemionki. Najwyższy spadek wartości uzyskuje się przy zwiększeniu stężenia roztworu ługującego z 1 do 10%. Dalszego zwiększenia stężenia roztworu wpływa już mniej znacząco na uzyskiwane wartości. Należy zaznaczyć, że wzrost stężenia NaOH w roztworze ługującym wpływa znacznie niekorzystniej na parametry odzyskanej krzemionki niż wzrost stężenia H_2SO_4 . Wzrost stężenia wodorotlenku sodu z 1 do 30% powoduje zmniejszenie całkowitej objętości porów o około 380 mm³/g. Analogiczny wzrost stężenia kwasu siarkowego(VI) w roztworze powoduje spadek całkowitej objętości o około 240 mm³/g.



Rysunek 11. Wpływ stężenia roztworu ługującego na całkowitą objętość porów odzyskanej krzemionki.

Nie stwierdzono znaczącego wpływu stężenia roztworu ługującego na całkowite pole powierzchni odzyskanej krzemionki. Przy wzroście stężenia czynnika ługującego z 1 do 10% obserwuje się nieznaczny wzrost uzyskiwanych wartości. Dalszy wzrost stężenia praktycznie nie wywiera wpływu na całkowite pole powierzchni odzyskanej krzemionki w badanym zakresie stężeń, które praktycznie nie ulega zmianie.

Zarówno w przypadku ługowania w środowisku kwaśnym jak i w środowisku zasadowym nie stwierdzono znaczącego wpływu stężenia roztworu ługującego na średni promień porów. Zaprezentowane w tabeli 8 dane doświadczalne jednoznacznie wskazują, że średni promień porów znajduje się na stałym niezmiennym poziomie.



Rysunek 12. Wpływ stężenia roztworu ługującego na całkowite pole powierzchni właściwej odzyskanej krzemionki.

Przeprowadzone analizy rozkładu wielkości cząstek (tabela 9) wykazały, zmienny wpływ stężenia czynnika ługującego na wielkość cząstek odzyskanej krzemionki. Wraz ze wzrostem stężenia kwasu z 1 do 20% zwiększa się znacząco średni promień cząstek odzyskanej krzemionki. Natomiast dalszy wzrost stężenia kwasu siarkowego(VI) skutkuje zmniejszeniem średniej wartości średnicy cząstek.

W przypadku ługowania w środowisku zasadowym obserwuje się spadek średniej wartości średnicy cząstek przy wzroście stężenia NaOH z 1 do 10%. W wyniku ługowania zużytego katalizatora wanadowego roztworem NaOH o stężeniu 1% odzyskano krzemionkę o średniej wartości średnicy cząstek wynoszącej 40.4 μm, gdy w przypadku 10% roztworu wartość ta wynosiła 29.4 μm. Dalszy wzrost stężenia roztworu wodorotlenku do 20 i 30% powoduje wzrost średniej wartości średnicy cząstek do odpowiednio: 41.5 i 45.2 μm.

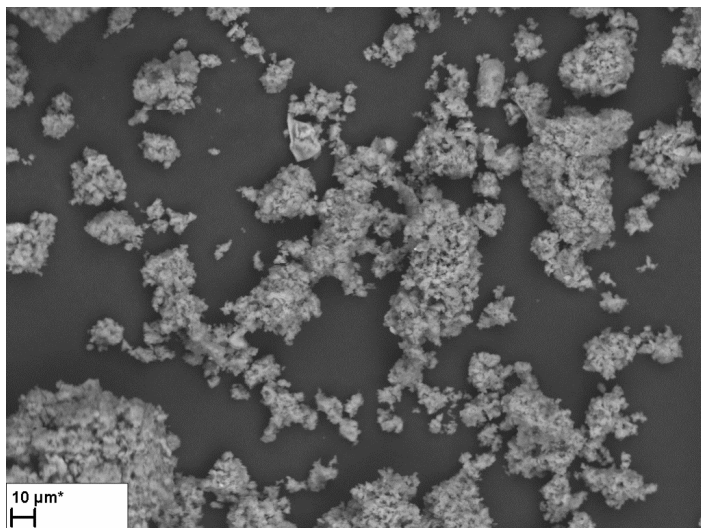
Tabela 8. Wpływ stężenia czynnika ługującego na średni promień porów odzyskanej krzemionki.

Stężenie [%]	Średni promień porów [nm]	
	H_2SO_4	NaOH
	t = 2 h, T = 20°C, S:L = 1:10	t = 2 h, T = 20°C, S:L = 1:10
1	4.68	4.68
5	4.66	4.69
10	4.68	4.69
20	3.85	3.85
30	4.67	3.85

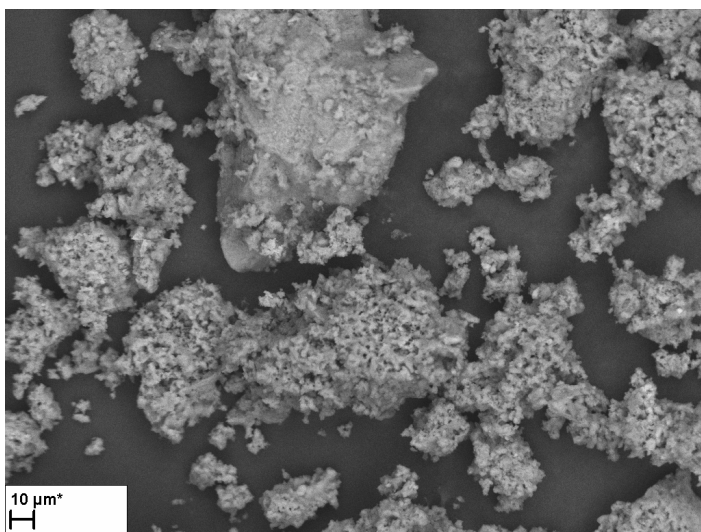
Tabela 9. Wpływ czasu ługowania na rozkład wielkości cząstek odzyskanej krzemionki.

Stężenie [%]	5 % H_2SO_4			5 % NaOH		
	T = 20°C, S:L = 1:10			T = 20°C, S:L = 1:10		
	d_{10}	d_{50}	d_{90}	d_{10}	d_{50}	d_{90}
[μm]						
1	2.250	22.727	108.444	4.123	26.026	87.328
5	2.307	23.419	105.572	3.760	24.151	89.149
10	2.254	25.052	127.040	2.279	16.397	70.136
20	2.221	25.280	133.766	2.957	24.710	93.295
30	2.111	21.106	105.802	3.085	28.196	104.191

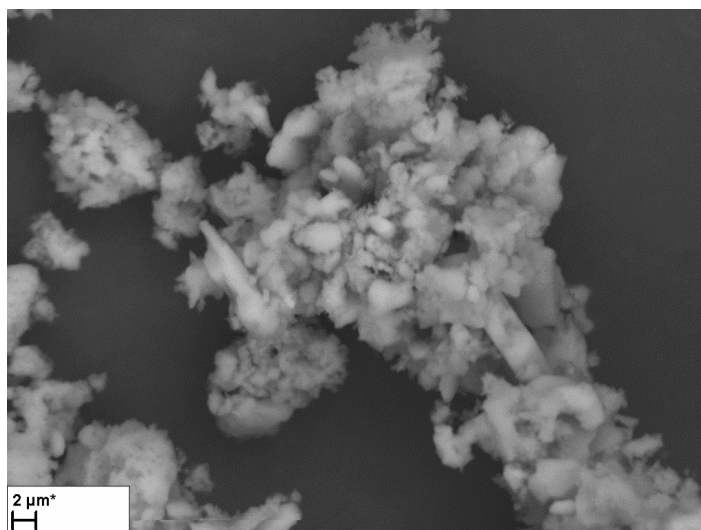
Wykonane zdjęcia SEM (rysunek 13 i 14) potwierdzają te obserwacje. Ze zdjęć jasno wynika, że wraz ze wzrostem stężenia roztworu wodorotlenku sodu z 1 do 30% ziarna krzemionki łączą się ze sobą tworząc coraz większe aglomeraty. Krzemionka ma strukturę porowatą o sferoidalnej morfologii. Przestrzenie międzyziarnowe są słabo widoczne.



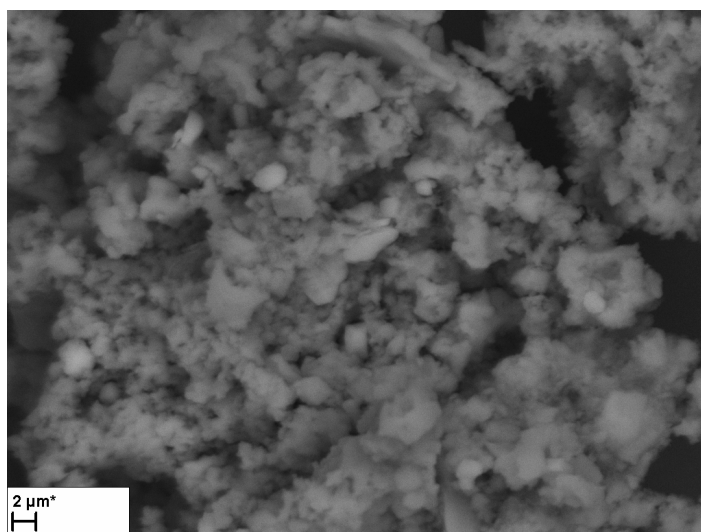
Rysunek 13. Obraz SEM pozostałości po ługowaniu za pomocą roztworu NaOH. Warunki procesu: $C_{\text{NaOH}} = 1\%$, $V_{\text{NaOH}} = 200 \text{ cm}^3$, $t = 2 \text{ h}$, $T = 20^\circ\text{C}$.



Rysunek 14. Obraz SEM pozostałości po ługowaniu za pomocą roztworu NaOH. Warunki procesu: $C_{\text{NaOH}} = 30\%$, $V_{\text{NaOH}} = 200 \text{ cm}^3$, $t = 2 \text{ h}$, $T = 20^\circ\text{C}$.



Rysunek 15. Obraz SEM pozostałości po ługowaniu za pomocą roztworu H_2SO_4 . Warunki procesu: $C = 1\%$, $V = 200\text{ cm}^3$, $t = 2\text{ h}$, $T = 20^\circ C$.



Rysunek 16. Obraz SEM pozostałości po ługowaniu za pomocą roztworu H_2SO_4 . Warunki procesu: $C = 30\%$, $V = 200\text{ cm}^3$, $t = 2\text{ h}$, $T = 20^\circ C$.

3.4 WPLYW STOSUNKU OBJĘTOŚCI ROZTWORU ŁUGUJĄCEGO DO MASY ZUŻYTEGO KATALIZATORA NA WŁAŚCIWOŚCI ODZYSKANEJ KRZEMIONKI

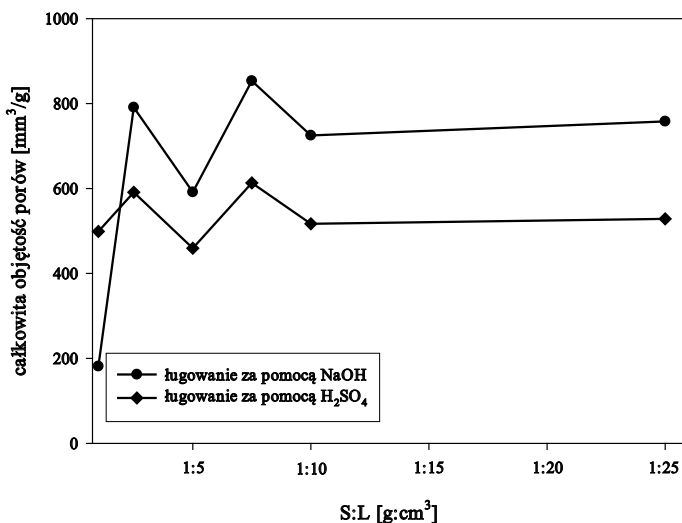
Wyniki otrzymane na podstawie analiz ilościowych mające określić wpływ stosunku objętości czynnika ługującego do masy zużytego katalizatora na zawartość związków wanadu i potasu w fazie stałej przedstawiono w tabeli 10.

Prezentowane w tabeli dane wskazują, że ilość użytego czynnika ługującego w stosunku do masy zużytego katalizatora wanadowego ma znaczący wpływ na zmianę zawartości V_2O_5 i K_2O w odzyskanej krzemionce. Wzrost stosunku S:L z 1:1 do 1:25 [$g:cm^3$] w środowisku kwaśnym powoduje spadek zawartości badanych związków w odzyskanej krzemionce o odpowiednio: 2.4 i 1.6%. W przypadku ługowania w środowisku alkalicznym analogiczny wzrost stosowanej objętości czynnika ługującego powoduje zmniejszenie zawartości związków o odpowiednio 3.6 i 2.5%.

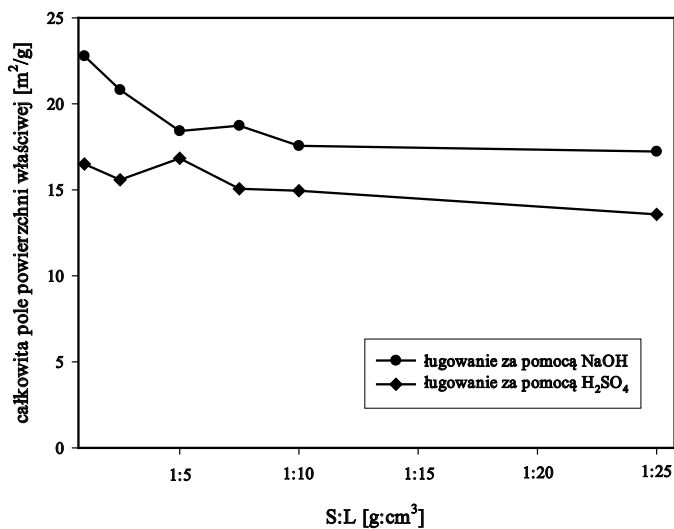
Tabela 10. Wpływ stosunku objętości roztworu ługującego do masy zużytego katalizatora wanadowego na zawartość związków wanadu i potasu w odzyskanej krzemionce.

S:L [$g:cm^3$]	5% H_2SO_4 t = 2 h, T = 20°C,		5% NaOH t = 2 h, T = 20°C,	
	K_2O [%]	V_2O_5 [%]	K_2O [%]	V_2O_5 [%]
1:1	5.02	2.76	3.08	4.71
1:2.5	3.84	1.06	1.46	2.21
1:5	3.77	0.67	0.84	1.62
1:7.5	3.56	0.58	0.74	1.40
1:10	3.45	0.52	0.68	1.29
1:25	3.41	0.40	0.55	1.07

Wykonane analizy jakościowe badanych próbek wykazały bardzo zmienny wpływ stosowanej objętości czynnika ługującego na całkowitą objętość porów, całkowite pole powierzchni właściwej oraz rozkład wielkości cząstek. Nie stwierdzono znaczącego wpływu stosowanej objętości czynnika ługującego na zmianę średniego promienia porów odzyskanej krzemionki.



Rysunek 17. Wpływ objętości roztworu ługującego na całkowitą objętość porów odzyskanej krzemionki.



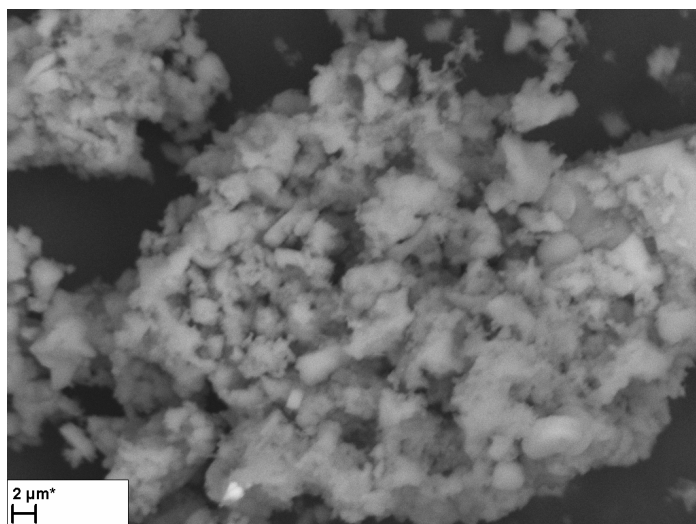
Rysunek 18. Wpływ objętości roztworu ługującego na całkowite pole powierzchni właściwej odzyskanej krzemionki.

Tabela 11. Wpływ objętości czynnika lugującego na średni promień porów odzyskanej krzemionki.

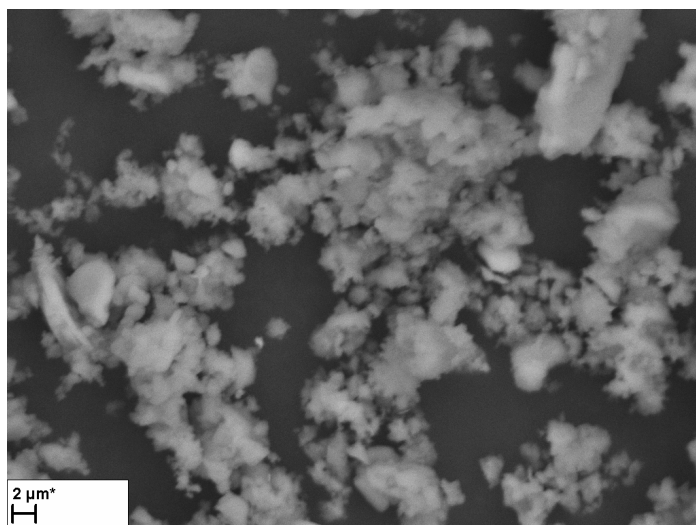
S:L [g:cm ³]	Średni promień porów [nm]	
	5% H ₂ SO ₄ t = 2 h, T = 20°C,	5% NaOH t = 2 h, T = 20°C,
1:1	4.63	4.39
1:2.5	4.67	4.68
1:5	4.67	4.61
1:7.5	4.67	4.68
1:10	4.66	4.69
1:25	4.66	4.69

Tabela 12. Wpływ objętości czynnika lugującego na rozkład wielkości cząstek odzyskanej krzemionki.

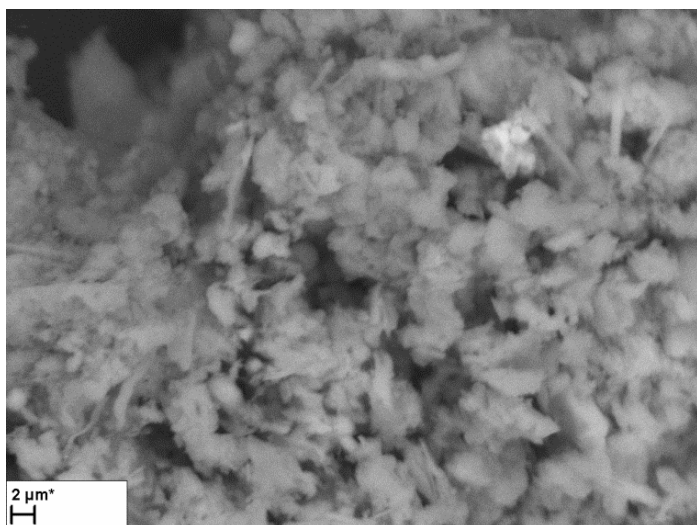
Stężenie [%]	5% H ₂ SO ₄ T = 20°C, S:L = 1:10			5% NaOH T = 20°C, S:L = 1:10		
	d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀	d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀
	[μm]					
1:1	2.046	19.683	109.752	2.067	16.654	99.989
1:2.5	2.309	25.036	112.550	3.242	23.651	124.009
1:5	2.458	27.849	127.388	3.826	23.878	80.150
1:7.5	2.209	22.540	111.031	3.623	20.858	75.035
1:10	2.307	23.419	105.572	3.760	24.151	89.149
1:25	2.165	22.119	115.252	3.550	25.539	99.059



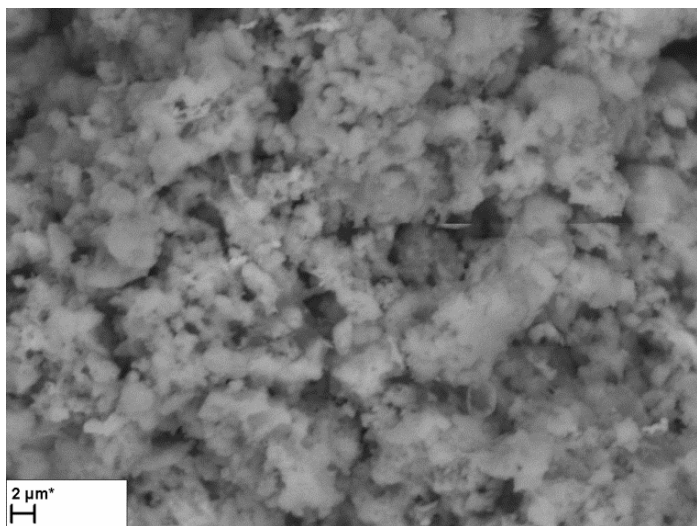
Rysunek 19. Obraz SEM pozostałości po ługowaniu za pomocą roztworu H_2SO_4 . Warunki procesu: $C = 5\%$, $V = 20\text{ cm}^3$, $t = 2\text{ h}$, $T = 20^\circ\text{C}$.



Rysunek 20. Obraz SEM pozostałości po ługowaniu za pomocą roztworu H_2SO_4 . Warunki procesu: $C = 5\%$, $V = 500\text{ cm}^3$, $t = 2\text{ h}$, $T = 20^\circ\text{C}$.



Rysunek 21. Obraz SEM pozostałości po ługowaniu za pomocą roztworu NaOH. Warunki procesu: $C = 5\%$, $V = 20 \text{ cm}^3$, $t = 2 \text{ h}$, $T = 20^\circ\text{C}$.



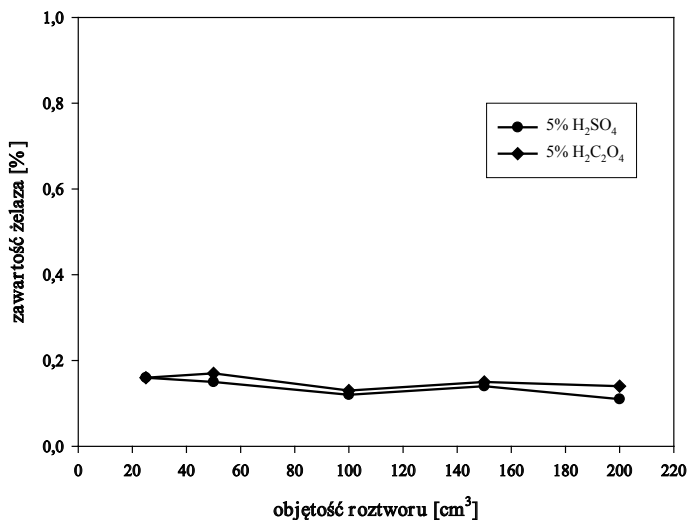
Rysunek 22. Obraz SEM pozostałości po ługowaniu za pomocą roztworu NaOH. Warunki procesu: $C = 5\%$, $V = 500 \text{ cm}^3$, $t = 2 \text{ h}$, $T = 20^\circ\text{C}$.

3.5 WPLYW PARAMETRÓW ŁUGOWANIA ZUŻYTEGO KATALIZATORA WANADOWEGO NA ZAWARTOŚĆ ZWIĄZKÓW ŻELAZA W ODZYSKANEJ KRZEMIONCE

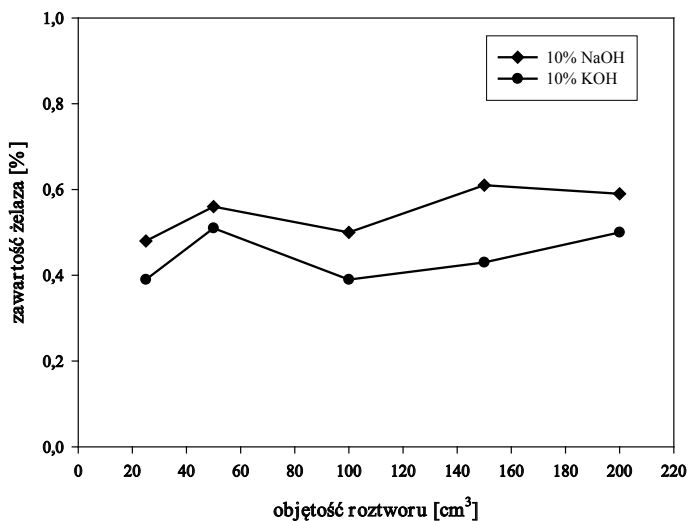
Jednym z istotnych parametrów krzemionki, decydującym o możliwości jej zastosowania do wytwarzania katalizatorów wanadowych jest zawartość w niej związków żelaza. Żelazo powoduje istotne pogorszenie właściwości fizycznych i katalitycznych katalizatora, niezależnie od ilości i formy w jakiej zostało do niego wprowadzone. Szczególnie niebezpieczne jest tzw. żelazo fazowe obecne w fazie aktywnej każdego katalizatora, ponieważ związki typu K-V-Fe-S wiążą siarczan potasu będący spoiwem granulek. Żelazo bardzo łatwo wbudowuje się w miejsca wanadu z powodu bardzo zbliżonego promienia jonowego. Ze wzrostem zawartości żelaza w tym związku wzrasta jego temperatura topnienia, co eliminuje ten związek z procesu katalitycznego i z procesu sklepania granulek.

Wykazano [7], iż krzemionka odzyskana ze zużytych katalizatorów wanadowych zawierających ograniczone ilości związków żelaza (poniżej 1%) spełnia kryteria stawiane temu związkowi w procesie produkcji świeżych mas katalizatora. W szczególności dotyczy to ługowania w środowisku kwaśnym, w którym stopień wymycia związków żelaza, zależnie od stosowanych czynników ługujących i parametrów ługowania, waha się od 40 do ponad 70%. Na rysunku 23 zaprezentowano przykładowe wyniki badań mające określić wpływ objętości roztworu kwasu siarkowego(VI) i kwasu szczawiowego o stężeniu 5% na zawartość związków żelaza w odzyskanej krzemionce. W takich warunkach zanieczyszczenie produktu finalnego związkami żelaza nie przekracza 0.5% co kwalifikuje odzyskaną krzemionkę do ponownego zastosowania w procesie produkcji katalizatora wanadowego.

W przypadku ługowania w środowisku zasadowym, ze względu na bardzo słabą rozpuszczalność żelaza w alkaliach, stopień zanieczyszczenia odzyskanej krzemionki jest stosunkowo wyższy i może przekraczać wymagane 0.5% (rysunek 24), zależnie od warunków prowadzenia ługowania jak i zawartości związków żelaza w zużytych katalizatorze wanadowym.



Rysunek 23. Wpływ objętości roztworu lęgającego na zawartość żelaza w odzyskanej krzemionce w wyniku lęgowania w środowisku kwasowym.



Rysunek 24. Wpływ objętości roztworu lęgającego na zawartość żelaza w odzyskanej krzemionce w wyniku lęgowania w środowisku alkalicznym.

W przypadku ługowania zużytego katalizatora wanadowego, zawierającego dużo większe ilości związków wanadu spełnienie norm jakościowych stawianych krzemionce w procesie produkcji katalizatorów wanadowych może nie być możliwe do spełnienia.

W tym celu określono wpływ parametrów ługowania takich jak: temperatura, czas, stężenie czynnika ługującego oraz jego objętość na stopień zanieczyszczenia odzyskanej krzemionki związkami żelaza. Do badań zastosowano specjalnie wyselekcjonowany zużyty katalizator wanadowy zawierający 3.4% związków żelaza o średnicy ziaren w przedziale 250-180 μm .

W tabeli 13 zaprezentowano wyniki badań mające określić wpływ temperatury procesu ługowania na zawartość związków żelaza w odzyskanej krzemionce.

Tabela 13. Wpływ temperatury ługowania na zawartość związków żelaza w odzyskanej krzemionce.

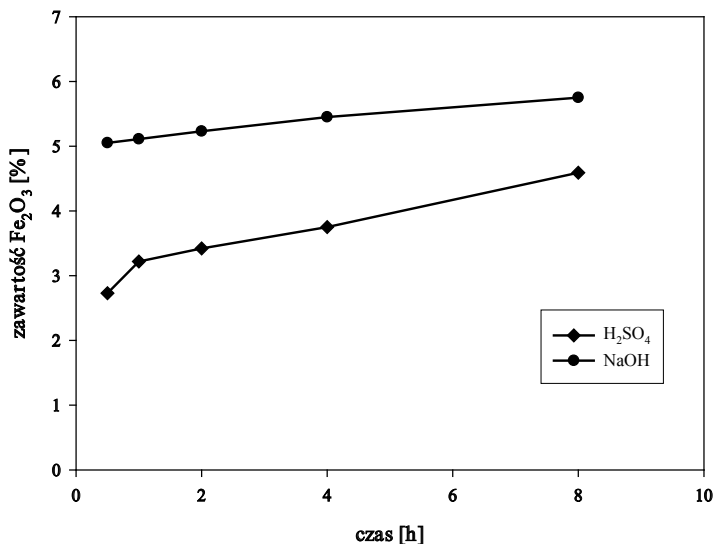
Temperatura [°C]	Zawartość Fe_2O_3 [%]	
	5% H_2SO_4 t = 2 h, S:L = 1:10	5% NaOH t = 2 h, S:L = 1:10
20	3.11	4.33
30	3.06	5.30
40	3.01	5.88
50	2.96	6.02
60	2.74	6.24

Z danych zawartych w tabeli 1 wynika, iż w wyniku wzrostu temperatury procesu ługowania zużytego katalizatora wanadowego roztworem kwasu siarkowego(VI) zawartość związków żelaza w odzyskanej krzemionce ulega systematycznemu zmniejszeniu. Krzemionka odzyskana w wyniku procesu ługowania w temperaturze 20°C charakteryzuje się zanieczyszczeniem związkami żelaza na poziomie przekraczającym 3.10%, podczas gdy zanieczyszczenie krzemionki odzyskanej w temperaturze 60°C nie przekraczało 2.75%.

Odmienną sytuację obserwuje się w przypadku ługowania w środowisku zasadowym, gdzie wraz ze wzrostem temperatury procesu obserwuje się wzrost zanieczyszczenia fazy stałej związkami żelaza. Wartość zanieczyszczenia

związkami żelaza krzemionki odzyskanej w wyniku ługowania w temperaturze 20°C wynosiła 4.33%, podczas gdy w temperaturze 60°C ponad 6.20%. Związane to jest z niewielkim stopniem wyługowania związków żelaza w środowisku alkalicznym [8], ale również ze wzrostem stopnia wyługowania związków wanadu i potasu wraz ze wzrostem temperatury. Zjawisko to może również potęgować fakt rozpuszczania niektórych krzemionek w środowisku alkaliów.

Na rysunku 25 przedstawiono wpływ czasu ługowania na stopień zanieczyszczenia odzyskanej krzemionki związkami żelaza. Z przebiegu krzywych wynika, iż zwiększenie czasu ługowania zużytego katalizatora wanadowego jest niekorzystne z punktu widzenia zanieczyszczenia odzyskanej krzemionki związkami żelaza, których zawartość rośnie wraz z wydłużeniem czasu. Wzrost zawartości Fe_2O_3 w pozostałości po ługowaniu spowodowany jest zapewne niewielkim wpływem czasu ługowania na stopień odzysku związków żelaza. Dodatkowo w przypadku ługowania w środowisku alkalicznym wydłużenie czasu negatywnie wpływa na stopień wymycia związków żelaza ze zużytego katalizatora wanadowego [8].



Rysunek 25. Wpływ czasu ługowania na zawartość związków żelaza w odzyskanej krzemionce ($T = 20^\circ\text{C}$, $S:L = 1:10$, $c = 5\%$).

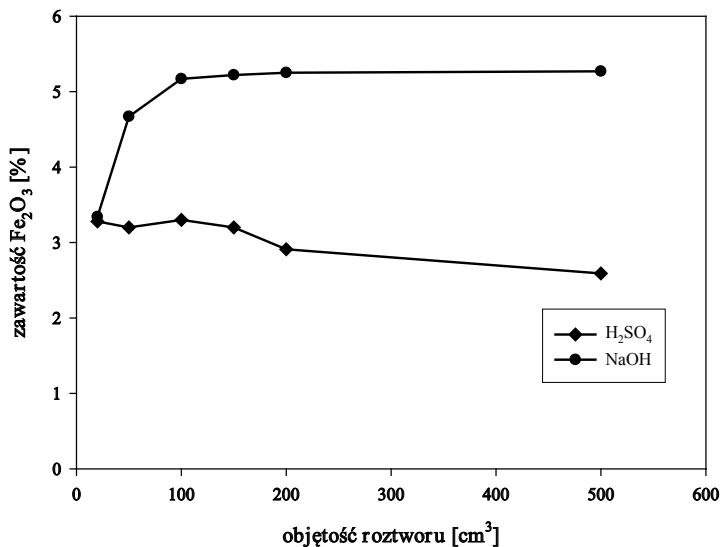
W tabeli 14 przedstawiono wyniki analiz mające określić wpływ stężenia czynnika ługującego na zawartość związków żelaza w odzyskanej krzemionce.

Tabela 14. Wpływ stężenia czynnika ługującego na zawartość związków żelaza w odzyskanej krzemionce.

Stężenie [%]	Zawartość Fe ₂ O ₃ [%]	
	H ₂ SO ₄ T = 20°C, t = 2 h, S:L = 1:10	NaOH T = 20°C, t = 2 h, S:L = 1:10
1	2.91	4.00
5	3.11	4.33
10	3.11	4.57
20	3.19	4.70
30	3.26	4.83

Analogicznie jak w przypadku wpływu czasu ługowania obserwuje się systematyczny wzrost zawartości związków żelaza w pozostałości po ługowaniu wraz ze wzrostem stężenia czynnika ługującego. W przypadku ługowania katalizatora za pomocą roztworów alkaliów co prawda wzrost stężenia roztworu wodorotlenku wpływa korzystnie na stopień wyługowania związków żelaza, jednak nie jest on na tyle znaczący by spowodować zmniejszenie zawartości związków żelaza w pozostałości po ługowaniu. Natomiast wzrost stężenia kwasu siarkowego(VI) wpływa negatywnie na stopień wyługowania związków żelaza ze zużytego katalizatora wanadowego [9].

Na rysunku 26 przedstawiono zależność wpływu stosowanej objętości czynnika ługującego na zawartość Fe₂O₃ w odzyskanej krzemionce. W przypadku ługowania zużytego katalizatora wanadowego roztworem kwasu siarkowego(VI) wzrost objętości kwasu wpływa na zmniejszenie zawartości związków żelaza w fazie stałej. Dla objętości kwasu wynoszącej 20 cm³ (S:L = 1:1) uzyskano krzemionkę zanieczyszczoną związkami żelaza w ilości 3.28%. Natomiast zwiększenie objętości kwasu do 500 cm³ (S:L = 1:25) pozwala na zredukowanie zawartości związków żelaza do ilości nie przekraczającej 2.6%.



Rysunek 26. Wpływ objętości czynnika ługującego na zawartość związków żelaza w odzyskanej krzemionce ($T = 20^{\circ}\text{C}$, $t = 2\text{ h}$, $c = 5\%$).

Wzrost objętości czynnika ługującego w przypadku ługowania w środowisku alkalicznym wpływa niekorzystnie na jakość odzyskanej krzemionki. Co prawda wzrost stosunku S:L jest korzystny z punktu widzenia stopnia wylugowania związków żelaza z katalizatora, jednak nie jest on na tyle duży by zrekompensować wzrost stopnia wylugowania związków wanadu i potasu. Stąd też obserwuje się zwiększenie zawartości związków żelaza w odzyskanej krzemionce.

Przeprowadzone badania wykazały, iż krzemionka odzyskiwana ze zużytych katalizatorów wanadowych zawierających znaczne ilości związków żelaza (powyżej 2%) nie nadaje się do ponownego zastosowania do produkcji świeżych mas katalizatora ze względu na zbyt wysoką zawartość Fe_2O_3 . Istnieje możliwość wielokrotnego wmywania związków żelaza z krzemionki tak aby uzyskać poziom wymagany w procesie produkcji katalizatora wanadowego. Jednak jest to zabieg kosztowny z ekonomicznego punktu widzenia oraz powstaje problem zagospodarowania roztworu po wielokrotnym płukaniu odzyskanej krzemionki.

Dlatego wydaj się za celowe, by krzemionka odzyskana z katalizatorów zawierających znaczne ilości związków żelaza, po procesie wmywania składników fazy aktywnej katalizatora, była odmywana do pH ok. 6-7

i przekazywana do przerobu na kruszywo przemysłowe lub materiał podsadzkowy.

4. PODSUMOWANIE

Badania wykazały znaczący wpływ parametrów ługowania zużytego katalizatora wanadowego na skład i właściwości odzyskanej krzemionki.

Wraz ze wzrostem temperatury prowadzenia procesu ługowania zmniejsza się zawartość składników fazy aktywnej katalizatora w odzyskanej krzemionce, wzrasta całkowita objętość porów i zmniejsza się średni promień cząstek.

Czas ługowania również wywiera wpływ na stopień zanieczyszczenie odzyskanej krzemionki związkami wanadu i potasu, powoduje zwiększenie całkowitej objętości porów oraz zmniejszenie średniego promienia cząstek.

Wzrost stężenia kwasu siarkowego(VI) w roztworze ługującym działa niekorzystnie na czystość odzyskanej krzemionki. Odmienną sytuację obserwuje się w przypadku ługowania w środowisku alkalicznym. W tym przypadku wzrost stężenia NaOH powoduje znaczący spadek stopnia zanieczyszczenia krzemionki związkami wanadu i potasu. Wzrost stężenia zarówno NaOH jak i H_2SO_4 powoduje zmniejszenie całkowitej objętości porów odzyskanej krzemionki.

Wzrost objętości stosowanego czynnika ługującego do masy zużytego katalizatora wanadowego skutkuje zmniejszeniem zanieczyszczenia odzyskanej krzemionki składnikami fazy aktywnej katalizatorów.

Krzemionka odzyskana w wyniku ługowania w środowisku alkalicznym charakteryzuje się nieco lepszymi parametrami niż krzemionka odzyskana w wyniku ługowania zużytego katalizatora wanadowego roztworem kwasu siarkowego(VI).

Głównym kryterium kwalifikacyjnym do ponownego zastosowania krzemionki do produkcji świeżych mas katalizatora pozostaje zawartość żelaza. Badania wykazały wpływ warunków prowadzenia procesu ługowania na skuteczność wymywania związków żelaza. Zawartość tego zanieczyszczenia zależy od zastosowanego sposobu ługowania zużytych katalizatorów. Ługowanie katalizatora z wykorzystaniem roztworów kwasów gwarantuje wyższy stopień wymycia związków żelaza ze zużytych mas katalizatora.

Jednakże niezależnie od stosowanego czynnika ługującego krzemionka odzyskana z katalizatorów zawierających w swoim składzie znaczne ilości związków żelaza (powyżej 2%) nie nadaje się do użycia do produkcji świeżych mas katalizatora.

Krzemionka taka po procesie ługowania składników fazy aktywnej powinna być odmyta do pH obojętnego i przeznaczona do przerobu jako kruszywo lub materiał podsadzkowy.

O przydatności i wyborze sposobu ługowania składników fazy aktywnej w kontekście ponownego wykorzystania krzemionki należy decydować każdorazowo po zabezpieczeniu nowej partii zużytych katalizatorów wanadowych i po przeprowadzeniu analiz ilościowych i jakościowych zużytych mas.

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki (wniosek nr N N209 760640).

LITERATURA

1. Grzesiak, P., 2006. Kwas siarkowy. Tom 6. Metody oceny katalizatorów wanadowych do utleniania SO_2 . WNT IOR PIB, Poznań, ISBN 83-898667-70-2.
2. Grobela, M., Grzesiak, P., Motała, R., 2010. The influence of iron oxide on properties and durability of vanadium catalyst used in the oxidation of sulfur dioxide. *Przem. Chem.* 89 (2), 178 – 182.
3. Grzesiak, P., Grobela, M., Motała, R., Łukaszyk, J., 2011. Phase changes in vanadium catalysts containing iron compounds. *Przem. Chem.* 90 (12), 2198 – 2201.
4. Grzesiak, P., 2006. Utilization of industrial wastes from sulfuric acid production process. *Przem. Chem.* 8 – 9, 1015 – 1019.
5. Ksibi, M., Elaloui, E., Houas, A., Moussa, N., 2003. Diagnosis of deactivation sources for vanadium catalysts used in SO_2 oxidation reaction and optimization of vanadium extraction from deactivated catalysts. *Appl. Surf. Science* 220, 105 – 112.
6. Brouwer, P., 2006. Theory of XRF. PANalytical B.V.: Almelo, Netherlands.
7. Grzesiak, P., Grobela, M., Motała, R., Mazurek, K., 2009. Kompleksowe zagospodarowanie szkodliwych odpadów katalizatora wanadowego stosowanego do utleniania SO_2 , Tom II, Wydawnictwo Naukowe IOR PIB, Toruń – Poznań, 195-219.
8. Mazurek, K., 2012. Studies on the optimum conditions for leaching the spent vanadium catalyst from metallurgical plants with sodium hydroxide solutions. *Przem. Chem.* 91 (2), 234 – 238.
9. Mazurek, K., Trypuć, M., 2009. Recovery of the components of the spent vanadium catalyst with sulfuric(VI) acid solutions. *Przem. Chem.* 88 (11), 1248-1251.

Rozdział 6

WPLYW WARUNKÓW STRĄCANIA NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE WĘGLANU WAPNIA OTRZYMANEGO Z PŁYNÓW ODPADOWYCH METODY SOLVAY’A

Katarzyna Białowicz, Krzysztof Mazurek

Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Wydział Chemii, ul. Gagarina 7,
87-100 Toruń

1. WSTĘP

Intensywny rozwój cywilizacji związany jest nieodłącznie z wytwarzaniem dużej ilości różnego rodzaju odpadów, stanowiących zagrożenie dla środowiska naturalnego i zdrowia ludzi. Proces rosnącego zagrożenia przybiera tak duże rozmiary, że we wszystkich rozwiniętych krajach świata podejmuje się intensywne starania mające na celu usunięcie tych zagrożeń, lub choćby ich zminimalizowanie. Jednym ze sposobów na osiągnięcie tego celu jest przekształcenie odpadów w produkty uboczne, które mogą znaleźć dalsze zastosowanie jako surowce w różnych gałęziach przemysłu lub gospodarki.

Zgodnie z art. 5 Dyrektywy 2008/98/WE, substancja lub przedmiot, powstające w wyniku procesu produkcyjnego, którego podstawowym celem nie jest ich produkowanie, mogą być uznane za produkt uboczny, a nie za odpady, wyłącznie jeżeli spełnione są następujące warunki:

- dalsze wykorzystywanie danej substancji lub tego przedmiotu jest pewne,
- dana substancja lub przedmiot mogą być wykorzystywane bezpośrednio bez jakiegokolwiek dalszego przetwarzania innego niż normalna praktyka przemysłowa,

- dana substancja lub przedmiot są produkowane jako integralna część procesu produkcyjnego,
- dalsze wykorzystywanie jest zgodne z prawem, tzn. dana substancja lub przedmiot spełniają wszelkie istotne wymagania dla określonego zastosowania w zakresie produktu, ochrony środowiska i zdrowia ludzkiego, i nie doprowadzi do ogólnych niekorzystnych oddziaływań na środowisko lub zdrowie ludzkie.

Zgodnie z art. 6 Dyrektywy 2008/98/WE określone rodzaje odpadów przestają być odpadami, gdy zostały poddane procesowi odzysku, w tym recyklingu, i spełniają następujące kryteria:

- dana substancja lub przedmiot jest powszechnie stosowana do konkretnych celów,
- istnieje rynek takich substancji lub przedmiotów bądź popyt na nie,
- dana substancja lub przedmiot spełniają wymagania techniczne dla konkretnych celów oraz wymagania obowiązujących przepisów i norm mających zastosowanie do produktów,
- zastosowanie danej substancji lub przedmiotu nie prowadzi do ogólnych niekorzystnych skutków dla środowiska lub zdrowia ludzkiego.

W koniecznych przypadkach kryteria obejmują wartości dopuszczalne zanieczyszczeń i uwzględniają jakiegokolwiek potencjalne niekorzystne oddziaływanie substancji lub przedmiotu na środowisko naturalne.

Metoda Solvay' a produkcji węglanu sodu oprócz swoich niekwestionowanych zalet ma również wiele wad, spośród których niebagatelną stanowi zanieczyszczenie środowiska naturalnego, związane z wytwarzaniem dużej ilości odpadów płynnych i stałych. Wprowadzany do procesu NaCl wykorzystany jest w ok. 70%, a wraz z produkowaną sodą w ilościach równoważnych wytwarzany jest CaCl_2 . Odpady te pozostają niezagospodarowane i odprowadzane są do naturalnych zbiorników wodnych lub gromadzone są na przykładowych hałdach zwanych białymi morzami. Na składowisko białych mórz kierowane są m.in. szlamy pochodzące z destylera, działu oczyszczania solanki surowej, oczyszczania wody użytkowej do zasilania kotłów, regeneracji wymienników jonowych oraz płyny pochodzące z płukania filtrów. Na białe morza trafia również CaCl_2 wytworzony z płynów odpadowych z destylera oraz ścieków kierowanych do osadników [1-4].

Badania zaprezentowane w niniejszej pracy ukierunkowane są na wykorzystanie produktów odpadowych przemysłu sodowego (ługu pofiltracyjnego oraz płynu podestylacyjnego DS) do otrzymywania strącanego węglanu wapnia o właściwościach odpowiadających różnym gałęziom przemysłu. Wykorzystanie odpadowych surowców do wytwarzania produktu

użytecznego stanowi nieocenioną zaletę w kwestii ochrony środowiska.

Węglan wapnia znajduje zastosowanie w wielu dziedzinach techniki i przemysłu. W zależności od pochodzenia, sposobu otrzymania i właściwości fizykochemicznych uzyskanego produktu wykorzystywany jest w przemyśle papierniczym, gumowym, spożywczym, kosmetycznym oraz rolnictwie i budownictwie. Jest szeroko stosowana w farmacji, jako środek polerujący i neutralizujący. Może być nośnikiem w lekach i środkach ochrony roślin, napelniaczem plasto – i elastomerów, wypełniaczem farb i mas do powlekania papieru.

