

# ŚRODOWISKO I PRZEMYSŁ

TOM V

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 V

REDAKCJA  
GRZEGORZ SCHROEDER  
PIOTR GRZESIAK



CURSIVA  
2014

**Recenzenci**

prof. dr hab. Tadeusz Ossowski  
dr hab. Bogusława Łęska, prof UAM

Wydanie I  
2014

**Cursiva**

*<http://www.cursiva.pl>*

**ISBN 978-83-62108-32-9**

# Spis treści

**Książka adresowa**      **5**

**Rozdział 1**                      **11**

EKOLOGICZNE ASPEKTY UTLENIANIA SO<sub>2</sub> W APARATACH  
O MAŁEJ ŚREDNICY

*Piotr Grzesiak*

**Rozdział 2**                      **29**

UBOŻENIE PIERWOTNYCH ZASOBÓW FOSFORU. BADANIE  
REAKTYWNOŚCI SUROWCÓW FOSFORONOŚNYCH

*Barbara Cichy, Dorota Łuczowska, Marzena Pysz,  
Barbara Walawska*

**Rozdział 3**                      **57**

WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE ORAZ  
EKSPLOATACYJNE NARZĘDZI ROLNICZYCH  
Z WYTWORZONYMI KOMPOZYTOWYMI WARSTWAMI  
POWIERZCHNIOWYMI STELLITE-6/WC

*Dariusz Bartkowski, Andrzej Młynarczak, Adam Piasecki*

**Rozdział 4**                      **67**

REKULTYWACJA I REMEDIACJA GLEB OBJĘTYCH  
ODDZIAŁYWANIEM PRZEMYSŁU

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



**Rozdział 5**                      **89**

UTYLIZACJA ODPADÓW PRZEMYSŁOWYCH A STAN  
ŚRODOWISKA

*Piotr Grzesiak, Tadeusz Hłyń*

**Rozdział 6**                      **125**

SYNTEZA SUPERPARAMAGNETYCZNYCH NANOCZĄSTEK  
TLENKU ŻELAZA

*Lidia Janik, Grażyna Bartkowiak, Grzegorz Schroeder*

**Rozdział 7**                      **149**

ZDOLNOŚĆ POBORU NIEORGANICZNYCH FORM AZOTU  
I FOSFORU Z WODY PRZEZ ZIELENICE NITKOWATE Z RODZAJU  
GAŁĘZATKA (*CLADOPHORA GLOMERATA*, CHLOROPHYTA)

*Beata Messyasz, Marta Pikosz, Sandra Żurek, Jakub Hływa*

**Rozdział 8**                      **165**

RÓŻNORODNOŚĆ GATUNKOWA ORGANIZMÓW  
POROŚŁOWYCH NA MAKROSKOPOWYCH ZIELENICACH  
Z RODZAJU *CLADOPHORA*

*Beata Messyasz, Karolina Łepkowska, Marta Pikosz*

**Rozdział 9**                      **201**

STRUKTURA ZBIOROWISK FITOBENTOSU W PŁYTKIM  
JEZIORZE ŁEKNEŃSKIM Z INTENSYWNYMI ZAKWITAMI SINIC

*Beata Messyasz, Dominika Seroka*

## **Książka adresowa**

### **Grażyna Bartkowiak**

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

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza  
Centrum NanoBioMedyczne  
ul. Umultowska 85  
61-614 Poznań

### **Dariusz Bartkowski**

Politechnika Poznańska  
Instytut Technologii Materiałów  
ul. Piotrowo 3  
61-138 Poznań

### **Barbara Cichy**

Instytut Nowych Syntez Chemicznych Oddział Chemii Nieorganicznej  
„IChN” w Gliwicach  
ul. Sowińskiego 11  
44-101 Gliwice

### **Piotr Grzesiak**

Instytut Ochrony Roślin – PIB  
ul. Wł. Węgorka 20  
60-318 Poznań

**Tadeusz Hłyń**

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

**Jakub Hływa**

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

**Lidia Janik**

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

**Joanna Kurczewska**

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

**Karolina Łepkowska**

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

**Dorota Łuczowska**

Instytut Nowych Syntezy Chemicznych Oddział Chemii Nieorganicznej  
„IChN” w Gliwicach  
ul. Sowińskiego 11  
44-101 Gliwice

**Joanna Łukaszyk**

Instytut Ochrony Roślin – PIB  
ul. Wł. Węgorka 20  
60-318 Poznań

**Beata Messyasz**

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

**Andrzej Młynarczak**

Politechnika Poznańska  
Instytut Inżynierii Materiałowej  
ul. Jana Pawła II nr 24  
60-965 Poznań

**Adam Piasecki**

Politechnika Poznańska  
Instytut Inżynierii Materiałowej  
ul. Jana Pawła II nr 24  
60-965 Poznań

**Marta Pikosz**

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

**Marzena Pysz**

Instytut Nowych Syntezy Chemicznych Oddział Chemii Nieorganicznej  
„IChN” w Gliwicach  
ul. Sowińskiego 11  
44-101 Gliwice

**Grzegorz Schroeder**

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

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza  
Centrum NanoBioMedyczne  
ul. Umultowska 85  
61-614 Poznań

**Dominika Seroka**

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



**Barbara Walawska**

Instytut Nowych Syntez Chemicznych Oddział Chemii Nieorganicznej  
„IChN” w Gliwicach  
ul. Sowińskiego 11  
44-101 Gliwice

**Sandra Żurek**

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



## Rozdział 1

# EKOLOGICZNE ASPEKTY UTLENIANIA SO<sub>2</sub> W APARATACH O MAŁEJ ŚREDNICY

**Piotr Grzesiak**

Instytut Ochrony Roślin – PIB, ul. Wł. Węgorka 20, 60-318 Poznań

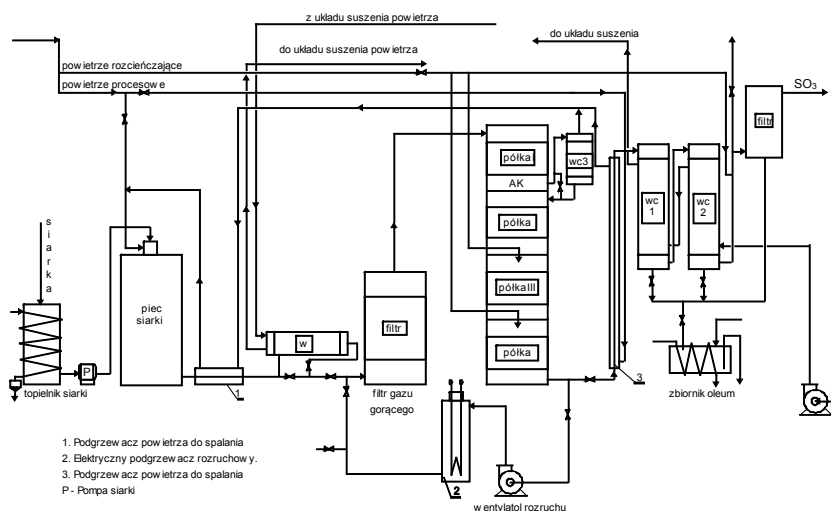
---

Przedstawiono wyniki badań wydajności procesu utleniania SO<sub>2</sub> w instalacji otrzymywania tritlenku siarki pracującej w PCC ROKITA Brzeg Dolny. Omówiono podstawy optymalizacji procesu w wydłużonym cyklu produkcyjnym, pozwalającej maksymalizować wydajność termodynamiczną aparatu kontaktowego. Obecność SO<sub>2</sub> w gazie do sulfonacji powoduje pogorszenie jakości sulfonatów i zwiększenie ilości ługu sodowego używanego do jego usuwania z gazów odlotowych.

### 1. WSTĘP

Oprócz dużych, klasycznych fabryk kwasu siarkowego pracują w Polsce tzw. instalacje wytwarzania gazowe SO<sub>3</sub>. W tych instalacjach tritlenek siarki jest produktem finalnym utleniania ditlenku siarki, używanym do sulfonacji związków organicznych. Proces przebiega tak samo jak w klasycznych instalacjach. Surowcem wyjściowym do produkcji SO<sub>3</sub> jest siarka, w wyniku spalania której powstaje SO<sub>2</sub>. Ditlenek siarki jest utleniany za pomocą katalizatora wanadowego do tritlenku siarki. Schemat instalacji pracującej w PCC ROKITA w Brzegu Dolnym przedstawiono na rysunku 1. Instalacja składa się z węzła oczyszczania i spalania siarki oraz węzła kontaktowego, w skład którego wchodzi aparat kontaktowy z wymiennikiem ciepła chłodzącym gaz po I półce aparatu kontaktowego (WC-3) oraz końcowymi wymiennikami (WC1 i 2) chłodzącymi gaz kierowany do sulfonacji. W tego typu instalacjach oczyszczanie siarki jest

realizowane na przegrodach siatkowych bez użycia pomocy filtracyjnej. Oznacza to, że w tym procesie usuwane są jedynie zanieczyszczenia mechaniczne, nie natomiast tzw. popiół, decydujący o stabilności pracy aparatu kontaktowego. Ilość pyłu transportowana z gazem na I półkę aparatu kontaktowego odpowiada zawartości popiołu w siarce. Podstawowym procesem realizowanym w instalacji wytwarzania gazowego  $\text{SO}_3$  jest konwersja ditlenku do tritlenku siarki. Wydajność procesu utleniania  $\text{SO}_2$  zależy od typu i ilości zastosowanego katalizatora, od jego właściwości oraz stosowanych parametrów pracy aparatu kontaktowego. Ze wzrostem czasu zmniejsza się wydajność termodynamiczna procesu na poszczególnych półkach aparatu kontaktowego, niezależnie od typu i właściwości stosowanego katalizatora. Jedną z przyczyn jest wzrastające zapylenie półek i towarzysząca temu zmianie parametrów pracy półek.



Rysunek 1. Schemat technologiczny instalacji otrzymywania gazowego tritlenku siarki. AK – aparat kontaktowy, WC – wymiennik ciepła

W aparacie kontaktowym pracował katalizator niskooporowy w kształcie pierścieni Raschiga. Katalizator charakteryzował się wysokim współczynnikiem pyłochłonności warstwy, co pozwalało wydłużyć cykl produkcyjny pod warunkiem prowadzenia systematycznej optymalizacji parametrów pracy stacji konwersji.

Innym powodem obniżania aktywności eksploatowanego katalizatora są zmiany zachodzące w fazie aktywnej pod wpływem tzw. moderatorów fazowych, do których zalicza się między innymi związki żelaza obecne w układzie technologicznym instalacji. Jednym z powodów ich obecności są procesy korozyjne, których wyeliminowanie w fabrykach kwasu siarkowego czy instalacjach otrzymywania gazowego  $\text{SO}_3$  nie jest możliwe.

Najważniejszym procesem wytwarzania gazowego  $\text{SO}_3$  jest konwersja ditlenku do tritlenku siarki. Reakcja ta wymaga w praktyce stosowania katalizatora. Powszechnie stosuje się katalizatory wanadowe promotorowane związkami potasu i sodu, niekiedy także związkami cezu. Katalizatory produkowane są w formie pierścieni Raschiga lub cylindrów o różnych średnicach. Najważniejszą cechą katalizatorów jest ich aktywność katalityczna, mierzona stopniem przemiany  $\text{SO}_2$  do  $\text{SO}_3$ , która zależy od wielu czynników, w tym od: rodzaju nośnika, składu fazy aktywnej ( $\text{V}_2\text{O}_5$  i  $\text{K}_2\text{O}$ ), warunków pracy (składu gazu reakcyjnego i temperatury) oraz powierzchni właściwej.

Nośnikiem fazy aktywnej w katalizatorach wanadowych jest krzemionka. Podwyższona zawartość niektórych pierwiastków w krzemionce np.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ujemnie wpływa na aktywność wytworzonych katalizatorów. O aktywności katalizatora decyduje również powierzchnia właściwa krzemionki. Jednak decydujący wpływ na aktywność katalizatora ma zawartość  $\text{V}_2\text{O}_5$  i  $\text{K}_2\text{O}$ , a właściwie stosunek molowy tych składników. Zawartość wanadu i potasu może być różna w zależności od warunków pracy. Skład fazy aktywnej decyduje o temperaturze zapłonu katalizatora i szybkości reakcji utleniania  $\text{SO}_2$  w różnych przedziałach temperaturowych.

Pracujący w warunkach przemysłowych katalizator ulega dezaktywacji, a główną przyczyną tego procesu jest rekrystalizacja układu aktywnego prowadząca do zmniejszenia aktywnych form  $\text{V}_2\text{O}_5$  i  $\text{K}_2\text{O}$  oraz zapylenie warstwy.

Katalizatory wanadowe używane do utleniania  $\text{SO}_2$  są to złożone układy w których składnik aktywny, będący w stanie ciekłym w temperaturze pracy, rozmieszczony jest na powierzchni nośnika krzemionkowego. W wyniku eksploatacji w warunkach przemysłowych następują zmiany ilościowo – jakościowe w składzie fazy aktywnej, co prowadzi do zmniejszenia aktywności katalizatora. Jedną z innych przyczyn zmniejszenia się aktywności katalitycznej katalizatorów jest utrata homogeniczności stopu składników fazy aktywnej wskutek wytrącenia się faz o wyższej temperaturze topnienia.

W przypadku nadmiernej zawartości w układzie technologicznym wilgoci może kondensować w aparacie kontaktowym lub na katalizatorze kwas siarkowy tworząc siarczan(VI) żelaza(III). Siarczan żelaza tworzy z  $\text{V}_2\text{O}_5$



i  $K_2O$  mieszaninę eutektyczną o wysokiej temperaturze topnienia. Powoduje to między innymi zjawisko tzw. wysalania powierzchniowego składników fazy aktywnej w formie twardej powłoki na powierzchniach aktywnych katalizatora. Oprócz spadku aktywności katalitycznej następuje dodatkowo pogorszenie wymiany ciepła, a także wzrost oporu hydraulicznego warstwy. W konsekwencji występuje nierównomierny przepływ gazu przez warstwę i wzrost możliwości lokalnego przegrzewania masy. Ze wzrostem zawartości żelaza w układzie fazowym K-V-S wzrasta jego temperatura topnienia. Tworzeniu się siarczanu żelaza sprzyjają takie czynniki jak: żle osuszone i oczyszczone od mgły kwasu siarkowego powietrze technologiczne lub gaz reakcyjny, częste postoje instalacji, źle przedmuchanie aparatu kontaktowego przed postojem, dopuszczenie do zbyt dużego lokalnego wychłodzenia instalacji np. z powodu braku izolacji.

Obecność  $SO_3$  lub  $H_2SO_4$  w granulce katalizatora powoduje zmniejszenie wytrzymałości mechanicznej granulek, a nawet ich rozkruszania. Podczas wyładunku, przesiewania i ponownego załadunku katalizatora do aparatu kontaktowego następuje nadmierne jego ścieranie.

Ze wzrostem czasu trwania cyklu produkcyjnego następuje systematyczny wzrost oporu hydraulicznego półek aparatu kontaktowego na skutek zapyłania się warstw. Pył osadza się głównie na I półce tworząc po pewnym czasie nieprzepuszczalną dla gazu warstwę. Powoduje to wzrost oporu hydraulicznego. Gaz zaczyna płynąć w kierunkach uprzywilejowanych tzn. w miejscach najmniejszego oporu. Następuje wyeliminowanie części katalizatora z procesu utleniania  $SO_2$  a tym samym obniżenie stopnia przemiany. Jeżeli katalizator nie zostanie w odpowiednim czasie przesiany dochodzi do lokalnych przegrzań katalizatora, czemu towarzyszą zmiany fazowe w fazie aktywnej. Zjawisko zapyłania warstwy występuje intensywnie w przypadku stosowania katalizatora cylindrycznego. Zastosowanie katalizatora w kształcie pierścieni zdecydowanie poprawia sytuację. Katalizator pierścieniowy charakteryzuje się bowiem korzystnym współczynnikiem pyłochłonności warstwy, czyli zdolnością do gromadzenia pyłu bez wzrostu oporu.

## 2. OPIS PROCESU I PARAMETRY TECHNOLOGICZNE INSTALACJI

Instalacja otrzymywania gazowego  $SO_3$  stosuje technologię firmy Mazzoni i składa się z następujących węzłów technologicznych:

- osuszania powietrza procesowego,
- przygotowania, filtracji i spalania siarki,
- kontaktowego.

Proces technologiczny przebiega w sposób następujący: powietrze wstępnie oczyszczone w filtrze tłoczone jest przez agregat chłodniczy i kolumnę osuszającą

do pieca w którym następuje spalanie siarki. Zawartość wilgoci w powietrzu zależy od sprawności układu chłodniczego oraz skuteczności sorpcyjnej wypełnienia osuszacza i odpowiada temperaturze punktu rosy powietrza suchego. Źródłem SO<sub>2</sub> jest spalana w piecu siarka ciekła. Ten gatunek siarki zawiera do 0,04% popiołu. W węźle filtracji siarki nie przewiduje się głębszego oczyszczania siarki, a jedynie oczyszcza się ją od większych zanieczyszczeń, które mogłyby uszkodzić pompy tłokowe, tłoczące siarkę do pieca. W piecu następuje spalanie siarki w wyniku czego tworzy się SO<sub>2</sub> i wydzielą znaczna ilość ciepła. W wyniku tego gaz technologiczny podgrzewa się do temperatury około 700°C. Gorący gaz kierowany jest poprzez wymienniki ciepła do aparatu kontaktowego. Temperatura gazu wlotowego na I półkę aparatu wynosi ok. 440°C. W aparacie kontaktowym następuje utlenienie SO<sub>2</sub> do SO<sub>3</sub>. Proces ten przebiega na czterech półkach kontaktowych, załadowanych katalizatorem wanadowym. Po I półce ciepło reakcji jest odbierane w wymienniku ciepła, w którym podgrzewa się wodę. Regulacja temperatury gazu kierowanego na II półkę aparatu kontaktowego odbywa się poprzez zmianę natężenia przepływu wody przez wymiennik, natomiast gazu na pozostałe półki regulowana jest dodatkami osuszonego, zimnego powietrza. Gaz z aparatu kontaktowego kierowany jest do sulfonatorów.

### Projektowe parametry aparatu kontaktowego

#### Skład gazu reakcyjnego:

SO <sub>2</sub>	6 %
O <sub>2</sub>	15 %
N <sub>2</sub>	79
Natężenie przepływu gazu	1400 - 1600 Nm <sup>3</sup> /h
Prędkość liniowa przepływu gazu	0,3 – 0,4 Nm/s

#### I półka AK

Katalizator typ MKH2-R11	pierścienie φ 11/4 mm
Wysokość warstwy	0,500 m
Objętość katalizatora	0,615 m <sup>3</sup>
Masa katalizatora około	340 kg

#### II półka AK

Katalizator MKH2-R11	pierścienie φ 11/4 mm
Wysokość warstwy	0,500 m
Objętość katalizatora	0,615 m <sup>3</sup>
Masa katalizatora około	340 kg

III półka AK	
Katalizator MKH2-R11	pierścienie $\phi$ 11/4 mm
Wysokość warstwy	0,600 m
Objętość katalizatora	0,738 m <sup>3</sup>
Masa katalizatora około	370 kg
IV półka AK	
Katalizator MKH2-R11	pierścienie $\phi$ 11/4 mm
Wysokość warstwy	0,750 m
Objętość katalizatora	0,923 m <sup>3</sup>
Masa katalizatora około	460 kg
Całkowita objętość katalizatora	2891 dm <sup>3</sup>
Całkowita masa katalizatora	1510 kg

### 3. PRZEBIEG I WYNIKI BADAŃ

Ze względu na istniejące uwarunkowania pracy instalacji otrzymywania gazowego SO<sub>3</sub> w realizowanych cyklach produkcyjnych, wynikające z małej średnicy aparatu kontaktowego, dokonuje się cyklicznych badań wydajności procesu utleniania SO<sub>2</sub>. W ciągu roku wykonywane były dwie serie pomiarowe w ostępach czasowych co 6 miesięcy. Badania były prowadzone przy zachowaniu metodyki opracowanej specjalnie dla potrzeb optymalizacji parametrów pracy wytwórni gazowego SO<sub>2</sub> [1]. Określane było stężenie SO<sub>2</sub> w różnych punktach bilansowych. W oparciu o uzyskane wyniki obliczano przemianę SO<sub>2</sub> do SO<sub>3</sub>. Równocześnie dokonywano pomiaru ciśnień i pomiaru temperatur w tych samych punktach bilansowych oraz obliczono opory hydrauliczne poszczególnych półek i aparatów.

Badania wydajności procesu utleniania SO<sub>2</sub> obejmowały cykl produkcyjny 2009 – 2012. Wyniki badań wydajności procesu zestawiono w tabeli 1, natomiast wyniki badań oporów hydraulicznych poszczególnych półek aparatu kontaktowego zestawiono w tabeli 2.

W ocenianym cyklu produkcyjnym instalacja pracowała przy stabilnych parametrach. Stężenie SO<sub>2</sub> w gazie kierowanym do aparatu kontaktowego wahało się od 4,8 do 5,2%. W początkowym okresie przemiana na I półce wynosiła powyżej 61% – tabela 1, rysunek 2. Ze wzrostem czasu trwania cyklu przemiana na I półce zaczynała spadać do wartości około 55%. W końcowym okresie cyklu spadła do wartości poniżej 50%. Jeżeli jest prowadzona optymalizacja parametrów pracy aparatu kontaktowego, obejmuje ona także zoptymalizowanie rozkładu katalizatora na poszczególnych półkach w sposób umożliwiający

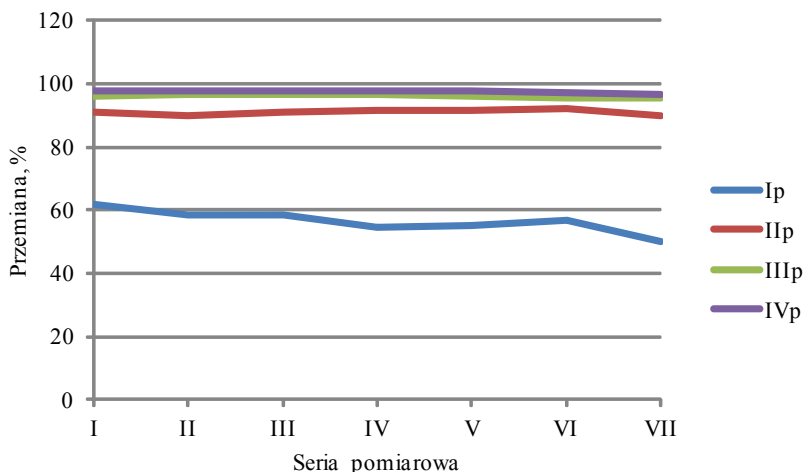
przejmowanie większego obciążenia przez pozostałe półki. Ten mechanizm jest oczywiście możliwy tylko w pewnym zakresie obciążenia, takim na ile pozwalają gabaryty aparatu kontaktowego.

*Tabela 1. Wydajności procesu utleniania  $SO_2$*

<b>Półka</b>		<b>Seria pomiarowa</b>					
Seria	I	II	III	IV	V	VI	VII
Data	05.2009	11.2009	06.2010	12.2010	04.2011	10.2011	03.2012
I	61,6	58,5	58,3	54,4	54,9	56,6	49,9
II	91,2	91,1	91,2	91,4	91,6	92,1	89,8
III	95,1	96,7	96,3	96,5	96,3	96,8	95,7
IV	97,7	97,6	97,5	97,5	97,1	97,8	97,1

*Tabela 2. Opory hydrauliczne półek aparatu kontaktowego*

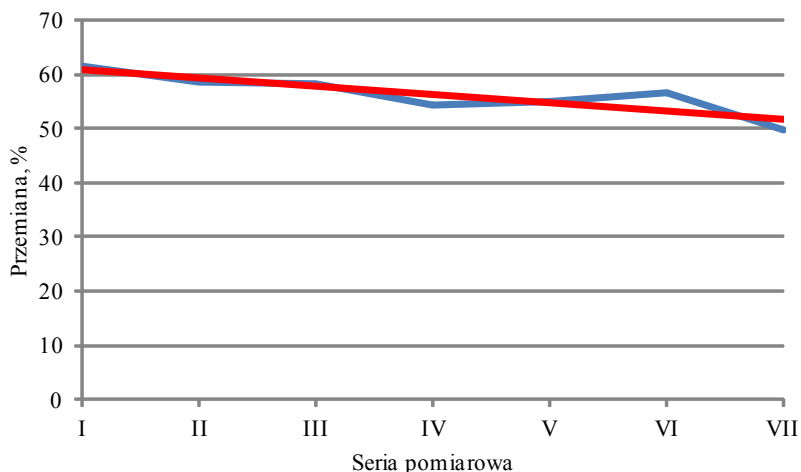
<b>Półka</b>		<b>Seria pomiarowa</b>					
Seria	I	II	III	IV	V	VI	VII
Data	05.2009	11.2009	06.2010	12.2010	04.2011	10.2011	03.2012
I	44,0	44,6	47	41	79,6	63	180,2
II	41,1	45,6	48	44	69,0	66	75,4
III	60,1	55,3	62	55	76,5	75	51,3
IV	65,8	75,2	80	66	99,6	84	80,0



Rysunek 2. Zmiany przemian całkowitych od czasu trwania cyklu produkcyjnego

Przemiana po drugiej półce stabilizowała się na poziomie około 91%, poza końcowym okresem cyklu, kiedy spadła poniżej 90%. Natomiast przemiana po III półce wynosiła na początku ocenianego cyklu produkcyjnego minimum 96% i była stabilna przez większość cyklu. Dopiero pod koniec cyklu rejestrowano jej spadek do poniżej 96%. O wydajności procesu na III półce decyduje już wielkość ciśnienia parcjalego  $\text{SO}_3$  i dlatego możliwości optymalizacji temperatury wlotu gazu na półkę są ograniczone. Z jednej strony proces potrzebuje wyższej temperatury dla zwiększenia szybkości reakcji utleniania  $\text{SO}_2$  (ilość katalizatora). Z drugiej zaś podwyższanie temperatury powoduje ograniczenia kinetyczne procesu spowodowane obecnością w gazie  $\text{SO}_3$ . Dlatego szukanie na III półce kompromisu pomiędzy wydajnością procesu, a szybkością reakcji jest trudne. W przypadku tego aparatu przemianę po III półce na poziomie 96% należy uznać jako akceptowalną. Dotyczy to również ostatniej półki (IV półki w tym układzie). Przemiana całkowita od początku cyklu produkcyjnego stabilizowała się na poziomie minimum 97%. Pod koniec cyklu spadła do poniżej 97%.



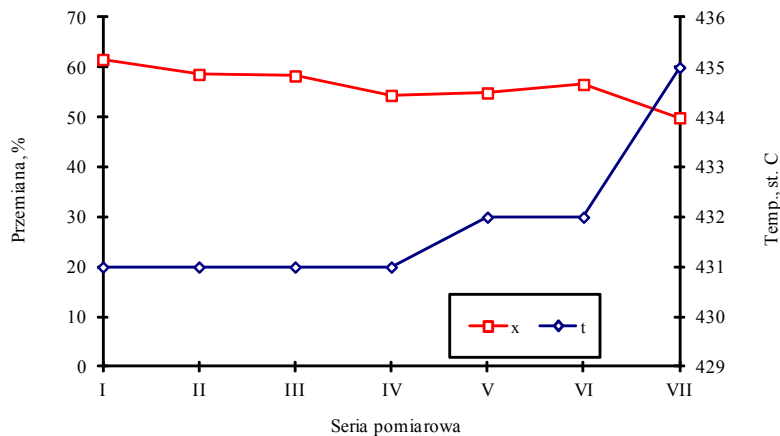


Rysunek 3. Zależność przemiany całkowitej od czasu trawina cyklu produkcyjnego

Nieznaczne wahania przemiany na I półce obserwowane w początkowym okresie cyklu produkcyjnego były najprawdopodobniej wynikiem zmian obciążenia masowego i objętościowego aparatu kontaktowego. Natomiast powodem systematycznego spadku wydajności procesu utleniania  $\text{SO}_2$  na I półce był wzrost oporu hydraulicznego półki spowodowany czasem pracy katalizatora bez przesiewania – rysunek 3. Ze wzrostem zapylenia warstw zmniejsza się bowiem dostępność reagentów do powierzchni katalitycznie czynnej. Natomiast powodem wahań przemiany na II półce były ograniczone możliwości przyjmowania obciążenia z I półki przy stosowanych parametrach w wyniku zbyt małej ilości katalizatora. Możliwości stosowania wymaganego nadmiaru katalizatora są przy tej konstrukcji aparatu kontaktowego ograniczone. Na pozostałych półkach rejestrowano umiarkowane zmiany wydajności termodynamicznej procesu po III i IV półce, co oznaczało zdolność tych półek do przyjmowania obciążenia z pierwszych półek – rysunek 2. Dopiero pod koniec cyklu (seria VI i VII) przemiana po III półkach spadła poniżej 96%, natomiast po IV półce spadek zarejestrowano dopiero podczas realizacji ostatniej serii pomiarowej tj. po 42 miesiącach nieprzerwanej pracy instalacji. Taki obraz wydajności termodynamicznej aparatu kontaktowego był wynikiem prowadzonej optymalizacji, która pozwalała stabilizować całkowitą przemianę  $\text{SO}_2$  na akceptowanym i wysokim poziomie.

W ocenianym cyklu stosowano optymalne parametry temperaturowe

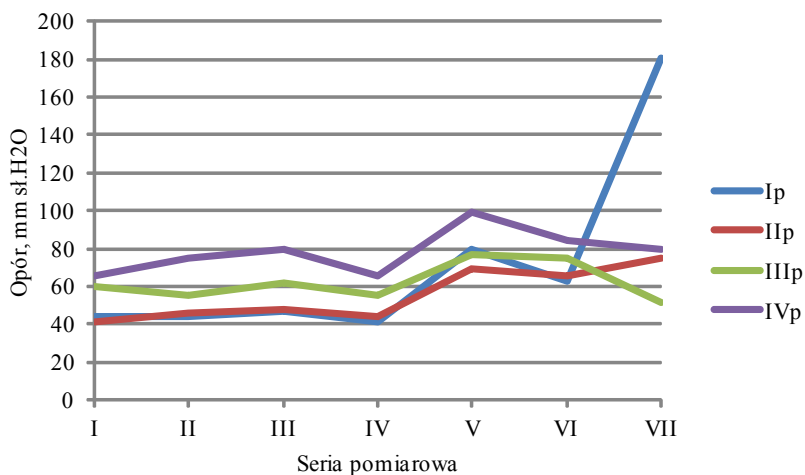
pracy aparatu kontaktowego. W początkowym okresie cyklu temperatura gazu kierowanego na I półkę była stabilna i wynosiła 431°C – rysunek 4.



Rysunek 4. Zależność przemiany i temperatury na I półce od czasu pracy

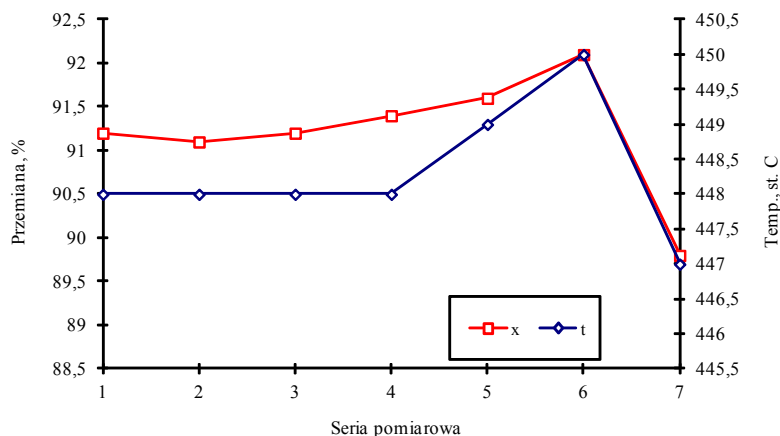
Na dalszym etapie przebiegu cyklu, kiedy rejestrowano powolny spadek przemiany na I półce zaczęto stosować nieco wyższą temperaturę gazu wlotowego na półkę. Pod koniec cyklu, kiedy przemiana spadła poniżej 50%, temperatura gazu wynosiła 435°C. Korzystna temperatura gazu kierowanego na I półkę powinna wynosić dla tego aparatu około 432 – 435°C. Przesuwanie przedziału temperaturowego pracy I półki w kierunku wyższych temperatur jest właściwym zabiegiem, dającym możliwość obniżenia czasu kontaktowania i tym samym zwiększenia szybkości reakcji utleniania  $\text{SO}_2$ . Jednak skuteczność tego zabiegu jest zależna od oporu hydraulicznego półki. W przypadku dużego wzrostu (co miało miejsce) podwyższenie temperatury gazu nie daje już oczekiwanego efektu – rysunek 5. Pod koniec ocenianego cyklu produkcyjnego opór I półki wzrósł z 44 mm sł.  $\text{H}_2\text{O}$  do powyżej 180 mm sł.  $\text{H}_2\text{O}$ . W przypadku katalizatora pierścieniowego tak duży wzrost zapowiada gwałtowne narastanie tego parametru ze wzrostem czasu pracy instalacji. W wyniku nadmiernego zapylenia warstwy katalizatora półkowy przepływ gazu nie jest równomierny. Tworzą się martwe kinetycznie stożki, w wyniku czego część warstwy katalizatora jest wyłączona z procesu, co skutkuje spadkiem przemiany pomimo korekty temperatury. Jeżeli przemiana na I półce spada bez możliwości jej utrzymania,

pozostałe półki (szczególnie II półka) powinny przejmować wyższe obciążenie z I półki pod warunkiem zastosowania właściwego nadmiaru katalizatora.



Rysunek 5. Zmiany oporów hydraulicznych półek od czasu trwania cyklu produkcyjnego

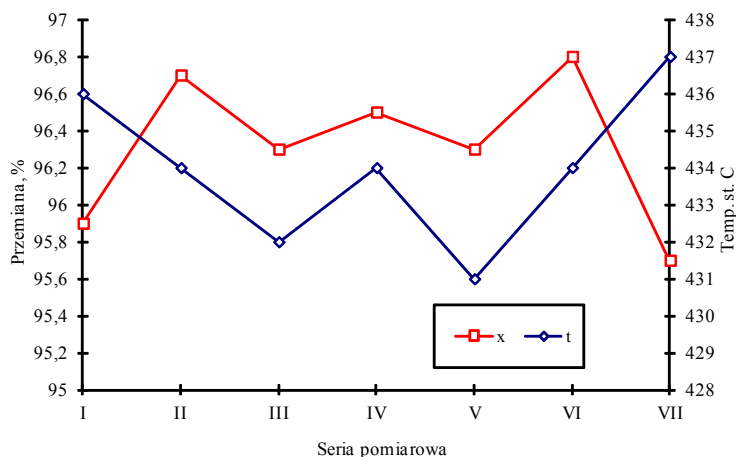
W przypadku aparatów o małej średnicy istnieją zazwyczaj mało miejsca do zastosowania odpowiedniego nadmiaru katalizatora, szczególnie, że aparat był pierwotnie zaprojektowany pod wymogi katalizatora cylindrycznego. Temperatura gazu kierowanego na II półkę w początkowym okresie cyklu wynosiła  $448^{\circ}\text{C}$  – rysunek 6.



Rysunek 6. Zależność przemiany i temperatury na II półce od czasu pracy

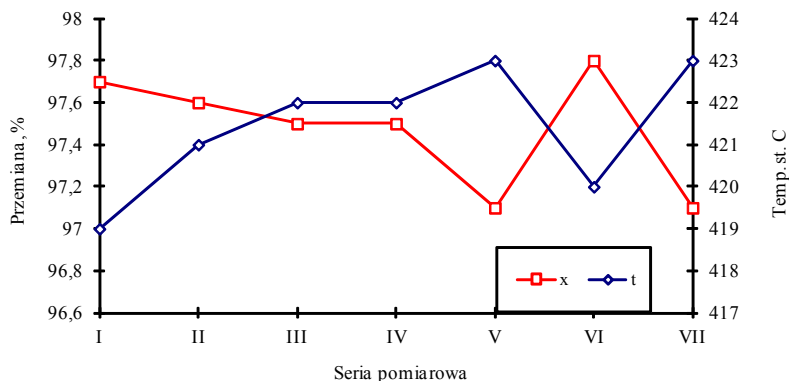
Na dalszym etapie przebiegu cyklu stosowano niższą temperaturę od 446 do 448°C, a przemiana po półce wynosiła powyżej 92%. Pod koniec cyklu pracy aparatu kontaktowego podwyższono temperaturę gazu żeby zwiększyć możliwości kinetyczne półki z powodu przejmowania obciążenia z I półki, uzyskując zamierzony cel – przemiana wzrosła do powyżej 92%. Obniżenie temperatury gazu wlotowego na II półkę do 447°C spowodowało obniżenie przemiany do poniżej 90%. Spadek przemiany był częściowo spowodowany wzrastającym oporem hydraulicznym półki – rysunek 5. Korzystna temperatura gazu kierowanego na II półkę powinna wynosić dla tego aparatu około 450°C.

Temperatura gazu kierowanego na III półkę wahała od 431 do 434°C, poza początkiem i końcem cyklu, kiedy to była wyższa i wynosiła 436 – 437°C – rysunek 7. Przy niższych temperaturach uzyskiwano wyższą przemianę powyżej 96%. Podwyższenie temperatury powyżej 435°C było niekorzystne i powodowało spadek przemiany po III półce do poniżej 96%. Korzystna temperatura gazu kierowanego na III półkę powinna wynosić od 430 do maksymalnie 435°C. Na III półce koniecznym jest poszukiwanie kompromisu pomiędzy szybkością reakcji, czemu sprzyja podwyższenie temperatury, a możliwościami kinetycznymi procesu spowodowanymi wysokim ciśnieniem parcjalnym  $\text{SO}_3$ . W tym zakresie temperaturowym pracy III półki może ona skutecznie przejmować wyższe obciążenie z pierwszych dwóch półek.



Rysunek 7. Zależność przemiany i temperatury na III półce od czasu pracy

Temperatura gazu kierowanego na IV półkę wahała od 419 do 423°C – rysunek 8. Przy niższych temperaturach uzyskiwano wyższą przemianę powyżej 97,5%. Podwyższenie temperatury do 423°C było niekorzystne i powodowało spadek przemiany po IV półce do około 97%. Korzystna temperatura gazu kierowanego na IV półkę powinna wynosić około 420°C. Na III półce korzystnym jest stosowanie najniższej temperatury, gwarantującej uzyskiwanie maksymalnej wydajności termodynamicznej pracy półki. Zbyt niska temperatura gazu może jednak powodować wyeliminowanie części przyściennej warstwy katalizatora. Przy ustalaniu optymalnej temperatury należy uwzględnić istniejące straty ciepła (stan izolacji).



Rysunek 8. Zależność przemiany i temperatury na IV półce od czasu pracy

Ze wzrostem czasu pracy wzrasta zapylenie warstw katalizatora, głównie I półki. W przypadku stosowania katalizatora niskooporowego pył może przechodzić także na II i częściowo III półkę, chociaż w znacznie mniejszych ilościach. Katalizator pierścieniowy posiada wyższy współczynnik pyłochłonności (możliwość gromadzenia większej ilości pyłu), jednak w przypadku stosowania wydłużonych cykli produkcyjnych wzrost oporu jest rejestrowany na I półce i może być rejestrowany także na II półce. Z tego powodu czas pracy, chociaż wydłużony, jest jednak ograniczony. W ocenianym cyklu produkcyjnym opór hydrauliczny I półki systematycznie wzrastał – rysunek 5. Gwałtowny wzrost nastąpił dopiero w okresie realizacji VII serii pomiarowej, a wielkość oporu upoważniała do podjęcia decyzji o zatrzymaniu instalacji celem dokonania przesiana katalizatora. Wzrósł także opór hydrauliczny II półki, co było wynikiem gromadzenia się pyłu. W następstwie tej sytuacji zmniejszono natężenie przepływu gazu, co objawiło się spadkiem oporów III i IV półki. Spadek oporu zarejestrowany w okresie realizacji VI serii pomiarowej był następstwem dokonanej wymiany próbek katalizatora do badań aktywności. W wyniku tej operacji nastąpiło osunięcie pyłu, co spowodowało spadek oporu wypełnienia półkowego, ale spowodowało także przedostanie się pyłu na II półkę. Systematycznie prowadzona optymalizacja parametrów pracy stacji konwersji pozwalała stosować właściwe okresy przesiewania katalizatora i niedopuszczanie do gwałtownego wzrostu oporu hydraulicznego półek, co może pogorszyć jakość produktu sulfonacji.

#### 4. ASPEKT EKOLOGICZNY

Na podstawie uzyskanych wyników badań dokonano obliczeń bilansowych przebiegu procesu przy stosowanych parametrach. Zawartość SO<sub>2</sub> w gazie po aparacie kontaktowych zestawiono w tabelach 3 i 4.

Tabela 3. Skład gazu po aparacie kontaktowym w cyklu produkcyjnym kg/h

Składnik		Zawartość, kg/h					
Seria	I	II	III	IV	V	VI	VII
Data	05.2009	11.2009	06.2010	12.2010	04.2011	10.2011	03.2012
1	2	3	4	5	6	7	8
SO <sub>2</sub>	3,9	6,3	4,6	8,5	5,1	4,3	4,5
SO <sub>3</sub>	247,6	327,1	226,1	356,6	261,6	241,9	221,1
O <sub>2</sub>	308,1	261,2	205,8	229,4	333,6	288,7	269,0
N <sub>2</sub>	1519,0	1525,7	1138,6	1466,2	1 633,2	1 444,3	1 337,9
Σ	<b>2078,6</b>	<b>2120,4</b>	<b>1575,1</b>	<b>2060,7</b>	<b>2233,4</b>	<b>1979,2</b>	<b>1832,3</b>

Tabela 4. Skład gazu po aparacie kontaktowym w cyklu produkcyjnym Nm<sup>3</sup>/h

Składnik		Zawartość, Nm <sup>3</sup> /h					
Seria	I	II	III	IV	V	VI	VII
Data	05.2009	11.2009	06.2010	12.2010	04.2011	10.2011	03.2012
1	2	3	4	5	6	7	8
SO <sub>2</sub>	1,3	1,3	1,4	1,5	1,5	1,8	2,2
SO <sub>3</sub>	66,2	87,4	60,4	81,3	69,9	64,7	59,1
O <sub>2</sub>	215,7	182,9	144,1	136,3	233,6	205,4	188,4
N <sub>2</sub>	1214,2	1219,6	910,1	1006,6	1305,5	1166,7	1 069,5
Σ	<b>1497,5</b>	<b>1490,2</b>	<b>1116,0</b>	<b>1225,7</b>	<b>1610,4</b>	<b>1438,5</b>	<b>1 319,2</b>

W przypadku małej średnicy aparatu kontaktowego mogą pojawiać się problemy ruchowe w okresie trwania cyklu produkcyjnego. W przypadku stosowania katalizator niskooporowego w kształcie pierścieni Raschiga istnieje

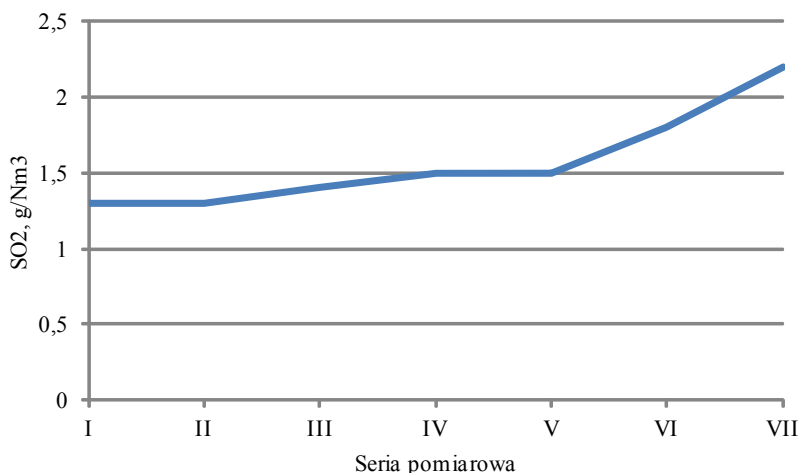
możliwość wydłużenia cyklu produkcyjnego. Ponieważ daje to wymierne korzyści w postaci zwiększenia produkcji przy wyeliminowaniu kosztów postojów technologicznych związanych między innymi z koniecznością przesiewania katalizatora, dlatego zakłady chętnie z takiej możliwości korzystają, niezależnie od wynikających z takiej decyzji uwarunkowań. Jeżeli instalacja została zaprojektowana pod wymagania tego typu katalizatora, stosowanie wydłużonego cyklu pracy instalacji zostało już wpisane w procedury technologiczne. Jeżeli instalacja została zaprojektowana pod potrzeby katalizatora cylindrycznego, pojawiają się problemy związane ze zmianą typu katalizatora. Dotyczą one warunków realizacji procesu katalitycznego, jak również mogą dotyczyć procesu wymiany ciepła. Zmiana typu katalizatora jest możliwa, jeżeli istnieją konstrukcyjne możliwości zwiększenia wysokości warstwy. Jeżeli takich możliwości nie ma zmiana typu katalizatora będzie skutkowała obniżeniem wydajności termodynamicznej aparatu kontaktowego. Proces utleniania  $\text{SO}_2$  wymaga ciśnienia po stronie reagentów, a zastosowanie katalizatora niskooporowego takiej możliwości nie daje, wręcz odwrotnie zmniejsza opór przepływu gazu. Wydłużenie cyklu produkcyjnego wymaga zastosowania odpowiednich półkowych nadmiarów katalizatora, umożliwiających przejmowanie obciążenia półkowego w przypadku spadku przemiany na pierwszych półkach. Należy także pamiętać, że katalizator ulega dezaktywacji. Oznacza to konieczność użycia coraz większej jego objętości na poszczególnych półkach dla zapewnienia wymaganej przemiany. Jeżeli warunki konstrukcyjne aparatu nie pozwalają na takie rozwiązanie, optymalizacja nie będzie w pełni skuteczna. Konsekwencją braku takich możliwości będzie albo obniżenie wydajności termodynamicznej aparatu, albo konieczność wymiany katalizatora.

Należy także pamiętać, że w tego typu instalacjach możliwości kinetyczne poszczególnych półek są związane ze sprawnością układu wymiany ciepła. Katalizator musi być tak rozłożony, żeby istniała możliwość regulacji temperatur gazu kierowanego na poszczególne półki. Niedopuszczalna jest sytuacja braku takich możliwości, ponieważ oznacza to zawsze spadkiem przemian półkowych i przemiany całkowitej. Konsekwencją tego jest wzrost zawartości  $\text{SO}_2$  w gazie kierowanym do sulfonacji, co nie jest korzystne.

Obecność  $\text{SO}_2$  w gazie kierowanym do sulfonacji jest niepożądana z dwóch powodów. Pierwszym jest pogorszenie jakości sulfonatów, co może mieć konsekwencje handlowe. Natomiast drugim powodem jest konieczność stosowania zwiększonej ilości ługu sodowego do usunięcia  $\text{SO}_2$  z gazu odlotowego i powstawanie zwiększonej ilości odpadu przemysłowego. Odpad ten musi być zagospodarowany zgodnie z obowiązującym ustawodawstwem.



W okresie trwania ocenianego cyklu produkcyjnego wzrastała zawartość  $\text{SO}_2$  w gazie po aparacie kontaktowym – rysunek 9. Na początku cyklu zawartość wynosiła  $1,3 \text{ g/Nm}^3$ , natomiast pod koniec wzrosła do  $2,2 \text{ g/Nm}^3$ , pomimo spadku obciążenia objętościowego aparatu kontaktowego spowodowanego rosnącym oporem hydraulicznym I i częściowo także II półki. Prowadzona optymalizacja pozwoliła uzyskać wysoką przemianę całkowitą  $\text{SO}_2$  do  $\text{SO}_3$  w wydłużonym cyklu produkcyjnym pomimo zachodzących zmian parametrów.



Rysunek 9. Zależność zawartości  $\text{SO}_2$  w gazie po aparacie kontaktowym od czasu pracy

## 5. PODSUMOWANIE

Aparat kontaktowy instalacji otrzymywania gazowego  $\text{SO}_3$  pracował stabilnie przy obciążeniu w zakresie od 4,8 do 5,2%  $\text{SO}_2$ .

Temperatury gazu wlotowego na półki oraz temperaturowe przedziały pracy półek były optymalne. Rejestrowany systematyczny spadek przemiany na I półce był kompensowany przejmowaniem większego obciążenia przez II półkę oraz pozostałe półki.

Prowadzona optymalizacja pozwoliła wydłużyć cykl produkcyjny z zachowaniem zdolności produkcyjnej i wysokiej jakości produktu sulfonacji oraz podejmować optymalne decyzje w zakresie postoju ciągu produkcyjnego, racjonalizacji wykorzystania katalizatora i ograniczenia zakupu świeżego katalizatora.

Dzięki prowadzonej optymalizacji uzyskuje się zmniejszenie ilości łągu stosowanego do absorpcji  $\text{SO}_2$  z gazu odlotowego i zmniejszenie ilości powstającego odpadu produkcyjnego.

## **LITERATURA**

1. Grzesiak P., Schroeder G. Kwas Siarkowy (VI). Technologia, ekologia, analityka, ekonomia. WN UAM Poznań 1999

## Rozdział 2

### UBOŻENIE PIERWOTNYCH ZASOBÓW FOSFORU. BADANIE REAKTYWNOŚCI SUROWCÓW FOSFORONOŚNYCH

**Barbara Cichy, Dorota Łuczowska, Marzena Pysz, Barbara Walawska**

Instytut Nowych Syntezy Chemicznych Oddział Chemii Nieorganicznej  
„IChN” w Gliwicach, ul. Sowińskiego 11, 44-101 Gliwice

---

W związku z wyczerpywaniem się na świecie złóż fosforonośnych wysokiej jakości pojawia się konieczność zastąpienia surowców stosowanych w procesie otrzymywania kwasu fosforowego(V) innymi surowcami, zazwyczaj gorszej jakości. Koniecznym staje się znalezienie sposobu oceny przydatności fosforytu do otrzymywania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego. W artykule opisano metodę opartą na wyznaczeniu wskaźnika reaktywności fosforytów WR.

#### 1. WPROWADZENIE

Fosfor jako budulec organizmów żywych jest jednym z ważniejszych pierwiastków w życiu roślin i zwierząt. Pierwiastek ten jest składnikiem białek oraz kwasów nukleinowych. Odgrywa ogromne znaczenie w rozwoju roślin. Wpływa między innymi na prawidłowy rozwój korzeni, poprawę odporności roślin na mrozy, choroby i niedobór wody, podniesienie wartości technologicznej plonów oraz ograniczenie akumulowania szkodliwych form azotu (np. azotanów(V) w roślinach). Związki fosforowe mają szerokie zastosowanie we współczesnym świecie. Stosuje się je w dodatkach paszowych, komponentach do wytwarzania wyrobów chemii gospodarczej, żywności, w preparatach do obróbki powierzchniowej stali, uzdatniania wody, do produkcji past

dentystycznych oraz materiałów ogniotrwałych. W nowoczesnym rolnictwie żywe organizmy muszą uzupełniać niedobory tego pierwiastka produktami zawierającymi jego przyswajalne związki (fosforany(V) rozpuszczalne w wodzie i słabych kwasach mineralnych). Potrzeby te są podstawą istnienia i rozwoju przemysłu fosforowego, przetwarzającego w tym celu ponad 90% ilości fosforu zużywanego w świecie. Nawozy fosforowe, najważniejszy produkt wytwarzany na bazie surowców fosforowych, uzyskuje się głównie z kwasu fosforowego(V) wytwarzanego przez rozkład fosforytów kwasem siarkowym(VI) (*ekstrakcyjny kwas fosforowy*). W przeważającej części otrzymany kwas fosforowy jest przetwarzany na nawozowe fosforany amonu (DAP, MAP) oraz superfosfat, a pozostała część jest surowcem do produkcji złożonych nawozów wieloskładnikowych NPK [1,2,3].

Obecna sytuacja, w której fosfor jest marnowany i tracony na każdym etapie cyklu jego otrzymywania i wykorzystania, budzi obawy co do zabezpieczenia zasobów na przyszłość oraz zanieczyszczenia wody i gleby, zarówno w UE, jak i na świecie. Unia Europejska w ramach dążenia do poprawienia efektywności gospodarowania zasobami, w celu zwrócenia uwagi na problem fosforu i rozpoczęcia dyskusji o aktualnym stanie rzeczy i działaniach jakie należy rozważyć, wydała w 2013 roku komunikat konsultacyjny w sprawie zrównoważonego stosowania fosforu [4]. Zwraca w nim uwagę na to, że mimo iż światowe rezerwy fosforu są znaczne, to kwestie mające wpływ na bezpieczeństwo zaopatrzenia w fosfor w UE należy monitorować. W związku z tym, że unijne rezerwy rud fosforonośnych są niewielkie, światowe konflikty wywołują u nas natychmiastową zmienność cen – w 2008 r. ceny fosforytu wzrosły o 700% w okresie niewiele dłuższym niż rok, co przyczyniło się do wzrostu ceny nawozów. Poza tym gdyby udało się zwiększyć wykorzystanie fosforu pochodzącego z recyklingu, przyczyniłoby się to do zabezpieczenia zaopatrzenia w ten ważny surowiec i zachęciłoby do bardziej równomiernej dystrybucji fosforu zarówno na szczeblu regionalnym, jak i globalnym, co z kolei poprawiłoby odporność rynku europejskiego na wszelkie wahania cenowe, jakie mogą się zdarzyć w przyszłości. Jednak całkowite zastąpienie fosforytów fosforem z recyklingu nie jest ani wykonalne, ani konieczne. Pomimo to, wykorzystanie na większą skalę fosforu organicznego tam, gdzie jest on potrzebny, mogłoby przyczynić się do stabilizacji ilości potrzebnego wydobywanego fosforytu i złagodzenia problemów związanych ze skażeniem gleby i zanieczyszczeniem wody [4].

W skali światowej zmienność składu, stopniowe pogarszanie się jakości eksploatowanych złóż surowców fosforowych, wahania cen, a także wzrastające wymagania co do jakości produktów fosforowych wymuszają konieczność modernizacji i rozwoju nowych technologii przetwarzania

surowców fosforowych [1-3,5]. Światowe rezerwy surowców fosforonośnych, których wydobycie jest opłacalne, stopniowo maleją. W miarę wyczerpywania się aktualnie eksploatowanych złóż wysokiej jakości, rudy fosforowe obecnie nie eksploatowane ze względów ekonomicznych będą musiały być wydobywane i przetwarzane. Problemy z importem konkretnych fosforytów i konieczność zastąpienia ich na przykład w procesie otrzymywania kwasu fosforowego surowcami innej/słabszej jakości, pociągają za sobą konieczność opracowania sposobu oceny przydatności fosforytów do konkretnego procesu.

## 2. SUROWCE FOSFOROWE DLA PRZEMYSŁU NAWOZOWEGO [4,6-11]

Z historycznego punktu widzenia pierwsze nawozy fosforowe miały pochodzenie organiczne – był to przede wszystkim obornik, a następnie mączka kostna i guano [4]. Potem nastąpił rozwój wydajnych technik wydobywania rud fosforonośnych. Gwałtowny wzrost produkcji nawozów fosforowych z fosforytów nastąpił w połowie XX wieku. Mimo że obornik zwierzęcy pozostaje nadal istotnym źródłem fosforu w nawozach, głównym źródłem fosforu w światowej produkcji roślinnej, jak również pierwotnym źródłem nowego fosforu w cyklu, stały się fosforowe nawozy mineralne [4]. Zwłaszcza, że organiczne źródła fosforu są często materiałami ciężkimi i dużymi objętościowo, np. obornik czy osad ściekowy, których nie można łatwo transportować na duże odległości. (Zasoby te można jednak rozprowadzać na szczeblu regionalnym.)

Produkcja nawozów mineralnych związana jest z wydobywaniem rud fosforanowych. W 2009 roku wydobyto 166 mln ton, a w 2010 roku już 176 mln ton. Światowe rezerwy surowców fosforowych, których wydobycie jest opłacalne w kontekście ich wykorzystania do produkcji zdefiniowanych produktów, szacuje się na poziomie 65 mld ton. Natomiast światowe zasoby rud fosforowych definiowanych jako fosforyty o dowolnej jakości, szacuje się na około 290 mld ton [11].

Obecnie produkcja fosforytów prowadzona jest w ograniczonej liczbie państw. Dwie trzecie światowego rocznego wydobycia fosforytów pokrywają USA, Chiny, Afryka Południowa i Maroko [11]. W Unii Europejskiej tylko w Finlandii produkowane są ich niewielkie ilości. W 2011 roku *poziom uzależnienia od przywozu w UE* [import netto/(import netto+produkcja w UE)] wynosił około 92% [4].

Trudno jest dokładnie przewidzieć wielkość podaży fosforytów i jej zgodność z popytem w perspektywie długoterminowej. Zwłaszcza, że przewiduje się, że do 2050 r. liczba ludzi na świecie wzrośnie do ponad 9 mld, a ponieważ zwiększenie liczby ludności nastąpi w krajach rozwijających się, największe

zapotrzebowanie na bardziej intensywne stosowanie nawozów fosforowych nastąpi w tych obszarach, w których obecnie poziom fosforu w glebie jest najniższy. Według prognoz dotyczących globalnego zapotrzebowania na nawozy, przewidywane zużycie fosforanów jako składnika odżywczego w nawozach wyniesie 43,8 mln ton/rok w 2015 r. i 52,9 mln ton/rok w 2030 r. Na wzrost popytu na nawozy wpłynie również zwiększenie światowej produkcji biopaliw. W latach 2007–2008 wykorzystanie nawozów związane z produkcją biopaliw szacowano już na 870 tysięcy ton fosforanów rocznie. Przewiduje się również wzrost zapotrzebowania na fosfor w paszy na skutek znacznego zwiększenia produkcji zwierzęcej [4].

Pomimo iż wyczerpanie się zapasów fosforytów nie jest problemem najbliższych lat, zabezpieczenie zaopatrzenia w fosfor na przyszłość jest istotne. Jedne źródła się wyczerpują, ale równocześnie zgłaszane są nowe rezerwy, powstają nowe kopalnie, rozwijane są nowe technologie (zwłaszcza wykorzystujące zasoby znajdujące się na dnach mórz). Kopalnie w USA prawdopodobnie mają przed sobą okres eksploatacji około 50 lat. Nie wiadomo, jaki jest przewidywany okres eksploatacji złóż w Chinach, lecz z uwagi na duży popyt rynku wewnętrznego wydaje się mało prawdopodobne, aby źródła te były w przyszłości dostępne dla rynków zewnętrznych [4].

W światowej gospodarce wśród minerałów zawierających fosfor liczą się przede wszystkim występujące w większych skupiskach skały apatytowe (magmaowe), fosforytowe (osadowe) lub wiwianitowe (powstające w środowisku bagiennym ubogim w wapń i zawierające fosfor w postaci np.:  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ). Te ostatnie stosowane są zwłaszcza jako barwnik do farb i w jubilerstwie. W przemyśle związków fosforu wyjściowymi surowcami są naturalne fosforany – *apatyty* i *fosforyty*. Wydobywa się je sposobem górnym: podziemnym lub odkrywkowym. *Apatyty* to minerały pochodzenia wulkanicznego o ogólnym wzorze  $\text{Ca}_{10}\text{R}_2(\text{PO}_4)_6$ . Najbardziej rozpowszechnione są fluoroapatyty  $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$  i hydroksyapatyty  $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ , rzadziej chloroapatyty  $\text{Ca}_{10}\text{Cl}_2(\text{PO}_4)_6$ . Niekiedy część wapnia zastąpiona jest innymi metalami: Ba, Sr, Mg, Mn, Fe. Apatyty są najważniejszą grupą minerałów zawierających fosfor – stanowi on 90% całkowitego fosforu obecnego w skorupie ziemskiej. Jednak ponieważ złoża zawierają również wiele domieszek, wydobytą rudę poddaje się procesowi wzbogacenia (flotacji) w  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Największe złoża apatytów znajdują się na półwyspie Kola, w Kanadzie, Brazylii, Afryce Południowej, Norwegii, Szwecji, Estonii, Hiszpanii, Indiach i Wietnamie [6-8,11]. Znaczenie przemysłowe mają jedynie apatyty kwaśnych, ciemnych skał magmaowych powstałych wskutek dyferencji pierwotnej magmy oraz z jasnych silnie zasadowych skał magmaowych [10].

W wyniku wietrzenia i rozpadu skał pierwotnych apatyt przechodził do roztworu, a następnie przy sprzyjających warunkach tworzył skały wtórne, zwane fosforytami. Fosforyty składają się z tych samych minerałów co apatyty, wykazują jednak większą zmienność. Zatem *fosforytami* nazywamy minerały pochodzenia osadowego zawierające poza fosforanem wapniowym ziarna kwarcu, kalcytu, dolomitu, glaukonitu, glinokrzemianów itd. Fosforan wapniowy wchodzący w skład fosforytów to zazwyczaj bardzo drobne ziarna fluoroapatytu. W procesach koncentracji i powstawania skał fosforytowych brały udział organizmy zwierzęce, stąd niektóre fosforyty zawierają znaczne ilości substancji organicznej. Niestety przerób fosforytów na wartościowe nawozy sztuczne często utrudnia większa zawartość w rudach żelaza i glinu, zawartość metali ciężkich (często z dużą ilością kadmu) a także substancje promieniotwórcze. Apatyty jako skały głębinowe zawierają mniej węglanów, związków organicznych i substancji radioaktywnych niż fosforyty. Zawierają natomiast większe ilości związków chemicznych charakterystycznych dla skał metamorficznych [10]. Złoża fosforytów występują znacznie częściej niż apatytów i mają większe znaczenie gospodarcze. Największe złoża fosforytów występują w południowym Kazachstanie, USA (Floryda), Chinach, Bliskim Wschodzie a także w krajach północno-afrykańskich – Egipcie, Maroku, Algierii, Tunezji. Duże złoża fosforytów zostały też odkryte na szelfie kontynentalnym na Oceanie Atlantyckim i Oceanie Spokojnym. W Europie (także w Polsce) istnieją mniejsze złoża, które nie nadają się do eksploatacji na skalę przemysłową ze względów ekonomicznych. W Polsce fosforyty występują w Górach Pieprzowych pod Sandomierzem, w Jurze Krakowsko-Częstochowskiej, w układach kredowych między Kraśnikiem i Nowym Miastem n/Pilicą i w niecce Łódzko-Szczecińskiej (okolice Kalisza, Sieradza i Radomska) [6-8,10,11].

Złoża rud fosforytowych dzieli się na trzy grupy w zależności od zawartości  $P_2O_5$ : o niskiej zawartości tj. 12-16%  $P_2O_5$ , o średniej czyli 17-25%  $P_2O_5$  oraz o najwyższej tj. 26-35%  $P_2O_5$ . Złoża fosforytowe, które po wydobyciu i obróbce mogą dać surowiec o zaw. 28-38%  $P_2O_5$  uważane są za ekonomicznie opłacalne [9].

Wartość surowca fosforowego określa zawartość w nim fosforu oraz aktywność chemiczna. Budowa krystaliczna warunkuje jego właściwości chemiczne i fizyczne. Apatyty mają większą odporność na działanie kwasów, np. nie rozтворяją ich słabe kwasy organiczne, w przeciwieństwie do fosforytów. Fosforyty w zależności od wieku skały, mają różną aktywność chemiczną, mniejszą – starsze, tzw. *twarde* lub większą – młodsze tzw. *miękkie*. Z fosforytów na drodze ekstrakcji kwasem siarkowym (lub innymi kwasami mineralnymi) otrzymywany jest kwas fosforowy(V) zwany ekstrakcyjnym.

Mineralne i organiczne domieszki zanieczyszczające fosforyt decydują o jego przydatności dla przetwórstwa chemicznego, a szczególnie dla wytwarzania kwasu fosforowego(V) metodami mokrymi [8,10].

Niektóre rudy fosforowe mogą być stosowane jako nawozy bez obróbki chemicznej, tylko po odpowiednim zmieleniu w celu rozwinięcia powierzchni ziaren i w efekcie zwiększenia ich reaktywności. Zgodnie z obowiązującym w UE prawem nawozy te nazywamy *fosforytami miękkimi*. Muszą się one charakteryzować odpowiednim składem ziarnowym oraz zawartością co najmniej 25%  $P_2O_5$  ogólnego oraz 55% deklarowanej zawartości rozpuszczalnej w 2% roztworze kwasu mrówkowego. Ich rozpuszczalność i wynikająca z niej przyswajalność fosforu przez rośliny jest znacząco niższa w porównaniu z klasycznymi nawozami wytwarzanymi z kwasu fosforowego(V). Niewątpliwą wadą tych nawozów jest wprowadzanie wszystkich zanieczyszczeń obecnych w surowcach bezpośrednio do gleby (metale ciężkie, promieniotwórcze itp.) [11].

### 3. ZASTOSOWANIE SUROWCÓW FOSFORYTOWYCH

#### 3.1. KWAS FOSFOROWY [1,6,7,11-13]

Nawozy fosforowe, najważniejszy produkt wytwarzany na bazie surowców fosforowych, uzyskuje się głównie z kwasu fosforowego(V) wytwarzanego przez rozkład fosforytów kwasem siarkowym(VI) (*ekstrakcyjny kwas fosforowy*).

Kwas fosforowy(V) po raz pierwszy otrzymano w 1740 roku, a w 1942 roku zatwierdzono w Anglii patent na traktowanie fosforytów kwasem siarkowym(VI) [7]. Kwas fosforowy(V) może być otrzymywany metodami termicznymi i ekstrakcyjnymi, które różnią się m.in. rodzajami surowców, procesów i operacji jednostkowych, parametrami procesowymi, kosztami wytwarzania, czystością produktu. *Metody termiczne* składają się z etapów wytwarzania elementarnego fosforu z surowca fosforowego, utlenienia wytworzonego fosforu do tlenku fosforu(V) oraz jego absorpcji w wodzie. *Metody mokre* polegają na działaniu na surowce fosforytowe kwasami mineralnymi ( $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  lub  $HCl$ ). W zależności od rodzaju kwasu zastosowanego do rozkładu fosforytów jon wapniowy albo przechodzi do roztworu, jak na przykład w przypadku kwasu solnego czy azotowego, albo wypada w postaci trudno rozpuszczalnej soli, jak na przykład siarczan wapniowy w przypadku zastosowania do rozkładu fosforytów kwasu siarkowego(VI) [12].

Porównując obydwie grupy metod należy stwierdzić, że koszty wytwarzania kwasu fosforowego metodami termicznymi są zdecydowanie wyższe, przy czym zawiera on mniej zanieczyszczeń niż ekstrakcyjny. Zauważa się jednak tendencję ograniczenia wielkości produkcji termicznego kwasu fosforowego



(TKF) na korzyść ekstrakcyjnego (EKF). Tendencja ta występuje wskutek ciągłego udoskonalania metod oczyszczania EKF.

Naturalnymi surowcami do otrzymywania kwasu fosforowego(V) są fosforyty i apatyty. Otrzymywanie kwasu fosforowego na większą skalę przez ekstrakcję kwasem siarkowym zostało podjęte w celu wykorzystania niskoprocentowych fosforytów. Otrzymywany kwas fosforowy(V) jest stosunkowo czysty. W przeciwieństwie do innych metod mokrych otrzymuje się produkt, który oprócz zastosowania w przemyśle nawozowym jest używany do otrzymywania soli fosforowych.

Ekstrakcyjna metoda otrzymywania kwasu fosforowego(V) składa się z trzech podstawowych etapów: ekstrakcji, filtracji i zagęszczenia. Pierwszy etap to rozkład rudy fosforytowej w fazie ciekłej za pomocą kwasu siarkowego i zawracanego częściowo kwasu fosforowego. Otrzymuje się pulpę reakcyjną, której fazę ciekłą stanowi roztwór kwasu fosforowego, a fazę stałą – fosfogips, który po oddzieleniu i odmyciu od pozostałości kwasu jest odpadem, kierowanym na specjalne składowiska. Ekstrakcyjny kwas fosforowy przed dalszym użyciem zatęża się w wyparce próżniowej.

Reakcja ekstrakcji kwasem siarkowym(VI) zachodzi wg równania:



W zależności od temperatury i stężenia kwasu fosforowego siarczan wapniowy może wypadać w postaci anhydrytu  $\text{CaSO}_4$ , półwodzianu –  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  lub gipsu  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Dlatego metodę mokrą produkcji kwasu fosforowego(V) przez ekstrakcję kwasem siarkowym można podzielić na trzy główne procesy [12]:

- *dwuwodzianowy (DH)* – proces prowadzony jest w temperaturze 70-80°C, po filtracji otrzymuje się kwas o stężeniu do 29%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , który następnie kierowany jest do zatężania (najczęściej dwustopniowego – w pierwszym stopniu zatęża się do stężenia ok. 40%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , w drugim do stężenia ok. 50%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), kwas może być klarowany po każdym z etapów zatężania;
- *półwodzianowy (HH)* – proces prowadzony w temperaturze 90-110°C; kwas po filtracji (o stężeniu 40 – 48%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) kierowany jest do jednostopniowego zatężania, po czym poddaje się go klarowaniu; szlamy zawracane są do reaktora. Otrzymany kwas surowy ma niższą zawartość zanieczyszczeń niż kwas otrzymany metodą dwuwodzianową;
- *anhydrytowy* – proces prowadzony w temperaturze 120-140°C przy stężeniu  $\text{P}_2\text{O}_5$  w fazie ciekłej na poziomie ok. 55%.

Wyróżnia się także procesy kombinowane: półwodzianowy z rekrytalizacją do dwuwodzianu (HRC), kombinacja procesu dwuwodzianowego z półwodzianowym (DH/HH) oraz kombinacja procesu półwodzianowego z dwuwodzianowym (HDH).

Na etapie wytrącania się siarczanu(VI) wapnia w trakcie ekstrakcji istotna jest jego postać. Ważne jest, aby zapewnić formowanie się grubokrystalicznego fosfogipsu, co ułatwi w następnej kolejności jego odfiltrowanie i pozwoli na przemycie małą ilością wody. Na właściwości powstałych kryształów siarczanu wapnia, obok stopnia uwodnienia, duży wpływ mają: stopień przesylenia roztworu, stężenie wolnego kwasu siarkowego w roztworze, obecność domieszek itp. W zależności od tych warunków kryształy o tym samym stopniu uwodnienia mogą mieć różną wielkość i kształt, a osady mogą odznaczać się większą lub mniejszą jednorodnością, co wpływa na ich właściwości filtracyjne. Zbyt duże przesylenie w roztworze sprzyja powstawaniu zarodków kryształów i wówczas uzyskujemy drobne, źle filtrujące się kryształy siarczanu wapnia. Regulacja procesu krystalizacji sprowadza się zatem do utrzymania przesylenia fazy ciekłej w reaktorze na najniższym, optymalnym dla wzrostu kryształów stałym poziomie. Należy unikać lokalnych wzrostów przesylenia roztworu reakcyjnego, które prowadzą do nierównomiernego wzrostu kryształów. Im większe i bardziej jednolite kryształy utworzą się w procesie krystalizacji, tym wyższa będzie w rezultacie wydajność filtracji pulpy reakcyjnej, a więc tym wyższa będzie wydajność kwasu fosforowego.

Prawidłowy przebieg ekstrakcji wymaga precyzyjnego i równomiernego dozowania surowców oraz utrzymania temperatury i stężenia jonów wapniowych i siarczanowych na stałym, optymalnym poziomie. Wymagania te spełnione są poprzez zainstalowanie precyzyjnych urządzeń do dozowania surowców, intensywne mieszanie oraz intensywną recyrkulację pulpy reakcyjnej. Obecność pewnych zanieczyszczeń w roztworze może albo całkowicie tłumić wzrost kryształów, lub przyspieszać go, bądź działając selektywnie tylko na niektóre powierzchnie kryształów modyfikować ich pokrój. Pewne zanieczyszczenia wywierają wpływ już przy bardzo niskich stężeniach (niższych od 1 ppm), podczas gdy inne znacząco oddziałują przy obecności w dużych ilościach w roztworze. Zanieczyszczenia wpływają na szybkość wzrostu w różny sposób. Np. obecność w roztworze kwasu soli żelaza i glinu wykazuje dodatni wpływ na wzrost kryształów siarczanu wapniowego na szerokość, utrudniając ich wzrost na długość. W przypadku obecności w roztworze większych ilości soli żelaza i nadmiaru kwasu siarkowego gips krystalizuje w postaci zrostków zdolnych do łatwego osiadania. Przy zawartości w roztworze większych ilości  $\text{SiO}_2$  kryształy gipsu wytrącają się w postaci cienkich igieł. Szczególnie szkodliwe są domieszki

soli magnezu. Siarczan magnezu, ze względu na dobrą rozpuszczalność w kwasie fosforowym, pozostaje w roztworze powodując wzrost lepkości  $H_3PO_4$  jednocześnie pogarszając krystalizację gipsu ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) [12].

Ważnym czynnikiem wpływającym na otrzymywanie odpowiednich kryształów jest temperatura. Optymalna temperatura krystalizacji siarczanu wapniowego dwuwodnego ze względu na jego maksymalną rozpuszczalność w kwasie fosforowym zawiera się w granicach 75 – 85°C. O rozwoju metody dwuwodzianowej zdecydowało wiele zalet, takich jak brak istotnych wymagań co do jakości przetwarzanego surowca fosforowego oraz niska temperatura rozkładu. Konstrukcje aparatury i urządzeń instalacji technologicznych charakteryzują niskie koszty materiałowe. Wśród zalet można wymienić także możliwość konstruowania dużych jednostek przemysłowych, które są eksploatowane praktycznie w ruchu ciągłym, co zapewnia znaczną jednostkową wydajność instalacji [1]. W Polsce metoda dwuwodzianowa stosowana jest w GRUPIE AZOTY ZCh POLICE S.A.

Długość całego procesu ekstrakcji jest uzależniona od szybkości procesu krystalizacji, ponieważ przebiega ona dużo wolniej niż proces rozkładu fluoroapatytu. Na szybkość rozkładu surowca, poza temperaturą, wpływa również stopień rozdrobnienia fosforytu. Im fosforyt jest drobniejszy tym szybciej surowiec ulega rozkładowi. Otrzymany na drodze ekstrakcji osad fosfogipsu (czyli osad zaw. siarczan(VI) wapnia i nierozłożoną część minerałów) oddziela się od właściwego produktu – roztworu kwasu fosforowego(V) – w trakcie filtracji. Ostatnim etapem procesu jest zateżanie otrzymanego kwasu fosforowego(V).

### 3.2. SUPERFOSFAT PROSTY (SSP) I SUPERFOSFAT POTRÓJNY (TSP) [6,8,12,14-16]

Najważniejszym produktem wytwarzanym z bazie surowców fosforonośnych są nawozy fosforowe. Zgodnie z *Ustawą o nawozach i nawożeniu* [16] do grupy nawozów fosforowych jednoskładnikowych zalicza się superfosfaty, fosforyty częściowo rozłożone, precypitat i fosforyty miękkie. W naszym kraju na skalę wielkoprzemysłową wytwarza się nawozy typu superfosfatów oraz fosforytów częściowo rozłożonych. Ponadto wytwarza się dużą grupę nawozów wieloskładnikowych, które w swoim składzie zawierają superfosfaty, fosforyty częściowo rozłożone a także fosforyty miękkie (czyli produkty uzyskiwane w wyniku zmielenia wybranych surowców mineralnych).

Rozróżnia się trzy typy nawozów o nazwie *superfosfat*. Są to: superfosfat prosty (pojedynczy – single superphosphate SSP), superfosfat wzbogacony (skoncentrowany) i superfosfat potrójny (triple superphosphate TSP). Wszystkie

są produktami rynkowymi, a w skali świata udział fosforu dostarczanego roślinom w postaci superfosfatów wynosi około 25% całkowitej ilości fosforu stosowanego do nawożenia. Wszystkie typy superfosfatów zawierają te same związki chemiczne, lecz w innych proporcjach. Głównymi składnikami superfosfatów są: fosforan jednowapniowy ( $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ) i siarczan wapnia ( $\text{CaSO}_4$ ). Dokumenty referencyjne BAT określają zawartość  $\text{P}_2\text{O}_5$  i  $\text{CaSO}_4$  w poszczególnych rodzajach superfosfatów. *Superfosfat pojedynczy (prosty)* jest nawozem fosforowym, otrzymywanym w wyniku reakcji zmielonego fosforytu z kwasem siarkowym. *Superfosfat wzbogacony* otrzymuje się w wyniku reakcji zmielonego fosforytu z mieszaniną kwasów siarkowego i fosforowego, a *superfosfat potrójny* w wyniku reakcji zmielonego fosforytu z kwasem fosforowym. Pod pojęciem *fosforytu częściowo rozłożonego* rozumie się produkty uzyskiwane w wyniku częściowego rozkładu zmielonego fosforytu przy użyciu kwasu siarkowego lub fosforowego [12].

Do najważniejszych czynników wpływających na postęp reakcji rozkładu surowca fosforowego kwasem mineralnym zalicza się: stężenie kwasu, stosunek faz ciała stałe – ciecz, uziarnienie surowca oraz temperaturę procesu. Przareagowanie fosforytu wzrasta: ze wzrostem rozdrobnienia surowca (w wyniku zwiększenia powierzchni właściwej minerału), ze zwiększeniem stężenia stosowanego kwasu mineralnego, ze wzrostem temperatury reakcji, ze wzrostem intensywności mieszania. Spadek wartości stosunku faz ciała stałe – ciecz sprzyja przesunięciu równowagi reakcji w kierunku produktów [14].

O przydatności nawozu fosforowego w rolnictwie decyduje przyswajalność przez rośliny zawartego w nim fosforu. Nawóz oceniany jest pod kątem rozpuszczalności związków fosforu w wodzie. Na ogół w nawozach fosforowych prawie cała ilość fosforu jest rozpuszczalna w wodzie lub słabych kwasach. Wg [15] superfosfat prosty to *produkt otrzymywany w reakcji zmielonego fosforytu z kwasem siarkowym*, zawierający jako *składnik podstawowy fosforan jednowapniowy oraz siarczan wapnia*, gdzie fosforan jednowapniowy *ma minimalną zawartość 16%  $\text{P}_2\text{O}_5$* , przy czym *fosfor podawany jest w przeliczeniu na  $\text{P}_2\text{O}_5$  rozpuszczalny w obojętnym roztworze cytrynianu amonu*, a *przynajmniej 93% deklarowanej zawartości fosforu musi być rozpuszczalne w wodzie*.

#### 4. REAKTYWNOŚĆ FOSFORYTÓW [2,13,17-20]

Tytułowe pojęcie reaktywności surowców fosforonośnych w literaturze stosowane jest przede wszystkim w kontekście tzw. fosforytów miękkich czyli produktów uzyskiwanych w wyniku zmielenia wybranych surowców mineralnych, stosowanych w następnej kolejności do bezpośredniego nawożenia

gleby. W związku z tym, że ich produkcja sprowadza się tylko do operacji mielenia, która i tak jest realizowana dla większości klasycznych technik wytwarzania nawozów fosforowych, przyjmuje się, że mielone fosforyty miękkie stanowią produkt wstępnej technologii przygotowania surowca fosforowego do procesów chemicznych [2]. Stąd pojęcie reaktywności fosforytów stosowane jest także dla innych nawozów fosforowych. Jednakże tak pojęta reaktywność związana jest z agroprzydatnością wytworzonego nawozu, a nie z przydatnością fosforytu do otrzymywania kwasu fosforowego(V).

O przydatności nawozu fosforowego w rolnictwie decyduje przyswajalność przez rośliny zawartego w nim fosforu. Zazwyczaj określa się ją poprzez ocenę stopni rozpuszczalności zawartych w fosforytach związków fosforu – w roztworach kwasu mrówkowego, cytrynowego, cytrynianu amonu i obojętnego roztworu cytrynianu amonu. W przepisach ściśle definiuje się takie wartości jak – stężenie czynnika ekstrahującego (2% mas.), stosunek masy próbki fosforytu do masy roztworu ekstrahującego (1:100), czas ekstrakcji, a często i temperaturę. Ponadto wyniki tych testów powinny być potwierdzone w aplikacyjnych testach przyswajalności w badaniach rolniczych.

W poniższej tabeli zaprezentowano często stosowane kryteria klasyfikacji fosforytów ze względu na ich reaktywność (agroprzydatność) [2].

Tabela 1. Kryteria reaktywności fosforytów

Reaktywność	Rozpuszczalność $P_2O_5$ , % mas.		
	w 2% cytrynianie amonu	w 2% kwasie cytrynowym	w 2% kwasie mrówkowym
wysoka	powyżej 5,4	powyżej 9,4	powyżej 13,0
średnia	3,2–4,5	6,7–8,4	7,0–10,8
niska	poniżej 2,7	poniżej 6,0	poniżej 5,8

Powyższa trójstopniowa klasyfikacja reaktywności fosforytów zaproponowana została w 1979 r. przez R.B.Diamonda i oparta jest na badaniach IFDC (International Fertilizer Development Center) dotyczących względnej efektywności mediów ekstrahujących [18]. Podobnie wg Zapaty i Roy'a [19] oraz Chien'a [20] efektywność agronomiczna skał fosforytowych zależy w znacznym stopniu od chemicznej reaktywności fosforytu. Określa się ją mierząc rozpuszczalność w różnych roztworach ekstrakcyjnych.

Tytułową reaktywność surowców fosforonośnych wykorzystywanych do

produkcji kwasu fosforowego(V) i nawozów opisuje się wskaźnikiem WR, jako stopień rozkładu fosforytu po określonym czasie reakcji, przy utrzymaniu parametrów identycznych jak w reaktorze przemysłowym (temperatura, stężenie, nadmiar  $H_2SO_4$ , itp.) [17]. W oparciu o oznaczenia ilości nierozłożonych fosforanów zawartych w fosfogipsie, przeliczonych na  $P_2O_5$ , oblicza się stopień rozkładu fosforytu WR wg wzoru:

$$WR [\%] = \left(1 - \frac{B \cdot LG}{A}\right) * 100\%, \quad (2)$$

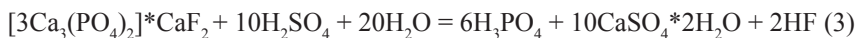
gdzie:

A – całkowita zawartość  $P_2O_5$  w fosforycie, % mas.

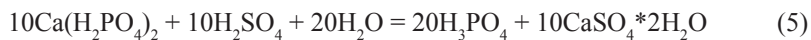
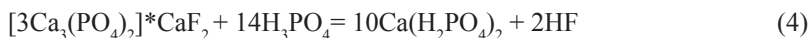
B – zawartość  $P_2O_5$  nierozłożonego fosforytu znajdującego się w fosfogipsie, % mas.

LG – ilość fosfogipsu odpowiadająca jednostce masy fosforytu (liczba gipsowa)

Sumaryczne równanie podstawowej reakcji chemicznej zachodzącej w trakcie produkcji kwasu fosforowego(V) metodą dwuwodnianową wygląda następująco:



W rzeczywistości mamy do czynienia z dwiema reakcjami zachodzącymi równolegle:



Pierwsza z nich obrazuje rozpuszczanie skały fosforytowej – dzięki reakcji z częściowo zawracanym kwasem fosforowym, nierozpuszczalny fosforan(V) triwapnia z surowca przechodzi w diwodorofosforan(V) wapnia, który jest rozpuszczalny w wodzie. W drugiej – diwodorofosforan(V) wapnia reaguje z kwasem siarkowym(VI), tworząc wytrącający się gips i kwas fosforowy(V). Bilansując fosfor wg powyższych reakcji, w pulpie znajduje się: nierozłożony fosforyt, rozpuszczony fosforan jednowapniowy oraz kwas fosforowy.

W wyniku filtracji uzyskany osad fosfogipsu zawiera  $P_2O_{5n}$  z nierozłożonego fosforytu oraz  $P_2O_{5rozp\ w\ H_2O}$ , pochodzący z nieodfiltrowanego ługu czyli kwasu fosforowego(V) i fosforanu(V) wapnia. A zatem ilość  $P_2O_{5n}$  (wartość „B” z równania (2)), pochodząca z nierozłożonego fosforytu jest różnicą całkowitej zawartości  $P_2O_{5całk}$  oraz  $P_2O_{5rozp\ w\ H_2O}$  – wyznaczonych w fosfogipsie.

## 5. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

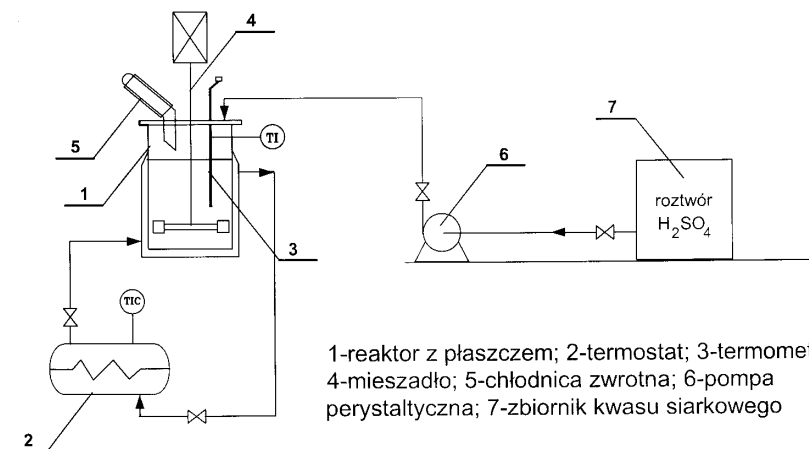
### 5.1. METODOLOGIA BADAŃ

W ramach badań własnych autorów [21] wyznaczono reaktywność siedmiu różnych fosforytów, dostarczonych autorom z trzech zakładów – dwóch polskich i jednego zagranicznego (Uzbekistan). Od producentów polskich otrzymano fosforyty pochodzące ze złóż afrykańskich oraz surowiec, o którym wiadomo tylko, że jest stosowany do otrzymywania superfosfatu prostego. Określono ich składy chemiczne, w tym zawartości fosforu stanowiącego ich główny składnik. Przystawalność formy fosforanowej wyznaczono w kwasie cytrynowym. Zmieszano fosforyty wykazujące najgrubsze uziarnienie. Wyznaczono pH, wilgotność, gęstość nasypową oraz uziarnienie próbek stosowanych do badań. Następnie przeprowadzono dla posiadanych próbek testy na reaktywność fosforytów, stosując metodę opracowaną w Instytucie Chemii Nieorganicznej w Gliwicach (obecnie Instytut Nowych Syntezy Chemicznych Oddział Chemii Nieorganicznej „IChN” w Gliwicach) dla oceny jakości fosforytów używanych do produkcji kwasu fosforowego lub superfosfatu mającego zastosowanie w nawozach. W odpadowym fosfogipsie wyznaczono pH, wilgotność, oznaczono metodami analitycznymi całkowitą zawartość fosforu oraz rozpuszczalność form fosforanowych, wyznaczając je w wodzie i kwasie cytrynowym. Obliczono wskaźnik reaktywności fosforytów WR, jako stopień rozkładu surowca po określonym czasie reakcji, przy utrzymaniu parametrów identycznych jak w reaktorze przemysłowym.

### 5.2. INSTALACJA DO POMIARU REAKTYWNOŚCI FOSFORYTÓW

Instalacja do pomiaru reaktywności fosforytów składała się z reaktora teflonowego z przykręcanym wiekiem (1) o pojemności 1 litra ogrzewanego płaszczem grzejnym. Stałą temperaturę 75°C w reaktorze utrzymywał termostat (2). Pomiaru temperatury mieszaniny reakcyjnej dokonywano za pomocą termometru (3). Równomierne wymieszanie składników zabezpieczało mieszadło (4). Aby uniknąć odparowania roztworu zastosowano chłodnicę zwrotną (5). Kwas siarkowy do wnętrza reaktora dozowano za pomocą pompy (6) ze zbiornika kwasu (7). Po zakończeniu pomiaru instalację rozmontowywano,

odkręcano pokrywę reaktora a mieszaninę reakcyjną odsączano na lejku Büchnera. Uzyskany osad fosfogipsu poddawano analizie.



Rys.1. Schemat instalacji do pomiaru reaktywności fosforytów

### 5.3. BADANIA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH FOSFORYTÓW

W tabeli 2 przedstawiono wyniki przeprowadzonych analiz i pomiarów. Sześć z badanych próbek fosforytów posiada odczyn od prawie obojętnego do pH=8,9. Siódmy fosforyt, pochodzący ze złoża „Tashkura” w Uzbekistanie, ma odczyn silnie zasadowy 12,03, co wskazuje na to, że surowiec poddawany był kalcynacji. Zawartość wody w tym surowcu wynosiła tylko 0,14%, podczas, gdy w fosforycie ze złoża „Egipt” dochodziła do 3,49%.

Podstawowym składnikiem chemicznym dostarczonych próbek jest fosfor oraz wapń. Najwyższą zawartość  $P_2O_5$  zanotowano w fosforycie ze złoża „Togo” – 35,06%, nieco mniej, bo ok. 30% w „Surowcu do SSP” i „Maroku”, a pozostałe cztery miały tę wartość na poziomie 25%. Zawartość wapnia największa była w próbce kalcynowanej 39,47% Ca, reszta wahała się w granicach 29-34% Ca. Zakładając, że mamy do czynienia z fluoroapatytem o wzorze  $Ca_{10}F_2(PO_4)_6$ , po przeliczeniu z otrzymanej z analiz zawartości  $P_2O_{5\text{całk}}$  teoretycznej zawartości fluoroapatytu w próbkach, wyznaczono nadmiar wapnia występujący w dostarczonych fosforytach: „Surowiec do SSP” 6%, „Maroko” 5,5%, „Algieria” 7%, „Egipt” 5%, „Tunezja” 6,3%, „Tashkura” (kalcynowana)



aż 15,8%. W fosforycie „Togo” stwierdzono mniejszą o 0,6% ilość wapnia w stosunku do wartości stechiometrycznej.

W fosforytach poddano ocenie rozpuszczalność fosforu w kwasie cytrynowym. Z wyjątkiem surowca z Uzbekistanu – „Tashkura”, mającego niewielką przyswajalność na poziomie 1,86%  $P_2O_5$ , reszta wahała się w granicach 8-13%  $P_2O_5$ . Szczegółowa analiza chemiczna, wykonana dla pięciu fosforytów wykazała, że najmniejszą zawartość węglanów wykazuje fosforyt „Togo” i „Tashkura”, a największą zaw. krzemionki „Togo” i „Tunezja”. Największy poziom glinu i żelaza oraz fluoru cechuje fosforyt „Togo”.

Największą gęstość nasypową wykazał fosforyt „Algieria” – 1323,6kg/m<sup>3</sup>, a najmniejszą „Egipt” – 939,28kg/m<sup>3</sup>. Otrzymane z zakładów surowce oceniono pod kątem rozmiaru ziaren na laserowym analizatorze wielkości cząstek typu LS 13320 firmy Coulter. Fosforyt „Surowiec do SSP” oraz „Tashkura” okazały się być już zmielone. W obydwu przypadkach tylko ok. 2% ziaren było większych od 160µm. Skład granulometryczny fosforytów przedstawiono na rysunku 2. Z danych statystycznych zamieszczonych w tabeli 3 odczytujemy, że najwięcej ziaren (mode) w badanych próbkach ma średnicę: „Surowiec do SSP” – 26,15µm, „Tashkura” – 41,68µm, przy czym 50% ziaren ma średnicę mniejszą (mediana) niż: „Surowiec do SSP” – 13,37µm, „Tashkura” – 40,30µm. Wygląd cząsteczek „Surowca do SSP” przedstawia mikrofotografia nr 1. Zdjęcie to wykonano przy 100-krotnym powiększeniu na mikroskopie Axioskop 2. Jak sugeruje wykres składu granulometrycznego na rys.2 (spłaszczony, bez wyraźnego piku) rozrzut wielkości ziaren surowca „Surowca do SSP” jest szeroki; wielkość cząstek jest bardzo niejednorodna: od bardzo drobnych – poniżej 13µm, do cząstek powyżej 100µm.

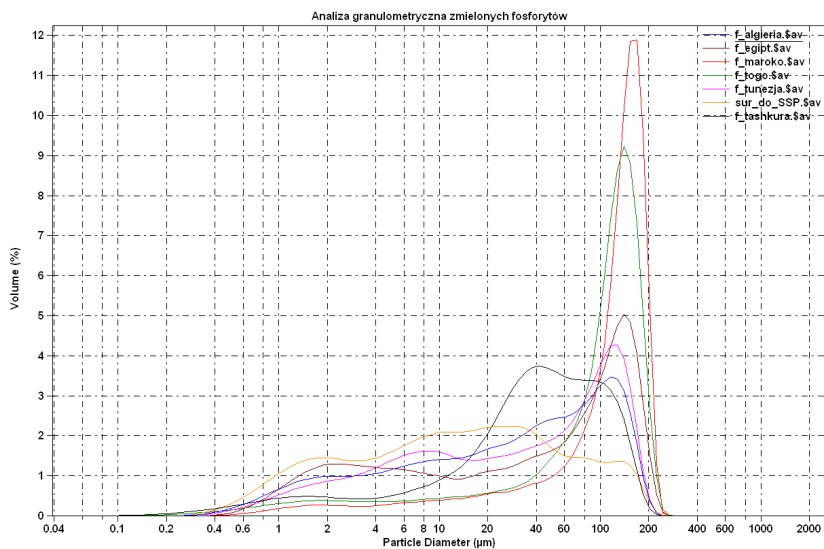
Aby możliwe było przeprowadzenie badań reaktywności fosforytów w porównywalnych warunkach, koniecznym było rozdrobnienie fosforytów afrykańskich. Mielenie przeprowadzono na młynie kulowym (120obr/min), za pomocą kul ceramicznych o średnicy 10mm i 30mm, w czasie 4-8 godzin. Celem było uzyskanie rozdrobnienia poniżej 160µm (zmielone surowce przesiano przez sito 160µm). Fosforyty „Tunezja”, „Togo”, „Algieria” przed zmieleniem zawierały sporą ilość dużych cząstek. Nieco drobniejsze były surowce „Egipt” i „Maroko”. Wszystkie pięć zostało zmielonych, przy czym „Egipt”, „Togo” i „Maroko” mielono przez 4h uzyskując ponad 70% ziaren poniżej 160 µm (70% podziarna), „Tunezję” przez 6h (60% podziarna), a surowiec „Algieria” aż 8h (uzyskano tylko 50% podziarna). Surowiec pochodzący z Algierii okazał się być najtrudniejszym do rozdrobnienia.

Tabela 2. Właściwości surowców stosowanych do badań (zmielonych i odsianych przez sito 160 $\mu$ m)

Oznaczony parametr	Pochodzenie fosforytu						
	Surowiec do SSP	Togo	Maroko	Algieria	Egipt	Tunezja	Tashkura
pH <sub>1% r-r</sub>	7,9	7,2	8,9	8,35	8,36	8,2	12,03
zaw. H <sub>2</sub> O, [%]	0,52	1,07	0,99	1,08	3,49	2,40	0,14
zaw. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> całk <sup>a</sup> [%] (rozp. w kwasach HCl:HNO <sub>3</sub> 1:3)	30,17	35,06	28,77	25,44	25,16	24,80	25,11
zaw. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> przysw <sup>b</sup> [%] (w 2% kw. cytrynowym)	12,51	9,24	8,06	11,71	10,92	12,09	1,86
zaw. Ca, [%]	34,36	32,44	32,55	30,90	28,77	30,28	39,47
zaw. CaO, [%]	48,07	45,40	45,54	43,23	40,25	42,37	55,22
zaw. Mg, [%]	0,37	0,14	0,22	0,70	0,43	0,68	0,14
zaw. MgO, [%]	0,61	0,23	0,34	1,16	1,03	1,13	0,24
zaw. CO <sub>2</sub> , [%]	-	1,98	7,28	7,90	-	6,95	3,01
zaw. SiO <sub>2</sub> , [%]	-	5,03	2,90	2,80	-	4,50	3,88
zaw. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , [%]	-	1,20	0,62	0,58	-	0,78	0,79
zaw. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , [%]	-	1,50	0,38	0,40	-	0,30	0,34
zaw. Sr, [%]	-	0,05	-	-	-	-	0,15
zaw. F, [%]	-	4,20	3,92	3,90	-	3,50	2,78
zaw. Cl, [%]	-	0,06	0,03	0,04	-	0,09	0,05

Oznaczony parametr	Pochodzenie fosforytu						
	Surowiec do SSP	Togo	Maroko	Algieria	Egipt	Tunezja	Tashkura
uziarnienie, [% <sub>mas</sub> ]							
<0,160 mm	97,7	83,1	71,0	96,6	90,6	96,0	98,0
<0,120 mm	93,6	55,9	41,1	87,1	75,7	84,1	90,5
<0,060 mm	83,1	27,0	20,1	65,3	54,3	60,7	65,5
gęstość nasypowa, [kg/m <sup>3</sup> ]	1041,82	1100,69	1183,78	1323,6	939,28	1170,56	1019,04

Otrzymane po przesianiu próbki, poddano analizie granulometrycznej. Pomimo przesiania przez sito o średnicy oczek 160µm w rozkładzie znalazły się także ziarna większe, ponieważ próbki były niejednorodne. Na fot.2 przedstawiono mikrofotografię zmielonego i odsianego „Maroka”; część dużych cząstek ma podłużny kształt, co umożliwiło im przejście przez oczka sita. Wśród próbek przeznaczonych do badań nad reaktywnością zdecydowanie najgorzej prezentował się fosforyt „Maroko” – w próbce uzyskanej po rozdrobnieniu i przesianiu (w podziarnie), ziaren o średnicy powyżej 160µm było jeszcze aż 29%, a mniejszych od 60µm tylko 20%. Spośród afrykańskich fosforytów najlepiej po zmieleniu i odsianiu prezentowały się fosforyty „Algieria” i „Tunezja”: ziaren o średnicy powyżej 160µm było w granicach 3,4-4%, a mniejszych od 60µm ok.60-65%. Na fot. 1 i 2 (wykonanych przy powiększeniu 100x) zestawiono dwa fosforyty – najlepiej i najslabiej zmielone: „Surowiec do SSP” i „Maroko”. W obu wypadkach ziarna w wyniku mielenia mają zniszczone krawędzie, ich struktura jest niejednorodna, przy czym wśród ziaren fosforytu „Maroko” dosyć często pojawiają się kształty podłużne.

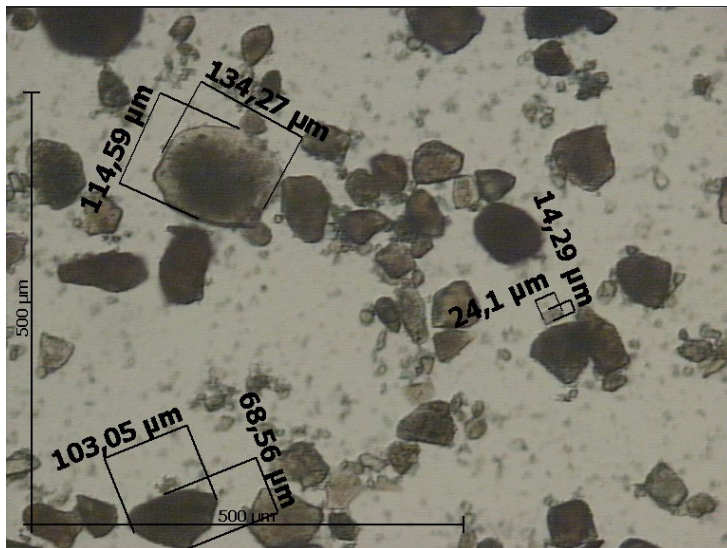


Rys.2. Rozkład wielkości cząstek zmielonych i przesianych przez sito 160µm fosforytów afrykańskich, „Surowca do SSP” oraz surowca z Uzbekistanu

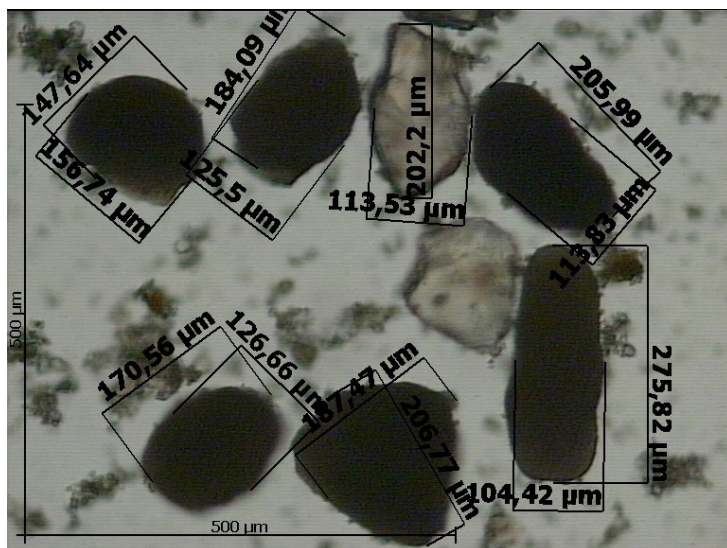
Tabela 3. Dane statystyczne dla zmielonych fosforytów afrykańskich, „Surowca do SSP” i „Tashkury”

Zakres pomiaru i obliczeń: 0,040 µm – 2000µm							
Średnica	Algeria	Egipt	Maroko	Togo	Tunezja	Surowiec do SSP	Tashkura
Mean, µm	50,43	65,81	119,40	101,60	54,96	31,14	51,95
Median, µm	32,20	47,31	133,80	111,30	35,09	13,37	40,30
Mode, µm	116,3	140,10	168,90	140,10	127,70	26,15	41,68

Fot.1. Mikrofotografia próbki fosforytu „Surowiec do SSP”



Fot.2. Mikrofotografia zmielonej i przesianej przez sito 160μm próbki fosforytu „Maroko”



#### 5.4. BADANIE REAKTYWNOŚCI FOSFORYTÓW

Po zbadaniu właściwości fizykochemicznych otrzymanych fosforytów, a zwłaszcza po ustaleniu składu granulometrycznego zmielonych i odsianych przez sito o oczkach o średnicy 160 $\mu$ m – próbek, przystąpiono do badań reaktywności. Wskaźnik reaktywności WR wg wzoru (2), to inaczej sprawność fosforanowa procesu ekstrakcji fosforytu kwasem siarkowym (czyli stosunek ilości fosforanów z fosforytu, które uległy ekstrakcji, do fosforanów zawartych w fosforycie wejściowym, przy czym fosforany rozłożone oblicza się jako różnicę całkowitej ilości fosforanów w fosforycie i ilości fosforanów, które nie uległy rozłożeniu i znajdują się w fosfogipsie).