Kreda naturalna stosowana w budownictwie i wielu innych dziedzinach przez lata była przerabiana i modyfikowana. Przerabianie kredy polega na jej rozdrabnianiu, szlamowaniu, odwadnianiu, suszeniu i rozpulchnianiu. Jednak mimo stosowanych zabiegów polepszających jakość, otrzymany produkt często nie spełnia wymagań wielu gałęzi przemysłu. Z tego też względu węglan wapnia pochodzenia naturalnego zastępuje się produktem syntetycznym.

Ze względu na zróżnicowane wymagania przemysłu, syntetyczny węglan wapnia oferowany jest w wielu odmianach różniących się czystością, strukturą krystalograficzną, stopniem uziarnienia oraz kształtem kryształów. Ma to niewątpliwy wpływ na późniejsze jego zastosowanie. W zależności od potrzeb otrzymany produkt może być modyfikowany przez różnego rodzaju związki np.: związki powierzchniowo czynne. Dowiedziono również, że pewne organiczne związki i polimery mogą wpływać również na proces krystalizacji soli nieorganicznych, od którego zależy jakość otrzymanego produktu [5-7].

W naszym kraju strącany węglan wapnia, przeznaczony na potrzeby innych działów przemysłu chemicznego niż branża kosmetyczna i farmaceutyczna, jest obecnie wytwarzany w wyniku saturacji mleka wapiennego gazowym tlenkiem węgla(IV). W procesie tym zużywa się pełnowartościowe mleko wapienne, otrzymane przez hydratację tlenku wapnia, oraz tlenek węgla(IV) pochodzący z rozkładu kamienia wapiennego w piecach szybowych.

Strącany węglan wapnia dla potrzeb branży kosmetycznej wytwarzany jest obecnie w Janikowskich Zakładach Sodowych JANIKOSODA S.A. w oparciu o odpadowy płyn podestylacyjny (DS) z działu regeneracji amoniaku i roztwór Na_2CO_3 . Jednym z używanych reagentów w tym procesie jest pełnowartościowy produkt przemysłu sodowego – Na_2CO_3 , a roztwór pofiltracyjny po odsączeniu CaCO_3 , zawierający głównie NaCl , kierowany jest w całości do otwartych zbiorników wodnych. Takie rozwiązanie problemu nie przyczynia się do ochrony naturalnego środowiska i rzutuje na obniżenie wskaźników ekonomicznych metody Solvay'a otrzymywania węglanu sodu.

We wcześniejszych pracach zaproponowano rozwiązanie zapewniające

całkowite wyeliminowanie zrzutu jonów chlorkowych do otwartych zbiorników wodnych po procesie strącania CaCO_3 [8-10]. Przeprowadzone dotychczas badania wykazały w sposób jednoznaczny możliwość zagospodarowania odpadowego płynu podestylacyjnego DS i ługu pofiltracyjnego z metody Solvay'a produkcji sody do:

- otrzymywania węgla wapnia na potrzeby różnych branż przemysłu chemicznego
- otrzymywania NH_4Cl i NaCl z ługu pofiltracyjnego po oddzieleniu osadu CaCO_3 [9-15].

Stwarza to możliwość przekształcenia odpadu przemysłowego w produkt uboczny procesu, który może być wykorzystany do otrzymywania produktu użytecznego.

Celem niniejszej pracy było otrzymanie węgla wapnia z odpadowych płynów metody Solvay'a w temperaturze 323K, w różnych warunkach hydrodynamicznych procesu precypitacji, wykorzystując zjawisko szczepienia oraz zmieniając charakterystykę granicy faz poprzez wprowadzenie do reaktora substancji powierzchniowo czynnych o zróżnicowanym charakterze chemicznym. Dało to możliwość otrzymania produktu o szerokim spektrum właściwości fizykochemicznych.

2. PRZEBIEG BADAŃ

Surowcami do otrzymywania strącanego węgla wapnia były produkty odpadowe z procesu otrzymywania sody metodą Solvaya – płyn podestylacyjny (płyn DS) oraz ług pofiltracyjny będący źródłem jonów węglanowych. Oba surowce pochodziły z Janikowskich Zakładów Sodowych Janikosoda SA., a ich szczegółową charakterystykę przedstawiono we wcześniejszych pracach autorów [9-11].

Badania dotyczące procesu precypitacji węgla wapnia w oparciu o płyn podestylacyjny (DS) i roztwór pofiltracyjny z metody Solvay'a obejmowały następujące etapy:

1. Analiza ilościowa składu odpadowego płynu podestylacyjnego (DS) i ługu pofiltracyjnego, oczyszczenie ich od części stałych.

W celu określenia stężenia poszczególnych jonów stosowano następujące metody analityczne [9-11]:

- Stężenie jonów żelaza(III) w substratach oznaczano metodą spektrofotometryczną przy użyciu dwuwiązkowego spektrofotometru UV/VIS (U-2000 HITACHI). Aparat ten umożliwia prowadzenie badań

w zakresie długości fali 190 – 1100 nm w zakresie od -1 do 3 ABS, a dokładność pomiaru absorbancji w przedziale 0 – 0,5 ABS wynosi $\pm 0,002$. W pomiarach stosowano kuwety szklane o grubości 10 mm. W oznaczeniu wykorzystywano zdolność jonów Fe^{3+} do tworzenia kompleksu z kwasem sulfosalicylowym.

- Stężenie jonów chlorkowych w substratach oznaczano metodą Mohra. Miareczkowanie potencjometryczne prowadzono przy użyciu titratora 716 DMS TITRINO z wykorzystaniem kombinowanej elektrody srebrowej.
- Do oznaczania jonów siarczanowych(VI) zastosowano metodą wagową. Oznaczenie polegało na strącaniu siarczanów(VI) w roztworze kwaśnym w postaci siarczanu(VI) baru.
- Stężenie jonów wapnia w płynie DS oznaczano metodą kompleksometryczną za pomocą roztworu EDTA.
- Stężenie jonów węglanowych w ługu pofiltracyjnym oznaczano metodą alkacymetrycznego miareczkowania potencjometrycznego, przy użyciu automatycznego titratora 716 DMS TITRINO, z elektrodą szklaną produkcji Methrom Switzerland.
- Oznaczanie stężenia jonów amonowych wykonywano metodą destylacyjną w zestawie Vapodest 30 firmy Gerhardt.

Określony średni skład surowców stosowanych w procesie otrzymywania węgla wapnia przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Średni skład ługu pofiltracyjnego oraz płynu podestylacyjnego, które stosowane były do otrzymywania kredy strącanej.

Płyn podestylacyjny	
Składnik	c (g/dm ³)
Ca^{2+}	44.59 - 45.70
$\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$	$3.21 \cdot 10^{-5} - 3.68 \cdot 10^{-5}$
Cl^-	113.0 - 113.22
SO_4^{2-}	0.82 - 0.84

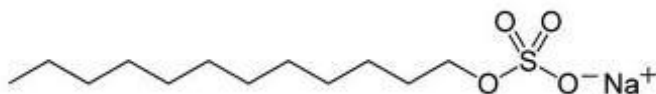
pH = 10.0 – 10.05

Ług pofiltracyjny

CO_3^{2-}	100.5 - 121.63
NH_4^+	70.2 - 70.61
Cl^-	150 - 156.8
$\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$	$2.91 \cdot 10^{-4} - 5.24 \cdot 10^{-4}$
SO_4^{2-}	0.30 - 0.32

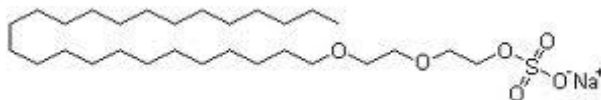
W trakcie badań obejmujących precypitację węgla wapnia w obecności środków powierzchniowo czynnych stosowano następujące surfaktanty, pozyskane z Zakładów Chemicznych PCC Rokita S.A. w Brzegu Dolnym:

Rosulfan L – surfaktant o charakterze anionowym, stanowiący sól sodową siarczanowego alkoholu laurylowego o strukturze opisanej wzorem:



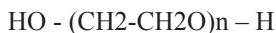
Stosowany jest głównie jako składnik ciekłych i proszkowych produktów kosmetycznych, środków myjących, czyszczących i piorących.

Sulforokanol L225/1 – surfaktant o charakterze anionowym, stanowiący sol sodową siarczanowych etoksyłowych alkoholi, o wzorze:



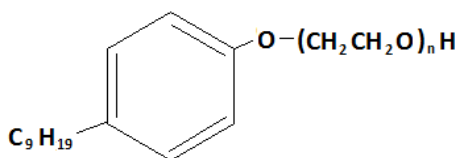
Produkt ten stosowany jest w przemyśle kosmetycznym, jako składnik mydeł, szamponów oraz past do zębów.

Polikol 300 – środek powierzchniowo czynny o charakterze niejonowym, stosowany głównie w przemyśle włókienniczym jako zmiękcacz i antyelektrostatyk. Jest to polioksyetylenoglikol o wzorze:



gdzie: $n = \text{ok. } 6$

Rokafenol N3 – surfaktant niejonowy, stosowany jako emulgujący składnik środków piorąco – myjących oraz emulgator do tworzenia emulsji typu W/O. Jest to eter nonylofenylopolioksyetylenoglikolowy, o następującym wzorze:



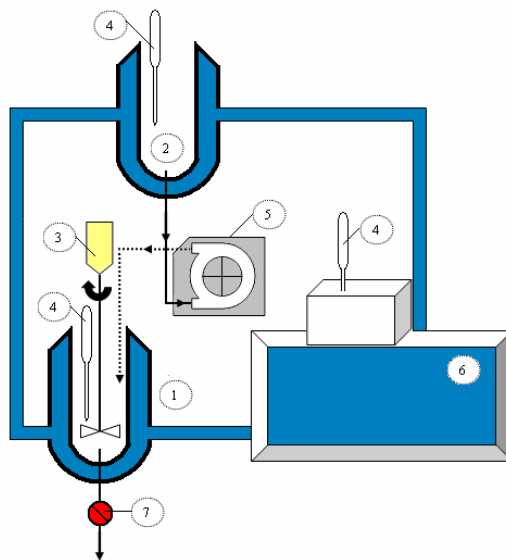
gdzie $n = \text{ok. } 3$

Rokacet KO300G – środek powierzchniowo czynny o charakterze niejonowym, będący oksyetylenowanym parcjalnym glicerydem kwasów oleju kokosowego. Stosowany jest jako stabilizator kondycjonujący środków czyszczących, kosmetyków oraz detergentów.

Rokanol B2 – mieszanina eteru polioksyalkilowanego alkoholu i wody, o charakterze niejonowym. Stosowany jest jako składnik środków piorących i myjących stosowanych w przemyśle chemii gospodarczej oraz jako środek niskopieniący.

2. Proces precypitacji węgla wapnia.

Otrzymywanie węgla wapnia prowadzono w zestawie aparaturowym składającym się ze szklanego zbiornika zasilającego (tzw. górnego), reaktora głównego (dolnego) z zaworem spustowym, termostatu, automatycznego mieszadła mechanicznego, termometrów rtęciowych oraz wykalibrowanej pompy perystaltycznej, która zapewniała kontrolę szybkości dozowania substratów ze zbiornika górnego do dolnego reaktora. W trakcie całego procesu utrzymywano stałą szybkość mieszania mediów reakcyjnych.



Rysunek 1. Schemat zestawu aparaturowego do otrzymywania kredy strącanej z dwoma zbiornikami zasilającymi: 1 – reaktor, 2 – zbiornik zasilający, 3 – mieszadło, 4 – termometry, 5 – pompa perystaltyczna, 6 – termostat, 7 – zawór spustowy.

Określoną objętość substratów wprowadzono do reaktorów: płyn DS do dolnego (1), natomiast ług pofiltracyjny do górnego (2) i termostatowano do uzyskania odpowiedniej temperatury. Następnie dozowano ług pofiltracyjny w określonym czasie do płynu DS. Zawiesinę poreakcyjną, utrzymywano w reaktorze jeszcze przez 30 minut, zachowując stałe obroty mieszadła. Następnie przenoszono ją do odстойnika i stabilizowano. Osad węglanu wapnia, pozostały po oddzieleniu części klarownej, odsączano na szklanym tyglu z dnem porowatym i przemywano wodą destylowaną w celu usunięcia jonów chlorkowych. Otrzymany osad suszono w temperaturze 378K i poddawano analizie fizykochemicznej.

Podczas realizacji badań zbadano wpływ intensywności dozowania ługu pofiltracyjnego do płynu podestylacyjnego, wpływ stężenia substratów oraz wpływ koncentracji fazy stałej w zawieszynie reakcyjnej na przebieg procesu precypitacji CaCO_3 i jego właściwości fizykochemiczne. Określono wpływ środków powierzchniowo czynnych o różnych właściwościach na proces precypitacji CaCO_3 .

Proces precypitacji węglanu wapnia prowadzono w następujących warunkach:

- ług pofiltracyjny w górnym zbiorniku zasilającym utrzymywano w temperaturze otoczenia (ok.293K)
- temperatura reagentów w dolnym reaktorze wynosiła 323K
- szybkość dozowania ługu pofiltracyjnego do reaktora 23 – 350 cm³/min. (czas dozowania substratów do reaktora zmieniał się w zakresie 4-60 min)

Podczas całego procesu media reakcyjne mieszano ze stałą szybkością – 250 obrotów mieszadła/min. Zawiesinę poreakcyjną utrzymywano w reaktorze przez okres 30 minut.

Zbadano przebieg procesu strącania węglanu wapnia oraz określono właściwości fizykochemiczne produktu otrzymanego w następujących seriach pomiarowych:

Badania nad wpływem stężenia substratów na właściwości fizykochemiczne CaCO₃:

- I. zastosowanie stężonych płynów odpadowych z procesu sodowego,
- II. zastosowanie stężonego ługu pofiltracyjnego oraz płynu DS rozcieńczonego wodą w stosunku 2:1,
- III. zastosowanie stężonego ługu pofiltracyjnego oraz płynu DS rozcieńczonego wodą w stosunku 4:1,
- IV. zastosowanie ługu pofiltracyjnego rozcieńczonego wodą w stosunku 1:1 oraz stężonego płynu DS,
- V. zastosowanie ługu pofiltracyjnego rozcieńczonego wodą w stosunku 2:1 oraz stężonego płynu DS,
- VI. zastosowanie ługu pofiltracyjnego rozcieńczonego wodą w stosunku 3:1 oraz stężonego płynu DS.

Badania nad wpływem koncentracji fazy stałej w zawiesinie reakcyjnej na właściwości fizykochemiczne CaCO₃:

Celem badań opisanych w niniejszym punkcie było określenie wpływu „szczepienia” roztworu reakcyjnego kryształami węglanu wapnia na przebieg strącania oraz właściwości fizykochemiczne otrzymywanej kredy. Jako szczepionkę krystaliczną stosowano macierzystą zawiesinę pokryształacyjną kryształów węglanu wapnia. Koncentracja kryształów węglanu wapnia w zawiesinie wynosiła ok. 30 g CaCO₃/250 cm³.

- VII. zastosowanie stężonych płynów odpadowych z procesu sodowego + szczepionka
- VIII. zastosowanie stężonego ługu pofiltracyjnego oraz płynu DS rozcieńczonego

wodą w stosunku 2:1+ szczepionka,

IX. zastosowanie stężonego ługu pofiltracyjnego oraz płynu DS rozcieńczonego wodą w stosunku 4:1 + szczepionka,

X. zastosowanie ługu pofiltracyjnego rozcieńczonego wodą w stosunku 1:1 oraz stężonego płynu DS + szczepionka,

XI. zastosowanie ługu pofiltracyjnego rozcieńczonego wodą w stosunku 2:1 oraz stężonego płynu DS + szczepionka,

XII. zastosowanie ługu pofiltracyjnego rozcieńczonego wodą w stosunku 3:1 oraz stężonego płynu DS + szczepionka.

Badania nad wpływem obecności środków powierzchniowo czynnych o zróżnicowanych właściwościach wraz ze szczepionką w zawiesinie reakcyjnej na właściwości fizykochemiczne CaCO_3 :

XIII. wprowadzenie do mieszaniny reakcyjnej szczepionki kryształów CaCO_3 oraz anionowego środka powierzchniowo czynnego Rosulfanu L w ilości 0.3 części wagowe, liczone w odniesieniu do 100 g otrzymanego produktu,

XIV. wprowadzenie do mieszaniny reakcyjnej szczepionki kryształów CaCO_3 oraz anionowego środka powierzchniowo czynnego Sulforokanolu L225/1 w ilości 0.3 części wagowe, liczone w odniesieniu do 100 g otrzymanego produktu,

XV. wprowadzenie do mieszaniny reakcyjnej szczepionki kryształów CaCO_3 oraz niejonowego środka powierzchniowo czynnego Polikolu 300 w ilości 0.3 części wagowe, liczone w odniesieniu do 100 g otrzymanego produktu,

XVI. wprowadzenie do mieszaniny reakcyjnej szczepionki kryształów CaCO_3 oraz niejonowego środka powierzchniowo czynnego Rokafenolu N3 w ilości 0.3 części wagowe, liczone w odniesieniu do 100 g otrzymanego produktu,

XVII. wprowadzenie do mieszaniny reakcyjnej szczepionki kryształów CaCO_3 oraz niejonowego środka powierzchniowo czynnego Rokacetu KO300G w ilości 0.3 części wagowe, liczone w odniesieniu do 100 g otrzymanego produktu,

XVIII. wprowadzenie do mieszaniny reakcyjnej szczepionki kryształów CaCO_3 oraz niejonowego środka powierzchniowo czynnego Rokanolu B2 w ilości 0.3 części wagowe, liczone w odniesieniu do 100 g otrzymanego produktu.

3. Ocena jakości otrzymanego produktu

Dla każdej otrzymanej próby węgla wapnia wytworzonego w różnych warunkach dokonano oceny jego jakości pod względem czystości oraz odmiany krystalograficznej. Określono następujące parametry fizykochemiczne otrzymanej kredy strącanej: gęstość nasypową oraz gęstość utrząsową. Właściwości hydrofilowe i hydrofobowe otrzymanego węgla wapnia

scharakteryzowane zostały poprzez ilość pochłoniętej wody, oleju parafinowego i ftalanu dibutyłu przez próbkę w odniesieniu do masy tej próbki w stanie suchym. Wyznaczono w ten sposób chłonność wody (H_w), chłonność oleju parafinowego (H_o) oraz chłonność ftalanu dibutyłu (H_f) [9-11].

W celu określenia struktury krystalicznej strącanego węglanu wapnia przeprowadzono badania z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej oraz analizy rentgenograficznej. Badania morfologii i struktury krystalicznej otrzymanych próbek węglanu wapnia wykonano za pomocą Skaningowego Mikroskopu Elektronowego LEO 1430VP. Na ich podstawie określono formę geometryczną zlepieńców oraz kształt kryształów. Badania jakościowe strącanego węglanu wapnia wykonano metodą rentgenograficzną, wykorzystując zjawisko dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Badania zostały wykonane przy użyciu aparatu rentgenowskiego X-Pert PRO System firmy Philips. W oparciu o uzyskane wyniki określono formę krystalograficzną otrzymanego węglanu wapnia.

4. PREZENTACJA WYNIKÓW

a) Otrzymywanie $CaCO_3$ z roztworów przemysłowych o różnym stężeniu

W pierwszej serii pomiarowej otrzymano węgiel wapnia strącony w temperaturze 323K z płynów przemysłowych stężonych, tzn. bez rozcieńczania ich wodą destylowaną. W takich warunkach względne przesylenie jonów wapniowych jest duże, a proces precypitacji kredy zachodzi szybko i w sposób niekontrolowany. Zmiana stężenia substratów poprzez ich rozcieńczenie wodą destylowaną prowadzi do zasadniczej zmiany warunków przesyleniowych w czasie przebiegu procesu strącania węglanu wapnia. Powoduje gwałtowne obniżenie względnego przesylenia jonów wapniowych, wpływając tym samym na przebieg procesu precypitacji oraz na jakość otrzymanego produktu. W kolejnych seriach do otrzymywania kredy strącanej zastosowano ług pofiltracyjny bez rozcieńczania i płyn DS rozcieńczony w stosunku objętościowym DS do wody 2:1 oraz 4:1 oraz płyn DS bez rozcieńczania, a ług pofiltracyjny rozcieńczony wodą w stosunku objętościowym ługu do wody 1:1, 2:1 oraz 3:1.

Wyniki analiz właściwości fizykochemicznych węglanu wapnia otrzymanego w temperaturze 323K z płynów przemysłowych o różnym stopniu rozcieńczenia w zależności od szybkości dozowania substratów zawarto w tabeli 2. W tabeli podano zakresy wartości w granicach których mieszczą się oznaczane parametry wraz ze zmianą szybkości dozowania substratów do reaktora od 23 – 350 cm^3/min .

Stwierdzono, że wraz z wydłużaniem czasu dozowania ługu pofiltracyjnego

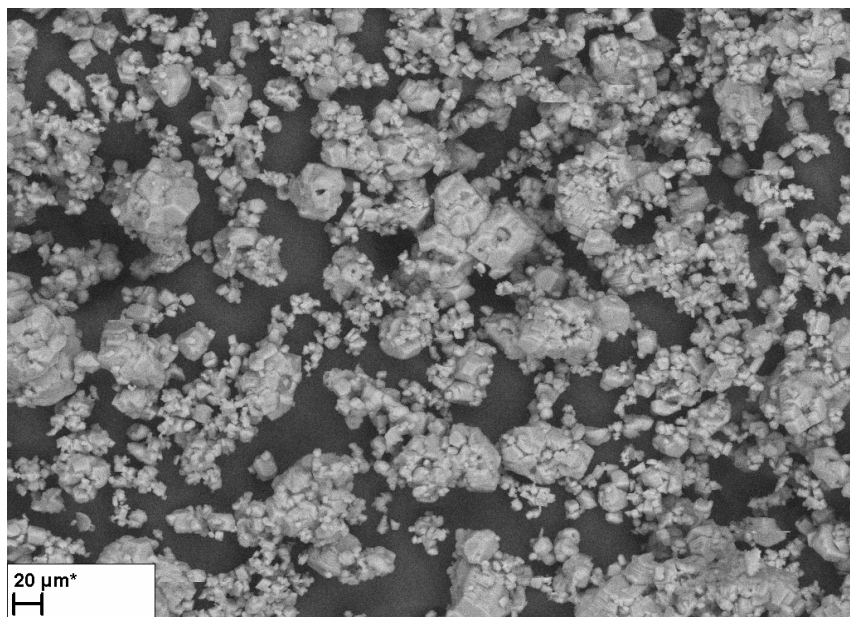
do płynu DS wzrastają wartości zarówno gęstości nasypowej jak i utrzęsowej otrzymanej kredy strącanej. Jednocześnie wielkości chłonności wody, oleju parafinowego oraz ftalanu dibutyli zmieniają się odwrotnie proporcjonalnie. Dla każdej próby otrzymanego węglanu wapnia wartość chłonności ftalanu dibutyli mieści się między wartością chłonności wody, a wartością chłonności oleju parafinowego. Wpływ szybkości dozowania substratów na wartości ciężaru nasypowego i utrzęsowego otrzymanego produktu oraz na jego właściwości hydrofilowo-hydrofobowe jest analogiczny dla każdej serii pomiarowej.

Tabela 2. Wpływ stężenia surowców na właściwości węglanu wapnia strącanego w temperaturze 323K.

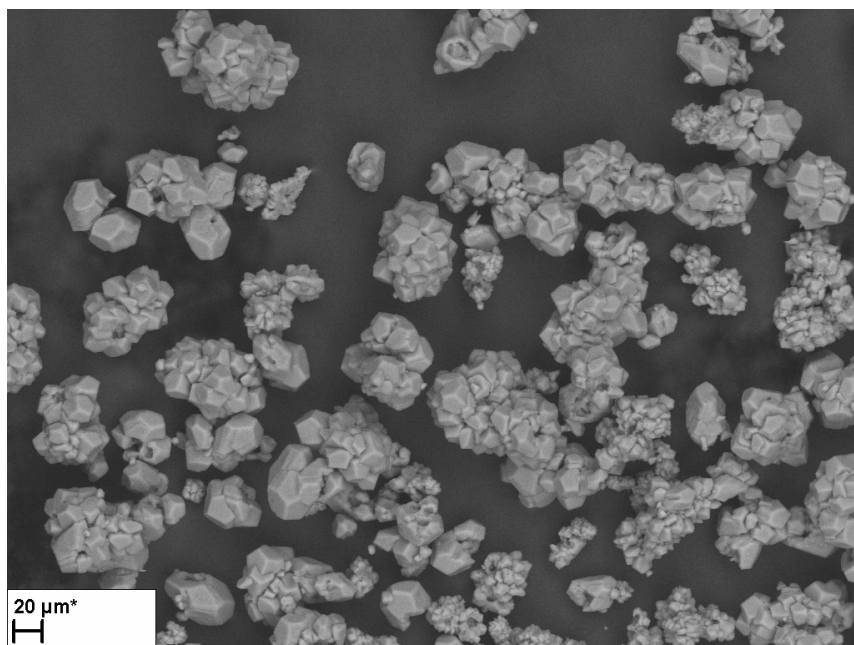
Gęstość (g/dm ³)		Chłonność (cm ³ /100g)		
nasypowa	utrząsowa	woda	olej parafinowy	ftalan dibutyli
<i>stężony ług pofiltracyjny + stężony DS</i>				
690 - 933	1026 - 1177	57 - 48	86 - 77	81 - 75
<i>DS + woda (2:1) + stężony ług pofiltracyjny</i>				
870 - 1125	1250 - 1334	64 - 46	68 - 50	66 - 47
<i>DS + woda (4:1) + stężony ług pofiltracyjny</i>				
863 - 1169	1192 - 1398	55 - 46	82 - 72	80 - 66
<i>ług pofiltracyjny + woda (1:1) + stężony DS</i>				
513 - 1039	930 - 1213	72 - 51	101 - 77	92 - 74
<i>ług pofiltracyjny + woda (2:1) + stężony DS</i>				
650 - 953	1001 - 1213	70 - 52	96 - 65	94 - 64
<i>ług pofiltracyjny + woda (3:1) + stężony DS</i>				
646 - 1250	1112 - 1290	72 - 45	84 - 70	83 - 66

Z analizy danych zawartych w tabeli 2 wynika, że rozcieńczenie zarówno płynu DS jak i ługu pofiltracyjnego skutkuje uzyskaniem produktu o wyższym ciężarze utrzásowym niż dla roztworów stężonych, zwłaszcza dla długiego czasu dozowania substratów do reaktora. Zastosowanie rozcieńczonych płynów przemysłowych w temperaturze 323K pozwala na otrzymanie węglanu wapnia charakteryzującego się wysokimi wartościami gęstości utrzásowej, powyżej 1000 g/dm³. Węglan wapnia o najwyższym ciężarze utrzásowym (1398 g/dm³) otrzymano przy rozcieńczeniu płynu DS wodą destylowaną w stosunku 4:1.

Zależność pomiędzy wielkością kryształów, ich formą geometryczną a gęstością nasypową i utrzásową produktu ustalono w oparciu o analizę mikroskopową próbek kredy strącanej. Poniżej zaprezentowano zdjęcia SEM próbki kredy serii II o najwyższej i najniższej gęstości utrzásowej. (rys. 2 i 3).



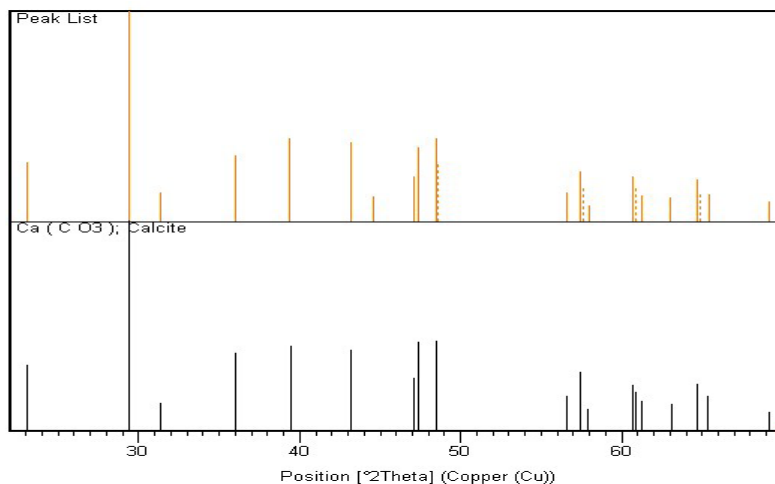
Rysunek 2. Zdjęcie SEM węglanu wapnia o najniższej wartości gęstości nasypowej otrzymanego w II serii pomiarowej, przy szybkości dozowania substratów 23 cm³/min.



Rysunek 3. Zdjęcie SEM węglańca wapnia o najwyższej wartości gęstości nasypowej otrzymanego w II serii pomiarowej, przy szybkości dozowania substratów 350 cm³/min.

Zaprezentowane zdjęcia wskazują na obecność kalcytu, o czym świadczą rombowe kształty kryształów węglańca wapnia. Nie stwierdzono natomiast form kulistych pochodzących od waterytu, ani igieł aragonitu. Z analizy zdjęć wynika, że istnieje zależność między geometrią zlepieńców, a gęstością nasypową i utrząsową kredy. Próbkę o najwyższych wartościach D_n i D_u tworzą zwarte skupienia zlepieńców. Dla kredy o niskiej gęstości nasypowej i utrząsowej wykazano większy udział pojedynczych kryształów i mniejszą tendencję do tworzenia aglomeratów.

W celu określenia odmiany polimorficznej otrzymanych kryształów węglańca wapnia wykonano analizę XRD (rys.4).



Rysunek 4. Dyfraktogram węglanu wapnia o najwyższym ciężarze utrzęsowym strącanego w VI serii pomiarowej, przy czasie dozowania substratów $350 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Zarejestrowane dyfraktogramy wykazały obecność jednej odmiany polimorficznej – kalcytu – w próbkach strącanego węglanu wapnia.

b) Otrzymywanie CaCO_3 z roztworów przemysłowych o różnym stężeniu w obecności szczepionki krystalicznej CaCO_3 .

Badania nad wpływem koncentracji fazy stałej w zawieszynie reakcyjnej prowadzono w temperaturze 323K , stosując substraty o takich samych stężeniach jak w poprzednim etapie badań (serie VII – XII). W procesie roztwory dozowano w stosunku stechiometrycznym, szybkość dozowania zmieniała się w zakresie $23 - 350 \text{ cm}^3/\text{min}$, przy stałej szybkości mieszania reagentów.

Ług pofiltracyjny umieszczano w górnym zbiorniku zasilającym, natomiast do reaktora dolnego wprowadzano płyn podestylacyjny oraz 250 cm^3 zawiesiny kryształów CaCO_3 . Jako szczepionkę krystaliczną stosowano macierzystą zawiesinę pokryształacyjną kryształów węglanu wapnia. Koncentracja kryształów węglanu wapnia w zawieszynie wynosiła ok. $30 \text{ g CaCO}_3/250 \text{ cm}^3$.

Tabela 3. Wpływ stężenia surowców na właściwości węgla wapnia strącanego w temperaturze 323K w obecności szczepionki krystalicznej CaCO_3 .

Gęstość (g/dm^3)		Chłonność ($\text{cm}^3/100\text{g}$)		
nasypowa	utrząsowa	woda	olej parafinowy	ftalan dibutyłu
<i>stężony ług pofiltracyjny + stężony DS + szczepionka</i>				
796 - 1111	1081 - 1333	59 - 47	80 - 67	72 - 65
<i>DS + woda (2:1) + stężony ług pofiltracyjny + szczepionka</i>				
833 - 1018	1176 - 1333	58 - 51	70 - 53	64 - 53
<i>DS + woda (4:1) + stężony ług pofiltracyjny + szczepionka</i>				
800 - 1082	1053 - 1335	56 - 46	64 - 53	62 - 50
<i>ług pofiltracyjny + woda (1:1) + stężony DS + szczepionka</i>				
953 - 1027	1213 - 1335	57 - 52	74 - 65	67 - 60
<i>ług pofiltracyjny + woda (2:1) + stężony DS + szczepionka</i>				
977 - 1059	1252 - 1339	53 - 44	69 - 61	64 - 54
<i>ług pofiltracyjny + woda (3:1) + stężony DS + szczepionka</i>				
834 - 1027	1143 - 1541	53 - 34	73 - 63	70 - 61

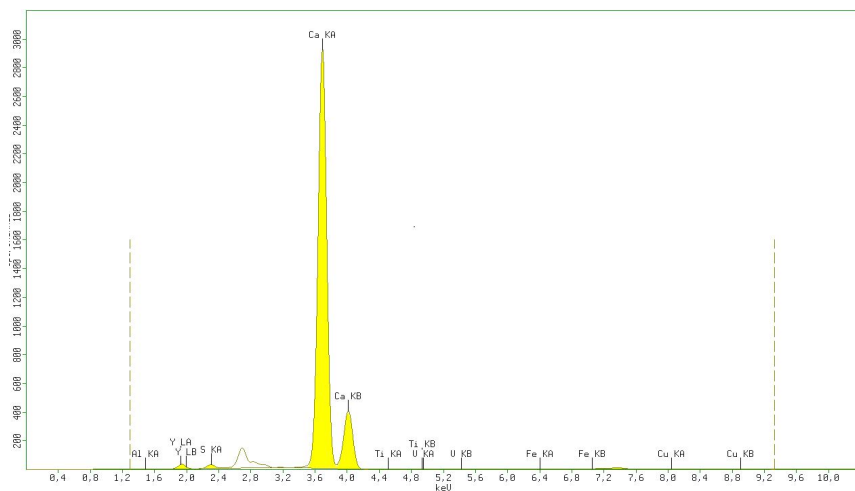
Z analizy otrzymanych danych wynika, że w każdej z badanych temperatur wraz z wydłużaniem czasu dozowania ługu pofiltracyjnego do płynu DS wzrastają wartości zarówno gęstości nasypowej jak i utrząsowej. Wartości gęstości utrząsowej są bardzo wysokie i mieszczą się w zakresie 1053– 1541 g/dm^3 .

Zależności pomiędzy gęstością nasypową i utrząsową otrzymanych prób węgla wapnia, a zmianami w wartościach chłonności wody, oleju oraz ftalanu

są odwrotnie proporcjonalne. W każdej z badanych temperatur wraz ze wzrostem czasu dozowania ługu maleją wartości chłonności wszystkich oznaczanych mediów. Wartości chłonności wody – H_w mieszczą się w zakresie 34 – 59 $\text{cm}^3/100\text{g}$, oleju parafinowego – H_o w zakresie 53 – 80 $\text{cm}^3/100\text{g}$, natomiast ftalanu dibutyłu – H_f w zakresie 50 – 72 $\text{cm}^3/100\text{g}$.

Wykorzystanie zjawiska szczepienia pozwoliło na uzyskanie strącanej kredy o bardzo dużym ciężarze utrząsowym, bez względu na stopień rozcieńczenia surowców. Szczególnie wysoka gęstość utrząsowa charakteryzuje węglan wapnia otrzymany w obecności szczepionki krystalicznej ze stężonego płynu DS i ługu pofiltracyjnego rozcieńzonego wodą w stosunku 3:1 (1143 – 1541 g/dm^3). Zjawisko to jest bardzo korzystne z punktu widzenia przemysłowej produkcji kredy farmaceutycznej, opartej na wykorzystaniu odpadowego płynu podestylacyjnego. Roztwór ten na wyjściu z destylera ma temperaturę około 373K i w przypadku strącania węglanu wapnia w temperaturze 323K nie wymagałyby intensywnego chłodzenia przed zmieszaniem z ługiem pofiltracyjnym lub roztworem wodorowęglanu sodu o temperaturze około 293K.

Zbadano również skład oraz czystość uzyskanego produktu, metodą analizy SEM/EDS oraz EDXRF.



Rysunek 5. Przykładowe widmo EDXRF próbki węglanu wapnia.

Na podstawie przeprowadzonych analiz metodą EDXRF stwierdzono, że czystość strąconych prób kredy kształtuje się na poziomie 98%. Analiza SEM/

EDS wskazuje na zawartość CaCO_3 w badanych próbkach kredy rzędu 99%. Świadczy to o wysokiej czystości strąconego węglanu wapnia.

c) Otrzymywanie węglanu wapnia w obecności szczepionki krystalicznej oraz środków powierzchniowo czynnych o zróżnicowanym charakterze.

Otrzymano strącony węgiel wapnia z płynu podestylacyjnego DS i ługu pofiltracyjnego w obecności szczepionki krystalicznej CaCO_3 oraz dwóch anionowych środków powierzchniowo czynnych: Rosulfanu L i Sulforokanolu L225/1, a także następujących surfaktantów o charakterze niejonowym: Polikolu 300, Rokafenolu N3, Rokacetu KO300G oraz Rokanolu B2. Substancje pozyskane zostały z PCC Rokita SA w Brzegu Dolnym. Ług pofiltracyjny oraz płyn podestylacyjny zastosowano w stężeniach przemysłowych, bez rozcieńczania wodą destylowaną.

Surfaktanty wprowadzono do mieszaniny reakcyjnej (do reaktora dolnego) wraz z zawieszoną kryształów węglanu wapnia, w ilości 0.3 części wagowe, liczone w odniesieniu do 100 g otrzymanego produktu.

W tabeli 4 zestawiono wartości gęstości nasypowych i utrzęsowych otrzymanych prób węglanu wapnia w zależności od zastosowanego surfaktanta oraz od szybkości dozowania ługu pofiltracyjnego do reaktora.

Gęstość nasypowa produktu otrzymanego w obecności środków powierzchniowo czynnych mieści się w szerokim zakresie 769 – 1111 g/dm^3 , natomiast gęstość utrzęsowa w zakresie 1053 – 1380 g/dm^3 .

Z analizy otrzymanych danych wynika, że w przypadku wszystkich zastosowanych w eksperymencie środków powierzchniowo czynnych, zarówno gęstość nasypowa jak i utrzęsowa rosną w miarę wydłużania czasu procesu precypitacji.

Porównując wartości gęstości D_n oraz D_u zestawione w tabeli 4 z wartościami otrzymanymi podczas strącania kredy w obecności szczepionki, ale bez surfaktanta (tabela 3) można zaobserwować, że obecność środków powierzchniowo czynnych powoduje otrzymanie produktu o niższych wartościach gęstości nasypowej i utrzęsowej.

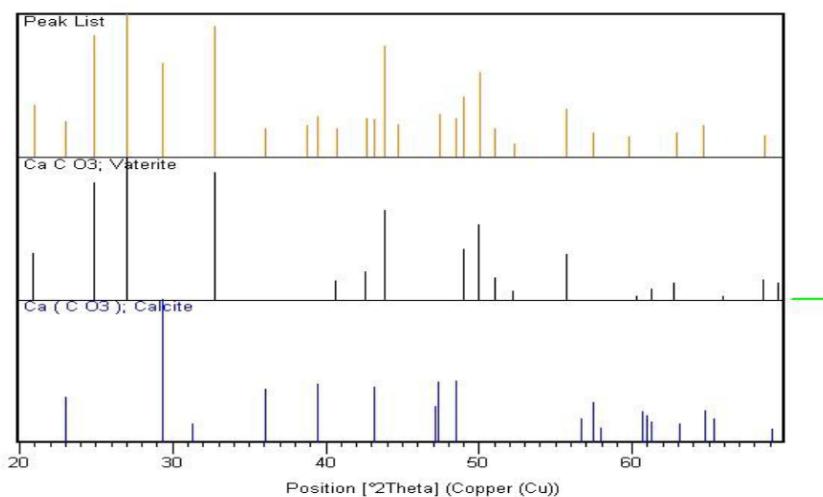
Na rysunkach 7 – 12 zaprezentowano zależność chłonności wody, oleju parafinowego oraz ftalanu dibutyli w zależności od szybkości dozowania substratów do reaktora.

Stwierdzono, że w każdej serii pomiarowej chłonność wszystkich oznaczanych mediów maleje wraz z wydłużaniem czasu precypitacji węglanu wapnia, a więc ze wzrostem gęstości nasypowej i utrzęsowej produktu. Jest to zgodne z ogólną tendencją, zaobserwowaną również w poprzednich etapach badań. Bez względu na rodzaj zastosowanego środka powierzchniowo czynnego

i dla każdego czasu dozowania substratów chłonność wody przyjmuje wartości najmniejsze, natomiast chłonność oleju parafinowego – największe.

Dodatek surfaktantów anionowych, tj. Rosulfanu L oraz Sulforokanolu L225/1 przesuwają wartości chłonności w kierunku wielkości wyższych dla wody i niższych dla oleju parafinowego. Obecność środków powierzchniowo czynnych o charakterze niejonowym sprawia, że wartości chłonności wody mieszczą się w szerokim zakresie 55 – 78 $\text{cm}^3/100\text{g}$, a chłonności oleju parafinowego w zakresie 58 – 89 $\text{cm}^3/100\text{g}$. Wielkości chłonności ftalanu dibutyłu przyjmują w każdym przypadku wartości pośrednie.

Stwierdzono, że w przypadku wprowadzenia do procesu precypitacji węglanu wapnia zastosowanych środków powierzchniowo czynnych zarówno o charakterze anionowym jak i niejonowym, w każdym przypadku otrzymujemy produkt w dwóch odmianach polimorficznych: kalcytu i waterytu, co widać na rysunku 6.



Rysunek 6. Dyfraktogram CaCO_3 otrzymanego w obecności szczepionki oraz Rokanolu B2, przy szybkości dozowania substratów 23 cm^3/min .

Tabela 4. Wpływ środków powierzchniowo czynnych na właściwości węgla wapnia strącanego w temperaturze 323K w obecności szczepionki krystalicznej CaCO_3 .

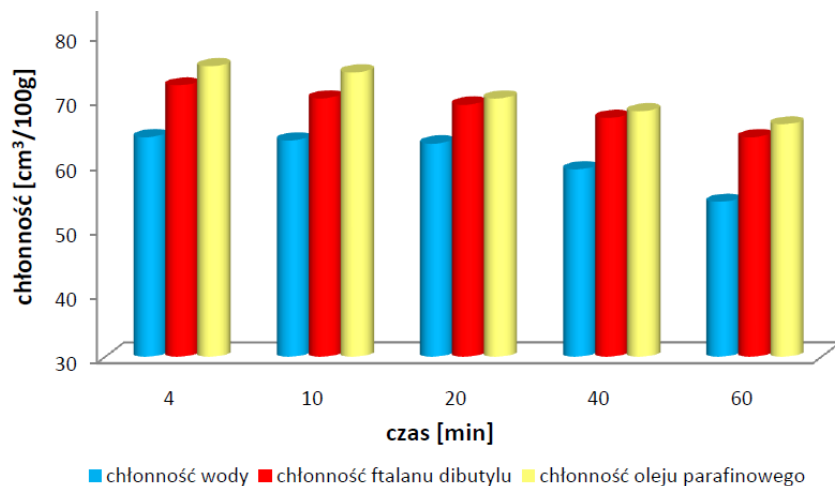
Szybkość dozowania substratów (cm^3/min)	Gęstość (g/dm^3)	
	nasypowa	urzędowa
<i>szczepionka + Rosulfan L</i>		
350	800	1053
140	931	1112
70	953	1177
35	1001	1251
23	1053	1333
<i>szczepionka + Sulforokanol L225/1</i>		
350	870	1176
140	909	1212
70	1000	1250
35	1053	1333
23	1111	1380
<i>szczepionka + Polikol 300</i>		
350	769	1053
140	800	1111
70	909	1212
35	1053	1334
23	1081	1380
<i>szczepionka + Rokafenol N3</i>		
350	833	1053
140	953	1177
70	1053	1250
35	1053	1290
23	1111	1333

szczepionka + Rokacet KO300G

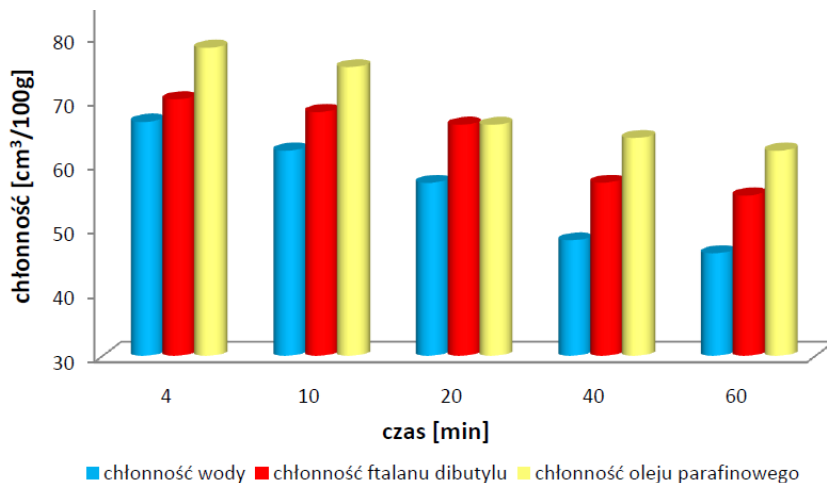
350	870	1053
140	909	1111
70	1053	1250
35	1081	1333
23	1111	1333

szczepionka + Rokanol B2

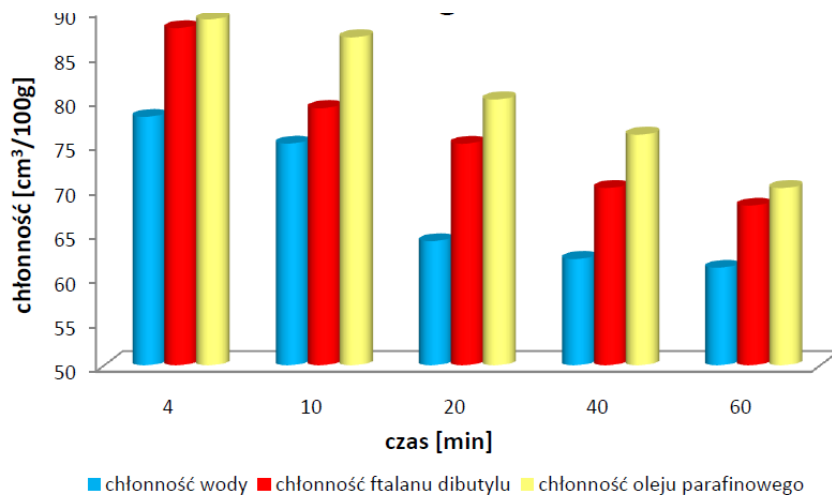
350	870	1111
140	889	1176
70	952	1250
35	1053	1333
23	1053	1333



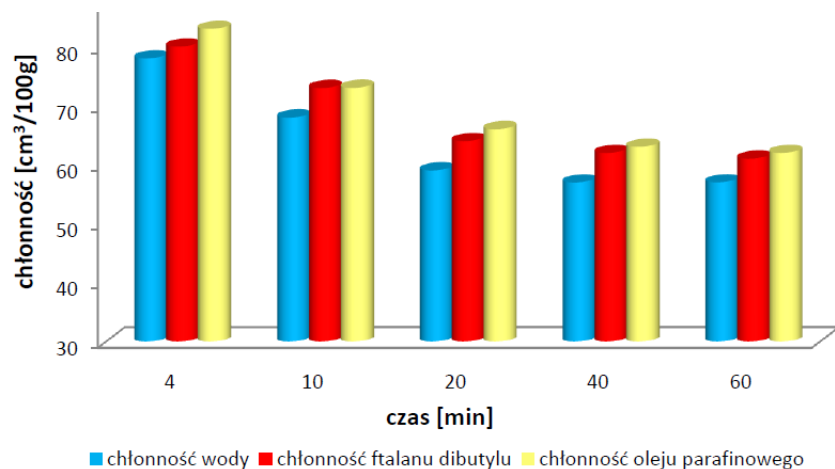
Rysunek 7. Wartości chłonności oznaczanych mediów próbek węglanu wapnia otrzymanego w obecności szczepionki krystalicznej CaCO_3 oraz Rosulfanu L.



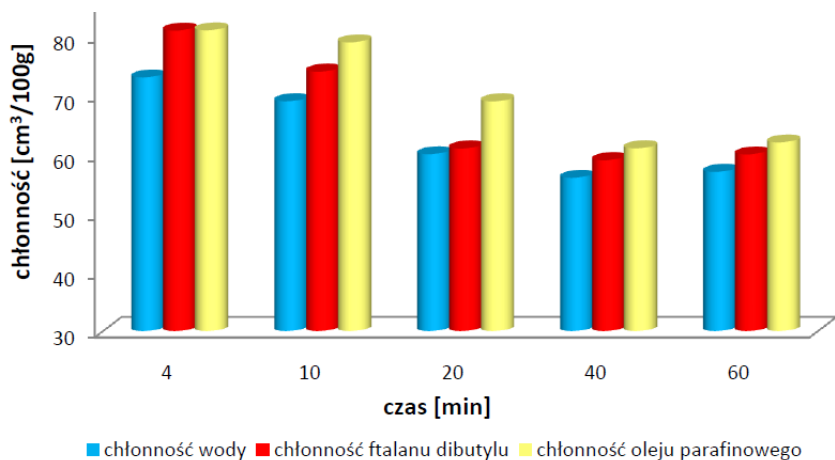
Rysunek 8. Wartości chłonności oznaczanych mediów próbek węglanu wapnia otrzymanego w obecności szczepionki krystalicznej CaCO_3 oraz Sulforokanolu L225/1.



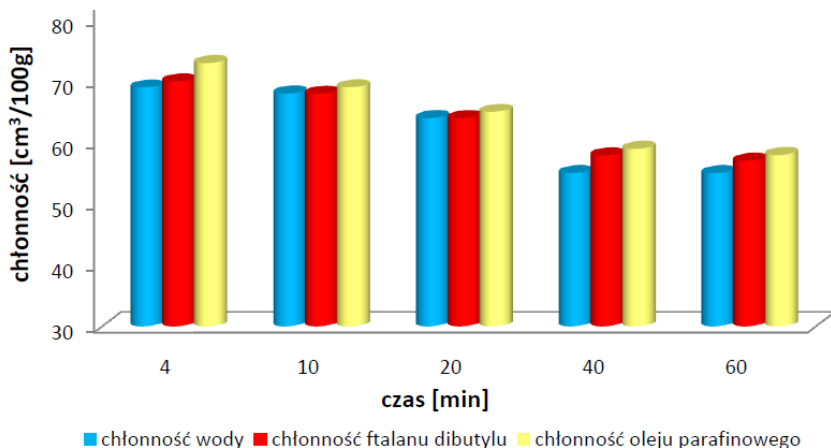
Rysunek 9. Wartości chłonności oznaczanych mediów próbek węglanu wapnia otrzymanego w obecności szczepionki krystalicznej CaCO_3 oraz Polikolu 300.



Rysunek 10. Wartości chłonności oznaczanych mediów próbek węglanu wapnia otrzymanego w obecności szczepionki krystalicznej CaCO_3 oraz Rokafenolu N3.



Rysunek 11. Wartości chłonności oznaczanych mediów próbek węglanu wapnia otrzymanego w obecności szczepionki krystalicznej CaCO_3 oraz Rokacetu KO300G.



Rysunek 12. Wartości chłonności oznaczanych mediów próbek węglanu wapnia otrzymanego w obecności szczepionki krystalicznej CaCO_3 oraz Rokanolu B2.

5. PODSUMOWANIE

W zaprezentowanej pracy przedstawiono możliwość zagospodarowania odpadowego płynu podestylacyjnego DS i ługu pofiltracyjnego z metody Solvay'a produkcji sody do otrzymywania węglanu wapnia na potrzeby różnych branż przemysłu chemicznego. Płyn podestylacyjny może być dobrym reagentem, zwłaszcza w procesie otrzymywania CaCO_3 na potrzeby farmacji po wcześniejszym obniżeniu w nim zawartości jonów siarczanowych do ok. 0.2 g/dm^3 .

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że odpowiednio zmieniając parametry procesu precypitacji węglanu wapnia, można otrzymać produkt o określonych właściwościach fizykochemicznych. Do parametrów, które w największym stopniu wpływają na zmianę właściwości kredy strącanej należą temperatura, szybkość dozowania substratów do mieszaniny reakcyjnej, a więc czas prowadzenia procesu precypitacji, koncentracja płynów surowcowych oraz zastosowanie zjawiska szczepienia. Również obecność w środowisku reakcji związków powierzchniowo czynnych o zróżnicowanym charakterze chemicznym powoduje znaczną zmianę właściwości otrzymanego produktu.

W temperaturze 323K, niezależnie od rozcieńczenia substratów, czy wprowadzenia substancji trzecich do mieszaniny reakcyjnej, można otrzymać węglan wapnia o wysokim ciężarze utraśowym (powyżej 1000 g/dm^3).

Stwierdzono, że dla każdej serii pomiarowej wraz z wydłużaniem czasu

strącania (ze zmniejszającą się intensywnością dozowania ługu pofiltracyjnego do reaktora) wzrastają wartości gęstości nasypowej i utrzásowej otrzymanego węglanu wapnia. Jednocześnie wartość chłoności wody, oleju parafinowego oraz ftalanu dibutyłu, charakteryzujące właściwości hydrofilowo-hydrofobowe węglanu wapnia, zmieniają się odwrotnie proporcjonalnie do zmian ciężaru nasypowego i utrzásowego próby. Wraz ze wzrostem ciężaru nasypowego i utrzásowego CaCO_3 maleje chłoność wody, oleju parafinowego oraz ftalanu dibutyłu.

Istotny wpływ na właściwości fizykochemiczne otrzymywanej kredy strącanej ma stężenie jonów wapnia i jonów węglanowych w płynach wyjściowych. Rozcieńczenie tak płynu DS jak i ługu pofiltracyjnego powoduje uzyskanie produktu o wyższym ciężarze utrzásowym, zwłaszcza w obszarze dłuższych czasów dozowania substratów do reaktora.

Wprowadzenie do środowiska reakcyjnego zawiesiny kryształów CaCO_3 , jak również zastosowanie anionowych i niejonowych środków powierzchniowo czynnych powoduje otrzymanie produktu o zdecydowanie wyższym ciężarze nasypowym i utrzásowym.

Węglan wapnia otrzymany z płynów odpadowych przemysłu sodowego charakteryzuje się wysoką czystością przekraczającą 98%, a wprowadzenie do środowiska reakcji substancji powierzchniowo czynnych nie powoduje wzrostu ilości zanieczyszczeń w produkcie końcowym.

Prowadząc proces strącania węglanu wapnia z roztworów stężonych, rozcieńczonych i w obecności zawiesiny kryształów CaCO_3 otrzymano produkt w jednej odmianie polimorficznej: kalcytu. Wprowadzenie do mieszaniny reakcyjnej anionowych i niejonowych środków powierzchniowo czynnych spowodowało pojawienie się w produkcie również drugiej odmiany – waterytu. W żadnej z badanych prób nie stwierdzono natomiast obecności aragonitowej odmiany CaCO_3 . Spowodowane jest to jej niską trwałością.

W zależności od założonych parametrów procesu strącania węglanu wapnia w temperaturze 323K, otrzymywano produkt o bardzo zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych. Wartości gęstości nasypowej otrzymanej kredy strącanej mieszczą się w granicach 513 – 1250 g/dm³, natomiast gęstości utrzásowej 1001 – 1541 g/dm³. Bardzo szeroki zakres zmienności dotyczy również wartości chłoności oznaczanych mediów i wynosi odpowiednio: dla wody 45 – 78 cm³/100g, dla ftalanu dibutyłu 47 – 94 cm³/100g oraz dla oleju parafinowego 50 – 101 cm³/100g.

Na podkreślenie zasługuje fakt, iż węglan wapnia otrzymany w temperaturze 323K charakteryzuje szczególnie wysoki ciężar utrzásowy (sięga wartości ponad 1500 g/dm³).

LITERATURA

1. Niederliński A., Bukowski A., Koneczny H. *Soda i produkty towarzyszące*. WNT, Warszawa 1978.
2. Urząd Rady Ministrów. *Polityka ekologiczna Państwa na lata 2003 – 2006, z uwzględnieniem prognozy na lata 2006 – 2010*. Warszawa 2002.
3. OCI Soda Ash Markets and Applications. Materiały informacyjne korporacji OCI. Shelton, USA 2003.
4. Trypuć M., Buczkowski R., Torski Z. *Bezodpadowe metody produkcji sody*. Materiały X Sympozjum „CHEMTECH”, Sobótka, 1993.
5. Sposób wytwarzania węgla wapnia, zwłaszcza dla potrzeb farmacji – UP – Nr 158 809 (UMK).
6. Sposób wytwarzania technicznego węgla wapnia – UP – Nr 158 672 (UMK).
7. Sposób wytwarzania węgla wapnia o dużym ciężarze utraconym – UP – Nr 158 673 (UMK).
8. Zgł. Pat. P 388347 (22.06.2009) „Skojarzony sposób otrzymywania węgla wapnia i chlorku amonu w metodzie Solvay’a otrzymywania węgla sodu”
9. Trypuć M., Białowicz K. (2011). CaCO₃ production using liquid waste from Solvay method. *Journal of Cleaner Production*, 19, 751 – 756.
10. Białowicz K., Mazurek K. (2012). Wykorzystanie płynów odpadowych metody Solvay’a w procesie precypitacji węgla wapnia. „*Środowisko i przemysł. Tom III*”, 213 – 234.
11. Białowicz K., Trypuć M., Kiełkowska U. (2010). Strącanie węgla wapnia z płynu podestylicyjnego i ługu pofiltracyjnego z metody Solvay’a w temperaturze 293K. Cz. 1. Wykorzystanie roztworów stężonych. *Przemysł Chemiczny*, 89/1, 72 – 76.
12. Białowicz K. (2010). Otrzymywanie węgla wapnia z płynu podestylicyjnego i ługu pofiltracyjnego z metody Solvay’a w temperaturze 293K. Cz. 2. Wykorzystanie roztworów rozcieńczonych. *Przemysł Chemiczny*, 89/1, 77 – 80.
13. Trypuć M., Białowicz K. (2010). Strącanie węgla wapnia z płynu podestylicyjnego i ługu pofiltracyjnego pochodzących z metody Solvay’a w obecności szczepionki. *Przemysł Chemiczny*, 89/10, 1357 – 1360.
14. Białowicz K., Trypuć M. (2011). Wpływ Rosulfanu L i Sulforokanolu L225/1 na właściwości strącanego węgla wapnia. *Przemysł Chemiczny*, 90/1, 2011, 148 – 152.

15. Białowicz K., Trypuć M. (2011). Wpływ warunków strącania na właściwości CaCO_3 otrzymanego z płynu podestylacyjnego i ługu pofiltracyjnego z metody Solvay'a w temperaturze 313 K. *Przemysł Chemiczny*, 90/8, 1604 – 1607.

Rozdział 7

POLIFOSFORANY DLA OCHRONY PRZECIWPÓŻAROWEJ

Barbara Cichy, Jacek Kwiecień

Instytut Nawozów Sztucznych Oddział Chemii Nieorganicznej „IChN”
w Gliwicach, ul. Sowińskiego 11, 44-101 Gliwice

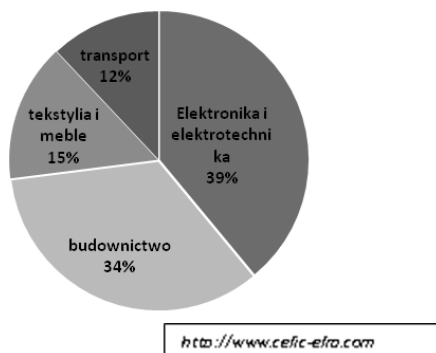
W artykule przedstawiono rozwój technologii produktów polifosforanowych przeznaczonych do zastosowania jako bezhalogenowe retardanty palenia (FR) organicznych materiałów polimerowych i powłok ognioochronnych. Szczególnie dużo miejsca poświęcono krajowym osiągnięciom w tym zakresie: technologiom opracowanym w Instytucie Chemii Nieorganicznej w Gliwicach, obecnie Oddział Chemii Nieorganicznej „IChN” Instytutu Nawozów Sztucznych. Przedstawiono dawne i obecne technologie otrzymywania i efekty działania wytworzonych FR w wybranych tworzywach polimerowych (PP, PE, PA6).

1. WSTĘP

Nieorganiczne, liniowe polifosforany – polimery zawierające od kilku do kilkuset reszt fosforanowych, połączonych wysokoenergetycznymi wiązaniami fosforotlenowymi (P-O-P) – znajdują szerokie zastosowanie jako reagenty do zmiękczenia wody, nawozy, dodatki do żywności, a także jako środki opóźniające palenie (FR) łatwopalnych materiałów polimerowych. Technika udoskonalonego, biologicznego usuwania fosforu (EBPR), oparta na zjawisku akumulacji form polifosforanowych przez bakterie osadu ściekowego, jest akceptowaną i taną metodą kontrolowania eutrofizacji wód. Rozwiązanie problemu szkodliwego oddziaływania fosforanów na wody powierzchniowe dzięki upowszechnieniu EBPR pozwala na szerokie stosowanie związków fosforu w praktyce bez

szkody dla środowiska. Polifosforany są dosyć rozpowszechnione w przyrodzie; występują w komórkach wszystkich organizmów żywych, od bakterii do ssaków. Spełniają one wiele funkcji w komórkach; od magazynowania energii, sekwestracji kationów, po regulację aktywności enzymów i kontrolę aktywności genów. Trwają obiecujące badania nad zastosowaniem ich w terapii dla kości i chorób krwi [1].

Starania państw Europy i świata o poprawę bezpieczeństwa i ochronę zdrowia ludzi oraz obniżenie zagrożeń środowiskowych, w tym wprowadzenie rozporządzenia REACH, spowodowały wycofywanie z rynku wielu retardantów palenia z grupy chlorowcopochodnych ocenianych jako toksyczne dla ludzi i szkodliwe dla środowiska. Konwencja Sztokholmska UNEP z 2009 zabroniła stosowania niektórych, powszechnie dotąd stosowanych, halogenopochodnych FR, takich jak: heksabromocyklododekan oraz główne jego diastereoizomery, chlorowane parafiny, polibromowane bifenyle, polichlorowane bifenyle [2]. Przepisy te obowiązują w Europie od 2011 roku. Oznacza to powrót do nieorganicznych, mniej wydajnych, środków FR (wodorotlenki Mg i Al) oraz do fosforanów organicznych i nieorganicznych. Poszukuje się nowych rozwiązań, szczególnie w zakresie potwierdzenia badaniami i wykorzystania na skalę przemysłową synergicznie działających układów dodatków FR, w tym układów coraz bardziej złożonych. W tym kontekście odnotowano w ostatnich latach wzrost zainteresowania fosforanami i polifosforanami jako środkami FR [3,4,5].



Rysunek 1. Wykorzystanie dodatków FR według branż <http://www.cefic-efra.com>

2. ROLA RETARDANTÓW PALENIA

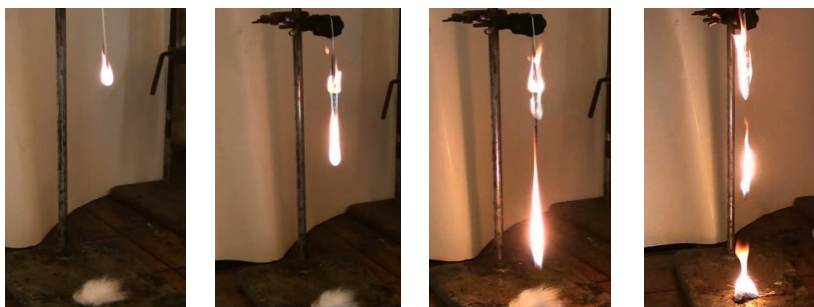
Druga połowa XX wieku i czasy współczesne to okres rewolucji materiałowej

wynikającej z zastosowania materiałów polimerowych. Organiczne polimery syntetyczne stanowią dziś podstawę wielu niezbędnych, także zaawansowanych technologicznie materiałów, zastępując materiały tradycyjne. Ich znaczenie rośnie, gdyż są lekkie, łatwe w przetwórstwie, tanie. W prosty sposób, dzięki coraz większej gamie handlowych polimerów i środków pomocniczych do nich, otrzymuje się coraz ciekawsze materiały. Przykładowo dawny komputer 32 Kb ważył 5000 kg, obecnie laptop 500 Gb waży poniżej 3kg, meble tapicerowane wypełniane były wełną lub włosiem (lata 50-te), obecnie pianką poliuretanową, a pokrywane są tkaniną poliamidową lub poliestrową (kiedyś wełnianą); spieniany polistyren jest najczęściej stosowanym materiałem izolacyjnym w budownictwie; telewizor LCD zawiera średnio 8,4 kg tworzyw polimerowych co odpowiada 6 l paliwa organicznego; samolot Airbus A380 z roku 2008 zawiera 20% materiałów kompozytowych, Airbus A350 z roku produkcji 2011 tych materiałów około 50% [6].

W roku 2011 produkcja tworzyw sztucznych na świecie wzrosła o 10 milionów ton (wzrost o 3,7%) i osiągnęła poziom około 280 milionów ton. Największy wzrost odnotowano w Azji. Przemysł europejski wytwarza 22% światowej produkcji tworzyw. Zapotrzebowanie europejskich przetwórców na tworzywa w 2011 r. wzrosło do 47 milionów ton. Największe ilości tworzyw trafiły do przemysłu produkującego opakowania (31,5%) oraz do budownictwa (29%) [7,8]. Materiały z polimerów syntetycznych palą się zdecydowanie łatwiej niż tradycyjne materiały. Problem ograniczenia palności wyrobów, z którymi styka się człowiek, wynika zarówno z konieczności ochrony zdrowia i życia ludzkiego, jak i ze względów ekonomicznych. Ograniczaniem palności materiałów w artykułach powszechnego użytku interesują się coraz bardziej organizacje konsumenckie krajów wysoko rozwiniętych (najbardziej w Wielkiej Brytanii). Ograniczona musi być palność materiałów – przedmiotów wytwarzanych z tak zwanych tworzyw sztucznych – które mają zastosowanie w takich dziedzinach jak: elektronika i elektrotechnika, telekomunikacja (obudowy telewizorów, komputerów, złącza, osłony kabli), budownictwo, meblarstwo (obicia, kleje), transport (wyposażenie wnętrza środków masowej komunikacji), górnictwo (taśmy przenośnikowe).

Zjawiska spalania się materiałów organicznych, których budowa oparta jest o łańcuchy węglowe, nie można całkowicie wyeliminować, lecz jedynie zredukować do dającego się zaakceptować poziomu. Tam gdzie jest to niezbędne dla bezpieczeństwa ludzi, stosuje się materiały polimerowe zmodyfikowane dodatkami opóźniającymi efekt pożarowy, jeżeli już on powstanie. Najprostszą metodą zapobiegania pożarom lub ograniczania ich zasięgu jest stosowanie materiałów trudnopalnych uzyskanych przez wprowadzenie do polimeru

addytywnych retardantów palenia (FR). Ich rolą jest zmiana przebiegu naturalnego pirolitycznego spalania; są to związki chemiczne lub ich mieszaniny, które opóźniają proces zapalenia się materiału lub wpływają na zmniejszenie szybkości (spowolnienie) reakcji pirolizy lub utleniania się polimerów czy tworzyw podczas kontaktu z płomieniem [3]. Fotografie 1 i 2 przedstawiają procesu spalania kształtki polipropylenowej nie uniepalnianej (fot. 1) i uniepalnionej dodatkiem FR (fot. 2) podczas testu palności metodą UL94 VB.



Fot. 1. Zachowanie się próbki polipropylenu bez dodatków FR podczas testu palności metodą UL94 VB.



Fot. 2. Zachowanie się w płomieniu próbki polipropylenu uniepalnionego (podczas testu metodą UL94VB – badania własne autorów).

Zaostrzenia przepisów dotyczących norm bezpieczeństwa i palności oraz wzrastająca ilość wyrobów z tworzyw sztucznych, spowoduje coraz większe wykorzystanie materiałów o ograniczonej palności uzyskanych przez dodatek do polimerów retardantów palenia. Rynkowe zapotrzebowanie na antypireny do tworzyw w 2011 roku osiągnęło w skali świata wielkość 2,2 mln ton/rok.

Według prognoz światowy popyt na dodatki zmniejszające palność ma wzrastać o 6,1 % rocznie co najmniej do 2014 roku [6,8]. Największym rynkiem środków zmniejszających palność są materiały i wyroby budowlane, elektronika, środki transportu oraz meble i materiały wyposażenia wnętrz.

Warunkiem podtrzymania procesu spalania jest, aby ilość ciepła przenikająca z płomienia do próbki była wystarczająca do zachowania co najmniej stałego strumienia lotnych produktów pirolizy, przenikających do płomienia. W trakcie pożaru płomień stopniowo obejmuje coraz większą powierzchnię, natężenie strumienia cieplnego wzrasta, a przebieg procesu ma charakter autokatalityczny. Istotne znaczenie w tym mechanizmie odgrywają lotne, łatwopalne produkty spalania (rys. 2).



Rysunek 2. Trójkąt ognia – model spalania według Emmons (the fire triangle) [7].

Retardanty palenia mogą działać w różny sposób; fizycznie lub chemicznie w fazie skondensowanej lub gazowej. W większości rzeczywistych procesów opóźniania palenia oddziaływania fizyczne i chemiczne występują równolegle.

Wykorzystywane w uniepalnianiu materiałów mechanizmy dzieli się najczęściej na:

- **CA-C** (*chemical action – condensed phase*) działanie chemiczne w fazie stałej
- **CA-G** (*chemical action – gas phase*) działanie chemiczne w fazie gazowej
- **HS** (*heat sink*) działanie fizyczne, schładzanie
- **C-F** (*char former*) tworzenie barierowej zwęgliny – koksiku
- **I** (*intumescent*) pęcznienie
- **D** (*dilution*) rozcieńczanie.

Rozpatrując rolę retardantów palenia w polimerach nie należy zapominać,

że większość z nich ma charakter addytywny. Oznacza to, że ich właściwości należy rozpatrywać także jak właściwości aktywnych napelnaczy polimerów. Dla napelnionych tworzyw polimerowych jako materiałów istotną rolę odgrywają wielkość powierzchni styku fazy rozproszonej (napelnacza) oraz charakter oddziaływań między fazą ciągłą (polimerem) a rozproszoną. Gdy wzrasta współczynnik kształtu napelnacza oraz gdy maleje jego wymiar poprzeczny, zwiększa się powierzchnia właściwa napelnacza i wzrasta suma sił oddziaływań między osnową polimerową a cząstkami napelnacza. Budowa morfologiczna addytywnego FR, to jest rozmiar i kształt cząstek, porowatość mają wpływ na właściwości tworzywa, ale przede wszystkim na właściwości przetwórcze napelnionej kompozycji polimerowej. Mały rozmiar cząstek, niski współczynnik kształtu i minimalna powierzchnia właściwa to wymagania dotyczące napelnaczy do polipropylenu i poliamidu [14]. Poszukiwane są retardanty palenia i ich układy, które są skuteczne przy małej zawartości w tworzywie, a ich właściwości morfologiczne nie mogą znacząco pogarszać właściwości reologicznych polimeru.

3. MECHANIZM DZIAŁANIA FOSFORANÓW JAKO FR

Związki fosforu takie jak: czerwony fosfor, fosforany i polifosforany amonu, fosforany i polifosforany melaminy oraz organiczne fosforany i fosfiniany w największym stopniu zastąpią lub już zastępują retardanty halogenowe. Związki fosforu na ogół nie są toksyczne i nie tworzą toksycznych produktów spalania, a sam fosfor po spaleniu pozostaje przede wszystkim w pozostałości po spaleniu (w węglinach). Pod wpływem działania termicznego fosfor tworzy z tlenem aktywne rodniki, a następnie utlenia się do pięciotlenku fosforu (P_2O_5). Ten następnie hydrolizuje do kwasu fosforowego, który pod wpływem wysokiej temperatury kondensuje do polifosforowego. Kwasy wielofosforowe pełnią aktywną rolę w tworzeniu zwęglonej warstwy stabilnego termicznie, polimerycznego koksiku.

Fosforowe FR tworzą pod wpływem temperatury lotne rodniki zawierające fosfor takie jak: $PO\cdot$, HPO i $PO_2\cdot$. Rodniki zawierające fosfor wchodzi w reakcje rekombinacji z rodnikami hydroksylowymi i wodorowymi, dzięki czemu fosforanowe FR są aktywne w fazie gazowej. Utworzone w fazie gazowej aktywne PO i $PO_2\cdot$ ulegają utlenieniu do P_2O_5 , odtwarza się kwas polifosforowy aktywnie działający w fazie skondensowanej. W zależności rodzaju związku fosforu, polimeru i innych dodatków w tworzywie, mechanizm działania środków FR może ulegać modyfikacjom [3,9-12].

Mechanizm działania fosforanów w fazie stałej polega na katalizie procesu karbonizacji zachodzącego podczas spalania materiałów organicznych.

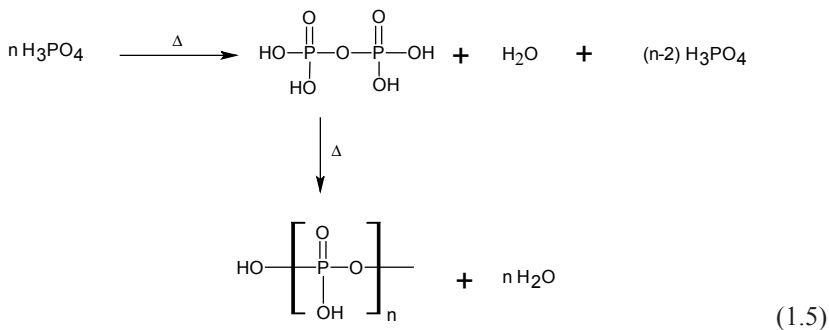
Głównym źródłem ciepła w fazie skondensowanej spalanego polimeru jest egzotermiczna reakcja (1.1) [12]:



Produktem rozkładu termicznego fosforanów jest kwas fosforowy, który następnie wchodzi w reakcję:



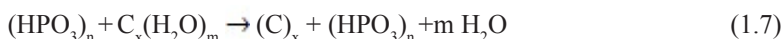
Produktem destrukcji termicznej kwasu fosforowego są kwasy: pirofosforowy, polifosforowy, a reakcji termicznej kondensacji kwasu fosforowego towarzyszy wydzielanie wody:



Kwasy powstałe na powierzchni spalanego polimeru katalizują tworzenie produktu karbonizacji, czyli koksu, kosztem lotnych produktów spalania, których coraz mniej zasila płomień. Warstwa koksu powlekająca powierzchnię spalanego materiału chroni jego wnętrze przed dopływem tlenu, ciepła i rodników ze strefy spalania w płomieniu [3,9-12].

Fosforany odgrywają także ważną rolę w układach opóźniających palenie typu pęczniejącego (ang. *IFR, intumescent flame retardant system*).

Przeciwniowa ochrona z użyciem powłok pęczniejących polega na tworzeniu się organiczno-nieorganicznej piany, która pod wpływem ognia powoli zmienia się w nieorganiczną, chroniąc warstwy leżące poniżej. Właściwości pęcznienia pod wpływem temperatury mają takie substancje jak wermikulit czy grafit. Powłoki pęczniące przeznaczone są do ochrony zarówno stali, jak i innych materiałów konstrukcyjnych i budowlanych, jak na przykład drewno, drewnopochodne, kable energetyczne, ale ostatnio znane są kompozycje pęczniące w tworzywach termoplastycznych. Działanie IFR polega na wytworzeniu na spalanej powierzchni, pod wpływem ognia, porowatej warstwy słabo przewodzącej ciepło. Dzięki temu obniża się transfer energii cieplnej do wnętrza materiału, a to utrudnia przebieg pirolitycznego spalania i wytwarzania lotnych, palnych produktów spalania. Najczęściej stosowany IFR złożony jest z kwasu nieorganicznego lub jego soli – tu najczęściej zastosowanie mają fosforany i polifosforany – czynnika karbonizującego, który podlega odwodnieniu z wytworzeniem warstwy koksiku – tym składnikiem są polialkohole najczęściej pentaerytryt oraz z czynnika porotwórczego, którym może być na przykład melamina. Ten ostatni składnik rozkłada się termicznie z wydzieleniem niepalnych produktów gazowych. Najpopularniejszy układ IFR to: polifosforan amonu-pentaerytryt-melamina. Klasyczne układy pęczniące do powłok i poliolefin o składzie: APP:melamina:pentaerytryt w stosunku jak 2:1:1 rozpoczynają rozkład termiczny w wytworzeniu warstwy spienionej już w temperaturze około 200°C. Tworzenie spienionej powłoki dla tego układu przebiega według kolejnych reakcji [13]:



4. POLIFOSFORAN AMONU

Poszukiwania alternatywnych związków mogących zastąpić halogenopochodne FR i przeprowadzane oceny szkodliwości dla ludzi i dla środowiska środków FR [2] wzmocniły rynkową pozycję polifosforanu amonu (APP) jako bazy surowcowej wielu produktów handlowych zastępujących halogenopochodne. Obecnie to najczęściej stosowany fosforanowy środek FR. Stosuje się go we wspomnianych wcześniej układach pęczniących, ale

także samodzielnie lub z różnymi dodatkami. Niskocząsteczkowe polifosforany amonu są podstawowym składnikiem wielu impregnatów uodporniających na ogień.

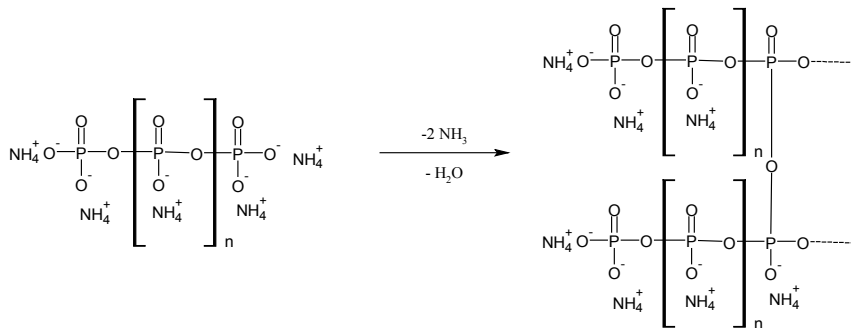
Polifosforan amonu (APP) tworzy sześć form krystalicznych APP (I –VI). Tylko dwie z nich – II i V są trudno rozpuszczalne w wodzie [15]. Dla większości tworzyw i farb wymagane jest, aby dodatek FR rozpuszczał się w wodzie mniej niż 5mg FR/100g wody w 25°C po 60 minutach mieszania. Takie wymaganie spełniają tylko formy trudno rozpuszczalne: APP II i APP V. Znaczenie handlowe ma łatwiej rozpuszczalna, podstawowa I forma krystaliczna (APP I) oraz forma APP II. Znane są też metody poprawiania odporności polifosforanu amonu na wilgoć i podwyższania odporności środka FR przez otoczkowanie cząstek APP, na przykład melaminą lub polifosforanem melaminy [3]. Forma APP II tworzy kryształy o słabo rozwiniętej powierzchni, dzięki czemu charakteryzuje się on niską rozpuszczalnością w wodzie i innych rozpuszczalnikach. Jest to istotna cecha przy współdziaływaniu środków FR z niekrystalicznymi ciałami, jakimi są polimery organiczne.

Przez rozkład termiczny ortofosforanu monoamoniaku, diamoniaku lub ortofosforanu mocznika, a także pięciotlenku difosforu obok fosforanu dwuamoniaku w zakresie temperatur 200-300°C otrzymuje się polifosforan amonu (APP) o strukturze krystalicznej I (APP I) i o długości łańcucha (ilość atomów fosforu w łańcuchu = n) $n < 100$. Synteza II formy krystalicznej APP II przebiega poprzez amorficzną formę APP w temperaturze 250-300°C. Reakcja przemiany APP I w APP II (rys. 3) przebiega z dobrą wydajnością w atmosferze wilgotnego amoniaku. APP II tworzy struktury nie tylko o wyższych masach cząsteczkowych, $1000 < n < 10000$, ale też o strukturze usieciowanej, co pokazano na rys. 3 [3,15].

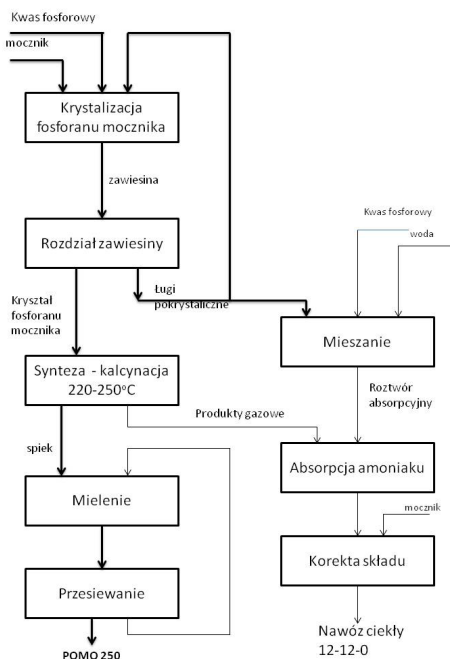
W Polsce, w latach 80-tych Instytut Chemii Nieorganicznej w Gliwicach (IChN) wytwarzał stały polifosforan amonu w formie I (APP I) według dwóch własnych technologii:

- według PL 135405; APP I w formie stałej otrzymuje się w reakcji rozkładu termicznego ortofosforanu mocznika; rozkład prowadzi się dwuetapowo, przy czym pierwszy etap prowadzi się w fazie ciekłej w temperaturze 160-190°C aż do zestalenia się reagującej masy, zaś drugi etap prowadzi się w fazie stałej w temperaturze 260-320°C przez czas 0,1 – 3 godzin [16],
- przez neutralizację mocznika kwasem polifosforowym w temperaturze 20-130°C, czemu towarzyszy silny efekt egzotermiczny a następnie rozkład termiczny neutralizatu w ciągłym kalcynatorze typu mieszalnika zgrzeblowego ogrzewanego przeponowo w temperaturze 200-220°C.

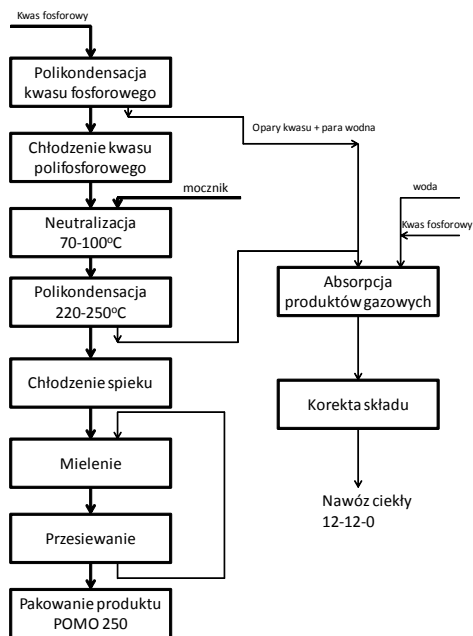
Produkt otrzymany w wyniku tych procesów o nazwie handlowej POMO 250 stosowany był w farbach i masach ognioochronnych pęczniących. Schematy ideowe obu wariantów technologicznych przedstawiono na rys. 4 i 5.



Rysunek 3. Reakcja przemiany APP I w APP II.



Rysunek 4. Schemat ideowy procesu otrzymywania polifosforanu amonu (APP I) przez termiczny rozkład fosforanu mocznika.

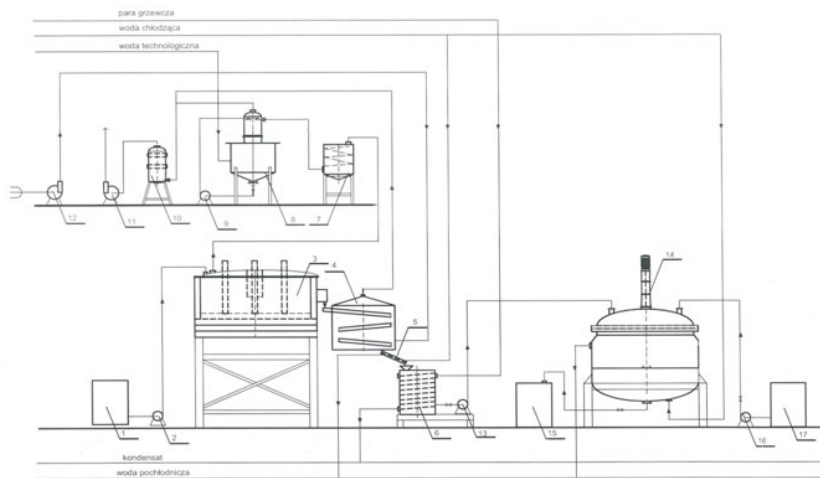


Rysunek 5. Schemat ideowy procesu otrzymywania polifosforanu amonu I (POMO 250) przez rozkład termiczny nisko skondensowanych polifosforanów mocznika.

W IChN produkowano jeszcze do niedawna dwa impregnaty niepalniące papier i tkaniny, które są wodnymi roztworami nisko skondensowanych polifosforanów amonu. Roztwór zawierający około 10 % azotu amonowego i 30-34% P_2O_5 charakteryzujący się odczynem pH 5-7 wytwarza się w instalacji jak na rys. 6. według patentu PL 147803 [17]. Podstawowym aparatem instalacji jest wielosekcyjne urządzenie do elektrotermicznej kondensacji kwasu fosforowego z wytworzeniem kwasu polifosforowego, którego konstrukcja oparta jest o własne patenty Instytutu [18,19]. Kwas polifosforowy o stężeniu 72-78% P_2O_5 jest też, lub był wykorzystywany w innych technologiach (np. POMO 250 według schematu jak na rysunku 5).

Pierwotnie głównym odbiorcą roztworu polifosforanu amonu o nazwie handlowej POFAM był producent papieru trudnopalnego przeznaczonego na arkusze rdzeniowe laminatu dekoracyjnego [20]. Laminaty te uzyskały atesty i były stosowane w okrętownictwie oraz w kolejnictwie. Roztwór polifosforanu amonu wzbogacony kwasem borowym, przewidziany początkowo

do przeciwogniowej impregnacji drewna [21], znalazł zastosowanie do trudnopalnych tkanin, w tym obiciowych i do wykładzin.



Rysunek 6. Instalacja do produkcji kwasu polifosforowego impregnatu ognioochronnego POFAM.

1) Zbiornik kontenerowy kwasu fosforowego technicznego; 2) Pompa dozująca kwas fosforowy; 3) Wyparka elektrotermiczna; 4) Chłodnica powietrzna; 5) Chłodnica wodna; 6) Zbiornik-odbieralnik kwasu polifosforowego; 7) Oddzielnik kropel; 8) Absorber cyklonowy; 9) Pompa obiegowa; 10) Demister; 11) Wentylator odciągowy; 12) Wentylator nadmuchowy; 13) Pompa dozująca kwas polifosforowy; 14) Reaktor neutralizacji; 15) Zbiornik-odbieralnik produktu; 16) pompa dozująca wodorotlenek amonu; 17) zbiornik kontenerowy wody amoniakalnej .

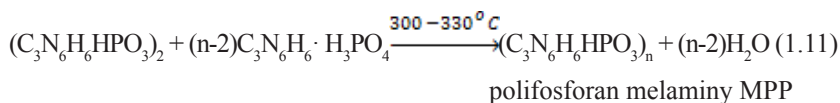
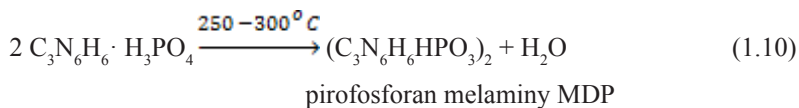
Poszukiwanie technologii polifosforanowego retardanta palenia trudno rozpuszczalnego w wodzie oraz w rozpuszczalnikach organicznych spowodowały rozwój technologii w dwóch kierunkach: otrzymywania polifosforanu amonu w II formie krystalicznej oraz otrzymywania orto-, piro- i polifosforanu melaminy.

5. FOSFORANY MELAMINY JAKO DODATKI FR

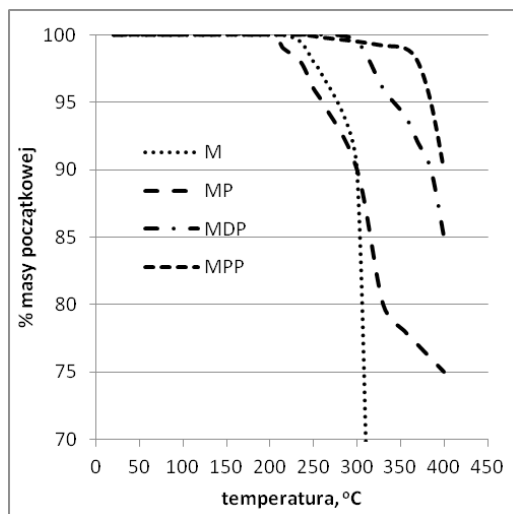
Melamina (2,4,6-triamino-1,3,5-triazyna) jest krystalicznym ciałem stałym zawierającym aż 67% azotu. Już w temperaturze 350°C sublimuje,

co jest związane z pochłanianiem znaczących ilości ciepła; w nieco wyższej temperaturze rozkłada się wydzielając amoniak i tworząc odporne termicznie kondensaty. Fosforany melaminy – ortofosforan, difosforan, (inaczej pirofosforan) i polifosforan melaminy – zawierają mniej fosforu niż popularny polifosforan amonu, za to stosunkowo dużo azotu, który związany w trwałym pierścieniu melaminy przechodzi do fazy gazowej w temperaturach powyżej 300°C pochłaniając przy tym ciepło z otoczenia i rozcieńczając lotne produkty spalania gazami niepalnymi.

Proces syntezy fosforanu pirofosforanu i polifosforanu melaminy opisują w uproszczeniu następujące reakcje [5,22]:



Produkty kondensacji ortofosforanu melaminy różnią się między sobą odpornością termiczną (rys. 7); polifosforan (MPP) przewidziany jest przede wszystkim do polimerów przetwarzanych w wyższych temperaturach, jak na przykład poliamid; pirofosforan melaminy znajduje zastosowanie na przykład w poliolefinach. Ortofosforan melaminy najczęściej znajduje zastosowanie w farbach pęczniejących ognioochronnych [2,3,22]. Niewątpliwą zaletą polifosforanu melaminy, w porównaniu z innymi środkami zmniejszającymi palność (FR), jest ich wyjątkowo niska rozpuszczalność w wodzie i w rozpuszczalnikach organicznych, niskie przewodnictwo elektryczne, dzięki czemu nie pogarszają one właściwości dielektrycznych tworzyw sztucznych stosowanych w przemyśle elektronicznym i elektrycznym, a w warstwach ochronnych np. farbach nie powodują korozji ani nie wpływają na odporność korozyjną materiału [23].



Rysunek 7. Odporność termiczna melaminy (MP), ortofosforanu melaminy (MP), pirofosforanu melaminy (MDP) i polifosforanu melaminy (MPP).

Fosforany melaminy są w IFR zarówno źródłem kwasu jak i czynnikiem porotwórczym. Wiele źródeł literaturowych opisuje stosowanie fosforanu melaminy (MP) w IFR, jednak dla polimerów takich jak: PE, PP czy PA lepsze są układy oparte o produkt o wyższej odporności termicznej, czyli MPP. MP reaguje z PER w zakresie temperatur 200-260°C z wytworzeniem trwałych struktur (O=P-O-C) i struktury spiralnej. Dzięki temu układ pochłania znaczne ilości ciepła i jest skuteczny dla uniepalniania polipropylenu. [3,22,25].

Ortofosforan melaminy (MP) otrzymuje się najczęściej w reakcji bezpośredniej kwasu fosforowego z melaminą; różnice między stosowanymi technologiami prowadzą do różnych stężeń reagentów (krystalizacja strąceniowa w zawiesinie wodnej [24] lub reakcja stężonych reagentów w specjalnych mieszalnikach [25]) oraz sposobu usuwania wody przez odparowanie próżniowe lub suszenie lub filtrację i suszenie. MDP i MPP otrzymywane są przez rozkład termiczny MP w temperaturach odpowiednio: 250-300°C MDP i 300 do 350°C MPP. Powyżej 350°C rozpoczyna się rozkład termiczny MPP aż do utworzenia w temperaturze 825°C stabilnego, usieciowanego polimeru (PNO)_x. Łączna masa pozostałości próbki pirofosforanu dimelaminy w tej temperaturze wynosi 31% [23].

Istotą rozwiązania technologicznego realizowanego w IChN [26] jest

bezpośrednie zastosowanie do reakcji prowadzonej w zawiesinie wodnej w niskich temperaturach kwasu polifosforowego, oraz ewentualnie, dodatkowej kalcynacji przy łagodniejszym reżimie czasowo-temperaturowym. Ten drugi wariant przewidywany jest dla wersji produktu do tworzyw wymagających przetwórstwa w temperaturach około 300°C. Otrzymywany w wyniku kalcynacji produkt jest praktycznie nierozpuszczalny w wodzie, zawiera poniżej 1% mas. form ortofosforanowych, a jego odporność termiczna w zależności od warunków kalcynacji wynosi powyżej 350°C. Korzystne okazało się również prowadzenie procesu kalcynacji w obecności mocznika – składnika wspomagającego proces kondensacji.