Do badania reaktywności posiadanych próbek surowców zastosowano metodę opracowaną w „IChN” do oceny jakości fosforytów używanych do produkcji kwasu fosforowego lub superfosfatu [22]. Metoda ta opiera się na procesie dwuwodnianym otrzymywania kwasu fosforowego, w którym ekstrakcję fosforytu kwasem siarkowym przeprowadza się w 75°C. W praktyce przemysłowej do etapu ekstrakcji wprowadza się popłuczki będące rozcieńczonym kwasem fosforowym i pochodzące z przemywania fosfogipsu. Stosowanie mieszaniny kwasów fosforowego i siarkowego zapobiega szkodliwemu zjawisku blokowania rozkładu surowca fosforowego kwasem siarkowym.

Oznaczenia reaktywności dokonywano w następujący sposób: Reaktor teflonowy o pojemności 1 litra napełniono 250g kwasu fosforowego o zawartości 30% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i 3% SO<sub>4</sub>, a następnie przy stałym mieszaniu podgrzewano za pomocą termostatu do temperatury 75°C. Po ustabilizowaniu temperatury przez okres ok. 1 minuty dozowano 50g zmielonego i przesianego przez sito o oczkach 160 $\mu$ m fosforytu, a następnie w czasie 5 minut wkraplano 59% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, w ilości potrzebnej do przereagowania fosforytu z pewnym nadmiarem. Po 20 minutach stałego mieszania zawiesinę odsączano na lejku Büchnera i otrzymany osad przemywano dwukrotnie przez repulpację, za każdym razem w ok. 300ml wody. Osad po przemyciu acetonem suszono do stałej masy w temperaturze 70°C. W osadzie fosfogipsu oznaczano całkowitą zawartość P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> przyswajalne w 2% kwasie cytrynowym oraz P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> rozpuszczalne w wodzie. W oparciu o oznaczenia ilości nierozłożonych fosforanów zawartych w fosfogipsie, przeliczonych na P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, obliczano wg wzoru (2) stopień rozkładu fosforytów, który określa reaktywność surowca.

Wyniki analiz osadu fosfogipsu po II odmyciu przedstawiono w tabeli 4. Placki wykazywały dużą wilgotność (35-46% H<sub>2</sub>O) i pH w granicach 3-4,6. Na fotografii 3 zestawiono zdjęcie mikroskopowe fosfogipsu „Togo” i „Maroko” wykonane przy 640-krotnym powiększeniu. W obydwu przypadkach widać, że skład

granulometryczny fosfogipsów nie jest jednorodny a kryształki siarczanu wapnia mają kształt cienkich igieł. Uzasadnia to problem z usunięciem wilgoci z placka w trakcie filtracji.

Reaktywność surowców obliczoną na podstawie ilości wytrąconego w procesie fosfogipsu oraz zawartości procentowej w fosfogipsie nierozłożonego fosforytu zestawiono w tabeli 5. Liczba gipsowa (ilość wytworzonego fosfogipsu odpowiadająca jednostce masy fosforytu) jest najwyższa (1,54) dla fosforytu o najwyższej zawartości wapnia – „Tashkura” (tabela 2). Dla trzech surowców o najniższej zawartości wapnia i fosforu – „Algieria”, „Egipt”, „Tunezja” – wyznaczono liczbę gipsową w granicach 1,22-1,26. Wskaźniki reaktywności obliczone dla powyższych trzech surowców mających na podobnym poziomie zawartość  $P_2O_{5\text{całk}}$  (wielkość „A” ze wzoru nr 2) i wapnia w fosforycie oraz LG, są odwrotnie proporcjonalne do zawartości nierozłożonego fosforytu w fosfogipsie (wielkość „B”), zgodnie ze wzorem (2).

Porównując wartości w tabeli 5 dla wszystkich siedmiu surowców odczytujemy, że procentowa zawartość nierozłożonych fosforanów w fosfogipsie jest najmniejsza dla „Tunezji” (0,24%  $P_2O_5$ ), a największa dla „Surowca do SSP” (1,7%  $P_2O_5$ ), co przekłada się na graniczne wartości wskaźnika WR: min. dla „Surowca do SSP” ok. 92%, max. dla „Tunezji” ok. 98,8%. Pozostałe mieszczą się w obszarze 95,7-98%. W zasadzie wskaźniki reaktywności dla wszystkich przebadanych fosforytów są wysokie, powyżej 92%. Przy czym należy zauważyć, że najwyższą obliczoną reaktywność wykazał fosforyt o najmniejszej zaw.  $P_2O_{5\text{całk}}$  w rudzie czyli „Tunezja” – 24,8%  $P_2O_{5\text{całk}}$ , a „Surowiec do SSP”, który był najdrobniej zmielony (aczkolwiek najbardziej niejednorodny) i zawierał ok. 30%  $P_2O_{5\text{całk}}$  okazała się być najmniej reaktywnym spośród badanych surowców.

Zmianę wskaźnika reaktywności skał fosforytowych od zawartości nierozłożonych fosforanów wyznaczonych w fosfogipsie przedstawiono na rys. 3. Wyznaczone punkty układają się w zależność liniową, przy czym wskaźnik reaktywności fosforytów jest odwrotnie proporcjonalny do zawartości w fosfogipsie nierozłożonego fosforytu. Fosforyt „Surowiec do SSP” znacznie różni się od pozostałych surowców i wyraźnie nie nadaje się do produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego. (W rzeczywistości fosforyt ten wykorzystywany jest do produkcji superfosfatu prosteego).

Tabela 4. Wyniki analiz osadów fosfogipsu

Analiza fosfogipsu					
Fosfogips	Wilgotność placka [%]	pH	Zawartość $P_2O_5$ w suchym placku		
			$P_2O_5$ całkowite [%]	$P_2O_5$ przyswajalne [%]	$P_2O_5$ rozp.w $H_2O$ [%]
Togo	34,88	4,64	2,14	1,98	1,44
Algieria	43,14	3,93	3,29	3,00	2,62
Egipt	39,85	3,50	2,13	2,06	1,71
Maroko	44,90	3,10	4,74	4,08	3,99
Tunezja	44,51	3,35	2,64	2,42	2,40
Surowiec do SSP	46,43	2,96	4,25	2,78	2,52
Tashkura	38,52	3,01	2,57	2,23	1,87

Tabela 5. Obliczone wskaźniki reaktywności badanych fosforytów

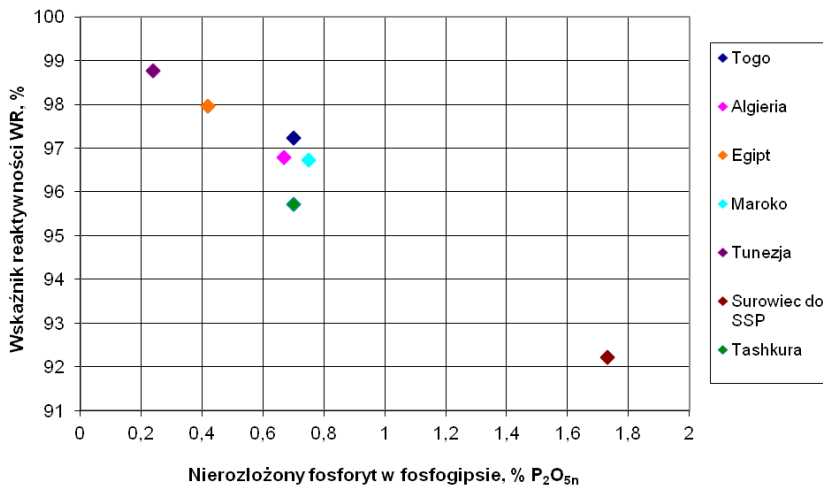
Fosforyt	$P_2O_5$ całkowite w fosforycie [%]	LG liczba gipsowa	$P_2O_{5n}$ nierozłożony fosforyt w fosfogipsie [%]	WR wskaźnik reaktywności fosforytów, [%]
Togo	35,06	1,38	0,70	97,24
Algieria	25,44	1,22	0,67	96,78
Egipt	25,16	1,23	0,42	97,95
Maroko	28,77	1,25	0,75	96,73
Tunezja	24,80	1,26	0,24	98,77
Surowiec do SSP	30,17	1,36	1,73	92,22
Tashkura	25,11	1,54	0,70	95,71



Fot.3. Mikrofotografia osadu fosfogipsu „Togo” (po lewej) i „Maroko” (po prawej)



WR w zależności od zaw.  $P_2O_{5n}$



Rys.3. Zmiana wskaźnika reaktywności fosforytów w zależności od zawartości nierozłożonych fosforanów w fosfogipsie

## 6. PODSUMOWANIE

Jedną z metod mokrych produkcji kwasu fosforowego(V) polega na ekstrakcji surowca fosforonośnego kwasem siarkowym. Aby otrzymać

kwasy fosforowe tą metodą, musimy w pierwszej kolejności przeprowadzić rozkład surowca fosforytowego w mieszaninie kwasów fosforowego i siarkowego, a następnie odfiltrować wytrącony w pulpie reakcyjnej fosfogips, który jest odpadem. Te dwa etapy mają zasadniczy wpływ na to, jakiej jakości produkt otrzymamy.

Rozkład fosforytu kwasem jest reakcją niejednorodną, zachodzącą w systemie wielofazowym: „ciało stałe – ciecz – gaz” i w dużym stopniu zależną od aktywnej powierzchni właściwej surowca. W związku z tym znaczny wpływ na reaktywność fosforytu ma wielkość ziarna. Im mniejsze ziarno, tym większa powierzchnia kontaktu fosforytu z roztworem, a co za tym idzie – jego szybszy rozkład. Większe cząstki mają z kolei tendencję do pokrywania się otoczką siarczanu wapnia, co w konsekwencji powoduje zmniejszenie szybkości rozkładu. Na utrzymanie stałego stężenia w roztworze ma wpływ intensywność mieszania. Miejscowe przesylenie wywołuje krystalizację gipsu na drobinkach nierozłożonego fosforytu, hamując w ten sposób wymianę masy (hamując rozkład fosforytu). Zwiększenie intensywności mieszania powoduje, że zjawisko to zostaje zahamowane. Jednakże, gdy mieszanie przekroczy wartość optymalną, utworzone kryształy o pożądanym kształcie ułatwiającej filtrację, zaczynają być niszczone. Patrząc na zapis reakcji rozkładu surowca kwasem siarkowym wyciągamy wniosek, że ekstrakcja fosforytu jest wprost proporcjonalnie zależna od stężenia kwasu siarkowego. Jednak przekroczenie pewnego nadmiaru kwasu doprowadza do sytuacji, w której gips krystalizuje w formie niefiltrowalnych np. igieł. Najlepsza filtrowalność osadu ma miejsce w przypadku, gdy kryształy siarczanu wapnia mają strukturę rombowa. Wydajność procesu produkcji kwasu fosforowego tak naprawdę zależy nie tylko od samego rozkładu fosforytu, ale także od zdolności filtracyjnej wytrąconego osadu fosfogipsu. A zdolność ta jest ściśle związana z kształtem kryształów, na który wpływ mają powyższe parametry, a także zanieczyszczenia znajdujące się w fosforycie.

Przeprowadzone badania własne ekstrakcji kwasem siarkowym siedmiu fosforytów doprowadziły do wyznaczenia dla każdego z nich wskaźnika reaktywności WR. Bez względu na zawartość  $P_2O_5$  całkowitego w surowcu, która wahała się w granicach ok.25-35%, wszystkie wartości WR wyniosły powyżej 92%, co wskazuje na dużą reaktywność wszystkich fosforytów. Otrzymane wyniki pokazują, że zastosowana metoda powinna zostać poszerzona o wyznaczenie szczegółowych zależności wskaźnika reaktywności konkretnego fosforytu od kluczowych parametrów procesowych – stężenia kwasu mineralnego, temperatury ekstrakcji, stosunku faz ciało stałe/ciecz, uziarnienia surowca czy jego zanieczyszczeń.

Zastosowana metoda wyznaczenia reaktywności fosforytu to wstępny test na ocenę jego przydatności w produkcji kwasu fosforowego, gdyż ocenia

jedynie pierwszy etap otrzymywania kwasu – rozkład surowca fosforytowego. Niemniej ważne jest oddzielenie na drodze filtracji wytworzonego produktu – kwasu fosforowego, od odpadu czyli osadu fosfogipsu. Zdolność filtracyjna wytrąconego osadu może mieć duży wpływ na jakość kwasu. Możliwe jest, że przy tym samym WR, z gorszej jakości fosforytu (tj. o niższej zaw.  $P_2O_5$ ), uzyskamy dobrze filtrowalny fosfogips i w efekcie lepszej jakości kwas fosforowy. Z kolei w przypadku fosforytu o wyższej zaw.  $P_2O_5$ , ale dużej ilości niepożądanych domieszek, można otrzymać gorzej filtrowalny osad, co przekłada się na niższą jakość kwasu. Dopiero sumaryczna ocena reaktywności fosforytu i filtrowalności otrzymanego z niego odpadu fosfogipsu pomoże ocenić możliwość zastosowania danego surowca do otrzymywania kwasu fosforowego.

## LITERATURA

1. Hoffmann J., *Nowe kierunki wykorzystania fosforanu mocznika w technologii związków fosforowych*, Monografia, Prace Naukowe Instytutu Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, **2001**
2. Hoffmann J., Korzeniowska J., Stanisławska-Głubiak E., Hoffmann K., *Zwiększenie efektywności surowców fosforytowych poprzez dodatek siarki. Cz.I Zagadnienia technologiczne wytwarzania nawozów fosforytowo-siarkowych*, Przemysł Chemiczny, **2012**, 91/5
3. Skut J., Rolewicz M., Hoffmann K., Hoffmann J., *Badania dynamiki zawartości wolnych kwasów mineralnych w czasie cyklu produkcyjnego nawozów typu P APR*, Proceeding of ECOpole, **2011**, vol.5, No 1
4. Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów, *Komunikat konsultacyjny w sprawie zrównoważonego stosowania fosforu*, Bruksela 08.07.2013, COM(2013)517 final, <http://ec.europa.eu/environment/consultations/pdf/phosphorus/PL.pdf>, pobrano październik 2014
5. Galos K., Szamałek K., *Ocena bezpieczeństwa surowcowego Polski w zakresie surowców nieenergetycznych*, Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk, **2011**, nr 81
6. Pozin M.E., *Technologia soli mineralnych*, PWT, Warszawa, **1953**
7. Podraza Z., Krupa-Żuczek K., Wzorek Z., *Technologie otrzymywania kwasu fosforowego(V)*, Chemia – Czasopismo Techniczne, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, **2011**, Zeszyt 10
8. Kowal D., *Metody wytwarzania granulowanych nawozów wieloskładnikowych z wykorzystaniem mocznika*, Rozprawa doktorska

- pod kierownictwem B.Grzmil, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Szczecin, **2008**
9. Sengul Hikmet, Ozer A.Kadir, Gulaboglu M.Sahin, *Beneficiation of Mardin-Mazidagi (Turkey) calcareous phosphate rock using dilute acetic acid solutions*, Chemical Engineering Journal, **2006**, 122
  10. *Oznaczanie potasu i fosforu w nawozach mineralnych, Instrukcja do ćwiczeń laboratoryjnych*, Uniwersytet Gdański Wydział Chemii, Pracownia Studencka Zakładu Analizy Środowiska, **2013**, <http://chem.arch.ug.edu.pl/zas/dydaktyka/nawozy/naw3.pdf>, pobrano: październik 2014,
  11. Cichy B. (red.), *Odpady nieorganiczne przemysłu chemicznego – Foresight technologiczny*, Raport końcowy, Projekt WND-POIG.01.01.01-00-009/09, Wydanie I, Gliwice-Warszawa-Kraków, styczeń **2012**
  12. *Najlepsze Dostępne Techniki (BAT), Wytyczne dla Branży Chemicznej w Polsce – Przemysł Wielkotonazowych Chemikaliów Nieorganicznych, Amoniaku, Kwasów i Nawozów Sztucznych, Wersja II*, Ministerstwo Środowiska, Warszawa, wrzesień **2005**
  13. Jamialahmadi M., Emam S.H., Muller-Steinhagen H., *Dissolution of phosphate rock by mixtures of sulfuric and phosphoric acid*, Dev. Chem. Eng. Mineral Process., **1998**, 6 (5)
  14. Skut J., Hoffmann J., Hoffmann K., *Ocena postępu reakcji rozkładu fosforytu kwasem siarkowym prowadzonej w warunkach metody PAPR*, Przemysł Chemiczny, **2011**, 90/5
  15. *Rozporządzenie (WE) nr 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13 października 2003 r. w sprawie nawozów*, Dz.U.UE.L.2003.304.1 z późn. zm.
  16. Ustawa z dnia 10 lipca 2007 r. o nawozach i nawożeniu, Dz.U. 2007 nr 147 poz. 1033
  17. Trefler B., *Sposób otrzymywania kwasu fosforowego z zastosowaniem ozonu do procesu ekstrakcji*, Chemik, **2000**, nr 2
  18. Skut J., Hoffmann J., Hoffmann K., *Przemiany związków fosforu zawartych w fosforycie Maroko II w warunkach techniki PAPR z zastosowaniem mieszaniny kwasu siarkowego i fosforowego*, Przemysł Chemiczny, **2012**, 91/5
  19. Zapata F., Roy R.N., *Use of rocks for sustainable agriculture*, FAO Fertilizer and Plant Nutrition Bulletin 13, Rome, **2004**
  20. Chien S.H., *Solubility assessment for fertilizer containing phosphate*

- rock*, Fertilizer Research, **1993**, 35
21. Łuczowska D., Nowak M., Waławska B., Cichy B., Sprawozdanie INS/IChN nr ew.4494 , **2012**, niepublikowane
  22. Klimek, Łach K., Sprawozdanie IChN nr ew. 2171, **1979**, niepublikowane



## Rozdział 3

# WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE ORAZ EKSPLOATACYJNE NARZĘDZI ROLNICZYCH Z WYTWORZONYMI KOMPOZYTOWYMI WARSTWAMI POWIERZCHNIOWYMI STELLITE-6/WC

**Dariusz Bartkowski<sup>1</sup>, Andrzej Młynarczak<sup>2</sup>, Adam Piasecki<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Politechnika Poznańska, Instytut Technologii Materiałów, ul. Piotrowo 3,  
61-138 Poznań

<sup>2</sup> Politechnika Poznańska, Instytut Inżynierii Materiałowej, ul. Jana Pawła II  
nr 24, 60-965 Poznań

---

### 1. WSTĘP

Narzędzia i części maszyn rolniczych eksploatowane w bezpośrednim kontakcie z glebą uprawna narażone są w znacznym stopniu na zużycie przez tarcie. Na powierzchnię narzędzi rolniczych oddziałują zarówno twarde cząstki gleby powodujące ścieranie, jak i kamienie wywołujące duże naciski o charakterze udarowym. Z uwagi na złożoność środowiska jakim jest gleba i jej specyficzne właściwości fizykochemiczne i biologiczne oraz zróżnicowaną morfologię, bardzo trudno jest prognozować trwałość eksploatowanych w niej wyrobów stalowych [1, 2]. Zużycie eksploatacyjne narzędzi rolniczych są uzależnione w dużym stopniu od warunków atmosferycznych. Bardzo trudno jest oszacować jaki będzie cykl życia narzędzi. Istnieją jednak publikacje w których badacze podejmują takie próby. Wykorzystują oni do osiągnięcia celu badania połowe udowadniają zasadność stosowania konkretnych trudnościeralnych materiałów. Badania tego typu są dają rzetelne informacje na temat trwałości narzędzi w faktycznych warunkach eksploatacyjnych. Prace badawcze z zakresu inżynierii powierzchni narzędzi rolniczych mają na celu obniżenie kosztów

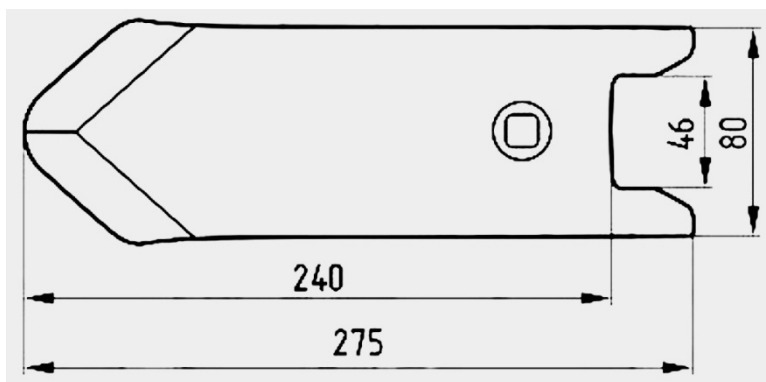
związanych z uprawą gleby. Demontaż i montaż zużytych narzędzi powoduje bowiem niepożądane przestoje w pracy, a przez to wzrost jej kosztów.

Warstwom wierzchnim materiałów na narzędzia rolnicze stawia się bardzo wysokie wymagania przez co nie ma zbyt wiele metod ich uszlachetniania lub są one ekonomicznie nieuzasadnione. Duże zainteresowanie badaczy skupia się ostatnio na spawalniczych metodach wytwarzania warstw powierzchniowych, a w szczególności na metodzie proszkowego napawania laserowego (ang. laser cladding). Niewątpliwą zaletą metody jest możliwość wytwarzania warstw powierzchniowych o dowolnym składzie chemicznym oraz na elemencie o dowolnym kształcie [3–10].

W pracy opisano badania właściwości mechanicznych i eksploatacyjnych kompozytowych warstw powierzchniowych wytworzonych poprzez laserowe napawanie mieszaniny proszkowej stopu kobaltu Stellite-6 oraz węglików wolframu WC.

## 2. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

W zależności od zastosowanych metod badawczych, używano dwóch rodzajów próbek. Badania laboratoryjne przeprowadzono na próbkach ze stali niskowęglowej S355 mających kształt płytek o wymiarach 20 x 20 x 7 mm. Badania eksploatacyjne przeprowadzono na próbkach ze stali B27 w postaci radlic (rys. 1). Badania składu chemicznego materiałów podłoża wykonano na analizatorze Solaris CCD PLUS firmy G.N.R. Analytical Instruments Group i przedstawiono w tabeli 1 w postaci średniej arytmetycznej z 5 pomiarów.



Rys. 1. Próbką do badań eksploatacyjnych



Tabela 1. Skład chemiczny stali zastosowanych do badań [% wag.]

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	B	Ti	Fe
<b>S355</b>	0,185	0,128	1,180	0,016	0,002	0,282	0,070	0,135	0,335	0,000	0,015	Reszta
<b>B27</b>	0,266	0,141	1,267	0,018	0,003	0,406	0,055	0,030	0,267	0,002	0,035	Reszta

Tabela 2. Skład chemiczny proszku Stellite-6 zastosowanego do badań [% wag.]

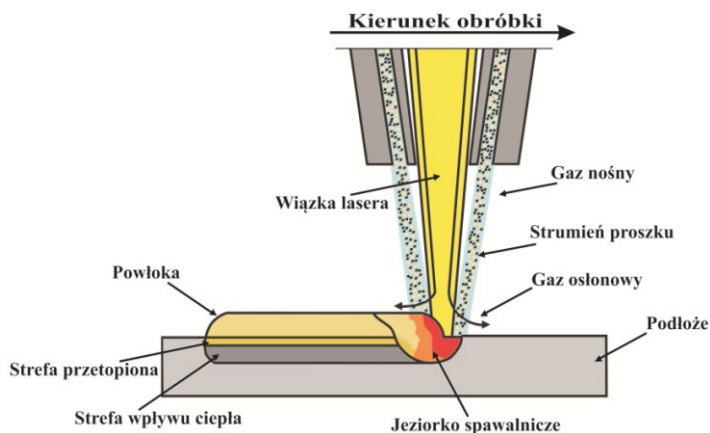
	Cr	W	C	Si	Fe	Ni	Mn	Co
<b>Stellite-6</b>	28,0	4,5	1,2	1,1	<3,0	<3,0	1,0	Reszta

Na próbkach wytworzono kompozytowe warstwy powierzchniowe przy użyciu mieszanin proszkowych na bazie stopu Stellite-6 (tabela 2). Jako fazę wzmacniającą zastosowano cząstki węgliku wolframu WC w ilości 60%.

Kompozytowe warstwy powierzchniowe wytworzono metodą proszkowego napawania laserowego przy użyciu ciągłej wiązki lasera dyskowego o mocy znamionowej 1 kW oraz systemu bezpośredniego podawania proszku do głowicy laserowej. Badania przeprowadzono przy użyciu urządzenia TRUMPF LASER CELL 3008 wyposażonego w laser TRUDISK 1000.

Napawanie laserowe przeprowadzono przy użyciu trzech wartości mocy wiązki lasera równej 550 W. Zwiększano natomiast prędkość posuwu wiązki laserowej kolejno: 340, 400 oraz 460 mm/min. Istotnymi parametrami zastosowanymi podczas procesu napawania laserowego są także: średnica wiązki lasera 1,64 mm; nakładanie się ścieżek 40%; szybkość podawania proszku ok. 10 g/min; odległość między końcówką głowicy, a podłożem 15 mm; kąt między głowicą lasera, a podłożem 90° oraz szybkość przepływu gazów nośnego (He) i osłonowego (Ar) równa 5 l/min. System podawania proszku dozjuje odpowiednią jego ilość i kieruje poprzez trójstrumieniowy nadmuch w jeden punkt mieszczący się w obszarze oddziaływania wiązki lasera. Schemat procesu napawania laserowego mieszaniną proszkową z udziałem węglików przedstawiono na rysunku 2.

Przygotowane zglądy metalograficzne trawionodwukrotnie. Dowidocznienia mikrostruktury podłoża zastosowano 2% nital, natomiast aby uwidocznić mikrostrukturę warstwy powierzchniowej zastosowano roztwór o składzie 25% HCl i 75% HNO<sub>3</sub>. Mikrostrukturę obserwowano przy użyciu mikroskopu Neophot 32 z cyfrowym zapisem obrazu oraz w skaningowym mikroskopie elektronowym TESCAN VEGA 5135.



Rys. 2. Schemat procesu proszkowego napawania laserowego proszkiem Stellite-6 + WC

Badania mikrotwardości na przekroju warstwy od powierzchni do podłoża przeprowadzono metodą Vickersa przy użyciu mikrotwardościomierza Micromet II firmy Buehler zgodnie z normą PN-EN ISO 6507-1:1999, stosując skalę HV 0,05.

Mikroanalizę rentgenowską składu chemicznego przeprowadzono przy użyciu mikroanalizatora EDS Prism Si(Li) 2000 firmy PGT.

Badania eksploatacyjne przeprowadzono w miesiącu marzec w gospodarstwie rolnym Jagrol Sp. z o.o. w Pierzchnie (gmina Kórnik, woj. wielkopolskie) na glebach luźnych, średniozwięzłych III klasy wcześniej uprawianych broną talerzową. Z uwagi na opady deszczu gleba charakteryzowała się dużą wilgotnością ok. 15%. Kamienistość gleby zgodnie ze skalą kamienistości zawarta w normie PN-90/R-5503: „Metody badań maszyn rolniczych” określono jako małą. Radlice z wytworzonymi kompozytowymi warstwami powierzchniowymi zostały zamontowano w kultywatorze Terrano 6FG firmy HORSCH (rys. 2a i 2b). W odpowiadających podobnym warunkom tarcia miejscach zamontowano wzorcowe handlowe narzędzia rolnicze bez naniesionej warstwy powierzchniowej. Kultywator napędzany był przez ciągnik typu T8.390 firmy New Holland (rys. 3). Prędkość robocza układu ciągnik – agregat kultywatorujący mieściła się w zakresie 5–8 km/h.



Rys. 3. Agregat Terrano 6FG firmy HORSCH a) podczas montażu narzędzi, b) radlica z kompozytową warstwą powierzchniową Stellite-6/WC



Rys. 4. Ciągnik T8.390 firmy New Holland

Opracowanie wyników badań eksploatacyjnych polegało na wykonaniu map zużycia. Zastosowano w tym celu skaner optyczny ATOS II firmy GOM.

Skaner ATOS II charakteryzuje się następującymi cechami:

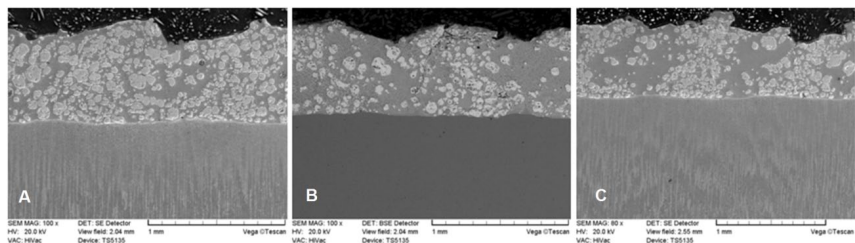
- pole pomiarowe od 175 x 175 mm do 500 x 500 mm,
- rejestracja do 1,4 mln punktów w trakcie pojedynczego pomiaru,
- dokładność wyników pomiarowych do 0,01 mm.

### 3. WYNIKI BADAŃ

Zestawienie mikrostruktur kompozytowych warstw powierzchniowych wytwarzanych metodą laser cladding przy użyciu mieszaniny proszkowej zawierającej 40% proszku Stellite-6 oraz 60% cząstek węglików wolframu WC przedstawione są na rysunku 5. Zestawienie to obrazuje zmiany mikrostruktury uzyskane w wyniku zwiększania mocy wiązki lasera oraz posuwu tej wiązki.

Stwierdzono, że wraz ze zwiększaniem wartości posuwu wiązki lasera

zmniejsza się grubość wytworzonych warstw powierzchniowych. Wszystkie wytworzone warstwy były bardzo dobrze powiązane z podłożem stalowym. Nie stwierdzono wad i nieciągłości materiału w postaci porowatości i pęknięć na całej szerokości wytworzonych próbek.

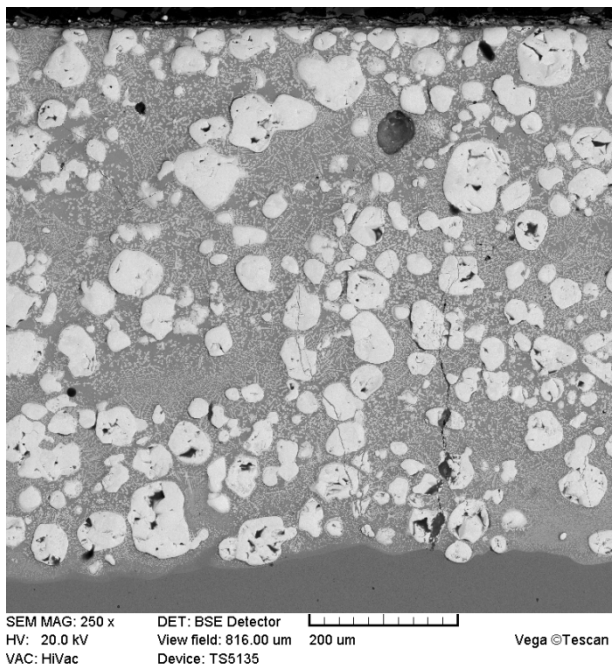


Rys. 5. Warstwy powierzchniowe Stellit-6/WC wytworzone przy użyciu wiązki lasera o mocy 550 W i szybkości posuwu: A – 340 mm/min, B – 400 mm/min, C – 460 mm/min.

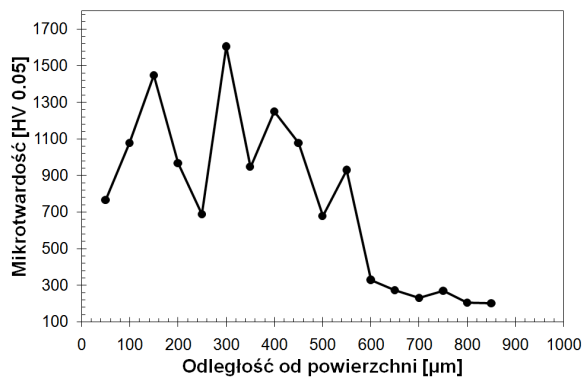
Na rysunku 6 przedstawiono mikrostrukturę kompozytowej warstwy powierzchniowej Stellite-6/WC wytworzona na stali B27. Wytworzono ją w dwóch przejściach, tj. po wytworzeniu jednej warstwy powierzchniowej wytwarzano kolejną. Wykonano to w celu uzyskania jak najgrubszej warstwy na narzędziach która będzie odporna na zużycie przez tarcie w glebie. Napoiny zbudowane są z węglików pierwotnych WC o kulistym kształcie, złożonych węglików wtórnych o budowie dendrytycznej oraz roztworu stałego W, Cr, Fe w Co.

Badania twardości wykonano wzdłuż linii prostej na poprzecznym zglądzie metalograficznym w napoinie, z pominięciem węglików pierwotnych oraz w podłożu stalowym. Twardość węglików wolframu wynosi 2500 HV. Dla wytwarzanych warstw, maksymalna wartość mikrotwardości osiągnęła 1560 HV<sub>0,05</sub>. Skokowy charakter krzywej związany jest z wielofazową budową napoin (rys. 5,6,8). Nie stwierdzono wpływu prędkości posuwu na mikrotwardość kompozytowych warstw powierzchniowych.

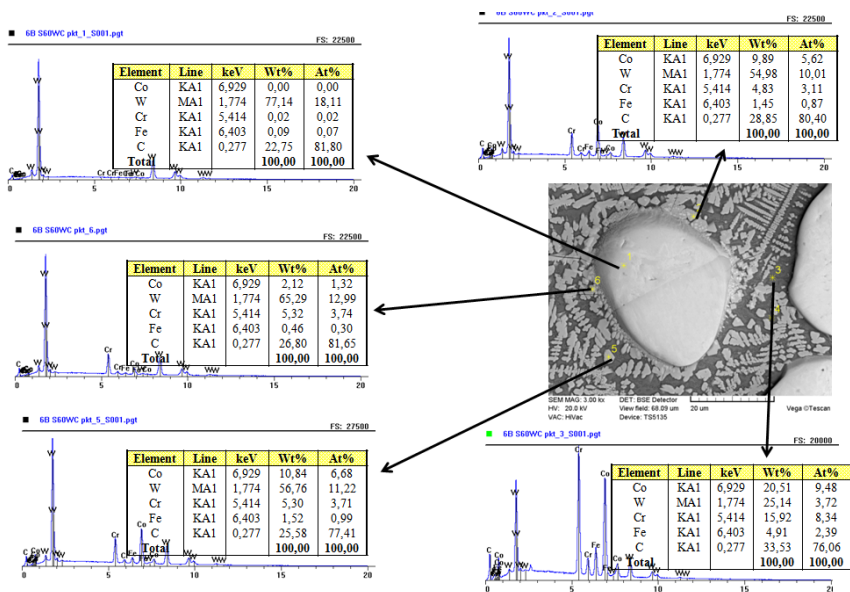
Badanie składu chemicznego kompozytowej warstw powierzchniowej Stellite 6/WC przedstawiono na rysunku 8. Stwierdzono zwiększoną obecność wolframu w osnowie w postaci dendrytycznych wydzieleni węglikowych. Wydzielenia te, podobnie jak fazy powstające na granicy węglik-osnowa metaliczna mają skład chemiczny odpowiadający węglikom złożonym.



Rys. 6. Warstwa powierzchniowe Stellit-6/WC wytworzone przy użyciu wiązki lasera o mocy 550 W i szybkości posuwu 400 mm/min.

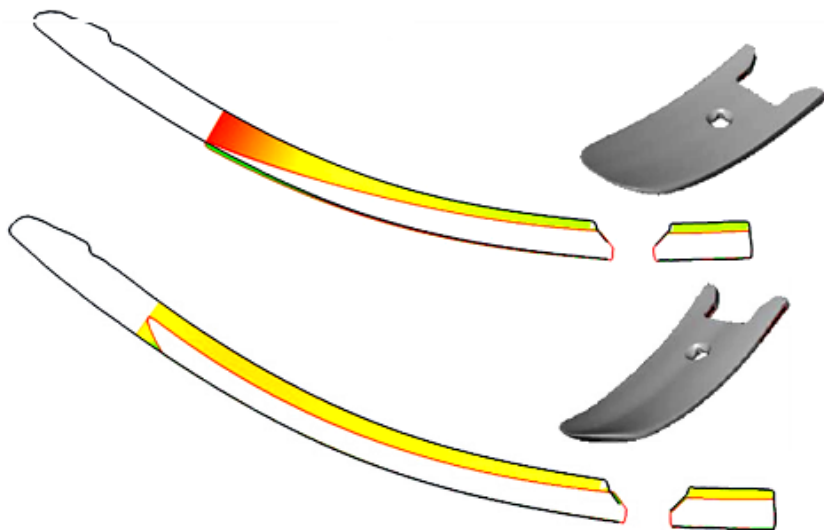


Rys. 7. Wykres mikrotwardości warstwy po napawaniu laserowym z szybkością 400 mm/min i mocą wiązki lasera 550 W



Rys. 8. Wyniki mikroanalizy rentgenowskiej EDS warstwy Stellite-6/WC po napawaniu laserowym z szybkością 400 mm/min i mocą wiązki lasera 550 W

Próbki w postaci redlic eksploatowano w sposób ciągły w pracy polowej na obszarze 140 ha. Stwierdzono korzystny wpływ wytworzonej warstwy kompozytowej na trwałość narzędzi. Przy pomocy skanera optycznego wykonano modele 3D radlic w stanie przed i po badaniach polowych w celu sprawdzenia zaistniałych zmian geometrycznych. Naniesiono mapkę zmian wymiarowych (rys. 9a i 9b). Największe zmiany geometryczne zaobserwowano na krawędziach. Mimo tego, że oba narzędzia (z warstwą i bez warstwy kompozytowej) zużyły się w znacznym stopniu, to należy zauważyć, że wytworzona na krawędzi natarcia kompozytowa warstwa powierzchniowa Stellite-6/WC zwiększyła trwałość zmodyfikowanego narzędzia.



Rys. 9. Porównanie wyników badań eksploatacyjnych narzędzi: a – bez warstwy powierzchniowej, b – z warstwą Stellite-6/WC po napawaniu laserowym z szybkością 400 mm/min i mocą wiązki lasera 550 W

#### 4. WNIOSKI

- Poprzez laserowe napawanie proszkami Stellite-6/WC istnieje możliwość wytwarzania warstw powierzchniowych o mikrostrukturze kompozytu zbudowanego z osnowy metalicznej i ceramicznych cząstek wzmacniających
- Warstwy napawane proszkami Stellite-6 + WC charakteryzują się dużą twardością. Twardość osnowy metalicznej wynosi ok. 700 HV 0,05, złożonych węglików wtórnych ok. 1560 HV0,05, natomiast węglików pierwotnych ok. 2500 HV 0,05.
- Stwierdzono zwiększenie odporności na zużycie przez tarcie w glebie narzędzi z wytworzonymi kompozytowymi warstwami powierzchniowymi Stellite-6/WC

#### LITERATURA

1. Dudziak B., Gościański M.: The influence of selected metal powder laser cladding parameters on the C45 steel on the aspect of hardness changes, *Journal of Research and Applications in Agricultural*



- Engineering*, 2012, Vol. 57: 29 – 33.
2. Bartkowski D., Młynarczak A., Gościański M.: The Effect of Diffusion Boriding on Durability of the Agricultural Tools Used in the Soil, *Archives of Mechanical Technology and Automation*, 2012, vol. 32 no. 4: 7-14
  3. Ana Sofia C.M. D'Oliveira, Paulo Se'rgio C.P. da Silva, Rui M.C. Vilar: Microstructural features of consecutive layers of Stellite 6 deposited by laser cladding. *Surface and Coatings Technology*, 2002 153: 203–209.
  4. Burakowski T., Wierzchoń T.: *Inżynieria powierzchni metali*. WNT, Warszawa 1995.
  5. Młynarczak A., Jakubowski J.: *Obróbka powierzchniowa i powłoki ochronne*. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 1998.
  6. Kathuria Y.P.: Laser-cladding process: a study using stationary and scanning CO<sub>2</sub> laser beams. *Surface and Coatings Technology*, 1997 97: 442–447.
  7. J. L. de mol van Otterloo, J. Th. M. de Hossont: Microstructural features and mechanical properties of a cobalt-based laser coating. *Acta Materialia*, 1997 3: 1225-1236.
  8. Chengyun Cui, Zuoxing Guo, Yuhua Liu, Qionqiong Xie, Zheng Wang, Jiandong Hu, Yuan Yao: Characteristics of cobalt-based alloy coating on tool steel prepared by powder feeding laser cladding. *Optics & Laser Technology*, 2007 39: 1544–1550.
  9. Gholipour A., Shamanian M., Ashrafizadeh F.: Microstructure and wear behavior of stellite 6 cladding on 17-4 PH stainless steel, *Journal of Alloys and Compounds*, 2011 509: 4905–4909.
  10. Kusiński J., *Technologie laserowe w inżynierii materiałowej*, III Szkoła Letnia Inżynierii Powierzchni, Zeszyt Naukowe Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce 2005.



## Rozdział 4

### REKULTYWACJA I REMEDIACJA GLEB OBJĘTYCH ODDZIAŁYWANIEM PRZEMYSŁU

**Joanna Łukaszyk<sup>1</sup>, Piotr Grzesiak<sup>1</sup>, Joanna Kurczewska<sup>2</sup>, Grzegorz Schroeder<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Instytut Ochrony Roślin – PIB, ul. Wł. Węgorka 20, 60-318 Poznań

<sup>2</sup> Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Chemii, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań

---

Przedstawiono charakterystykę ekologiczną odpadów przemysłowych deponowanych w środowisku oraz scharakteryzowano sposoby i metody stosowane w procesie remediacji gleb zanieczyszczonych pierwiastkami toksycznymi pochodzącymi z działalności przemysłowej. Przedstawiono wyniki badań nad solidyfikacją pierwiastków toksycznych w glebie za pomocą silanów oraz hybrydowych związków organiczno – nieorganicznych uzyskanych poprzez funkcjonalizowanie matrycy nieorganicznej związkami z aktywnymi grupami funkcyjnymi zdolnymi do trwałego wiązania pierwiastków toksycznych.

#### 1. WSTĘP

Gleba jest bardzo ważnym elementem ekosystemu, gdyż warunkuje możliwość produkcji żywności a tym samym możliwość przetrwania ludzkości. Obecnie wzrasta zainteresowanie przede wszystkim „czystym środowiskiem”. Coraz bardziej precyzyjnie ustalane wymogi prawne dotyczące zasad korzystania ze środowiska naturalnego powodują, że podejmuje się działania zmierzające do zatrzymania postępującej degradacji środowiska przyrodniczego. Jest to spowodowane z jednej strony niebezpieczeństwem zmniejszania się powierzchni gruntów użytkowych, a z drugiej strony gwałtownego wzrostu

zapotrzebowania na żywność z powodu wzrastającej ludności ludzi na świecie. W polityce utrzymania powierzchni rolniczych na stałym poziomie jest również miejsce na działania mające na celu przywrócenie wartości użytkowych środowisku przyrodniczemu zdegradowanemu przez gospodarczą i bytową działalność człowieka, jak i kłęski żywiołowe na drodze remediacji lub rekultywacji. Remediacja jest postrzegana jako proces naprawienia, ulepszenia, oczyszczenia gleby (gruntu) lub środowiska ze szkodliwych składników. Rekultywacja jest pojęciem szerszym znaczeniowo od remediacji, i dotyczy przede wszystkim środowiska glebowego. Do podstawowych celów remediacji terenów zanieczyszczonych i skażonych należą: redukcja istniejącego zagrożenia środowiska, obniżenie potencjalnego zagrożenia z poziomu nieakceptowalnego do poziomu bezpiecznego (wartości bezpiecznych) poprzez: usunięcie lub rozkład zanieczyszczeń, przekształcenie zanieczyszczeń w formy mniej toksyczne, mobilne lub reaktywne oraz eliminacja zanieczyszczenia ze środowiska poprzez jego usunięcie.

Jak wynika z Raportu spisu rolnego z 2010 roku obserwuje się: „spadek ogólnej powierzchni gruntów w użytkowaniu gospodarstw rolnych z 19,3 mln ha do około 18,3 mln ha, a więc o blisko 1,1 mln ha, tj. o 5,5%. Wynika to z przeznaczania gruntów na cele nierolnicze, np. pod zabudowę, inwestycje drogowe itp., co powoduje zmniejszenie powierzchni użytków rolnych z 16,9 mln ha do 15,5 mln ha. Pomimo tego powierzchnia użytków rolnych przypadająca na 1 mieszkańca utrzymuje się na poziomie ok. 0,4 ha. W ogólnej powierzchni użytków rolnych dominował udział powierzchni zasiewów (68,0%), który w porównaniu do 2002 r. uległ zwiększeniu o ponad 4,3 pkt. procentowe. Nastąpiło to w wyniku dostosowywania struktury upraw do koniunktury rynkowej wynikającej z przystąpienia Polski do Unii Europejskiej oraz trendów światowych; nieznaczne zmniejszenie ogólnej powierzchni zasiewów z 10,8 mln ha do 10,6 mln ha; obserwuje się zmiany w strukturze zasiewów, gdzie znacząco zmniejszyła się powierzchnia uprawy zbóż ogółem z 8,3 mln ha do 7,6 mln ha, ziemniaków z 0,8 mln ha do niespełna 0,4 mln ha (o 51,8%), buraków cukrowych z 0,3 mln ha do 0,2 mln ha (o 31,9%). Wzrosła natomiast powierzchnia uprawy rzepaku i rzepiku w porównaniu do powierzchni zasiewów odnotowanej w spisie z 2002 r. z 0,4 mln ha do ponad 0,9 mln ha (o 115,5%) oraz powierzchni upraw pastewnych z 0,6 mln ha do 0,9 mln ha (o 60,1%), a także nastąpił wzrost powierzchni grupy upraw zaliczanych do pozostałych z 0,3 mln ha do ponad 0,4 mln ha (o 37,9%); zwiększenie udziału powierzchni sadów w ogólnej powierzchni użytków rolnych z 1,6% do 2,3%, tj. o 0,7 pkt. procentowego, a także wzrost powierzchni specjalistycznych gospodarstw sadowniczych do 363 tys. ha (o 33,9%), w tym wzrost powierzchni

sadów w gospodarstwach użytkujących powyżej 1 ha użytków rolnych do 353 tys. ha (o 39,7%). Wzrosła również liczba tych gospodarstw do 239 tys. (o 4,0%) więcej niż w 2002 r. W gospodarstwach użytkujących powyżej 1 ha użytków rolnych wzrosła również średnia o powierzchnia sadów z 1,1 ha do 1,5 ha (o 34,3%). Wzrost powierzchni uprawy owoców wynikał z rozwoju ich eksportu i przetwórstwa.”

Zgodnie z założeniami strategii UE w dziedzinie ochrony gleby w krajach członkowskich istnieje obowiązek zapobiegania procesom jej degradacji. Wskazuje to na konieczność zachowania głównych funkcji gleby takich jak: produktywność, siedliskowość i retencyjność oraz jej ochrony między innymi przed zanieczyszczeniami chemicznymi.

Do roku 2001 podstawowym kryterium oceny zanieczyszczenia gleb pierwiastkami toksycznymi były wytyczne IUNG opracowane dla gleb rolniczych. Ocena ta opierała się na oznaczeniu całkowitej zawartości pierwiastków toksycznych w powierzchniowej warstwie gleby do 20 cm z uwzględnieniem właściwości gleby decydujących o ich mobilności. W 2001 roku ustawa Prawo ochrony środowiska wprowadziła pojęcie standardów, jakości gleb i ziem, określających dopuszczalne zawartości zanieczyszczeń w glebach dla różnych form użytkowania gruntów, stanowiące punkt odniesienia dla ochrony gleb [1]. Dopuszczalne zawartości zanieczyszczeń w glebach zostały narzucone bez uwzględnienia zróżnicowania właściwości gleb i w rzeczywistości nie przesądzają o istnieniu zagrożenia ekologicznego związanego z możliwością włączenia tych zanieczyszczeń do obiegu biogeochemicznego. Najnowszym dokumentem prawnym odnoszącym się w pewnym zakresie do gleby jest Dyrektywa IED w sprawie emisji przemysłowych [2]. W dyrektywie tej pojawiły się skonkretyzowane przepisy związane z ochroną gleby, mające wymusić kilka ważnych celów. Przede wszystkim w zakresie precyzyjnego określenia stanu początkowego, do jakiego podmiot użytkujący miałby obowiązek doprowadzić teren w ramach niezbędnej rekultywacji po zakończeniu działalności gospodarczej. Dla realizacji tego celu dyrektywa wprowadza wymóg sporządzenia raportu o stanie gleby i wód podziemnych przed rozpoczęciem działalności (dla nowych instalacji) lub przed pierwszą aktualizacją pozwolenia zintegrowanego zgodnie z nową dyrektywą (dla istniejących instalacji). Przepisy dyrektywy zakładają również, że kwestia ochrony gleby powinna zostać uwzględniona w postanowieniach pozwolenia zintegrowanego. Pozwolenie zintegrowane zostało wprowadzone do prawa unijnego Dyrektywą Unii Europejskiej nr 96/61/WE zwaną Dyrektywą IPPC (z ang. Integrated Pollution Prevention and Control – zintegrowanego zapobiegania i ograniczania zanieczyszczeń) wydaną w 1996 roku, natomiast

do prawa polskiego zostały wprowadzone ustawą z dnia 27 kwietnia 2001 r. – Prawo ochrony środowiska (Dz. U. z 2008 r. Nr 25, poz. 150, z późn. zm.). Pozwolenie zintegrowane, jest pewną formą zezwolenia na prowadzenie działalności przemysłowej uzyskiwaną dla instalacji przemysłowych i innych form działalności. Obejmuje swoim zakresem wszystkie formy oddziaływania na środowisko określane w pozwoleniach cząstkowych oraz ich wzajemne powiązania.

W decyzji „Pozwolenie zintegrowane dla ...” organ ma określić odpowiednie wymagania, mające na celu zapobieżenie emisjom do gleby lub wód podziemnych i wymagania dotyczące monitoringu przeprowadzonego, co najmniej raz na 10 lat. Należy także podkreślić, że w dyrektywie po raz pierwszy w prawie unijnym pojawiła się definicja gleby, jako wierzchniej warstwy skorupy ziemskiej usytuowanej między skałą macierzystą, a powierzchnią, przy czym gleba składa się z cząstek mineralnych, materii organicznej, wody, powietrza i organizmów żywych.