Rozwiązanie instalacji do produkcji orto, piro i polifosforanu melaminy z modyfikatorem (ZnO) według patentu [27] przedstawiono na poniżej na schemacie ideowym (rys. 8).

Wieloskładnikowy retardant wytworzony według wynalazku [26] otrzymuje się w jednym, prostym procesie technologicznym złożonym z kilku operacji. Równomierne wprowadzenie go do tworzywa nie wymaga zastosowania środków zwilżających (kompatybilizujących), nie jest też konieczne hydrofilizujące otoczkowanie ziaren retardanta. Bezhalogenowy opóźniacz (retardant) palenia ma charakter napelnacza aktywnego o odpowiedniej strukturze ziarnowej, jest przeznaczony przede wszystkim do poliolefin i poliamidu, ale zanotowano pozytywne efekty działania również w innych polimerach [28-30]. Jego udział w tworzywie, łącznie z synergentami, wynosi 20-30% wagowych. Podstawowym składnikiem są skondensowane sole fosforanowe melaminy. Sposób wytwarzania według wynalazku [26] pokazany na schemacie (rys. 8) według wynalazku, polega na tym, że reakcji termicznej kondensacji w temperaturach 260° – 380° C poddaje się 95 – 100 części masowych ortofosforanu melaminy i 2-5 części masowych tlenku cynku, w obecności gazowego amoniaku, który powstaje bezpośrednio w wyniku rozkładu mocznika dodanego do kalcynacji. Ortofosforan melaminy poddawany następnie reakcji termicznej kondensacji otrzymuje się przez strącenie w zawiesinie wodnej.

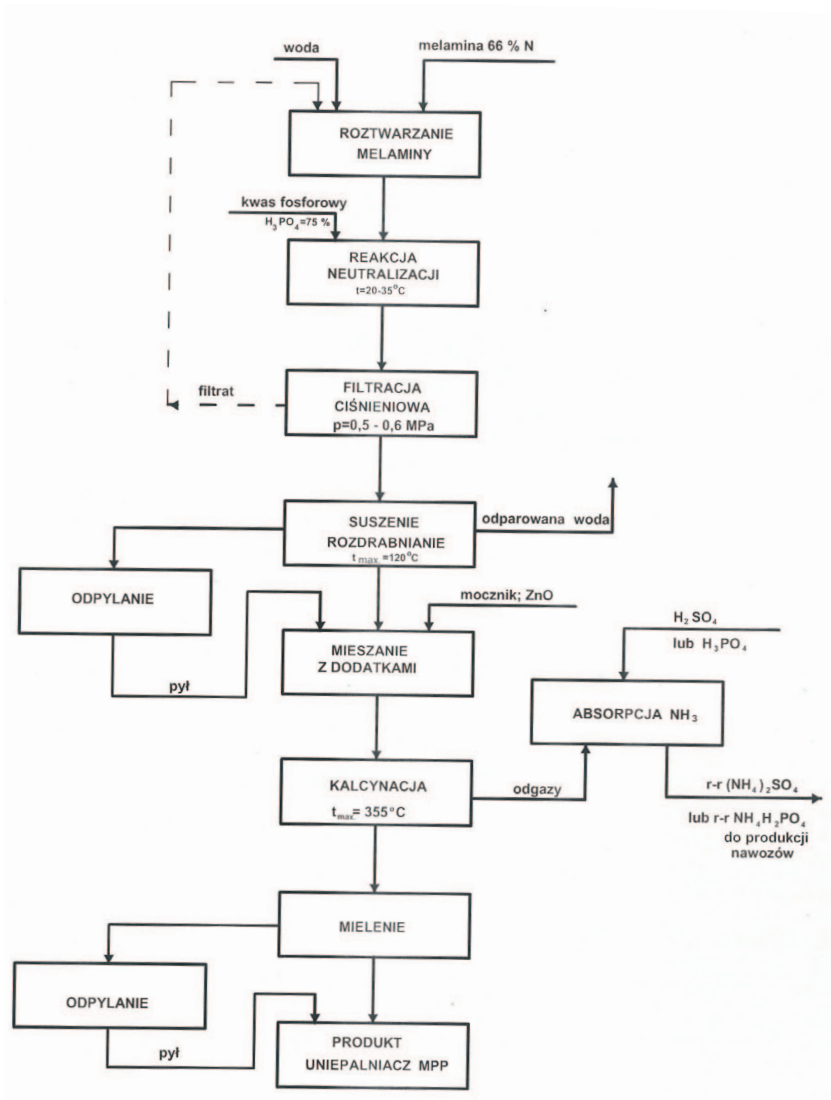
Produkt charakteryzują:

- zawartość fosforanów jako P_2O_5 : 30-34% wagowych
- zawartość azotu jako N: 40-43 % wagowych
- pH 10 % zawiesiny w wodzie: 5,0-7,0 (w zależności od ilości modyfikatora)
- rozpuszczalność w wodzie w 20°C : poniżej 0,1 g/100g wody
- odporność termiczna – jak dla MPP (rys. 7).

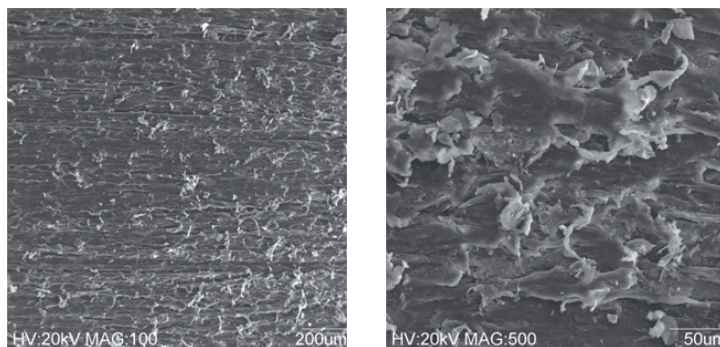
Metale takie jak: cynk, nikiel, żelazo, tytan, mangan oraz ich tlenki i sole nie są uważane za retardanty palenia. Jednak w złożonych, bezhalogenowych układach

retardantów palenia często opisywane jest w literaturze zamierzone, fizyczne dodawanie tych metali w postaci proszków metali w formie nanometalicznej lub w postaci tlenków czy soli. W zależności od polimeru i składu kompozycji różnie opisywany jest mechanizm współdziałania metali z innymi retardantami palenia [1,31]. W IFR, których skuteczność działania ognioochronnego wymaga katalizowania przebiegu procesu pirolizy w kierunku utworzenia jak największej ilości materiału stałego (koksiku) kosztem lotnych produktów pirolizy i tworzenia spienionego koks tworzącego warstwę o zmniejszonym przewodnictwie ciepła, związki metali: Mn, V, Cr, Zr i Zn uważane są za dodatkowe katalizatory wspomagające proces karbonizacji [32]. Wykazano działanie synergiczne metali z układem pęczniejącym objawiające się obniżeniem szybkości wydzielania się ciepła (HRR), przedłużeniem czasu spalania i obniżeniem szybkości ubytku masy. Tlenek cynku dawał szczególnie dobre rezultaty i to już przy zawartości około 1% w przeliczeniu na Zn [33]. Znana jest też rola tlenków metali, między innymi tlenku cynku, jako czynnika stabilizującego pH polifosforanu melaminy [34]. Dodanie tlenku cynku do procesu kondensacji fosforanów według patentu [27] spowodowało obecność w produkcie dwóch form cynku: fosforanowej i tlenkowej, które w układzie z polimerem mogą pełnić obie opisane powyżej funkcje.

Skuteczność działania produktu otrzymanego według [27] jako uniepalniacza w układzie z synergentami (IFR) badano, między innymi, w polipropylenie. Na wytłaczarce dwuślimakowej ze ślimakami współbieżnymi wykonano granulaty, dodając do PP- kopolimer blokowy, produkt kondensacji ortofosforanu melaminy i tlenku cynku otrzymany w obecności amoniaku, w ilości 25 części masowych, 5 części masowych alkoholu wielowodorotlenowego (dipentaerytrytu) oraz 3 części masowe nanomontmorylomu na 100 części masowych polipropylenu, a następnie z tego granulatu techniką wtryskiwania wykonano kształtki w postaci beleczek o grubości 1,6 i 3,2 mm. Przeprowadzone testy palności według UL-94 pozwoliły sklasyfikować polipropyleń z wyżej wymienionymi dodatkami jako klasę V-0 według testu UL-94. Oznacza to, że po odjęciu płomienia żadna próbka nie pali się dłużej niż 10s po odjęciu płomienia, dla 10 zapaleń 5 próbek (2 x każda) łączny czas palenia jest mniejszy niż 50s, ponadto żadna próbka nie wydziela cząstek, które mogą zapalić bawełnę w odległości 305mm poniżej próbki (efekt wtórnego zapalania przez spadające krople pokazano na fot. 1), żadna próbka nie żarzy się dłużej niż 30 s po odjęciu płomienia ponadto wyrób gaśnie nie później niż po 20 s po odjęciu płomienia. Wykonane badania mikroskopowe (SEM) materiału z retardantami (fot. 3) potwierdziły, że dystrybucja dodatków w matrycy polipropyleńowej była równomierna, potwierdziły to wyniki badań wytrzymałościowych.



Rysunek 8. Schemat ideowy wytwarzania modyfikowanego polifosforanu melaminy.



Fot. 3. Przekrój tworzywa polipropylenowego z napelniaaczami FR przy różnych powiększeniach.

6. PODSUMOWANIE

Rozwój materiałów bazujących na łatwo palnych polimerach syntetycznych, ale charakteryzujących się wielkimi możliwościami, jest niepodważalnym faktem. Wobec wykazanej toksyczności i szkodliwości dla środowiska halogenopochodnych, szczególnie zawierających brom, retardantów palenia (FR), następuje ich nieodwołalne wycofywanie z rynków, szczególnie w Europie. Oznacza to, że intensywnie poszukuje się środków alternatywnych. Znaczenie rynkowe nieorganicznych, azotowych i fosforowych FR wciąż rośnie. Wśród nich ważną pozycję zajmują fosforany i polifosforany. Szczególnie wzrosła rola fosforanów melaminy, w tym polifosforanu melaminy MPP dla najbardziej odpowiedzialnych zastosowań materiałowych. W ostatnich latach rośnie liczba publikowanych prac obejmujących badania nad coraz bardziej skutecznymi, bezhalogenowymi środkami FR i układami tych środków; w tych układach często wymieniane są polifosforany. Łączenie polifosforanów z innymi retardantami palenia o działaniu synergicznym poszerza możliwości ich stosowania praktycznego w różnych tworzywach. Warunkiem podstawowym dla rozpowszechnienia stosowania opracowanego rozwiązania z zakresu układów bezhalogenowych retardantów palenia jest osiągnięcie porównywalnego uodpornienia na ogień jak to osiągnięto przy pomocy halogenopochodnych FR, korzystne właściwości materiałowe produktów końcowych i opłacalność ekonomiczna.

LITERATURA

1. Kulakovskaya T. V., Vagabov V. M., Kulaev I. S, *Inorganic*

- polyphosphate in industry, agriculture and medicine: Modern state and outlook*, Process Biochemistry, 2012, 47, 1, 1-10.
2. Posner, S. *Guidance on alternative flame retardants to the use of commercial pentabromodiphenylether (c-PentaBDE)*, Norwegian Pollution control Authority (SFT) on behalf of UNEP, United Nations Oslo 2009.
 3. Laoutid F., et al. *New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites*, Materials Science and Engineering: R: Reports, 2009, Vol.63, 100–125.
 4. <http://www.cefic-efra.com>, pobrane luty 2013.
 5. Cichy B. *Fosforany melaminy jako przyjazne ekologicznie, bezhalogenowe retardanty palenia materiałów polimerowych*, Chemik 2013, 67, 3, 214-219.
 6. <http://www.cefic-efra.com/>, pobrane luty 2013.
 7. www.plasticseurope.org pobrane styczeń 2013.
 8. <http://www.pinfa.org>, pobrane lipiec 2012.
 9. Rakotomalala M, Wagner S, Döring M. *Recent Developments in Halogen Free Flame Retardants for Epoxy Resins for Electrical and Electronic Applications*, Materials. 2010; 3(8):4300-4327.
 10. Horrocks R., *Flame retardant challenges for textiles and fibres: New chemistry versus innovatory solutions*, Polymer Degradation and Stability 2011, 96, 377-392.
 11. Bourbigot S., Le Bras M., Duquesne S., Srochery M., *Recent Advances for Intumescent*, Polymers Macromol. Mater. Eng. 2004, 289, 499–511.
 12. Jankowska G., Przygocki W., Włochowicz A., *Palność polimerów i materiałów polimerowych*, WNT Warszawa, 2007.
 13. Derakhshesh Z., Keyvani B. et al., *Experimental Study of Fire Retardant Coating*, Org. Chem. J. 2010, 2, 89-94.
 14. Dufton P., *Flame Retardants for Plastics Market Report*, Rapra Technology Limited, 2003, ISBN: 1-85P57-385-1.
 15. Watanabe M., *New development in study of condensed phosphates*, Phosphorous Research Bulletin, 2006, 20, 11-17.
 16. Muszko A., Machej J. i inni; patent PL 135405 (1981) *Sposób wytwarzania skondensowanych fosforanów amonowych*.
 17. Muszko A., Machej J. i inni; patent PL 147803 (1986) *Sposób wytwarzania ciekłych polifosforanów amonu*.
 18. Muszko A. i inni; patent PL 131041 (1980) *Urządzenie wielosekcyjne do elektrochemicznej polikondensacji kwasu polifosforowego*.
 19. Cichy B., Machej J. i inni, patent PL 177354 (1995) *Elektrotermiczna wyparka wielosekcyjna*.
 20. Cichy B. i inni, patent PL 156579 (1991) *Sposób wytwarzania papieru trudnopalnego*.

21. Cichy B., Machej J., Kalinowski Z., patent PL 169344 (1992) *Środek do impregnacji drewna oraz sposób jego wytwarzania*.
22. Cichy B., Łuczowska D., Nowak M., Władyka-Przybylak M., *Polyphosphate Flame Retardant with Increased Heat Resistance*, Ind. Eng. Chem. Res., 2003, 42(13), 2897.
23. Weil, E., Mc Swigan, B., *Melamine phosphates and pyrophosphates in flame retardant coatings: old products with new potential*, J. Coat. Techn. 1994, Vol. 66, nr 839, 75-81.
24. Cichy B., Kuźdżał E., *Kinetic Model of Melamine Phosphate Precipitation*, Ind. Eng. Chem. Res., 2012, 51, 16531.
25. Horacek H. *Reaction of stoichiometric intumescent paints*, J. Appl. Polym. Sc. 2009, Vol. 113, 1745-1756.
26. Cichy B., Łuczowska D., patent PL 195373 (2007) *Sposób wytwarzania skondensowanych fosforanów melaminy*.
27. Cichy B., Kuźdżał E., Kwiecień J., Rymarz G., Bortel K., Kowalska B., Zorska E., Majka-Wantuch M., Lenar J., Urbańczyk L, patent PL 215511 (2013) *Sposób wytwarzania bezhalogenowego opóźniacza palenia, zwłaszcza tworzyw poliolefinowych*.
28. Cichy B., Kuźdżał E., Rymarz G., Gajlewicz I., *Uniepalniające działanie soli melaminy w kompozycjach kopolimerem etylenu i octanu winylu*, Przem. Chem., 2012, 91/11, 2257.
29. Szustakiewicz K., Cichy B., Gazińska M., Pigłowski J., 2013, *Comparative study on flame, thermal and mechanical properties of HDPE/clay nanocomposites with MPP or APP*, Journal of Reinforced Plastics and Composites 2013, 32 (14), 1005-1017.
30. Cichy B. i inni, Sprawozdanie z projektu badawczego NN209 186538, INS/IChN nr 4480, niepublikowane.
31. Wang, L., He X., Wilkie Ch., *The Utility of Nanocomposites in Fire Retardancy*, Materials, 2010, 3, 4580-4606.
32. Lewin M., *Synergism and catalysis in flame retardancy of polymers*, Polym. Adv. Technol., 2001, 12, 3-4, 215-222.
33. Zhang P., Song L., Lu, H., Wang J., Hu, Y., *The Thermal Property and Flame Retardant Mechanism of Intumescent Flame Retardant Paraffin System with Metal*, Ind. Chem. Res. 2010, 49, 3, 6003-6009.
34. Bauer H., Eisentraeger F., Hoerold S., Krause W., Clariant Produkte (Deutschland) Gmbh, Patent DE 102005016195A1.

Rozdział 8

CHARAKTERYSTYKA PARAMETRÓW FIZYKO-CHEMICZNYCH STAWÓW ZDEGRADOWANYCH DZIAŁALNOŚCIĄ PRZEMYSŁU CUKROWNICZEGO W KOŚCIANIE

Beata Messyasz, Anna Krysiuk, Marta Pikosz

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Biologii, Instytut Biologii Środowiska, Zakład Hydrobiologii, ul. Umultowska 89, 61-614 Poznań

1. WSTĘP

Ścieki przemysłowe powstają w czasie procesów produkcyjnych i przetwórczych z prawie wszystkich dziedzin przemysłu. Są to wody używane do różnych reakcji chemicznych, destylacji, filtracji, mycia, moczenia, rozpuszczania, czyszczenia aparatury, chłodzenia agregatów oraz wody pompowane z kopalni, z przeróbki mechanicznej kopalni. Ich skład chemiczny jest bardzo różnorodny, a także bardzo różne jest zużycie wody przez poszczególne rodzaje przemysłów. Ścieki przemysłowe zawierają zależnie od rodzaju produkcji zanieczyszczenia organiczne, nieorganiczne lub mieszane. W przypadku kiedy ścieki zawierają związki organiczne i trudno rozkładające się zawiesiny w biocenozie dochodzi do pewnego rodzaju adaptacji, aby mógł się rozpocząć proces samooczyszczania (Błaszczyk 2008, Kowal i Świdarska-Bróz 2009). Wodzie do picia stawia się wymagania higieniczne z punktu widzenia ochrony zdrowia ludzi, natomiast wodom przemysłowym raczej co do składu chemicznego, z punktu widzenia potrzeb procesów technologicznych. Oba rodzaje wymagań pokrywają się biorąc pod uwagę przemysł spożywczy. Wymagania co do jakości wody związane są z poszczególnymi rodzajami przemysłu. Wody czystej pod względem higienicznym, odpowiadającej wodzie do picia, wymaga przemysł mleczarski, cukrowniczy, piekarniczy i browarniczy.

Inne przemysły zwracają uwagę na odczyn wody i zawartość soli mineralnych.

Rozwiązania techniczne i technologiczne w polskich cukrowniach odpowiadają obecnie w pełni standardom cukrownictwa europejskiego i są konkurencyjne w stosunku do czołowych firm światowych. Aktualnie w naszym kraju funkcjonuje aż 76 cukrowni. Tak dużej liczbie tego typu zakładów przemysłowych na terenie Polski towarzyszy równie wysoka liczba sztucznych zbiorników wodnych pełniących określone role w systemie technologicznym przetwórstwa buraczanego (Tomaszewska 1998). Zbiorniki te budowane są w formie całych kompleksów zajmujących dość znaczny obszar w sąsiedztwie poszczególnych cukrowni. Mają one zazwyczaj charakter osadników, zbiorników akumulacyjnych, w których dochodzi często dodatkowo do schładzania gorących wód poprodukcyjnych. Swoją budową przypominają układ stawów hodowlanych. Podobnie jak one budowane są zwykle po kilka lub kilkanaście tworząc mniejsze lub większe kompleksy. Buduje się je zazwyczaj przez otoczenie terenu groblami i doprowadzenie wody do tak powstałych zbiorników. Groble okalające poszczególne stawy mają często profil trapezu (Podbielkowski i Tomaszewicz 1982, Żmudziński 1997). Dno stawów wyłożone jest gliną nie przepuszczającą wody.

Istnieje niewielka liczba ogólnie dostępnych publikacji dotyczących hydrobiologicznego stanu zbadania tych szczególnych środowisk wodnych. Pewna liczba wyników prac badawczych dotyczących procesów samooczyszczania się ścieków cukrowniczych w stawach rybnych została opublikowana w latach siedemdziesiątych (Grabacka 1973, Huk 1973, Krzeczowska-Wołoszyn 1977, Kyselowa 1973, 1977, Lewkowicz 1973, 1977, Srokosz 1977, Starzecka i Ronchetti 1977, Zięba 1973). W tamtym okresie istniało dość duże zainteresowanie problemem utylizacji odpadów cukrowniczych w Polsce. Testowano różnorodne metody oczyszczania wód poprodukcyjnych zawierających dużą ilość materii organicznej. Jedną z takich metod opierała się na utylizacji ścieków w stawach rybnych, gdzie woda odpadowa ulegała mineralizacji i jednoczesnemu wzbogaceniu w związki azotowe. Badania takie przeprowadzono w ramach kompleksowego doświadczenia na czterech stawach karpiowych położonych na terenie kompleksu Mnich, należących do Gospodarstw Doświadczalnych Zakładu Biologii Wód PAN w Gołyszach w powiecie cieszyńskim. Badane stawy napełniano ściekami mieszanymi, dyfuzyjnymi i z pól irygowanych w czasie trwania kampanii cukrowniczej (jesień-zima), a po samooczyszczeniu się ścieków stawy zarybiano karpiami w miesiącach wiosennych. Od tego czasu nie zauważono większego zainteresowania problematyką dotyczącą części biotycznej zbiorników akumulacyjnych przemysłu cukrowniczego. Dotychczas

nie przeprowadzono badań nad częścią abiotyczną i biotyczną stawów akumulacyjnych gromadzących gorące skropliny wody poprodukcyjnej, bogatej w związki organiczne, które włączone są w system chłodzenia. Tymczasem na terenie naszego kraju liczba tego typu zbiorników jest bardzo duża i niewątpliwie oprócz przeznaczenia czysto przemysłowego są one również wyjątkowymi ekosystemami wodnymi o specyficznych warunkach siedliskowych dla organizmów żywych. Ponadto znaczna liczba zamkniętych obecnie cukrowni na terenie Polski w wyniku dokonującej się już od początku lat dziewięćdziesiątych restrukturyzacji przemysłu cukrowniczego zwraca uwagę na pojawienie się jeszcze jednego problemu związanego z zagospodarowaniem nie funkcjonujących zbiorników wodnych (Ryszkowski i Bałazy 1991). Dlatego właśnie ważne wydaje się zainteresowanie abiotyczną częścią tych środowisk wodnych i z tego też powodu podjęto taki temat niniejszej pracy.

Zaprzestanie działalności przemysłowej na terenie Cukrowni Kościan S.A. stało się podstawą do obserwacji chemicznych zmian zachodzących w wodzie poprodukcyjnej na skutek postępującego procesu samooczyszczania się badanych zbiorników wodnych. Celem pracy było scharakteryzowanie parametrów abiotycznych wody i osadów w sztucznych, silnie przekształconych ekosystemach wodnych wytworzonych przez człowieka dla celów przemysłu cukrowniczego.

2. GOSPODARKA WODNO-ŚCIEKOWA CUKROWNI

Kościańskie cukrownictwo wywodzi się z początków XIX w., kiedy to w majątku gen. Dezyderego Chłapowskiego w Turwi rozpoczęto „warzenie cukru”. Cukrownia w Turwi przetrwała do 1860 roku, przyczyniając się do wzrostu kultury uprawy buraków na Ziemi Kościańskiej. Zgodnie z informacjami historycznymi cukrownia w Kościanie powstała w 1881 roku a podczas pierwszej kampanii przerobiono 175 tys. ton buraków. Wytwarzano tam cukier surowy (żółty i wysłodki). Przez lata kościańska cukrownia była największym zakładem przemysłowym w powiecie. W 2004 roku, na sto dni przed wejściem Polski do Unii Europejskiej cukrownia w Kościanie zakończyła swoją ostatnią kampanię cukrowniczą. Cukrownia kościańska należy do 11 polskich cukrowni, które zostały wykupione przez niemiecki koncern po prywatyzacji w latach dziewięćdziesiątych. Produkcja w cukrowni została wstrzymana.

Cukrownie zawsze budowano nad rzekami, które mogły dostarczyć potrzebną ilość wody, a także przyjąć obciążenie ściekami. Obecnie jednak nowoczesna technologia pozwala na dokładniejsze opanowanie czynników wpływających na środowisko. Wiele cukrowni buraczanych, które pierwotnie

mieściły się na stosunkowo wolnych terenach, zostało otoczonych terenami zamieszkałymi a to wymusiło konieczność znacznego usprawnienia procesu obróbki ścieków (Tomaszewska 1998, Poleć 1999).

Ilość ścieków zależy, w znacznej mierze, od racjonalnego wykorzystania wód świeżych i odpadkowych. Na przerób buraków i produkcję cukru cukrownie zużywają duże ilości wody a w szczególności na: splawianie i mycie buraków, wysładzanie krajanki, skraplanie oparów, zasilanie kotłów parowych i różne cele technologiczne. Ilość odprowadzanych przez cukrownie ścieków ogólnych jest tym większa, im więcej wody pobiera cukrownia. Ścieki przemysłowe cukrowni można podzielić na następujące grupy (tab. 1).

Tabela 1. Rodzaje ścieków przemysłu cukrowniczego z uwzględnieniem biologicznego i chemicznego zapotrzebowania na tlen (za Butwiłowicz 1997, Tomaszewska 1998, Poleć 1999, dane archiwalne Cukrowni Kościan S.A.).

ŚCIEKI PRZEMYSŁU CUKROWNICZEGO	BZT₅ (mg O₂·l⁻¹)	ChZT (mg O₂·l⁻¹)	
wody z pralni tkanin	5000-8000	12000-15000	
SILNIE OBCIĄŻONE CHEMICZNIE	wyciek ze zwałów osadu filtracyjnego	1500-8000	4500-8500
wyciek z załadowanej ziemi	1400-15000	6000-25000	
wyciek z dołu wysłodków	15000-1900	14000-19000	
ścieki z mycia fabryki	2800-6300	3000-6800	
ŚCIEKI PŁUCZKOWE I SPLAWIAKOWE Z OBIEGÓW ZAMKNIĘTYCH	600-4600	1000-5600	
WODY BAROMETRYCZNE Z OBIEGÓW ZAMKNIĘTYCH	60-1300	110-1700	
ŚCIEKI KWAŚNE	wody dyfuzyjne i wysłodkowe z wyzmaczek, uległy zlikwidowaniu przy wymianie baterii dyfuzyjnych na ekstraktory ciągłe		
ŚCIEKI SANITARNE	odprowadza się je do kanalizacji miejskiej		

Łączne zużycie wody do spławiania buraków zmagazynowanych w spławach fabrycznych i polowych oraz do splukiwania buraków z wagonów i samochodów wahała się w granicach 400-600 % n.b. Woda stosowana do tego celu posiadała temperaturę nie wyższą niż 20°C (Butwiłowicz 1997, Laudański 2001). Wody po spławianiu i myciu buraków były zanieczyszczone głównie mechaniczną zawiesiną ciał stałych, a w nieznacznym stopniu substancjami rozpuszczalnymi w wodzie, wylugowanymi z uszkodzonych buraków. Takiej zawieszynie zawsze towarzyszą liczne drobnoustroje, bakterie i pleśnie, które powodują gnicie zanieczyszczeń organicznych i nadają wodzie przykry zapach gnilny. Oczyszczanie wód po spławianiu i myciu przeprowadzano łącznie i następnie przepompowywano do odstożników.

Wiele cukrowni polskich stosowało obwałowane odstożniki ziemne. W odstożnikach tych pozioma prędkość przepływu wody ulega zmniejszeniu do 1,2 m·min⁻¹, wskutek czego zawiesziny mechaniczne opadają i osadzają się na dnie odstożnika. Szybkość opadania cząstek stałych zależy od wielkości, kształtu i gęstości materiału zawieszin. Czas przebywania wody w odstożniku ziemnym wynosiła około 24 godziny. W celu uzyskania lepszego efektu osiadania stosowano kolejny przepływ wody przez jeden z odstożników głównych, a następnie przez odstożnik wtórny. Efekt oddzielenia zawieszin zwiększano przez zalkalizowanie wody wapnem w ilości 0,1% CaO n. b. Wadą odstożników ziemnych był długi czas przebywania w nich wody oraz gnicie osadzonych na dnie części organicznych, co powodowało wtórne zanieczyszczenie wody. Inną wadą jest długi czas potrzebny na wyschnięcie osadów w odstożnikach po kampanii. W międzyczasie osady gniją, zanieczyszczając otoczenie. Zastosowanie zamkniętych obiegów wodnych i uzdatnianie zawracanej wody w każdym cyklu znacznie zmniejszało zużycie wody świeżej (Butwiłowicz 1997, Tomaszewska 1998, Laudański 2001).

3. OBIEKT BADAŃ

Obiektami badań niniejszej pracy były cztery zbiorniki należące do kompleksu stawów zamkniętej w 2004 roku Cukrowni Kościan S.A. zlokalizowane na terenie miasta Kościana w województwie wielkopolskim (ryc. 1, 2). Do intensywnego napełniania stawów wodą poprodukcyjną dochodziło każdorazowo w czasie kampanii cukrowniczej, w okresie od października do stycznia. Noszą one następujące nazwy: „Staw wody gorącej nr 1” oznaczony jako staw 1, „Staw wody czystej” – staw 2, „Staw wody gorącej nr 2” – staw 3 oraz „Staw wody pogazowej” – staw 4.



Ryc. 1. Stanowiska: A – „Staw wody gorącej nr 2” (staw 3); B – „Staw wody czystej” w okresie letnim (staw 2); C - letni zakwit wody w „Stawie wody pogazowej” (staw 4); D – „Staw wody gorącej nr 1” w okresie letnim (staw 1).



Ryc. 2. Kompleks stawów Cukrowni Kościan S.A.

Staw 1 jest zbiornikiem, w którym zachodził pierwszy etap schładzania wody poprodukcyjnej. Jego szerokość wynosiła 22 m, długość 102 m. Zajmował on powierzchnię 2244 m². Dno zbiornika miało charakter płaski i pokryte było

warstwą gliny, która nie przepuszcza wody. Grobla otaczająca „Staw wody gorącej nr 1” usypana była na kształt trapezu. Kąt nachylenia grobli względem dna stawu wynosił 30°, a ekspozycja nachylenia była zachodnia. Zachodnią strefę brzegową porastał zwarty pas trzciny pospolitej (*Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud). Woda wypełniająca zbiornik była skroploną wodą wcześniej odparowaną w wyniku zagęszczania soku buraczanego na tzw. wyparkach. W czasie trwania kampanii woda wypływająca z wodociągu miała temperaturę około 60°C. Średnia temperatura wody w okresie prowadzenia kampanii cukrowniczej w całym zbiorniku wahała się pomiędzy 40 a 30°C. Wartość pH odnotowana podczas eksploatacji zbiornika jako osadnika wody poprodukcyjnej wynosiła średnio 9,3, CHZT wahało się między 100 a 200 mgO₂·l⁻¹. Zawartość azotu amonowego w 2003 roku wynosiła 100-250 mg·l⁻¹ (z badań przeprowadzanych przez Cukrownię Kościan S.A.). Od momentu zakończenia ostatniej kampanii poziom wody (zasilany tylko wodami opadowymi) w zbiorniku uległ znacznemu obniżeniu a kolejne lata przynosiły coraz większy ubytek wody, co w konsekwencji doprowadziło obecnie do całkowitego wyschnięcia stawu.

Staw 2 jest nieczynny pod względem przemysłowym już od roku 2001. Wówczas to wstrzymano dopływ wody poprodukcyjnej do tego zbiornika. Wcześniej pełnił on również rolę osadnika gromadzącego skropliny gorącej wody, powstałej w wyniku zagęszczania soku buraczanego. Dno zbiornika pokrywa warstwa gliny, nie przepuszczająca wody. W ciągu ostatnich lat stopniowo dochodziło do znacznego obniżenia się lustra wody. Jednocześnie zachodzące w naturalnych warunkach procesy samooczyszczania się wody doprowadziły do znacznej poprawy jej jakości. Obecnie obserwuje się postępujący proces sukcesji roślinności strefy brzegowej tego zbiornika. Południowy brzeg stawu porasta zwarty pas trzciny (*Phragmites australis*) i pałki szerokolistnej (*Typha latifolia* L.). Od momentu zaprzestania eksploatacji zbiornika w celach przemysłowych przeprowadzono próby jego zarybienia, z których przeprowadzona np. w 2003 roku przez miejscowych wędkarzy była dużym sukcesem. Przez niespełna rok czasu łowiono w stawie płocie i okonie. Obecnie jednak poziom wody obniża się stopniowo podczas letniego sezonu, a upalne letnie dni, wysokie nasłonecznienie, wędkarstwo stają się przyczyną masowego rozwoju sinic. Zakwity sinicowe zmieniły znacznie warunki wodne i estetyczne zbiornika.

Staw 3 to zbiornik, w którym w okresie kampanii cukrowniczej zachodził drugi etap schładzania wody poprodukcyjnej. Zbiornik ten wypełniała woda stanowiąca skropliny pochodzące z zagęszczania soku buraczanego. Była ona transportowana ze stawu 1, w którym zachodził pierwszy etap schładzania wody przy udziale wodociągowego połączenia między tymi stawami. Woda w tym stawie posiadała

niższą temperaturę, niż gorące skropliny w pierwszym odbiorniku. Jej temperatura wahała się między 24 a 30°C. Szerokość tego zbiornika wynosiła 51 m a długość 76 m. Staw ten zajmował powierzchnię 3876 m². Jego dno miało również charakter płaski i pokryte było warstwą gliny, nie przepuszczającą wody.

W okresie eksploatacji stawu 4 pełnił on funkcję odbiornika, w którym zachodził ostatni trzeci etap schładzania wody poprodukcyjnej. Odbierał on wodę ze stawu 3 poprzez wodociągowe połączenie kaskady trzech zbiorników. Staw ten posiadał szerokość 51 m i długość 76 m. Zajmował powierzchnię 3876 m². Podobnie jak na stanowisku 3 dno tego stawu także ma charakter płaski i pokryte jest warstwą gliny.

4. METODY BADAŃ

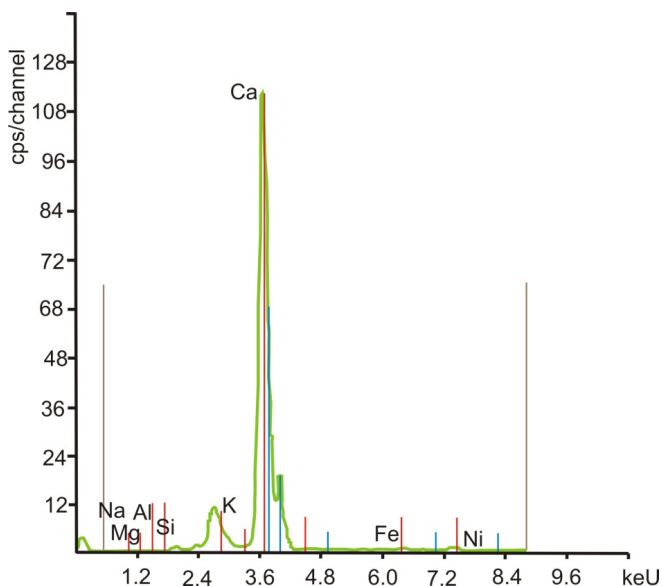
Badaniami objęto stawy wchodzące w cały obieg chłodzenia podczas funkcjonowania cukrowni (staw 1 i 2), włączając obserwacje stawów należących do całego kompleksu czyli ze stanowisk nr 3 i 4. Próby wody pobierano w kolejnych latach w okresie letnim i jesiennym (od lipca do listopada) od roku 2005, czyli rok po zaprzestaniu działalności przemysłowej przez Cukrownię Kościan S.A. Łącznie dokonano poboru 41 prób. Wodę do analiz chemicznych i koncentracji chlorofilu-a pobrano do plastikowych butelek o pojemności 1000 ml. Każdorazowo próby chemiczne konserwowano na miejscu poboru dodając 1 ml chloroformu. Próby wody do analiz koncentracji chlorofilu-a pozostawiono bez konserwacji. Podczas poboru prób dokonano pomiarów fizyczno-chemicznych wody. Za pomocą miernika wieloparametrowego firmy YSI, model Professional Plus, zmierzono: temperaturę wody [°C], przewodnictwo elektrolityczne [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$], pH, tlen rozpuszczony w wodzie [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$], natlenienie [%]. Zawartość chlorofilu-a i feofityny oznaczano metodą etanolową po filtracji przez sączki GF/C (wg normy ISO 10260).

Przeprowadzono również analizę geobotaniczną wyschniętego dna stawu wykonując jednocześnie badania składu chemicznego pobranych próbek osadów. Pobrano próby z trzech stanowisk. Pierwsze stanowisko obejmowało fragment grobli okalającej staw 1 ze znajdującym się tam zwałem wapna defekacyjnego. Pozostałe dwa stanowiska poboru prób obejmowały osady denne ze stawu 2. Wybrano dwa miejsca poboru prób osadów: stanowisko znajdujące się w płytkiej części wody, której poziom obniżał się stopniowo oraz kolejne stanowisko wyschniętego dna stawu, w odległości około 2 m od lustra wody. Pomiary składu chemicznego próbek osadów dennych obu stawów, pobranych w październiku 2005 roku, wykonano techniką fluorescencji rentgenowskiej (XRD) na aparacie MiniPal 2 firmy PANalytica. Zastosowano dwa zakresy widma α i β , zgodne z preferencją analizowanych pierwiastków.

5. WYNIKI

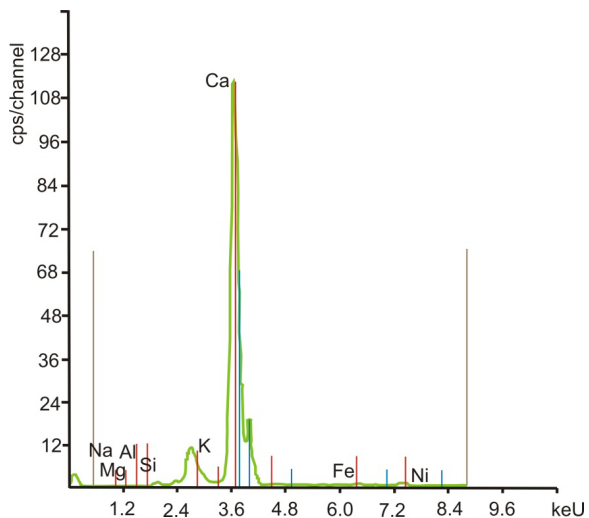
Analiza chemiczna osadów dennych i gleby

Pomiary składu chemicznego próbki osadów stawu 1 pozwoliły skonstruować wykres zawartości poszczególnych pierwiastków, który prezentuje rycina 3. Wykres ten wskazuje na szczególnie dużą zawartość wapnia w analizowanej próbce. W składzie osadu odnotowano także niewielkie ilości sodu, magnezu, krzemu, żelaza i niklu.

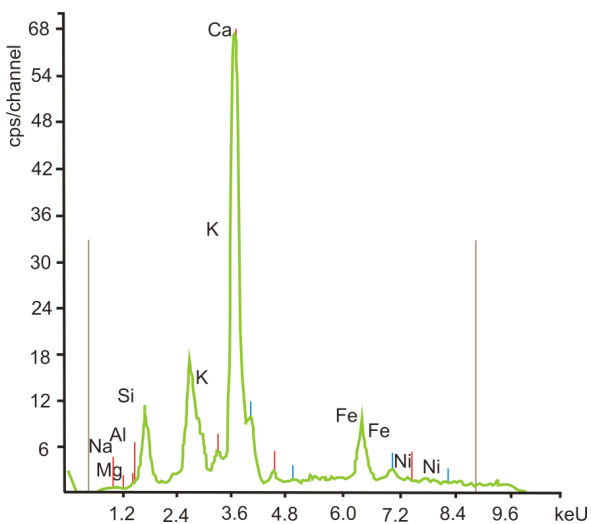


Ryc. 3. Zawartość pierwiastków chemicznych w osadach stawu 1 (**Na** – sód, **Mg** – magnez, **Al** – glin, **Si** – krzem, **K** – potas, **Ca** – wapń, **Fe** – żelazo, **Ni** – nikiel).

Podobnie jak w przypadku stawu 1 na obu stanowiskach stawu 2 odnotowano w osadach dużą zawartość wapnia (ryc. 3, 4, 5). Zwraca uwagę dość duży udział żelaza na tle pozostałych zidentyfikowanych pierwiastków. Większy udział niklu odnotowano w osadach pobranych w części wyschniętej stawu zlokalizowanej w pewnej odległości od wody (ryc. 4). Zaobserwowano tam również znacznie wyższą zawartość krzemu niż w powierzchniowych osadach dennych znajdujących się w płytkich wodach stawu 2 (ryc. 5).



Ryc. 4. Zawartość pierwiastków chemicznych w osadach dennych wyschniętego fragmentu stawu 2 (**Na** – sól, **Mg** – magnez, **Al** – glin, **Si** – krzem, **K** – potas, **Ca** – wapń, **Fe** – żelazo, **Ni** – nikiel).



Ryc. 5. Zawartość pierwiastków chemicznych w osadach dennych płytkiej wody stawu 2 (**Na** – sól, **Mg** – magnez, **Al** – glin, **Si** – krzem, **K** – potas, **Ca** – wapń, **Fe** – żelazo, **Ni** – nikiel).

Właściwości fizyczno-chemiczne wody

Podczas działania cukrowni i trwania kampanii cukrowniczej woda w miejscu wypływu z wodociągu posiadała temperaturę przewyższającą 30°C , w związku z czym woda w stawie 1 posiadała najwyższą i nietypową dla jesiennej okolicy temperaturę o wartości $25,6^{\circ}\text{C}$. W tym samym okresie temperatura wody w pozostałych stawach nieznacznie przekraczała 8°C i była właściwa dla jesiennej pory roku. Natomiast po zakończeniu działania cukrowni, temperatura wody w czterech badanych stawach zależna była tylko od temperatury powietrza i wahała się w granicach $21,0^{\circ}\text{C} - 25,0^{\circ}\text{C}$ latem oraz $10,4^{\circ}\text{C} - 12,5^{\circ}\text{C}$ jesienią, które były właściwe do analizowanych pór roku.

Woda w stawie 1 posiadała podczas trwania kampanii cukrowniczej wysoką wartość pH na poziomie 9,12, wskazującą na wyraźnie zasadowy odczyn wody. Taka wysoka wartość odczynu wody ($8,9 - 9,3$) utrzymywała się w kolejnych latach, przez cały okres letni, po zakończeniu eksploatacji przemysłowej zbiornika. Woda w stawie 2 i 3 niezależnie od okresu badań posiadała odczyn zbliżony do obojętnego (pH 7,29) z tendencją do wzrostu pH latem do poziomu $7,54 - 7,86$. W porównaniu z pozostałymi stanowiskami, woda w stawie 4 podczas trwania kampanii cukrowniczej posiadała stosunkowo niską wartość pH, która wynosiła poniżej 7,0 ale nigdy nie była niższa niż 6,27. Po zakończeniu działania cukrowni, wartość pH wody na tym stanowisku wzrosła do 7,84.

Ze względu na wysokie temperatury wody w stawie 1 podczas trwania kampanii cukrowniczej stężenie tlenu w tym zbiorniku wynosiła wówczas $1,8 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Jeszcze w roku 2004 r. stężenie tlenu na tym stanowisku wynosiło $3,2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. W kolejnych latach zawartość tlenu w wodzie stopniowo rosła aż do wartości $8,7 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Wyraźny wzrost natlenienia wody stwierdzono we wszystkich stawach po zakończeniu ich funkcjonowania jako zbiorniki w kampanii cukrowniczej. Stężenie tlenu wzrosło z około $4,0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ do poziomu $8,9 - 9,7 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Możliwość częstej turbulencji wody wynikająca z niewielkiej głębokości badanych stawów wpływała okresowo na zmiany w stężeniu tlenu w wodzie. Jednak za tak wyraźny wzrost natlenienia wód tych stawów w okresie nie funkcjonowania cukrowni był głównie obniżający się poziom lustra wody w okresie lata i równoczesne zagęszczenie zawiesiny fitoplanktonu co zaznaczyło się w stężeniach chlorofilu- α (parametr biologiczny). Jesienią przy zwiększonych opadach atmosferycznych podnosił się poziom lustra wody co skutkowało bardzo wyraźnym spadkiem stężenia chlorofilu- α we wszystkich badanych stawach (ryc. 5). Przeprowadzona analiza stężenia chlorofilu- α podczas trwania kampanii cukrowniczej jesienią 2003 r. wskazała na szczególnie niską wartość tego parametru w stawie 1. Wynosiła ona wówczas $4,878 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$. W okresie letnim w latach po zamknięciu cukrowni, podczas znacznego obniżenia się poziomu wody, średnie

stężenie chlorofilu- α wzrosło w tym zbiorniku do $694 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Średnie wartości tego parametru dla okresu jesiennego pomimo wyraźnej tendencji spadku wciąż były duże. Duże wartości stężenia chlorofilu- α obserwowano także w pozostałych stawach, szczególnie w niewielkich powierzchniowo stawach 3 i 4 (ryc. 6), w których średnie wartości były powyżej $700 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Gwałtowny spadek wartości chlorofilu- α , bo aż 55-krotny w stawie 2, 154-krotny w stawie 3 i 13-krotny w stawie 4, był charakterystyczny dla okresu jesieni.

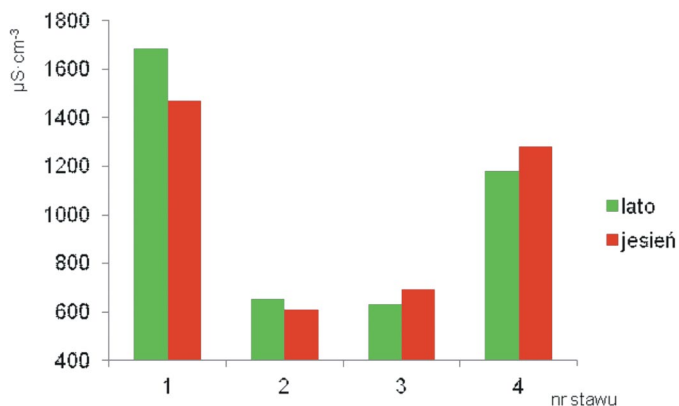


Ryc. 6. Zmienność średnich wartości stężenia chlorofilu- α w badanych stawach po zakończeniu ostatniej kampanii cukrowniczej.