Ponieważ spełnienie norm i standardów jakości gleby jest niekiedy niewykonalne z przyczyn techniczno-ekonomicznych, dlatego głównym celem rewitalizacji jest ograniczenie ryzyka negatywnego wpływu działalności człowieka na środowisko.

Problemy rekultywacji i remediacji gruntów rolnych stanowią obecnie jeden z globalnych problemów ludzkości dostrzeganym przez większość krajów na wszystkich kontynentach [3-12].

Gleby zanieczyszczone i zdegradowane tracą częściowo lub całkowicie swoje pierwotne właściwości fizykochemiczne i funkcje biologiczne. Stanowi to podstawę podejmowania działań prowadzących do detoksykacji lub oczyszczenia takich gleb. Oczyszczenie gleb jest procedurą złożoną i wielostopniową, obejmującą następujące etapy:

- badanie terenu przeznaczonego do remediacji wraz z jego pełną charakterystyką;
- opracowanie dla danego obszaru możliwej do zastosowania strategii remediacji;
- zastosowanie najefektywniejszej metody;
- kontrola procesu remediacji;
- stabilizacja oczyszczonego terenu i działania zapobiegające jego ponownemu zanieczyszczeniu.

## **2. ŹRÓDŁA I MOBILNOŚĆ PIERWIASTKÓW TOKSYCZNYCH W GLEBACH**

Ze względu na pochodzenie i źródło oraz właściwości, pierwiastki

toksyczne, bardzo często utożsamiane z metalami ciężkimi, występujące w glebie można podzielić na trzy grupy: litogeniczne (związane z materiałem skały macierzystej), pedogeniczne (mogą pochodzić z różnych źródeł, ale forma ich występowania uległa przeobrażeniom wskutek procesów glebotwórczych) i antropogeniczne (wprowadzone do gleby wskutek działalności człowieka, a pozostające w pierwotnych formach wprowadzonych). Przy zachowaniu takiego podziału pierwiastków toksycznych rozróżniamy dwa podstawowe źródła tych pierwiastków w glebie, a mianowicie źródła naturalne i antropogeniczne. Źródła antropogeniczne są następstwem działalności człowieka i do największych należy zaliczyć przemysł hutniczy i metalurgiczny, produkcję oraz złomowaniem akumulatorów, przemysł chemiczny, energetykę czy składowanie różnego rodzaju odpadów przemysłowych. Niebezpieczeństwo związane z obecnością pierwiastków toksycznych w glebie dotyczy zarówno człowieka jak i samego ekosystemu. Pojawia się w następstwie ich wymywania do wód powierzchniowych i podziemnych, poprzez działanie fito- i ekotoksyczne czy erozję wietrzną odpowiedzialną za zanieczyszczenie pyłowe ekosystemu. Zagrożenie dla człowieka jest związane z włączaniem pierwiastków toksycznych do łańcucha pokarmowego w następstwie spożywania zanieczyszczonych pokarmów roślinnych i zwierzęcych, i ich kumulację w tkankach i organach. Długotrwałe spożywanie takich pokarmów może powodować rozwój chorób nowotworowych, uszkodzenie organów czy zmiany w funkcjonowaniu układu krwionośnego. Negatywne oddziaływanie tych zanieczyszczeń jest związane z ich biodostępnością dla organizmów żywych. Należy podkreślić, że tylko rozpuszczalne formy pierwiastków toksycznych powodują zagrożenia dla roślin, flory i fauny glebowej i stanowią niebezpieczeństw włączania ich do łańcucha pokarmowego.

Rośliny pobierają pierwiastki toksyczne z roztworu glebowego [13]. Jednocześnie ich rozpuszczalne formy w łatwy sposób migrują w środowisku, rozszerzając skalę zagrożenia. Czynnikiem decydującym o rozpuszczalności pierwiastków toksycznych w glebie jest przede wszystkim jej odczyn. Od odczynu zależy równowaga procesów sorpcji i desorpcji kationów. Rozpuszczalność pierwiastków toksycznych jest niska w zakresie odczynów obojętnych oraz alkalicznych i wzrasta ze spadkiem wartości pH. Dotyczy to także pierwiastków toksycznych uwalnianych w wyniku rozpuszczania tlenków żelaza, glinu i manganu, a także z minerałów pierwotnych i wtórnych. Za najbardziej ruchliwy i najłatwiej rozpuszczalny uważany jest kadm, który podlega mobilności już przy pH 6,5. Przy dalszym wzroście zakwaszenia gleby następuje systematyczne uruchamianie pozostałych pierwiastków w następującym szeregu: Cd > Zn > Ni > Mn > Cu > Pb > Hg.

Drugim czynnikiem decydującym w mniejszym stopniu o zatrzymywaniu jonów szkodliwych zanieczyszczeń w glebie oraz ich migracji do roztworu glebowego jest pojemność sorpcyjna gleby. Zależy ona od wielu czynników, w tym od udziału i rodzaju minerałów ilastych, zawartości próchnicy czy uwodnionych tlenków glinu i żelaza.

Istotne znaczenie dla mobilności pierwiastków toksycznych w glebie mają procesy oksydacyjno-redukcyjne. Mechanizmy towarzyszące tym zmianom są jednak bardzo złożone, dlatego trudno jest przewidzieć ich wpływ na zachowanie się pierwiastków toksycznych w glebach. W wyniku procesów oksydacyjno-redukcyjnych do roztworu glebowego przechodzą jony  $Mn^{2+}$  i  $Fe^{2+}$ , a wraz z ich rozpuszczaniem następuje także uwalnianie zaadsorbowanych i okludowanych pierwiastków toksycznych. Zmianom warunków tlenowych w glebie towarzyszą również inne procesy, mogące mieć wpływ na mobilność pierwiastków toksycznych w glebie, takie chociażby jak rozkład materii organicznej przyczyniający się do uwalniania niektórych pierwiastków. Z drugiej zaś strony, w warunkach silnie beztlenowych powstaje siarkowodór, który powoduje wytrącanie się metali w postaci siarczków.

Ponieważ mobilność pierwiastków toksycznych w glebie zależy od wielu czynników, dlatego oznaczanie ich całkowitej zawartości jest niewystarczające do właściwej oceny ich fitotoksyczności, możliwości asymilacji, akumulacji oraz migracji, ponieważ te właściwości zależą od chemicznych i fizycznych form, w których pierwiastki te występują.

Oddzielny problem stanowią gleby objęte oddziaływaniem przemysłu, narażone na oddziaływanie różnego rodzaju emisji oraz składowanych depozytów. Zagrożenie to wynika z ciągłości tego procesu.

### **3. CHARAKTERYSTYKA ODPADÓW PRZEMYSŁOWYCH**

Jednym z większych depozytariuszy szkodliwych odpadów w środowisku jest przemysł hutniczy, głównie z powodu typu przerabianego wsadu [14]. W przypadku hutnictwa miedzi, krajowe złoża rudy miedziowej to złoża siarczkowe, a w procesie ich przerobu powstają odpady gazowe, ciekłe i stałe.

Do odpadów gazowych, stanowiących największe zagrożenie dla ekosystemu, zaliczamy związki siarki – ditlenek i tritlenek siarki, mgłę oraz krople kwasu siarkowego. Ich obecność w atmosferze wpływa na zmianę stosunków ilościowo – jakościowych zachodzących w biosferze i powoduje zaburzenie równowagi ekologicznej w ekosystemie. Zmiana tych stosunków wpływa ujemnie na wszystkie formy życia biologicznego.

Ditlenek siarki wykazuje szkodliwe działanie na rozwój roślin. W pobliżu zakładów emitujących ditlenek siarki można zaobserwować zamieranie

roślinności. Zawartość kilku mg  $\text{SO}_2/\text{m}^3$  powietrza powoduje uszkodzenie liści już po kilku godzinach, a następnie ich całkowite obumieranie. Przy stężeniu  $0,5 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$  i oddziaływaniu przez okres około jednego miesiąca może już występować chemiczne uszkodzenie roślin, a w przypadku roślin bardziej wrażliwych takie uszkodzenia mogą wystąpić nawet przy niższym stężeniu wynoszącym  $0,01 - 0,02 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ .

Tritlenek siarki reaguje z wodą bardzo gwałtownie, czemu towarzyszy znaczny efekt egzotermiczny w wyniku tworzenia się kwasu siarkowego(VI). W kontakcie z wilgocią zawartą w roślinach powstaje silnie żrąca mgła kwasu siarkowego powodująca ich znaczące uszkodzenie, niszcząc tkankę i wywołując głęboką martwicę. Tritlenek siarki wchodzi w gwałtowną reakcję z wieloma związkami chemicznymi lub substancjami biologicznie czynnymi.

Kwas siarkowy jest kwasem mocnym, w roztworach wodnych całkowicie zdysocjowanym ( $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$ ;  $K_1 =$  bardzo duża,  $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ ;  $K_2 = 1,2 \times 10^{-2}$ ). Jest silnym środkiem utleniającym. Wiąże wodę odwadniając tkankę żywą powodując jej zwęglenie. Jest tak silnym środkiem odwadniającym, że niektórym związkom odbiera nawet wodę związaną konstytucyjnie.

Do odpadów ciekłych zaliczamy tzw. kwasy odpadowe zawierające wszystkie szkodliwe zanieczyszczenia metaliczne zawarte w przerabianych rudach, w tym między innymi Cu, Pb, Zn, Cd, As, czy Hg. Powstają one w procesie oczyszczania gazu z pirometalurgicznego przerobu rud metali nieżelaznych oraz na innych etapach przerobu metalu. Ze względu na swoją szkodliwość kwasy te są chemicznie alkalizowane przed skierowaniem na składowisko odpadów półstałych. Trudności w ich chemicznym stabilizowaniu wynikają z różnych ich właściwości, zależnych od procesu technologicznego, w jakim są wytwarzane. Stężenie tych kwasów jest różne i waha się od kilku do kilkudziesięciu procent, przy czym od ich stężenia zależy zawartość szkodliwych zanieczyszczeń.

Poważnym zagrożeniem dla środowiska jest z całą pewnością zużyty katalizator wanadowy stosowany do utleniania  $\text{SO}_2$  do  $\text{SO}_3$  oraz pyły metalonośne emitowane z różnych procesów produkcyjnych. Ich szkodliwość wynika z zawartości szkodliwych zanieczyszczeń metalicznych. W emitowanych pyłach metalonośnych znajdują się tlenki praktycznie wszystkich pierwiastków będących składnikiem przerabianych rud miedziowych. Natomiast w katalizatorze wanadowym, oprócz tych samych zanieczyszczeń, co w pyłach, znajduje się także wanad. Szkodliwość ekologiczna tych depozytów jest związana z równoczesną emisją związków siarki i wilgoci. Obecność wolnego  $\text{SO}_3$ , siarczanów i wilgoci powoduje, że kwasowość opadu może wynosić około pH 1-2, co oznacza, że są one źródłem zagrożenia ekologicznego środowiska



w wyniku przedostania się do gleb i wód szkodliwych związków chemicznych.

Pierwiastki emitowane do środowiska w procesach hutniczych wykazują szkodliwe oddziaływanie na organizmy żywe. Ich stężenie w środowisku jest różne, a stopień szkodliwości zanieczyszczeń jest zróżnicowany. Niebezpieczeństwo wynikające z obecności tych zanieczyszczeń w ekosystemie potęgowane jest ich bioakumulacją, co prowadzi do systematycznego wzrostu ich zawartości w organizmach żywych.

Głównymi elementami środowiska, z których pierwiastki śladowe przechodzą do materii żywej są gleby, wody i powietrze atmosferyczne. Każda substancja o większym stężeniu określonego pierwiastka w stosunku do jego występowania w litosferze stanowi potencjalne zagrożenie skażenia gleby. Iloczyn rozpuszczalności tych soli jest różny i zależy od pH środowiska.

W odpowiedzi na wzrastające zagrożenie dla środowiska i zdrowia człowieka wypracowano szereg metod remediacji zanieczyszczonych gleb odnoszących się do dwóch sposobów działania.

#### **4. SPOSOBY I METODY REMEDIACJI ZANIECZYSZCZONYCH GLEB**

Sposób działania w zakresie remediacji gleb zanieczyszczonych pierwiastkami toksycznymi zależy od wielkości obszaru. Inne sposoby można stosować w przypadku małych powierzchni, natomiast tylko niektóre nadają się do użycia w przypadku bardzo dużych obszarów, do których należą obszary objęte oddziaływaniem przemysłu. Sposoby remediacji gleby zanieczyszczonej pierwiastkami toksycznymi opierają się na immobilizacji (nieruchomieniu w glebie) lub ich unieruchomieniu i usunięciu z gleby [15]. Zabiegi unieruchamiania metali ciężkich nie prowadzą do zmniejszenia całkowitej ich zawartości w glebie, ale zmniejszają ryzyko ekologiczne. Powinny być one stosowane tam, gdzie nie zostały przekroczone standardy jakości gleb i ziem, a także w celu okresowego ograniczenia ryzyka ekologicznego na obszarach o przekroczonych standardach. Jeżeli zawartość metali ciężkich przekracza standardy jakości gleb i ziem, należy ponadnormatywne ilości metali ciężkich usunąć z gleby poprzez zdjęcie wierzchniej warstwy gleby i przekazanie na składowisko lub poprzez zmniejszenie koncentracji w glebie tych zanieczyszczeń.

Podział ten został dokonany na podstawie kryterium możliwości zastosowania danego sposobu na terenie oczyszczanym (in-situ) lub poza miejscem zanieczyszczenia (ex-situ). Obecnie dysponujemy licznymi metodami remediacji gleb [16-26], które można podzielić na:

1. Inżynieryjne. Obejmują one metody oparte na usunięciu i składowaniu zanieczyszczonej matrycy na składowisku przy zastosowaniu



odpowiednich barier i odnoszą się do sposobu ex-situ.

2. Procesowe. Metody te obejmują metody fizyczne, biologiczne, chemiczną stabilizację lub solidyfikację oraz obróbkę termiczną.

W przypadku terenów objętych oddziaływaniem przemysłu zastosowanie metod inżynierskich nie jest możliwe, dlatego przy remediacji tych obszarów należy rozpatrywać jedynie niektóre metody procesowe.

#### **4.1. METODY FIZYCZNE**

Metody fizyczne [7, 16-25] obejmują usunięcie zanieczyszczonej wierzchniej warstwy gleby i uzupełnienie ubytku czystą matrycą glebową, odizolowanie zanieczyszczonej matrycy obojętnym, czystym materiałem, obróbkę chemiczną lub fizyczną matrycy celem dekompozycji, usunięcia lub unieruchomienia zanieczyszczeń. Metody te przewidują zastosowanie takich metod uwalniania substancji toksycznych jak: desorpcja termiczna, utlenianie chemiczne, przemywanie gleby kwasami czy elektrokinetyczne usuwanie metali. Metody te nie nadają się do stosowania na dużych obszarach.

#### **4.2. METODY BIOLOGICZNE**

Metody biologiczne [7, 16-25] polegają na zastosowaniu doglebowych dodatków immobilizujących metale oraz uprawie na tych terenach odpowiednio dobranych gatunków roślin. Metody te polegają na unieruchamianiu zanieczyszczeń w glebie na skutek ich absorpcji i kumulacji w korzeniach, adsorpcji na powierzchni korzeni z równoczesnym przekształceniem w związki trudno rozpuszczalne. W fitoekstrakcji wykorzystuje się zdolność roślin do kumulacji zanieczyszczeń w częściach nadziemnych roślin, które następnie usuwane są z obszarów upraw wraz z zanieczyszczonym plonem. Metodę można stosować w warunkach niskich lub średnich stężeń zanieczyszczeń. Rośliny stosowane w fitoekstrakcji powinny charakteryzować się znaczną biomasa i dużą tolerancją wobec metali ciężkich w glebie.

#### **4.3. METODY CHEMICZNE**

Remediacja chemiczna [7, 16-25] ma na celu degradację zanieczyszczeń bądź zmianę ich właściwości w kierunku zmniejszenia niebezpieczeństwa dla środowiska. Do tego celu można wykorzystać między innymi utlenianie i redukcję, dehalogenację, ekstrakcję, hydrolizę, wytrącanie w formie trudno rozpuszczalnych związków czy stabilizację pH. Do głównych zalet metod chemicznych należy zaliczyć szeroki zakres stosowalności, wysoką efektywność czy wysoką specyficzność w stosunku do określonych grup

zanieczyszczeń. Niestety do istotnych ograniczeń należy zaliczyć wysoki koszt, generowanie dużych ilości odpadów (niezgodnie z wymogami obowiązującego ustawodawstwa) czy trudności w kontrolowaniu procesu, zwłaszcza w przypadku sposobu in-situ. Należy także pamiętać, że stosowanie niektórych metod chemicznych może prowadzić do zniszczenia życia biologicznego, ubytku materii organicznej lub zmian w sposobie oddziaływania na organizmy żywe.

Nie wszystkie metody chemiczne mają zastosowanie do remediacji dużych obszarach objętych oddziaływaniem przemysłu.

#### **4.3.1. STABILIZACJA I SOLIDYFIKACJA PIERWIĄSTKÓW TOKSYCZNYCH W GLEBACH**

Z metod chemicznych powszechnie obecnie jest stosowana metoda stabilizacji pierwiastków toksycznych za pomocą związków alkalicznych. Metoda ta nadaje się do stosowania in-situ na dużych terenach objętych oddziaływaniem przemysłu, poprzez wapnowanie do neutralizacji odczynu gleby i ograniczenie pobierania pierwiastków toksycznych przez rośliny. Wapnowanie gleby poprawia dodatkowo warunki wzrostu roślin. W przypadku stosowania wapnowania następuje zwiększenie ujemnych ładunków cząstek gleby i tworzenie związków hydroksylowych o silnych właściwościach sorpcyjnych. W następstwie tego następuje strącanie metali w postaci wodorotlenków lub węglanów oraz sekwestracja metali dzięki wzmożonej aktywności mikrobiologicznej. Wadą tego sposobu jest zróżnicowany wpływ na mobilność arsenianów i chromianów w wyniku postępujących zmian odczynu gleby. Wzrost odczynu gleby powoduje utlenianie  $Cr^{3+}$  do bardziej mobilnego i toksycznego  $Cr^{6+}$  oraz zwiększa jego pobieranie przez rośliny. Podwyższona zawartość wapnia w glebie sprzyja wytrącaniu się arsenu w postaci wodorarsenianu (IV) wapnia lub arsenianu wapnia już przy obojętnym odczynie gleby.

Metoda ta posiada jednak ograniczenia wynikające nie z mechanizmu stabilizowania, a z powodu dynamicznego układu glebowego powodowanego emisjami z instalacji przemysłowych i emisjami transgranicznymi. W przypadku emisji gazowych, które są praktycznie zawsze emisjami o charakterze kwaśnym następuje systematyczne zakwaszanie środowiska. Konsekwencją tego jest wzrost mobilności glebowej pierwiastków toksycznych i wzrost zagrożenia bezpieczeństwa żywności uprawianej na tych terenach. Taki stan wymaga posiadania pełnej kontroli ekologicznej nad realizowanymi procesami, na co pozwala szacowanie średniej wielkości emisji gazowej i ocena jej charakteru. W oparciu o prognozy można ustalić dawkę wapna niezbędną do zagwarantowania bezpiecznej dla roślin stabilizacji chemicznej pierwiastków. Jediną niewiadomą w takim przypadku pozostaje wielkość emisji transgranicznej związków

o charakterze kwaśnym.

Dlatego potrzebne jest zastosowanie innych metod pozwalających w sposób trwały blokowanie pierwiastków toksycznych w glebie. Możliwości takie daje metoda solidyfikacji w glebie toksycznych zanieczyszczeń. Tego typu badania są prowadzone w Instytucie Ochrony Roślin-PIB, prowadzącym równocześnie badania w zakresie optymalizacji przebiegu procesów produkcyjnych pod kątem zmniejszenia depozytowania odpadów przemysłowych w środowisku oraz badania stanu środowiska objętego oddziaływaniem przemysłu.

Zastosowanie metody stabilizacji chemicznej lub solidyfikacji nie prowadzi do zniszczenia życia biologicznego, ubytku materii organicznej lub zmian w sposobie oddziaływania na organizmy żywe.

Wymienione metody oparte na zmniejszeniu mobilności glebowej pierwiastków toksycznych poprzez stabilizację chemiczną lub trwałe ich związanie w środowisku glebowym mają zastosowanie do remediacji dużych obszarach objętych oddziaływaniem przemysłu sposobem in-situ.

#### **4.4. WSPOMAGANIE METOD BIOLOGICZNYCH I CHEMICZNYCH**

Zarówno w przypadku metod biologicznych jak i chemicznych można stosować różne dodatki poprawiające jakość gleby i stan fitosanitarny środowiska [7,16-25]. Można to uzyskać poprzez wprowadzenie do gleby tlenków żelaza, manganu i glinu, glinokrzemianów, popiołów lotnych, związków fosforu, materii organicznej czy węgla brunatnych. Tlenki żelaza zmniejszają mobilność arsenu, kadmu, miedzi, niklu, ołowiu i cynku poprzez ich sorpcję, wytrącanie lub tworzenie z nimi połączeń trwałych. Tlenki manganu i glinu są dobrymi stabilizatorami pierwiastków toksycznych w glebie poprzez adsorpcję oraz tworzenia wewnętrznych kompleksów. Tlenki manganu są bardziej skutecznymi sorbentami ołowiu niż związki żelaza, a równocześnie obniżają pobór kadmu i ołowiu przez rośliny. Naturalne i syntetyczne glinokrzemiany dzięki ujemnie naładowanej powierzchni mogą sorbować różne kationy metali toksycznych. Popioły o wysokim odczynie są stosowane w remediacji gleb z obszarów zdegradowanych przez przemysł. Popioły poprawiają strukturę gleby oraz zwiększają pojemność wodną gleby. Zastosowanie związków fosforu w immobilizacji metali ciężkich w glebach oparte jest głównie na zdolności fosforanów do strącania i tworzenia stabilnych form stałych z jonami pierwiastków toksycznych. Materia organiczna ma istotny wpływ na właściwości fizyczne, chemiczne i biologiczne gleby. Głównym jej składnikiem jest mieszanina kwasów humusowych i fulwowych. Wysoka zawartość grupy karboksylowej (COOH<sup>-</sup>) i wodorotlenowej (OH<sup>-</sup>) w substancjach humusowych pozwala na wymianę jonową, tworzenie kompleksów i adsorpcję pierwiastków toksycznych.

Wprowadzenie do gleby węgla brunatnego obniża stężenie biodostępnych form kadmu i cynku oraz znacząco zmniejsza pobieranie kadmu, ołowiu i cynku przez rośliny.

## **5. METODY OCENY EFEKTYWNOŚCI PROCESU REMEDIACJI GLEB**

W badaniach remediacji gleby koniecznym jest przeprowadzenie oceny efektywności zastosowanej metody oraz skutków jej oddziaływania na środowisko glebowe. Warunek ten wynika z faktu wprowadzenia do gleby różnych dodatków mogących zmieniać strukturę i właściwości warstwy ornej gleby.

Do oceny przydatności tych procesów można zastosować metody fizykochemiczne lub biologiczne. Metody fizykochemiczne pozwalają określić zmiany biodostępności stabilizowanych pierwiastków dla roślin. Można to uzyskać przy pomocy ekstrakcji specyficznymi ekstrahentami. Natomiast metody biologiczne obejmują określenie zmian aktywności biologicznej oraz pokrycia roślinnego wraz z analizą akumulacji pierwiastków toksycznych w różnych tkankach roślinnych.

Innymi, istotnymi parametrami w ocenie efektywności procesów remediacyjnych i zanieczyszczenia gleb są testy ekotoksykologiczne. Bioindykacja jest metodą wykorzystującą, jako wskaźnik organizm żywy, którego reakcja jest podstawą do oceny badanego układu. Pozwala to na poznanie sumarycznej toksyczności wszystkich szkodliwych substancji, w wielu przypadkach działających synergistycznie. W przypadku bioindykacji, istotą jest ocena ogólnej toksyczności badanego układu, nie ma znaczenia, który związek jest toksyczny, ważny jest sumaryczny efekt ich działania.

## **6. SOLIDYFIKACJA PIERWIASTKÓW TOKSYCZNYCH W GLEBACH**

Wykorzystanie nowych technologii w rolnictwie nabiera szczególnego znaczenia ze względu na zmiany w przepisach spowodowane nową unijną dyrektywą IED o emisjach przemysłowych oraz przygotowywaną nową Dyrektywą Glebową. Dyrektywa IED określa nowe warunki konieczne do uzyskania pozwolenia zintegrowanego, natomiast Dyrektywa Glebowa dopuszcza możliwość działania in-situ na dużych obszarach, takich jak obszary objęte emisjami przemysłowymi. Jeżeli badania monitoringowe wykazą przekroczenia dopuszczalnych poziomów toksycznych zanieczyszczeń w roślinach uprawianych na tych terenach, konieczne będzie stosowanie solidyfikacji pierwiastków toksycznych w glebie. Jeżeli taka metoda nie zostanie

zastosowana dojdzie do pogorszenie stanu środowiska oraz utraty bezpieczeństwa żywności. Nie będzie także możliwości wprowadzenia zintegrowanej ochrony i zrównoważonego rolnictwa w specyficznych warunkach uprawy na tych terenach.

Analiza wyników monitoringu prowadzonego przez Instytut Ochrony Roślin – PIB w Poznaniu w różnych obszarach objętych oddziaływaniem przemysłu potwierdza przekroczenia dopuszczalnych poziomów niektórych pierwiastków toksycznych zarówno w glebie, jak również w roślinach uprawianych na tych terenach [27]. Sytuacja ta będzie się tylko pogarszać ze względu na ciągłe występującą emisję pierwiastków toksycznych zawartych między innymi w pyłach metalonośnych i systematyczne zwiększanie ich poziomu w glebach. W związku z tym konieczne jest zastosowanie metod pozwalających w sposób trwały związać toksyczne pierwiastki w glebie. Bez ich zastosowania obszarom tym grozi ponowne wyłączenie z użytkowania rolniczego po wejściu w życie nowych przepisów prawnych.

Zastosowanie nanotechnologii w ochronie środowiska może w krótkim czasie poprawić ilość i jakość plonów, przy równoczesnym zmniejszeniu ilości środków ochrony roślin stosowanych w procesie produkcji żywności [28, 29]. Nanotechnologia pozwala na szybki postęp w takich dziedzinach rolnictwa jak: technologia produkcji rolnej, konwersja rolnych odpadów w energię, wykorzystanie produktów ubocznych z zastosowaniem enzymatycznych nanobioprocessów czy zapobieganie chorobom roślin [30-50]. Metoda solidyfikacji daje natomiast możliwość trwałego związania w glebie toksycznych zanieczyszczeń. Badania takie są prowadzone w Instytucie Ochrony Roślin – PIB. Równocześnie Instytut prowadzi badania w zakresie optymalizacji przebiegu procesów produkcyjnych pod kątem zmniejszenia depozytowania w środowisku odpadów przemysłowych oraz badania stanu środowiska objętego oddziaływaniem przemysłu [51-53].

Przebadano możliwość solidyfikacji Cu, Pb, Zn, Cd i As za pomocą preparatów 3-aminopropylotrimetoksylanu, 3-(2-aminoetyloamino)propylotrimetoksylanu oraz N1-(3-trimetoksylilopropyl)dietylenotriaminy [54-58], jak również za pomocą hybrydowych związków organicznie-nieorganicznych otrzymanych z wykorzystaniem nanotechnologii [59-62]. Jako matrycy, której powierzchnię funkcjonalizowano aktywnymi grupami funkcyjnymi zdolnymi do trwałego wiązania pierwiastków toksycznych, wykorzystano różne typy krzemionki (w tym krzemionkę uzyskaną z przerobu odpadu przemysłowego) oraz naturalny glinokrzemian pochodzący z krajowych złóż. Do oznaczenia ilości i form pierwiastków toksycznych zastosowano 5 stopniową ekstrakcję sekwencyjną Tessiera [63].

Badania wykazały, że dla frakcji  $F_1$  najskuteczniejszym preparatem była N1-(3-trimetoksylopropylo)dietylenotriamina, a jego skuteczność wiązania badanych kationów była najwyższa dla miedzi i ołowiu. Najmniej skutecznym nanopreparatem był 3-aminopropylotrimetoksylopropylo. Dla frakcji  $F_2$  najskuteczniejszym preparatem okazała się także N1-(3-trimetoksylopropylo)dietylenotriamina, a jego skuteczność wiązania metali była najwyższa dla miedzi i kadmu. Najmniej skutecznym preparatem okazała się 3-aminopropylotrimetoksylopropylo. We frakcji  $F_3$  najskuteczniejszym preparatem była N1-(3-trimetoksylopropylo)dietylenotriamina, a jego skuteczność wiązania kationów była najwyższa dla arsenu i miedzi. Najmniej skutecznym nanopreparatem był ponownie 3-aminopropylotrimetoksylopropylo. We frakcji  $F_4$  największą skuteczność posiadał aN1-(3-trimetoksylopropylo)dietylenotriamina, a skuteczność wiązania była najwyższa dla cynku i kadmu. Najmniej skutecznym nanopreparatem był ponownie 3-aminopropylotrimetoksylopropylo.

Badania wykazały, że badane preparaty były skuteczne w wiązaniu miedzi, ołowiu, cynku, kadmu i arsenu niezależnie od formy związania tych zanieczyszczeń w glebie. Z badanych silanów najbardziej skuteczna w trwałym wiązaniu pierwiastków toksycznych była N1-(3-trimetoksylopropylo)dietylenotriamina, mniej skutecznym był 3-(2-aminoetyloamino)propylotrimetoksylopropylo, najmniej skutecznym nanopreparatem okazał się 3-aminopropylotrimetoksylopropylo.

Przebadano także możliwość zastosowania różnych krzemionek (w tym krzemionki otrzymanej z odpadu przemysłowego) funkcjonalizowanych powierzchniowo 1% lub 5% równomolową ilością dwóch silanów z grupami terminalnymi zdolnymi do kompleksowania kationów tych metali oraz naturalnego glinokrzemianu pochodzącego ze złóż krajowych czystego i funkcjonalizowanego powierzchniowo grupami terminalnymi [64, 65].

Haloizyt naturalny jest drobnoziarnistym, uwodnionym glinokrzemianem. 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 haloizytu obdarzone są ujemnym ładunkiem, powstającym w wyniku wewnętrznego podstawienia jonami o niższej walencyjności np. zastąpienia  $\text{Al}^{3+}$  przez jony  $\text{Mg}^{2+}$ , co powoduje nieznaczną kwasowość powierzchni. Haloizyt charakteryzuje się doskonałymi właściwościami sorpcyjnymi oraz aktywną chemicznie powierzchnią, co zawdzięcza dużej wartości współczynnika kształtu oraz powierzchni właściwej. Ze względu na duże znaczenie naturalnych krzemianów, jako surowca w wielu gałęziach przemysłowych bardzo dokładnie przebadano ich właściwości fizykochemiczne. Haloizyt wykazuje specyficzne właściwości chłonne i potrafi 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. Haloizyt jest glinokrzemianem dwuwarstwowym. Jest bardzo rozpowszechniony w przyrodzie, jako minerał skałotwórczy i stanowi jeden z głównych składników skorupy ziemskiej. Występuje w dwóch odmianach o wzorze:  $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8 \cdot 4H_2O$  oraz  $Al_4[SiO_4](OH)_8$  [66-69].

Haloizyt z polskich złóż charakteryzuje się specyficzną budową płytkowo-rurkową, z przewagą frakcji płytkowej. W Polsce występuje jedno z największych, jednorodnych złóż haloizytu w Krotoszycach. Dzięki specyficznej budowie warstwowo-rurkowej haloizyt występujący w Polsce daje się przeprowadzać w aktywny środek znajdujący zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu i ochronie środowiska. Haloizyt jest minerałem pochodzenia wulkanicznego odznaczającym się dużą porowatością (60-70%) oraz powierzchnią właściwą (65-85 m<sup>2</sup>/g), wysoką jonowymiennością (zdolnością pochłaniania metali ciężkich), łatwością przeróbki chemicznej i mechanicznej. Haloizyt z krajowego złoża zawiera około 39,5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz 46,5% SiO<sub>2</sub>, a więc w przeliczeniu na czyste pierwiastki odpowiednio 20,9% glinu oraz 21,8% krzemu. Haloizyt zawiera śladowe ilości tlenków metali, tj. TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O.

Skuteczność haloizytu można podwyższać przez odpowiednie modyfikacje chemiczne, dzięki czemu uzyskuje się dodatkowe możliwości adsorbowania toksycznych substancji, w tym np. metali ciężkich [70-72].

Badania wykazały, że krzemionki funkcjonalizowane powierzchniowo silanowymi grupami terminalnymi w sposób trwały kompleksują kationy pierwiastków toksycznych. Badania wykazały, że skuteczność solidyfikacji jest bardzo duża i zależy od ilości grup funkcyjnych znajdujących się na powierzchni nośnika krzemionkowego. Badania wykazały także zależność skuteczności wiązania poszczególnych pierwiastków od formy ich występowania w glebie, przy czym najskuteczniej wiązane są metale zawarte w pierwszych trzech frakcjach dostępnych dla roślin.

Badania wykazały, że krzemionka odzyskana z odpadów przemysłowych może stanowić bardzo dobre podłoże grup funkcyjnych, a otrzymane nanopreparaty wykazują bardzo dużą skuteczność wiązania Cu, Pb, Zn, Cd i As. Analiza wyników badań potwierdza możliwość wykorzystania krzemionki odpadowej, jako podłoża grup funkcyjnych zdolnych do solidyfikacji pierwiastków toksycznych znajdujących się w glebie. Badania wykazały także, że naturalny krajowy glinokrzemian skutecznie solidyfikuje badane zanieczyszczenia w glebie, natomiast modyfikacja jego powierzchni silanowymi



grupami funkcyjnym poprawia te właściwości. Badane nanopreparaty wykazują różną skuteczność wiązania poszczególnych pierwiastków w zależności od formy jego występowania w glebie, a skuteczność wzrasta ze wzrostem ilości grup funkcyjnych zarówno wprowadzonych na powierzchni jak również wprowadzonych do gleby z większą ilością nanopreparatu.

Pozytywne wyniki badań nad solidyfikacją pierwiastków toksycznych w glebach stanowią podstawę opracowania zasad rekultywacji gleb objętych emisjami przemysłowymi oraz integrowanej produkcji rolniczej na terenach uprzemysłowionych [73,74].

## 7. PODSUMOWANIE

Istnieje możliwość skutecznej solidyfikacji pierwiastków toksycznych w glebie za pomocą hybrydowych organiczno-nieorganicznych preparatów zawierających grupy funkcyjne osadzone na matrycy. Badania stanowią podstawę opracowanie technologii solidyfikacji pierwiastków toksycznych w glebach objętych oddziaływaniem przemysłu. Jest to możliwe poprzez stosowanie odpowiednich zabiegów agrotechnicznych dla roślin uprawianych w specyficznych warunków uprawy. Solidyfikacja pierwiastków toksycznych w glebie wpłynie na poprawę stanu środowiska rolniczego i zwiększy bezpieczeństwo uprawianej żywności.

Wyniki badań pozwolą określić możliwości i zasady prowadzenia integrowanej produkcji rolniczej na terenach uprzemysłowionych.

## LITERATURA

1. Ustawa Prawo ochrony środowiska, Dz.U. 2008.25.150, ustawa z dnia 3 lutego 1995 r. o ochronie gruntów rolnych i leśnych ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r., oraz wydane na jej podstawie: rozporządzenie MŚ z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi ustawa z dnia 13 kwietnia 2007 r. o zapobieganiu szkodom w środowisku i ich naprawie oraz wydane na jej podstawie akty wykonawcze: rozporządzenie MŚ z dnia 30 kwietnia 2008 r. w sprawie kryteriów oceny wystąpienia szkody w środowisku rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 4 czerwca 2008 r. w sprawie rodzajów działań naprawczych oraz warunków i sposobu ich prowadzenia.
2. Górski M. (2012) Nowa dyrektywa w sprawie emisji przemysłowych – ochrona gleby i ziemi (11-22). W “Rekultywacja i rewitalizacja terenów zdegradowanych” (Red. Malina G.), PZIITS O/Wielkopolski, Poznań,



- ISBN 978-83-89696-50-9
3. Lehr J. H., Hyman M., Gass T., Seevers W.J., Handbook of Complex Environmental Remediation Problems Paperback – 2001, McGraw-Hill (November 14, 2001).
  4. Incorporating Sustainable Environmental Practices into Remediation of Contaminated Sites U.S. Environmental Protection Agency Office of Solid Waste and Emergency Response, April 2008.
  5. Remediation Australasia, [www.crccare.com/publications/remediation-australasi](http://www.crccare.com/publications/remediation-australasi).
  6. Remediation standards, [www.nj.gov/dep/rules/rules/njac7\\_26d.pdf](http://www.nj.gov/dep/rules/rules/njac7_26d.pdf).
  7. Krzyżak J., Wspomagana fitostabilizacja metali ciężkich w glebach, Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Wrocław 2013.
  8. Garcia-Sanchez A., Alvarez-Ayuso E, Rodriguez-Martin F. (2002). Sorption of As(V) by some oxyhydroxides and clay minerals : Application to its immobilisation in two polluted mining soils. Clay Minerals, 37, 187-194.
  9. Garcia-Sanchez A., Alastuey A., Querol X. (1999). Heavy metals adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils. Science of the Total Environment, 242, 179-188.
  10. Grafe M., Nachttegaal M., Sparks D.L. (2004). Formation of Metal – Arsenate Precipitates at the Goethite–Water Interface. Environmental Science and Technology, 38, 6561-6570.
  11. Gucwa-Przepióra E., Małkowski E., Sas-Nowosielska A., Kucharski R., Krzyżak J., Kita A., Romkens P., (2007). Effect of chemophytostabilization practices on arbuscular mycorrhiza colonization of *Deschampsia cespitosa* ecotype Waryński at different soil depths. Environmental Pollution, 150, (338-346).
  12. Gunawardana B., Singhal N., Johnson A., (2010). Amendments and their combined application for enhanced copper, cadmium, lead uptake by *Lolium perenne*. Plant Soil, 329, 283-294.
  13. Kabata-Pendias A., Pendias H. (1993). Biogeochemia pierwiastków śladowych. PWN, Warszawa Grzesiak P., Łukaszyk J. (2013) Zarządzanie odpadami przemysłowymi, a stan środowiska. (61-84). W Środowisko i Przemysł. Tom 4. (Schroeder G., Grzesiak P. Red.), Cursiva Kostrzyn, ISBN 978-83-62108-28-2.
  14. Grzesiak P., Łukaszyk J. (2013) Zarządzanie odpadami przemysłowymi, a stan środowiska. (61-84). W Środowisko i Przemysł. Tom 4. (Schroeder G., Grzesiak P. Red.), Cursiva Kostrzyn, 284 ss., ISBN 978-

- 83-62108-28-2.
15. Karczewska A. (2002) Metale ciężkie w glebach zanieczyszczonych emisjami hut miedzi – formy i rozpuszczalność. Zesz. Nauk. AR we Wrocławiu, nr 432, 159 ss. ISSN 0867-7964.
  16. Reddy K.R., Physical and Chemical Groundwater Remediation Technologies, Chapter 12, w *Overexploitation and Contamination of Shared Groundwater Resources*. C.J.G. Darnault (ed.), Springer Science+Business Media B.V. 2008.
  17. Reddy K.R., Kosgi S., Zhou J. (1995), A Review of in situ air sparging for the remediation of VOC-contaminated saturated soils and groundwater, *Hazardous Waste and Hazardous Materials* 12(2): 97–118.
  18. Roote D.S., (1997), In-situ Flushing, Technology Overview Report, Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center.
  19. Dahn C.J., Reyes B.N. Soil Remediation Methods, [www.dtic.mil/cgi-bin/GetTRDoc?AD=ADA506939](http://www.dtic.mil/cgi-bin/GetTRDoc?AD=ADA506939).
  20. Łuksa A., Mendrycka M., Stawarz M., (2010), Bioremediacja gleb zaolejonych z wykorzystaniem sorbentów, *Nafta-Gaz*, LXVI, 810-818.
  21. Rekultywacja terenów zdegradowanych, [www.up.poznan.pl/dotacje/akty/prezentacja\\_poznan\\_07\\_02\\_10.pdf](http://www.up.poznan.pl/dotacje/akty/prezentacja_poznan_07_02_10.pdf).
  22. Soleimani M., Jaber N., Comparison of Biological and Thermal Remediation Methods in Decontamination of Oil Polluted Soils, *J. Bioremed Biodeg.* 2014, 5, 3.
  23. A Compendium of Chemical, Physical and Biological Methods for Assessing and Monitoring the Remediation of Contaminated Sediment Sites, U.S.Environmental Protection Agency, February 17, 2003.
  24. Abioye O.P., Biological Remediation of Hydrocarbon and Heavy Metals Contaminated Soil, *Soil Contamination*, S. Pascucci (Ed.), InTech, 2011
  25. Lim K.T., Shukor M.Y., Wasoh H., Physical, Chemical, and Biological Methods for the Removal of Arsenic Compounds, *BioMed Research International*, (2014), Article ID 503784, 9 pages.
  26. Malina G. (2011) Likwidacja zagrożenia środowiska gruntowo-wodnego na terenach zanieczyszczonych. PZLiTS O/Wielkopolski, Poznań, ISBN 978-83-89696-94-0
  27. Rosada J., Łukaszyk J. Ocena stanu gleb na terenie byłej strefy ochronnej HMG i opracowanie zaleceń agrotechnicznych. Sprawozdanie IOR-PIB nr 01/Z/2014.
  28. Grzesiak P., Kurczewska J., Schroeder G. (2011) Nonotechnologia dla rolnictwa (15-34) w „Środowisko a przemysł. Tom 2”. (G. Schroeder, P.

- Grzesiak Red.), *Cursiva* Kostrzyn, 176 ss., ISBN 978-83-62108-14-5.
29. Doruchowski G. (2008), Postęp i nowe koncepcje w rolnictwie precyzyjnym, *Inżynieria Rolnicza* 9(107), 19-31.
  30. Grzesiak P. Badanie możliwości zastosowania nanotechnologii i fotokatalizy w rolnictwie zrównoważonym z uwzględnieniem ochrony roślin. Sprawozdanie IOR-PIB nr 213/2012.
  31. Karn B., Kuiken T., Otto M., (2009), Nanotechnology and *in Situ* Remediation: A Review of the Benefits and Potential Risks *Environ Health Perspect*; 117, DOI:10.1289/ehp.0900793
  32. Pandey B., Fulekar M.H., (2012), Nanotechnology: Remediation Technologies to clean up the Environmental pollutants, *Res.J.Chem. Sci.*, 2, 90-96.
  33. Khin M., M., Nair A.S., Babu V.J., Murugana R., Ramakrishna S. (2012), A review on nanomaterials for environmental remediation, *Energy Environ. Sci.* 5, 8075-8109.
  34. Zhang W. (2003), Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview, *Journal of Nanoparticle Research* 5: 323–332.
  35. Diallo M., Dendritic Nanomaterials for Environmental Remediation, [http://www.epa.gov/ncer/publications/workshop/pdf/10\\_20\\_05\\_diallo\\_mamadou.pdf](http://www.epa.gov/ncer/publications/workshop/pdf/10_20_05_diallo_mamadou.pdf).
  36. Deliyanni E.A., Bakoyannakis D.N., Zouboulis A.I., Matis K.A. (2002), Sorption of As(V) ions by Akaganeite-type nanocrystals. *Chemosphere*, 50, 155-163.
  37. Deliyanni E.A., Bakoyannakis D.N., Zouboulis A.I., Matis K.A. (2004). Development and study of iron-based nanoadsorbents. *Journal of Mining and Metallurgy*, 40(B) (1), 1-9.
  38. Eggen T., Moeder M., Arukwe A. (2010) Municipal landfill leachates: A significant source for new and emerging pollutants. *Science of the total environment*, 408, 5147-5157.
  39. Frost R.L., Xi Y., He H. (2010), Synthesis, characterization of palygorskite supported zero-valent iron and its application for methylene blue adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* 341, 153-161.
  40. Giannouloupoulos P., Gintoni E. (2008). Hydrogeological – hydrochemical reconnaissance survey for groundwater quality in the wider area of Asopos basin, Viotia Prefecture. IGME, Athens, February 2008.
  41. He F., Zhang M. (2007). Manipulating the Size and Dispersibility of Zerovalent Iron Nanoparticles by Use of Carboxymethyl Cellulose

- Stabilizers. *Environ. Sci. Technol.* 41, 6216-6221.
42. He F., Zhang M., Qian T., Zhao D. (2009). Transport of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles in porous media: Column experiments and modelling. *J. Colloid Interface Sci.* 334, 96–102.
  43. Hydutsky B., Mack E., Beckerman B., Skluzacek J., Mallouk T. (2007) Optimization of Nano- and Microiron Transport through Sand Columns Using Polyelectrolyte Mixture. *Environ. Sci. Technol.* 41, 6418-6424.
  44. Kanel D., Nepal B., Manning H., Choi, (2007) Transport of surface-modified iron nanoparticle in porous media and application to arsenic(III) remediation. *J. Nanopart. Res.* 9, 725-735.
  45. Li X.Q., Elliot D.W., Zhang W.X. (2006). Zero valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 31, 4, 111-122.
  46. Lien H.L., Zhang W.X. (2001). Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes, *Colloid Surf. A* 191, 97.
  47. Rivero-Huguet M., Marshall W.D. (2009). Reduction of Hexavalent chromium mediated by micro- and nano-sized mixed metallic particles. *Journal of Hazardous Materials* 169, 1081-1087.
  48. Sarkar S., Chatterjee P., Cumbal L., SenGupta A. (2011). Hybrid ion exchanger supported nanocomposites: Sorption and sensing for environmental applications. *Chemical Engineering Journal* 166, 923-931.
  49. Vlyssides G.A, Karlis K.P. (2003) Characteristics of wastes from Greek currant – finishing industries, *Fresenius Envir. Bull.*, 11, No. 7, 362 – 365.
  50. Wang W., Zhou M., Mao Q., Yue J., and Wan X. (2010). Novel NaY zeolite-supported nanoscale zero-valent iron as an efficient heterogeneous Fenton catalyst. *Catalysis Communications* 11, 937–941.
  51. Grzesiak P. Badanie możliwości zastosowania nanotechnologii i fotokatalizy w rolnictwie zrównoważonym z uwzględnieniem ochrony roślin. Sprawozdanie IOR-PIB nr 219/2013.
  52. Grzesiak P. Badanie możliwości zastosowania nanotechnologii i fotokatalizy w rolnictwie zrównoważonym z uwzględnieniem ochrony roślin. Sprawozdanie IOR-PIB nr 224/2014.
  53. Grzesiak P., Łukaszyk J., Grobela M., Schroeder G., Kurczewska J. (2013) Wiązanie metali ciężkich i arsenu w glebie za pomocą 3–aminopropylotrimetoksyilanu (555-558). (B. Grzmil Red.) *Technologie bezodpadowe i zagospodarowanie odpadów w przemyśle i rolnictwie.*

- Tom 9. ZUT Szczecin, ISBN 978-83-7518-556-0
54. Grzesiak P., Łukaszyk J., Schroeder G., Kurczewska J. (2014). The binding of heavy metals and arsenic in the soil by [3-(2-aminoethylamino)propyl] trimethoxysilane. *Pol. J. Environ. Stud.*, 23/3, 961-965.
  55. Grzesiak P., Łukaszyk J., Schroeder G., Kurczewska J. (2014) The binding of industrial deposits of heavy metals and arsenic in the soil by 3-aminopropyltrimethoxysilane. *Pol. J. Chem. Techn.* 16/2, 12-15.
  56. Grzesiak P., Łukaszyk J., Schroeder G., Kurczewska J. (2013) Remediation of heavy metals from soil using quartz sand functionalized with organic amino silanes. *Pol. J. Chem. Techn.* 15/4, 116-120.
  57. Grzesiak P., Łukaszyk J., Grobela M., Schroeder G., Kurczewska J. (2013). Wiązanie metali ciężkich i arsenu w glebie za pomocą N1-(3-trimethoxysilylpropyl)dietylenetriaminy. The binding of heavy metals and arsenic in soil by N1-(Trimethoxysilylpropyl)dietylenetriamine. *Przem. Chem.* 92/11, 2115-2118.
  58. Grzesiak P., Łukaszyk J., Hłyń T., Gabała E., Schroeder G., Kurczewska J. (2014). Zastosowanie odpadowej krzemionki funkcjonalizowanej silanami do solidyfikacji pierwiastków toksycznych w glebach na terenach przemysłowych. *Przem. Chem.* 93/11, 1000-1005.
  59. Grzesiak P., Łukaszyk J., Schroeder G., Kurczewska J. (2014) Zastosowanie funkcjonalizowanej krzemionki do immobilizacji metali ciężkich w glebach z obszarów przemysłowych. *Przem. Chem.* 93/7, 1181-1184.
  60. Grzesiak P., Łukaszyk J. (2014) Zastosowanie krzemionek funkcjonalizowanych do poprawy stanu środowiska rolniczego i wzrostu bezpieczeństwa żywności. Sesja IOR.
  61. Grzesiak P., Łukaszyk J. (2013) Wpływ trwałego wiązania metali ciężkich i arsenu w środowisku glebowym na bezpieczeństwo żywności. *Chemistry for Agriculture, Karpacz 01-04.12.2013.*
  62. Grzesiak P., Łukaszyk J. (2013) Badanie nad zastosowaniem krzemionki sfunkcjonalizowanej do wiązania metali ciężkich i arsenu w glebie. *Chemistry for Agriculture, Karpacz 01-04.12.2013.*
  63. Tessier A., Campbell P.G., Bisson M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51, 844-851.
  64. Schroeder G. (2013) Funkcjonalizowanie różnych typów krzemionek równomolową ilością dwóch silanów zawierającymi grupy terminalne zdolne do kompleksowania kationów metalami ciężkimi. Praca własna. UAM Poznań.

65. Grzesiak P., Łukaszyk J., Hłyń T., Gabała E., Schroeder G., Kurczewska J. (2014). Zastosowanie odpadowej krzemionki funkcjonalizowanej silanami do solidyfikacji pierwiastków toksycznych w glebach na terenach przemysłowych. *Przem. Chem.* 93/11, 1991-1996.
66. Kamble R., Sheetal M.G., Bijoy G., Panda K. (2012) Halloysite Nanotubes and Applications: A Review. *J. Adv. Scient. Res.* 3, 25-29.
67. Antill S.J. (2003) Halloysite: A Low-Cost Alternative. *Austral. J. Chem.* 56, 723-723.
68. Joussein E., Petit S., Churchman J., Theng B., Righi D., Delvaux B. (2005) Halloysite clay minerals-a review. *Clay miner.* 40, 383-426.
69. Guimarães L., Enyashin A.N., Seifert G., Duarte H. (2010) Structural, electronic, and mechanical properties of single-walled halloysite nanotube models. *J. Phys. Chem. C* 114, 11358-11364.
70. Jinhua W., Xiang Z., Bing Z., Yafei Z., Rui Z., Jindum L., Rongfeng C. (2010) Rapid adsorption of Cr(VI) on modified halloysite nanotubes. *Desalination* 259, 22-28.
71. Li R., Hu Z., Zhang S., Li Z., Chang X. (2013) Functionalized halloysite nanotubes with 2-hydroxybenzoic acid for selective solid-phase extraction of trace iron(III). *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 93, 767-779.
72. He Q., Yang D., Deng X., Wu Q., Li R., Zhai Y., Zhang L. (2013) Preparation, characterization and application of N-2-Pyridylsuccinamic acid-functionalized halloysite nanotubes for solid-phase extraction of Pb(II). *Water Res.* 47, 3976-3983.
73. Grzesiak P., Łukaszyk J., Schroeder G. (2013) Nowe technologie rekultywacji gleb w rolnictwie (113-122), w *Środowisko i Przemysł*. Tom 4. (Schroeder G. Grzesiak P. Red.), Cursiva Kostrzyn, 284 ss., ISBN 978-83-62108-28-2.
74. Grzesiak P., Rosada J. (2013) Nowoczesne procesy technologiczne, a możliwość integrowanej produkcji rolniczej na terenach uprzemysłowionych. (39-58). *Rekultywacja i rewitalizacja terenów zdegradowanych.* (Red. Malina G.) ss. 268, ISBN 978-83-89696-78-9, Poznań 2013.

## Rozdział 5

### UTYLIZACJA ODPADÓW PRZEMYSŁOWYCH A STAN ŚRODOWISKA

**Piotr Grzesiak, Tadeusz Hłyń**

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

---

Przedstawiono wyniki badań wpływu dodawanego odpadu do wsadu pieca zawieszinowego na parametry jego pracy, skład gazu kierowanego do oczyszczania oraz wielkość zrzutów ścieków kwaśnych z węzła myjącego Huty Miedzi GŁOGÓW. Celem badań było określenie możliwości usuwania fluorków i chlorków z gazu procesowego powstałego po wyprażeniu rud miedzi oraz zmniejszenie objętości ścieków kwaśnych deponowanych w środowisku.

#### 1. WSTĘP

W Hucie Miedzi GŁOGÓW stosuje się dwie technologie wytopu miedzi. Starsza technika oparta jest na piecach szybowych, nowa na piecu zawieszinowym. Stosowanie tej technologii pozwala na termiczną utylizację opadów przemysłowych, takich między innymi jak odpad z Instalacji Odsiarczania Spalin (IOS), zawierający uwodnione siarczany (IV i VI) wapnia (II), halogenki (Cl<sup>-</sup> i F<sup>-</sup>) oraz pierwiastki śladowe (Mg, Al, Si, K, Fe, Cu, Zn, As, Sr i Pb), których łączna zawartość wynosi 2,10% w przeliczeniu na pierwiastek. Dodatek odpadu powoduje określone konsekwencje w przebiegu procesu pirometalurgicznego, zmienia skład gazu procesowego oraz powoduje wzrost objętości ścieków kwaśnych odprowadzanych do środowiska.

Gaz procesowy po procesie wytopu zawiera znaczne ilości SO<sub>2</sub> i jest kierowany do fabryki kwasu siarkowego celem usunięcia tego składnika.

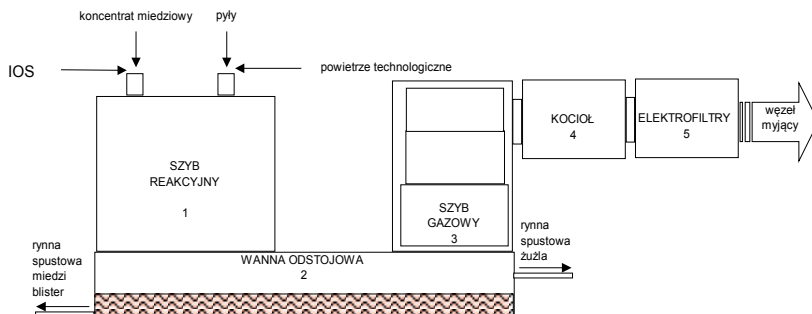
W przypadku stosowania techniki pieca zawieszinowego gaz procesowy jest kierowany poprzez szyb gazowy do kotła odzysknicowego i elektrofiltrów suchych – rysunek 1. Wstępnie odpylony w elektrofiltrach suchych (5) gaz procesowy kierowany jest do węzła mycia gazu. W węźle tym następuje dalsze oczyszczenie gazu od zanieczyszczeń stałych i gazowych wpływających niekorzystnie na przebieg procesu produkcji kwasu siarkowego. W skład węzła mycia gazu wchodzi: skrubler oraz wieża chłodzenia adiabaticznego – rysunek 2 [1]. Węzeł jest dodatkowo wyposażony w instalację dozowania szkła wodnego wraz z obiegami cyrkulacyjnymi.

Podstawowym aparatem węzła mycia gazu jest skrubler RFS (radial flow scrubber), zaprojektowany jako urządzenie dwustopniowe. W pierwszym stopniu zastosowano zwężkę Venturiego dla adiabaticznego chłodzenia i nasycenia gazu wodą, gdzie w wyniku intensywnego mieszania i spadku ciśnienia w gardzieli zwężki Venturiego usuwa się część stałych cząstek zawartych w gazie. Zasadnicze usunięcie cząstek następuje w drugim stopniu z promieniowym przepływem gazu. Sekcja przepływu promieniowego stanowi 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 decydującym 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. Zapewnia to utrzymywanie stałej prędkości gazu w szczelinie pomiędzy pierścieniami (mimo zmiany objętości gazu) i utrzymywanie stałego spadku ciśnienia w poprzek strefy płukania.

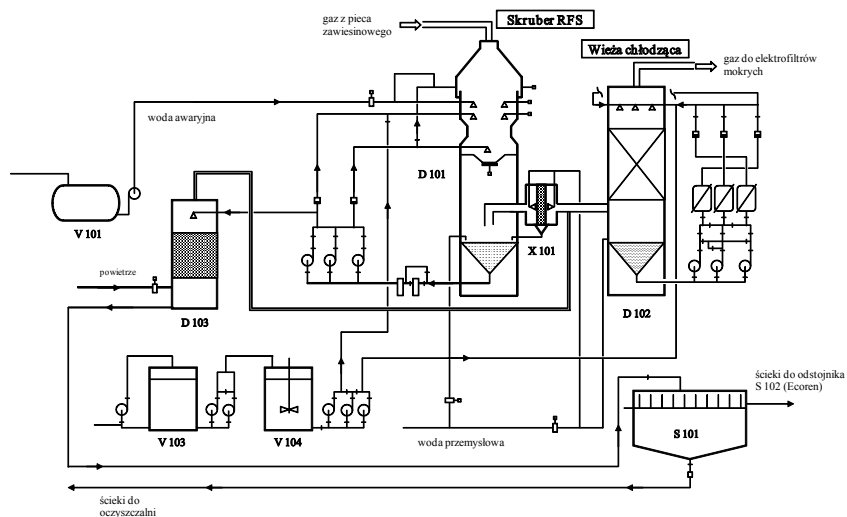
Gaz wypływa ze skrubera przez kanał wylotowy umieszczony w obudowie i otwarty ku dołowi w celu ograniczenia porywanych kropeł cieczy. Dalsze usuwanie kropeł z gazu następuje w płytkowym separatorze kropeł, przepłukiwanym wodą chłodzącą. Odseparowana ciecz spływa grawitacyjnie do zbiornika ściekowego skrubera. Po przejściu przez separator gaz wpływa od dołu do wieży chłodzącej i przechodzi przez warstwę wypełnienia, które składa się ze specjalnych pustych polipropylenowych kulek. Tutaj ulega schłodzeniu 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.



Rysunek 1. Schemat pieca elektrycznego do wytopu miedzi.



Rysunek 2. Schemat węzła mycia i chłodzenia gazu z instalacją dozowania szkła wodnego. D101 – skrubler (RFS), D102 – wieża chłodząca (WCH), X101 – separator kropli

W odprowadzanym roztworze myjącym znajduje się rozpuszczony  $\text{SO}_2$ , który nie może dostać się do atmosfery. W tym celu  $\text{SO}_2$  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 z cieczą. Niskie ciśnienie panujące w wieży przedmuchowej umożliwia zasysanie powietrza z otoczenia. Pozbawiony  $\text{SO}_2$  kwas jest kierowany do odstoju i dalej do kanalizacji kwaśnej.

W oczyszczanym gazie procesowym występuje fluorowodór, który usuwany jest przez dodawanie 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 płuczającym jest zbyt wysokie dla usunięcia tego składnika do wymaganych wartości czystego gazu. W wyniku reakcji pomiędzy fluorowodorem, a roztworem krzemianu sodowego powstaje fluorokrzemian sodowy, który wraz z odciekem przepływa do instalacji neutralizującej.

Na etapie oczyszczania gazu procesowego, powstałego z wyprażenia rud metali nieżelaznych do utylizacji ditlenku siarki, powstają tzw. ścieki kwaśne będące odpadem przemysłowym, który jest deponowany w środowisku.

Celem badań było określenie wpływu dodawanego odpadu z IOS na parametry pracy pieca zawieszinowego i skład gazu kierowanego do węzła myjącego oraz wielkość zrzucanych ścieków kwaśnych z tego węzła. Optymalizacja procesu usuwania fluorków i chlorków z gazu po wyprażeniu rud miedzi jest konieczna dla zapewnienia bezpieczeństwa procesowego instalacji kwasu siarkowego oraz możliwości wydłużenia cyklu produkcyjnego przy maksymalnej przemianie  $\text{SO}_2$  do  $\text{SO}_3$ .

## 2. PRZEBIEG I WYNIKI BADAŃ

Badania prowadzono zgodnie z metodyką opracowaną i stosowaną przez Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska Instytutu Ochrony Roślin PIB w badaniach przebiegu procesów przemysłowych [2]. Badania prowadzono na Wydziale P-26 Huty Miedzi GŁOGÓW, który stosuje technologię pieca zawieszinowego opartą na termicznym rozkładzie związków miedzi w środowisku utleniającym. W wyniku procesu pirometalurgicznego powstaje ditlenek siarki z siarczków zawartych w rudzie miedziowej, a także w wyniku termicznego rozkładu odpadu z instalacji odsiarczania spalin (IOS). W panujących w piecu warunkach część ditlenku siarki zostaje utleniona do tritlenku siarki i jest wymywana w węzle mycia gazu.

## 2.1. BADANIE ZAWARTOŚCI $\text{SO}_3$ , F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> W GAZIE PRZED SKRUBEREM

Przeprowadzono badania zawartości wolnego  $\text{SO}_3$  oraz fluorków i chlorków w gazie procesowym przed skrubierem przy różnych parametrach pracy pieca zawieszinowego w zakresie obciążenia i dodatku komponentów wsadu – tabela 1.

Obciążenie pieca zawieszinowego nadawą koncentratu wynosiło od około 90 do 96 Mg/h, pyłu od około 10 do 13,3 Mg/h i odpadu z IOS od około 1,5 do 5,1 Mg/h przy natężeniu przepływu powietrza do pieca od 32,5 do 35,0  $\text{Nm}^3/\text{h}$ . W pewnych okresach cyklu produkcyjnego nie dodawano odpadu z IOS. Stężenie  $\text{SO}_2$  w gazie wahało się od 6,4 do 7,0%, stężenie tritlenku siarki wynosiło 0,35 – 0,65%, zawartość badanych halogenków wynosiła od 1191 – 1605 mg F/ $\text{Nm}^3$  i od 5984 – 6857 mg Cl/ $\text{Nm}^3$ .

Aby określić wpływ dodawanego odpadu na skład gazu procesowego po piecu zawieszinowym dokonano badań składu gazu w okresie bez dodatku i z dodatkiem odpadu z IOS – tabela 2.

Tabela 1. Parametry pracy pieca zawieszinowego – wartości średnie

Pomiar	Parametry							
	V do pieca $\text{Nm}^3/\text{h}$	Nadawa Mg/h	Pył Mg/h	IOS Mg/h	$\text{SO}_2$ , %	$\text{SO}_3$ , %	F <sup>-</sup> mg/ $\text{Nm}^3$	Cl <sup>-</sup> mg/ $\text{Nm}^3$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	33500	95	11,0		6,80	0,35	1186	6258
2	32500	95	10,5	-	6,78	0,40	1244	6322
3	34000	92	11,3	-	6,62	0,40	1305	6110
4	33700	96	11,0	-	6,98	0,35	1458	6288
<b>Śr.</b>	<b>33425</b>	<b>94,5</b>	<b>10,95</b>		<b>6,80</b>	<b>0,38</b>	<b>1298</b>	<b>6245</b>
5	31400	92	10,0	2,0	7,0	0,60	1235	6857
6	32700	91	13,3	2,8	6,37	0,65	1496	6476
7	32500	90	13,4	5,1	6,84	0,60	1491	6857
8	35000	91	11,9	4,2	6,73	0,65	1605	5984
9	35000	92	12,0	4,0	6,78	0,60	1526	6248
10	33500	91	11,0	1,5	6,63	0,60	1191	6262
<b>Śr.</b>	<b>33350</b>	<b>91,2</b>	<b>11,9</b>	<b>3,3</b>	<b>6,70</b>	<b>0,62</b>	<b>1424</b>	<b>6447</b>

Tabela 2. Skład chemiczny odpadu z instalacji odsiarczania spalin (IOS)

Pierwiastek	Zawartość, %
1	2
O	42,6
Ca	38,4
S	15,23
F	1,07
Cl	0,705

Ponieważ skład odpadu z IOS wskazywał na możliwość zamiany składu gazu po piecu zawiesinowym, dlatego przeprowadzono badania wpływu ilości tego dodatku na skład gazu. Badania wykazały, że dodatek odpadu powodował zmianę warunków pracy pieca i składu gazu procesowego – tabela 3.

Tabela 3. Skład gazu po piecu przy dodatku różnych ilości odpadu z IOS

Nadawa	Pył	IOS	Temp.	O <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub> , ppm		SO <sub>3</sub>
Mg/h	Mg/h	Mg/h	°C	Nm <sup>3</sup> /h	NO	NO <sub>2</sub>	g/Nm <sup>3</sup>
1	2	3	4	5	6	7	8
92	11,3	-	1302	22,5	289	21	0,005
91	11,0	1,5	1295	23,1	402	28	0,007
92	10,0	2,0	1291	23,8	397	32	0,010
91	13,3	2,8	1288	24,5	388	36	0,014
92	12,0	4,0	1286	25,2	380	40	0,020
90	13,4	5,1	1284	25,8	372	44	0,029

Ze wzrostem ilości dodawanego odpadu z IOS malała temperatura gazu w piecu od 1302°C do 1284°C przy dodatku 5,1 Mg/h. Wzrastała zawartość tlenu w gazie procesowym z 21 Nm<sup>3</sup>/h do 25,8 Nm<sup>3</sup>/h, wzrastała zawartość wolnego tritlenku siarki z 0,005 g/Nm<sup>3</sup> do 0,029 g/Nm<sup>3</sup>, wzrastała zawartość NO<sub>2</sub> z 28 ppm do 44 ppm przy dodatku 5,1 Mg/h odpadu z IOS i malała zawartość NO w gazie procesowym z 402 ppm do 372 ppm.

## 2.2. BADANIE ZAWARTOŚCI SO<sub>3</sub>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> W GAZIE PO SKRUBERZE

Przeprowadzono badania wpływu składu gazu procesowego po skruberze na zawartość fluorków i chlorków przy różnych warunkach pracy pieca zawieszinowego. Zawartość fluorków w gazie po skruberze zależała od początkowego obciążenia skrubera i była niższa w okresie bez dodawania odpadu z IOS. Średnia zawartość fluorków wynosiła 8,2 mg/Nm<sup>3</sup>, a skuteczność wymywania tego zanieczyszczenia wynosiła 99,36% – tabela 4. Podobne zależności wystąpiły w przypadku chlorków w gazie – tabela 5. Średnia zawartość chlorków w okresie pracy pieca bez dodatku odpadu z IOS wynosiła 39,6 mg/Nm<sup>3</sup>, a skuteczność wymywania tego zanieczyszczenia wynosiła 99,37%. W okresie dodawania odpadu z IOS średnia zawartość fluorków w gazie po skruberze była wyższa i wynosiła 10,9 mg/Nm<sup>3</sup>, natomiast chlorków wynosiła 54,3 mg/Nm<sup>3</sup>. Skuteczność wymywania fluorków była niższa i wynosiła 99,23%, natomiast skuteczność wymywania chlorków wynosiła 99,16%.

## 2.3. BADANIE ZAWARTOŚCI SO<sub>3</sub>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> W GAZIE PO WIEŻY CHŁODZĄCEJ

Przeprowadzono badania składu gazu procesowego po wieży chłodzącej na zawartość fluorków i chlorków przy różnych warunkach pracy pieca zawieszinowego – tabela 5. Oznaczenie wolnego SO<sub>3</sub> w badanym układzie technologicznym dokonano przed wieżą suszącą i na podstawie tych pomiarów określono stopień wymywania SO<sub>3</sub> w całym węźle myjącym.

Wieża chłodząca pracowała przy stężeniu roztworu myjącego wynoszącym 0,86 – 0,96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. W okresie prowadzenia badań zmieniała się temperatura roztworu w zakresie od około 27 – 33°C. Średnia zawartość fluorków w gazie po wieży chłodzącej w okresie bez dodawania do pieca odpadu z IOS wynosiła 5,0 mg/Nm<sup>3</sup>, a skuteczność wymywania tego zanieczyszczenia wynosiła 39,02%.

W okresie dodawania odpadu z IOS średnia zawartość fluorków w gazie po wieży chłodzącej była nieznacznie wyższa i wynosiła 6,9 mg/Nm<sup>3</sup>, a skuteczność wymywania tego zanieczyszczenia wynosiła 36,7%. Średnia zawartość chlorków w gazie po wieży chłodzącej w okresie bez dodawania do pieca odpadu z IOS wynosiła 19,4 mg/Nm<sup>3</sup>, a skuteczność wymywania tego zanieczyszczenia wynosiła 51,01%. W okresie dodawania odpadu z IOS średnia zawartość chlorków w gazie po wieży chłodzącej była nieznacznie wyższa i wynosiła 35,3 mg/Nm<sup>3</sup>, a skuteczność wymywania tego zanieczyszczenia wynosiła 32,03%.

Tabela 4. Skład gazu procesowego po skruberze – wartości średnie

Pomiar	IOS Mg/h	SO <sub>2</sub> %	Stęż. kwasu w RFS, %	Zawartość F <sup>-</sup> , mg/ Nm <sup>3</sup>		Skutecz. usuw., %		Zawartość Cl <sup>-</sup> , mg/ Nm <sup>3</sup>		Skutecz usuw., %	Uwagi
				Przed RFS	Po RFS	Przed RFS	Po RFS	Przed RFS	Po RFS		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
1	-	6,80	3,0	1186	7,5	99,37	6258	37,5	99,40		
2	-	6,78	3,2	1244	7,9	99,36	6322	45,6	99,28		
3	-	6,62	3,1	1305	8,2	99,37	6110	35,1	99,43		
4	-	6,98	3,3	1458	9,0	99,38	6288	40,3	99,36		
<b>Śr.</b>				<b>1298</b>	<b>8,2</b>	<b>99,36</b>	<b>6245</b>	<b>39,6</b>	<b>99,37</b>		
5	2,0	7,0	3,2	1235	9,1	99,26	6857	42,5	98,88		
6	2,8	6,37	3,2	1496	9,4	99,37	6476	38,9	98,52		
7	5,1	6,84	3,2	1491	12,9	99,13	6857	60,3	99,07		
8	4,2	6,73	5,0	1605	13,4	99,17	5984	64,1	99,03		
9	4,0	6,78	5,0	1526	12,4	99,19	6248	69,2	98,89		
10	1,5	6,64	5,0	1191	8,1	99,12	6262	50,7	98,58		
<b>Śr.</b>				<b>1424</b>	<b>10,9</b>	<b>99,23</b>	<b>6447</b>	<b>54,3</b>	<b>99,16</b>		

Tabela 5. Skład gazu procesowego po wieży chłodzącej (WCH) – wartości średnie

Pomiar	IOS Mg/h	SO <sub>2</sub> %	SO <sub>3</sub> g/Nm <sup>3</sup>	Stęż. kwasu w WCH, %	Zawartość F, mg/Nm <sup>3</sup>		Skutecz usuw., %	Zawartość Cl mg/Nm <sup>3</sup>		Skutecz usuw., %	Temp. kwasu w WCH, °C
					Przed WCH	Po WCH		Przed WCH	Po WCH		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	-	6,80	0,04551	1,00	7,5	3,3	56,00	37,5	19,0	49,33	27,3
2	-	6,78	0,04601	0,91	7,9	5,2	34,18	45,6	20,3	55,48	28,5
3	-	6,62	0,04320	0,93	8,2	5,7	30,49	35,1	18,4	47,58	28,0
4	-	6,98	0,04282	0,99	9,0	5,9	34,44	40,3	19,9	50,62	29,5
<b>Śr.</b>			<b>0,04438</b>	<b>0,958</b>	<b>8,2</b>	<b>5,0</b>	<b>39,02</b>	<b>39,6</b>	<b>19,4</b>	<b>51,01</b>	<b>29,1</b>
5	2,0	7,00	0,00788	0,850	9,1	5,8	36,26	42,5	27,7	34,82	28,1
6	2,8	6,37	0,00854	0,855	9,4	6,0	36,17	38,9	24,6	36,76	32,9
7	5,1	6,84	0,00456	0,892	12,9	8,5	34,11	60,3	39,5	34,49	30,7
8	4,2	6,73	0,00724	0,865	13,4	8,8	34,33	64,1	42,9	33,07	29,4
9	4,0	6,78	0,00752	0,864	12,4	7,4	40,32	69,2	40,8	28,03	29,4
10	1,5	6,64	0,00761	0,851	8,1	5,1	37,04	50,7	36,1	28,80	27,2
<b>Śr.</b>			<b>0,00723</b>	<b>0,862</b>	<b>10,9</b>	<b>6,9</b>	<b>36,70</b>	<b>54,3</b>	<b>35,3</b>	<b>32,03</b>	<b>29,1</b>

#### **2.4. BADANIE ZALEŻNOŚCI ZAWARTOŚCI FLUORKÓW I CHLORKÓW STĘŻENIA ROZTWORÓW KWASÓW CYRKULACYJNYCH SKRUBERA I WIEŻY CHŁODZĄCEJ**

Przeprowadzono badania zależności zawartości fluorków i chlorków w roztworach kwasów cyrkulacyjnych skrubera (tabela 6) i wieży chłodzącej od stężenia tych roztworów przy różnych obciążeniach pieca – tabela 7. Badania wykazały, że w okresie objętym badaniami stężenie roztworu myjącego w skruberze wahało się od około 3 do 5%. Badania wykazały także, że dodatek odpadu z IOS do pieca, powodujący wzrost zawartości oznaczanych halogenków w gazie, powoduje także wzrost zawartości tych zanieczyszczeń w kwasie obiegowym skrubera – tabela 6. W okresie bez dodawania IOS zawartość fluorków w kwasie obiegowym skrubera o stężeniu około 3,2% wahała się od około 1225 do około 2800 mg/dm<sup>3</sup>, natomiast chlorków od 3841 do 4601 mg/dm<sup>3</sup>. W okresie z dodatkiem odpadu z IOS zawartość fluorków w kwasie o podobnym stężeniu – 3,2% – była większa i wahała się od około 3500 do około 8200 mg/dm<sup>3</sup>, natomiast chlorków wahała się od około 10042 do około 14000 mg/dm<sup>3</sup>. Przy wyższym stężeniu roztworu kwasu myjącego wynoszącym 5%, zawartość fluorków w kwasie obiegowym skrubera była zmienna i wahała się od około 3300 do około 7050 mg/dm<sup>3</sup>, natomiast zawartość chlorków wahała się od około 8354 do około 13531 mg/dm<sup>3</sup>.

Badania kwasu obiegowego wieży chłodzącej wykazały, że w okresie objętym badaniami stężenie roztworu myjącego wahało się nieznacznie i wynosiło od 0,86 do 0,96%. Badania wykazały, że dodatek odpadu z IOS do pieca powodował wzrost zawartości oznaczanych halogenków w kwasie obiegowym wieży chłodzącej – tabela 7. W okresie bez dodawania IOS zawartość fluorków w kwasie obiegowym wieży o stężeniu 0,95% wahała się od około 145 do około 160 mg/dm<sup>3</sup>, natomiast chlorków wahała się od około 246 do około 260 mg/dm<sup>3</sup>. W okresie z dodatkiem IOS zawartość fluorków w kwasie obiegowym wieży o stężeniu około 0,86% była większa i wahała się od około 205 do 290 mg/dm<sup>3</sup>, zawartość zaś chlorków wahała się od 299 do 462 mg/dm<sup>3</sup>.



Tabela 6. Zawartość F<sup>-</sup> i Cl<sup>-</sup> w kwasie obiegowym skrubera przy różnych obciążeniach pieca

Pomiar	IOS Mg/h	SO <sub>2</sub> %	Stęż. kwasu w RFS, %	Zawartość F <sup>-</sup> w kwasie RFS mg/dm <sup>3</sup>	Zawartość Cl <sup>-</sup> w kwasie RFS mg/dm <sup>3</sup>
1	2	3	4	5	6
1	-	6,80	3,0	1225	4256
2	-	6,78	3,2	1830	4012
3	-	6,62	3,1	1700	3841
4	-	6,98	3,3	2800	4601
<b>Śr.</b>		<b>6,79</b>	<b>3,2</b>	<b>1889</b>	<b>4177</b>
5	2,0	7,0	3,2	3760	10042
6	2,8	6,37	3,2	3500	11521
7	5,1	6,84	3,2	8200	14000
8	4,2	6,73	5,0	7050	13531
9	4,0	6,78	5,0	5500	12069
10	1,5	6,64	5,0	3300	8354
<b>Śr.</b>		<b>6,73</b>	<b>4,1</b>	<b>5218</b>	<b>11586</b>

 Tabela 7. Zawartość F<sup>-</sup> i Cl<sup>-</sup> w kwasie obiegowym wieży chłodzącej przy różnych obciążeniach pieca

Pomiar	IOS Mg/h	SO <sub>2</sub> %	SO <sub>3</sub> g/Nm <sup>3</sup>	Stęż. kwasu WCH, %	Zawartość F <sup>-</sup> w kwasie WCH mg/dm <sup>3</sup>	Zawartość Cl <sup>-</sup> w kwasie WCH mg/dm <sup>3</sup>
1	2	3	4	5	6	7
1	-	6,80	0,04551	1,00	156	256
2	-	6,78	0,04601	0,91	145	251
3	-	6,62	0,04320	0,93	150	246
4	-	6,98	0,04282	0,99	160	260
<b>Śr.</b>		<b>6,79</b>	<b>0,04438</b>	<b>0,96</b>	<b>153</b>	<b>253</b>

Pomiar	IOS Mg/h	SO <sub>2</sub> %	SO <sub>3</sub> g/Nm <sup>3</sup>	Stęż. kwasu WCH, %	Zawartość F <sup>-</sup> w kwasie WCH mg/dm <sup>3</sup>	Zawartość Cl <sup>-</sup> w kwasie WCH mg/dm <sup>3</sup>
1	2	3	4	5	6	7
5	2,0	7,00	0,00788	0,850	205	314
6	2,8	6,37	0,00854	0,855	250	320
7	5,1	6,84	0,00456	0,892	290	462
8	4,2	6,73	0,00724	0,865	258	364
9	4,0	6,78	0,00752	0,864	252	338
10	1,5	6,64	0,00761	0,851	212	299
<i>Śr.</i>		6,73	0,00722	0,863	245	350

## 2.5. BILANS ZRZUTU ŚCIEKÓW KWAŚNYCH Z WĘZŁA MYCIA GAZU PROCESOWEGO

Część ścieków kwaśnych jest kierowana do odzysku zanieczyszczeń, natomiast pozostała część ścieków ze skrubera jest odprowadzana do oczyszczalni ścieków i dalej na składowisko odpadów półstałych.

W okresie prowadzonych badań dokonano bilansu zrzutu ładunku ścieków kwaśnych. W okresie bez dodawania do pieca odpadu z IOS całkowity ładunek ścieków przekazanych do oczyszczalni ścieków wynosił około 16, 7 tys. m<sup>3</sup>. Przy średnim dodatku IOS do pieca, wynoszącym 3,21 Mg/h, całkowity ładunek ścieków wynosił około 19 tys. m<sup>3</sup>. Przy średnim dodatku IOS do pieca, wynoszącym 3,64 Mg/h, całkowity ładunek ścieków przekazanych do oczyszczalni ścieków wynosił około 24 tys. m<sup>3</sup>. Przy średnim dodatku IOS do pieca, wynoszącym 4,35 Mg/h, całkowity ładunek ścieków wynosił około 20,5 tys. m<sup>3</sup>.

## 2.6. BADANIE ZALEŻNOŚCI SKUTECZNOŚCI ABSORPCJI F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> W SKRUBERZE I WIEŻY CHŁODZĄCEJ OD STĘŻENIA ROZTWORÓW KWAŚÓW CYRKULACYJNYCH

Usuwanie zanieczyszczeń z gazu procesowego było realizowane w roztworze kwasu siarkowego o stężeniu do 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a nadmiar fluorowodoru był usuwany za pomocą 5% roztworu szkła wodnego dodawanego do obiegów skrubera i wieży chłodzącej. Ilość dodawanego szkła wodnego jest ograniczana procesem żelowania, który zależy od wielu czynników, w tym od stężenia

roztworu kwasu i stężenia roztworu szkła wodnego oraz od zawartości w gazie zanieczyszczeń procesowych [3].

Przeprowadzono badanie zależności skuteczności wymywania  $F^-$ ,  $Cl^-$  w skruberze od stężenia roztworu kwasu cyrkulacyjnego – tabela 8.

Tabela 8. Zawartość chlorków i fluorków w gazie po skruberze i wieży chłodzącej przy różnym stężeniu kwasu myjącego

Pomiar	SO <sub>2</sub> %	Stęż. kwasu w RFS %	Zawartość w gazie F <sup>-</sup> mg/Nm <sup>3</sup>		Zawartość w gazie Cl <sup>-</sup> mg/Nm <sup>3</sup>		Dodatek szkła (RFS+WCH) dm <sup>3</sup> /h	Uwagi
			po RFS	po WCH	po RFS	po WCH		
1	3	4	5	6	7	8	9	10
1	6,73	5	13,4	8,5	64,1	42,9	250+100	
2	6,78	5	11,8	8,6	69,2	40,8	250+100	
3	6,64	5	8,1	8,2	50,7	36,1	248+100	
<b>Śr.</b>		<b>5,0</b>	<b>11,3</b>	<b>8,4</b>	<b>61,3</b>	<b>39,9</b>	<b>249+100</b>	
4	6,82	5,5	11,5	9,0	65,7	40,2	251+100	<b>M</b>
5	6,86	5,5	12,0	8,8	66,2	42,6	248+100	<b>M</b>
6	6,85	5,5	11,3	9,2	64,9	41,0	250+100	<b>M</b>
<b>Śr.</b>		<b>5,5</b>	<b>11,6</b>	<b>9,0</b>	<b>65,6</b>	<b>41,3</b>	<b>250+100</b>	
7	6,82	6	15,1	13,5	75,1	49,2	250+100	<b>Ż</b>
8	6,88	6	14,9	13,2	72,2	48,8	250+100	<b>Ż</b>
9	6,81	6	14,4	12,8	74,1	49,5	251+100	<b>Ż</b>
<b>Śr.</b>		<b>6,0</b>	<b>14,8</b>	<b>13,2</b>	<b>73,8</b>	<b>49,2</b>	<b>250+100</b>	
10	6,77	6,5	18,5	17,3	83,2	55,1	250+100	<b>Ż</b>
11	6,69	6,5	19,2	17,6	83,6	57,7	250+100	<b>Ż</b>
12	6,75	6,5	18,7	17,5	82,9	58,5	251+100	<b>Ż</b>
<b>Śr.</b>		<b>6,5</b>	<b>18,8</b>	<b>17,5</b>	<b>83,2</b>	<b>57,1</b>	<b>250+100</b>	

Zmiany stężenia roztworu kwasu dokonywane były jedynie w skruberze, natomiast nie czyniono tego w wieży chłodzącej z powodu niskiej skuteczności wymywania fluorków i ograniczenia związanego z prężnością par wymywanych zanieczyszczeń nad roztworem myjącym. Stężenie roztworu myjącego w wieży chłodzącej było praktycznie stałe, a jego podwyższenie powodowałoby zmniejszenie skuteczności wymywania badanych halogenków. Z tego powodu nie przeprowadzono badań wpływu stężenia roztworu myjącego w wieży chłodzącej na skuteczność wymywania, ograniczając ocenę pracy wieży do wpływu obciążenia na zawartość oznaczanych halogenków w gazie po wieży.

Badania wykazały, że wzrost stężenia kwasu obiegowego w skruberze do 5,5% nie powoduje wyraźnego wzrostu zawartości oznaczanych halogenków w gazie po skruberze i po wieży chłodzącej – tabela 8. Jednak obserwowano zmętnienie roztworu obiegowego skrubera (przy 250 dm<sup>3</sup>/h 5% roztworu szkła wodnego) (M – tabela 8,9 Uwagi) – był to początek procesu żelowania szkła wodnego (Ż – tabela 8,9 Uwagi).

Natomiast wzrost stężenia roztworu myjącego do 6% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> powodował wzrost zawartości fluorków w gazie o około 31%, do średniej zawartości wynoszącej około 14,8 mg/Nm<sup>3</sup> oraz wzrost zawartości chlorków o około 13%, do średniej zawartości około 73,8 mg/Nm<sup>3</sup>. Przy tym stężeniu kwasu myjącego i dodawaniu 250 dm<sup>3</sup>/h 5% roztworu szkła wodnego wystąpił zdecydowanie proces polegający na wytrącaniu się większych aglomeratów żelu. Spadek skuteczności wymywania oznaczanych halogenków w skruberze spowodował wzrost obciążenia wieży chłodzącej i spadek skuteczności wymywania fluorków o około 47% do średniej zawartości fluorków w gazie po wieży wynoszącej 13,2 mg/Nm<sup>3</sup> i spadek skuteczności wymywania chlorków o około 19%, do średniej zawartości chlorków w gazie po wieży chłodzącej wynoszącej 49,2 mg/Nm<sup>3</sup>.

Podwyższenie stężenia roztworu myjącego skrubera do 6,5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> spowodowało dalszy wzrost zawartości fluorków w gazie po skruberze o około 27% do średniej zawartości w gazie 18,8 mg/Nm<sup>3</sup>, a także wzrost zawartości chlorków o około 13% do średniej zawartości 83,2 mg/Nm<sup>3</sup>. Towarzystwo temu żelowanie szkła wodnego w roztworze kwasu obiegowego skrubera. Wzrost stężenia kwasu myjącego w skruberze spowodował dalszy wzrost obciążenia wieży chłodzącej i spadek skuteczności wymywania fluorków w tym urządzeniu o około 33% do średniej zawartości fluorków w gazie po wieży wynoszącej 17,5 mg/Nm<sup>3</sup> i spadek skuteczności wymywania chlorków o około 16% do średniej zawartości chlorków w gazie po wieży wynoszącej 57,1 mg/Nm<sup>3</sup>.

## 2.7. BADANIE WPLYWU ILOŚCI I SPOSOBU DOZOWANIA ROZTWORU SZKŁA WODNEGO NA SKUTECZNOŚĆ USUWANIA FLUORU Z GAZU

Przeprowadzono badania wpływu ilości i sposobu dozowania roztworu szkła wodnego na skuteczność usuwania fluoru z gazu procesowego. Ilość dozowanego szkła regulowano zmieniając strumień masowy kierowany do obiegu skrubera. Natomiast sposób dozowania szkła polegał na zmianie rozdziału strumieni masowych kierowanych do obiegu skrubera i wieży chłodzącej.

Badania nad możliwością zwiększenia stężenia kwasu siarkowego prowadzono przy dodatku 5% roztworu szkła wodnego do obiegu skrubera w ilości około 250 dm<sup>3</sup>/h oraz do wieży chłodzącej w ilości 100 dm<sup>3</sup>/h. Procesu żelowania nastąpił przy wzroście stężenia roztworu myjącego do 5,5%. Dlatego w dalszych badaniach obniżono ilość dodawanego roztworu szkła wodnego do obiegu skrubera do 200 dm<sup>3</sup>/h, zwiększając ilość roztworu szkła wodnego dodawanego do obiegu wieży chłodzącej do 150 dm<sup>3</sup>/h – tabela 9.

Tabela 9. Zawartość F, Cl w gazie po RFS i WCH przy różnym stężeniu kwasu myjącego

Pomiar	SO <sub>2</sub> %	Stęż. kwasu w RFS %	Zawartość w gazie F- mg/Nm <sup>3</sup>		Zawartość w gazie Cl- mg/Nm <sup>3</sup>		Dodatek szkła (RFS+WCH) dm <sup>3</sup> /h	Uwagi
			po RFS	po WCH	po RFS	po WCH		
1	6,73	5	13,4	8,5	64,1	42,9	200+150	
2	6,78	5	11,8	8,6	69,2	40,8	200+1500	
3	6,64	5	8,1	8,2	50,7	36,1	200+150	
<b>Śr.</b>		<b>5,0</b>	<b>11,3</b>	<b>8,4</b>	<b>61,3</b>	<b>39,9</b>	<b>200+150</b>	
4	6,82	5,5	14,6	10,2	65,2	43,0	201+150	
5	6,86	5,5	14,3	10,5	65,9	41,9	200+150	
6	6,85	5,5	14,8	11,2	65,4	42,8	200+150	
<b>Śr.</b>		<b>5,5</b>	<b>14,6</b>	<b>10,6</b>	<b>66,5</b>	<b>42,6</b>	<b>200+150</b>	
7	6,82	6	18,7	13,5	78,9	51,1	200+150	<b>M</b>
8	6,88	6	19,3	15,0	78,2	50,8	201+150	<b>M</b>
9	6,81	6	19,5	14,2	78,5	52,1	201+149	<b>M</b>
<b>Śr.</b>		<b>6,0</b>	<b>19,2</b>	<b>14,2</b>	<b>78,5</b>	<b>51,3</b>	<b>200+150</b>	

Pomiar	SO <sub>2</sub> %	Stęż. kwasu w RFS %	Zawartość w gazie F <sup>-</sup> mg/Nm <sup>3</sup>		Zawartość w gazie Cl <sup>-</sup> mg/Nm <sup>3</sup>		Dodatek szkła (RFS+WCH) dm <sup>3</sup> /h	Uwagi
			po RFS	po WCH	po RFS	po WCH		
10	6,77	6,5	22,9	19,5	98,6	59,1	200+151	Ż
11	6,69	6,5	23,1	19,7	98,7	60,2	200+151	Ż
12	6,75	6,5	24,2	20,3	98,0	61,0	200+150	Ż
<b>Śr.</b>		<b>6,5</b>	<b>23,4</b>	<b>19,8</b>	<b>98,4</b>	<b>60,1</b>	<b>200+150</b>	

Badania wykazały, że wzrost ilości roztworu szkła wodnego dodawanego do obiegu wieży chłodzącej do 150 dm<sup>3</sup>/h poprawiał nieznacznie wymywanie oznaczanych halogenków, jednak nie w sposób rekompensujący niekorzystny wpływ obciążenia wieży halogenkami. Przy stężeniu kwasu obiegowego w skruberze wynoszącym 5,5% i mniejszym dodatku roztworu szkła wodnego (200 dm<sup>3</sup>/h) spadała skuteczność wymywania fluorków i chlorków w skruberze (wzrasta obciążenie wieży chłodzącej). Zawartość fluorków w gazie po wzrosła o około 8%, do średniej zawartości 14,6 mg/Nm<sup>3</sup> oraz wzrosła zawartość chlorków o około 8,5%, do średniej zawartości 66,5 mg/Nm<sup>3</sup>. Nie wystąpił proces żelowania szkła wodnego. Jednak spadek skuteczności wymywania oznaczanych halogenków w skruberze spowodował wzrost obciążenia wieży chłodzącej i spadek skuteczności wymywania fluorków o około 26%, do średniej zawartości fluorków w gazie po wieży wynoszącej 10,6 mg/Nm<sup>3</sup> i spadek skuteczności wymywania chlorków o około 7%, do średniej zawartości chlorków w gazie po wieży, wynoszącej 42,6 mg/Nm<sup>3</sup>. Nie obserwowano objawów zmętnienia roztworu obiegowego skrubera (przy 200 dm<sup>3</sup>/h 5% roztworu szkła wodnego).

Podwyższenie stężenia roztworu myjącego skrubera do 6% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> spowodowało dalszy wzrost zawartości fluorków w gazie po skruberze o około 9%, do średniej zawartości w gazie 19,2 mg/Nm<sup>3</sup>, a także wzrost zawartości chlorków o około 18%, do średniej zawartości 78,5 mg/Nm<sup>3</sup>. Wzrost stężenia kwasu myjącego w skruberze spowodował wzrost obciążenia wieży chłodzącej i spadek skuteczności wymywania fluorków w tym aparacie o około 33%, do średniej zawartości fluorków w gazie po wieży wynoszącej 14,2 mg/Nm<sup>3</sup> i spadek skuteczności wymywania chlorków o około 20%, do średniej zawartości chlorków w gazie po wieży wynoszącej 51,3 mg/Nm<sup>3</sup>. Niestety wystąpił już

proces żelowania obserwowany jako zmętnienie roztworu myjącego skrubera.

Żelowanie szkła wodnego w roztworze kwasu obiegowego skrubera w postaci wytrącania większych aglomeratów żelu wystąpiło przy wzroście stężenia kwasu do 6,5%. Równocześnie zmalała skuteczność wymywania halogenków w skruberze i wieży chłodzącej. Wzrosła zawartość fluorków w gazie po skruberze o około 22% do średniej zawartości w gazie wynoszącej 23,4 mg/Nm<sup>3</sup> oraz zawartość chlorków o około 26%, do średniej zawartości 98,4 mg/Nm<sup>3</sup>. Spowodowało to wzrost obciążenia wieży chłodzącej i spadek skuteczności wymywania fluorków w tym urządzeniu o około 39%, do średniej zawartości fluorków w gazie po wieży wynoszącej 19,8 mg/Nm<sup>3</sup> i spadek skuteczności wymywania chlorków o około 17%, do średniej zawartości chlorków w gazie po wieży wynoszącej 60,1 mg/Nm<sup>3</sup>.

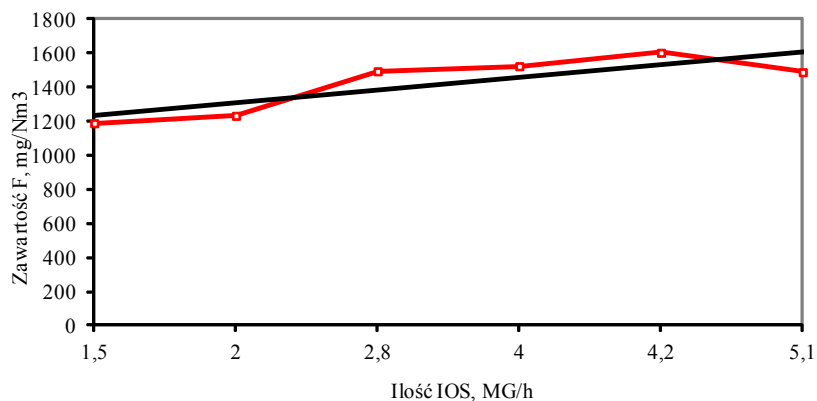
### 3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Proces mycia gazu jest procesem złożonym, na który wpływ mają parametry pracy pieca zawieszinowego, ale głównie rozwiązanie konstrukcyjno – materiałowe i zastosowany sposób oczyszczania gazu od szkodliwych halogenków realizowany za pomocą roztworu szkła wodnego.

W okresie prowadzonych badań średnie obciążenie pieca nadawą koncentratu wynosiło 94,5 Mg/h w okresie bez dodawania odpadu z IOS i 91,2 Mg/h w okresie stosowania odpadu. Średnia nadawa pyłu wynosiła 10,95 Mg/h (bez IOS) i 11,9 mg/h (z IOS), a nadawa odpadu z IOS wynosiła 3,3 Mg/h – tabela 1. Średnie natężenie przepływu powietrza do pieca wynosiło około 33500 Nm<sup>3</sup>/h niezależnie od ilości dodawanego do pieca odpadu z IOS. W tym okresie średnie stężenie SO<sub>2</sub> w gazie procesowym wynosiło 6,75% niezależnie od ilości odpadu z IOS dodawanego do pieca zawieszinowego. Różne było natomiast stężenie wolnego SO<sub>3</sub> w gazie procesowym i zależało od dodatku IOS. W okresie bez stosowania tego odpadu średnie stężenie było wyższe i wynosiło 0,53%, natomiast w okresach z dodatkiem odpadu z IOS było mniejsze i wynosiło 0,29%.

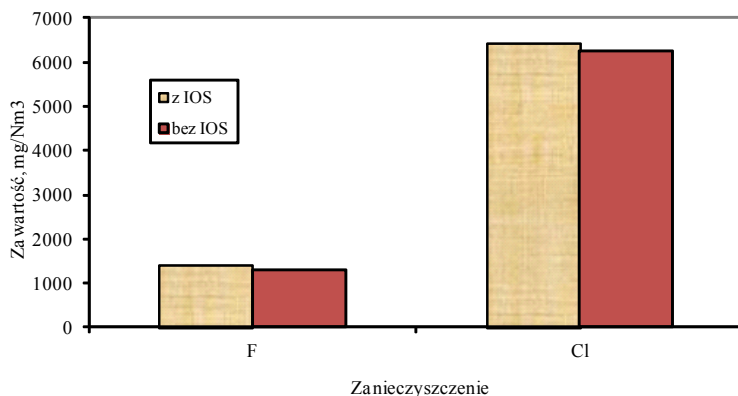
Przeprowadzone badania wykazały wpływ ilości dodawanego odpadu z IOS na warunki panujące w piecu zawieszinowym i skład gazu procesowego po piecu – tabela 3. Dodatek odpadu z IOS do procesu pirometalurgicznego wpływał na wzrost zawartości fluorków i chlorków w gazie procesowym kierowanym do węzła mycia gazu. W okresie prowadzenia procesu pirometalurgicznego z dodatkiem odpadu z IOS średnia zawartość fluorków w gazie po piecu (przed skruberem) była wyższa o około 126 mg/Nm<sup>3</sup>, w porównaniu z okresami, gdy nie dodawano żadnego odpadu – rysunek 3.

Średnia zawartość chlorków była również większa o około 185 mg/Nm<sup>3</sup> w okresie dodawania odpadu z IOS – rysunek 4.



Rysunek 3. Zależność zawartości F w gazie przed skruberem od ilości dodawanego IOS

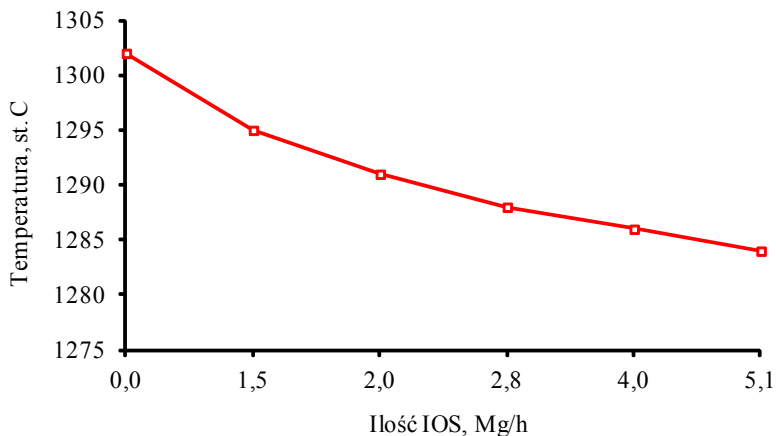
Badania wykazały, że dodatek do pieca odpadu z instalacji odsiarczania spalin (IOS) powodował wzrost zawartości oznaczanych halogenków w gazie procesowym kierowanym do węzła myjącego. Zawartość halogenków wzrastała ze wzrostem ilości IOS dodawanego do pieca zawieszinowego. Było to efektem obecności fluorków i chlorków w tymże odpadzie.



Rysunek 4. Zależność zawartości halogenków w gazie po piecu od składu wsadu



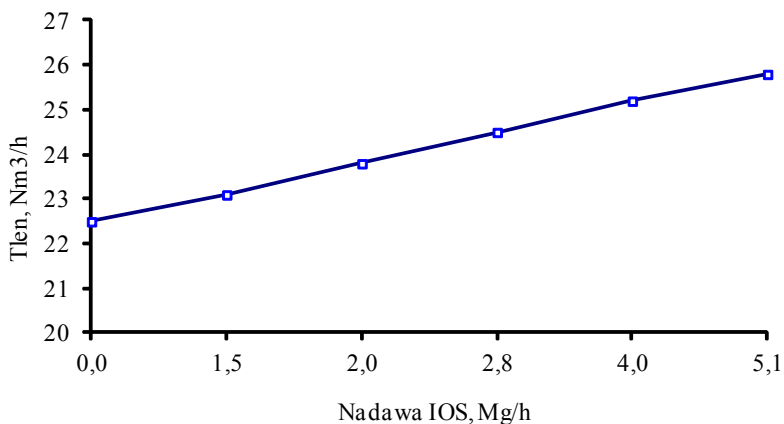
Badania potwierdziły fakt, że ze wzrostem ilości dodawanego odpadu z IOS obniża się temperatura gazu w piecu – rysunek 5. Przy dodatku odpadu z IOS w ilości 5,1 Mg/h temperatura topu obniżała się około 18°C – z temperatury 1302°C do 1284°C.



Rysunek 5. Zależność temperatury w piecu od ilości odpadu z IOS

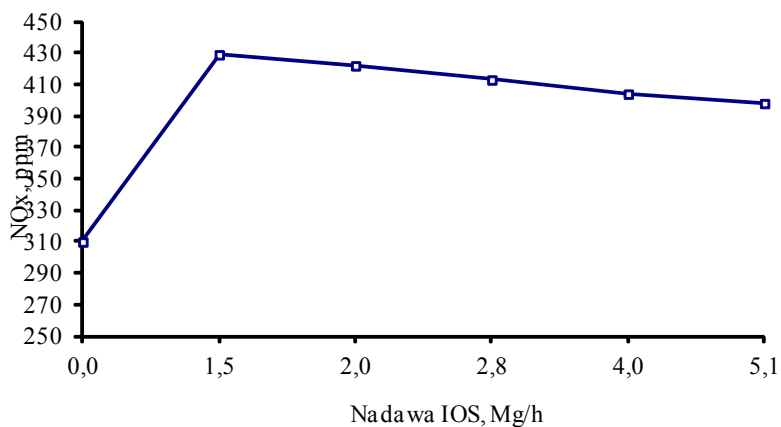
Obniżenie temperatury w tym zakresie nie powinno być mieć wpływu na utlenianie  $\text{SO}_2$  do  $\text{SO}_3$  nawet wtedy, gdy proces mógł być katalizowany tlenkami żelaza znajdującymi się na orurowaniu pieca zawieszinowego. W tym zakresie temperatur mogła zachodzić dysocjacja termiczna  $\text{SO}_3$  z powstaniem  $\text{SO}_2$  i  $\text{O}_2$ .