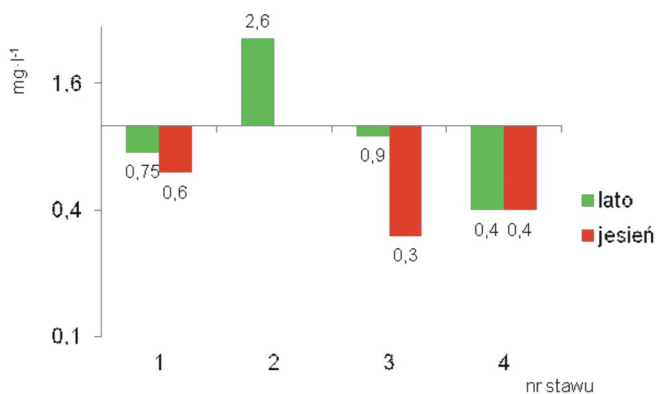
Analizując parametr przewodnictwa elektrolitycznego stwierdzono jego najwyższe wartości w stawie 1 gdzie średnia dla okresu letniego wyniosła $1653 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-3}$ a dla jesieni $1470 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-3}$ (ryc. 7). W tym samym okresie przewodność elektrolityczna w stawie 4 osiągnęła również duże wartości powyżej $1100 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-3}$, z nieznacznie niższymi wartościami obserwowanymi w okresie letnim. Ponad dwukrotnie niższe wartości przewodnictwa elektrolitycznego wystąpiły w stawach 2 i 3. Wahania wartości przewodnictwa elektrolitycznego pomiędzy okresem letnim i jesiennym wynosiły w tych stawach tylko $70 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-3}$. Przewodnictwo elektrolityczne w stawie 3 podczas całego okresu poboru prób wahało się w zakresie $583 - 696 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-3}$ i było nieznacznie wyższe niż w stawie 2.

Z przeprowadzonej analizy stężenia pierwiastków biogennych, między innymi azotu azotanowego wynika, iż nawet kilka lat po zakończeniu ostatniej kampanii cukrowniczej wartości tego parametru są wciąż duże, nawet pomimo jego spadku w trakcie intensywnego rozwoju fitoplanktonu w okresie letnim (ryc. 8). Najwyższe stężenie azotu azotanowego odnotowano w stawie 2,

gdzie średnia wartość dla okresu letniego wynosiła aż $2,60 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Dość wysokim średnim stężeniem azotu azotanowego na poziomie $0,75 - 1,10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ charakteryzowała się również w tym okresie woda w stawie 1 i 3. Jesienią najwyższą wartość stężenia azotu azotanowego stwierdzono w wodzie stawu 1, wynosiła ona średnio $0,60 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Niezależnie od sezonu tylko w wodzie stawu 4 stwierdzono wyraźny brak zmian w średnich stężeniach tego parametru co sugeruje pewną stabilność parametrów abiotycznych siedliska.

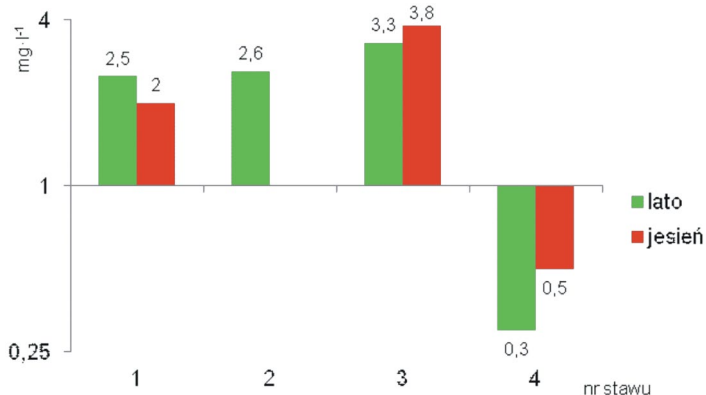


Ryc. 7. Zmienność średnich wartości przewodnictwa elektrolitycznego w badanych stawach po zakończeniu ostatniej kampanii cukrowniczej.



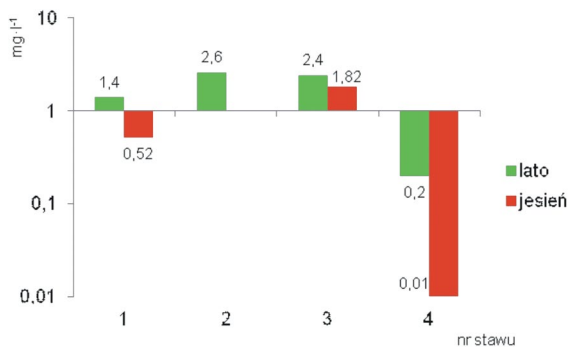
Ryc. 8. Zestawienie średnich wartości stężenia azotu azotanowego ($N\text{-NO}_3$) w badanych stawach po zakończeniu ostatniej kampanii cukrowniczej.

Analizując stężenie kolejnego pierwiastka biogenego jakim jest azot amonowy w wodzie, stwierdzono w trzech stawach (1-3) zbliżone średnie wartości w granicach od 2,00 do 3,80 mg·l⁻¹ (ryc. 9). Jedynie woda w stawie 4 charakteryzowała się niskim stężeniem azotu amonowego (w stosunku do pozostałych stawów), którego średnia wartość wynosiła 0,30 mg·l⁻¹ latem i 0,50 mg·l⁻¹ jesienią.



Ryc. 9. Zestawienie średnich wartości stężenia azotu amonowego (NH_4^+) w badanych stawach po zakończeniu ostatniej kampanii cukrowniczej.

Każdorazowo we wszystkich badanych stawach najwyższe wartości stężenia fosforanów ortorozpuszczalnych odnotowano latem (ryc. 10), przy równoczesnym zróżnicowaniu średnich wartości tego parametru pomiędzy poszczególnymi zbiornikami wodnymi. Dla stawu 2 i 3 stężenie to osiągnęło wówczas wartość od 2,40 do 2,60 mg·l⁻¹. W tym samym czasie średnie stężenie fosforanów ortorozpuszczalnych w stawie 1 wyniosło 1,40 mg·l⁻¹, natomiast w stawie 4 jedynie 0,20 mg·l⁻¹. Jesienią najwyższe stężenie fosforanów ortorozpuszczalnych niezmiennie utrzymywało się w stawie 3, gdzie jego średnie wartość wynosiła 1,82 mg·l⁻¹. Wysokim stężeniem fosforanów ortorozpuszczalnych charakteryzowała się również w tym okresie woda w stawie 1, było ono jednak prawie 3-krotnie mniejsze w stosunku do okresu letniego. W stawie 4 stężenie fosforanów ortorozpuszczalnych w sierpniu wyniosło jedynie 0,01 mg·l⁻¹ (ryc. 10).



Ryc. 10. Zestawienie średnich wartości stężenia ortofosforanów (PO_4^{3-}) w badanych stawach po zakończeniu kampanii cukrowniczej.

6. DYSKUSJA

Blizsze rozeznanie możliwości i celowości wykorzystywania ścieków fabrycznych cukrowni prowadzi do wniosków, że jest ono możliwe, ale niełatwe w wykonaniu. Ścieki cukrowni powstają w okresie jesieni i wczesnej zimy, gdy rolnictwo nie jest zainteresowane nawadnianiem pól i łąk. Ścieki cukrowni są mało zasobne w składniki nawozowe (azot $60 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, fosfor $17 \text{ mg P}_2\text{O}_5 \cdot \text{l}^{-1}$ oraz potas $30 - 60 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$), co też nie zachęca rolnictwa do ich wykorzystywania (Tomaszewska 1998, Połec 1999). Ponadto koszty instalacji nawadniających i urządzeń do deszczowania pól wodami ściekowymi cukrowni są bardzo wysokie. Składnikami ścieków cukrowni, których BZT_5 wynosi średnio około $800 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ mogą być także kwasy organiczne, jako produkty rozpadu cukru, saponina i tri etyloamina, które są niebezpieczne dla fauny naturalnych zbiorników wody, ze względu na ich silne toksyczne właściwości. Saponina powoduje pienie się wody, a także uszkadza skrzela ryb. Śmiertelna dla ryb dawka saponiny w wodzie wynosi $2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (Dojlido 1995, Zakrzewski 1997). Rozpad saponiny w naturalnych zbiornikach wodnych przebiega bardzo wolno. Obecnie najskuteczniejszym sposobem oczyszczania zużytych wód przemysłowych cukrowni, krążących w obiegu zamkniętym, jest ich biologiczne oczyszczanie beztlenowo-tlenowe (Jarczyk 2001, Kowal i Świdorska-Bróz 2009). Małe zbiorniki wodne, które były wykorzystywane w przemyśle cukrowniczym, są bardziej produktywnie niż stawy naturalne ze względu na duży ładunek biogenów zdeponowanych i gromadzonych przez wiele lat działania danej cukrowni. Prowadzi to do wzrostu eutrofizacji (żyźności) takiego ekosystemu, z rozwojem mieszanych zakwitów wody i problemu związanego z zagospodarowaniem tak

zasobnych w materię organiczną drobnych i nie funkcjonujących przemysłowo zbiorników wodnych.

Badania fizyko-chemiczne wody i osadów przeprowadzono na terenie kompleksu sztucznych stawów wykorzystywanych w przemyśle cukrowniczym na terenie miasta Kościan. Podczas trwania kampanii cukrowniczej pełniły one rolę zbiorników akumulacyjnych, włączonych w system chłodzenia i gromadzących gorące skropliny wody poprodukcyjnej, bogatej w związki organiczne. Z biologicznego punktu widzenia na takie wody chłodnicze zwraca się szczególną uwagę. W wodach tych gromadzi się często ciemnobrunatny osad, zawierający kuliste lub pałeczkowate bakterie wydzielające śluz, ściśle przylegające do rurowciągów nitkowate bakterie i grzyby tworzące sploty, wśród których gromadzi się detrytus, a czasem także drobne zwierzęta: orzęski (*Ciliata*), nicienie (*Nematoda*), wrotki (*Rotatoria*) (Poleć 1998, Błaszczuk 2008, Libudziś i in. 2010). Woda ochładzana w obiegu zamkniętym stwarza również problemy związane z zapobieganiem nadmiernemu obrastaniu rusztowań drewnianych lub z tworzyw, po których ścieka ogrzana woda. Podwyższona temperatura, duża zawartość tlenu i obfitość soli pokarmowych, stwarza korzystne warunki dla rozwoju glonów. Taki obfity porost z wiszącymi „nitkami” glonów i mchów nie szkodzi bezpośrednio podłożu, na którym się rozwija, ale odrywające się plechy wpadają do ochłodzonej wody i wybitnie pogarszają jej jakość, a porywane do rurowciągów tworzą w nich szkodliwe złoże (Miksch i Sikora 2010).

W czasie eksploatacji przemysłowej temperatura wody w stawie 1 – „Stawie wody gorącej nr 1” wynosiła 25,6°C. Tak nienaturalnie wysoka temperatura mogła być przyczyną obniżenia aktywności fotosyntetycznej fitoplanktonu oraz powodować dekompozycję i sedymentację populacji glonów (Reynolds 1984, Simm 1988). W zbiorniku tym zaobserwowano wówczas małe stężenia chlorofilu- α (niewielka ilość fitoplanktonu), przy równocześnie dużej ilości bakterii, co potwierdziło możliwość zachodzenia intensywnych procesów rozkładu materii organicznej w tym stawie. Pod względem wysokiej temperatury wody w czasie trwania kampanii badane stawy można przyrównać do kompleksu zbiorników wodnych funkcjonujących w otwartym obiegu chłodzenia elektrowni. W badaniach nad jeziorami konińskimi i kanałami zrzutowymi obiegu chłodzenia elektrowni „Konin” i „Pątnów” stwierdzano wielokrotnie niszczące działanie wysokiej temperatury i mechaniczne uszkodzenia fitoplanktonu (Socha 1994, Socha i Zdanowski 2001, Socha i Hutorowicz 2009). Można przypuszczać, iż przepływ wody przez sieć połączeń wodociągowych na terenie badanych stawów wpływał również na obniżenie liczebności fitoplanktonu w stawie 1. Latem po zakończeniu ostatniej kampanii cukrowniczej temperatura wody w czterech badanych stawach wahała

się w granicach 21,0°C – 25,0°C. Najcieplejszym miesiącem okazał się sierpień. Odnotowano wówczas najwyższą temperaturę wody wynoszącą 25,0°C w „Stawie wody czystej”. Była to właściwa temperatura dla letniego okresu poboru prób. Upalne letnie dni, wysokie nasłonecznienie i stopniowe obniżanie się poziomu wody stały się przyczyną masowego rozwoju fitoplanktonu co znalazło swoje odzwierciedlenie w dużych wartościach stężenia chlorofilu- α . Może on występować, gdy ilość składników pokarmowych jest wystarczająca do powstania dużej biomasy, a w środowisku występują gatunki szybko rosnących glonów, przy niedostatecznej aktywności konsumentów. Skutkami zakwitów są: zmiana barwy wody, zmniejszenie przezroczystości wody i wahania zawartości tlenu (Burchardt i Pawlik Skowrońska 2005, Messyasz i Krysiuk 2006). Taki masowy rozwój glonów jest szczególnym następstwem eutrofizacji, czyli wzrostu trofii na skutek rosnącego ładunku pierwiastków biogenych (Reynolds 1984, 2006, Wetzel 2001). Do wzrostu ładunku biogenów przyczyniło się z całą pewnością wyjątkowo silne obciążenie ściekami analizowanych zbiorników podczas trwania wieloletnich kampanii cukrowniczych oraz stopniowe obniżanie się lustra wody. Takie zaburzenia wynikające z podsychania powodują bardziej intensywne, tlenowy rozkład materii organicznej, co prowadzi do szybszego uwalniania się pierwiastków biogenych niż w zbiornikach stale posiadających wodę (Wetzel 2001). O procesie uwalniania się pierwiastków biogenych świadczyć może bardzo wysoka zawartość biogenów odnotowana w wysychającym stawie 1. Stężenie zarówno azotu azotanowego, jak azotu amonowego oraz fosforanów ortorozpuszczalnych osiągnęło w tym zbiorniku średnią wartość kolejno 0,75 mg·l⁻¹, 2,50 mg·l⁻¹ oraz 1,40 mg·l⁻¹ i utrzymywało się na stałym poziomie, aż do całkowitego wyschnięcia stawu. Duże stężenia pierwiastków biogenych w „Stawie wody gorącej nr 1” są charakterystyczne dla wód silnie przeżyźnionych, w których mogą tworzyć się monokultury pojedynczego gatunku glonów co skutkuje rekordowo dużymi stężeniami chlorofilu- α . Taka sytuacja wystąpiła w stawie 1 gdzie wzrastające stężenie chlorofilu- α były związane z wysychaniem stawu i wzrastającą koncentracją zawiesiny biogenów w wypłyconej wodzie.

W stawie 2 latem notowano dość niskie stężenia azotu azotanowego w porównaniu z innymi zbiornikami wynoszące 0,40 mg·l⁻¹ i równocześnie dużą zawartość azotu amonowego 2,60 mg·l⁻¹. Tak duże stężenie azotu amonowego mogło być również spowodowane nagromadzeniem się produktów rozkładu fitoplanktonu po masowym zakwicie wody. Wędkarstwo (zanęta sypana do wody), silne nasłonecznienie oraz obniżający się poziom wody w zbiorniku stał się przyczyną jeszcze większej eutrofizacji tego stawu. Na skutek tego doszło do masowego rozwoju sinic w okresie lata i na początku jesieni, który jest

następstwem eutrofizacji (Lampert i Sommer 2001, Reynolds 2006).

W badanych zbiornikach wodnych stwierdzono duży udział gatunków oportunistycznych dominujących w początkowej fazie kolonizacji nowych środowisk. Za początek stworzenia warunków do przyszłej kolonizacji uznać można moment napełnienia stawów wodą poprodukcyjną podczas trwania ostatniej kampanii cukrowniczej. Gatunki te charakteryzują się wysokim maksymalnym tempem wzrostu. W miarę jak wzrost zagęszczenia organizmów zbliża się do poziomu wydolności środowiska, zostają one stopniowo wypierane przez gatunki o niskim maksymalnym tempie wzrostu (Lampert i Sommer 2001). Do gatunków oportunistycznych występujących w badanych zbiornikach wodnych zaliczyć można jednokomórkowe gatunki z rodzaju *Chrysococcus*, *Monoraphidium*, *Scenedesmus* (Messyasz i Krysiuk 2006). W stawie 4 masowo wystąpiły eugleniny, które są organizmami mikсотroficznymi, zdolnymi zarówno do fotosyntezy jak i heterotroficznego sposobu odżywiania. Glony te korzystają z materii organicznej rozpuszczonej w wodzie lub cząstkowej, aktywnie żerują na bakteriach i innych glonach. Same są ważnym źródłem pokarmu dla skorupiaków planktonowych. Zdolności do heterotroficznego odżywiania się dają autotroficznym gatunkom pewną przewagę w środowisku obciążonym ściekami organicznymi (Poleć 1998, Bartkiewicz i Umiejewska 2010). Wyjaśniają też obfity rozwój euglenin w wodach o dużej zawartości rozkładającej się materii, które są najbardziej liczne w ściekach podczas pierwszego etapu ich oczyszczania (Kawecka i Eloranta 1994, Wołowski 1998). Liczna obecność glonów z grup mikotroficznych we wszystkich stawach wskazuje na intensywny proces samooczyszczania się tych zbiorników.

Zjawisko wzbogacania mineralnej puli pierwiastków biogennych w zbiornikach wodnych pełniących funkcję gospodarczą (np. stawy cukrownicze) przyczynia się do niekontrolowanego i intensywnego rozwoju fitoplanktonu, z zakwitami sinic włącznie. W takich zbiornikach wodnych intensywnie rozwijają się także hydromakrofity, które zastosowane jako substrat pełniący rolę biofiltru w biologicznej metodzie rekultywacji są bardzo efektywne gdyż pobierają pierwiastki biogenne z osadów, w których są zakorzenione (Pieczyńska 1988). Stosowanie wykaszania roślinności wodnej jako metody biologicznej pozwalającej na usuwanie fosforu z jeziora prowadzi do zmian w funkcjonowaniu takiego ekosystemu, szczególnie w łańcuchu pokarmowym. Brak makrofitów przyczynia się w pierwszej kolejności do intensywnego rozwoju fitoplanktonu a tym samym spadkiem przezroczystości wody (zbiornik staje się mętnowodny) co przyczynia się do problemu z odrastaniem roślin wodnych a nawet wyginięciem niektórych gatunków roślin zanurzonych. Stosowanie takiej metody wprowadza często trwałe zmiany w ekosystemie wodnym i nie

prowadzi do oczekiwanej poprawy jakości wody. Metoda ta również nie może być stosowana wielokrotnie. W chemizmie wody drobnych zbiorników nie stwierdza się istotnych zmian wywołanych wykoszeniem makrofitów, a nawet przeciwnie, może dochodzić do naruszenia stabilnych do tej pory osadów dennych i wzrost stężenia fosforu całkowitego w wodzie (Piotrowicz 1990).

Oprócz wód poprodukcyjnych w cukrowniach wytwarzany jest również tzw. szlam defekacyjny oraz osady saturacyjne. Błoto saturacyjne usuwa się zawsze osobno, niezależnie od innych odpadów fabrycznych. Zazwyczaj po rozdrobieniu w wodzie pompuje się je do stawu lub na przestrzeń ogrodzoną wałami. Uwodnione błoto zawiera przede wszystkim osad węglanu wapniowego, cukier, inne związki organiczne i wodę. W osadniku błota części stałe opadają, pozostawiając na wierzchu fazę cieklą (Poleć 1999, Miksch i Sikora 2010). Jeżeli powierzchnia osadnika jest dostateczna, a błoto nie jest nadmiernie rozcieńczone, to przesiąkanie i odparowanie może wystarczyć do pozbycia się całej wody z osadnika. Celowe jest jednak utrzymanie warstwy wody w osadniku błotnym, aby uniknąć wyziewów. Z tego powodu zwykle odpuszcza się nadmiar wody na pole irygacyjne albo przesyła do układu oczyszczającego upusty z wody spławiakowej. Woda z nad osadzonego błota przekazuje do ścieków spławiakowych niektóre substancje użyźniające np. azotu (Kowal i Świdarska-Bróz 2009).

W wyniku przeprowadzonej analizy składu chemicznego osadów dennych wyschniętego stawu 1 i na obu stanowiskach stawu 2 stwierdzono dużą zawartość wapnia. Wapń występuje powszechnie w wodach powierzchniowych ale tak duże stężenia tego pierwiastka w obu badanych stawach wynikały z jego wykorzystania w procesie uzdatniania wody oraz do neutralizacji kwaśnych ścieków, w celu korekty pH wody. Szczególnie w przypadku stawu 1, na obrzeżu którego występowały zwały wapna defekacyjnego. Równocześnie w osadach „stawu wody czystej” (staw 2) stwierdzono także dużo wyższą zawartość krzemu w miejscu wyschniętych osadów, niż na stanowisku znajdującym się w obszarze płytkiej wody. Najczęściej w zbiornikach wodnych spotyka się krzemiany wapnia, magnezu i żelaza, które są w wodzie nierozpuszczalne i gromadzone są w osadach dennych. Natomiast w wodzie krzem dostępny jest jako dwutlenek krzemu SiO_2 i pobierany przez glony, szczególnie okrzemki. Zdeponowane w osadzie dennym pancerzyki okrzemek są bardzo odporne na niszczenie i obok nierozpuszczalnych krzemianów istotnie zwiększają stężenie krzemu. W stawie 2 odnotowano także podwyższone stężenie niklu, który w małych stężeniach jest niezbędny do rozwoju organizmów żywych. W większych stężeniach niż $0,1 \text{ mg l}^{-1}$ staje się toksyczny i hamuje rozwój roślin i fotosyntezy. Jego toksyczność wzrasta w obecności innych metali, jak np. Ca, Cu, Fe i Zn (Dojlido 1995, Zakrzewski 1997). Nie obserwowano jednak zjawiska toksyczności tego

pierwiastka w stawie 2, gdzie wystąpił bardzo intensywny rozwój fitoplanktonu, wyrażony dużymi wartościami stężenia chlorofilu- α .

Niezależnie od stawu i uwodnienia w składzie osadów dennych odnotowano także niewielkie ilości sodu, potasu, glinu, magnezu i żelaza. Stężenie potasu w wodach z obniżającym się poziomem wód jest zwykle wyższe niż sodu co związane jest z dużą odpornością na wymywanie potasu z minerałów zawierających ten pierwiastek (Dojlido 1995). Potas jako pierwiastek niezbędny dla wzrostu roślin będzie pozytywnie wpływał na zarastanie takich stawów przy ich stopniowym wysychaniu, gdyż posiada działanie antystresowe i odpowiedzialny jest za efektywną kontrolę gospodarki wodnej w metabolizmie rośliny, co skutkuje wzrostem tolerancji roślin na suszę. Jego stężenie w wodach powierzchniowych może wzrosnąć przy zanieczyszczeniu ściekami przemysłowymi. Do wzrostu zawartości sodu w odprowadzanych ściekach przemysłowych może dochodzić przez wielokrotne użytkowanie wody w procesie technologicznym, tak jak w przypadku źródła wody badanych stawów zdegradowanych działalnością przemysłu cukrowniczego. W wodach wapń, magnez i sód występują w znacznie wyższych stężeniach niż potas. Gdy w wodzie występują fosforany (bardzo duże stężenia notowano w stawie 2), to przy wystarczającym stężeniu magnezu powstaje trudno rozpuszczalna sól $Mg_3(PO_4)_2$. Wapń wraz z magnezem powoduje twardość wody. Woda twarda jest niepożądana z gospodarczego i przemysłowego punktu widzenia gdyż wytrącają się nierozpuszczalne sole wapnia, magnezu i żelaza. W wodach o dużej zawartości węglanów mogą występować kompleksy żelaza, np. $[FeHCO_3]^+$. Żelazo może występować w wodzie w formie rozpuszczonej, koloidalnej lub jako zawiesina w zależności od zawartości substancji organicznych, tlenu, dwutlenku węgla oraz działalności mikroorganizmów i pH wody (Dojlido 1995). Przy braku tlenu w warstwie przydennej stawów żelazo może przechodzić z osadów do wody. Natomiast związki glinu, ze względu na słabą rozpuszczalność, występują w wodach powierzchniowych w małych stężeniach. Jednak siarczan glinu był dodawany w procesie uzdatniania wody w celu koagulacji zawiesin co skutkowało wzrostem stężenia glinu w wodzie, a później także osadach zbiorników.

Wraz ze stopniowym obniżaniem się lustra wody zachodziła bardzo silna sukcesja roślinności brzegowej stawu 1. Bardzo szybko opanowywała ona wyschnięte dno stawu odbierając jednocześnie przestrzeń wodną. Analiza wskaźnika wilgotności gleby (W) wykazała dominację roślin tolerujących gleby świeże (Zarzycki i in. 2002). Większość występujących tam gatunków to rośliny preferujące gleby zasobne w pierwiastki biogenne, eutroficzne, gleby o charakterze glinów piaszczystych i glinów ciężkich, bądź iłów, o odczynie

obojętnym ($6 < \text{pH} < 7$) oraz w mniejszym stopniu gleby zasadowe ($\text{pH} > 7$). Analiza wskaźnika zawartości materii organicznej (H) wskazała na wyraźną dominację roślin preferujących gleby mineralno-próchnicze. Na podstawie wykonanej analizy fitosocjologicznej fragmentów grobli otaczających badany staw stwierdzono, że struktura pionowa obserwowanej fitocenozy charakteryzowała się brakiem warstwy drzew i krzewów. Warstwę roślin zielnych, której pokrycie wynosiło aż 95%, tworzył zwarty łąn typowej łobody oszczepowatej (*Atriplex prostrata* Boucher ex DC). Osobniki tego gatunku rozwijały się szczególnie bujnie osiągając miejscami wysokość przekraczającą 2m. Fizjonomię oznaczonego zespołu *Chenopodio rubri-Atriplicetum patulae* z komosą czerwonawą i łobodą rozłożystą kształtowały również inne gatunki komosy i łobody. Utworzyły one wybitnie nitrofilne zbiorowisko pionierskie, ruderalne podobne do zbiorowisk wykształcających się na wielkowiejskich składowiskach odpadów i na wysypiskach śmieci w mniejszych ośrodkach. Pojawienie się komosy białej (*Chenopodium album* L.) nawiązuje do zespołu *Chenopodietum ruderale* zasiedlającego tereny ruderalne. Jest to gatunek dominujący w tym zespole i występuje najczęściej na podłożu gliniastym lub piaszczysto gliniastym. Z kolei bylica pospolita (*Artemisia vulgaris* L.) i wrotycz pospolity (*Tanacetum vulgare* L.) to wysokie byliny o dużym zapotrzebowaniu na związki azotowe. Tworzą one zbiorowisko występujące często na miedzach, rumowiskach, terenach kolejowych i przydrożach śródpolnych (Matuszkiewicz 2002). Zdolności sorpcyjne gleb odgrywają ogromną rolę w zatrzymywaniu składników nawozowych, zapobiegając ich wymywaniu w głąb gleby i zanieczyszczeniu wód gruntowych. Bardzo duża i utrzymująca się przez cały okres wegetacyjny zasobność makroelementów (pierwiastków o największym znaczeniu dla rozwoju roślin) w osadach stawów zdegradowanych działalnością przemysłu cukrowniczego sugeruje, że ich osad mógłby stać się źródłem nawozu o wysokiej jakości dla upraw rolniczych o efekcie plonotwórczym.

Analizowane zbiorniki poprzemysłowe odznaczały się wyjątkowo dużym oddziaływaniem czynników antropogenicznych na warunki abiotyczne. Sztuczne środowisko wodne stworzone dla celów przemysłu cukrowniczego stało się miejscem bytowania zarówno dla zbiorowisk glonów planktonowych, jak i roślinności wodnej. Pomimo niekorzystnych dla rozwoju organizmów warunków środowiska (wysoka temperatura wody) bezpośrednio po zakończeniu ostatniej kampanii cukrowniczej w badanych stawach stwierdzono obecność gatunków preferujących wysokie stężenie ścieków w wodzie poprodukcyjnej. Analiza parametrów fizyko-chemicznych wody i osadów wskazuje, że stawy zdegradowane działalnością przemysłu cukrowniczego ze względu na niewielką głębokość wykazują tendencje do szybkiego zarastania

przez szuwar a następnie bujnie przez roślinność ruderalną. W tych stawach, w których wahania poziomu lustra wody latem w stosunku do jesieni są niewielkie (np. staw 4), pozytywny efekt procesów samooczyszczania był bardzo wyraźny. Podsychanie pozostałych stawów latem powoduje bardziej intensywny, tlenowy rozkład materii organicznej, co prowadzi do szybszego uwalniania się pierwiastków biogennych. Jednak równocześnie wyraźny spadek stężenia chlorofilu- α jesienią w tych stawach potwierdza, że przy utrzymaniu odpowiednio wysokiego poziomu lustra wody zbiorniki te mogą pełnić funkcję rekreacyjną, pomimo zakwitów fitoplanktonu bezpośrednio po zaprzestaniu ich eksploatacji. Istotnym elementem w utrzymaniu ich wartości rekreacyjnej może być zarybianie stawów, przy czym warunkiem rokującym powodzenie tego przedsięwzięcia jest uwzględnienie możliwie zróżnicowanych wariantów takiej biomanipulacji, która pozwoli na rozwój frakcji konsumentów fitoplanktonu (duże widłonogi i wioślarki). W chwili obecnej, w wyniku zaprzestania w roku 2004 działalności przemysłowej przez cukrownię w Kościanie, na terenie zajmowanym przez kompleks stawów planuje się budowę osiedla mieszkaniowego z uwzględnieniem rekreacyjnego charakteru stawów 2-4.

7. WNIOSKI

1. Analiza chemiczna wody wykazała wysokie wartości koncentracji biogenów, które wskazują na eutroficzny a nawet hypertroficzny charakter zbiorników. Większe zasilanie w fosfor z osadów występowało w stawie 3 i 4, co dyktowane było częściej występującymi warunkami beztlenowymi, w których uwalnianie fosforu z osadu zachodzi najintensywniej.
2. W pierwszych latach, po zaprzestaniu doprowadzania ścieków, notowano działanie następcze wód poprodukcyjnych, wyrażające się wzrostem stężenia chlorofilu- α (równoważna biomase glonów) i ich wczesnych maksimach, zaraz na początku sezonu wegetacyjnego.
3. W przypadku osadów badanego kompleksu sztucznych stawów wykorzystywanych w przemyśle cukrowniczym istnieje możliwość wykorzystania ich jako źródłem nawozu o wysokiej jakości dla upraw rolniczych o efekcie plonotwórczym. Osad można uzyskać w wyniku pogłębienia stawów lub wykorzystać wyschnięte dno stawów przy kształtowaniu terenów rekreacyjnych na tym terenie.
4. Przeprowadzone badania wskazują na uruchamianie we wszystkich stawach naturalnych mechanizmów homeostatycznych, które w niedalekiej przyszłości mogą ustabilizować te sztuczne zbiorniki w nowym, bardziej czystowodnym stanie. Przy dość dobrym natlenieniu

wód naddennych i uwzględnieniu zarybienia np. podchowanim narybkiem szczupaka i sandacza (najlepiej w stosunku 2:1) stawy mogą pełnić funkcję rekreacyjną. W przypadku wystąpienia bardzo upalnego lata i gwałtownego spadku poziomu wody, niezbędne będzie jednak podejmowanie interwencyjnych działań pogłębienia stawów co zmniejszy tempo ich zarastania.

LITERATURA

1. Bartkiewicz B., Umiejewska K. 2010. Oczyszczanie ścieków przemysłowych. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa: 5-310.
2. Błaszczak M. K. 2008. Mikroorganizmy w ochronie środowiska. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa: 5-198.
3. Burchardt L., Pawlik-Skowrońska B. 2005. Zakwity sinic – konkurencja międzygatunkowa i środowiskowe zagrożenie. *Wiadomości Botaniczne* 49 (1/2): 39-49.
4. Butwiłowicz A. 1997. Metody analityczne kontroli produkcji w cukrowniach. Wydawnictwo Fundacja „Rozwój Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego”, Warszawa: 3-117.
5. Dojlido J. R. 1995. Chemia wód powierzchniowych. Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok: 5-342.
6. Grabacka E. 1973. Pierwotniaki w stawach napełnionych ściekami cukrowniczymi. *Acta Hydrobiol.*, 15: 97-111.
7. Huk W. 1973. Mikrofity poroślowe w stawie zanieczyszczonym ściekami cukrowniczymi. *Acta Hydrobiol.*, 15: 89-95.
8. Jarczyk A. 2001. Technologia żywności. Wydawnictwo Naukowe WSP, Warszawa: 3-215.
9. Kawecka B., Eloranta P. 1994. Zarys ekologii glonów wód słodkich i środowisk lądowych. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa: 79-285.
10. Kowal A. L., Świdorska-Bróż M. 2009. Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa: 5-794.
11. Krzeczowska-Wołoszyn Ł. 1977. Wpływ ścieków cukrowniczych na fitoplankton stawów. *Acta Hydrobiol.*, 19: 351-372.
12. Kyselowa K. 1973. Plankton stawów zasilanych ściekami cukrowniczymi. *Acta Hydrobiol.*, 15: 51-88.
13. Kyselowa K. 1977. Glony denne w stawie po akumulacji ścieków cukrowniczych. *Acta Hydrobiol.*, 19: 215-231.
14. Lampert W., Sommer U. 1996. Ekologia wód śródlądowych.

- Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa: 51-353.
15. Laudański A. 2001. Energetyka ciepła cukrowni. Układ ciepłotechnologiczny. Organizacja i sposób oceny. Wydawnictwo Fundacja „Rozwój Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego”, Warszawa: 3-127.
 16. Lewkowicz M., Lewkowicz S. 1977. Restytucja stawu po pięcioletnim okresie użyźniania ściekami cukrowniczymi. Czynniki chemiczne i zooplankton. *Acta Hydrobiol.*, 19: 315-333.
 17. Lewkowicz S. 1973. Zmiany chemiczne w wodzie i akumulacyjnej warstwie gleb stawów użyźnianych ściekami cukrowniczymi. *Acta Hydrobiol.*, 15: 1-49.
 18. Libudzisz Z., Kowal K., Żakowska Z. 2010. Mikrobiologia techniczna. Mikroorganizmy i środowiska ich występowania. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa: 5-356.
 19. Matuszkiewicz W. 2001. Przewodnik do oznaczania zbiorowisk roślinnych Polski. *Vademecum Geobotanicum*. PWN, Warszawa, 537.
 20. Messyasz B., Krysiuk A. 2006. Phycoflora composition in an artificial pond subjecting to ecological succession. *Teka Ochrony i Kształtowania Środowiska Przyrodniczego*, 3: 30-34
 21. Miksch K., Sikora J. 2010. Biotechnologia ścieków. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa: 5-238.
 22. Pieczyńska E. 1988. Rola makrofitów w kształtowaniu trofii jezior. *Wiadomości Ekologiczne*. 34 (4): 375-404.
 23. Piotrowicz R. 1990. Wpływ wykaszania makrofitów na funkcjonowanie ekosystemu jeziornego. W: Kajak Z. (red.) *Funkcjonowanie ekosystemów wodnych, ich ochrona i rekultywacja. Eksperymenty na ekosystemach*. Wydawnictwo SGGW-AR, Warszawa: 164-182.
 24. Podbielkowski Z., Tomaszewicz H. 1982. *Zarys hydrobotaniki*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa: 38-284.
 25. Połec B. 1998. Proekologiczna gospodarka wodno-ściekowa cukrowni. Cz. II. Biologiczne oczyszczanie ścieków cukrowniczych. Wydawnictwo Fundacja „Rozwój Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego”, Warszawa: 3-111.
 26. Połec B. 1999. Proekologiczna gospodarka wodno-ściekowa cukrowni. Cz. III. Metody badań wód, ścieków i procesów unieszkodliwiania zanieczyszczeń. Wydawnictwo Fundacja „Rozwój Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego”, Warszawa: 3-138.
 27. Reynolds C. S. 1984. The ecology of the freshwater phytoplankton. *Cambridge studies in ecology*, Eds. E. Beck, H. J. B. Birks, E. T.

- Connor-Cambridge Univ. Pres: 1-384.
28. Reynolds C.S. 2006: *The Ecology of Phytoplankton*. Cambridge University Press, Cambridge: 535 pp.
 29. Ryszkowski L., Bałazy S. 1991. *Strategia ochrony żywych zasobów przyrody w Polsce*. Wydawnictwo Naukowe PAN, Poznań: 15-16.
 30. Simm A. T. 1988. Spatial distribution of the phytoplankton in two lakes in relation to the through-flow of heated waters. *Ekol. Pol:* 36 (1-2): 183-202.
 31. Socha D. 1994. *Zmiany fitoplanktonu podgrzanych jezior konińskich*. Wydawnictwo Sorus, Poznań, 5: 65-72.
 32. Socha D., Zdanowski B. 2001. *Ekosystemy wodne okolic Konina*. Biblioteka Monitoringu Środowiska: 3-75.
 33. Socha D., Hutorowicz A. 2009. Changes in the quantitative relations of the phytoplankton in heated lakes. *Arch. Pol. Fish.*, 17: 239-251.
 34. Srokosz K. 1977. Fauna naroślinna w stawach nawożonych ściekami cukrowniczymi. *Acta Hydrobiol.*, 19: 233-242.
 35. Starzecka A., Ronchetti R. 1977. Wpływ ścieków cukrowniczych na występowanie bakterii w wodzie i osadach dennych stawu karpiego. *Acta Hydrobiol.*, 19: 335-350.
 36. Tomaszewska A. 1998. *Proekologiczna gospodarka wodno-ściekowa cukrowni. Cz. I. Gospodarka wodna w przemyśle cukrowniczym*. Wydawnictwo Fundacja „Rozwój Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego”, Warszawa: 3-51.
 37. Wetzel R. G. 2001. *Limnology: Lake and River Ecosystem – Part 19: Land-water interface: attached microorganisms, littoral algae and zooplankton*. Academic Press San Diego. 1006 pp.
 38. Wołowski K. 1998. Taxonomic and Environmental studies on Euglenophytes of the Kraków-Częstochowa upland. (Southern Poland). *Fragm. Flor. Geobot., Suppl.* 6: 1–192.
 39. Zakrzewski S. F. 1997. *Podstawy toksykologii środowiska*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa: 5-281.
 40. Zarzycki K., Trzcicka-Tacik H., Różański W., Szeląg Z., Wołek J., Korzeniak U. 2002. Ecological indicator values of vascular plants of Poland. *Ekologiczne liczby wskaźnikowe roślin naczyniowych Polski*. W. Szafer Institute of Botany, Polish Academy of Sciences, Kraków.
 41. Zięba J. 1973. Makrobentos stawów ze ściekami cukrowniczymi. *Acta Hydrobiol.*, 15: 113-129.
 42. Żmudziński L. 1997. *Hydrobiologia – limnologia*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa: 3-621.

Rozdział 9

PROCES SAMOORGANIZACJI W TWORZENIU KOMPLEKSÓW METALI

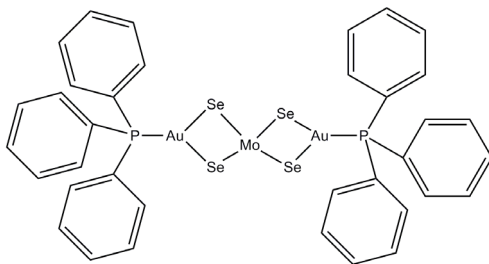
Katarzyna Gawron, Grażyna Bartkowiak, Grzegorz Schroeder
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii,
ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań

Cząsteczki posiadające zakodowane w swojej strukturze systemy, pozwalające na drodze rozpoznania molekularnego, na znajdowanie w mieszaninie tylko tych cząsteczek, które są dopasowane sterycznie i energetycznie, wykazują zdolność do między- lub wewnątrzcząsteczkowej samoorganizacji molekularnej. Układy zdolne generować spontanicznie, na drodze samoorganizacji dobrze zdefiniowane funkcjonalne struktury supramolekularne, zachowują się jak zaprogramowane systemy chemiczne. Synteza wielu receptorów zdolnych do rozpoznawania molekularnego umożliwiła otrzymanie układów zdolnych do spontanicznego generowania dobrze zdefiniowanych, ponadcząsteczkowych, zaawansowanych materiałów. Wewnątrzcząsteczkowa samoorganizacja wymusza zwykle przyjmowanie przez cząsteczkę określonego kształtu przestrzennego. Ma to kluczowe znaczenie w układach biologicznych, gdzie ściśle określony kształt przestrzenny cząsteczek decyduje o ich aktywności biologicznej. Natomiast samoorganizacja międzycząsteczkowa prowadzi do uporządkowania dużych obszarów materii i utworzenia trwałych, o określonej stechiometrii ale odwracalnych, dobrze zdefiniowanych struktur. Synteza niekowalencyjna umożliwia zbudowanie supramolekularnych jednostek posiadających architekturę i nadaje strukturom cechy trudne do uzyskania przez zwykłą syntezę kowalencyjną [1].

Opracowanie metod syntezy cząsteczek zawierających w swojej strukturze

wiele atomów donorowych otwiera nowe możliwości w syntezie kompleksów o specyficznych właściwościach i zaplanowanej budowie przestrzennej. Dynamiczny rozwój badań nad supramolekularnymi kompleksami metali spowodował, że obecnie nie tylko otrzymujemy nowe użyteczne materiały o budowie kompleksów, ale również musimy zrewidować nasze tradycyjne podejście do roli metali w środowisku naturalnym i w funkcjonowaniu żywych organizmów. Dwu- oraz multifunkcyjne ligandy odgrywają kluczową rolę w projektowaniu supramolekularnych związków kompleksowych z kilku powodów [2]. Ligandy te zapewniają dużą stabilność kompleksu oraz umożliwiają syntezę systemów o specyficznej geometrii przestrzennej. Atom centralny w kompleksach w zależności od wartościowości może wiązać różną liczbę ligandów, posiada zatem więcej niż jedną liczbę koordynacyjną (LK) i w związku z tym, może tworzyć kompleksy o różnym rozmieszczeniu przestrzennym ligandów, a więc o różnorodnych strukturach.

Kompleksy o liczbach koordynacyjnych 1, 2 i 3 są stosunkowo rzadko spotykane. Jak dotąd, jedynymi związkami wykazującymi LK 1 są metaloorganiczne kompleksy srebra(I) i miedzi(I) z dużym ligandem – 2,4,6-trifenyllofenylowym, w którym jon metalu jest związany z atomem węgla pierścienia fenyłowego [3]. Dla kompleksów o liczbie koordynacyjnej 2 możliwe są dwa rodzaje struktur: liniowa lub kątowna. Większość tego rodzaju kompleksów ma jednak budowę liniową. LK 2 jest bardziej preferowana w kompleksach z ligandami o dużej objętości. Rozbudowany ligand stwarza barierę przestrzenną, utrudniającą oddziaływanie atomu centralnego z innymi ligandami. Liczba koordynacyjna 3 w kompleksach, występuje głównie dla niemetalu w prostych związkach takich jak BF_3 i NO_3^- (płaskie trójkąty), NH_3 i ClO_3^- (piramida trygonalna), oraz XeF_3^+ (kształt T), natomiast w przypadku kationów metali występuje stosunkowo rzadko. Przykładem tej liczby koordynacyjnej dla kompleksów złota jest związek $[\text{MoSe}_4(\text{AuL})_2]$ (rys. 1) [4].



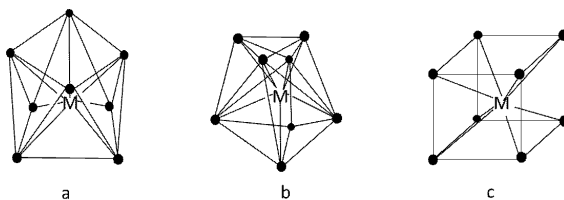
Rysunek 1. Trójrdzeniowy kompleks $[\text{MoSe}_4(\text{AuL})_2]$, gdzie L-trifenyllofosfina

Kompleksy metali czterokoordynacyjne mogą tworzyć struktury tetraedyczne (czworościan foremny) lub strukturę płaskiego kwadratu. Struktury tetraedyczne kompleksów typu $[MX_4]^{2-}$, $[MX_3L]^-$ lub $[MX_2L_2]$, gdzie X = anion (głównie halogenowy), L = ligand obojętny np. H_2O , py, PR_3 , $AsOR_3$, gdzie R-rodnik alkilowy lub fenylowy, tworzą głównie jony metali o sferyczno-symetrycznej konfiguracji elektronowej d^0 , d^5 , d^{10} , takie jak Zn(II), Cd(II), Hg(II), Cu(I), Ag(I), Au(III) lub Mn(VII).

Kompleksy pięciokoordynacyjne można znaleźć dla wszystkich metali przejściowych, chociaż najbardziej powszechne są dla jonów miedzi, która wraz z jonami cynku, żelaza i kobaltu tworzy dwie trzecie wszystkich charakterystycznych struktur pięciokoordynacyjnych. Najbardziej charakterystyczną cechą tych kompleksów jest przewidywalność ich stereochemii; w kompleksach tych spotykamy głównie piramidy tetragonalne lub bipiramidę trygonalną, co więcej obie te struktury są energetycznie zbliżone i trudno jest przewidzieć, jak będzie zbudowany dany kompleks. Dla przykładu w krystalicznym związku $[Cr(en)_3][Ni(CN)_5] \cdot 1,5H_2O$, aniony $[Ni(CN)_5]^{3-}$ występują w obydwu typach struktur właściwych dla LK 5. Dopiero dehydratacja tego kompleksu powoduje, że anion przyjmuje jedną z nich – piramidę tetragonalną. Świadczy to o roli wody, która prawdopodobnie przez wiązanie wodorowe wpływa na strukturę pentacyjanoniklu(II).

Najpowszechniejszą grupę związków kompleksowych stanowią kompleksy sześciokoordynacyjne o strukturze oktaedru. Ta powszechnie występująca liczba koordynacyjna jest charakterystyczna dla związków kompleksowych z metalami przejściowymi takimi jak: Ru, Re, Mo, W lub Cd oraz rzadziej dla Au [5]. Geometrię oktaedryczną mają prawie wszystkie związki kompleksowe Cr(III) oraz Co(III)[6].