Badania wykazały, że dodatek IOS do pieca do 5,1 Mg/h powodował wzrost zawartości tlenu w układzie technologicznym po piecu zawieszinowym o 3,3  $\text{Nm}^3/\text{h}$  – rysunek 6. Było to zjawisko niekorzystne i mogące powodować utlenianie  $\text{SO}_2$  w strefie orurowania usytuowanego w strefie niższych temperatur.



Rysunek 6. Zależność zawartości tlenu w gazie po piecu od ilości odpadu z IOS

Jednocześnie stwierdzono także, że dodatek odpadu z IOS do procesu pirometalurgicznego powodował wzrost zawartości tlenków azotu  $\text{NO}_x$  w układzie technologicznym po piecu – rysunek 7.

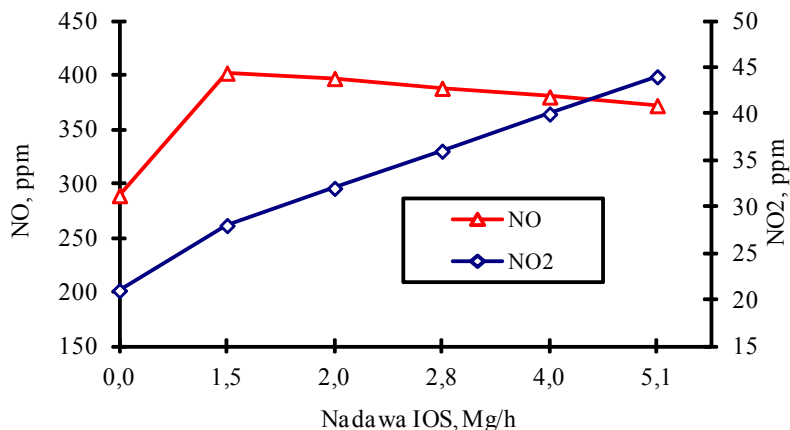


Rysunek 7. Zależność zawartości  $\text{NO}_x$  w gazie od ilości dodawanego odpadu z IOS

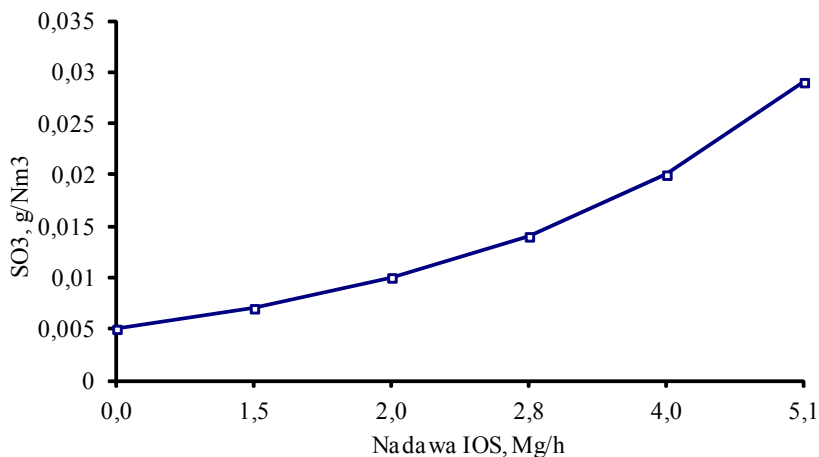
Ze wzrostem dodatku IOS do poziomu 1 Mg/h wzrost zawartości tlenków azotu był znaczący, natomiast przy dodatku odpadu IOS w wielkości 5,1 Mg/h

zawartość tlenków azotu  $\text{NO}_x$  w gazie po piecu nieznacznie spadła, przy czym następowały zmiany jakościowe w składzie gazu – rysunek 8. Wzrosła bowiem zawartość  $\text{NO}_2$ , zmalała natomiast zawartość  $\text{NO}$ .

Tym zmianom towarzyszył wzrost zawartości  $\text{SO}_3$  w gazie przed węzłem myjącym wraz ze wzrostem ilości dodawanego odpadu z IOS – rysunek 9.



Rysunek 8. Zależność  $\text{NO}_x$  w gazie od ilości dodawanego odpadu z IOS



Rysunek 9. Zależność zawartości  $\text{SO}_3$  od ilości dodawanego odpadu z IOS

Ze wzrostem udziału odpadu z IOS we wsadzie do pieca – do 5,1 Mg/h – zawartość  $\text{SO}_3$  w gazie po piecu wzrosła z 0,005 do 0,0290 g/Nm<sup>3</sup>. Oznaczało to wzrost ilości odprowadzanych ścieków kwaśnych z węzła mycia gazu.

Wyniki badań wskazały, że wpływ na skład gazu procesowego po piecu zawiesinowym ma wiele czynników, a mechanizm tworzenia się poszczególnych składników gazu – będący następstwem realizowanego procesu przerobu rud miedziowych – jest bardzo złożony. Ze wzrostem ilości dodawanego odpadu z IOS spada temperatura w piecu, co jest efektem korzystnym. Niekorzystne jest jednak zwiększenie zawartości w gazie  $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_3$  halogenków i  $\text{NO}_x$  (szczególnie wzrost udziału  $\text{NO}_2$  wśród tlenków azotu jest zjawiskiem szkodliwym). Zdefiniowane zależności mogą mieć charakter synergistyczny, co oznacza złożone przełożenie na ilość odprowadzanych ścieków kwaśnych z węzła mycia gazu zależne od dodatkowych czynników.

Efektom zachodzących procesów w piecu spowodowanych dodawaniem odpadu z IOS było zjawisko powstawania w układzie technologicznym fabryki kwasu siarkowego niepożądanego kwasu nitrozylosiarkowego, szkodliwego ze względu na możliwość jego dysocjacji i powstania składników gazowych tego kwasu. Kwas nitrozylosiarkowy tworzy się wtedy, gdy dochodzi do równomolowego stosunku poszczególnych reagentów (1 ppm  $\text{NO}_2$ , 0,65 ppm  $\text{NO}$ , 1,74 ppm  $\text{SO}_3$  i 0,4 ppm  $\text{H}_2\text{O}$ ). Powstawanie tego kwasu może zachodzić zarówno w fazie gazowej jak również w fazie ciekłej z powodu rozpuszczania się ditlenku azotu i ditlenku diazotu w kwasie siarkowym. Warunkiem koniecznym tworzenia się kwasu nitrozylosiarkowego w fazie gazowej jest obecność wody w układzie technologicznym. Ilość tworzącego się kwasu jest uwarunkowana ilością  $\text{NO}_2$  w układzie reakcyjnym, a więc zależy od warunków pracy pieca.

Proces oczyszczania gazu procesowego jest realizowany w skruberze i wieży chłodzącej. Przeprowadzone badania wpływu niektórych parametrów procesu pirometalurgicznego na skuteczność wymywania szkodliwych zanieczyszczeń w węźle myjącym potwierdziły złożoność tego procesu.

W okresie dodawania odpadu z IOS zawartość fluorków w gazie po skruberze wzrastała ze wzrostem ilości dodawanego odpadu z IOS – rysunek 10. Średnia zawartość fluorków w gazie po skruberze wynosiła 10,9 mg/Nm<sup>3</sup>, a skuteczność wymywania tego zanieczyszczenia wynosiła 99,23% i była niższa niż w okresie bez dodawania odpadu z IOS.

Skuteczność wymywania fluorków w skruberze zależała od obciążenia skrubera wymywanym halogenkiem oraz od stężenia roztworu myjącego – rysunek 11.

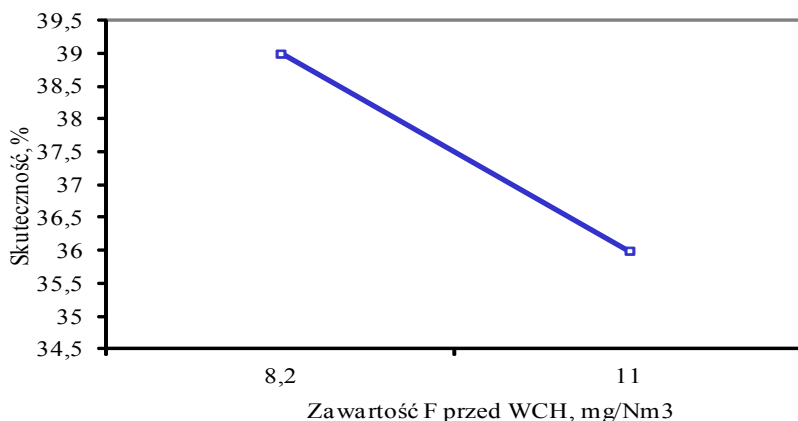
Ze wzrostem obciążenia wynikającego z większej ilości dodawanego odpadu z IOS oraz wzrostem stężenia roztworu kwasu siarkowego od 3,2 do

5% spadała skuteczność wymywania fluorków (wzrastała zawartość fluorków w gazie po skruberze) niezależnie od ilości dodawanego odpadu IOS.

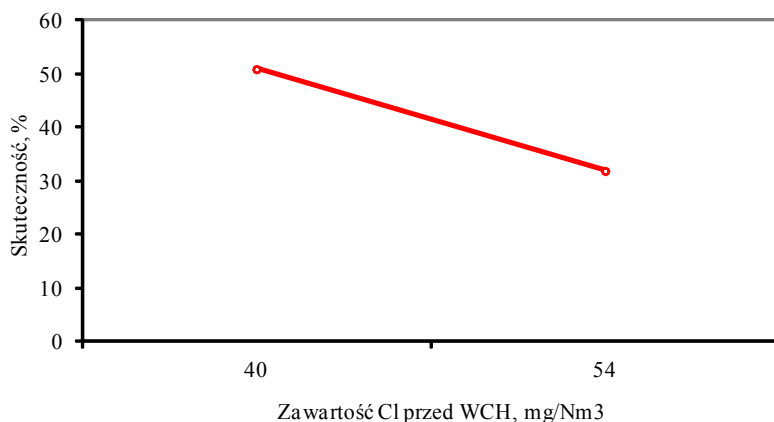
Taka sama zależność zaistniała w przy wymywaniu chlorków. Średnia zawartość chlorków w gaz spadła ze wzrostem stężenia kwasu siarkowego w roztworze myjącym, niezależnie od ilości IOS w badanym zakresie.

Proces dalszego wymywania oznaczanych halogenków następował także w wieży chłodzącej. Stwierdzono zależność skuteczności wymywania oznaczanych halogenków od obciążenia wieży chłodzącej badanymi halogenkami oraz od temperatury roztworu myjącego. Wzrost obciążenia wieży chłodzącej badanymi halogenkami był większy w okresie dodawania odpadu z IOS.

W okresie dodawania odpadu z IOS wzrastała zawartość fluorków w gazie po wieży chłodzącej. Średnia zawartość fluorków w gazie po wieży wynosiła  $6,9 \text{ mg/Nm}^3$ , a skuteczność wymywania tego zanieczyszczenia wynosiła zaledwie 36,7% i była niższa o około 2,3% niż w okresie bez dodawania odpadu z IOS – rysunek 10. Podobnie było w przypadku wymywania chlorków w wieży chłodzącej – rysunek 11.



Rysunek 10. Skuteczność wymywania fluorków od obciążenia wieży chłodzącej



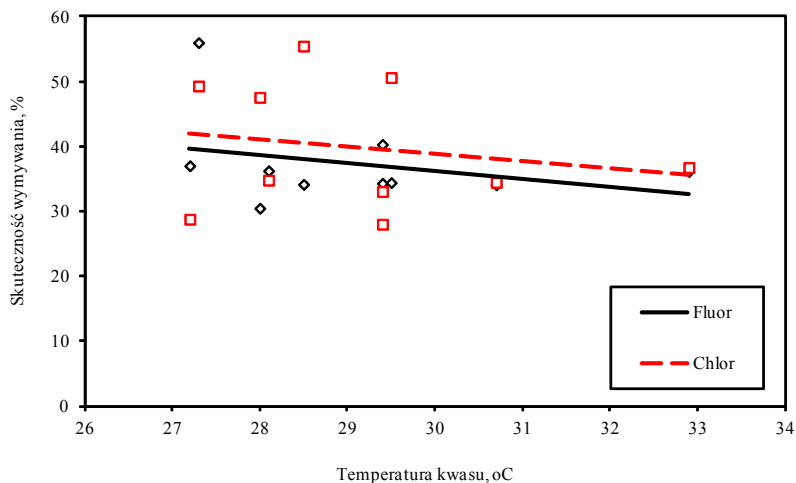
Rysunek 11. Skuteczność wymywania chlorków od obciążenia wieży chłodzącej

Średnia zawartość chlorków w gazie po wieży wynosiła 35,38 mg/Nm<sup>3</sup>, a skuteczność wymywania tego zanieczyszczenia wynosiła 32,0% i była niższa o około 19% niż w okresie, gdy nie dodawano odpadu z IOS.

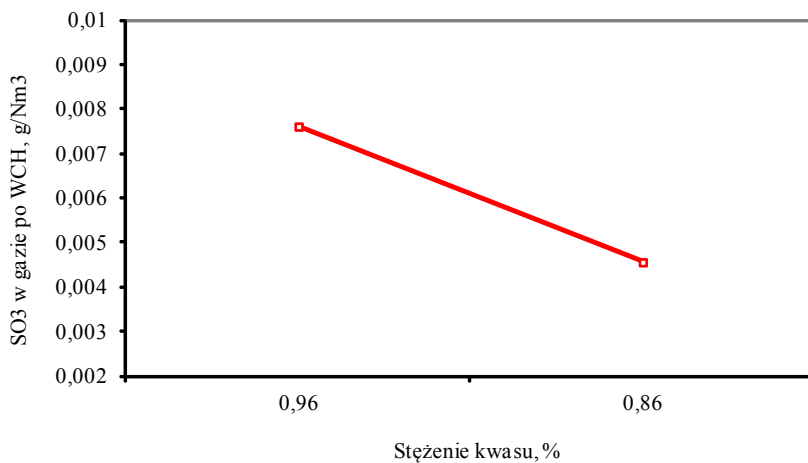
Skuteczność wymywania oznaczanych halogenków zależała także od temperatury roztworu myjącego w wieży chłodzącej, ze wzrostem której spadała skuteczność ich wymywania – rysunek 12.

Wymywanie fluorków i chlorków z gazu procesowego w wieży chłodzącej było nieduże i zależało głównie od ich zawartości w gazie przed wieżą oraz od temperatury roztworu myjącego. Ze wzrostem obciążenia wieży zanieczyszczeniami oraz ze wzrostem temperatury roztworu myjącego spadała skuteczność ich wymywania w wieży chłodzącej. Obciążenie wieży fluorkami i chlorkami wzrastało w okresie dodawania do pieca odpadu z IOS. Nie stwierdzono natomiast zależności skuteczności wymywania oznaczanych halogenków od stężenia roztworu myjącego w stosowanym zakresie 0,86 – 0,96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Stwierdzono natomiast zależność zawartości wolnego SO<sub>3</sub> w gazie po wieży chłodzącej od stężenia roztworu myjącego – rysunek 13. Średnia zawartość tritlenku siarki w gazie po wieży chłodzącej (pomiar przed WS) przy stężeniu roztworu 0,96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wynosiła 44,38 mg/Nm<sup>3</sup>, natomiast przy stężeniu roztworu 0,86% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> średnia zawartość SO<sub>3</sub> w gazie po wieży chłodzącej była mniejsza i wynosiła 7,23 g/Nm<sup>3</sup>. Nie można jednak było wykluczyć wpływu temperatury na ten proces. Stwierdzono zależność skuteczności wymywania wolnego SO<sub>3</sub> od stężenia kwasu w roztworze myjącym. Skuteczność wymywania w wieży chłodzącej wzrastała ze spadkiem stężenia roztworu kwasu myjącego.



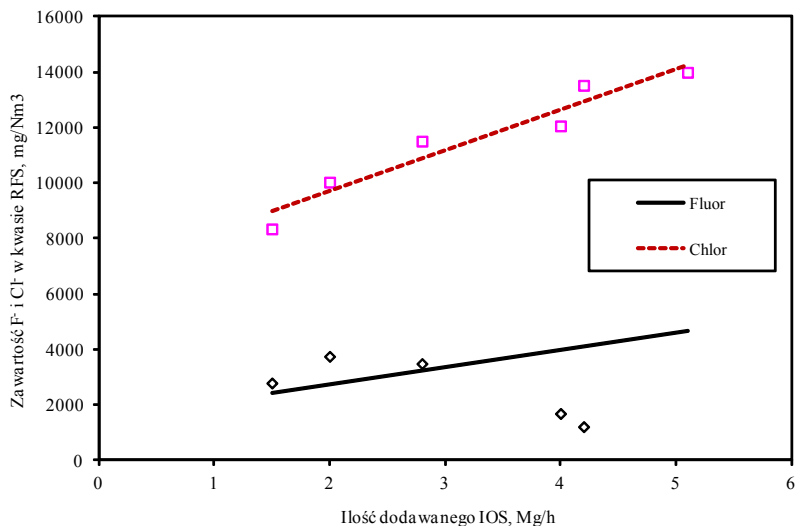
Rysunek 12. Zależność skuteczności wymywania  $F^-$  i  $Cl^-$  w wieży od temperatury roztworu myjącego



Rysunek 13. Zależność zawartości  $SO_3$  w gazie po wieży chłodzącej od stężenia roztworu myjącego (ilości IOS)

Ze wzrostem ilości dodawanego odpadu z IOS wzrastało obciążenie

skrubera oznaczanymi halogenkami, jednocześnie wzrastała ich zawartość w kwasie obiegowym – rysunek 14.



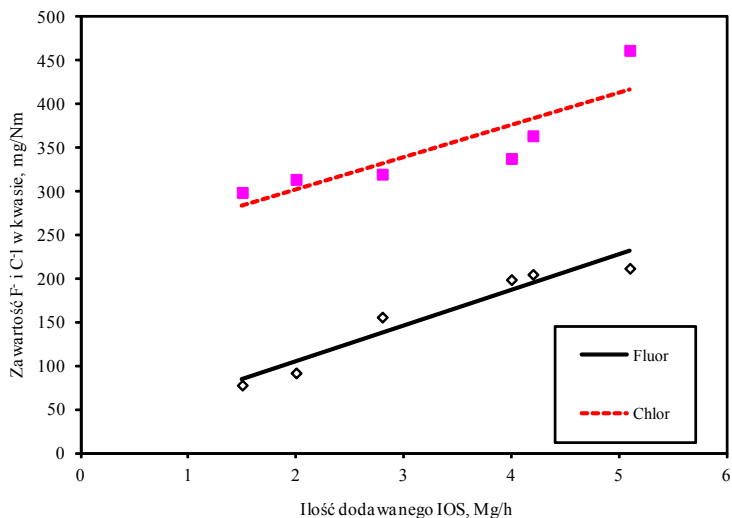
Rysunek 14. Zależność zawartości fluorów i chlorków w kwasie obiegowym skrubera od ilości dodawanego IOS

Średnia zawartość fluorów w kwasie obiegowym skrubera w okresie bez dodawania odpadu IOS do pieca zawieszinowego wynosiła około  $1,9 \text{ g/dm}^3$ , natomiast w okresie pracy z dodatkiem IOS zawartość wzrastała do około  $5,2 \text{ g/dm}^3$ . Natomiast średnia zawartość chlorków w kwasie obiegowym skrubera wynosiła około  $4,2 \text{ g/dm}^3$ , natomiast w okresie pracy z dodatkiem IOS zawartość wzrastała do około  $11,6 \text{ g/dm}^3$ . Potwierdzało to, że proces wymywania był realizowany pomimo istniejących uwarunkowań ograniczających jego skuteczność.

Podobna sytuacja występowała w wieży chłodzącej. Ze wzrostem ilości dodawanego do pieca odpadu z IOS wzrastało jej obciążenie halogenkami w wyniku gorszego wymywania tych zanieczyszczeń w skruberze, jednocześnie wzrastała ich zawartość w kwasie obiegowym wieży chłodzącej – rysunek 17. Średnia zawartość fluorów w kwasie obiegowym wieży chłodzącej w okresie bez dodawania odpadu IOS do pieca zawieszinowego wynosiła  $153 \text{ mg/dm}^3$ , natomiast w okresie pracy z dodatkiem IOS zawartość wzrastała do  $245 \text{ mg/dm}^3$ .



dm<sup>3</sup>. Średnia zawartość chlorków w kwasie obiegowym wieży w okresie bez dodawania odpadu IOS wynosiła 253 mg/dm<sup>3</sup>, natomiast w okresie pracy z dodatkiem IOS zawartość wzrastała do 350 mg/dm<sup>3</sup>. Tak jak w przypadku skrubera potwierdziło to, że proces wymywania jest realizowany pomimo istniejących uwarunkowań ograniczających jego skuteczność.

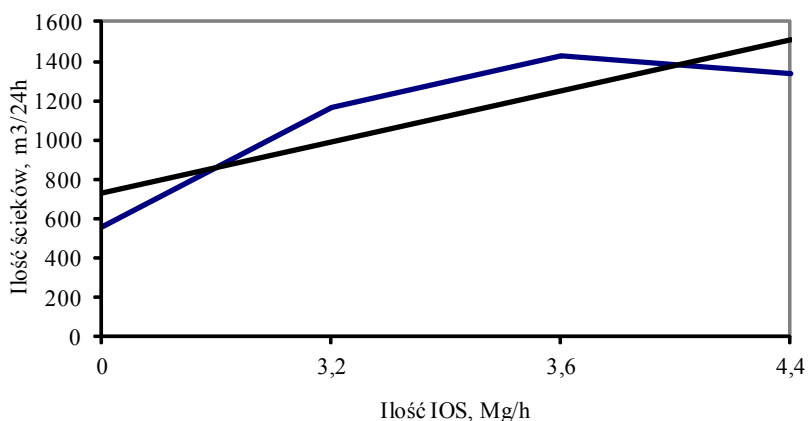


Rysunek 15. Zależność zawartości F<sup>-</sup> i Cl<sup>-</sup> w kwasie obiegowym wieży chłodzącej od ilości dodawanego IOS

Potwierdzeniem realizowanego procesu wymywania fluorków i chlorków w skruberze i wieży chłodzącej jest wzrost zawartości oznaczanych halogenków w kwasach obiegowych urządzeń węzła myjącego. Potwierdzono, że wymywanie następuje głównie w skruberze, natomiast ilość wymywanych zanieczyszczeń w wieży chłodzącej jest już nieznaczna. Stwierdzono zależność ilości wymytych zanieczyszczeń od obciążenia aparatów tymi zanieczyszczeniami wynikającymi z dodatku do procesu odpadu z IOS.

Wykonany bilans ścieków kwaśnych w węźle myjącym fabryki kwasu siarkowego potwierdza omawiane zależności. Część strumienia masowego ścieków kwaśnych powstających w węźle mycia gazu procesowego jest wykorzystywana do dalszego przerobu, natomiast pozostała część strumienia masowego jest kierowana do oczyszczalni ścieków. W okresie bez dodawania

do pieca odpadu z IOS średniodobowa ilość ścieków wytwarzanych w węźle myjącym wynosiła około 557 m<sup>3</sup>, natomiast całkowity ładunek ścieków przekazanych do oczyszczalni ścieków w ocenianym miesiącu wynosił około 16, 7 tys. m<sup>3</sup>. W okresach pracy z dodatkiem IOS do pieca wynoszącym od 3,21 do 4,35 Mg/h średniodobowa ilość ścieków kierowanych na oczyszczalnię ścieków wahała się od 608 do 777 m<sup>3</sup>. Całkowity ładunek ścieków przekazanych do oczyszczalni ścieków w ocenianych okresach wynosił od około 19 – 24 tys. m<sup>3</sup>. Badania wykazały, że średniodobowa ilość powstających w węźle myjącym ścieków zależała od ilości dodawanego IOS – rysunek 16.



Rysunek 16. Zależność średniodobowej ilości ścieków od ilości dodawanego IOS

Ilość powstających w węźle myjącym ścieków zależy od wielu czynników, głównie od obciążenia ilościowo – jakościowego pieca zawieszinowego. Ze wzrostem ilości dodawanego odpadu z IOS wzrastała ilość generowanych ścieków kwaśnych w węźle mycia gazu procesowego.

Celem tych badań było określenie możliwości zmniejszenia objętości zrzucanych ścieków kwaśnych z węzła mycia gazu poprzez podwyższenie stężenia kwasu siarkowego w roztworach myjących.

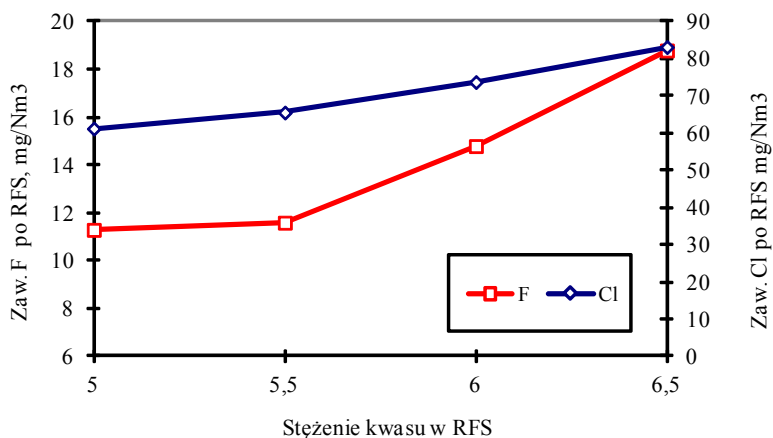
Usuwanie zanieczyszczeń z gazu procesowego jest obecnie realizowane w roztworze kwasu siarkowego o stężeniu do 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Usuwanie fluorowodoru zachodzi dodatkowo za pomocą 5% roztworu szkła wodnego dodawanego do obiegu skrubera i wieży chłodzącej. Operacja ta jest konieczna, ponieważ w warunkach pracy tych urządzeń węzła myjącego ciśnienie równowagowe

rozpuszczonego HF w roztworach myjących jest zbyt wysokie dla usunięcia tego składnika do wymaganej czystości gazu.

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

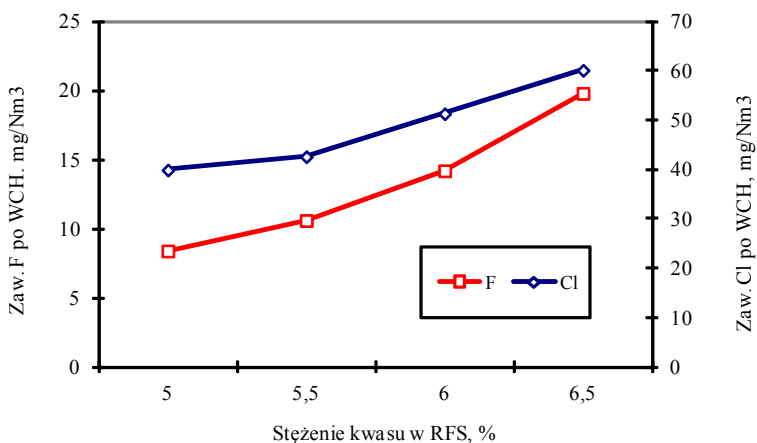
Wadą tego sposobu usuwania fluorowodoru jest niebezpieczeństwo żelowania szkła wodnego związanego z tworzeniem się wodorotlenku krzemu  $\text{Si}(\text{OH})_4$  w środowisku kwasu siarkowego. Niebezpieczeństwo to jest związane z wytrącaniem się żelu w aparatach technologicznych węzła myjącego, co prowadzi do spadku ich przepustowości i wymusza konieczność postojów ciągu produkcyjnego.

Badania wykazały, że wzrost stężenia kwasu obiegowego w skruberze do 5,5% nie powodował wyraźnego wzrostu zawartości oznaczanych halogenków w gazie po skruberze i po wieży chłodzącej. Widoczne już były objawy zmętnienia roztworu kwasu obiegowego skrubera przy dodawaniu 250 dm<sup>3</sup>/h 5% roztworu szkła wodnego. Zmętnienie roztworów kwasów myjących jest początkiem procesu żelowania szkła wodnego. Ze wzrostem stężenia roztworu myjącego do 6%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wzrasta zawartości w gazie po skruberze i wieży chłodzącej fluorków (14,8 mg/Nm<sup>3</sup>) i chlorków (73,8 mg/Nm<sup>3</sup>) i występuje już intensywnie proces żelowania szkła wodnego – rysunek 17.



Rysunek 17. Zależność skuteczności wmywania chlorków i fluorków w skruberze od stężenia kwasu myjącego

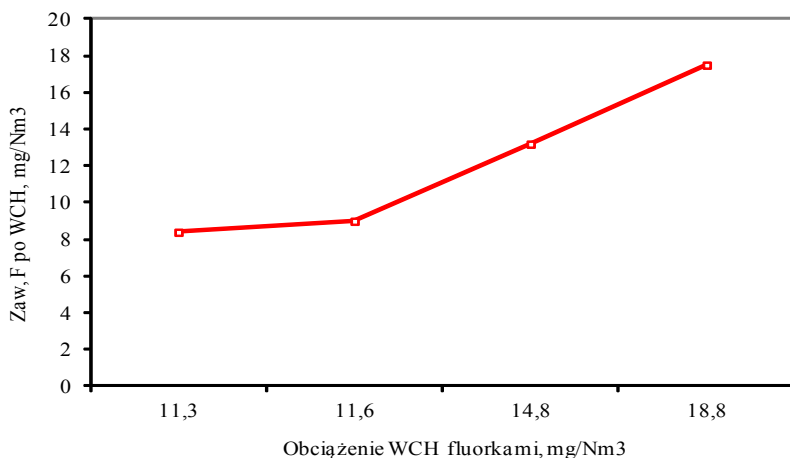
Spadek skuteczności wymywania halogenków w skruberze powodował wzrost obciążenia wieży chłodzącej, ze wzrostem którego malała skuteczność wymywania tych zanieczyszczeń przy dodatku 100 dm<sup>3</sup>/h 5% roztworu szkła wodnego. Zawartość fluorków w gazie po wieży chłodzącej wzrastała do wartości 13,2 mg/Nm<sup>3</sup>, natomiast zawartość chlorków wzrastała do wartości 49,2 mg/Nm<sup>3</sup> – rysunek 18.



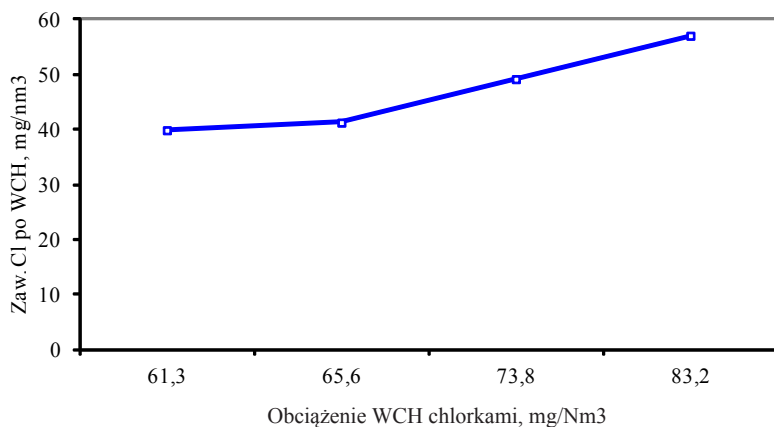
Rysunek 18. Zależność skuteczności wymywania chlorków i fluorków w wieży chłodzącej od stężenia kwasu w skruberze

Skuteczność wymywania oznaczanych halogenków w wieży chłodzącej zależy także od obciążenia aparatu wymywanymi zanieczyszczeniami – rysunek 19, 20. Ze wzrostem zawartości fluorków i chlorków w gazie przed wieżą chłodzącą spada skuteczność ich wymywania w niej.

Wzrost stężenia kwasu myjącego w skruberze do 5,5% przy dodatku zwiększonej do 250 dm<sup>3</sup>/h ilości szkła wodnego powoduje żelowanie szkła wodnego przy jednoczesnym spadku wymywania oznaczanych halogenków. Spadek skuteczności wymywania halogenków w skruberze powoduje wzrost obciążenia wieży myjącej i związane z tym zmniejszenie wymywania w niej tych zanieczyszczeń, przy czym wzrost ich zawartości w gazie procesowym po węźle myjącym jest możliwy do przyjęcia bez konsekwencji dla układu fabryki kwasu siarkowego. Granicznym stężeniem roztworu myjącego w skruberze, przy którym można prowadzić bezpiecznie oczyszczanie gazu jest stężenie do 5,5%.



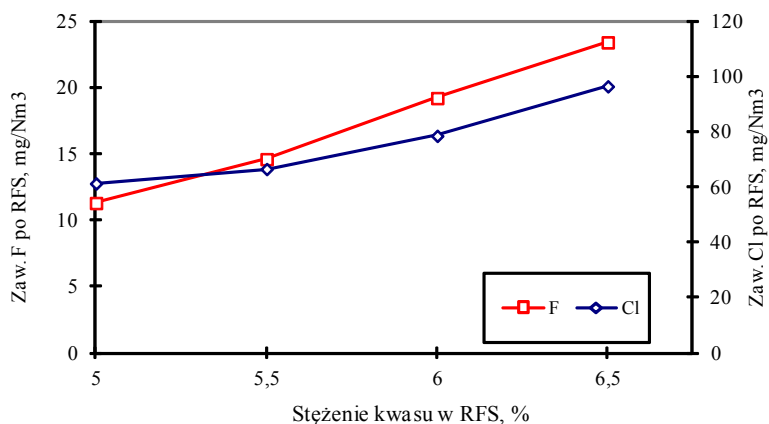
Rysunek 19. Zależność skuteczności wymywania fluorków w wieży chłodzącej od obciążenia



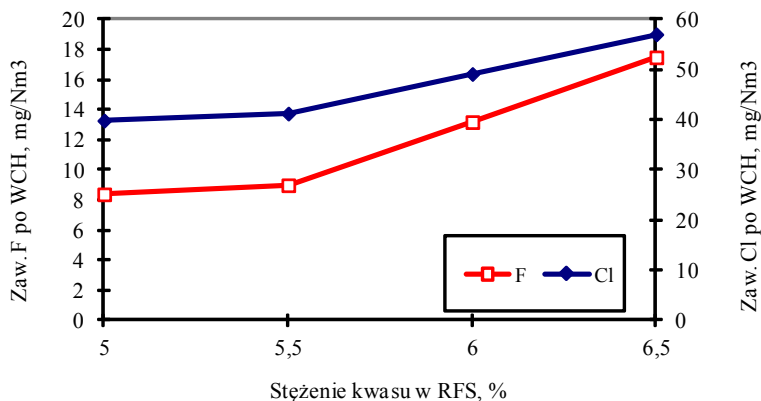
Rysunek 20. Zależność skuteczności wymywania chlorków w wieży chłodzącej od obciążenia

Wzrost ilości roztworu szkła wodnego dodawanego do obiegu wieży chłodzącej do 150 dm<sup>3</sup>/h poprawia nieznacznie wymywanie oznaczanych halogenków, jednak nie w sposób rekompensujący niekorzystny wpływ

obciążenia wieży halogenkami w efekcie spadku skuteczności wmywania tych zanieczyszczeń w skruberze, będącego następstwem zmniejszenia ilość dodawanego roztworu szkła wodnego do 200 dm<sup>3</sup>/h. Przy stężeniu kwasu obiegowego w skruberze wynoszącym 5,5% spadła skuteczność wmywania fluorków i chlorków w skruberze (wzrosło obciążenie wieży chłodzącej) – rysunek 21. Zawartości fluorków w gazie po skruberze wzrosła do 14,6 mg/Nm<sup>3</sup>, natomiast chlorków wzrosła do 66,5 mg/Nm<sup>3</sup>. Przy zmniejszonym do 200 dm<sup>3</sup>/h dodatku 5% roztworu szkła wodnego nie wystąpił proces żelowania szkła wodnego. Jednak spadek skuteczności wmywania oznaczanych halogenków w skruberze spowodował wzrost obciążenia wieży chłodzącej i spadek skuteczności wmywania fluorków – rysunek 22. Zawartość fluorków w gazie po wieży chłodzącej wzrosła do 10,6 mg/Nm<sup>3</sup>, natomiast chlorków wzrosła do 66,5 mg/Nm<sup>3</sup>. Jednak podwyższenie stężenia roztworu myjącego skrubera do 6% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> spowodowało dalszy wzrost zawartości halogenków w gazie i zainicjowało proces żelowania szkła wodnego w roztworze myjącym skrubera. Zawartość fluorków w gazie po skruberze wzrosła do 19,2 mg/Nm<sup>3</sup>, zawartości chlorków wzrosła do 78,5 mg/Nm<sup>3</sup>, natomiast w gazie po wieży chłodzącej zawartości fluorków wzrosła do 14,2 mg/Nm<sup>3</sup>, chlorków wzrosła do 51,3 mg/Nm<sup>3</sup>.

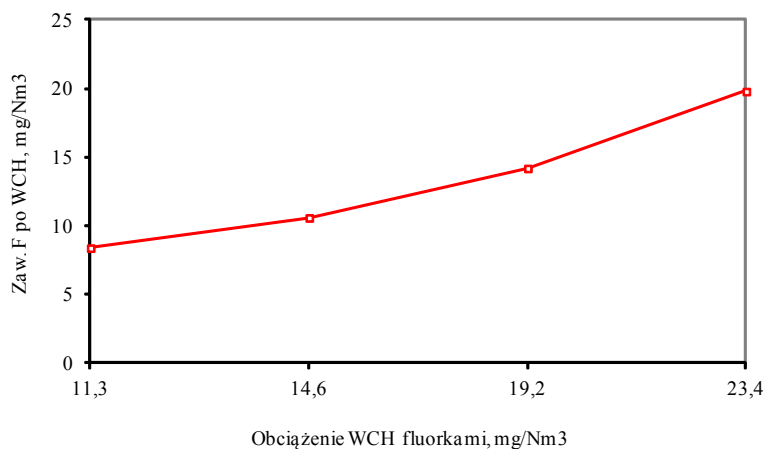


Rysunek 21. Zależność skuteczności wmywania chlorków i fluorków w skruberze od stężenia kwasu w skruberze

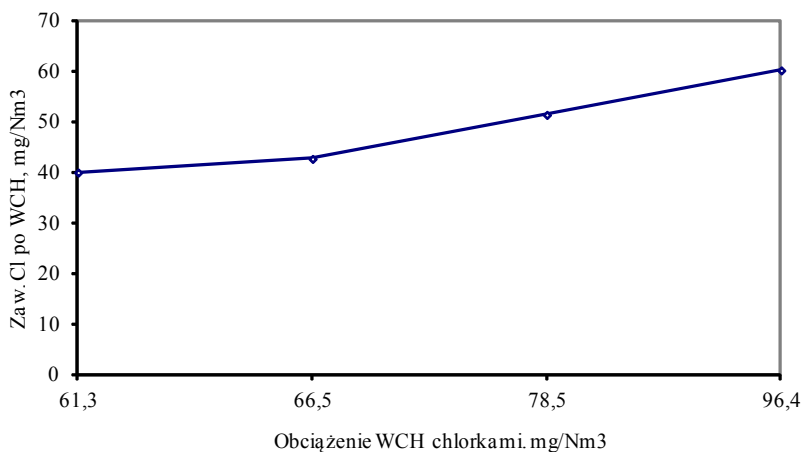


Rysunek 22. Zależność skuteczności wymywania chlorków i fluorków w wieży chłodzącej od stężenia kwasu w skruberze

Po wprowadzonych zmianach w ilości dodawanego szkła wodnego do skrubera i wieży chłodzącej wystąpiły takie same zależności skuteczności wymywania oznaczanych halogenków w wieży chłodzącej od obciążenia aparatu wymywanymi zanieczyszczenia – rysunek 23, 24. Ze wzrostem zawartości fluorków i chlorków w gazie przed wieżą chłodzącą spadała skuteczność ich wymywania w wieży chłodzącej.



Rysunek 23. Zależność skuteczności wymywania fluorków w wieży chłodzącej od obciążenia



Rysunek 24. Zależność skuteczności wymywania chlorków w wieży chłodzącej od obciążenia

Wzrost stężenia kwasu myjącego w skruberze do 6% przy zmniejszonym do 200 dm<sup>3</sup>/h dodatku szkła wodnego powoduje żelowanie szkła wodnego przy jednoczesnym spadku wymywania oznaczanych halogenków. Spadek skuteczności wymywania halogenków w skruberze powoduje wzrost obciążenia wieży chłodzącej, z czym związany jest wyraźny spadek skuteczności wymywania zanieczyszczeń w węźle myjącym. Pogorszenie pracy węzła myjącego nie jest możliwe do przyjęcia z powodu konsekwencji dla fabryki kwasu siarkowego. Maksymalnym stężeniem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> w roztworze myjącym skrubera, przy którym można prowadzić oczyszczanie gazu pozostaje stężenie 5,5%.

## 5. PODSUMOWANIE

Dodawanie odpadu z IOS wpływa na skład ilościowo – jakościowy gazu i skuteczność pracy węzła myjącego, tym samym na ilość odprowadzanych ścieków kwaśnych.

Skuteczność wymywania fluorków i chlorków z gazu następuje głównie w skruberze i częściowo w wieży chłodzącej, przy czym skuteczność wymywania zależy między innymi od stężenia kwasu i ilości dodawanego szkła wodnego.

Bezpieczne stężenie kwasu myjącego w skruberze wynosi poniżej 5,5%. Spadek wymywania oznaczanych halogenków przy tym stężeniu nie jest niebezpieczny dla procesu technologicznego realizowanego na dalszych etapach



produkcji kwasu.

Przy istniejącym rozwiązaniu konstrukcyjnym i technologicznym węzła mycia gazu nie ma możliwości znacznego zmniejszenia ilości ścieków kwaśnych przy jednoczesnej gwarancji wymycia związków fluoru z roztworów kwaśnych zawierających zanieczyszczenia metaliczne do bezpiecznego poziomu bez zmiany czynnika absorbującego fluorki.

## LITERATURA

1. Grzesiak P. (2007) Kwas siarkowy. Tom 8. Intensyfikacja procesu produkcji kwasu siarkowego w instalacji typu metalurgicznego pracującej wg technologii DK/DA ss. 100. Instytut Ochrony Roślin Poznań, ISBN 83-89867-75-3
2. Grzesiak P., Schroeder G. Kwas siarkowy(VI). Technologia, ekologia, analityka, ekonomia. WN UAM Poznań, 1995 ISBN 83-904685-6-5
3. Grzesiak P., Woźniak A., Grobela M., Motała R., Hłyń T. Określenie warunków procesu żelowania szkła wodnego w zanieczyszczonych roztworach kwasu siarkowego. Sprawozdanie IOR nr 183/2008



## Rozdział 6

### SYNTEZA SUPERPARAMAGNETYCZNYCH NANOCZĄSTEK TLENKU ŻELAZA

**Lidia Janik<sup>1</sup>, Grażyna Bartkowiak<sup>1,2</sup>, Grzegorz Schroeder<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Chemii, ul. Umultowska 89b,  
61-614 Poznań

<sup>2</sup>Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Centrum NanoBioMedyczne,  
ul. Umultowska 85, 61-614 Poznań

---

#### WSTĘP

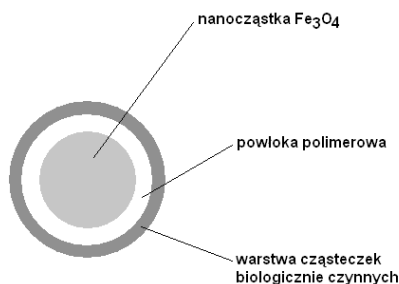
W ostatnich latach obserwuje się zainteresowanie naukowców materiałami magnetycznymi rozdrobnionymi do rozmiarów nanometrycznych. Nanocząstki magnetyczne zbudowane z czystych metali bądź ich stopów dwuskładnikowych posiadają inną charakterystykę magnetyczną niż ich analogi w skali makro. Rozdrabnianie kryształitów typowych ferromagnetyków poniżej 100 nm powoduje, że stają się one obiektami monodomenowymi. Dalsza redukcja wielkości ziaren materiału powoduje pojawienie się tzw. superparamagnetyzmu. Obiekty superparamagnetyczne uzyskują swój maksymalny moment magnetyczny już w niewielkich polach (ok. 1 T) osiągalnych przy użyciu prostych magnesów trwałych. Właściwość ta nadaje niezwykłą mobilność nanocząstkom superparamagnetycznym, które błyskawicznie reagują na przyłożone zewnętrzne pole magnetyczne.

W celu poprawy skuteczności leków opracowuje się nowe sposoby ich dostarczania do organizmu, poszukuje się lepszych rozwiązań do walki z chorobami oraz dąży się do uzyskania metod, dzięki którym będzie można szybciej diagnozować pacjentów. W ostatnich latach zwrócono uwagę na superparamagnetyczne nanocząstki tlenku żelaza (ang. *Superparamagnetic Iron*

*Oxide Nanoparticles* – SPIONs). Nanocząstki te mogą znaleźć zastosowanie w terapii nowotworowej, docelowym dostarczaniu leków oraz mogą być używane jako środki kontrastowe w technice obrazowania metodą rezonansu magnetycznego (MRI) [1-6].

Cechą charakterystyczną materiału magnetycznego jest podatność magnetyczna. Z uwagi na właściwości magnetyczne materiały można podzielić na trzy grupy: ferromagnetyki, paramagnetyki i diamagnetyki. Fe, Ni i Co oraz ich stopy zaliczamy do materiałów ferromagnetycznych, tj. wykazujących spontanicznie właściwości magnetyczne, nawet bez przyłożenia zewnętrznego pola magnetycznego. Dla większości zastosowań biomedycznych najlepsze są nanocząstki o rozmiarach poniżej pewnej wartości krytycznej, różnej dla różnych materiałów, ale zwykle zawartej w przedziale 10-20 nm. Poniżej tej średnicy nanocząstka staje się pojedynczą domeną magnetyczną i wykazuje właściwości superparamagnetyczne w temperaturze powyżej temperatury blokowania [7], inaczej niż materiał lity [8]. Takie nanocząstki dają się łatwo magnetyzować i nie utrzymują magnetyzacji w nieobecności pola magnetycznego. Idealne nanocząstki magnetyczne do zastosowań biomedycznych powinny posiadać silne właściwości magnetyczne, małe rozmiary, wąską dystrybucję średnicy i stabilną charakterystykę superparamagnetyczną [6].

W wyniku docelowego dostarczania substancji aktywnej za pomocą SPIONs można zminimalizować dawkę leku. Ponieważ w roztworach wodnych nanocząstki ulegają silnej agregacji, opracowano wiele metod zapobiegania temu zjawisku. W celu zapewnienia odpowiedniego działania SPIONs ich powierzchnie należy poddać modyfikacjom polegającym na otoczeniu nanocząstki odpowiednią substancją, która w warunkach fizjologicznych zapewni stabilność układu. Warstwa ochronna rdzenia magnetycznego wykorzystywana jest następnie do modyfikacji chemicznej i biochemicznej [4].



Rys. 1. Schemat SPIONs z płaszczem polimerowym oraz warstwą cząsteczek biologicznie czynnych

## 1. MAGNETYT I MAGHEMIT – STRUKTURA, CHARAKTERYSTYKA, WŁAŚCIWOŚCI

Tlenki żelaza takie jak tlenek żelaza(II, III) –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oraz  $\gamma$ -tlenek żelaza(III) –  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , są ferrimagnetykami [9], występując w postaci nanometrycznych kryształitów wykazują superparamagnetyzm [10].

**Magnetyt** – tlenek żelaza(II, III),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  jest substancją stałą, barwy czarnej. W temperaturze czerwonego żaru, w wyniku spalania żelaza w tlenie, powstaje on jako zgorzelina na powierzchni żelaza. Magnetyt tworzy sieć przestrzenną typu odwróconego spinelu [9]. Szczególnie znany jest z właściwości ferrimagnetycznych, charakteryzuje się odpornością na działanie odczynników utleniających oraz kwasów. Jednak w obecności tlenu zachodzi stopniowo utlenianie magnetytu do maghemitu ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), połączone z migracją kationów przez sieć krystaliczną i tworzeniem się wakancji kationowych, tj. pustych, nieobsadzonych kationami punktów w sieci krystalicznej. Obecność wakancji w węzłach sieci tłumaczy budowę maghemitu i jego właściwości magnetyczne.

**Maghemit** –  $\gamma$ -tlenek żelaza(III), jest substancją stałą, barwy od jasnoczerwonej do czerwono fioletowej. W przeciwieństwie do odmiany  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , maghemit wykazuje właściwości ferrimagnetyczne. Maghemit powstaje w wyniku powolnego utleniania magnetytu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Podczas otrzymywania  $\gamma$ -tlenku żelaza(III) należy ściśle kontrolować warunki prowadzenia reakcji, gdyż w temperaturze 700 K  $\gamma$ -tlenek żelaza(III) ulega przemianie w  $\alpha$ -tlenek żelaza(III). Od warunków prowadzenia reakcji zależą również właściwości maghemitu. Silnie wyprażony jest trudno rozpuszczalny w stężonych gorących kwasach, natomiast słabo wyprażony rozpuszcza się już w temperaturze pokojowej, nawet w rozcieńczonych kwasach [9].

## 2. SUPERPARAMAGNETYZM

Nanocząstki magnetyczne wykazują odmienne właściwości magnetyczne niż ich odpowiedniki w skali makro. W wyniku tak małych rozmiarów w danej strukturze ferromagnetytów znajduje się tylko jedna domena magnetyczna [11]. Cząstki takie mogą wykazywać właściwości supermagnetyczne. Jest to zjawisko polegające na orientacji domen w jednym kierunku pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego [10].

## 3. METODY OTRZYMYWANIA NANOCZĄSTEK MAGNETYCZNYCH NA BAZIE TLENKÓW ŻELAZA

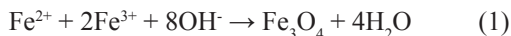
Istnieje wiele sposobów otrzymywania nanocząstek magnetycznych. Do najważniejszych metod syntezy nanocząstek zaliczamy: klasyczną syntezę

przez współstrącanie, syntezę w warunkach ograniczonych, rozkład termiczny oraz hydrotermalny, metody zol-żel, z użyciem polioli, metodę przepływowo-nastrzykową (ang. *flow-injection synthesis*, FIS), metodę elektrochemiczną, pirolizę laserową, metodę plazmy pulsacyjnej w cieczach, sonolizę oraz redukcję chemiczną. Poszczególne metody syntezy wymagają zdefiniowania warunków prowadzenia reakcji, aby otrzymane cząstki odpowiadały stawianym wymaganiom. Zdefiniowany proces powinien być powtarzalny, aby można go wykorzystywać w przemyśle bez dodatkowych skomplikowanych procedur oczyszczania, a także aby otrzymane cząstki posiadały jednorodny skład i podobną wielkość [4, 12, 13].