Kompleksy z liczbą koordynacyjną 7 posiadają 3 struktury geometryczne występujące pod postacią bipiramidy pentagonalnej, oktaedru jednokrotnie nakrytego oraz słupa trygonalnego z pojedynczym daszkiem nad ścianą kwadratową. Powstawaniu kompleksu o LK 7 często sprzyja geometria liganda polidentnego. Przykładem są związki makrocykliczne zawierające, jako atomy donorowe N, O lub S. Płaski układ pierścieniowy atomów donorowych, w takich ligandach, tworzy podstawę bipiramidy pentagonalnej, na której wierzchołkach mogą występować ligandy jednofunkcyjne jak H_2O lub cząsteczka innego rozpuszczalnika, względnie aniony Cl^- , Br^- , SCN^- . Dla LK 8 pospolite są dwie konfiguracje ligandów wokół centrum koordynacji: antypryzmat kwadratowy i dodekaedr. Obie te struktury można uznać za wynik deformacji sześcianu (rys. 2) [7].



Rysunek 2. Struktury geometryczne odpowiadające LK8: a) antypryzmat kwadratowy, b) dodekaedr i rzadziej spotykany c) sześciąt

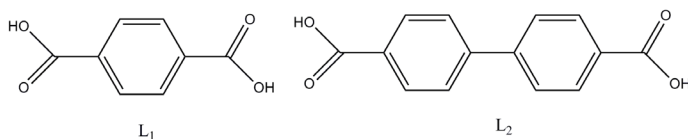
Polimery koordynacyjne to nowa koncepcja budowy kompleksów zdolnych do tworzenia płaskich, lub przestrzennych, regularnych struktur, o dobrze zdefiniowanej stechiometrii. Pojęcie polimerów koordynacyjnych (*coordination polymers* – CP) wprowadził do chemii Robson. [8]. Polimery koordynacyjne to kompleksy złożone z jonu metalu powiązanego koordynacyjnie z ligandami w nieskończonym szeregu jedno- (1D), dwu- (2D) lub trójwymiarowym (3D) [9]. Czynniki determinującymi architekturę przestrzenną kompleksu są: budowa przestrzenna ligandu, miejsce rozmieszczenia heteroatomów donorowych w cząsteczce ligandu oraz liczba koordynacyjna atomu lub jonu metali.

Polimery koordynacyjne 1D mogą tworzyć struktury linearne (łańcuchowe), zygzakowate i helikalne oraz o budowie drabinkowej i cylindrycznej.

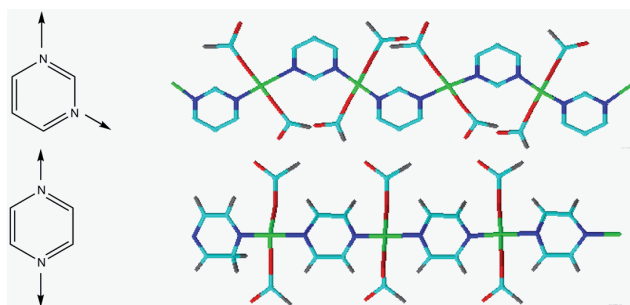
Pojedyncze łańcuchy to najprostsza i najpowszechniejsza geometria, jaką przyjmują polimery koordynacyjne o strukturze 1D. Większość z nich została otrzymana z jonów metali przejściowych oraz sztywnych, liniowych ligandów dwukleszczowych. Łańcuch liniowy kompleksu może zostać również utworzony przez użycie makrocyklicznych bądź organicznych ligandów, w których ligand zajmuje pozycję ekwatorialną w stosunku do jonu metalu. Takim przypadkiem są kompleksy $[\text{Ni}(\text{cyklam})(\text{L}_1)]_n \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ oraz $[\text{Ni}(\text{cyklam})(\text{L}_2)]_n \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (rys. 3) [10]. Liniową budowę uzyskuje się także poprzez wykorzystanie wielokleszczowych ligandów chelatujących. Kwas pirazyno-2,6-dikarboksylowy wraz z jonami Cu(II) prowadzi do formowania się linearnej struktury. Podczas reakcji z miedzią kwas 2,3,5,6-tetrakarboksylowy traci dwie grupy karboksylowe i prowadzi do utworzenia łańcucha z trójfunkcyjnym i jednofunkcyjnym wiązaniem miedzi po przeciwnych końcach liganda. Sfera koordynacyjna metalu jest uzupełniona cząsteczkami wody [11].

Pozycja atomu donorowego zdolnego do skoordynowania jonu metalu determinuje ostateczny kształt polimeru koordynacyjnego. Kompleksy o strukturze zygzaku otrzymuje się z ligandów, które posiadają nieliniowe ułożenie atomów donorowych w cząsteczce. Najlepszym przykładem

opisującym tę zależność są kompleksy $[\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2(\text{L}_3)]$ oraz $[\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2(\text{L}_4)]$ (rys.4), powstałe dzięki połączeniu jonów $\text{Cu}(\text{II})$ z pirazyną (L_3) lub pirymidyną (L_4). Podstawową różnicą pomiędzy tymi ligandami jest ułożenie N -donorowych atomów w pierścieniu cząsteczki.



Rysunek 3.



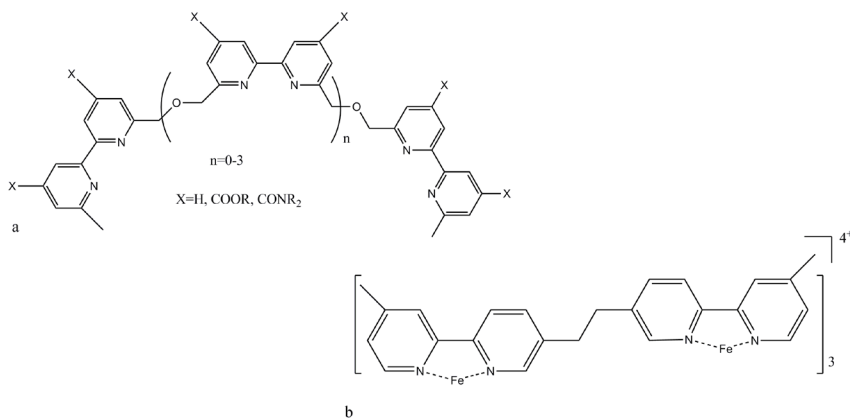
Rysunek 4.

Pierwszy ligand posiada dwa atomy w pozycji para i generuje kompleksy o strukturze liniowej, podczas gdy drugi posiadający dwa atomy N -donorowe w pozycji meta tworzy kompleksy o strukturze zygzaka [12].

Inna strategia syntezy, prowadząca do uzyskania kompleksów o strukturze zygzaka polega na użyciu pomocniczych ligandów blokujących, w celu kontrolowania środowiska koordynacyjnego jonu metalu. Jednym z przykładów jest związek powstały w wyniku asocjacji kompleksu $[\text{Cu}(2,2'\text{-bipy})]^{2+}$, który wykazuje dwie cis-ekwatorialne oraz dwie aksjalne, wolne sfery koordynacyjne z liniowym, donorowym ligandem typu N,N' -np. 4,4'-bipyrydyli czy izonikotynian. Ponieważ dwie koordynacyjne, aksjalne strony kompleksu są wolne, te liniowe ligandy łączą centrum metalu z utworzeniem formy zygzakowatej.

Helikaty stanowią niewątpliwie najbardziej atrakcyjną rodzinę jednowymiarowych polimerów koordynacyjnych. Zrozumienie i wykorzystanie reguł rządzących tworzeniem się tych kompleksów doprowadziło do otrzymania

wielu struktur, obejmujących spirale: podwójne, potrójne i poczwórne. Helikaty otrzymane z włókien są racemicznymi mieszaninami prawej i lewej helisy (rys. 5a). Jodry i Lacour rozdzielili dwurdzeniowy helikat potrójny na enancjomery (rys. 5b), stosując asymetryczną ekstrakcję i strącenie przy użyciu anionów [13]. Lehn i współpr. rozważali także wykorzystanie kontroli konformacyjnej do projektowania struktur helikalnych zdolnych do splatania się. W zależności od zastosowanego rozpuszczalnika, autorzy otrzymywali włókna i wiązki spiralne z rozbudowanym systemem kanałów, charakteryzujących się obecnością pustej komory o średnicy ok. 800 pm. Obserwacja ta mogłaby stworzyć podstawy wytwarzania funkcjonalnych materiałów do wielokanałowego aktywnego transportu jonów [13].

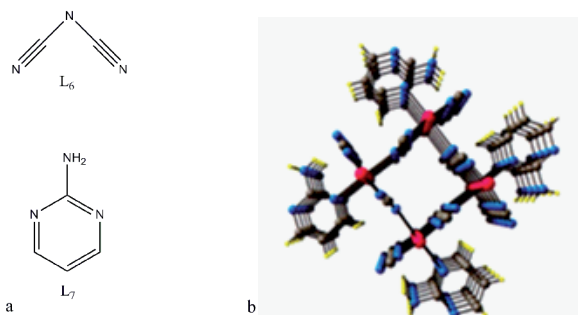


Rysunek 5.

Obok linearnej czy zygzakowatej struktury zaobserwowano także kompleksy powstałe na drodze samoorganizacji drabinkowej. System ten oparty jest głównie na jonach metalu połączonego z trzema mostkowymi ligandami, głównie cząsteczkami *N*-donorowymi, prowadzącymi do uzyskania kształtu T. Pierwszym takim przykładem opublikowanym przez Fujita i współpr. była reakcja ligandu pirydynowego 1,4-bis(4-pirydylometrylo)benzenu (L_5) z jonami Cd(II), co skutkowało otrzymaniem struktury $[Cd(L_5)1.5]_n(NO_3)_2$. Każdy atom Cd(II) był połączony z trzema ligandami L_5 w geometrię typu T. Pozostała strefa koordynacyjna jonu Cd(II) została zajęta przez anion azotanowy [14].

W ostatnich latach otrzymano polimery koordynacyjnych ze strukturą 2D i 3D. Najlepszym przykładem tej strategii są kompleksy o konstrukcji

cylindrycznej. Większość jednowymiarowych rurek koordynacyjnych została uzyskana na drodze trzech głównych podejść syntetycznych. Jedno z nich opiera się na użyciu dwóch mostkowych ligandów organicznych. Pierwszy mostkowy ligand wiąże się z atomem metalu, tworząc podstawową jednostkę, która stanowi przekrój dla rurki, zatem definiuje jej długość i kształt (np. trójkąt, kwadrat, okrąg). Następnie jednostki metal-ligand są łączone za pomocą drugiego liganda mostkowego wzdłuż jednego wymiaru, w celu stworzenia struktury cylindrycznej. Druga strategia wykorzystuje także dwa typy ligandów mostkowych, jednakże w tym wypadku pierwszy ligand służy jak łącznik tworzący strukturę cylindryczną wzdłuż jednego wymiaru natomiast drugi, zachowuje się jak zwykły czynnik blokujący i wytyczający kształt rurki. Korzystając z tej strategii, Murray opisał tworzenie się koordynacyjnych, kwadratowych rurek za pomocą związku $[\text{Co}(\text{L}_6)_2(\text{L}_7)]$. W tego typu rurkach atomy metalu zajmują krawędzie, a ligand dicyjanoamidowy (L_6) tworzy ściany rurki. Pozostałe pozycje jonu $\text{Co}(\text{II})$ w oktaedrze koordynacyjnym są zajęte przez dwa połączone ligandy (L_7), które zajmują zewnętrzną krawędź oraz przez ligand monodentny (L_7), który blokuje ligandy pomocnicze [15] (rys. 6). Trzecia strategia otrzymania cylindrycznych struktur polega na formacji wielowstążkowych helikatów, które utworzą strukturę rurki. W odpowiednich warunkach spiralne struktury tworzą szczelinę, dzięki czemu osiągają docelową formę.



Rysunek 6. a) Dicyjanoamid oraz aminopirymidyna, b) rurkowy polimer koordynacyjny [15]

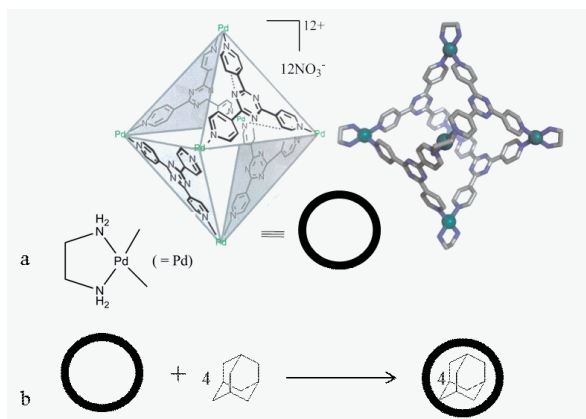
Samoorganizacja wymuszona jest za pomocą słabych oddziaływań niekowalencyjnych [16]. Oczywiście proces ten nie zachodzi w sytuacji, gdy interakcje są zbyt słabe, więc wybór odpowiedniego oddziaływania jest

niezbędny w celu określenia stabilności struktury. Czerpiąc wiedzę o efektach samoorganizacji występującej w naturze można zaprojektować i otrzymywać szereg syntetycznych architektur 2- i 3D, w których wiązanie wodorowe oraz wiązanie koordynacyjne jest wykorzystywane do tworzenia struktur przestrzennych.

Samoorganizacyjne, skoordynowane klatki i sfery to trójwymiarowe związki, gdzie atom metalu lub jon metalu znajduje się na wierzchołku w architekturze wielościanu, a ligandy znajdują się na jego krawędziach bądź ścianach. Znaczące dla tych struktur jest relatywnie duże i stabilne, wewnętrzne wgłębienie, gdzie jeden lub więcej molekularnych gości może zostać zamkniętych i odizolowanych od reszty środowiska chemicznego. W 1988r. Saalfran i współpr. [17] otrzymali tetraedryczny kompleks typu M_4L_6 , który spontanicznie wiązał się z czterema jonami magnezu oraz sześcioma jednostkami di- α -ketokwasu, jako liganda. Ustalono, że podobne struktury typu M_4L_6 są otrzymywane z ligandu naftaleno-pirokatechinowego, który po zdeprotonowaniu wykazał duże powinowactwo do metali takich jak Fe(III) oraz Ga(III) [18].

Wykorzystanie dwuwymiarowych ligandów płytopodobnych zamiast jednowymiarowych ligandów drążkowatych prowadzi do całkowicie zamkniętych kapsuł, w których ten pierwszy ligand pokrywa ścianę wielościanu. W 1995 roku idea ta została zademonstrowana, dzięki syntezie kapsuły oktaedrycznej M_6L_4 , składającej się z *egzo* trójdentnych, trójkątnych ligandów 2,4,6-tris(4-pirydylo)-1,3,5-triazyny oraz $[enPd(II)]^{2+}$ (rys. 7) [19]. Dodatni ładunek (12+) znajdujący się na atomie centralnym powoduje, że klatka ta jest wysoce hydrofilowa i zdolna do kapsułowania obojętnych cząsteczek organicznych w hydrofobowej wnęce [20]. Duże klatki mogą pomieścić nie tylko takie same rodzaje związków, ale także parę różnorodnych, hydrofobowych gości, które praktycznie nie oddziałują ze sobą.

W ostatnim okresie uzyskano symetryczne, sferyczne kompleksy zbudowane z dużej liczby jednostek budulcowych. W molekularnej sferze wiele słabych oddziaływań jest ze sobą skumulowanych, co więcej ich kooperatywne działanie powoduje, że są w stanie znacznie ustabilizować powstający produkt. Dlatego też, ekstremalnie duże sferyczne molekuly są uzyskiwane efektywnie poprzez odwracalne, słabe wiązania i zdecydowanie nie mogłyby powstać przy użyciu konwencjonalnych wiązań kowalencyjnych. Pierwsza sfera, która została opublikowana, składała się z ośmiu ligandów dźwigających trzy ugrupowania chelatowe oraz 12 jonów Cu(II) zapewniających mu kompozycję typu $M_{12}L_8$ [21]. Sfera koordynacyjna może zostać również przygotowana przez dimeryzację zakrzywionych elementów budulcowych takich jak rezorcynareny czy kaliksareny, gdzie strona koordynacyjna występuje na obwodach struktury.



Rysunek 7. a) Struktura krystaliczna klatki oktaedrycznej M_6L_4 [19], b) Enkapsulacja cząsteczki adamantanu i utworzenie kompleksu inkluzyjnego

Systematyczne badania przeprowadzone przez Fujita [14] w celu otrzymania serii sferycznych kompleksów bazowały na prostych ligandach oraz jonie Pd(II). Przy użyciu nie liniowych, dwufunkcyjnych związków oraz jonu Pd(II) (preferującego geometrię płaskiego kwadratu), produkt przyjmuje geometrię wymuszoną M_nL_{2n} ($n=6, 12, 24, 30, 60$).

Supramolekularne, samoorganizujące się kapsuły organiczne powstają, kiedy kilka jednostek charakteryzujących się tą samą lub różną naturą chemiczną spontanicznie reaguje, zapoczątkowując formowanie agregatów tworzących wnęki, w których może zostać ulokowana cząsteczka gościa. Agregaty zachowują się jak nowe, chemiczne jednostki niemające często za wiele wspólnych cech z komponentami je tworzącymi. Zazwyczaj podjednostki biorące udział w tworzeniu kapsuł wklęsłych tworzą słabe oddziaływania typu wiązanie wodorowe, wiązanie jonowe lub interakcje hydrofobowe. Ważną cechą samoorganizujących się kapsuł jest odwracalność procesu. Kapsuły nie są układem statycznym. W ich strukturze następuje ciągła wymiana podjednostek, która jest zależna od liczby oraz mocy oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych. Powszechnymi metodami monitorowania i charakteryzacji wymiany gościa jest np. NMR, UV-vis, spektrometria mas, metody elektrochemiczne czy kalorymetryczne [22].

Pierwsza kapsuła supramolekularna została zarejestrowana przez Rebek'a i współpr. i opierała się na wiązaniu dwóch grup glikourylowych oraz 1,2,4,5-tetrametylobenzenie, dając początek cząsteczce o kształcie U,

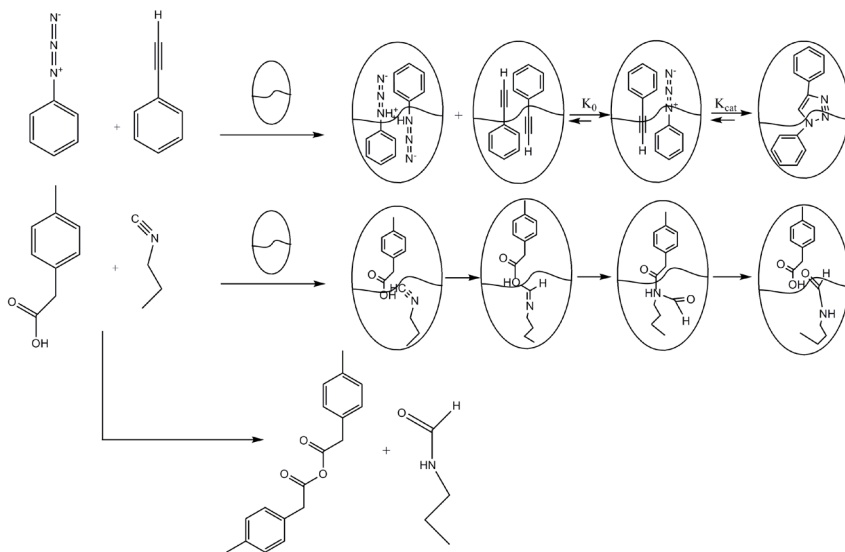
tworzącej wgłębienia o rozmiarach w przybliżeniu 55 \AA [23]. Wgłębienie to jest raczej niewielkie i zapewnia ulokowanie ciekłych substancji jak dichlorometan czy gazowych, takich jak metan, etan czy etylen. Mniejsze kapsuły, gdzie podstawnik aromatyczny został zastąpiony przez tetrapodstawione wiązanie podwójne nie mają zdolności do kapsułkowania dichlorometanu, ale pokazują wyższą selektywność dla uwieczonych gazów (z wyższym powinowactwem do metanu niż etanu). Podstawienie aromatycznego *spacer'a* monomeru bogatym w elektrony hydrochinonem pozwala na zamknięcie gazów fluorowanych takich jak CH_3F czy CF_4 . Inne permutacje kapsuł prowadzą do formowania się chiralnych piłek tenisowych wychodząc od achiralnych monomerów, w których dwie reszty glukourylove połączone są z aromatycznym *spacer'em* [24]. Istnieje również możliwość utworzenia układu, który po przyłączeniu grup aminowych po stronie łańcucha glukourylovego, spowoduje możliwość ulokowania wewnątrz kapsuły atomów argonu lub ksenonu, jak również kontrolę procesu w reakcji asocjacyjno-dysocjacyjnej [25].

Większość kapsuł, opartych na wiązaniach wodorowych bazuje na powierzchniowych kawitatach, zdobionych wiązaniem wodorowym. Prowadzi to do tworzenia się agregatów o kształcie, który może rozbudować się od pseudosferycznej do owalnej (jajopodobnej) struktury. Przez wzajemne interakcje dwóch cząsteczek gości uzyskano nową formę izomerii zwaną izomerią „społeczną” (*social isomerism*) [26]. Struktura ta umożliwi bliskie kontakty typu „głowa do głowy” lub „głowa do ogona”. Przykład stanowi chloroform oraz *p*-etylotoluen, dające dwa kapsulujące agregaty: jeden z grupą metylową w kierunku chloroformu oraz drugi z grupą etylową skierowaną w stronę halogenowej molekuly, przy stosunku 80:20 na korzyść ostatniego izomeru. Kapsuły cylindryczne zapewniają proste metody, pozwalające na izolację jednego związku od drugiego, dzięki oddziaływaniom z rozpuszczalnikiem. Jest to tzw. solwatacja jednocząsteczkowa, np. ko-enkapsulacja cząsteczki rozpuszczalnika i β -ketoestru. Stosunek pomiędzy formą ketonową i enolową wewnątrz kapsuły zależy od rodzaju cząsteczki drugiego gościa, natomiast w przypadku normalnych warunków reakcji (bez udziału kapsuły) związki te nie oddziałują ze sobą, a obie formy tautomeryczne są odporne na działanie cząsteczki rozpuszczalnika.

Wnęka kapsuły może ulokować również długie łańcuchy alkanów od dekanu przez tetradekan, ale podczas ich zamykania okazuje się, że tetradekan, który jest cząsteczką zbyt długą, tworzy kilka niekorzystnych konformacji. Ostatecznie przyjmuje on strukturę helisy, która pozwala na lepszy kontakt $\text{CH}-\pi$ pomiędzy cząsteczką gościa a powierzchnią aromatyczną kapsuły [27].

Kapsuły zostały użyte także w celu wcielenia w życie idei związanej

z kontrolą oraz indukcją chiralną, zarówno pomiędzy ugrupowaniami współenkapsulowanymi, jak również pomiędzy chiralnymi resztami znajdującymi się na zewnątrz kapsuły. Inny gatunek kapsuł stanowią struktury, wykorzystywane w dużej mierze jako nanometryczne komory reakcyjne do szerokiego zakresu odwracalnych i nieodwracalnych reakcji chemicznych, wpływające na selektywność produktu. Te struktury cylindryczne, preferujące współenkapsulację azydku fenyloвого z fenyloacetylenem prowadzą do cykloaddycji 1,3-dipolarnej z utworzeniem izomerycznego produktu 1,4-triazolowego, choć w rozpuszczalniku zarówno izomer 1,4 oraz 1,5 są obserwowane w porównywalnych ilościach [28]. Inny przykład otrzymywania selektywnego produktu stanowi reakcja pomiędzy kwasem karboksylowym oraz izonitrylem [29]. W środowisku rozpuszczalnika reakcja prowadzi do otrzymania pochodnych formamidowych wraz z bezwodnikiem kwasowym. Z drugiej jednak strony, kiedy reakcja przebiega wewnątrz kapsuły, następuje przegrupowanie produktu i otrzymanie *N*-butylo-*N*-formylo-2-(4-metylofenylo)acetamidu. Jest to skutek wzajemnych orientacji substratów w przestrzeni kapsuły z polarnymi resztami skierowanymi w jej środek, gdzie para wiązania donorowego i akceptorowego stabilizuje polarne stany przejściowe (rys. 8).



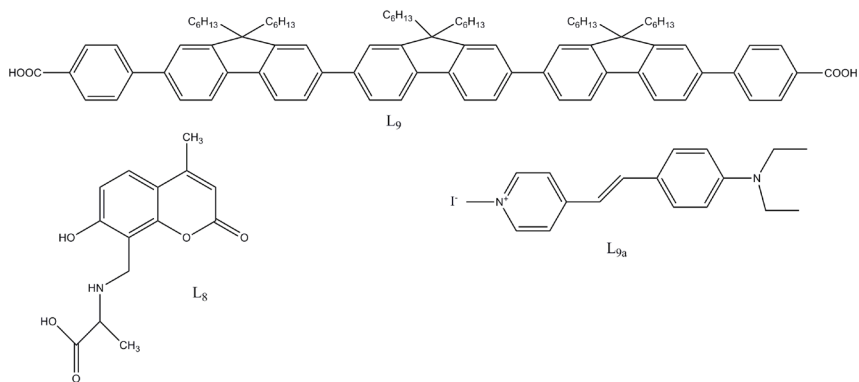
Rysunek 8.

Rozety stanowią konstrukcję o unikalnych cechach związanych z supramolekularną chiralnością oraz efektem pamięci chiralnej [30]. Te heterodimerskie kapsuły umożliwiają enkapsulację pochodnych antrachinonowych jako bogatych w elektrony cząsteczek gości, zawierających grupy hydroksylowe w pozycji centralnej, jak w przypadku alizaryny. Mogą być one kapsułkowane w kształt rozety, tworząc sieć wiązań wodorowych między cząsteczkami gościa i wchodząc w relacje gość-gospodarz dzięki sprzężeniu π - π .

Konstrukcja ta została utworzona w taki sposób, aby reszty pirydynowe przyłączone do zewnętrznych peryferii struktury były zdolne do utworzenia wiązania wodorowego z kwasem karboksylowym. Ta klasa rozet umożliwia unikalne wiązanie cząsteczek antrachinonu jako gościa wewnątrz wgłębienia oraz wiązanie maksymalnie trzech cząsteczek kwasu dibenzylu-D-winowego na zewnątrz kapsuły.

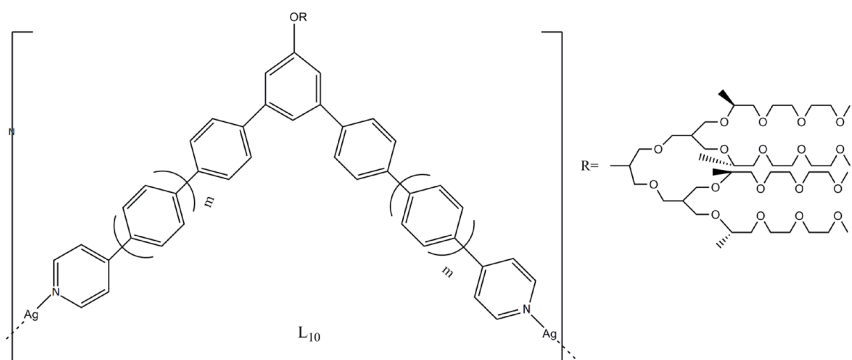
Grupa nanopolimerów koordynacyjnych jest nową rodziną funkcjonalnych materiałów, które są utworzone przez samoorganizację układów koordynacyjnych w skali nanometrycznej. Wiedza, w jaki sposób słabe interakcje, tworzące tego typu struktury wpływają na formowanie się nanomateriałów jest dość niewielka, dlatego trudno jest przewidzieć ich kształt oraz właściwości. Tylko w niewielu przypadkach geometria cząsteczkowa oraz grupy funkcyjne, które są włączone w interakcje supramolekularne niektórych ligandów organicznych mogą być skorelowane z ostateczną morfologią oraz charakterystyką tych materiałów. Nanowłókna i nanoprzewody są w większości przypadków uzyskiwane poprzez samoorganizację koordynacyjnych łańcuchów i helikatów za pomocą wiązań wodorowych oraz sprzężeń π - π utworzonych przez organiczne ligandy mostkowe [31]. Proces ten jest zazwyczaj nieprzewidywalny i wiele struktur można uważać za szczęśliwe przypadki syntezy. Vital i współpr. zaobserwowali, że żel tworzący nanowłókna o średnicy pomiędzy 50 a 100 nm może powstać przez zmieszanie jonów $Mg(I)$ oraz liganda *N*-(7-hydroksylo-4-metylo-8-kumaryno)glicyny (L_8) w środowisku wodnym. Struktury te są utworzone przez spontaniczne połączenie jednowymiarowych łańcuchów koordynacyjnych, tworząc uwikłaną sieć nanowłókien żelu. Zaobserwowano inny przykład opierający się na strategii z wykorzystaniem ligandów organicznych z długimi łańcuchami alkiłowymi. Zsyntezowano nanoprzewód o średnicy 20-30nm oraz długości do kilku mikronów, dzięki użyciu liganda π donorowego L_9 (funkcjonalizowanego za pomocą dwóch grup karboksylowych i kilku długich łańcuchów alkiłowych) oraz liganda π akceptorowego L_{9a} (rys. 9) [32]. Kiedy dwa elementy składowe zmieszano z $Zn(OAc)_2$, powstał łańcuch koordynacyjny dzięki połączeniu jonów $Zn(II)$ z ligandem L_9 oraz dwiema grupami octanowymi. Rezultatem tego jest ujemnie naładowana liniowa struktura, do której przyłączone są elektrostycznie

kationy L_{9a} . Uzyskanie nanoprzewodów w wyniku samoorganizacji jest możliwe dzięki wiązaniom π - π między grupami aromatycznymi, elektrostatycznym interakcjom pomiędzy ujemnie naładowanymi łańcuchami a kationowym akceptorem oraz w większości dzięki efektowi hydrofobowemu, działającemu prostopadle do łańcuchowej elongacji.



Rysunek 9.

Powstające nanoprzewody zachowują się jak jednowymiarowe, nanostrukturalne anteny skupiające światło słoneczne, zdolne do przekształcenia promieniowania UV w promieniowanie czerwone. Badanie absorpcji i emisji ujawnia czerwoną emisję, w momencie wzbudzenia próbki koordynacyjnego agregatu przy 370 nm (optymalne wzbudzenie dla ligandu donorowego L₉), co wskazuje na efektywny transfer energii do akceptora i zaobserwowanie anten zbierających światło w koordynujących nanowłóknach. Funkcjonalizacja ligandów mostkowych dzięki długim łańcuchom alkilowym preferuje tworzenie się nanowłókien w środowisku organicznym, choć dzięki użyciu łańcuchów hydrofilowych podobne zjawisko może występować również w roztworze wodnym. Przykładem ukazującym taki rodzaj syntezy nanowłókien jest reakcja $AgBF_4$ z bipyrydyną (L₁₀), opierająca się na zgitych, aromatycznych segmentach, zawierających chiralne grupy oligodendryczne tworzące poliwałókna z modulowaną chiralnością (rys. 10) [33].



Rysunek 10.

Spośród wszystkich nanostruktur, nanorurki są szczególnie interesujące ze względu na ich potencjalne zastosowanie, inspirowane biologiczną rolą, naturalnych, cylindrycznych struktur oraz stworzonych na nowo konstrukcji, mających zastosowanie w rozpoznaniu jonowym, inkluzji molekularnej oraz separacji, katalizie, nanokompozytach, optyce, elektronice, chemioterapii czy w systemach transportujących [34]. Niekowalencyjne wiązanie nanorurek oferuje znaczące korzyści w porównaniu z wiązaniem kowalencyjnym, obejmując konwergencję (zbieżność) syntetyczną, kontrolowane projektowanie prostych jednostek, a przede wszystkim samoorganizację. W niekowalencyjnym wiązaniu nanorurek komponenty są trzymane ze sobą dzięki słabym interakcjom elektrostatycznym, takim jak wiązanie wodorowe, sprzężenie π - π , siły Van der Waals'a lub oddziaływania hydrofobowe. Pomimo, że oddziaływania tego typu są dużo słabsze od wiązań kowalencyjnych, określają one wiele właściwości fizycznych molekule, takich jak rozpuszczalność, temperatura wrzenia oraz organizacja w agregatach. Proces otrzymywania samoorganizujących się nanorurek ma na celu stworzenie wielu różnorodnych struktur, włączając złożone molekule helikalne, związki zawierające wnętrza lub druciki zwinięte w strukturę harmonijki czy spiralnie połączone ze sobą i ułożone w stos pierścienie.

W ostatnich latach zaprojektowano i otrzymano związki zwane foldamerami, które posiadają specyficzną konformację spiralną. Istnieje wiele klas helikalnych foldamerów, jednak najszerzej przebadane są te, które są analogami peptydów, jak również poliaromatów tj. oligomerów *m*-fenylo-etynylenowych (Mpe).

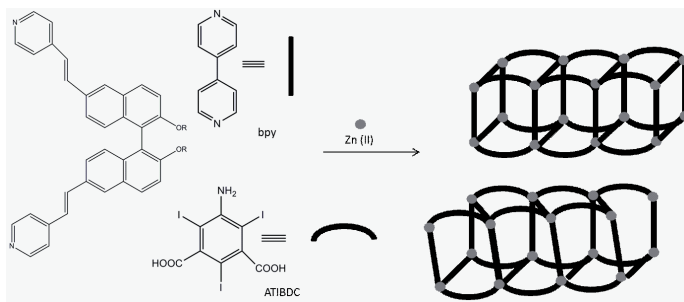
MOF's (*metal-organic frameworks*) to nowe materiały, mające zastosowanie w wielu procesach technologicznych, a których otrzymanie wymagało zaskakująco niewielkich nakładów sił [35]. Koordynacja atomu Ag(I) do

ligandu bipyrydynowego ($n=1$), który posiada dendrytyczną alifatyczną stronę łańcucha przy C5, skutkuje uzyskaniem różnych produktów w zależności od rozmiarów przeciwjonów (azotowy<tetrafluoroboronowy< trifluorometanosul fonianowy<heptafluorobutyłanowy). Wraz ze wzrostem rozmiaru przeciwjonu struktura koordynacji zmienia się od helisy poprzez dimer cykliczny do zygzakowatego łańcucha [36]. Co więcej, polimery te wykazują dynamiczną zmianę konformacyjną od stanu sprężonego, który nie jest fluorescencyjny, do stanu rozciągniętego, w którym to zjawisko występuje. W ostatnim czasie Lee i współpr. przebadali wpływ metalu w samoorganizacji tych polimerów [37]. Polimery bazujące na Cu uzyskiwały konformację podwójnej helisy z regularnymi wpustami wzdłuż jej osi. Badanie te dotyczyły także polimerów połączonych sztywno z metalem, zbudowanych z 4,4'-bis(bromometylo) bifenylu [38].

Lin i współpr. [39] zsyntezowali homochiralne nanorurki przez koordynację $Ni(acac)_2$ z 1,1-binaftaleno-6,6'-bipyrydynami. Grupy funkcyjne ugrupowania naftalenowego zostały skierowane w stronę powierzchni helisy, tym samym generując wydrążony cylinder. Interesujący jest fakt, że pięć łańcuchów spiralnych asocjuje równolegle, aby utworzyć ścianę tetragonalnych nanorurek z otworem w przybliżeniu 2×2 nm. Każda z helis przeplata się z czterema innymi helisami od czterech różnych nanorurek w celu utworzenia kolejnych okresowych konstrukcji spiralnych. Dwie struktury polimorficzne $Zn(ATIBDC)(bpy)_3 \cdot 3H_2O$ (oznaczone jako MONT-1 i MONT-2), powstające z mieszaniny kwasu 5-amino-2,4,6-trijodoizoftalowego ($H_2ATIBDC$) oraz 4,4'-bipyrydyny w obecności jonów Zn przedstawiają jednowymiarową strukturę MONT, w której tylko jedna z nich przyjmuje strukturę śrubową [40]. MONT-2 jest utworzony przez kontakt jednowymiarowej helisy Zn-bpy z ligandem ATIBDC, tworząc średnicę kanału o rozmiarze ok. $10,9 \times 10,9 \text{ \AA}$, podczas gdy MONT-1 opiera się na zero-wymiarowym modelu kwadratu Zn-bpy, mostkowanym przez ligand ATIBDC (rys. 11).

Inna metoda uzyskania nanorurek opiera się na cząsteczkach makrocyklicznych, które są zdolne do przyjęcia płaskich konformacji łącząc się jedna z drugą i tworząc strukturę cylindryczną. Największą zaletą tej metody jest precyzyjna kontrola średnicy nanorurek, która może zależeć tylko i wyłącznie od rozmiarów podjednostek makrocyklu biorącego udział w procesie samoorganizacji. Nanorurki preparowane z cyklicznych peptydów są najbardziej reprezentatywnymi przykładami takich produktów. Odpowiednie peptydy to takie, których pierścień może przyjąć płaską konformację, wszystkie boczne łańcuchy aminokwasowe mają zewnętrznio skierowaną orientację pseudoekwatorialną, a grupy: karbonylowa i aminowa peptydu są skierowane

prostopadle do pierścienia oraz adekwatnie do grup NH na innym pierścieniu. Użycie tych cyklicznych związków tworzących nanorurki ma przewagę nad innymi metodami. Poza ścisłą kontrolą, mogą być one łatwo modyfikowane dzięki bocznym łańcuchom aminokwasowym. Odpowiednio zaprojektowane jednostki oraz optymalizacja warunków samoorganizacji pozwala dostosowywać właściwości nanorurek do różnych zastosowań. W efekcie, SPNs (*selfassembling peptidenanotubes*) mogą być stosowane, jako stałe materiały porowate, rozpuszczalne supramolekuły cylindryczne, kanały jonowe, pory transmembranowe, stałe podłoża dla jonów receptorowych, czynniki mikrobiotyczne oraz cytotoksyczne, a także kompozyty nanoklastrowe [41].



Rysunek 11.

Wiele różnorodnych jonów metali oraz ligandów o szerokim asortymencie topologicznym i właściwościach stereochemicznych może brać udział w tworzeniu się wiązań koordynacyjnych, dając początek konstrukcjom supramolekularnym. Ponieważ ich kształt zależy zarówno od liganda, jak i od preferencji stereochemicznych jonów metali, zrozumienie parametrów takich jak konfiguracja elektronowa, stan spinowy jonu metalu, geometria sfery koordynacyjnej jest niezbędne w chwili projektowania kolejnych kroków w syntezie. Wśród wielu słabych interakcji, wykorzystywanych w procesie samoorganizacji, wiązanie koordynacyjne pozwala na konstrukcje coraz to większych związków kompleksowych złożonych z ogromnych ilości elementów budulcowych, które byłyby niemożliwe do stworzenia przez powszechnie stosowane wiązanie kowalencyjne. Duże wnętrza klatek oraz sfer wykazują niezwykle właściwości, pozwalając nie tylko na ulokowanie w nich cząsteczki gościa, ale także na możliwość przeprowadzania szeregu procesów i reakcji z ich udziałem.

LITERATURA

1. Shakhnovich, E.L., Abkevich, V., Ptitsyn, O., *Nature*, 1996, 379, 96
2. Aguila D., Escribano E., Speed S., et al. *Dalton Trans.*, 2009, 6610
3. Lingnau R., Strah J., *Angew. Chem.*, 1988, 100, 409
4. Qianfeng Z., Rong C., Maochun H., Daxu W., Wenjian Z., Yu Z., Hangin L., *Inorg.*
5. Cremedas E., Echeverria J., Alvarez S., *Chem. Eur. J.*, 2010, 16, 10389-10396
6. Casanova D., Lunella M., Alemany P. and Alvarez S., *Chem. Eur. J.*, 2005, 11, 1479
7. von Zelewsky A., *Stereochemistry of Coordination Compounds*, Wiley, Chichester 1996
8. Hoskins B. F. and Robson R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 5962
9. Janiak C., *Dalton Trans.*, 2007, 2781
10. Choi H. J. and Suh M. P., *Inorg. Chem.*, 1999, 38, 6309
11. Yigit M. V., Wang Y., Moulton B. and MacDonald J. C., *Cryst. Growth Des.*, 2006, 6, 829
12. Manson J. L., Lancaster T., Chapon L. C., *Inorg. Chem.*, 2005, 44, 989
13. Dodziuk H., *Wstęp do chemii supramolekularnej*, 2008, 276-280
14. Fujita M., Kwon Y. J., Sasaki O., *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 7287
15. Jensen P., Batten S. R., Moubaraki B., and Murray K. S., *Chem. Commun.*, 2000, 793
16. Lehn J.-M., *Supramot. Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, Wiley, 1995
17. Saalfrank R. W., Stark A., Peters K., Schnering H. G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1988, 27, 851-853
18. Clauder D.L., Powers R.E., Parac T. N., Raymond K.N., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, 37, 1840-1843
19. Fujita M., Oguro D., Miyazawa M., *Nature*, 1995, 378, 469-471
20. Kusakawa T. and Fujita M., *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 13576-13582
21. Abrahams B. F., Egan S. J., Robson R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 3535-3536
22. Pluth M. D., Raymond K. N., *Chem. Soc. Rev.*, 2007, 36, 161-171
23. Palmer L. C., Rebek J., *Org. Biomol. Chem.* 2004, 2, 3051
24. Szabo T., Hilmersson G., Rebek J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 6193
25. Branza N., Grotzfeld R. M., Valdes C., Rebek J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 85
26. Shivanyuk A., Rebek J., *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 12074
27. Scarso A., Trembleau L., Rebek J., *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 13512

28. Chen J. and Rebek J., *Org. Lett.*, 2002, 4, 327
29. Hou J.-L., Ajami D. and Rebek J., *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130
30. Scarso A., Rebek J., *Top. Curr. Chem.*, 2006, 265, 1
31. Zhang X., Yang S., Lan J., *Chem Commun.*, 2008, 6170
32. Zhang X., Chen Z.-K. Loh K.P., *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 7210
33. Kim H.-J., Lee J.-H., Lee M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44, 5810
34. Terroned M., Hsu W. K., Kroto H.W., Walton D. R. M., *Top. Curr. Chem.*, 1999, 199, 189
35. Wackerly J. W., Moore J. S., *Macromolecules*, 2006, 39, 7269
36. Kim H.-J., Lee E., Park H.-S., Lee M., *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 10994
37. Kim H.-J., Lee E., Kim M.G., *Chem. Eur. J.*, 2008, 14, 3883
38. Ryu H.-J., Bae J., Lee M., *Macromolecules*, 2005, 38, 2050 91
39. Cui Y., Lee S. J., Lin W., *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 6014
40. Dai F., He H. Sun D., *Inorg. Chem.*, 2009, 48, 4613
41. Brea R. J., Reiriz C., Granja J. R., *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39, 1448

Rozdział 10

HALOIZYT – WŁAŚCIWOŚCI, FUNKCJONALIZACJA I ZASTOSOWANIE

**Kajetan Pyrzyński¹, Agnieszka Michalska¹, Joanna Kurczewska²,
Grzegorz Schroeder²**

¹ Przedsiębiorstwo Innowacyjno-Wdrożeniowe Delta mgr inż. Kajetan Pyrzyński, ul. Krupczyn 5, 63-140 Dolsk

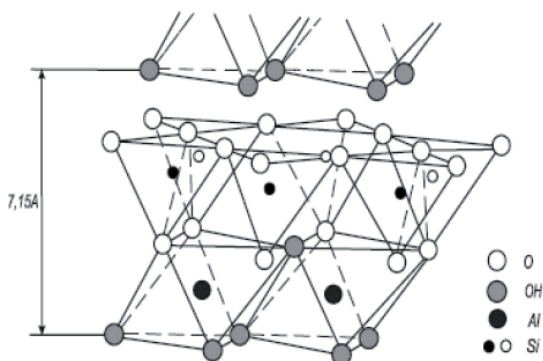
² Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań

W ostatnich latach dużym zainteresowaniem cieszą się drobnoziarniste, uwodnione glinokrzemiany, które określane są ogólnym pojęciem minerały ilaste (zwane glinkami). Tego typu minerały powstały w wyniku przemian hydrotermicznych pyłów i skał wulkanicznych, w środowisku wody morskiej zawierającej dużą ilość jonów Na^+ i Mg^{2+} . Glinki składają się z kryształów o dokładnie zdefiniowanej strukturze, najczęściej warstwowej o długości poniżej $2 \mu\text{m}$ i grubości mniejszej niż 10 nm. Poszczególne warstwy glinokrzemianów są obdarzone ujemnym ładunkiem, powstającym w wyniku wewnętrznego podstawienia jonami o niższej walencyjności np. zastąpienia Al^{3+} przez jony Mg^{2+} , co powoduje nieznaczną kwasowość powierzchni. Charakteryzują się doskonałymi właściwościami sorpcyjnymi oraz aktywną chemicznie powierzchnią, co zawdzięczają dużej wartości współczynnika kształtu oraz powierzchni właściwej glinokrzemianów.

Ze względu na duże znaczenie naturalnych krzemianów, jako surowca w wielu gałęziach przemysłowych bardzo dokładnie przebadano ich właściwości fizykochemiczne. Początkowo zainteresowanie tymi materiałami związane było z ich zastosowaniem w wytwarzaniu materiałów budowlanych i ceramicznych.

Zauważono ponadto, iż wykazują one specyficzne właściwości chłonne i potrafią przetwarzać jedne związki chemiczne w inne. Cechy te sprawiły, iż zaczęto je wykorzystywać w procesach adsorpcji oraz wielu procesach katalitycznych, jako katalizatorów lub ich nośników. Związane jest to z ich specyficzną strukturą porowatą oraz właściwościami chemicznymi powierzchni.

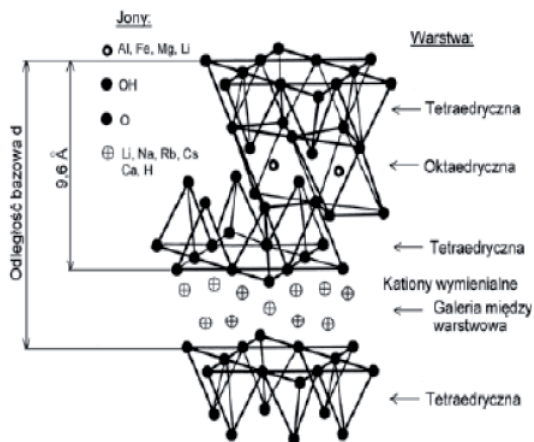
Krzemiany zbudowane są z warstw tetraedrów krzemotlenowych ułożonych w sześcioboki, które są połączone z warstwami utworzonymi z oktaedrów. W zależności od ułożenia oktaedrów i tetraedrów wyróżniamy dwa rodzaje budowy krzemianów. Pierwszy rodzaj to krzemiany z pakietami trójwarstwowymi o typie budowy 2:1, w których warstwa oktaedryczna znajduje się między dwoma warstwami tetraedrycznymi zwróconymi do siebie wierzchołkami [1] – rys. 1.



Rysunek 1. Struktura krzemianów warstwowych typu 2:1.