Synteza nanocząstek magnetycznych na bazie tlenków żelaza z punktu widzenia chemicznego nie stanowi istotnego problemu naukowego. Znane są i doskonale opisane w literaturze przedmiotu w skali makro procedury syntezy tego typu materiału z różnych substratów. Natomiast zastosowanie nośników magnetycznych dla potrzeb nanotechnologii i medycyny wymusza opracowanie nowych metod syntezy cząstek magnetycznych, w których głównym problemem jest: synteza cząstek o dobrze zdefiniowanym składzie i jednorodnej wielkości nanocząstek, układów charakteryzujących się wysoką stabilnością nanocząstek w środowisku wodnym, układów nie wykazujących zjawiska agregacji w: rozpuszczalnikach organicznych, w szerokim zakresie pH w roztworach wodnych, jak również stabilnych pod względem składu i dyspersyjności bez względu na zmianę siły jonowej roztworu jak i obecność innych jonowych i niejonowych substancji w roztworze.

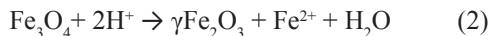
### 3.1. KLASYCZNA SYNTEZA PRZEZ WSPÓLSTRĄCANIE (KOPRECYPITACJĘ)

Synteza nanocząstek magnetycznych poprzez koprecypitację jest najprawdopodobniej najprostszym oraz najskuteczniejszym sposobem. Magnetyczne tlenki żelaza ( $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  oraz  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) wytwarzane są w wyniku starzenia stechiometrycznej mieszaniny soli żelaza(II) oraz soli żelaza(III) w środowisku wodnym w różnych temperaturach [2, 12, 13]. Proces ten możemy opisać równaniem (1):



Całkowite wytrącanie magnetytu zachodzi w przedziale pH = 8-14, w obecności zasady przy stechiometrycznym stosunku 1:2 jonów żelaza(II) do jonów żelaza(III) w środowisku nieutleniającym [2, 13]. Magnetyt ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

w środowisku kwaśnym ulega rozpuszczeniu [13] a w środowisku utleniającym przemianie w maghemit ( $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [12] zgodnie z przedstawionym równaniem (2):



Rozmiar, kształt oraz właściwości magnetyczne można modyfikować poprzez zmianę warunków reakcji takich jak temperaturę, wartość pH, szybkość mieszania a także w dużej mierze przez rodzaj użytych soli żelaza (azotany, chlorki, siarczany) czy też stosunek  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  [13]. W ten sposób można otrzymać cząstki o wielkości w zakresie od 2 do 17 nm [12]. Iida i inni [13] stwierdzili, że wraz ze wzrostem stosunku jonów żelaza(II) do jonów żelaza(III) wzrasta średnica nanocząstek magnetytu. Kolejnym czynnikiem wpływającym na rozmiar cząstek jest obecność azotu, przepływającego przez układ. Azot nie tylko wpływa na powstawanie cząstek o mniejszych rozmiarach, ale także usuwa tlen z układu, dzięki czemu tlenek żelaza(II, III) nie ulega utlenieniu [13]. Laurent wraz z zespołem [12] opisuje, że dodanie związków kompleksujących – polimerów lub anionów organicznych – podczas tworzenia tlenku żelaza(II, III) również pomaga kontrolować wielkość powstających nanocząstek oraz zapobiega agregacji.

Synteza poprzez współstrącenie jest metodą charakteryzującą się wysoką wydajnością [13]. Powstałe cząstki można dyspergować w środowisku wodnym lub rozpuszczalnikach niepolarnych wytwarzając przy tym emulsję o właściwościach magnetycznych [12].

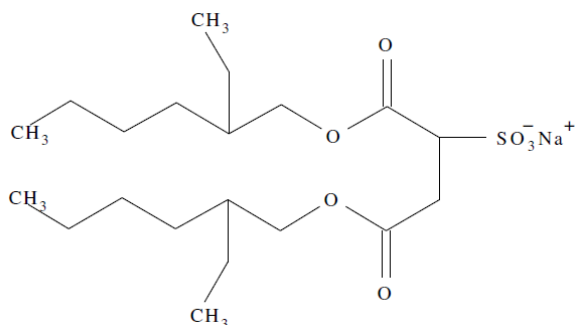
Metoda ta charakteryzuje się również mniejszą szkodliwością dla środowiska niż inne metody ze względu na stosowane temperatury reakcji, czas reakcji oraz stosowany rozpuszczalnik [13].

### 3.2. SYNTEZA W WARUNKACH OGRANICZENIA PRZESTRZENNEGO

Cząstki uzyskane w wyniku współstrącenia mają zwykle dość szeroki zakres rozmiarów, natomiast szuka się metod, za pomocą których otrzymane cząstki będą miały jednakową wielkość. Jedną z takich metod jest synteza cząstek w warunkach ograniczenia strefy reakcji do pewnego obszaru zamkniętego, np. prowadzenie reakcji w porach matrycy [14], pęcherzykach aerożelu [15] lub kropelkach mikroemulsji. Ta ostatnia metoda opiera się na tworzeniu odwróconych miceli w obecności amfifilowych środków powierzchniowo czynnych w rozpuszczalnikach niepolarnych. Główną jej zaletą jest możliwość

otrzymania nanocząstek o określonym rozmiarze poprzez zmianę rodzaju i ilości środka powierzchniowo czynnego oraz warunków prowadzenia reakcji. Metoda ta na dużą skalę jest niedroga i pozwala na uzyskanie jednolitych krystalicznych nanocząstek magnetytu [12].

Salazar-Alvarez opisał sposób syntezy nanocząstek tlenku żelaza z wykorzystaniem odwróconych miceli. Układ składał się z mieszaniny bis(2-etyloheksylo)sulfobursztynianu sodu (surfaktantu anionowego, zwanego w skrócie Aerosol-OT lub AOT; rysunek 2), alkoholu butylowego (BuOH), cykloheksanu i wody. AOT jest doskonałym środkiem zwilżającym, posiada także właściwości emulgujące, stabilizujące i dyspergujące. Ma on zdolność bardzo szybkiej migracji do powierzchni międzyfazowej i obniżania napięcia powierzchniowego, a obecność dwóch łańcuchów węglowodorowych o optymalnej długości oraz polarnej „głowy” o odpowiedniej powierzchni umożliwia tworzenie agregatów odwróconych miceli. AOT bardzo łatwo tworzy mikroemulsje typu woda-w-oleju (w/o) o dużej zawartości wody. W rozpuszczalnikach organicznych, przy niskim stężeniu AOT, tworzą się odwrócone micelle, które są termodynamicznie stabilne i mogą rozpuszczać duże ilości wody, tworząc mikroemulsje o rozproszonych kropelkach. W efekcie, podczas syntezy nanocząstek tlenku żelaza, tworzą się nanokropelki, zawierające wodny roztwór soli żelaza, enkapsulowany w otoczkach z surfaktantu, które separują je od rozpuszczalnika organicznego.



Rys. 2. Struktura bis(2-etyloheksylo)sulfobursztynianu sodu (AOT).

W wysokiej temperaturze następuje tworzenie się nanocząstek tlenku żelaza w nanokropelkach. Kluczowe dla syntezy dobrze zdefiniowanych nanocząstek jest odpowiednie dobranie proporcji pomiędzy stężeniem wody, surfaktantu

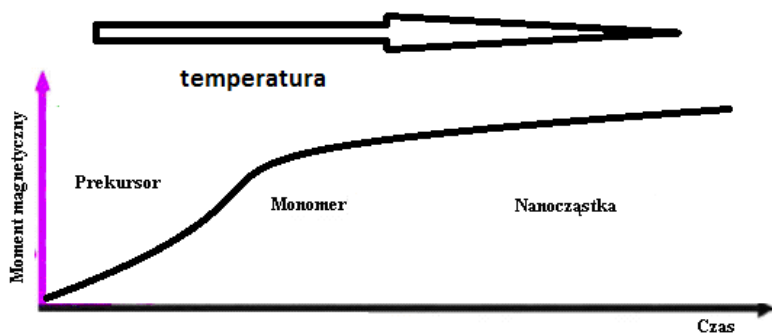


i rozpuszczalników organicznych; istotne są także proporcje soli żelaza i stężenie stosowanej zasady. W wyniku reakcji w układzie AOT-BuOH/cykloheksan/H<sub>2</sub>O Salazar-Alvarez otrzymał koloidalne nanocząstki wykazujące superparamagnetyzm [16].

### **3.3. SYNTEZA MAGNETYCZNYCH NANOCZĄSTEK Z WYKORZYSTANIEM ROZKŁADU TERMICZNEGO I HYDROTHERMALNEGO**

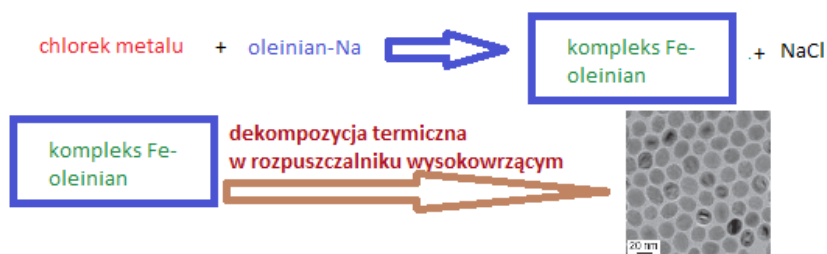
Nanocząstki magnetyczne można otrzymać w wyniku reakcji rozkładu termicznego i hydrotermalnego. Reakcje hydrotermalne prowadzi się w środowisku wodnym w wysokiej temperaturze i pod wysokim ciśnieniem. W celu syntezy ferrytów w warunkach hydrotermalnych stosuje się dwie metody. Pierwszą metodą jest hydroliza i utlenianie soli żelaza, zaś drugą neutralizacja mieszanymi wodorotlenkami metali. Metody te są do siebie bardzo podobne, różnią się od siebie rodzajem użytych substratów. Znaczący wpływ na powstały produkt mają warunki reakcji, między innymi temperatura, rozpuszczalnik i czas trwania reakcji. Wielkość cząstek Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> zwiększa się wraz z wydłużeniem czasu prowadzenia syntezy, podwyższeniem temperatury oraz zwiększeniem ilości wody. W procesie tym rozmiar cząstki może być kontrolowany głównie w czasie tworzenia zarodków oraz podczas wzrostu ziaren. Jeśli etap zarodkowania jest szybszy niż wzrost ziaren w podwyższonej temperaturze, otrzymane cząstki mają mniejsze rozmiary natomiast wydłużenie czasu reakcji prowadzi do powstawania większych cząstek [2, 12].

Nanocząstki o wysokiej monodispersyjności oraz o określonej wielkości mogą być uzyskane w wyniku rozkładu termicznego prekursorów organicznych takich jak pentakarbonyłek żelaza Fe(CO)<sub>5</sub> lub tri(acetetyloacetono)żelazo(III) Fe(acac)<sub>3</sub> w obecności rozpuszczalników organicznych i środków powierzchniowo czynnych. Jako środek powierzchniowo czynny stosuje się między innymi bis(2-etyloheksylo)sulfobursztynian sodu (AOT) [2, 12]. W zależności od rodzaju użytych prekursorów metali możemy otrzymać nanocząstki metalu bądź jego tlenku. Jeśli prekursor zawiera atom żelaza na zerowym stopniu utlenienia np. Fe(CO)<sub>5</sub>, to początkowo otrzymamy nanocząstki żelaza, które następnie możemy utlenić do tlenku metalu [13]. Wielkość cząstek zależy od wielu czynników, między innymi od stężenia środków powierzchniowo czynnych, rodzaju rozpuszczalnika, temperatury oraz czasu trwania reakcji [12, 13]. Wpływ czasu reakcji oraz temperatury na właściwości magnetyczne nanocząstek oraz ich wielkość przedstawia Rys. 3.



Rys. 3. Wpływ czasu reakcji oraz temperatury na właściwości magnetyczne i wielkość nanocząstek [13]

Moment magnetyczny otrzymanych układów rośnie wraz z wydłużeniem czasu reakcji, niestety również z upływem czasu zwiększa się także rozmiar cząstek (Rys.3). Wydajną syntezę nanocząstek tlenków żelaza w dużej skali opisali Park i współpracownicy [17]. W tej metodzie chlorek żelaza w wyniku reakcji z oleinianem sodu przeprowadza się w kompleks oleinianowo-żelazowy, a następnie otrzymany kompleks w obecności kwasu oleinowego poddaje się rozkładowi przez powolne ogrzewanie do temperatury 320° C, stosując, jako rozpuszczalnik oktadecen-1. Otrzymane nanocząstki mają kształt sferyczny, charakteryzują się małymi średnicami (średnio 12 nm) i monodispersyjnością rozmiarów. Schemat otrzymywania SPIONs tą metodą przedstawia rysunek 4.



Rys. 4. Schemat syntezy nanocząstek tlenków żelaza metodą Parka [17]

### 3.4. SYNTEZA MAGNETYCZNYCH NANOCZĄSTEK METODĄ ZOL-ŻEL

Metoda zol-żel oparta jest na ciągu reakcji chemicznych, w wyniku, których dochodzi do przemiany zolu w żel. Powstały żel zajmuje tę samą objętość, co wyjściowy zol. Proces ten oparty jest na hydrolizie, po której zachodzi polimeryzacja. Reakcje prowadzone są w temperaturze pokojowej a otrzymany żel można przekształcić w wyniku suszenia w stałe ciało amorficzne. Na przykład, nanocząstki maghemitu ( $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) w zakresie od 6 do 15 nm można uzyskać po bezpośredniej obróbce cieplnej żelu w temperaturze 400 °C [10, 12].

Parametry takie jak rozpuszczalnik, temperatura, stężenie prekursorów czy też pH mają wpływ na kinetykę reakcji oraz na strukturę i właściwości powstałych cząstek. Za pomocą tej metody można otrzymać materiały o określonej wielkości, o dużej czystości i jednorodności. Podczas trwania procesu można dodatkowo wprowadzać cząsteczki innych substancji, a cały nanoukład zachowuje właściwości magnetyczne [10, 12].

W metodzie zol-żel w celu uzyskania nanocząstek tlenku żelaza do mieszaniny reakcyjnej należy dodać czynnik chelatujący kationy metalu. Autorzy publikacji [18] opisują syntezę ferrytu żelazowo-niklowego  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  za pomocą omawianej metody. Czynnikiem chelatującym, w tym przypadku, był kwas poliakrylowy (PAA), który posiada wiele grup karboksylowych, co przyczynia się do wiązania większej liczby kationów metalu. Ponadto stwierdzono, że wyższe stężenie PAA ma korzystny wpływ na powstawanie docelowego produktu.

### 3.5. METODA SYNTEZY MAGNETYCZNYCH CZĄSTECZEK Z UDZIAŁEM POLIOLI

Synteza nanocząstek o dobrze zdefiniowanym kształcie oraz rozmiarze jest możliwa poprzez zastosowanie polioli – alkoholi polihydroksylowych posiadających w swojej cząsteczce więcej niż jedną grupę hydroksylową. W metodzie tej wykorzystuje się rozpuszczalniki o wysokiej stałej dielektrycznej zdolne do rozpuszczania związków nieorganicznych. Poliiole ze względu na stosunkowo wysoką temperaturę wrzenia pozwalają na pracę w szerokim zakresie temperatur (od 25 °C do temperatury wrzenia). Poliiole zapobiegają agregacji międzycząsteczkowej. Zaletą tej metody jest między innymi przygotowanie powleczonej hydrofilowo powierzchni magnetytu, przez co cząstki łatwo dyspergują w polarnych rozpuszczalnikach. Prowadzenie reakcji w wyższych temperaturach powoduje większe namagnesowanie układu [12].

Josephyus wraz ze współpracownikami [19] pracował nad wpływem rodzaju polioliu na powstały produkt. Z przeprowadzonych badań wynika, że czynniki takie jak rodzaj zastosowanego polioliu, stężenie soli żelaza oraz jej

rodzaj i temperatura prowadzenia reakcji wpływa na wydajność procesu oraz na strukturę powstałego produktu.

Od rodzaju użytego polioliu zależy również stopień aglomeracji cząstek w roztworze. W wyniku reakcji  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  z glikolem trietylenowym (TREG) w podwyższonej temperaturze tworzą się cząstki magnetytu o jednolitym kształcie bez skłonności do aglomeracji. Natomiast w wyniku reakcji z glikolem etylenowym (EG), glikolem dietylenowym (DEG) oraz z glikolem tetraetylenowym (TEG) powstają zagregowane nanocząstki magnetytu [12].

Głównymi zaletami tej metody otrzymywania superparamagnetycznych nanocząstek tlenku żelaza jest powstawanie cząstek o jednolitym rozmiarze a wyższa temperatura reakcji powoduje powstawanie krystalicznych cząstek o większym namagnesowaniu [12].

### 3.6. SYNTEZA NANOCZĄSTEK MAGNETYCZNYCH METODĄ PRZEPLYWOWO-NASTRZYKOWĄ (ANG. *FLOW-INJECTION SYNTHESIS, FIS*)

Ograniczenie strefy reakcji w specyficznym ośrodku, na przykład w postaci emulsji, wykorzystywane jest do wytwarzania cząstek o bardzo zbliżonych rozmiarach. Salazar-Alvarez i inni [12] opracowali syntezę nanocząstek magnetycznych opartą na przepływie laminarnym. Metoda ta polega na ciągłym lub okresowym mieszaniu reagentów w czasie przepływu laminarnego. FIS jest metodą powtarzalną, dzięki czemu możliwa jest dokładna kontrola procesu [12].

Salazar-Alvarez [20] opisuje warunki reakcji prowadzące do powstania nanocząstek o rozmiarze 2-7 nm wykorzystując metodę przepływu laminarnego. Warunki te przedstawiono w tabeli 1.

Tab. 1. Warunki doświadczalne syntezy nanocząstek metodą Flow-Injection [20]

Parametr	Wartość
Przepływ strumienia	0,5 [cm <sup>3</sup> /min]
Średnica kapilary	0,5 [mm]
Czas	10 [s]
Całkowite stężenie jonów żelaza	0,075 [mol/dm <sup>3</sup> ]
Stężenie NaOH	10 [mol/dm <sup>3</sup> ]

Strumień kwasowego roztworu zawierający jony żelaza(III) oraz jony żelaza(II) w stosunku 2:1 w reaktorze mieszano ze strumieniem roztworu wodorotlenku sodu (NaOH). Temperatura układu była utrzymywana za pomocą termostatu na poziomie 80 °C. Otrzymane cząstki po reakcji zostały odseparowane oraz przemyte w warunkach nieutleniających [20]. Metoda FIS charakteryzuje się wysoką powtarzalnością i możliwością precyzyjnej kontroli procesu.

### **3.7. METODY ELEKTROCHEMICZNE OTRZYMYWANIA NANOCZĄSTEK MAGNETYCZNYCH**

Cząstki maghemitu i magnetytu o rozmiarach od 3-8 nm zostały otrzymane przez Pascala i współpracowników [12] z wykorzystaniem metody elektrochemicznej z zastosowaniem elektrody wykonanej z żelaza w roztworze wodnym dimetyloformamidu (DMF) i kationowych środków powierzchniowo czynnych. Wielkość cząstek otrzymanych tą metodą kontrolowana jest przez gęstość prądu przepływającego przez układ.

### **3.8. METODY SYNTEZY NANOCZĄSTEK NA DRODZE PIROLIZY LASEROWEJ LUB PIROLIZY ROZPYLANIA**

Interesującymi procesami syntezy wykorzystywanymi do otrzymywania nanocząstek tlenków żelaza są piroliza laserowa i piroliza rozpylania. W pirolizie laserowej gazowa mieszanina prekursora żelaza podgrzewana jest przez światło lasera [13]. W wyniku tego procesu wypadają nanocząstki tlenków żelaza o dobrze zdefiniowanej wielkości. Rozmiar otrzymanych tą metodą cząstek waha się w zakresie od 2-7 nm [12].

W pirolizie rozpylania roztwór soli żelaza i środek redukujący w rozpuszczalniku organicznym wtryskuje się do reaktorów, w których następuje skraplanie a następnie rozpuszczalnik ulega odparowaniu. Tą metodą otrzymywano maghemit. Wielkości otrzymanych cząstek maghemitu zawierał się w zakresie od 5 do 60 nm w zależności od wielkości naniesionych kropli i rodzaju użytych soli żelaza [12].

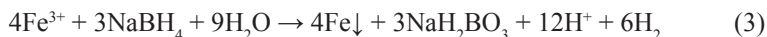
### **3.9. METODY SYNTEZY NANOCZĄSTEK Z ZASTOSOWANIEM SONOLIZY**

Tlenek żelaza może być wytwarzany przez rozkład prekursorów metaloorganicznych w wyniku działania fali ultradźwiękowej. W celu ograniczenia wzrostu nanocząstek używa się polimerów organicznych, które otaczają cząstki podczas syntezy. Podczas działania ultradźwiękami następuje gwałtowne zapadnięcie się wytworzonych w materiale porów, czemu towarzyszy

wytworzenie lokalnie wysokiej temperatury i przekształcenie soli żelaza w nanocząstki magnetyczne. W celu otrzymania stabilnej emulsji nanocząstek reakcje przeprowadza się w obecności środka powierzchniowo czynnego, którym może być dodecylosiarczan sodu [12]. Sonoliza jest metodą alternatywną do innych, bardziej czasochłonnych metod. Nanocząstki otrzymane tą metodą wykazują dużą krystaliczność oraz dobry stopień namagnesowania [13].

### 3.10. SYNTEZA NANOCZĄSTEK NA DRODZE REAKCJI REDUKCJI

Kolejną metodą otrzymywania nanocząstek metalu jest proces z zastosowaniem redukcji chemicznej. Nanocząstki metalu wytwarza się w równowagowej reakcji tetrahydroboranu sodu ( $\text{NaBH}_4$ ) z chlorkiem żelaza(III)  $\text{FeCl}_3$  w środowisku wodnym [13]. Reakcję tę można opisać równaniem (3):



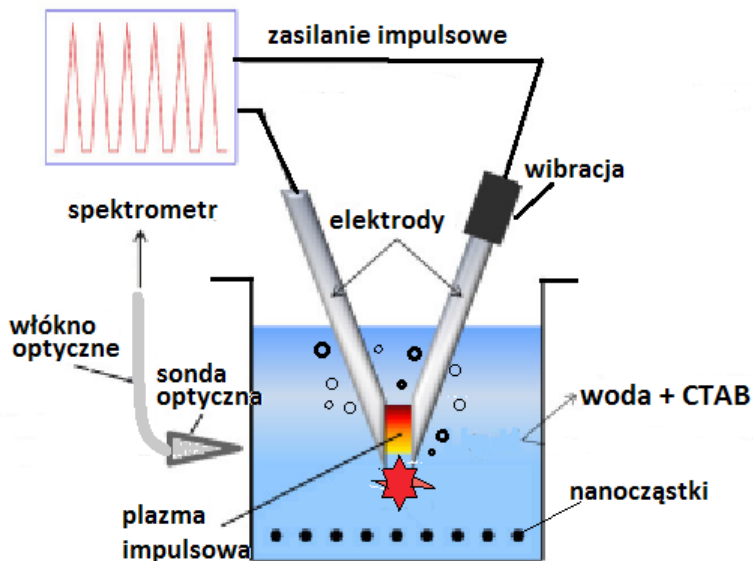
W celu otrzymania nanocząstek tlenku metalu powstałe nanocząstki żelaza poddaje się działaniu czynników atmosferycznych. Prócz prostoty zaletą tego procesu jest bezpieczeństwo wykonania, wykorzystanie prostych odczynników chemicznych oraz możliwość przeprowadzenia tej reakcji w temperaturze pokojowej [13].

### 3.11. OTRZYMYWANIE NANOCZĄSTEK MAGNETYCZNYCH METODĄ PLAZMY IMPULSOWEJ (ANG. *PULSED-PLASMA*)

Nanocząstki różnego rodzaju można otrzymać za pomocą metody plazmy impulsowej w cieczach. [21-23] W tej metodzie dwie elektrody zanurza się w cieczy, najczęściej dielektrycznej, tak by między końcówkami elektrod zachować niewielki odstęp, umożliwiającą przeskok iskry elektrycznej. Napięcie prądu zmiennego musi być tak małe, by nie wytwarzał się łuk elektryczny. Plazma wytwarza się w przestrzeni pomiędzy elektrodami, zanurzonymi w cieczy, podczas przeskoku iskry elektrycznej. Zmieniając materiał elektrodowy i rozpuszczalnik, można otrzymać nanocząstki metalu, tlenku metalu, węgliki, nanomateriały węglowe, jak fulereny czy wstążki grafenowe. [24]

Powyższą metodą można otrzymać nanocząstki magnetytu, stosując elektrody żelazowe. Podczas wytwarzania nanocząstek  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  stosuje się układ złożony z dwóch części – obwodu elektrycznego prądu zmiennego o niskim napięciu oraz komory rękawicowej, w której znajduje się naczynie reakcyjne z elektrodami Fe (o czystości 99,9%), zanurzonymi w roztworze 1 mM bromku

1-N-heksadecylpirydyniowego (CTAB) w wodzie. Zwykle stosuje się odstęp pomiędzy końcówkami elektrod około 1 mm i natężenie prądu 100 A. Czas trwania pojedynczego impulsu (rozładowania) wynosi 10  $\mu$ s. W toku syntezy zachodzą dwa połączone procesy: wyładowanie iskrowe (proces fizyczny) oraz reakcja chemiczna z udziałem materiału elektrodowego i otaczającej go cieczy. Schemat układu eksperymentalnego przedstawia rysunek 5.



Rys. 5. Zestaw doświadczalny do otrzymywania nanocząstek metodą plazmy impulsowej. [21]

Metodą plazmową otrzymano sferyczne cząstki magnetytu o przeciętnej średnicy 19 nm (według transmisyjnej mikroskopii elektronowej), które wykazywały właściwości słabo ferromagnetyczne w pomiarach magnetometrycznych w temperaturze pokojowej. Otrzymany materiał nie wykazywał cytotoksyczności wobec badanych linii komórkowych komórek śródbłonna.

Stosując dodatek kwasu tetrachlorozłotowego ( $\text{HAuCl}_4$ ) do wody, w której zanurzone są elektrody żelazowe, można otrzymać tą metodą nanocząstki magnetytu domieszkowane złotem albo enkapsulowane w otoczce złota

( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ ) [25]. Pokrycie złotem stanowi nie tylko warstwę ochronną, ale umożliwia również dalszą modyfikację powierzchni nanocząstek, np. za pomocą tioli. Okazało się również, że mimo iż złoto nie jest materiałem magnetycznym, uzyskane NPs ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ ) zachowują właściwości magnetyczne. Żywotność komórek, traktowanych roztworem magnetytu z dodatkiem złota była jeszcze wyższa niż w przypadku samego magnetytu. Zaletą metody jest też jej prostota i relatywnie niski koszt wytwarzania nanomateriału przy małym zużyciu energii elektrycznej.

Analogicznie można otrzymać magnetyczne nanocząstki żelaza, pokryte warstwą węgla ( $\text{Fe}@\text{C}$ ) [26], stosując elektrody żelazowe, zanurzone w etanolu. W ten sposób otrzymano nanocząstki typu rdzeń-powłoka o średnim rozmiarze 32 nm z rdzeniem zbudowanym z żelaza i pokrytym warstwą grafitu. Cząstki te wykazywały silne właściwości magnetyczne a jednocześnie małą cytotoksyczność, co kwalifikuje je do zastosowania w biomedycynie.

Metodą plazmy impulsowej w cieczach otrzymuje się także nanocząstki czystego żelaza ( $\alpha\text{-Fe}$ ) [27], stosując jako medium mieszaninę toluenu-woda. Żelazo metaliczne wykazuje najwyższą ze wszystkich pierwiastków magnetyzację nasycenia; korzystna jest również jego kubiczna struktura krystaliczna oraz łatwość magnetyzacji i demagnetyzacji. Nanocząstki na bazie żelaza mają szerokie zastosowanie dzięki ich powszechności i niskim kosztom wytwarzania. Na rozmiary i właściwości cząstek Fe, tworzonych metodą „*pulsed-plasma*” wpływa szereg czynników: skład (stosunek wody do toluenu) i temperatura medium, czas trwania impulsu, przyłożone napięcie. Otrzymana mieszanina nanocząstek zawiera wustyt ( $\text{FeO}$ ), magnetyt ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) oraz czyste żelazo ( $\text{Fe}$ ). Zawartość niepożądanych tlenków zmniejsza się ze spadkiem stężenia toluenu, a przy składzie cieczy o składzie 95% wody-5% toluenu uzyskuje się czysty ferryt ( $\alpha\text{-Fe}$ ), najstabilniejszą w temperaturze pokojowej formę żelaza. Jednakże użycie wody bez dodatku toluenu prowadzi do częściowej lub całkowitej oksydacji nanocząstek Fe, natomiast zastosowanie czystego toluenu powoduje wytworzenie węgliku  $\text{Fe}_x\text{C}_y$  lub nanocząstek, pokrytych powłoką węglową. Otrzymane przez Kelgenbaevą i grupę Mashimo [27] nanocząstki ferrytu ( $\alpha\text{-Fe}$ ) są monodispersyjne, o małej średnicy ( $d \leq 10$  nm). Wykazano, przy zastosowaniu pomiarów magnetometrycznych, że cząstki te są superparamagnetyczne i posiadają wysoką magnetyzację nasycenia ( $M_s = 125 \text{ emu g}^{-1}$ ), co świadczy o ich wysokim potencjale aplikacyjnym dla przemysłu i zastosowań biomedycznych.

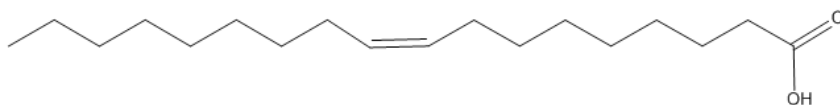


#### 4. WARSTWY OCHRONNE POKRYWAJĄCE NANOCZĄSTKI MAGNETYCZNE

Superparamagnetyczne nanocząstki tlenku żelaza są bardzo wrażliwe na utlenianie oraz mają skłonność do aglomeracji. Aby zapobiec tym zjawiskom nanocząstki powleka się różnymi materiałami. Do tego celu mogą być używane polimery organiczne, wysokocząsteczkowe kwasy organiczne oraz materiały nieorganiczne [4, 13, 28]. Do zewnętrznej powłoki SPION można dalej przyłączać związki o znaczeniu biologicznym w wyniku, czego takie struktury mogą znaleźć zastosowanie w medycynie w docelowym dostarczaniu leków [4].

##### 4.1. MONOWARSTWY ORGANICZNE JAKO POWŁOKI OCHRONNE

Wiele potencjalnych zastosowań wymaga nie zagregowanych nanocząstek, aby zapewnić odpowiednie właściwości chemiczne oraz biologiczne. Nanocząstki tlenku żelaza powleka się kwasem oleinowym (rysunek 6), dzięki czemu otrzymuje się roztwór o dużej monodispersyjności [29]. Kwas ten jest bardzo dobrym środkiem pokrywającym, który doskonale wiąże się poprzez grupy karboksylowe z cząstkami tlenku żelaza [30]. Gęste pokrycie powierzchni kwasem oleinowym zapobiega utlenianiu cząstek w wyniku kontaktu z powietrzem [13].



Rys. 6. Kwas oleinowy

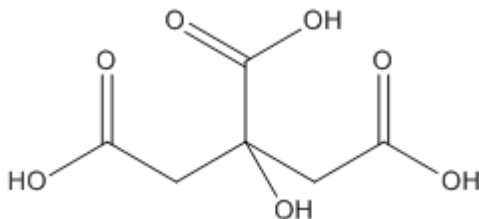
Cząstki pokryte kwasem oleinowym są hydrofobowe, przez co nie można ich rozpuszczać w wodzie, co jest konieczne, aby cząstki te mogły być używane w tworzeniu struktur dla zastosowań biomedycznych. Hydrofilowość cząstek można uzyskać poprzez wymianę liganda na przykład na polimery [29].

Patsula [29] otrzymał superparamagnetyczne nanocząstki pokryte kwasem oleinowym w wyniku reakcji chlorku żelaza(III) z oleinianem sodu. Substraty były rozpuszczone w mieszaninie etanolu wody i heksanu. Mieszaninę ogrzewano przez 4 godziny w temperaturze 70 °C.

Najczęściej stosowanym do powlekania nanocząstek kwasem organicznym jest kwas cytrynowy (rysunek 7) [28]. Jest on szczególnie akceptowanym materiałem dla tworzenia cząstek do zastosowań biomedycznych między innymi dzięki swojej budowie. Niewielkie rozmiary biokompatybilnych

łańcuchów z trzema grupami karboksylowymi powodują wytworzenie stabilnych w roztworze wodnym nanocząstek tlenku żelaza [4] o wysokiej dyspersji [28]. Kwas cytrynowy adsorbowany jest na powierzchni tlenku żelaza z wykorzystaniem dwóch grup karboksylowych. Pozostała grupa karboksylowa zapobiega aglomeracji cząstek oraz zapewnia grupę funkcyjną dla dalszych modyfikacji powierzchni nanocząstek tlenku żelaza. Nanocząstki tlenku żelaza pokryte kwasem cytrynowym bada się pod kątem ich wykorzystania w dostarczaniu leków [4].

Nanocząstki magnetytu można powlekać kwasem cytrynowym trzema różnymi metodami. Pierwsza metoda polega na dodaniu kwasu cytrynowego do początkowej mieszaniny soli żelaza przed syntezą. W drugiej metodzie cząsteczki kwasu cytrynowego dodaje się do układu dopiero po zsyntetyzowaniu nanocząstek magnetytu. Ostatnia metoda przebiega w dwóch oddzielnych etapach. W pierwszym etapie zostają zsyntetyzowane niepowleczone nanocząstki, które po reakcji oddziela się od układu. Oddzielone cząstki po wysuszeniu dysperguje się w wodzie za pomocą ultradźwięków, po czym do zawiesiny dodaje się kwas cytrynowy [4].



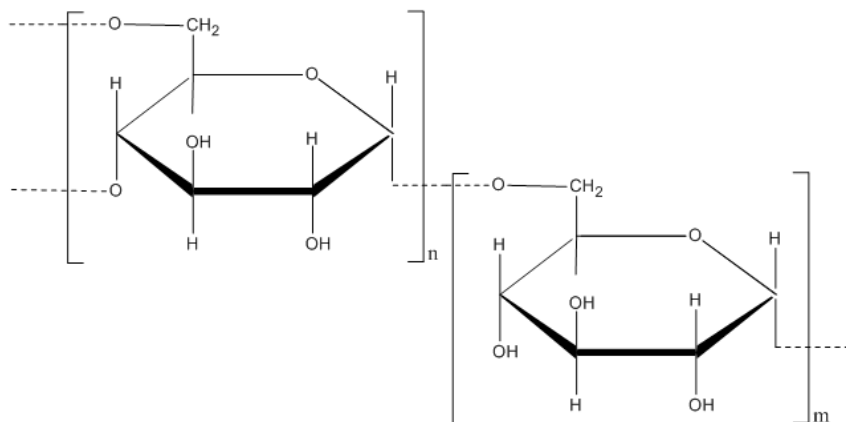
Rys. 7. Kwas cytrynowy

## 4.2. POLIMERY JAKO WARSTWY OCHRONNE

Polimery mogą zwiększać monodispersyjność układu, gdyż powodują zwiększenie sił odpychania pomiędzy poszczególnymi nanocząstkami [12]. Oddziaływanie to jest znacznie większe niż dla cząstek powleczonych związkami organicznymi [13]. Do powlekania SPIONs używa się polimerów naturalnych oraz syntetycznych. Do pierwszej grupy zaliczamy: dekstran (rysunek 8), skrobię, chitozan, gumę arabską oraz żelatynę, natomiast do drugiej grupy należą glikol polietylenowy (PEG), alkohol poliwinylowy (PVA), kwas poliakrylowy (PAA) oraz polimetylometakrylan (PMMA) [13]. Do najczęściej stosowanych polimerów ochronnych zalicza się następujące polimery:

1. **Dekstran** (Rys. 8.) jest polisacharydem zbudowanym z jednostek

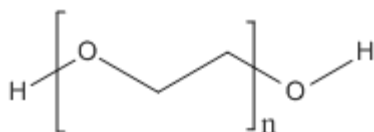
$\alpha$ -D-glukopiranozowych o różnym stopniu rozgałęzienia oraz o różnej długości łańcucha [12].



Rys. 8. Dekstran

Dekstran wykazuje silną biogodność, przez co jest często wykorzystywany do powlekania nanocząstek. Superparamagnetyczne nanocząstki tlenku żelaza z otoczką z dekstranu wykazywały większą stabilność cząstek oraz lepsze właściwości magnetyczne. Obecność polimeru podczas otrzymywania nanocząstek tlenku żelaza metodą współstrącenia ogranicza wielkość cząstek w porównaniu do cząstek wytworzonych bez obecności polimeru [12].

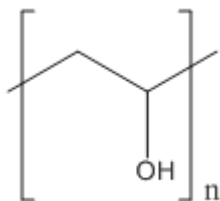
- 2. Glikol polietylenowy (PEG, Rys. 9.)** [12]. Nanocząstki pokryte glikolem polietylenowym wykazują doskonałą rozpuszczalność w wodzie oraz stabilność w roztworze wodnym oraz w roztworze soli fizjologicznej [12].



Rys. 9. Glikol polietylenowy (PEG)

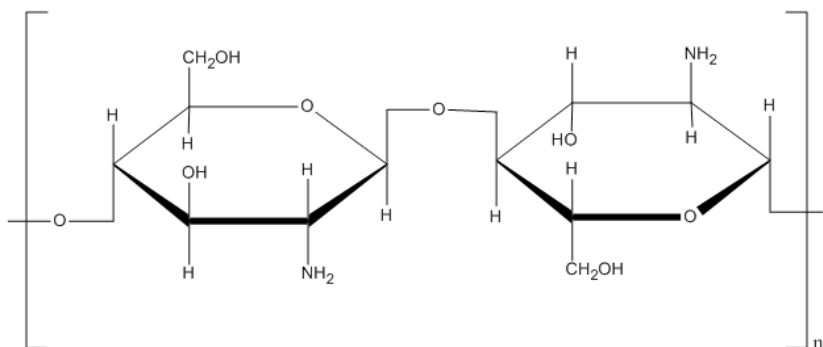
Jedną z metod otrzymywania nanocząstek  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  otoczonych PEG opisał Anabarasu [31]. Nanocząstki były otrzymywane metodą współstrąceniową. Mieszaninę soli żelaza(II), soli żelaza(III) oraz PEG mieszano do otrzymania homogenicznego roztworu, po czym dodano wodny roztwór heksametylenodiaminy. Całość mieszano przez trzy godziny w temperaturze pokojowej.

3. **Alkohol poliwinylowy** (PVA, Rys. 10). Alkohol poliwinylowy należy do cząsteczek hydrofilowych wykazującym dużą biokompatybilność [12]. Warstwa z PVA na powierzchni nanocząstek zapobiega aglomeracji, w wyniku czego zawiesina nanocząstek żelaza w roztworze wykazuje dobrą monodyspersyjność.



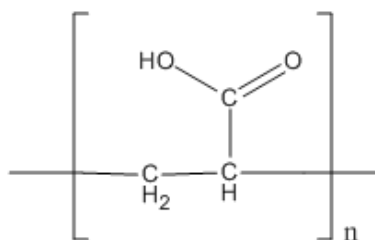
Rys. 10. Alkohol poliwinylowy (PVA)

4. **Chitozan** (Rys. 11.) – jest polisacharydem, biopolimerem na bazie chityny. Jest cenną substancją do pokrywania nanocząstek z uwagi na jego biokompatybilność, nietoksyczność, hydrofilowość i zdolność do ulegania biodegradacji. Kim i inni [32] zsyntetyzowali metodą sonochemiczną superparamagnetyczne nanocząstki tlenku żelaza, które potem powlekano chitozanem. Otrzymane cząstki cieszą się zainteresowaniem biochemików i farmaceutów, gdyż chitozan wykazuje dobrą biokompatybilność, nietoksyczność oraz jest biodegradowalny. Lee i inni wykazali, że nanocząstki tlenku żelaza otoczone chitozanem wzmacniają sygnał MRI.

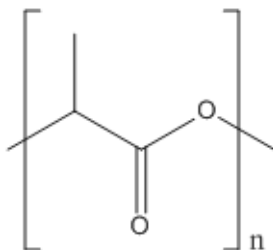


Rys. 11. Chitozan

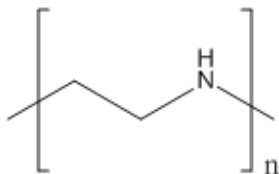
5. **Poli(kwas akrylowy)** (PAA, Rys.12), **poli(kwas mlekowy)** (PLA, Rys. 13) oraz **polietylenoimina** (PEI, Rys. 14). Do powlekania nanocząstek tlenku żelaza stosowano również poli(kwas akrylowy), poli(kwas mlekowy) (PLA) oraz polietylenoiminę (PEI) [12].



Rys. 12. Poli(kwas akrylowy)



Rys. 13. Poli(kwas mlekowy)

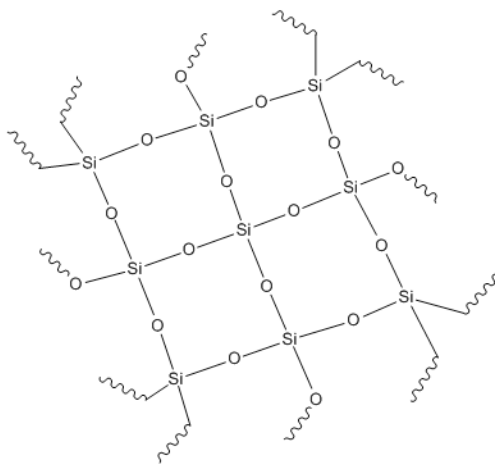


Rys. 14. Polietylenoimina

#### 4.3. MATERIAŁY NIEORGANICZNE JAKO WARSTWY OCHRONNE

Nanocząstki tlenku żelaza mogą być powlekane materiałami nieorganicznymi takimi jak krzemionka (Rys. 15.) czy złoto. Powłoki te pomagają wiązać ligandy oraz zapewniają stabilność układu w roztworze [12].

Jednym z materiałów nieorganicznych często używanych do powlekania SPIONs jest krzemionka. Częstki z powłoką z krzemionki charakteryzują się wyższą trwałością oraz zmniejszoną zdolnością do agregacji w roztworze poprzez wytworzenie ładunków ujemnych na zewnętrznej stronie cząstki [12]. Nanocząstki otoczone krzemionką nie wykazują cytotoksyczności [13]. Po podaniu doustnym układy składające się z cząstek tlenku żelaza pokrytych warstwą [3-(2-amino-etyloamino)propylo]trimetoksyilanu pomagają w określaniu granic narządów takich jak węzły chłonne [12].



Rys. 15. Krzemionka

Do powlekania nanocząstek używa się również złota, które tak jak inne substancje również zwiększa stabilność układu [12]. Cząstki tlenku żelaza pokryte złotem mogą selektywnie wiązać aminokwasy zawierające siarkę. Takie właściwości sprawiają, że cząstki tego typu mogą być wykorzystywane do docelowego dostarczania leków w miejscach chorobowo zmienionych oraz do kontrolowanego ich uwalniania [13].

Szybką i prostą drogą syntezy stabilnych magnetycznych cząstek tlenku żelaza pokrytych złotem jest sonoliza mieszaniny trójwodnego kwasu tetrachlorozłotowego(III) ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) i  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  otoczonych (3-aminopropyl) trietoksylanem (APTES) [13].

## PODSUMOWANIE

Superparamagnetyczne nanocząstki zawierające żelazo w postaci tlenków lub w postaci wolnej – żelaza metalicznego – są coraz powszechniej stosowane w wielu dziedzinach życia. Znajdują one zarówno zastosowania w urządzeniach do przechowywania i przetwarzania informacji, magnetycznych nośnikach pamięci, atramentach magnetycznych do drukarek, ale i (zwłaszcza po funkcjonalizacji powierzchni) w szeroko pojętej diagnostyce medycznej i terapii: w dostarczaniu leków (ang. *drug delivery*), odbudowie tkanek, leczeniu za pomocą hipertermii, detoksykacji płynów ustrojowych, dla poprawy kontrastu w MRI, w testach immunologicznych i technikach separacji komórek. Wytwarzanie nanocząstek dla zastosowań biomedycznych wymaga kilku etapów – najpierw syntezy samych nanocząstek magnetycznych, następnie ich stabilizacji czyli zabezpieczenia przed aglomeracją i utlenieniem czy też powleczenia substancją hydrofilową dla poprawy rozpuszczalności w wodzie oraz finalnej modyfikacji powierzchni przez szczepienie (ang. *grafting*) molekuł bioaktywnych.

Najważniejsze problemy, które należy rozwiązać, żeby otrzymać nanocząstki magnetyczne o szerokim zastosowaniu, to dobranie warunków syntezy tak, by powstały cząstki o jednorodnym składzie i wąskim zakresie rozmiarów, zapewnienie powtarzalności procesu, przełamanie trudności powiększania skali oraz odpowiedni wybór metod oczyszczania by uniknąć skomplikowanych i pracochłonnych procedur. Wyzwania stanowią także identyfikacja i charakteryzacja otrzymanego nanomateriału (najczęściej za pomocą magnetometrii, fotonowej spektroskopii korelacyjnej, transmisyjnej mikroskopii elektronowej TEM, a także dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, XRD) oraz stabilizacja i biofunkcjonalizacja powierzchni nanocząstek. Dopiero po uporaniu się z tymi zagadnieniami możliwe będzie uprzemysłowienie wytwarzania SPIONs na wielką skalę i pełne wykorzystanie ogromnego potencjału tych obiecujących materiałów.

## PODZIĘKOWANIE

Praca naukowa finansowana przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach projektu „Nanomateriały i ich zastosowanie w biomedycynie”, grant nr PBS1/A9/13/2012.

## LITERATURA

1. M. Panczyk; Zastosowanie magnetycznych nanocząsteczek tlenku żelaza w diagnostyce onkologicznej, *Farmaceutyczny Przegląd Naukowy*, **2009**, 10, 39-48.
2. W. Wu, Q. He, C. Jiang; Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies, *Nanoscale Res Lett*, **2008**, 3, 397-415.
3. N. V. Jadhav, A. I. Prasad, A. Kumar, R. Mishra, S. Dhara, K. R. Babu, C. L. Prajapat, N. L. Misra, R. S. Ningthoujam, B. N. Pandey, R. K. Vatsa; Synthesis of oleic acid functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles and studying their interaction with tumor cells for potential hyperthermia applications, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **2013**, 108, 158-168.
4. L. Li, K. Y. Mak, C. W. Leung, K. Y. Chan, W. K. Chan, W. Zhong, P. W. T. Pong; Effect of synthesis conditions on the properties of citric-acid coated iron oxide nanoparticles, *Microelectronic Engineering*, **2013**, 110, 329-334.
5. Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. J. Dobson; Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **2003**, 36, R167-R181.
6. C. Yang, J. Xing, Y. Guan, J. Liu, H. Liu; Synthesis and characterization of superparamagnetic iron nanocomposites by hydrazine reduction, *J. Alloys Comp.*, **2004**, 385, 283-287.
7. Y. Lu, Y. Yin, B.T. Mayers, Y. Xia; Modifying the surface properties of superparamagnetic iron oxide nanoparticles through a sol-gel approach, *Nano Letters*, **2002**, 2, 183-186.
8. N.A. Frey, S. Peng, K. Cheng, S. Sun; Magnetic nanoparticles: synthesis, functionalization, and applications in bioimaging and magnetic energy storage, *Chemical Society Reviews*, **2009**, 38, 2532-2542.
9. A. Bielański; *Podstawy chemii nieorganicznej cz.2*, wyd. naukowe PWN, Warszawa **2010**, wyd. 6, str. 954, 955.
10. R. W. Kelsall, I. W. Hamley, M. Geoghegan; *Nanotechnologie*, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa **2009**, str. 27, 28, 47, 48.
11. N. Poudval; *Fabrication of superparamagnetic and ferromagnetic*



- nanoparticles*, The University of Texas at Arlington, **2008**, [dostęp 23 grudnia 2014], dostępny w Internecie. <http://books.google.com/> str. 14.
12. S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst, R. N. Muller; Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications, *Chemical Reviews*, **2008**, 108, 2064-2110.
  13. M. Faraji, Y. Yamini, M. Rezaee; Magnetic Nanoparticles: Synthesis, stabilization, functionalization, characterization and applications, *Journal of the Iranian Chemical Society*, **2010**, 7 (1), 1-37.
  14. E. M. Moreno, M. Zayat, M. P. Morales, C. J. Serna, A. Roig, D. Levy; Preparation of narrow size distribution superparamagnetic gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles in a sol-gel transparent SiO<sub>2</sub> matrix, *Langmuir* **2002**, 18, 4972-4978.
  15. L. I. Casas, A. Roig, E. Molins, J. M. Greneche, J. Asenjo, J. Tejada; Iron oxide nanoparticles hosted in silica aerogels; *Applied Physics A-Materials Science & Processing* **2002**, 74, 591-597.
  16. G. Salazar-Alvarez; Synthesis, characterisation and applications of iron oxide nanoparticles, *Doctoral Thesis*, Stockholm, Sweden, **2004**, 22, 23
  17. J. Park, K. An, Y. Hwang, J. G. Park, H. J. Noh, J. Y. Kim, J. H. Park, N. M. Hwang, T. Hyeon; Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals, *Nat Mater* **2004**, 3 (12) 891-5.
  18. D.-H. Chen, X.-R. He; Synthesis of nickel ferrite nanoparticles by sol-gel method, *Materials Research Bulletin*, **2001**, 36, 1369-1377.
  19. R. J. Joseyphus, D. Kodama, T. Matsumoto, Y. Sato, B. Jeyadevan, K. Tohji; Role of polyol in the synthesis of Fe particles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2007**, 310, 2393-2395.
  20. G. Salazar-Alvarez, M. Muhammed, A. A. Zagorodni; Novel flow injection synthesis of iron oxide nanoparticles with narrow size distribution, *Chemical Engineering Science*, **2006**, 61, 4625-4633.
  21. E. Omurzak, J. Jasnakunov, N. Mairykova, A. Abdykerimova, A. Maatkasymova, S. Sulaimankulova, M. Matsuda, M. Nishida, H. Ihara, T. Mashimo; Synthesis method of nanomaterials by pulsed plasma in liquid. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2007**, 7 (9), 3157-3159.
  22. Z. Abdullaeva, E. Omurzak, C. Iwamoto, H. S. Ganapathy, S. Sulaimankulova, L. Chen, T. Mashimo; Onion-like carbon-encapsulated Co, Ni, and Fe magnetic nanoparticles with low cytotoxicity synthesized by a pulsed plasma in a liquid, *Carbon* **2012**, 50 (5), 1776-1785.
  23. L. Chen, E. Omurzak, S. Takebe, C. Iwamoto, T. Mashimo; Graphitic carbon-coated ZrC and Co-nanoparticles synthesized by pulsed plasma

- in liquid; In: *Application of Chemical Engineering, Pts 1-3*, Cao, Z.; He, Y. H.; Sun, L.; Cao, X. Q., Eds. **2011**; 236-238, 1978-1982.
24. S. Sulaimankulova, E. Omurzak, J. Jasnakunov, A. Abdykerimova, H. Gafforova, A. Mametova; New preparation method of nanocrystalline materials by impulse plasma in liquid, *Journal of Cluster Science* **2008**, 20 (1), 37-49.
  25. Z. Kelgenbaeva, E. Omurzak, S. Sulaimankulova, T. Mashimo; Morphology and magnetic properties of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Au}@\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles synthesized by pulsed plasma in liquid, *World Academy of Science, Engineering and Technology* **2013**, 78, 2033-2036.
  26. Z. Abdullaeva, E. Omurzak, C. Iwamoto, H. Ihara, H. S. Ganapathy, S. Sulaimankulova, M. Koinuma, T. Mashimo; Pulsed plasma synthesis of iron and nickel nanoparticles coated by carbon for medical applications, *Japanese Journal of Applied Physics* **2013**, 52 (1S), 01AJ01.
  27. Z. Kelgenbaeva, E. Omurzak, S. Takebe, S. Sulaimankulova, Z. Abdullaeva, C. Iwamoto, T. Mashimo; Synthesis of pure iron nanoparticles at liquid-liquid interface using pulsed plasma. *Journal of Nanoparticle Research* **2014**, 16, 2603.
  28. J.-F. Lin, C.-C. Tsai, M.-Z. Lee; Linear birefringence and dichroism in citric acid coated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2014**, 372, 147-158.
  29. V. Patsula, E. Petrovský, J. Kovářová, R. Konefal, D. Horák; Monodisperse superparamagnetic nanoparticles by thermolysis of Fe(III) oleate and mandelate complexes, *Colloid Polym Sci*, **2014**, 292:2097-2110.
  30. L. Zhang, R. He, H.-C. Gu; Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles, *Applied Surface Science*, **2006**, 253, 2611-2617.
  31. M. Anabarasu, M. Anandan, E. Chinnasamy, V. Gopinath, K. Balamurugan; Synthesis and characterization of polyethylene glycol (PEG) coated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles by chemical co-precipitation method for biomedical applications, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2015**, 135, 536-539.
  32. H. S. Lee, E. H. Kim, H. Shao, B. K. Kwak; Synthesis of SPIO-chitosan microspheres for MRI-detectable embolotherapy, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2005**, 293, 102-105.