Wśród krzemianów trójwarstwowych typu 2:1 wyróżniamy m.in. talk, montmorylonit oraz mikię. W talku pomiędzy trójwarstwowymi pakietami występuje tylko oddziaływanie Van der Waalsa, związane jedynie z obecnością jonów tlenkowych. Dlatego też talk łatwo się łuszczy. Montmorylonit (MMT) jest minerałem z grupy smektytów dioktaedrycznych o wzorze chemicznym $(Al_{4-x}Mgx)[Si_8O_{20}](OH)_4$, gdzie: $x = 0,67$, a stosunek Si:Al wynosi około 5:2. W zależności od rodzaju kationów międzypakietowych wyróżniamy m.in. montmorylonity wodorowe, sodowe oraz wapniowe. Odległości międzypakietowe w MMT zależą od wielkości kationów wprowadzonych do struktury oraz od liczby cząsteczek wody. Kolejnym przedstawicielem tej grupy jest minerał o nazwie mika. Tworzy on skupienia zbite, ziarniste, blaszkowe, czasami rozetowe.

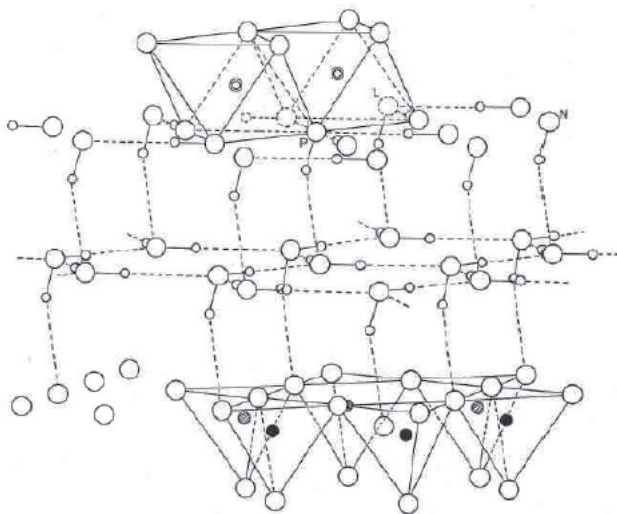
Drugi rodzaj minerałów to krzemiany z pakietami dwuwarstwowymi o typie budowy 1:1, w których warstwa oktaedryczna jest trwale i jednostronnie połączona z warstwą tetraedryczną [2] – rys. 2.



Rysunek 2. Struktura krzemianów warstwowych typu 1:1

Głównymi przedstawicielami tego typu minerałów jest kaolinit jak i haloizyt o typie budowy 1:1 [3]. Kaolinit jest minerałem charakteryzującym się stałym składem chemicznym o wzorze: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ lub w postaci krystalochemicznego pakietu jako: $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$. Ma on strukturę zbudowaną z tetraedrycznej warstwy krzemotlenowej i warstwy oktaedrycznej glinotleno-wodorotlenowej. Pakiety dwuwarstwowe oddziałują ze sobą przez jony tlenkowe jednej warstwy z grupami hydroksylowymi z drugiej. Dlatego też między dwoma pakietami wytwarza się wiązanie wodorowe łączące te pakiety. Wiązania wodorowe uniemożliwiają zwiększenie przestrzeni międzypakietowej, przez co nie jest możliwe wchodzenie cząsteczek wody i przyłączenie kationów do jonów tlenkowych.

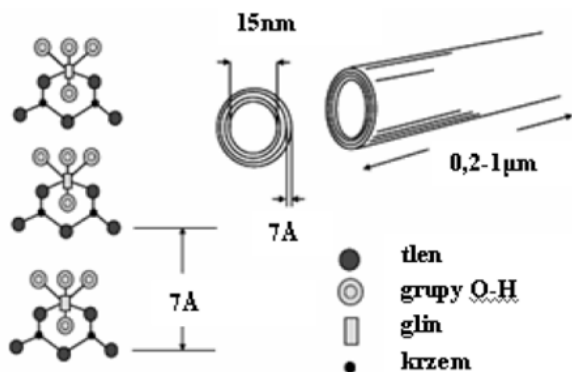
Kolejnym minerałem dwuwarstwowym o budowie typu 1:1 jest haloizyt oraz hydrohaloizyt – uwodniony glinokrzemian. Haloizyt jest bardzo rozpowszechniony w przyrodzie, jako minerał skałotwórczy i stanowi jeden z głównych składników skorupy ziemskiej. Występuje on w dwóch odmianach hydrohaloizytu o wzorze: $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ oraz haloizytu $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$. Charakterystyczną strukturę warstw tetraedrycznych i oktaedrycznych uwodnionego haloizytu przedstawiono na rys. 3.



Rysunek 3. Struktura hydrohaloizytu

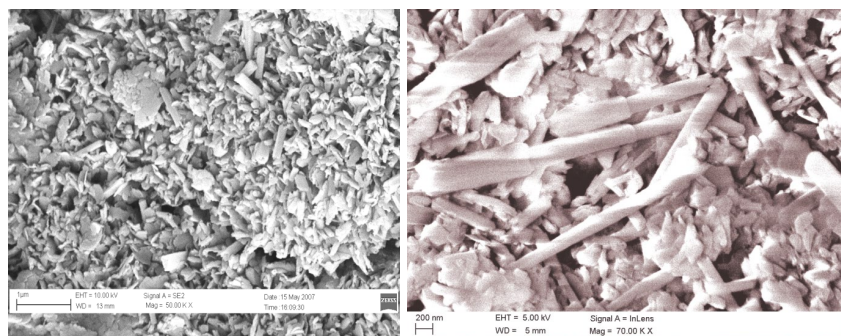
Pomiędzy warstwami znajdują się cząsteczki wody, które tworzą przestrzeń monomolekularną. W uwodnionej formie haloizytu odległość między płaszczyznami wynosi 10 Å, natomiast w formie odwodnionej 7 Å. A zatem różnica w odległości wynosi 3 Å, czyli tyle, ile wynosi grubość warstwy monomolekularnej cząsteczki wody. Uwodniony haloizyt cechuje się niewielką trwałością w znacznym stopniu uzależnioną od wilgotności, przy czym jego przejście w haloizyt zdehydratyzowany może nastąpić już w temperaturze pokojowej. Można wyróżnić dwa rodzaje wody w przestrzeni międzypakietowej haloizytu [4]. Pierwszy rodzaj to tzw. „hole water”, zlokalizowany w pustkach pierścieni ditrygonalnych i prawdopodobnie tworzy wiązania wodorowe z tlenami warstwy tetraedrycznej. Natomiast drugi rodzaj, tzw. „associated water”, tworzy mobilną warstwę i jest to woda słabo związana z minerałem w przeciwieństwie do wody typu „hole water”. Poza tym udowodniono, iż haloizyt (10 Å) zawiera oba rodzaje wody, podczas gdy w przestrzeni międzypakietowej haloizytu (7 Å) obecna jest jedynie woda typu „associated”.

Haloizyt z polskich złóż charakteryzuje się specyficzną budową płytkoworurkową, z przewagą frakcji płytkowej [5]. Wewnętrzna średnica rurek wynosi 15 nm, natomiast ich długość może dochodzić do 1000 nm. Strukturę bezwodnego haloizytu przedstawiono na rys. 4.



Rysunek 4. Odwodniona struktura haloizytu

W Polsce występuje jedno z największych, jednorodnych złóż haloizytu. Kopalnia odkrywkowa „Dunino” [6] w Krotoszycach jest jedną z trzech kopalni haloizytu na świecie. Złoża „Dunino” ma zasoby, co najmniej 10÷12 mln ton, natomiast do eksploatacji udostępnionych jest ok. 500 tys. ton. Kopalnia ma koncesję na wydobycie złóż do 2029 roku. Kopalnia „Dunino” ma charakter odkrywkowy o grubości nadkładu 0,5÷1 m, co ma istotny wpływ na koszty wydobycia. Grubość warstwy haloizytu wynosi do 20 m. Całe złożo odznacza się jednorodnością składu i wysoką czystością. Dzięki specyficznej budowie warstwowo-rurkowej haloizyt występujący w Polsce daje się przeprowadzać w aktywny środek znajdujący zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu i ochronie środowiska. Morfologię polskiego haloizytu przedstawia rys. 5



Rysunek 5. Morfologia haloizytu z kopalni „Dunino” [7].

Haloizyt jest minerałem pochodzenia wulkanicznego odznaczającym się dużą porowatością (60-70%) oraz powierzchnią właściwą (65-85m²/g), wysoką jonowymiennością (zdolnością pochłaniania metali ciężkich), łatwością przeróbki chemicznej i mechanicznej. Jest glinokrzemianem zawierającym ok. 45% krzemionki oraz ok. 40% tlenku glinu, pozostałe składniki stanowią woda oraz śladowe ilości tlenków metali, tj. TiO₂, Al₂O₃, FeO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O. Haloizyt zazwyczaj tworzy bardzo małe, widoczne pod bardzo dużym powiększeniem kryształy o przekroju rurkowym. Występuje w skupieniach zbitych, masywnych, ziemistych i proszkowych. Bardzo często zawiera domieszki takich pierwiastków, jak chrom, żelazo, magnez, nikiel czy miedź. Suchy rozpada się na nieforemne okruchy. W wodzie kruszy się, ale nie pęcznieje. W temperaturze ok. 60°C i przy długotrwałym suszeniu traci wodę, przechodząc w metahaloizyt – o składzie chemicznym identycznym z kaolinitem, lecz o różnej, zaburzonej strukturze. Haloizyt z krajowego złoża „Dunino” zawiera około 39,5% Al₂O₃ oraz 46,5% SiO₂, a więc w przeliczeniu na czyste pierwiastki odpowiednio 20,9% glinu oraz 21,8% krzemu. Resztę stanowią zanieczyszczenia, do których zaliczono między innymi związki żelaza, tytanu, wapnia, magnezu, sodu itp.

Haloizyt wydobywany w Polsce znalazł zastosowanie, jako środek sorpcyjny, w produkcji mat izolacyjnych, koagulantów, glinek kosmetycznych, nawozów, biofiltrów, dodatków do pasz oraz pigmentów do farb [7]. Kuczyński i współpracownicy [8] przedstawili wyniki badań składu chemicznego i mineralogicznego oraz niektórych właściwości fizykochemicznych kopaliny z pokładów „Dunino” na Dolnym Śląsku i dwóch frakcji (FL i FC) otrzymanych przez separację kopaliny za pomocą hydrocyklonu. Do oznaczania morfologii ziaren i struktury krystalicznej badanych próbek stosowano techniki SEM, XRD, IR, DTA i DSC. Otrzymane wyniki pozwoliły na wskazanie zakresu stosowania kopaliny i obu frakcji wyodrębnionych w hydrocyklonie, po odpowiedniej obróbce mechanicznej. Stwierdzono, że kopalina jest dobrym surowcem do fasadowych farb dyspersyjnych, może być stosowany w farbach antykorozyjnych oraz jako nośnik biocydu w farbach dyspersyjnych o podwyższonej odporności na działanie mikroorganizmów, zabezpieczający jego stopniowe uwalnianie. Opaliński i współpracownicy [9] zbadali możliwość zastosowania haloizytu (HS), surowego bentonitu (BS), prażonego haloizytu (HP), aktywowanego haloizytu (HA) oraz ekspandowanego wermikulitu (EV) do filtracji powietrza zanieczyszczonego amoniakiem. Stwierdzono, że zdolność glinokrzemianów do adsorpcji amoniaku zmniejsza się w kolejności HA>HS>HP>BS>EV.

Skuteczność haloizytu można podwyższać przez odpowiednie modyfikacje mechaniczne oraz chemiczne, dzięki czemu uzyskuje się dodatkowe możliwości

adsorbowania toksycznych substancji, w tym np. metali ciężkich. Wysoka powierzchnia właściwa, duża porowatość oraz duże zdolności sorpcyjne w bardzo zróżnicowanych warunkach otoczenia sprawiają, iż polski haloizyt ma bardzo szeroki potencjał aplikacyjny.

Haloizyt z kopalni „Dunino” zbudowany jest z mieszaniny nanopłytek i nanorurek, tworzących nieuporządkowaną strukturę przestrzenną. Charakterystyczne dla tego minerału jest to, że obie strony oraz brzegi płytek posiadają różne właściwości fizykochemiczne, co sprawia, że zdolności sorpcyjne tego minerału są bardzo duże. Duża zawartość por o zróżnicowanej wielkości (od kilku dziesiątych do kilkuset nanometrów) w ziarnach haloizytu, sprawia, iż uwalnianie się substancji aktywnych może przebiegać z różną prędkością z różnych porów, co powoduje rozciągnięcie się całego procesu w czasie. Małe wymiary ziaren haloizytu sprawiają, że mogą one łatwo znaleźć miejsce np. na nierównej powierzchni liścia, co utrudni ich wymywanie przez deszcz i zdmuchiwanie przez wiatr.

Ze względu na swe unikalne właściwości haloizyt jest przedmiotem badań wielu ośrodków naukowych pod kontem przydatności, jako składnik pasz, nośnik lekarstw, kosmetyków, a także nawozów i różnego rodzaju pestycydów. W zależności od zastosowania haloizyt może być odpowiednio modyfikowany dla uzyskania pożądaných właściwości.

W medycynie haloizyt stosowany jest głównie do produkcji lekarstw o przedłużonym działaniu. Prowadzone badania w Stanach Zjednoczonych wyraźnie pokazują różnice w prędkości uwalniania się różnych lekarstw w organizmie w postaci dotychczas stosowanej i zaabsorbowanej przez haloizyt. Leki z haloizytem uwalniają się równomiernie przez ponad 10-krotnie dłuższy czas. Dzięki temu uzyskuje się wielokrotnie lepsze ich wykorzystanie i znacznie mniejsze efekty uboczne. Warto podkreślić, iż polski haloizyt jest obojętny dla organizmów żywych, co potwierdzają badania wykazujące brak negatywnego oddziaływania na kultury bakteryjne.

Haloizyt ze złoża Dunino od wielu lat jest przedmiotem intensywnych badań nie tylko w medycynie, ale również w rolnictwie jako składnik pasz i premiksów czy jako sorbent do oczyszczania powietrza na fermach hodowlanych. Przeprowadzono już badania, które potwierdzają wykorzystanie haloizytu do produkcji pasz. Już pierwsze wyniki potwierdziły, iż ma on pozytywny wpływ na stan zdrowia zwierząt. Badania wykazały też, iż dodatek haloizytu do pasz spowodował znaczną redukcję zawartości w nich aflatoksyny B1, bakterii i grzybów. Eksperymenty te są o tyle istotne, że otwierają one drogę do zastosowania haloizytu połączonego z wybranymi rodzajami środków ochrony roślin, jako dodatku do materiału siewnego. Liczne badania potwierdzają,

że straty w tym materiale w czasie jego przechowywania z powodu chorób, insektów itp. mogą przekraczać nawet 20% i ograniczenie ich z zapewnieniem ochrony w pierwszym okresie rozwoju rośliny może istotnie przyczynić się do wzrostu plonów.

Porowata struktura haloizytu i jego obojętność na czynniki fizykochemiczne gleby (np. pH) oraz fakt, iż jest on naturalnym glinokrzemianem występującym w przyrodzie sprawiają, że może być idealnym nośnikiem nawozów sztucznych. Może on być stosowany w dwóch postaciach: zawiesiny wodnej oraz w postaci stałej, jako proszek lub granulata.

Wodna zawiesina nawozowa może zawierać drobne, pyliste ziarna haloizytu nasycone czynnikiem aktywnym. Z zawiesiny rozpylonej na roślinie w krótkim czasie odparowuje woda, a na powierzchni liści pozostają drobne ziarna, zawierające w całej swej porowatej objętości niezbędne dla rośliny składniki odżywcze. Dzięki drobnej strukturze ziaren haloizytu, rozpylona zawiesina zapewnia równomierny rozkład substancji aktywnej i optymalne pochłanianie nawozu. Ilość uwalnianej substancji zależy od warunków otoczenia, tzn. ilości wody i wilgoci w powietrzu oraz od temperatury. Bezpośrednie przyleganie ziarna do liścia może powodować przenikanie wody z komórek liścia do ziarna na zasadzie naczyń włoskowatych i tym samym umożliwia odżywianie rośliny nawet w czasie braku opadów.

Badania przeprowadzone m.in. we Włoszech i Hiszpanii nad zastosowaniem haloizytu, jako nośnika nawozów do listnych potwierdziły, że haloizyt znacznie przedłuża skuteczność ich działania, przy równoczesnym znacznym zmniejszaniu ich dawki. Sam nawóz zastosowany w postaci zawiesiny wodnej został spłukany po krótkim czasie i liście pozbawione składników odżywczych uschły. Długotrwałe oddziaływanie nawozu z haloizytem pozwala roślinie prawidłowo rozwijać się przez cały okres wegetacji.

Haloizyt może być rozprowadzany do gruntu również w postaci granulatu nasyconego substancją aktywną. Ze względu, iż wielkość ziaren ma wpływ na czas uwalniania substancji aktywnej, może ona być dobierana w zależności od przeznaczenia nawozu i warunków jego stosowania. Natomiast sam haloizyt po wypłukaniu z niego nawozu może stanowić pożyteczny składnik gleby zapewniający jej w przyszłości retencję wody, a także składników odżywczych. Należy podkreślić, że takich właściwości nie mają polimerowe otoczki żywiczne, siarka czy też oleje naturalne.

Haloizyt ze względu na swoje specyficzne właściwości znalazł zastosowanie, jako dodatek aktywny do tworzyw sztucznych, czego potwierdzeniem są eksperymenty przeprowadzone w Instytucie Chemii Przemysłowej w Warszawie [10]. Wykonane badania dotyczyły haloizytu, jako napełniacza

do pilipropylenu. Właściwości aplikacyjne otrzymanych kompozytów zależały w dużej mierze zarówno od rodzaju zastosowanego haloizytu, jak również gatunku polipropylenu. Zaobserwowano, że znaczna poprawa parametrów wytrzymałościowych kompozytów zależy od zawartości metali przejściowych znajdujących się w próbce napelnacza, a przede wszystkim od obecności jonów żelaza, które mają niekorzystny wpływ na poprawę właściwości mechanicznych kompozytów. Z przeprowadzonych eksperymentów wynika, że im mniejsza zawartość żelaza w haloizycie, tym lepsze właściwości aplikacyjnych kompozytów. A zatem wykorzystanie haloizytu, jako napelnacza do polipropylenu umożliwi otrzymanie tworzyw sztucznych mogących mieć zastosowanie w produkcji różnego rodzaju folii, geomat itp., jak również, jako materiałów konstrukcyjnych w zależności od właściwości kompozytu.

Haloizyt wydobywany w Polsce wykorzystano również do otrzymywania kompozytów, w których jako osnowę polimerową użyto żywicy poliestrowej [11]. Zaobserwowano poprawę właściwości mechanicznych i termicznych otrzymanych zmodyfikowanych polimerów. Uzyskane kompozyty zbadano w kierunku stopnia zdyspergowania oraz wielkości wprowadzonych cząstek haloizytu. Z przeprowadzonych badań strukturalnych metodą SEM wynika, iż otrzymano kompozyty o zadowalającym stopniu zdyspergowania haloizytu w żywicy poliestrowej oraz że zastosowane metody modyfikacji haloizytu doprowadziły do uzyskania napelnacza charakteryzującego się różnorodnością kształtu i wielkości. Zauważono również, że dodatek haloizytu powoduje zwiększenie czasu żelowania kompozytów z żywicą poliestrową, a także wpływa korzystnie zmniejszając skurcz kompozytu występujący w czasie procesu utwardzania. Badania właściwości mechanicznych w teście rozciągającym wskazują, iż zastosowanie haloizytu wpływa bardzo korzystnie na parametry wytrzymałościowe zwiększając moduł Younga i wytrzymałość przy rozciąganiu większości badanych kompozytów. Największy wzrost wytrzymałości przy rozciąganiu, ponad 40%, uzyskano w przypadku kompozytów z haloizytem modyfikowanym chemicznie oraz za pomocą ultradźwięków. Analiza wyników badań właściwości kompozytów w teście zginającym wykazała, iż największy wzrost strzałki ugięcia w granicach 50-60% uzyskano w przypadku kompozytów z haloizytem wprowadzonym w ilości nieprzekraczającej 5% wag. Wyniki badań odporności termicznej metodą TGA w argonie otrzymanych kompozytów wykazały korzystny wzrost temperatury, w której następuje największy ubytek masy próbki kompozytu. Uzyskano poprawę odporności termicznej w zakresie od 10 do 20°C dla wszystkich badanych rodzajów kompozytów.

Wszelkie dotychczasowe badania nad otrzymaniem nowych kompozytów, wykazały pozytywny wpływ haloizytu na parametry wytrzymałościowe

i termiczne różnych materiałów polimerowych. Należy jednak podkreślić, iż kluczowe znaczenie w tego typu eksperymentach ma zachowanie pewnych warunków procesu takich jak odpowiednie rozdyspergowanie haloizytu w matrycy polimerowej, optymalna aktywacja powierzchni haloizytu czy dobór optymalnej dawki dodatku.

Haloizyt znalazł zastosowanie do otrzymywania hybrydowych nieorganiczno-organicznych materiałów [13-17], w szczególności modyfikowanych funkcjonalnymi silanami.

Podsumowując, liczne eksperymenty pokazują ogromne możliwości aplikacyjne polskiego haloizytu. Jego unikalne właściwości sprawiają, iż może być on wykorzystany, jako sorbent mineralny do pochłaniania różnorodnych substancji np. w ratownictwie przemysłowym, rekultywacji terenów zdegradowanych, jako koagulant w procesie oczyszczania wody i ścieków, jako aktywny sorbent metali ciężkich (np. kadmu i rtęci), jako uniwersalny wypełniacz w nanotechnologii, sorbent w procesie stabilizacji i detoksykacji odpadów przemysłowych czy komponent pasz, poprawiający kondycje zwierząt. A zatem jest to bardzo interesujący minerał nie tylko ze względu na łatwość dostępu tego surowca w kraju oraz niski koszt jego wydobycia, ale także z powodu szerokich możliwości jego zastosowania zarówno w różnym stopniu rozdrobnienia jak również po funkcjonalizacji chemicznej.

LITERATURA

1. Królikowski W., Roslaniec Z., Nanokompozyty polimerowe, Kompozyty, 2004, 9, 3-16
2. Bolewski A., Budkiewicz M., Wyszomirski P., Surowce ceramiczne, Wydawnictwa Geologiczne. Warszawa 1991, ISBN 83-220-0412-5
3. Sarbak Z., LAB Laboratorium, Aparatura, Badania 2005, 3
4. Costanzo P.M., Giese R.F., Lipsicas M., 1984, Static and dynamic structure of water in hydrated kaolinites. Clays and clay Minerals, 32, 419-428
5. Veerabadran N.G., Price R.R., Lvov Y.M., Nano: Brief Reports and Reviews 2007, 2, 115-120
6. <http://www.intermark.pl/kopalnia-dunino.html>
7. Materiały firmy Intermark Sp. z o.o.
8. Kuczyńska H., Kamińska-Tarnawska E., Sołtys J., Kopalina z pokładów "Dunino" jako nanosurowiec do otrzymywania farb, Przemysł Chemiczny 2011, 1
9. Opaliński S., Korczyński M., Kołacz R., Dobrzański Z., Żmuda K., Zastosowanie wybranych glinokrzemianów jako adsorbentów

- amoniaku, Przemysł Chemiczny 2009-5
10. Szczygielska A., Kijeński J., Zastosowanie haloizytu jako napełniacza do modyfikacji polipropylenu, *Kompozyty* 10: 2 (2010) 186-191
 11. Szczygielska A., Kijeński J., Kozłowski P., Modyfikacja polimerów. Stan i perspektywy w roku 2009
 12. MeiLing Zou, MingLiang Du, Han Zhu, CongSheng Xu, YaQin Fu, Green synthesis of halloysite nanotubes supported Ag nanoparticles for photocatalytic decomposition of methylene blue *J. Phys. D: Appl. Phys.* 45(2012) 325302 (7pp) doi:10.1088/0022-3727/45/32/325302
 13. Ravindra Kamble, Manasi Ghag, Sheetal Gaikawad, Bijoy Kumar Panda , Halloysite Nanotubes and Applications: A Review , *Journal of Advanced Scientific Research, J Adv Scient Res*, 2012, 3(2): 25-29
 14. Yuri Lvov, Elshad Abdullayev, Functional polymer–clay nanotube composites with sustained release of chemical agents, *Progress in Polymer Science* 38 (2013) 1690-1719
 15. Wang Jinhua, Zhang Xiang, Zhang Bing, Zhao Yafei, Zhai Rui, Liu Jindun, Chen Rongfeng, Rapid adsorption of Cr (VI) on modified halloysite nanotubes, *Desalination* 259 (2010) 22–28
 16. Barrientos-Ramírez S., Montes de Oca-Ramírez G., Ramos-Fernández E.V. , Sepúlveda-Escribano A., Pastor-Blas M.M., González-Montiel A., Surface modification of natural halloysite clay nanotubes with aminosilanes. Application as catalyst supports in the atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate, *Applied Catalysis A: General* 406 (2011) 22– 33
 17. Zhang J., Zhang D., Zhang A., Jia Z., Jia D., Dendritic polyamidoamine-grafted halloysite nanotubes for fabricating toughened epoxy composites, *Iran Polym. J.* 2013, doi:10.1007/s13726-013-0151-5

Rozdział 11

ZASTOSOWANIE BIOMASY MAKROGLONÓW Z JEZIOR WIELKOPOLSKI

Bogusława Łęska¹, Beata Messyasz², Grzegorz Schroeder¹

¹ Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii,
ul. Umultowska 89B, 61-614 Poznań

² Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Biologii,
Instytut Biologii Środowiska, Zakład Hydrobiologii, ul. Umultowska 89,
61-614 Poznań

1. WSTĘP

Jeziora położone na terenie Wielkopolski to głównie zbiorniki eutroficzne. Oznacza to, że woda takich zbiorników obfituje w substancje biogenne oraz materię organiczną. Osady dennie w tego typu jeziorach mają charakter mułu gnilnego, a ich barwa może być nawet czarna w skutek nagromadzenia siarczków. Częste zakwity planktonu oraz dobrze rozwinięta roślinność litoralna, a wśród niej także makroskopowe zielenice z rodzaju *Ulva* i *Cladophora* (Messyasz 2009, Messyasz i in. 2013), wskazuje na wysoką produkcję biomasy, w tych jeziorach. Odkładające się w warstwie przydennej słabo rozłożone osady sapropelu oraz zachodzące intensywnie procesy mineralizacji, które w konsekwencji prowadzą do deficytu tlenowego potwierdzają eutroficzny charakter niektórych zbiorników wodnych na terenie Wielkopolski. Stężenie biogenów w wodach jezior, a zwłaszcza azotu, cały czas utrzymuje się na wysokim poziomie, co potwierdzają wcześniejsze i aktualnie prowadzone badania (Burchardt i Pawlik-Skowrońska 2005, Burchardt i in. 2007). Na stan trofii jezior Wielkopolski negatywnie wpływają następujące czynniki: odlesienie zlewni z równoczesnym zagospodarowaniem dużej jej powierzchni w celach rolniczych oraz dla

niektórych z nich sztuczne spiętrzenie wód (np. Jezioro Laskownickie).

Na terenie Wielkopolski, w zależności od obszaru i typu zbiorników wodnych występują gatunki makroskopowych glonów należące do: zielenic, krasnorostów i brunatnic. Najliczniej występują przedstawiciele zielenic (Chlorophyta), do których należą następujące rodzaje: *Cladophora*, *Ulva*, *Oedogonium*, *Rhizoclonium*, *Stigeoclonium*, *Microspora* oraz przedstawiciele nitkowatych różnowiciowców (Xanthophyceae), do których zaliczamy rodzaje: *Tribonema* i *Vaucheria*. Siedliska makroskopowych zielenic, ze względu na szybkie tempo wzrostu, przy sprzyjających warunkach abiotycznych i biotycznych mogą występować masowo w ekosystemach śródlądowych. Biomasa słodkowodnych makroglonów, podobnie jak glonów morskich, znajduje zastosowanie w przemyśle do produkcji kosmetyków, produktów spożywczych, suplementów diety oraz znajduje zastosowanie w rolnictwie ekologicznym, czy też w oczyszczalniach ścieków (Schroeder i in. 2013). Prowadzone intensywne badania nad zastosowaniem biomasy makroglonów w różnych gałęziach przemysłu wskazują, że w niedalekiej przyszłości będzie wytwarzany z biomasy glonów również biogaz i energia elektryczna.

2. CHARAKTERYSTYKA JEZIOR POJEZIERZA CHODZIESKIEGO I DORZECZA WELNY

Według *Katalogu Jezior Polski* wydanego w 1954 r., ogólna liczba jezior w Polsce o powierzchni ponad 1 ha wynosiła 9296. Ich całkowitą powierzchnię szacowano na 316 927 ha, co stanowiło 1,014% obszaru kraju. Obecnie, ustalenie ostatecznej, dokładnej liczby, łącznej powierzchni i zasobów wodnych jezior nastręcza wiele trudności. Wynika to przede wszystkim z niedostępności jednolitych materiałów kartograficznych w odpowiedniej skali oraz zjawiska okresowych zaników jezior o mniejszej powierzchni, na skutek niskich stanów wód podziemnych (Choiński 1995).

Charakter jeziora, jako ekosystemu zmienia się znacznie w zależności od jego morfometrii oraz typu zlewni. Środowisko fizyczne zależy od wielkości jeziora, jego głębokości, kształtu, falowania i prądów. W zbiornikach płytkich o przezroczystej wodzie światło dociera do dna. Rozwój makroglonów w tego typu zbiornikach, odbywa się w całym słupie wody. W głębokich jeziorach, jak również w zbiornikach o wodzie brunatnej lub mętnej, w znacznej części mas wód, panują warunki niekorzystne dla rozwoju fotosyntetyzujących glonów. Ponadto duże otwarte jeziora są narażone na silne działanie wiatru, w przeciwieństwie do małych, śródlęśnych lub położonych między wzgórzami, gdzie ruchy wody są znacznie słabsze (Kawecka i Eloranta 1994). Silne falowanie (a więc głównie w dużych zbiornikach) ma między innymi duże znaczenie dla występowania

roślinności litoralnej i dla kształtowania się mat makroglonów (Kajak 1998). Wiele jezior na terenie Wielkopolski ma charakter przepływowy, co wpływa, na jakość wody oraz na kształtowanie się struktury bilansu wodnego. Dostawa materii, czyli substancji odżywczych zawierających: azot, fosfor czy składniki minerałów, do zbiornika wraz z wodami dopływowymi ze środowiska fizyczno-geograficznego jest bardzo duża, co zwiększa stopień zanieczyszczenia tych jezior, a tym samym duże przyrosty biomasy, w stosunku do bezdopływowych lub odpływowych zbiorników wodnych.

W Wielkopolsce największą liczbę jezior przebadano pod względem zachodzących zmian chemicznych i biologicznych z terenu Pojezierza Chodzieskiego i z dorzecza Wełny. Z tego też względu wybrano ten obszar, do badań w celu ustalenia możliwości pozyskiwania biomasy makrozielenic dla celów przemysłowych.

Pojezierze Chodzieskie położone jest między Doliną Środkowej Noteci (częścią Pradoliny Toruńsko-Eberswaldzkiej) a doliną Wełny (Kondracki 1994). Określony w ten sposób mezoregion ma około 1800 km² powierzchni i sąsiaduje z zachodnią częścią Kotliny Toruńskiej, Pojezierzem Gnieźnieńskim i Kotliną Gorzowską. Pod Chodzieżą glacieotektoniczne spiętrzone moreny osiągają wysokości 192 m n.p.m. (góra Gontyniec) i tworzą sześć koncentrycznych łuków, zwróconych wypukłością na zachód. W zagłębieniu końcowym położone jest Jezioro Chodzieskie (1,2 km², głęb. 6,7 m). Z kolei na południe od pasma moren znajdują się pola sandrowe oraz wytopiskowe rynny jeziorne, zgrupowane zwłaszcza w okolicach Wągrowca i na wschodzie od Żnina. Rynna jezior żnińskich może być uznana za wschodnią granicę Pojezierza Chodzieskiego. Do największych jezior tego mezoregionu należą: Żnińskie Duże, Kaliszańskie, Margonińskie, Żnińskie Małe, Wolskie, Tonowskie (na północ od Rogowa) oraz Durowskie, Rgielskie i Stępushowskie.

W granicach zlewni rzeki Wełny utworzono pięć rezerwatów przyrody, w tym trzy leśne, jeden wodny oraz jeden florystyczny. Częściowo jest tu również położony Park Krajobrazowy Puszcza Zielonka. Należą do niego lasy ciągnące się wokół rzeki Dzwonówki, czyli dopływu Małej Wełny. Ponadto ochroną prawną zostały objęte: dolina rzeki Wełny, rynny rzek Strugi Gołanieckiej i Małej Wełny oraz okolice jezior: Ziolo, Rogowskiego i Wolskiego. Sposób zagospodarowania zlewni tych rzek uwarunkowany jest typem występujących tam gleb. Dominują wśród nich gleby brunatne i pseudobielicowe, które rozwinęły się na podłożu piaszczysto-gliniastym. Mimo iż ich przydatność rolnicza jest zróżnicowana, to rejon w obrębie Pojezierza Gnieźnieńskiego wykorzystywany jest do intensywnej uprawy rolniczej, Duże obszary intensywnie uprawianych gruntów ornych występują także we wschodniej części Pojezierza Chodzieskiego.

Lasy występują na zachodzie opisywanego mezoregionu. Porastają one powierzchnie sandrowe w okolicy Flinty oraz piaszczyste terasy dolin rzecznych. Średni udział lasów w stosunku do całej powierzchni dorzecza wynosi 20%, czyli niewiele mniej od średniej krajowej. Największe kompleksy leśne występują po obu stronach rzeki Wełny, w jej dolnym biegu. Górna i środkowa część dorzecza jest słabo zalesiona. Doliny cieków wodnych pokrywają głównie łąki i pastwiska. Największą powierzchnię lasy zajmują w górnym biegu rzeki Flinty oraz nad Rudką i jej dopływem – Dymnicą.

Wśród jezior dorzecza Wełny, najliczniejszą grupę stanowią zbiorniki polodowcowe. Maksymalne głębokości na tym terenie osiągają jeziora rynnowe takie jak: Wolskie (28,2 m), Kaliszańskie (26,9 m), a także Wierzbiczańskie (21,6 m). Natomiast największą powierzchnią cechuje się Jezioro Rogowskie (353 ha). Wszystkie jeziora w liczbie 135, zajmują obszar 4198,9 ha, co daje im 10% udziału w ogólnej liczbie jezior położonych w Pojezierzu Wielkopolsko-Kujawskim. Najwyższa liczba jezior występuje w zlewni Strugi Potulickiej (7,25%), podczas gdy najmniejsza liczba jezior występuje w zlewni rzeki Wełnianki (0,8%). Pod względem powierzchni najczęściej spotykane są jeziora o powierzchni 1-5 ha. Przegląd wszystkich jezior zarówno pod względem ich ilości a także powierzchni znajduje się w tabeli 1.

Sieć hydrograficzną tego terenu wzbogacają małe cieki sztuczne, naturalne i melioracyjne. Melioracja gruntów w formie drenaży otwartych (powierzchniowych) i podziemnych spowodowała obniżenie zalegania pierwszego poziomu wód podziemnych, zanik zawiłgoceń w obniżeniach terenu, z równoczesnym obniżeniem poziomu wód jeziornych. Przyczyniło się to do sukcesywnego zarastania jezior i stepowienia terenu. Cechą charakterystyczną jezior w Dorzeczu Wełny jest ich zanikanie. Proces ten dotyczy 54 jezior, których łączny ubytek powierzchni to 503,0 ha w porównaniu ze stanem z lat 60-tych, co stanowi 12,0% obszaru aktualnie zajmowanego przez jeziora. Największą skalę zjawisko to osiągnęło w przypadku jezior należących do zlewni Wełnianki i Nielby.

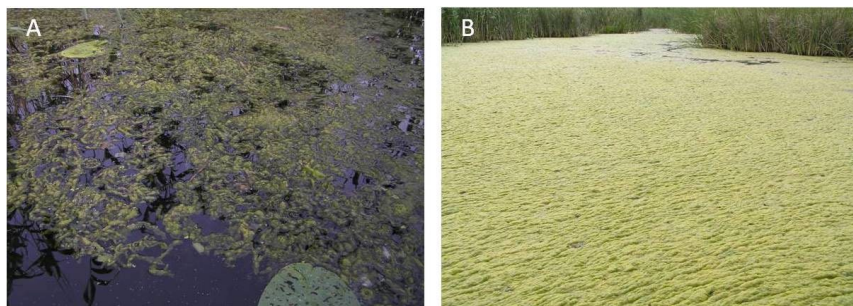
Tabela 1. Ilościowe i powierzchniowe zróżnicowanie jezior w dorzeczu Wełny na terenie Wielkopolski (za Kołodziej i in. 2002).

Wielkość jeziora w ha	Liczba jezior	% ogółu jezior	Powierzchnia jezior w ha	% powierzchni całkowitej
1-5	41	30,4	85,4	2
5-10	20	14,8	141,5	re3,4
10-20	32	23,7	433,5	10,3

Wielkość jeziora w ha	Liczba jezior	% ogółu jezior	Powierzchnia jezior w ha	% powierzchni całkowitej
20-50	18	13,3	609	14,5
50-100	11	8,2	720,5	17,2
100-1000	13	9,6	2 209,00	52,6
Razem	135	100	4 198,90	100

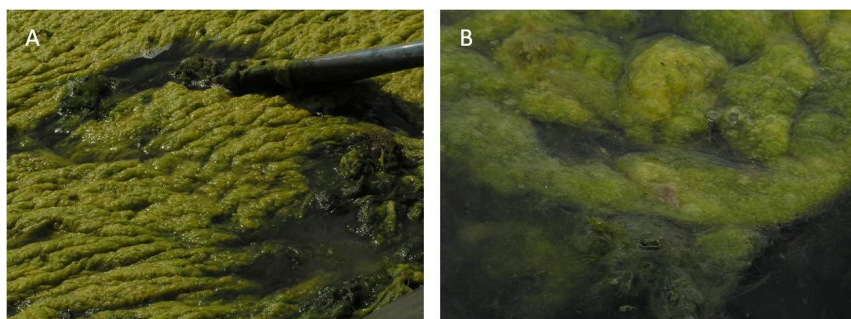
3. SŁODKOWODNE ZIELENICE MAKROSKOPOWE

Na terenie Wielkopolski plechy *Ulva* (taśma) z reguły występują przy brzegu rzeki lub jeziora. Plechy *Ulva* na powierzchni wody zbiorników śródlądowych tworzyły maty o maksymalnej powierzchni około 20 m², co obserwowano w Jeziorze Laskownicim koło Gołańczy. W przypadku rzek nizinnych (Nielba, Samica Stęszewska) powierzchnia mat tego makroglona była mniejsza (średnio 2 m²) ze względu na niewielką szerokość tych rzek. Występowanie glonów *Ulva* w wodach różnych zbiorników jest potwierdzeniem stanu ich eutrofii. Makroglony te pojawiają się bardzo często w wodach o podwyższonym stanie trofii, gdzie znajdują dogodne warunki dla rozwoju (Fletcher 1996, Graf i in. 2001). Plechom *Ulva* towarzyszyły również gatunki innych nitkowatych makroglonów m. in.: *Cladophora* ssp. oraz *Oedogonium* ssp., które występowały na powyższych stanowiskach od maja do lipca (Messyasz 2009). Plechy gatunków z rodzaju *Ulva* są często spotykane w jeziorach na terenie całej Wielkopolski, jednak powierzchnia tworzonych przez nie mat jest niewielka i tym samym ilość wytworzonej biomasy jest mniejsza w porównaniu do biomasy makrozielenicy *Cladophora*.



Ryc. 1. Charakter mat makrozielenic w jeziorach Wielkopolski: A – luźny układ maty *Ulva* w jeziorze Laskownicim, B – zwarta i duża powierzchniowo mata *Cladophora* w jeziorze Oporzyn (fot. B. Messyasz).

Makrozielenica *Cladophora* występuje z reguły w dwóch formach – zanurzonej i wolno pływającej po powierzchni wody. *Cladophora* (gałęzatką) (ryc. 1) tworzy gęste swobodnie, pływające po powierzchni wody maty (kożuchy makroglonów). Zanurzone w wodzie nitki gałęzatkki składają się wyłącznie z osobników młodych, natomiast wolno unoszące się na powierzchni wody maty to formy dojrzałe i zamierające. Biomasa gałęzatkki występuje często w skupieniu o objętości od 600 m³ do 5000 m³ szczelnie pokrywając lustro wody jeziora (ryc. 1 i 2). W przypadku rzek nitki gałęzatkki układają się równoległe do prądu wody, a w miejscach najszybszego prądu rzeki obserwuje się największą biomasa młodych form tego makroglona. Zanurzone nitki gałęzatkki często są wpłatanie w rośliny wodne porastające dno zbiornika, np. w rogatka sztywnego (*Ceratophyllum demersum* L.). W okresie od maja do sierpnia zmieniają się proporcje ilościowe pomiędzy formą zanurzoną (faza młodociana), a wolno unoszącą się (faza dojrzała i zamierająca). W maju dominują formy młode pokrywając ponad 85% powierzchni danego stanowiska. W czerwcu, w miarę spadku udziału zanurzonych form gałęzatkki, rośnie udział form wolno pływających na powierzchni lustra wody. Tworzące się makroglonowe kożuchy potrafią pokryć cała powierzchnię lustra wody jeziora, jak np. w przypadku płytkiego jeziora w Oporzynie koło Wągrowca (ryc. 1).



Ryc. 2. Biomasa gałęzatkki (*Cladophora*) szczelnie pokrywająca lustro wody w czerwcu 2013 roku: A – położona na *Ceratophyllum demersum*, B – dojrzałe formy nitkowatej *Cladophora* (fot. B. Messyasz).

Z ekonomicznego punktu widzenia zastosowanie biomasy makroglonów słodkowodnych, pochodzącej z jezior Wielkopolski, jako naturalnego surowca dla przemysłu lub rolnictwa ekologicznego może dotyczyć głównie makrozielenicy *Cladophora*. Ta makroskopowych rozmiarów zielenica nitkowata tworzy

regularnie powtarzające się, co roku duże powierzchniowo maty, które szczerlnie pokrywają słup wody płytkich jezior. Biomasa nitkowatych mat *Cladophora* na jeziorze w Oporzynie kształtowała się w roku 2013 na względnie stałym poziomie i wynosiła 674 g suchej masy·m⁻² (5896 g świeżej masy·m⁻²).

4. MATY MAKROGLONÓW A WARUNKI SIEDLISKOWE JEZIOR

Najważniejsze znaczenie dla życia biocenozy w zbiornikach wodnych ma zawartość tlenu, który obok światła i temperatury stanowi główny czynnik wpływający na przebieg procesów biologicznych. O zawartości tlenu w gospodarce tlenowej jeziora decyduje produktywność i morfometria Tlen zawarty w wodzie pochodzi z atmosfery lub z procesów fotosyntezy. Należy podkreślić, że wraz ze wzrostem intensywności falowania wody w zbiornikach wodnych dochodzi do zwiększenia zawartości tlenu w głębszych partiach tych zbiorników. Masowy rozwój makroglonów zwiększa wydatnie ilość organizmów fotosyntetyzujących w wodzie i zwiększa w ten sposób natlenienie wody. Wraz z zamieraniem plech zwiększa się ilość sedymentującej materii organicznej, która następnie jest rozkładana z wykorzystaniem tlenu obecnego w wodzie, co obniża znacznie zawartość tego gazu w wodzie powodując powstawanie obszarów beztlenowych. W jeziorach o dużej objętości hypolimnionu przeważająca część materii organicznej ulega rozkładowi bez poważniejszego wyczerpania zasobów tlenu. Z kolei w jeziorach płytszych, o zbliżonej produktywności biomasy zasoby tlenu mogą zostać całkowicie wyczerpane. W sytuacji, gdy opadająca materia organiczna osiąga poziom strefy przydennej, w postaci tylko częściowo rozłożonej, wyodrębnia się warstwa osadu bogata w substancje organiczne. W osadach dennych nadal zachodzą procesy rozkładu, przy jednoczesnym znacznym zużyciu tlenu (Lampert i Sommer 1996).

Monitoring występowania makroglonów z rodzaju *Ulva* i *Cladophora* w wodach regionu Wielkopolski jest bardzo istotny ze względu na pełnioną przez te gatunki funkcję bioindykacyjną dla wód zanieczyszczonych (Hernandez i in. 1997, Reed i Moffat 2003, Messyasz i Rybak 2009, 2011; Messyasz i in. 2013), jak i z powodu potencjalnych zaburzeń jakie mogą wywoływać plechy tych makroglonów w ekosystemach wodnych (Sfriso i in. 1987). Badania makroglonowych mat w strefie litoralu mórz wykazały przebudowę składu gatunkowego zoobentosu oraz ryb bytujących pod zwartymi matami. Najczęściej pod zwartymi matami dochodzi do powstania warunków beztlenowych, ograniczania dostępności miogenów (N, P) oraz wzmożonej produkcji siarkowodoru z obumarłych i rozkładających się plech (Raffaelli i in. 1991, Sfriso i in. 1992, Ahern i in. 1995, Narkko i Bonsdorff 1996, Romano i in. 2003). Podobnie jak w ekosystemach morskich masowo rozwijające się makrozielenice

w wodach śródlądowych na terenie Wielkopolski, mogą limitować rozwój zoobentosu słodkowodnego, a w konsekwencji i ich drapieżników (Wetzel 2001).

W sytuacji spadku nasycenia wody jeziornej tlenem poniżej 30% występują zaburzenia w czynnościach fizjologicznych ryb, łącznie z ich śnięciem. Natomiast przy postępującym zmniejszeniu zawartości tlenu dochodzi do gnicia materii organicznej z wydzielaniem siarkowodoru i w skrajnych przypadkach metanu. Siarkowodór (H_2S) w dużych ilościach jest obecny w wodach silnie zanieczyszczonych oraz w hypolimnionie, którego wody są słabo mobilne. Siarkowodór pochodzi z procesów gnicia biomasy zdominowanej przez białka lub z mikrobiologicznej redukcji siarczanów (Dojlido 1995). Natomiast metan (gaz błotny) powstaje wyłącznie w procesach beztlenowego rozkładu kwasów organicznych, przeprowadzanych przez bakterie metanowe. Metan jest gazem łatwo ulatniającym się do atmosfery i w okresie letnim może dojść do jego samozapalenia. Duże ilości metanu powstają w płytkich zbiornikach o osadach dennych z dużą miąższością (Choiński 1995).

5. METODY POZYSKIWANIA BIOMASY SŁODKOWODNYCH MAKROZIELENIC

W celu zapewnienia jak najwyższej jakości biomasy, makroglony wyławiane są z najczystszych zbiorników wodnych, pozyskiwane są ręcznie lub za pomocą łodzi wyposażonych w specjalne ramię do poboru makroglonów występujących na większej głębokości. W sytuacji, gdy mata nie występuje w formie unoszącej się na powierzchni wody, plechy pobiera się z nad dna zbierając płożące się osobniki lub zaplątane w roślinność wodną. Natomiast, gdy maty występują także w strefie pelagialu biomasę zbiera się przy użyciu łodzi stosując listwę, linę lub lekkie brony. Separacja biomasy makroglonów ze względu na jej unoszenie się na powierzchni wody z reguły jest mało kłopotliwa. Tak pozyskane surowce należy zagospodarować w ciągu dwóch godzin od momentu połowu, aby zachować aktywność biologiczną substancji zawartych w plechach glonów (Spolaroe i in. 2006). W przeciwieństwie do poboru glonów mikroskopowej wielkości, które tworzą zawiesinę w wodzie, metody te okazują się mało skuteczne (Krzemieniewski i in. 2009).

Dla celów ekonomicznych określa się biomasę świeżych glonów przypadającą na 1 m² powierzchni lustra wody. Następnie pozyskany materiał suszy się do uzyskania materii o zawartości wody <15%.

6. METODY PRZETWARZANIA BIOMASY SŁODKOWODNYCH MAKROGLONÓW

Po etapie pozyskania biomasy makroglonów konieczne jest ich odpowiednie przetworzenie do takiej formy, w której mogłyby być dalej wykorzystane, np. do produkcji kosmetyków. Pierwszym etapem przetwarzania plech makroglonów jest ich suszenie. Aby zachować substancje biologicznie czynne w glonach, tradycyjna metoda suszenia na słońcu została zastąpiona suszeniem sublimacyjnym, które polega na zmianie stałego stanu skupienia w stan gazowy z pominięciem fazy ciekłej. Można tego dokonać poprzez liofilizację, która odbywa się w specjalnych aparatach w temperaturze poniżej 0 °C, przy obniżonym ciśnieniu. Początkowo surowiec poddaje się zamrożeniu w temp. -50 °C lub z wykorzystaniem ciekłego azotu o temp. -196 °C. Surowiec jest umieszczony w próżni, gdzie następuje odparowanie wody. Ostatni etap to suszenie w temp. 40-50 °C. Po wysuszeniu makroglony są poddawane mikronizacji. Dzięki maksymalnemu rozdrobieniu materiału możliwe jest wnikanie substancji aktywnych w głębsze warstwy skóry, a przez to – bardziej efektywne działanie kosmetyku (Spolaroe i in. 2006, Fabrowska 2013).

Makroglony słodkowodne mogą być, zatem dodawane do kosmetyków, w formie zmikronizowanej, ale też w postaci ekstraktów. Najczęściej biomasę glonów poddaje się ekstrakcji wodnej lub lipidowej. Ekstrakty wodne zawierają substancje aktywne rozpuszczalne w wodzie, takie jak proteiny, polisacharydy i witaminy rozpuszczalne w wodzie. Wyciągi te są stosowane w kremach nawilżających. Natomiast ekstrakcja lipidowa umożliwia wyodrębnienie z alg fosfolipidów, glikolipidów, wolnych kwasów tłuszczowych, witamin rozpuszczalnych w tłuszczach, czy też steroidów. Ekstrakty lipidowe znajdują zastosowanie w kremach regenerujących, odżywczych i ochronnych (Spolaroe i in. 2006, Kowalska-Wochna 2009).

7. ZASTOSOWANIE BIOMASY Z ALG W PRZEMYSŁE KOSMETYCZNYM

Obserwowany obecnie trend dotyczący powrotu do kosmetyki naturalnej wymusza na producentach kosmetyków poszukiwania nowych, coraz bardziej skutecznych składników aktywnych pochodzenia naturalnego, głównie roślinnego. Makroalgi słodkowodne stanowią jeden z najbardziej atrakcyjnych i najczęściej wykorzystywanych naturalnych surowców we współczesnej kosmetyce (Kowalska-Wochna 2009). Dzięki zawartości szerokiej gamy związków biologicznie czynnych, takich jak: aminokwasy, białka, węglowodany, kwasy tłuszczowe, witaminy, polifenole, mikro- i makroelementy, algi lub ekstrakty z nich są stosowane w wielu rodzajach preparatów. W zależności od

rodzaju ekstraktu i wyodrębnionych w ten sposób substancji aktywnych, ekstrakty z makroglonów mogą mieć różne działanie: nawilżające, okluzyjne, łagodzące podrażnienia, przeciwstarzeniowe, antyoksydacyjne, przeciwtrądzikowe oraz antycellulitowe.

Współczesna kosmetologia wykorzystuje wielokierunkowe właściwości alg. Glony jako źródło cennych substancji wykazują szereg aktywności kosmetycznych (Pielesz 2010, Król i in. 2010, Stolz i in. 2005):

- dostarczają skórze substancji odżywczych i chronią ją przed niekorzystnymi czynnikami środowiska,
- oczyszczają skórę z toksyn, łagodzą stany zapalne i wykazują działanie bakteriostatyczne,
- wspomagają osmozę w obszarach międzykomórkowych i komórkową przemianę materii,
- wspomagają syntezę kolagenu i elastyny, poprawiają elastyczność i jędrność skóry oraz przywracają jej odpowiednie pH,
- oczyszczają tkanki ze szkodliwych produktów metabolicznych oraz przyspieszają rozkład nadmiaru lipidów,
- regenerują skórę, opóźniają procesy starzenia się, chronią przed wolnymi rodnikami,
- chronią skórę przed promieniami UV i związanym z tym procesem fotostarzenia,
- regulują czynności gruczołów łojowych oraz mają zdolność wchłaniania łju,
- koją podrażnienia, leczą blizny i przyspieszają gojenie się ran,
- leczą cellulit, rozstępny, łuszczycę oraz trądzik,
- chronią przed utratą wilgoci i nawilżają skórę (Fabrowska 2013).

Dodatkowo zawarte w glonach alginiany korzystnie wpływają na stabilność preparatów kosmetycznych, regulują ich konsystencję, zagęszczają, ułatwiają rozprowadzanie, zapobiegają wysychaniu emulsji typu O/W. Natomiast barwniki, np. zielony chlorofil, brunatna fukoksantyna, służą do produkcji kosmetyków kolorowych (Pielesz 2010, Król i in. 2010, Mołski 2010).

Jednym z głównych celów współczesnej kosmetologii jest jak najdłuższe utrzymanie młodego wyglądu skóry poprzez stosowanie kosmetyków typu anti-ageing. Ich zadaniem jest nie tylko redukcja istniejących już zmarszczek i przebarwień, ale przede wszystkim działanie prewencyjne, czyli zapobieganie starzeniu się skóry wywołanym przez różne czynniki zewnętrzne np. wolne rodniki (ROS). Aby zapobiec tym niekorzystnym zmianom w kosmetyce stosowane są antyoksydanty (przeciwutleniacze, antyutleniacze, zmiatacze rodników), które są zdolne do dezaktywacji wolnych rodników (Mołski M. 2010). Makroglony

są źródłem wielu antyutleniaczy, dlatego też w ciągu ostatnich lat ich właściwości antyoksydacyjne były przedmiotem wielu badań (Gómez-Ordóñez i in. 2012, Samarkoon i in. 2012). Na przykład właściwości antyutleniające były badane u różnych gatunków makroalg m.in. za pomocą metody redukcji rodników DPPH (Ngo i in. 2011). Biomasa glonów zawiera przeciwutleniacze samoistne (bezpośrednio dezaktywujące wolne rodniki), jak i czynniki kompleksujące zdolne do wiązania, w niedysocjujących kompleksach, kationy metali ciężkich, będących katalizatorami procesów utleniania. Do antyutleniaczy występujących w algach można zaliczyć m.in.: witaminę C i E, polipeptydy, związki fenolowe, β -karoten i inne karoteny, astaksantynę i inne barwniki ksantofilowe (Molski 2010, Król i in. 2010). Natomiast antyutleniaczami chelatującymi są: kwas alginowy i alginiany, ulwany, polifenole (fukole, floretole, fukofloretole), a także niektóre peptydy, jak np. karnozyna (β -alanylo-L-histydyna) (Fabrowska i Łęska 2012, Fleurence 2004). Antyoksydanty obecne w makroglonach słodkowodnych chronią przed wolnymi rodnikami nie tylko skórę, ale również składniki kosmetyków wrażliwe na procesy utleniania, np. witamina E chroni lipidy przed peroksydacją (Molski 2010).

Biomasa makroglonów zarówno morskich jak i słodkowodnych znajduje zastosowanie prawie we wszystkich typach preparatów kosmetycznych. Ze względu na wielokierunkowe działanie makroglony występują w różnych rodzajach kremów, przeznaczonych zarówno do cery suchej, zniszczonej, z wyraźnymi objawami starzenia, jak i mieszanej, tłustej ze skłonnością do trądziku. Ponadto na ich bazie powstają: balsamy, mlecza, toniki, maseczki, kosmetyki promieniochronne, preparaty ujędrniające i antycellulitowe, szampony, odżywki do włosów, mydła, żele pod prysznic, peelingi, kosmetyki kolorowe i wiele innych (Pielesz 2010, Król i in. 2010, Fabrowska 2013).

8. ZASTOSOWANIE MAKROGLONÓW W PRZEMYŚLE FARMACEUTYCZNYM

Zawartość wielu związków biologicznie aktywnych w biomacie glonów decyduje o ich zastosowaniu do celów terapeutycznych. Na rynku istnieją suplementy diety i inne preparaty na bazie glonów przeznaczone do profilaktycznego uzupełniania mikroelementów, witamin, białek lub NNKT w diecie. Pierwiastki występujące w biomacie makroglonów ulegają biotransformacji w łatwo przyswajalne związki kompleksowe bądź metaloorganiczne (Pielesz 2010).

Produkty farmaceutyczne zawierające plechy makroskopowych glonów mają różnorakie zastosowania. Ich głównym zadaniem jest stymulacja układu immunologicznego ze względu na wysoką zawartość witamin i peptydów.

Makroglony wykazują działanie przeciwbakteryjne (Ordog 2004), a także przeciwwirusowe w stosunku do wirusów: grypy, opryszczki, odry i w pewnym stopniu HIV (Pielesz 2010). Preparaty na bazie glonów obniżają poziom cholesterolu we krwi (Pielesz 2010). Ostatnie badania dowodzą, że szczególne znaczenie w tym procesie mają pozyskiwane z makrozielonicy (szczególnie rodzaj *Ulva*) ulwany, które obniżają poziom frakcji LDL, a zarazem podwyższają poziom frakcji HDL cholesterolu (Yu i in. 2003, Qi i in. 2012). Kwas alginowy wykazuje miejscowe działanie na błonę śluzową żołądka i przewodu pokarmowego, zmniejsza podrażnienia i dolegliwości bólowe. Na rynku farmaceutycznym istnieje wiele leków na bazie kwasu alginowego stosowanych w leczeniu zgagi, zapalenia przełyku i żołądka, a także preparatów przeciwbólowych (Alvesa i in. 2012). Badania laboratoryjne potwierdziły właściwości przeciwnowotworowe makroglonów (Li i in. 2008, Soltani i in. 2011, Ngo i in. 2011, Podlewski i in. 1996). Jest to związane z obecnością dużej ilości antyoksydantów w glonach, które poprzez zmiatanie wolnych rodników ograniczają rozwój chorób nowotworowych. Stwierdzono efektywność alg przeciwko wybranym liniom komórek nowotworowych, np. przeciwko nowotworom wątroby i jelita grubego (Pielesz 2010, Podlewski i in. 1996).

Oprócz tradycyjnych form leków, takich jak tabletki, kapsułki, maści i różnego typu roztwory, algi są również wykorzystywane do produkcji nowoczesnych materiałów opatrunkowych. Na bazie włókien alginianowych powstają tzw. opatrunki aktywne o dobrych właściwościach sorpcyjnych (Pielesz 2010, Mikołajczyk i in. 2008). Istnieje wiele rodzajów włókien alginianowych, tj. z: kwasu alginowego, alginianu sodu, alginianu wapnia, alginianu cynku, alginianu miedzi, czy też alginianu wapnia z dodatkiem nanokrzemionki (Qin 1996). Obecność struktury „eggs-box” w kwasie alginowym umożliwia wiązanie dużych ilości wody za pomocą mostków wodorowych z grupami $-OH$, przez co możliwe jest pochłanianie wydzieliny z rany i jej przekształcenie w żel. Im więcej dany materiał zawiera bloków guluronowych (typu GGGG) tym bardziej chłonny jest opatrunek (Pielesz 2010, Mikołajczyk i in. 2008). Zastosowanie opatrunków na bazie alginianu sodu powoduje wymianę jonów Ca^{2+} z włókna na jony Na^{+} z wysięku rany, co przyspiesza gojenie się ran ze względu na aktywację trombocytów przez jony Ca^{2+} , a w efekcie – przyspieszenie procesu krzepnięcia krwi (Tonnesen i Karlsen 2002, Qin i in. 1996). Wilgotne środowisko opatrunku również sprzyja gojeniu się ran i uśmierza ból, zaś włókna z alginianu cynku lub miedzi wykazują dodatkowe działanie bakteriostatyczne (Pielesz 2010, Fabrowska 2013).

Obecnie w farmacji bardzo istotne jest nie tylko opracowywanie nowych, coraz bardziej skutecznych leków, ale także odpowiednie dostarczenie leku do

właściwego miejsca w organizmie i jego uwolnienie w kontrolowany czasowo sposób. Wobec tego prowadzone są liczne badania nad nośnikami leków, m.in. nad ulwanami i polimerami alginianowymi pozyskiwanymi z plech makroglonów (Alvesa i in. 2012, Maticardi i in. 2008, Barrias i in. 2005). Alginy są stosowane w systemach kontrolowanego uwalniania leków jako filmy hydrożelowe w postaci mikrosfer. Wśród zalet alginianów, jako efektywnych nośników leków wymienia się: biokompatybilność, zdolność do hydratacji i tworzenia układów hydrożelowych, duża porowatość wytworzonych hydrożeli, łatwa wymiana jonowa, stosunkowo niskie koszty wytwarzania (Pielesz 2010). Matryce alginianowe znajdują zastosowanie w leczeniu różnych chorób, np. cukrzycy, choroby Parkinsona, a także chorób nowotworowych (Quong i Neufeld 1999).

Makroglony znajdują zastosowanie w wielu środkach leczniczych, począwszy od tradycyjnych form leków, takich jak tabletki, kapsułki i maści, kończąc na bardziej zaawansowanych opatrunkach aktywnych i nośnikach leków. Ponadto preparaty na bazie alg oprócz właściwości farmakologicznych wykazują także działanie regulujące konsystencję różnych form leków. Sole kwasu alginowego są, bowiem stosowane w farmacji jako tzw. substancje dodatkowe, tj. zwiększające lepkość, zagęszczające, stabilizujące zawiesiny i emulsje (Pielesz 2010, Fabrowska 2013).

9. ZASTOSOWANIE MAKROGLONÓW W OCHRONIE ŚRODOWISKA

Ze względu na właściwości chelatujące glonów makroskopowych, znajdują one zastosowanie w ochronie środowiska, m.in. w procesie biosorpcji. Jest to innowacyjna technologia, polegająca na pasywnym usuwaniu metali ciężkich ze środowiska wodnego za pomocą martwej biomasy (Pielesz 2010). Wykorzystanie biomasy makroglonów w tej metodzie pozwala na uzyskanie wysokich wydajności pojemności sorpcyjnych (w mmol pochłoniętego metalu przypadającego na 1 g biomasy) (Brinza i in. 2007). Oprócz bardzo wydajnego chelatowania metali makroglony posiadają wiele innych zalet pozwalających na ich wykorzystanie jako użytecznych biosorbentów, m.in.: wykazują szybki przyrost biomasy w krótkim czasie, mają niskie wymagania pokarmowe (woda, światło, CO₂), ponadto produkcja biomasy algowej jest przyjazna środowisku (Pielesz 2010, Romera i in. 2007).

Zdolność makroskopowych glonów do kumulowania metali sprawia, iż są one coraz szerzej wykorzystane w roli organizmów wskaźnikowych, czyli bioindykatorów (Yokohama i Ishihi 2010). Bioindykacja określa stan jakościowy środowiska przy pomocy odpowiednio dobranych gatunków bioindykatorów. A zatem obecność określonych gatunków makrozieleni, a także poziom ich liczebności w danym środowisku, mogą świadczyć o zanieczyszczeniu

danego ekosystemu metalami ciężkimi. Przykładowo, obecność zielenic z rodzaju *Ulva* w środowiskach słodkowodnych może wskazywać na skażenia wód metalami ciężkimi, takimi jak Ni, Cd i Pb (Rybak i in. 2012, Fabrowska 2013)

Makroglony charakteryzują się również zdolnością do pochłaniania pierwiastków biogennych, takich jak azot i fosfor. Dzięki temu mogą one służyć, jako biofiltry i tym samym zapobiegać eutrofizacji wód. Intensywne wchłanianie biogenów przez glony może stanowić punkt wyjścia do ich wykorzystania w oczyszczaniu wód powierzchniowych i ścieków z N i P (Copertino i in. 2009, Yokohama i Ishihi 2010, Rybak i in. 2012). Podjęto udane próby użycia makrozielenicy *Ulva* do usuwania nadmiaru azotu ze stawów w hodowli ryb (Yokohama 2010), czy też krewetek (Habaki i in. 2011). Tego typu rozwiązanie pozwala na optymalizację warunków hodowli i zapobiega zjawisku eutrofizacji oraz ewentualnej przyduchy ryb. Makrozielenica *Cladophora glomerata* również sprawdziła się w procesie kumulowania N i P z zanieczyszczonych wód. W trakcie badań zanotowano redukcję zawartości N w wodzie o 32%, zaś P o 62% (Gumbrich 1993). Ze względu na wysoką wydajność procesu biofiltracji, czy też niskie koszty, zastosowanie glonów w roli filtrów biologicznych wydaje się być korzystną alternatywą dla tradycyjnych metod oczyszczania wód i ścieków z pierwiastków biogennych (Rybak i in. 2012, Fabrowska 2013).

Makroglony mogą również wiązać jony pierwiastków promieniotwórczych, dlatego też prowadzone są liczne badania nad ich wykorzystaniem m.in. w usuwaniu radionuklidów z ciekłych odpadów promieniotwórczych. W badaniach nad sorpcją U^{6+} , Eu^{3+} i Am^{3+} z użyciem alginianu wapnia, jako biosorbenta okazało się, że wszystkie radionuklidy zostały usunięte z roztworów z wysoką wydajnością (Oszczak i Fuks 2011). Same makroglony również mogą służyć jako naturalne sorbenty pierwiastków promieniotwórczych. Na przykład *Cladophora glomerata* jest zdolna do pochłaniania izotopu cezu ^{137}Cs (Zalewska 2012). A zatem zarówno makroglony, jak i izolowane z nich substancje (alginian wapnia) mogą być wykorzystywane w badaniach środowiska morskiego jako wskaźniki obecności pierwiastków transuranowych, czy też produktów rozszczepienia paliwa jądrowego.

Proces bioakumulacji z udziałem makroglonów słodkowodnych znajduje zastosowanie w badaniach środowiskowych w wielu dziedzinach. Z uwagi na obecność substancji chelatujących w plechach glonów mogą one pochłaniać zarówno metale ciężkie, pierwiastki biogenne, jak i pierwiastki promieniotwórcze. Jako naturalne, wydajne i tanie sorbenty glony stanowią dogodną alternatywę dla tradycyjnych metod stosowanych w ochronie środowiska.

10. ZASTOSOWANIE MAKROGLONÓW W ROLNICTWIE EKOLOGICZNYM

W dobie propagowania idei ekologicznych i coraz większej tendencji konsumentów do sięgania po zdrową żywność obserwuje się ciągły rozwój rolnictwa ekologicznego. Jedną z głównych zasad rolnictwa ekologicznego jest wyeliminowanie syntetycznych środków ochrony roślin, czy też nawozów. Okazuje się, że makroalgii mogą być z powodzeniem wykorzystywane, jako naturalne pasze dla zwierząt, nawozy, biostymulatory i środki ochrony roślin (Chojnacka 2012).

Zdolność plech makroglonów do kumulowania mikro- i makroelementów sprawia, że na ich bazie są produkowane wartościowe pasze dla zwierząt. Mikroelementy takie jak: Zn, Cu, I, Fe, Mg i Mn występują w algach w postaci związków metaloorganicznych, dlatego też są łatwiej przyswajalne przez organizm zwierzęcy niż w formie nieorganicznej (Pielesz 2010, Chojnacka 2012). Podobną zależność obserwuje się w przypadku makroelementów (N, P, K, Na) (Caiozzi i in. 1968). Makrozielenice mogą dostarczać także wielu innych składników odżywczych: białek, NNKT, witamin, czy też antyoksydantów. Glony stanowią zatem doskonały materiał do suplementacji, można je również dodatkowo wzbogacać w składniki odżywcze, np. w selen i jod, na zasadzie sorpcji (Mosulishvili i in. 2002). Istnieje wiele badań potwierdzających korzystny wpływ dodatku biomasy makroglonów w żywności na wartości odżywcze zwierząt hodowlanych. Dodatek do paszy biomasy zielenicy *Cladophora glomerata* w przypadku tilapii spowodował wzrost zawartości białka ogólnego w mięsie ryb (Appler i Jauncez 1983), zaś u pstrąga tęczowego – wzrost zawartości karotenoidów (luteiny i zeaksantyny) (Welker 2001).

Oprócz żywienia zwierząt hodowlanych biomasa makroglonów znajduje szereg aplikacji w różnego typu preparatach stosowanych w celu ochrony i stymulowania wzrostu roślin. Na bazie biomasy makrozielenicy powstają:

- nawozy (stymulują kiełkowanie nasion, wzrost i rozwój roślin, zwiększają odporność na patogeny),
- fizjoaktywatory (aktywują odżywianie mineralne, fotosyntezę, przyrost biomasy),
- biostymulatory (stymulują wzrost, a tym samym plonowanie, zwiększają rozbudowę systemu korzeniowego),
- środki ochrony roślin (nadają odporność na patogeny, stymulują mechanizmy odpornościowe, zwiększają ilość plonu i jego jakość) (Chojnacka i in. 2012, Fabrowska 2013).

Makroglony słodkowodne stanowią więc cenny surowiec dla rolnictwa ekologicznego. Mogą być one wykorzystywane zarówno w postaci biomasy, jak

i ekstraktów, z których powstają odpowiednie preparaty. Obserwując dynamiczny rozwój ekorołnictwa oraz wzrost zainteresowania żywnością ekologiczną można przypuszczać, że zastosowanie makrozieleni w tej dziedzinie będzie coraz większe.

11. ZASTOSOWANIE PLECH MAKROGLONÓW JAKO BIONAWOZU

Plechy słodkowodnych makroglonów z rodzaju *Cladophora*, czy *Ulva* są rzadko przymocowane do podłoża (dna), co pozwala na wchłanianie związków azotowych i fosforowych jak i mikroelementów z wody oraz ich akumulację w komórkach. Zastosowanie makroglonów, szczególnie *Cladophora*, jako substrat do wchłaniania i kumulacji związków biogenych z wody wynika także z szybkiego tempa przyrostu ich biomasy. Jedną z metod wykorzystania ich biomasy w sytuacji masowego występowania w jeziorach Wielkopolski jest zastosowanie, jako nawozu dla upraw rolniczych. Biomasa plech makroglonów pełniących rolę substratu kumulującego N, P i mikroelementy zebrana z powierzchni wód zbiorników może stać się równocześnie ich źródłem w glebie. W wersji najprostszej biomasę makroglonów można składować, jako kompost lub też, jako bionawóz, w formie sypkiej lub granulatu i stosować bezpośrednio do nawożenia upraw. Pozwoli to ograniczyć zużycie nawozów sztucznych. Do tej pory nie opracowano jeszcze najwydajniejszej metody przetwarzania biomasy makroglonów słodkowodnych na potrzeby nawożenia upraw. Jednak doniesienia literaturowe dotyczące makroglonów z mórz i oceanów, które charakteryzują się dużą zawartością jonów ze względu na skład chemiczny wody morskiej sugerują możliwość tworzenia kompostu o podwyższonej zawartości soli mineralnych (Wosnitza i Barrantes 2005) lub nawet bogatego w mikroelementy suplementu, dodawanego do pasz dla zwierząt (Michalak i Chojnacka 2009).

Każda gleba charakteryzuje się zdolnością zatrzymywania określonej ilości składników mineralnych i organicznych. Zdolność ta zależy od stanu rozdrobnienia i składu chemicznego gleby. Szczególnie dużą zdolnością sorpcyjną odznaczają się cząstki glebowe najbardziej rozdrobnione, czyli koloidy glebowe. Ilość i jakość koloidów wywiera decydujący wpływ na zasobność gleby w składniki pokarmowe, na strukturę i wiele innych właściwości fizycznych i chemicznych gleby. Koloidy glebowe mają właściwości pochłaniania i zatrzymywania różnych związków z roztworu glebowego oraz poszczególnych składników pokarmowych wchodzących w skład soli rozpuszczonych w wodzie glebowej. Koloidalne cząstki glebowe pochłaniają oprócz innych, także pierwiastki niezbędne dla roślin, a więc potas, azot i w mniejszym stopniu fosfor. Dominujące na ternie Wielkopolski gleby piaszczyste zawierają mało cząstek koloidalnych i dlatego zdolność chłonna tych gleb jest też bardzo mała, a wprowadzone

do gleby składniki pokarmowe są łatwo wymywane w głąb gleby. Zdolność sorpcyjną gleb piaszczystych (V, VI klasa) można zwiększyć przez intensywne nawożenie obornikiem, kompostami oraz nawozami zielonymi. Propozycja zastosowania biomasy słodkowodnych makroglonów, jako bionawozu otwiera nowe perspektywy znalezienia substratu będącego alternatywą w stosunku do nawozów mineralnych. Przykładowo, tylko niewielka część fosforu z gleby jest dostępna dla roślin, pozostałą ilość wprowadza się do gleby w postaci nawozów mineralnych. Zwiększenie udziału fosforu bioprzyswajalnego w postaci bionawozu otrzymanego z makroglonów pozwoli na maksymalne wykorzystanie tej formy przez rośliny. Zastosowanie biomasy makroglonów, jako bionawozu spowoduje wprowadzenie pierwiastków biogenych w sposób naturalny do gleby, jako kompost (lub granulaty), co zwiększy jej zdolność sorpcyjną. Rozwijające się rośliny na takiej glebie będą pobierały nie tylko N, P i K, ale też wszystkie pozostałe pierwiastki, w tym mikroelementy. Obecnie, aby dostarczyć do gleby mikroelementy i niektóre makroelementy (Ca, Mg, S) trzeba stosować wzbogacone w nie nawozy mineralne (tzw. mikronawozy), albo nawóz dolistny z mikroelementami: Flovit, Biobisal. Biomasa makroglonów słodkowodnych może okazać się przy okazji tanim źródłem tych pierwiastków.

Komposty przygotowuje się z różnego rodzaju odpadów gospodarskich, np. z plew, liści, łątów, zielonych chwastów, słomy. Komposty z resztek roślinnych zawierają przeciętnie 0,3% N, 0,2% P_2O_5 , 0,4% K_2O w świeżej masie. Do masy kompostowej z powodzeniem można wykorzystać też biomasę makroglonów, które w wodach słodkich rozwijają się intensywnie od wiosny, osiągając najczęściej maksimum swojego rozwoju od połowy czerwca. Zbiór biomasy z powierzchni wody jezior mógłby następować w czerwcu i lipcu i następnie składowany w kompostowniku. Na początku września uzyskany bionawóz może być rozłożony na pola przed orkami przygotowującymi pola do zasiewów ozimych. Prysmę kompostową należy zakładać w miejscu suchym. Na wyłożoną na spód słomę (lub trociny, ale wtedy kompostowanie trwa do roku), można wyłożyć makroglony i warstwowo, ponownie słomę i makroglony. Makroglony posiadają dużo wody, co przyspieszy proces rozkładu i będzie tworzyła się „galaretka”, która z pociętą słomą na dłuższą sieczkę stworzy szybko jednorodną masę kompostową. Słoma zawiera około 90% suchej masy i zawiera stosunkowo mało azotu i dlatego kompostowanie z glonami powinno zagwarantować dobrą wartość nawozową uzyskanej masy kompostowej. Zalecana w rolnictwie dawka kompostu wynosi od 30 do 40 ton na 1ha.

Wprowadzenie do gamy nawozów granulowanych biomasę makroglonów słodkowodnych, która zawiera azot, fosfor, potas, wapń, siarkę, bor oraz kompleks mikroelementów może okazać się korzystne dla siewu zbóż ozimych

oraz rzepaku. Zawarte w biomase makroglonów składniki pokarmowe zapewniają jesienny start i przygotowanie roślin do przezimowania, azot pobudza mineralizację, fosfor wpływa na rozwój systemu korzeniowego i gospodarkę energią, węglan wapnia stabilizuje mikro-pH i stwarza warunki dla działania bakterii glebowych, a siarka podnosi efektywność wykorzystania azotu. Granulat biomasy makroglonów, mając wszystkie makro- i mikroelementy jest w stanie wspomóc roślinę w rozwoju systemu korzeniowego (wytworzenie więcej stref włóknikowych), który zapewni lepszy dostęp do wody i składników pokarmowych. Zapewni to mocniejszy rozwój biomasy źdźbeł i blaszek liściowych a tym samym przyczyni się do powstania większej ilości chlorofilu. Dzięki zmianom, które zachodzą w roślinie przy odpowiedniej dostępności pierwiastków, rośliny są lepiej zabezpieczone na wypadek stresu powodowanego przez suszę, przymrozki, wysokie temperatury, czy działanie pestycydów. W przypadku powrotu korzystnych warunków siedliskowych, rośliny szybciej nadrabiają stracony okres wegetacji intensywniejszymi procesami fotosyntezy. Ich lepiej rozwinięte organy są w stanie wyprodukować wyższy plon o lepszych parametrach jakościowych. Bionawóz z makroglonów zaaplikowany do gleby zwiększa szansę na wydanie dobrego plonu wzmagając odporność na suszę i inne czynniki wywołujące stres (P – system korzeniowy; S i K – wytrzymałość na suszę; pozostałe pierwiastki – chlorofil), tym samym powinien zwiększyć aktywność biologiczną rośliny.

Stosowanie bionawozu w warunkach słabych, przeciętnych gleb Wielkopolski może stać się ważnym elementem technologii uprawy. Dawkowanie bionawozu z makroglonów jesienią – dla rzepaku i roślin ozimych – wpłynie na wykształcenie mocnej rozety na solidnej, nisko osadzonej w glebie szyjce korzeniowej (rzepak), ale przede wszystkim powinno wspomagać rozwój mocnego systemu korzeniowego. Dobre odżywienie i nagromadzenie większych ilości substancji zapasowych dzięki lepszej fotosyntezie pozytywnie wpływa na przezimowanie roślin ozimych. Natomiast dawkowanie bionawozu w okresie wiosennym – pomoże lepiej roślinie się ukorzenić, dzięki czemu w systemie korzeniowym powstanie więcej stożków wzrostu wytwarzających więcej stref pobierania składników pokarmowych i wody. W części nadziemnej może powstać więcej rozgałęzień bocznych (np. odmiana rzepaku siana na wiosnę, goryczyca). Dzięki lepszemu zaopatrzeniu w wodę i składniki pokarmowe oraz wzmoczonej fotosyntezie roślina zawiąże więcej łuszczyń o większej liczbie nasion. Należy jednak pamiętać, że warunkiem rokującym powodzenie tego rodzaju przedsięwzięcia jest uwzględnienie możliwie zróżnicowanych wariantów dawek na rozwój wybranych gatunków roślin uprawnych z uwzględnieniem różnego podłoża.

Praca sfinansowana ze środków grantu PBS 1/A1/2/2012: „Innowacyjna technologia ekstraktów glonowych – komponentów nawozów, pasz i kosmetyków” przyznanej przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

LITERATURA

1. Ahern J., Lyons J., McLelland J., Valiela I. 1995. Invertebrate response to nutrient-induced changes in macrophyte assemblages in Waquoit Bay. *Biol. Bull.* 189 (2): 241-242.
2. Alvesa A., Pinhoa E.D., Nevesa N.M., Sousaa R.A., Reisa R.L. 2012. Processing ulvan into 2D structures: Cross-linked ulvan membranes as new biomaterials for drug delivery applications. *International Journal of Pharmaceutics.* 426: 76– 81.
3. Appler H.N., Jauncey K. 1983. The utilization of a filamentous green alga (*Cladophora glomerata* (L) Kütz.) as a protein source in pelleted feeds for Sarotherodon (*Tilapia*) niloticus fingerlings. *Aquaculture.* 30: 21-30.
4. Barrias C.C., Lamghari M., Granja P.L., Sa Miranda M.C., Barbosa M.A. 2005. Biological evaluation of calcium alginate microspheres as a vehicle for the localized delivery of a therapeutic enzyme., Wiley Periodicals, Inc.
5. Brinza L., Dring M.J., Gavrilesco M. 2007. Marine micro- and macro-algal species as biosorbents for heavy metals. *Environmental Engineering and Management Journal.* 6: 237–251.
6. Burchardt L., Pawlik-Skowrońska B. 2005. Zakwity sinic – konkurencja międzygatunkowa i środowiskowe zagrożenie. *Wiadomości Botaniczne* 49 (1/2): 39-49.
7. Burchardt L., Messyasz B., Urbańska A. 2007. The trophic status and the phytoplankton of Lake Laskownickie with reference to planned their water retention. *Teka Ochrony i Kształtowania Środowiska Przyrodniczego.* 3: 41-46.
8. Caiozzi M., Peirano P., Rauch E., Zunino H. 1968. Effect of seaweed on the levels of available phosphorus and nitrogen in calcareous soli. *Agronomy Journal.* 60: 324-326.
9. Choiński A. 1995. Aktualne tendencje zmian powierzchni jezior w Polsce. *Badania Fizjogr. Nad Polską Zach. Geografia fizyczna,* 46: 19-28.
10. Chojnacka K., Saeid A., Michalak I. 2012. Możliwości zastosowania biomasy alg w rolnictwie. *Chemik.* 66: 1235-1248.
11. Copertino M.D.S., Tormena T., Seeliger U. 2009. Biofiltering efficiency,

- uptake and assimilation rates of *Ulva clathrata* (Roth) J. Agardh (Chlorophyceae) cultivated in shrimp aquaculture waste water. *Journal of Applied Phycology*. 21: 31-45.
12. Dojlido J. R. 1995. *Chemia wód powierzchniowych*. Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok: 5-342.
 13. Fabrowska J. 2013. *Zastosowanie alg i ekstraktów algowych w preparatach kosmetycznych*, Praca magisterska + Wyd. Chemii UAM, Poznań.
 14. Fabrowska J., Łęska B. 2012. *Algae and their chelating properties*, W: Rybachenko V.I. (red.), *From molecules to functional architecture, Supramolecular interactions*. East Publisher House, Donetsk: 495-511.
 15. Fleurence J. 2004. *Seaweed proteins*. W: Yada R.Y. (red.), *Proteins in food processing* (s. 197–213), Cambridge, UK: Woodhead publishing limited.
 16. Fletcher R., L., 1996. The occurrence of “Green tide” problem. In: *Ecological studies, Marine benthic vegetation*, Eds: W. Schramm, P. Nienhuis. EEC, Brussels: 7-43.
 17. Gómez-Ordóñez E., Jiménez-Escrig A., Rupérez P. 2012. Effect of the red seaweed *Mastocarpus stellatus* intake on lipid metabolism and antioxidant status in healthy Wistar rats. *Food Chemistry*. 135: 806–811.
 18. Graf R., Kaniecki A., Kostecki M., Wrzesiński D. 2001. Functioning of main drainage pivots of the Wielkopolski National Park (Funkcjonowanie głównych osi drenażowych Wielkopolskiego Parku Narodowego). [In]: Burchardt L. (eds) *Water ecosystems of the Wielkopolski National Park (Ekosystemy wodne Wielkopolskiego Parku Narodowego)*, Wyd. Nauk. UAM, Poznań: 350-395.
 19. Gumbricht T. 1993. Nutrient removal capacity in submersed macrophyte pond systems in a temperate climate. *Ecological Engineering*. 2: 49-61.
 20. Habaki H., Tajiri S., Egashira R., Sato K. 2011. Uptake rate of ammonia-nitrogen with sterile *Ulva* sp. for water quality control in sensitive shrimp culture ponds in developing countries. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*. 25: 341-349.
 21. Hernandez I., Peralta G., Perez-Lorens J., L., Vergara J., J., 1997: Biomass and dynamics of growth of *Ulva* species in Palmones river estuary. *Journal of Phycology*. 33: 764-772.
 22. Kajak Z. 1998. *Hydrobiologia – Limnologia. Ekosystemy wód śródlądowych*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa: 5-356.
 23. Kawecka B., Eloranta P. 1994. *Zarys ekologii glonów wód słodkich*

- i środowisk lądowych. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa: 79-285.
24. Kołodziej L., Mikołajczyk M., Pułyk M., Robakowska A., Szeremietiew M., Tybiszevska E., Goszczyński J., Jutrowska E., Lewandowski P., Kędra J., Szymenderska M., Strzyż D., Kubiak P., 2002. Stan czystości wód w zlewni Welny. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Poznań: 5-356.
 25. Kondracki J. 1994. Geografia Polski. Mezoneiony fizyczno-geograficzne. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa: 5-440.
 26. Kowalska-Wochna E. 2009. Uroda i zdrowie z morskim rodowodem. *Cabines*. 33: 12-17.
 27. Król K., Klimaszka K., Łęska B. 2010. Zastosowanie alg w kosmetyce, W: G. Schroeder (red.), *Nanotechnologia, kosmetyki, chemia supramolekularna*. Cursiva, Poznań: 141-162.
 28. Krzemieniewski M., Dębowski M., Zieliński M. 2009. Glony jako alternatywa dla lądowych roślin energetycznych. *Czysta energia*. 9: 25-27.
 29. Lampert W., Sommer U. 1996. *Ekologia wód śródlądowych*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa: 51-353.
 30. Li B., Lu F., Wei X., Zhao R. 2008. Fucoidan: structure and bioactivity. *Molecules*. 13: 1671-1695.
 31. Maticardi P., Di Meo C., Coviello T., Alhaique F. 2008. Recent advances and perspectives on coated alginate microspheres for modified drug delivery, *Expert Opin. Journal of Drug Delivery*. 5: 417-425.
 32. Messyasz B. 2009. Enteromorpha (Chlorophyta) populations in River Nielba and Lake Laskownickie. *Oceanological and Hydrobiological Studies*. 38 (2): 55-63.
 33. Messyasz B., Rybak A. 2009. The distribution of green algae species from the Enteromorpha genera [syn. *Ulva*; Chlorophyta] in Polish inland waters..
 34. Messyasz B., Rybak A. 2011. Abiotic factors affecting the development of *Ulva* sp. (Ulvophyceae, Chlorophyta) in freshwater ecosystems. *Aquatic Ecology*. 45(1): 75-87.
 35. Messyasz B., Rybak A., Pikosz M., Łepkowska K. 2012. Epiphytic diatom community and calcium carbonate crystals characteristics on the surface of freshwater *Ulva* thalli. *Teka Kom. Ochr. Kszt. Środ. Przyr. – OL PAN*. 9: 96-106.
 36. Messyasz B., Rybak A., Pikosz M., Szendzina L. 2013. Fertility effects on *Ulva* thalli mass development in inland waters of Poland. *Biologie*

- Animală: 69-82.
37. Michalak I., Chojnacka K. 2009. Edible macroalga *Ulva prolifera* as microelemental feed supplement for livestock: the fundamental assumptions of the production method. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 25: 997-1005.
 38. Mikołajczyk T., Wołowska-Czapik D., Boguń M. 2008. A new generation of fibers from alginic acid for dressing materials. *Journal of Applied Polymer Science.* 107: 1670-1677.
 39. Molski M. 2010. *Chemia piękna*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
 40. Mosulishvili L.M., Kirkeasali E.I., Belokobylsky A.I., Khizanishvili A.I., Frontasyeva M.V. 2002. Experimental substantiation of the possibility of developing selenium – and iodine – containing pharmaceutical based on blue-green algae *Spirulina platensis*. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis.* 30: 87-97.
 41. Narkko A., Bansdorff E., 1996: Rapid zoobenthos community response to accumulations of drifting alga. *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, 131: 143-157.
 42. Ngo, D.H., Wijesekara I., Vo T.S., Ta Q.V., Kim S.K. 2011. Marine food-derived functional ingredients as potential antioxidants in the food industry: An overview. *Food Research International.* 44: 523–529.
 43. Ordog V. 2004. Screening microalgae for some potentially useful agricultural and pharmaceutical secondary metabolites. *Journal of Applied Phycology.* 16: 309-314.
 44. Oszczak A., Fuks L. 2011. Sorpcja na alginianie wapnia wybranych radionuklidów występujących w odpadach promieniotwórczych. <http://www.profuturo.agh.edu.pl/> dostęp 13.12.2012 r
 45. Pielesz A. 2010. *Algi i alginiany – leczenie, zdrowie i uroda*. E-book.
 46. Podlewski J.K., Chwalibogowska-Podlewska A. 1996. *Leki współczesnej terapii*, Wydawnictwo Fundacji Buchnera, Warszawa.
 47. Qi H., Liuc X., Zhang J., Duana Y., Wanga X., Zhang Q. 2012. Synthesis and antihyperlipidemic activity of acetylated derivative of ulvan from *Ulva pertusa*. *International Journal of Biological Macromolecules.* 50: 270-272.
 48. Qin Y., Gilding D.K. (1996): Alginate fibers and wound dressings. *Medical Device Technology.* 7: 32-41.
 49. Quong D., Neufeld R.J. 1999. Stability of chitosan and poly-L-lysine membranes coating DNA-alginate beads when exposed to hydrolytic enzymes. *Journal of Microencapsulation.* 16: 573-585.
 50. Raffaelli D., Limia J., Hull S., Pont S., 1991: Interactions between

- the amphipod *Corophium volutator* and macroalgal mats on estuarine mudflats. *J. Mar. Biol. Assoc.*, 71 (4): 899-908.
51. Reed R., Moffat L., 2003: Copper toxicity and copper tolerance in *Enteromorpha compressa* (L.) Grev. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 1: 85-103.
 52. Romano C., Windows J., Brinsley M. D., Staff F. J., 2003: Impact of *Enteromorpha intestinalis* mats on near-bed currents and sediment dynamics: flume studies. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 256: 63-74.
 53. Romera E., Gonzalez F., Ballester A., Blazquez M.L., Munoz J.A. 2007. Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae. *Bioresource Technology*. 98: 3344–3353.
 54. Rybak A., Messyasz B., Łęska B., Pikosz M., Fabrowska J. 2012. Wydajność asymilacji azotu na przykładzie wybranych gatunków roślin wodnych. W: G. Schroeder, P. Grzesiak (red.) *Środowisko i przemysł*. Wydawnictwo Cursiva. 3: 7-38.
 55. Rybak A., Messyasz B., Łęska B. 2012a. Freshwater *Ulva* (Chlorophyta) as a bioaccumulator of selected heavy metals (Cd, Ni and Pb) and alkaline earth metals (Ca and Mg), *Chemosphere*. 89: 1066-1076.
 56. Samarkoon K., Jeon Y.J. 2012. Bio-functionalities of proteins derived from marine algae — A review. *Food Research International*. 48: 948–960.
 57. Schroeder G., Messyasz B., Łęska B., Fabrowska J., Pikosz M., , Rybak A. 2013. Biomasa alg słodkowodnych surowcem dla przemysłu i rolnictwa [Biomass of freshwater algae as raw material for the industry and agriculture]. *Przem. Chem.* 92 (7): 1380 – 1384.
 58. Sfriso A., Marcomini A., Pavoni B., 1987. Relationships between macroalgae biomass and nutrient concentrations in the hypertrophic area of the Venice lagoon. *Mar. Env. Res.* 22: 297-312.
 59. Sfriso A., Pavoni B., Marconimi A., Orio A. A., 1992: Macroalgae, nutrient cycles and pollutants in the lagoon Venice. *Estuaries*. 15: 517-528.
 60. Soltani S., Saadatmand S., Khavarinejad R., Nejdassattari T. 2011. Antioxidant and antibacterial activities of *Cladophora glomerata* (L.) Kütz. in Caspian Sea Coast, Iran. *African Journal of Biotechnology*. 10: 7684-7689.
 61. Spolaroe P., Joannis-Cassan C., Duran E., Isambert A. 2006. Commercial applications of microalgae. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 2: 87-96.
 62. Stolz P., Obermayer B. 2005. Manufacturing microalgae for skin care.

- Cosmetics Toiletries. 120: 99-106.
63. Tonnesen H.H., Karlsen J. 2002. Alginate in drug delivery system. *Drug Development and Industrial Pharmacy*. 28: 621-630.
 64. Welker C., De Negro P., Sarti M. 2001. Green algal carotenoids and yellow pigmentation of rainbow trout fish. *Aquaculture International*. 9: 87-93.
 65. Wetzel R. G. 2001. *Limnology: Lake and River Ecosystem – Part 19: Land-water interface: attached microorganisms, littoral algae and zooplankton*. Academic Press San Diego. 1006 pp.
 66. Wosnitza M. A. T, Barrantes J. G. 2005. Utilization of seaweed *Ulva* sp. in Paracas Bay (Peru): experimenting with compost. *Journal of Applied Phycology*. 18: 27-31.
 67. Yokoyama H., Ishihi Y. 2010. Bioindicator and biofilter function of *Ulva* spp. (Chlorophyta) for dissolved inorganic nitrogen discharged from a coastal fish farm – potential role in integrated multi-trophic aquaculture. *Aquaculture*. 3: 74-83.
 68. Yu P., Li N., Liu X., Zhou G., Zhang Q., Li P. 2003. Antihyperlipidemic effects of different molecular weight sulfated polysaccharides from *Ulva pertusa* (Chlorophyta). *Pharmacological Research*. 48: 543-549.
 69. Zalewska T. 2012. Distribution of ¹³⁷Cs in benthic plants along depth profiles in the outer Puck Bay (Baltic Sea). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 293: 679-688.



ISBN 978-83-62108-28-2