## Rozdział 7

# ZDOLNOŚĆ POBORU NIEORGANICZNYCH FORM AZOTU I FOSFORU Z WODY PRZEZ ZIELENICE NITKOWATE Z RODZAJU GAŁĘZATKA (*CLADOPHORA GLOMERATA*, CHLOROPHYTA)

**Beata Messyasz, Marta Pikosz, Sandra Żurek, Jakub Hływa**  
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Biologii, Instytut Biologii  
Środowiska, Zakład Hydrobiologii, ul. Umultowska 89, 61-614 Poznań

---

### WSTĘP

Azot i fosfor występują w wodzie w postaci rozpuszczonej oraz cząsteczkowej (organicznej oraz nieorganicznej). Do form fosforu nieorganicznego, który jest najczęściej asymilowany przez rośliny wodne i glony zalicza się: fosforany, a do azotu nieorganicznego: azotany, azotyny, amoniak (Allan 1998). Fosfor oraz azot są czynnikami limitującym rozwój glonów, ponieważ naturalnie w wodzie występują w małych ilościach (Dojlido 1995, Hermanowicz i in. 1999). Związki azotu pełnią również istotną rolę w funkcjonowaniu ekosystemów wodnych, ponieważ ze względu na zmianę stopnia utlenienia ulegają ciągłym przemianom, m.in. procesom nityfikacji, denityfikacji oraz amonifikacji (Allan 1998).

Źródłem pierwiastków biogenych w wodzie są ścieki, opady atmosferyczne – głównie N oraz spływ z terenów rolniczych – głównie P (Kajak 1998). Obecność związków azotu i fosforu w wodzie spowodowana jest przede wszystkim działalnością człowieka, ale także naturalnymi procesami zachodzącymi w przyrodzie, głównie erozją gleb (Rauba 2009). W Polsce ponad 50% ładunku pierwiastków biogenych wprowadzanych do wód pochodzi ze źródeł punktowych, m.in. zrzutu ścieków (Kaszelnik 2009). Dopływ biogenów do ekosystemów wodnych jest zjawiskiem naturalnym, jednakże jego nadmiar

proceeds to an increase in trophic level, i.e. eutrophication process consisting in an increased development of plankton, macroalgae and aquatic plants. In the XX century Fritz Haber developed the technology of ammonia synthesis, which found application in the production of fertilizers. From that time onwards the introduction of large amounts of reactive nitrogen into the environment has led to the pollution of water, mainly by nitrates (Chmura 2008).

In connection with the increase in trophic level in aquatic ecosystems, the presence of green filamentous algae on the water surface (Romano et al. 2003, Sundbäck i McGlathery 2005). Macroalgae often form dense mats on the water surface, which can lead to a deterioration of light conditions and oxygen deficiency in deeper parts of the reservoir. Littoral algal mats occurring in large quantities on the water surface lead to the overgrowth of macrophytes (Pieczyńska 2008). Moreover, places overgrown with algae show a significant decrease in species diversity of planktonic organisms. Green filamentous algae, such as *Cladophora glomerata* (L.) Kützinger, have an application in bioremediation, because they build up nitrogen in their cells. The use of algae for the removal of biogenic substances from water has many positive features, because they are ubiquitous and occur almost everywhere in the world, they have low requirements and a fast growth rate. *Cladophora glomerata* (galęzatka) belongs to the most common macroalgae in the world, therefore it was chosen as a representative of freshwater green filamentous algae.

The aim of the work is to evaluate the nitrogen and phosphorus uptake by *Cladophora glomerata*. Moreover, to determine whether the biomass of the algae and the chlorophyll a and b content change under the influence of different concentrations of nitrates and orthophosphates. It is indicated that the time in which the algae are growing in a nutrient solution containing a source of nitrogen –  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  and phosphorus –  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  has a significant influence on the biomass of the algae in the water.

## OBIEKTY BADAŃ

### *Cladophora glomerata*

*Cladophora glomerata* (L.) Kützinger is a common freshwater alga, it occurs in seas, as well as in freshwater reservoirs. It is a cosmopolitan species. The algae are characterized by a filamentous structure and a green or dark green color (Ryc. 1). The filaments can reach a length of over 1 m, but usually they are shorter, reaching a few centimeters. The alga can grow on rocks or other plants with the help of its rhizoids, attaching itself to the substrate.

ryzoidów (chwytników), bądź unosić się na powierzchni wody (Chudyba 1965). Rozmnażanie następuje poprzez fragmentację plechy lub przy pomocy dwuwiciowych zoospor. Komórki gałęzatkę są silnie wydłużone i wielojądrowe. Chloroplasty mają kształt sieci i zajmują całą powierzchnię komórki (Szoszkiewicz i in. 2010).

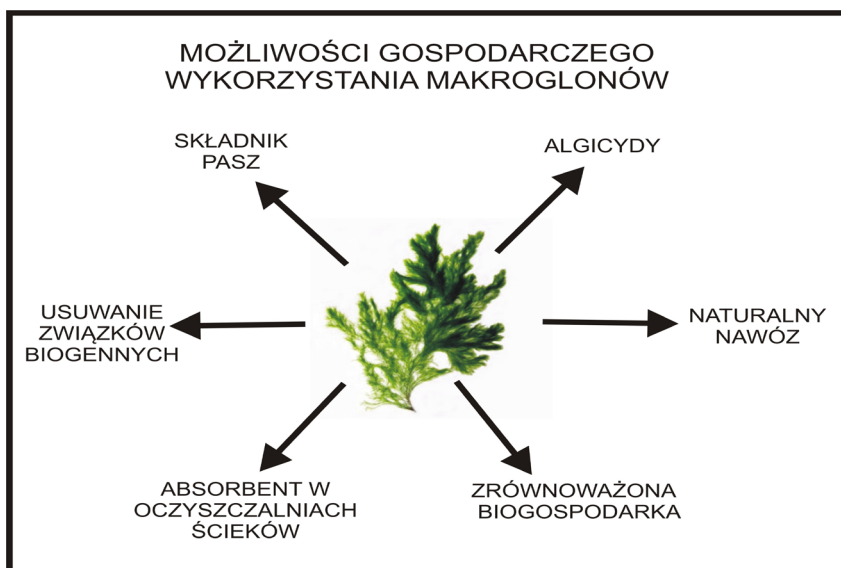
W Polsce można spotkać gałęzatkę na obszarze całego kraju. Preferuje ona wody płynące, ale licznie występuje także w wodach stojących. Ze względu na preferencje siedliskowe oraz szeroką tolerancję ekologiczną gałęzatkę jest wskaźnikiem Makrofitowego Indeksu Rzecznego dla bardzo zaawansowanej eutrofii (Szoszkiewicz i in. 2010). Może masowo występować w wodach silnie zeutrofizowanych w postaci zielonych mat. Powierzchnia nitek gałęzatkę jest chropowata, stanowi podłoże dla glonów epifitycznych, głównie okrzemek (Kawecka i Eloranta 1994, Messyasz i in. 2012).



Ryc. 1. Plecha *Cladophora glomerata* z licznymi rozgałęzieniami (fot. M. Pikosz).

Gałęzatkę ma zdolność do magazynowania związków biogenych, szczególnie azotu i fosforu w swoich plechach. Może to mieć korzystny wpływ na lokalną zawartość tych związków w wodach, poprzez jej obniżenie. Obserwuje się to szczególnie wiosną, gdy po wzroście stężenia N i P w wodzie zbiornika, następuje ich spadek. Wzrasta natomiast biomasa *C. glomerata*. Taka sytuacja

nie może jednak trwać w nieskończoność i po osiągnięciu maksymalnej wartości biomasy, plechy gałęzaty zaczynają obumierać, a stężenie biogenów wzrastać (Mäkinen i Aulio 1986). Opisaną wyżej zdolność gałęzaty do asymilacji związków biogenych można wykorzystać do procesu oczyszczania wód z tych związków. Plechy zielenic ze względu na zdolność kumulacji pierwiastków biogenych, mikroelementów mogą mieć ogromny wachlarz zastosowań, np. jako źródła niezbędnych mikroelementów do produkcji pasz oraz nawozów (Ryc. 2).



Ryc. 2. Przykłady praktycznego zastosowania plech gałęzaty.

## METODY BADAŃ

### Pobór prób

Do przeprowadzenia badań eksperymentalnych wykorzystano plechy *Cladophora glomerata* ze stawu w Poznaniu (Kampus Morasko, Ryc. 3). Plechy makrozielenicy zostały pobrane ręcznie z brzegu stawu dnia 22.10.2014 roku. Nici zostały oznaczone za pomocą klucza Zielenice nitkowate (Starmach 1972). Zielenice oddzielono mechanicznie od igieł sosny oraz fragmentów roślin, głównie rogatka (*Ceratophyllum demersum* L.).



Ryc. 3. *Cladophora glomerata* (gałęzatka) w stawie (fot. M. Pikoosz).

Za pomocą miernika wieloparametrowego firmy YSI mierzono w miejscu poboru prób parametry fizyczno-chemiczne wody, takie jak: temperatura [°C], przewodnictwo [ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ], pH, tlen rozpuszczony w wodzie [ $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ], natlenienie [%] oraz całkowitą ilość substancji rozpuszczonej [TDS  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]. W terenie pobrano próbę wody (500 ml), którą utrwalono chloroformem ( $\text{CHCl}_3$ ) i przechowywano w temperaturze  $-10^\circ\text{C}$ , do dalszych analiz chemicznych.

### Proces adaptacji plech

Przed założeniem hodowli plechy poddano procesowi aklimatyzacji. W laboratorium Zakładu Hydrobiologii na Wydziale Biologii UAM w Poznaniu glony pobrane ze środowiska przemyto dwukrotnie wodą destylowaną. Przystosowanie plech do nowych warunków trwało 48h w akwarium z wodą pobraną ze stanowiska w stawie, która została rozcieńczona wodą destylowaną (stosunek 1:2). Proces aklimatyzacji prowadzono w temperaturze pokojowej.

### Przygotowanie pożywki

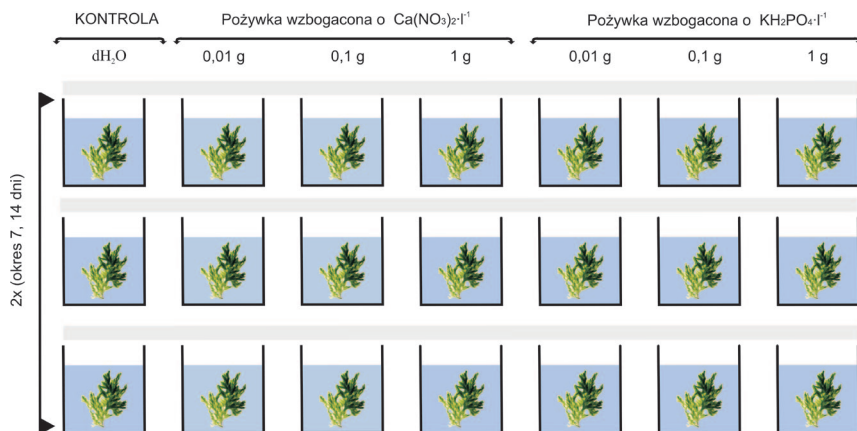
*Cladophora glomerata* może być hodowana na wielu rodzajach pożywek, np. Chu – 10, Wang, Knopa. W badaniach wykorzystano zmodyfikowaną pożywkę



Wanga (1990). Do 900 ml  $dH_2O$  dodano po kolei po 1 ml roztworu A, B, C i 0.1ml roztworu D, a następnie uzupełniono wodą dejonizowaną, aby końcowa objętość wyniosła 1 liter. Za pomocą roztworu soli KCl doprowadzono odczyn wody do wartości 5,7. Do przeprowadzenia eksperymentu przygotowano 10,5 L roztworu pożywki. Tak przygotowaną pożywkę poddano procesowi sterylizacji w autoklawie.

### Proces hodowli

Po zakończeniu aklimatyzacji i przygotowaniu pożywek założono eksperyment (Ryc. 4). Zestaw doświadczalny składał się z 42 zlewek (500 ml) wypełnionych pożywką 250 ml oraz 5 g świeżej masy plech zielenicy nitkowatej. Wykonano dwie serie doświadczeń na okres 7 i 14 dni, gdzie hodowano gałązatkę w pożywkce  $Ca(NO_3)_2$  (azotan wapnia), oraz w pożywkce wzbogaconej o źródło fosforu –  $KH_2PO_4$  (fosforan potasu). Stężenia poszczególnych jonów w obu wariantach pożywki wynosiły po 0,01; 0,1;  $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ . Każdy wariant miał 3 powtórzenia. Warunki świetlne na poziomie  $250 \text{ } \mu\text{mol fotonów m}^{-2} \text{ sek}^{-1}$  (period 8 światło i 16 ciemność), temperatura  $21^\circ\text{C}$ , pH oraz ilość doprowadzanego powietrza były stałe podczas trwania eksperymentu, który został przeprowadzony w pokoju hodowlanym.



Ryc. 4. Schemat prowadzonej hodowli *Cladophora glomerata* na pożywkach z  $Ca(NO_3)_2$  i  $KH_2PO_4$ .



### Oznaczenie biomasy

W celu określenia świeżej masy gałązki próbki zielenic zważono na wadze laboratoryjnej przed rozpoczęciem i po zakończeniu hodowli. W tym celu plechy rozłożono na bibule i pozostawiono do przeschnięcia na 15 minut w temperaturze pokojowej (Ryc. 5). Następnie odważono po  $\pm 5$  g materiału badawczego. Otrzymaną wagę oznaczono jako całkowitą świeżą masę.



Ryc. 5. Świeża masa gałązki – *Cladophora glomerata* (fot. M. Pikosz).

### Oznaczenie chlorofilu a, b

Chlorofile znajdują się w chloroplastach pełniąc rolę syntezatorów wytwarzających materię organiczną na drodze fotosyntezy. Chlorofil a i chlorofil b są najbardziej rozpowszechnione w przyrodzie, występują u wszystkich organizmów fotosyntetyzujących, w tym u zielenic. W celu oznaczenia zawartości chlorofilu w plechach gałązki zastosowano metodę ekstrakcyjną – spektrofotometryczną. Ekstrakcja chlorofilu polegała na roztarciu około 0,5 g plech zielenicy z acetonem w moździerzu. Następnie otrzymaną zawiesinę w zamkniętej probówce odstawiono na noc do lodówki. Kolejnego dnia pobrano z górnej części około 3 ml roztworu alkoholowego (ekstraktu) i wywirowano. Spektrofotometryczne oznaczenie chlorofilu polegało na pomiarze wartości

absorbancji ( $A$ ) przy długości fal  $\alpha=662, 645$  nm stosując jako odnośnik (ślepa próba) roztwór czystego acetonu (Ryc. 6). Obliczenie zawartości chlorofilu dokonano na podstawie wzorów podanych przez Lichtenthaler i Wellburn (1985, Tabela 1).

*Tabela 1. Formuły, które zostały użyte do obliczenia zawartości chlorofilu a i b w plechach Cladophora glomerata.*

Barwnik	Absorbancja	Formuła
chlorofil a	662	$\text{chl a} = 11,75A_{662} - 2,35A_{645}$
chlorofil b	646	$\text{chl b} = 18,61A_{645} - 3,96A_{622}$

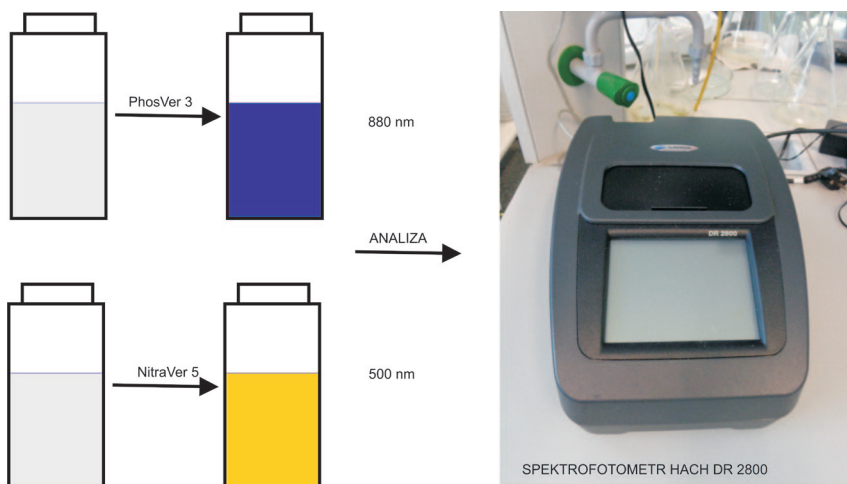


*Ryc. 6. Kuwety z ekstraktem zieloncowym przygotowane do wykonania pomiaru absorbancji (fot. J. Hływa)*

### **Oznaczanie azotu nieorganicznego ( $\text{NO}_3^-$ ) oraz ortofosforanów ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) w wodzie**

Standaryzowanymi metodami spektrofotometrycznymi, przy użyciu spektrofotometru Hach DR 2800 oraz odczynników przeznaczonych do tych analiz wyprodukowanych przez firmę Hach Lange oznaczono koncentrację ortofosforanów i azotanów w badanej wodzie. W przypadku fosforanów rozpuszczonych zastosowano metodę z odczynnikiem PhosVer 3, przy długości fali 490 nm, przy zakresie wykrywalności od 0,02 do 2,50  $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$   $\text{PO}_4^{3-}$ . Do analiz wykorzystano metodę saszetki z proszkiem dla 10 ml próbki badanej wody. Próbą kontrolną była woda z siedliska. Zaszła reakcja: ortofosforan reagował z molibdenianem w środowisku kwaśnym i powstała mieszanina

związków kompleksowych fosforan/molibdenian. Następnie kwas askorbinowy zredukował związki kompleksowe, nadając mu intensywną niebieską barwę molibdenu (HachLange 2006). W przypadku azotanów zastosowano metodę z odczynnikami NitraVer 5, przy długości fali 355 nm i zakresie 0,3-30,0 mg·l<sup>-1</sup> NO<sub>3</sub>-N. Do analiz wykorzystano metodę saszetki z proszkiem dla 10 ml próbki badanej wody. Kadm zredukował zawarty w próbce azotan do azotynu. Jon azotynu reagował w medium kwasowym z kwasem sulfanilowym, tworząc pośrednio sól diazoniową. Sól ta łączyła się z kwasem gentyzynowym, tworząc roztwór o zabarwieniu bursztynowym (Ryc. 7).



Ryc. 7. Kuvety z próbką wody przed i po dodaniu odczynników do oznaczenia zawartości ortofosforanów i azotanów oraz zdjęcie spektrofotometru Hach DR 2800.

## WYNIKI I DYSKUSJA

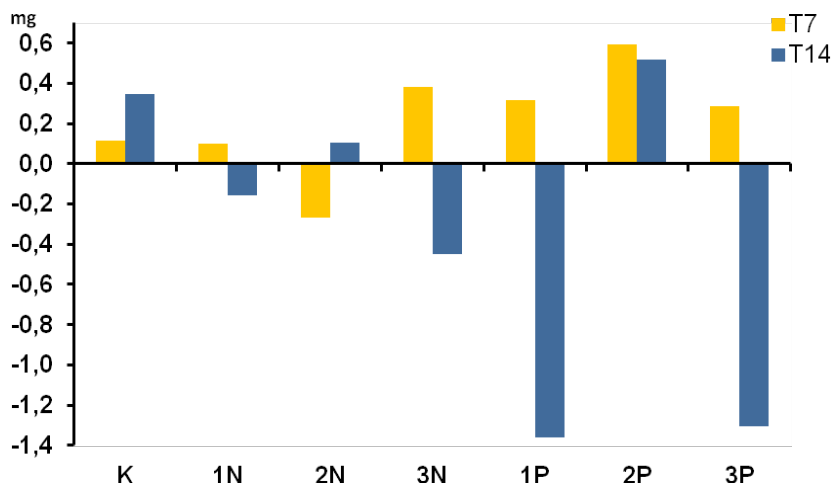
### Warunki siedliskowe

Makroskopowe zielonice mają szeroki zakres tolerancji na zmiany czynników abiotycznych. Gałęzatką, należy do tej grupy zielonice, które tolerują znaczne wahania temperatury. Podczas poboru prób (22.10.2014) temperatura wody wynosiła 12,8°C, pH 7,68, przewodnictwo 653 μS·cm<sup>-1</sup>, całkowita ilość substancji rozpuszczonych 0,425 g·l<sup>-1</sup>, nasycenie tlenem 6,8 mg·l<sup>-1</sup>. Z analizy chemicznej wody wynika, że azotanów w wodzie było 0,3 N-NO<sub>3</sub> mg·l<sup>-1</sup>, azotu amonowego 0,2 N-NH<sub>3</sub> mg·l<sup>-1</sup> i 0,15 ortofosforanów PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> mg·l<sup>-1</sup>.

## Biomasa

W korzystnych warunkach siedliskowych zielenice makroskopowe charakteryzują się szybkim przyrostem biomasy w krótkim czasie (Rybak i Messyasz 2011). Wysokie tempo rozwoju powoduje powstawanie mat pokrywających duże powierzchnie zbiorników wodnych, szczególnie o podwyższonej trofii. Pobór / usunięcie nadmiaru zielenic nitkowatych z wody może mieć pozytywny wpływ na funkcjonowanie ekosystemu, ponieważ plechy wbudowują N i P w swoje komórki, przez co zmniejsza się ilość biogenów w wodzie. Natomiast zebrana masa zielenic może zostać pożytecznie wykorzystana: w przemyśle kosmetycznym, przy produkcji kosmetyków, a także ma liczne zastosowania w przemyśle spożywczym i rolniczym (Schroeder i in. 2013). Niniejsze badania wykazały, że po 7 dniach od rozpoczęcia hodowli po dodaniu azotanu wapnia odnotowano przyrost biomasy zielenicy, maksymalnie o 0,38g przy najwyższym stężeniu  $1 \text{ g Ca(NO}_3)_2 \cdot \text{l}^{-1}$ , a spadek biomasy o 0,27 g przy stężeniu średnim  $0,1 \text{ g Ca(NO}_3)_2$ . Natomiast gałązka, która hodowana była na pożywce wzbogaconej o źródło fosforu wykazała przyrost biomasy nawet o 0,59 g ś.m. przy stężeniu  $0,1 \text{ g KH}_2\text{PO}_4$ .

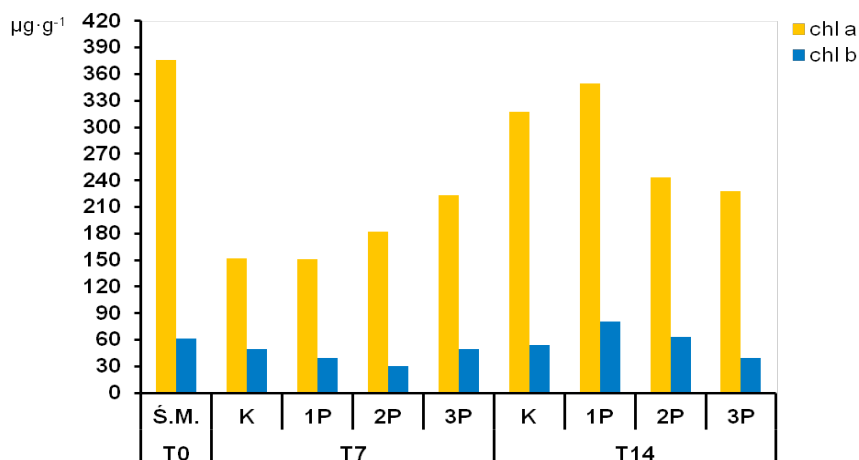
Po 14 dniach od założenia hodowli, największy przyrost biomasy o 0,52 g zaobserwowano w próbie z pożywką z  $0,1 \text{ g}$  soli fosforanowej, a jednocześnie przy stężeniu  $0,01 \text{ g}$  tej soli nastąpił spadek masy gałązki o  $1,36 \text{ g}$  (Ryc. 8).



Ryc. 8. Zmiana biomasy gałązki po 7 (T7) i 14 (T14) dniach od rozpoczęcia hodowli: K – kontrola, 1N –  $0,01 \text{ g Ca(NO}_3)_2 \text{ mg}^{-1}$ , 2N –  $0,1 \text{ g Ca(NO}_3)_2 \text{ mg}^{-1}$ , 3N –  $1 \text{ g Ca(NO}_3)_2 \text{ mg}^{-1}$ , 1P –  $0,01 \text{ g KH}_2\text{PO}_4 \text{ mg}^{-1}$ , 2P –  $0,1 \text{ g KH}_2\text{PO}_4 \text{ mg}^{-1}$ , 3P –  $1 \text{ g KH}_2\text{PO}_4 \text{ mg}^{-1}$

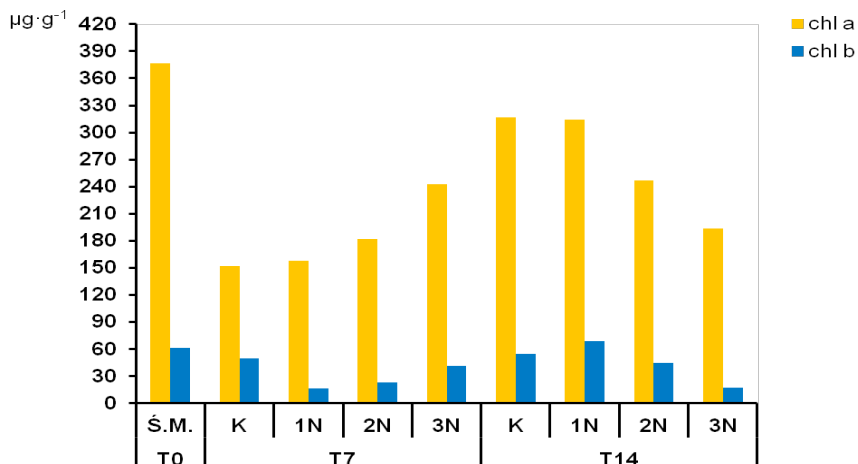
### Zawartość chlorofilu a, b

Nazwa „zielenice” pochodzi od zielonego zabarwienia komórek, które wynika z obecności barwników – chlorofilu a i b. Zawartość chlorofilu a w plechach gałązki pobranej z siedliska wynosiła  $376 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , a chlorofilu b była kilka razy mniejsza  $62 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (Ryc. 9). Podczas hodowli zielenicy w medium z fosforem po pierwszym tygodniu prowadzenia badań, ilość chlorofilu wzrastała wraz z wzrostem stężenia P w pożywce. Po drugim tygodniu wartość barwnika przy najniższym stężeniu P wzrosła ponad dwukrotnie (Ryc. 9). Po upływie 14 dni wraz ze wzrostem stężenia ortofosforanów w wodzie, ilość chlorofilu a, b spadła. Khuantrairong i Traichaiyaporn (2012) wykazali, że w hodowli ze zmiennym stężeniem ortofosforanów zawartość chlorofilu w komórkach *Cladophora glomerata* wahała się między  $148$  a  $348 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , a chlorofilu b  $56$ - $249 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Podobne zakresy zawartości stężenia chlorofilu a i b obserwowano także w komórkach plech gałązki pobranej ze stawu w Poznaniu (Kampus Morasko).



Ryc. 9. Zmiana zawartości chlorofilu a i b ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) w plechach badanej zielenicy po 7 (T7) i 14 (T14) dniach od rozpoczęcia hodowli wzbogaconej o źródło fosforu: Ś.M. – świeża masa, K – kontrola, 1P –  $0,01\text{g KH}_2\text{PO}_4 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , 2P –  $0,1\text{g KH}_2\text{PO}_4 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , 3P –  $1\text{g KH}_2\text{PO}_4 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$

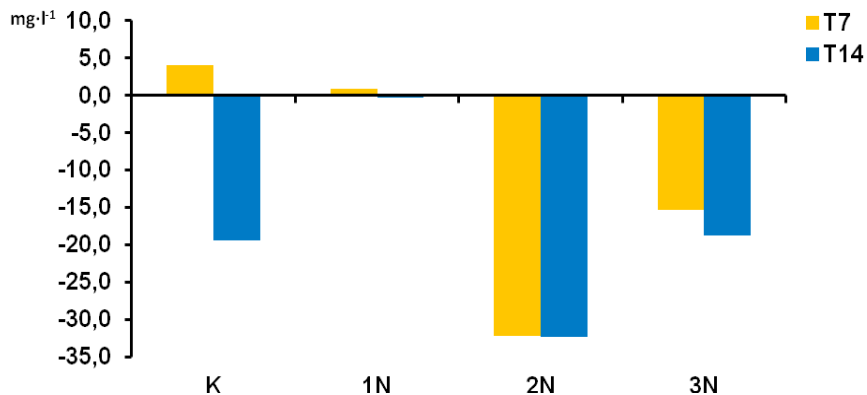
Wartości chlorofilu a w komórkach gałązki hodowanej w medium z azotem mieściły się w przedziale 158-318  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , natomiast chlorofilu b 16-69  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Porównując ze sobą dane (Ryc. 9 i Ryc. 10) stwierdzono, że uzyskane wyniki stężenia chlorofilu są na zbliżonym poziomie.



Ryc. 10. Zmiana zawartości chlorofilu a i b ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) w plechach badanej zielenicy po 7 (T7) i 14 (T14) dniach od rozpoczęcia hodowli na pożywce wzbogaconej o źródło azotu: Ś.M. – świeża masa, K – kontrola, 1N – 0,01g  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , 2N – 0,1g  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , 3N – 1g  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$

### Zawartość związków azotu

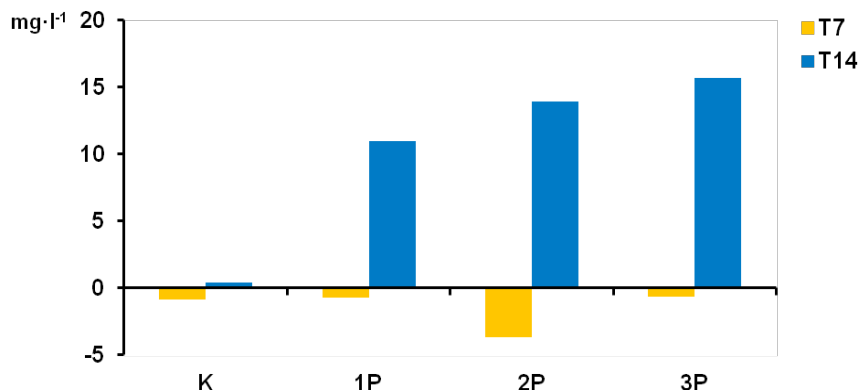
Stężenie azotanów w badanej wodzie po 7 dniach hodowli (T7) wzrosło w stosunku do stężenia przed rozpoczęciem hodowli w kontroli i w próbach o najniższym stężeniu (K, N1). Przy wyższych stężeniach N- $\text{NO}_3$  (2N, 3N) w pożywkach zaobserwowano znaczny spadek azotu nieorganicznego w wodzie. Natomiast po 14 dniach (T14), średnie stężenie N- $\text{NO}_3$  zmniejszyło się w stosunku do początkowych wartości (Ryc. 11).



Ryc. 11. Zmiany stężenia  $N-NO_3$  w wodzie po 7 (T7) i 14 (T14) dniach od rozpoczęcia hodowli: K – kontrola, 1N –  $0,01g Ca(NO_3)_2 mg \cdot l^{-1}$ , 2N –  $0,1g Ca(NO_3)_2 mg \cdot l^{-1}$ , 3N –  $1g Ca(NO_3)_2 mg \cdot l^{-1}$ .

### Zawartość związków fosforu

Stężenie jonów ortofosforanowych w wodzie po tygodniu trwania hodowli (T7) zmniejszyło się w porównaniu do stężenia przed rozpoczęciem hodowli. Natomiast po 14 dniach (T14) zawartość fosforu nieorganicznego w wodzie wzrosła wprost proporcjonalnie do stężenia  $KH_2PO_4$  (Ryc. 12).



Ryc. 12. Zmiany stężenia  $PO_4^{3-}$  w wodzie po 7 (T7) i 14 (T14) dniach od rozpoczęcia hodowli: K – kontrola, 1P –  $0,01g KH_2PO_4 mg \cdot l^{-1}$ , 2P –  $0,1g KH_2PO_4 mg \cdot l^{-1}$ , 3P –  $1g KH_2PO_4 mg \cdot l^{-1}$ .

Już Freeman (1986) zauważył, że niska zawartość fosforu w wodzie ma wpływem na wzrost i rozwój makroskopowej zielonicy *Cladophora glomerata*. Okazało się, że czynności życiowe tej rośliny były limitowane brakiem tego pierwiastka, podczas gdy azot nie wykazywał takiego wpływu.

Przeprowadzone badania potwierdzają, że gałęzka jako przedstawiciel makroskopowych glonów może służyć skutecznie w usuwaniu pierwiastków biogennych z silnie zeutrofizowanych ekosystemów wodnych (Rybak i in. 2012).

## WNIOSKI

1. W wyniku przeprowadzonych badań zaobserwowano większy przyrost biomasy gałęzki (*Cladophora glomerata*) w pierwszym tygodniu trwania eksperymentu w pożywce wzbogaconej w źródło fosforu –  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  niż w azot –  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Między 7 a 14 dniem hodowli biomasa plech nie wykazywała znaczącego przyrostu biomasy.
2. Zawartość chlorofilu a i b w komórkach zielonicy uzyskała najwyższe wartości w plechach pobranych z siedliska. Oba badane warianty (N, P) nie wykazywały różnic pod względem ilości barwników fotosyntetyzujących. Natomiast różnice widoczne były ze względu na długość przebywania plech w pożywce.
3. Zawartość azotanów w pożywce zmniejszyła się po 7, jak i 14 dniach od rozpoczęcia hodowli. Nie zanotowano znacznej różnicy zawartości azotu nieorganicznego w czasie poza próbą kontrolną. Zjawisko to może świadczyć o stopniowym poborze azotu przez plechy *Cladophora glomerata*.
4. Po 7 dniach stężenie ortofosforanów w wodzie zmniejszyło się, czyli komórki zielonicy wbudowały je w swoją biomasę. Ale po upływie 14 dni odnotowano wzrost jonów  $\text{PO}_4^{3-}$  w wodzie, co świadczy o uruchomieniu procesu obumierania plech gałęzki.

## PODZIĘKOWANIA

Badania były finansowane ze środków Narodowego Centrum Badań (grant Nr PBS/1/A1/2/2012 – Innowacyjna technologia ekstraktów glonowych – komponentów nawozów, pasz i kosmetyków).

## LITERATURA

1. Allan J. D. 1998. Ekologia wód płynących. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
2. Chmura W. 2008. Badania składu izotopowego azotanów



- w wodach podziemnych i powierzchniowych – aspekty metodyczne i zastosowania. Praca doktorska. Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica w Krakowie.
3. Chudyba, H., (1965). *Cladophora glomerata* and accompanying algae in the Skawa River. Acta Hydrobiol. 7, Suppl. 1, 93–126.
  4. Dojlido J.R. 1995. Chemia wód powierzchniowych. Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Warszawa.
  5. Freeman M.C. 1986. The role of nitrogen and phosphorus in the development of *Cladophora glomerata* (L.). Kutzing in the Manawatu River, New Zealand. Hydrobiologia 131: 23-30.
  6. Guiry G.M., Guiry M.D. 2015. *Cladophora* Kützing, 1843: 262 (ang.). W: AlgaeBase [on-line]. National University of Ireland, Galway, 2015.
  7. HachLange 2006. DR 2800 Spektrofotometr. Metodyki.
  8. HachLange 2010: Karta charakterystyki 21060-44 PhosVer3 Phosphate Reagent.
  9. Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Kozirowski B., Zerbe J. 1999. Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków. Wydawnictwo Arkady, Warszawa.
  10. Kajak Z. 1998. Hydrobiologia-Limnologia. Ekosystemy wód śródlądowych. PWN, Warszawa.
  11. Kaszelnik P. 2009. Źródła i dystrybucja pierwiastków biogenych na przykładzie zespołu zbiorników zaporowych Solina-Myczkowce. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, s. 1-157.
  12. Kawecka B., Eloranta P. 1994. Zarys ekologii glonów wód słodkich i środowisk lądowych. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, s. 85-158.
  13. Khuantairong T., Traichaiyaporn S. 2012. Enhancement of carotenoid and chlorophyll content of an edible freshwater alga (*Kai: Cladophora* sp.) by supplementary inorganic phosphate and investigation of its biomass production. Maejo Int. J. Sci. Technol., 6(01): 1-11.
  14. Lichtenhaler H.K., Wellburn A.R. 1985. Determination of Total Carotenoids and Chlorophylls A and B of Leaf in Different Solvents. Biol. Soc. Trans. 11. 591-592.
  15. Mäkinen A., Aulio K. 1986. *Cladophora glomerata* (Chlorophyta) as an indicator of coastal eutrophication. Publications of the Water Research Institute, National Board of Waters, Finland, No. 68.
  16. Marzenko Z., Balcerzak M. 1998. Spektrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
  17. 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.
18. Pieczyńska E. 2008. Eutrophication of the shallow lakes – importance of macrophytes. Wiadomości ekologiczne 54(1): 3-28.
  19. Rauba M. 2009. Zawartość związków azotu i fosforu w wodach gruntowych zlewni użytkowanej rolniczo na przykładzie zlewni rzeki Śliny. Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, 40: 505-512.
  20. Romano C., Widdows J., Brinsley M.D., Staff F.J. 2003. Impact of *Enteromorpha intestinalis* mats on near bed currents and sediment dynamics: flume studies. Marine Ecology Progress Series, 256: 63-74.
  21. Rybak A., Messyasz B. 2011. *Blonica oszczepowata*. (*Ulva flexuosa* subsp. *pilifera* (*Chlorophyta*, *Ulvophyceae*) na nowym słodkowodnym stanowisku w Poznaniu. Chrońmy Przyrodę Ojczyzną 67(2), 182–188.
  22. Rybak A., Messyasz B., Łęska B., Pikosz M., Fabrowska J. 2012. Wydajność asymilacji azotu na przykładzie wybranych gatunków roślin wodnych. Środowisko i Przemysł, red. G. Schroeder, P. Grzesiak, Cursiva Tom III, ISBN 978-83-62108-18-3, pp. 7-38.
  23. Schroeder G., Messyasz B., Łęska B., Fabrowska J., Pikosz M., Rybak A. 2013. Algi jako surowiec w przemyśle i rolnictwie. Przemysł Chemiczny 92, 7, 1380.
  24. Starmach K. 1972. Zielenice nitkowate. Flora słodkowodna Polski. PWN, Warszawa- Kraków.
  25. Sundbäck K, McGlathery KJ. 2005. Interaction between benthic macro- and microalgae in the marine environment. 17 Mar Ecol Prog Ser 348: 1–18, 2007 In: Kristensen EJ, Kostka E, Haese RH (eds) Interactions between macro- and microorganisms in marine sediments. American Geophysical Union, Washington, DC.
  26. Szoszkiewicz K, Jusik Sz., Zgoła T. 2010. Klucz do oznaczania makrofitów dla potrzeb oceny stanu ekologicznego wód powierzchniowych. Warszawa: Inspekcja Ochrony Środowiska, s. 288-289.
  27. Szoszkiewicz K., Zbierska J., Jusik Sz., Zgoła T. 2010. Makrofitowa Metoda Oceny Rzek: Podręcznik metodyczny do oceny i klasyfikacji stanu ekologicznego wód płynących w oparciu o rośliny wodne. Poznań: Bogucki Wydawnictwo Naukowe, s. 60-68.
  28. Wang W. 1990. Review: Literature review on duckweed toxicity testing. Environ. Res. 52: 7-22.

## Rozdział 8

# RÓŻNORODNOŚĆ GATUNKOWA ORGANIZMÓW POROŚLOWYCH NA MAKROSKOPOWYCH ZIELENICACH Z RODZAJU CLADOPHORA

**Beata Messyasz, Karolina Łepkowska, Marta Pikosz**

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

---

### WSTĘP

Różnorodność biologiczną można zdefiniować, jako całość bogactwa form życia na Ziemi. Homogeniczność, czyli powtarzalność tych samych elementów (Burchardt i in. 1994, Lampert i Sommer 1996) w środowisku naturalnym jest czymś nienaturalnym i trudnym do zaobserwowania. W środowisku naturalnym zjawiskiem powszechnym jest heterogeniczność, wynika to z różnorodności form życia i układów, w jakich występują, oraz od pełnionych funkcji ekologicznych czy zmienności ekologicznej. Bioróżnorodność jest obserwowana na każdym poziomie życia, każdy ekosystem składa się z wielu gatunków, które są bardzo bogate i zróżnicowane, mogą one ze sobą konkurować jak i tworzyć wspólne zbiorowiska. Plechy zielenic nitkowatych z rodzaju *Cladophora* możemy uznać za takie mikrosiedlisko, które także nie jest jednolite i jest porastane przez różne gatunki organizmów, które różnią się znacznie między sobą.

*Bacillariophyceae*, czyli okrzemki to grupa mikroorganizmów, które w środowisku naturalnym, jak większość organizmów, tworzą zbiorowiska wykazując charakter heterogeniczny. Wielu badaczy prowadziło od stuleci badania nad ich ekologią, przystosowaniami, budową oraz preferencjami siedliskowymi. Są to organizmy zróżnicowane pod względem morfologicznym (Podbielkowski 1978), mogą one zasiedlać środowisko zarówno żywe jak i martwe (Winter i in. 2000). Uważa się, że epifityczne (porastające rośliny)

populacje glonów odgrywają ważną rolę w ekosystemach wodnych (Waltz 1983, Messyasz i Kuczyńska-Kippen 2006, Pouličkova i in. 2008), szczególnie ze względu na ich wysoką produktywność dla ekosystemów (Cattaneo i in. 1979). Mimo badań diatomologicznych prowadzonych od wielu lat wciąż pozostają pytania dotyczące okrzemek, ich ekologii, wpływu na środowisko, w którym żyją, dynamiki rozwoju oraz rodzaju podłoża, które preferują do rozwoju. Większość badań epifitycznych okrzemek skupia się na elementach roślin naczyniowych, makrofitach. W przypadku makroglonów badania zbiorowisk epifitycznych dotyczą przede wszystkim rodzaju *Ulva* oraz *Chara* i równocześnie sporadyczne badania obejmują zielenice nitkowate z rodzaju *Cladophora* (Łepkowska 2012, Messyasz i in. 2009, 2011 i 2012, Comte i in. 2002).

Plechcy z rodzaju *Cladophora* są doskonałym substratem do zasiedlania przez okrzemki. Badania prowadzono w Wielkopolsce w kilku środowiskach wodnych, gdzie występowały masowe pojawy zielenic makroskopowych z rodzaju *Cladophora*. Celem niniejszych badań było określenie różnorodności oraz bogactwa gatunkowego okrzemek epifitycznych na podłożu zielenic nitkowatych.

## MATERIAŁ BADAŃ

Badania prowadzono latem 2012 oraz 2013 roku na plechach makroskopowych zielenic nitkowatych, pobranych ze stanowisk zlokalizowanych w Wielkopolsce. W zależności od badanego zbiornika zaobserwowano dominację różnych gatunków, co było spowodowane specyfiką siedliska, warunkami fizyczno-chemicznymi wód, czy też typem zlewni. Łącznie zaobserwowano 4 gatunki z rodzaju *Cladophora* (gałęzatką), które tworzą duże, pływające maty na powierzchni wody i mają zdolność do szybkiego namnażania. W badaniach uwzględniono środowiska lotyczne – Samica Stęszewska (Ryc. 1), Mogilnica (Ryc. 2) i Nielba (Ryc. 3) – gdzie obserwowano masowe pojawy *Cladophora glomerata* (Linnaeus) Kützing. Nieco inne gatunki z rodzaju *Cladophora* dominowały w ekosystemach stagnujących: w zbiorniku śródpolnym Konojad (Ryc. 4) obserwowano *Cladophora rivularis* (Linnaeus) Hoek, w zbiorniku retencyjnym zlokalizowanym nieopodal wydziału Nauk Politycznych i Dziennikarstwa (WNPiD) UAM (Ryc. 5) – *Cladophora fracta* (O.F. Müller ex Vahl) Kützing, a w Zbiorniku Maltańskim (Ryc. 6) była to *Cladophora globulina* (Kützing) Kützing. Wszystkie wymienione gatunki należą do zielenic, w ujęciu taksonomicznym reprezentują rząd Cladophorales, klasę Ulvophyceae (Van den Hoek i in. 1995, Piliński i in. 2012). Plechcy z badanych gatunków gałęzatkę różnią się między sobą, szerokością, długością, oraz obecnością lub brakiem rozgałęzień.



Ryc. 1. Koryto rzeki Samica Sęszewska (*Cladophora glomerata*) (fot. M. Pikoś).



Ryc. 2. Koryto rzeki Mogilnica (*Cladophora glomerata*) (fot. M. Pikoś).





Ryc. 3. Koryto rzeki Nielba (*Cladophora glomerata*) (fot. B. Messyasz).



Ryc. 4. Zbiornik śródpolny Konojad (*Cladophora rivularis*) (fot. M. Pikoż).



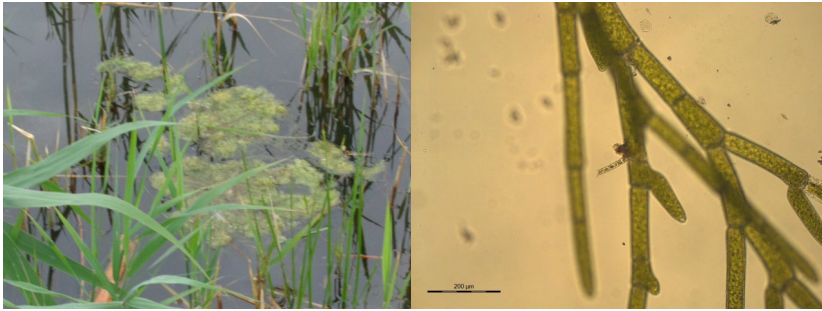
Ryc. 5. Zbiornik retencyjny WNPiD UAM (*Cladophora fracta*) (fot. M. Pikoosz).



Ryc. 6. Zbiornik Maltański (*Cladophora globulina*) (fot. M. Pikoosz).



*Cladophora glomerata* (Linnaeus) Kützing (Ryc. 7) – to gatunek zielenicy nitkowatej bardzo powszechnie występujący, kosmopolityczny, zasiedlający zarówno środowisko słodkowodne jak i słonowodne. Gatunek ten charakteryzuje się żywo zieloną barwą i wzrostem interkalarnym (Starmach 1972, Piliński i in. 2012). Gatunek ten charakteryzują plechy o zróżnicowanej długości w zależności od typu ekosystemu wodnego (dłuższe obserwuje się w wodach stojących), liczba rozgałęzień także jest zmienna (bardziej rozgałęzione plechy są charakterystyczne dla ekosystemów rzecznych).



Ryc. 7. Plechy *Cladophora glomerata* (Linnaeus) Kützing (fot. M. Pikosz).

*Cladophora rivularis* (Linnaeus) Hoek (Ryc. 8) – to także gatunek szeroko rozpowszechniony na terenie Wielkopolski, dla którego charakterystyczne są plechy w postaci długich nici z rzadko pojawiającymi się rozgałęzieniami. Plechy mają ciemno zieloną barwę, nici poboczne są zdecydowanie cieńsze od nici głównej (Starmach 1972).



Ryc. 8. Plechy *Cladophora rivularis* (Linnaeus) Hoek (fot. M. Pikosz).

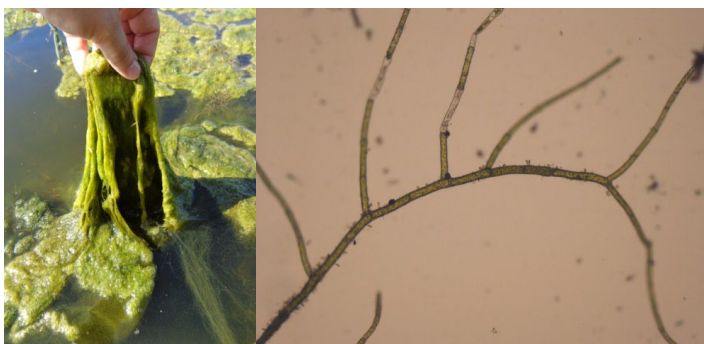


*Cladophora fracta* (O.F. Müller ex Vahl) Kützing (Ryc. 9) – gatunek szeroko rozpowszechniony, którego cechą charakterystyczną są rozgałęzienia nici pod kątem rozwartym, a komórki szczytowe zazwyczaj są lekko stożkowate (Starmach 1972, Pliński i in. 2012). Ponadto gatunek ten tworzy nabrzmiąle akinety.



Ryc. 9. Plechy *Cladophora fracta* (O.F. Müller ex Vahl) Kützing (fot. M. Pikoż).

*Cladophora globulina* (Kützing) Kützing (Ryc. 10) – gatunek również szeroko rozpowszechniony. Cechą charakterystyczną tego taksonu są bardzo delikatne nici, które są słabo bądź w ogóle nieporozgałęziane. Młode stadia plech są bardziej rozgałęziane, jednak wraz ze wzrostem i starzeniem się plech spada liczba rozgałęzień.



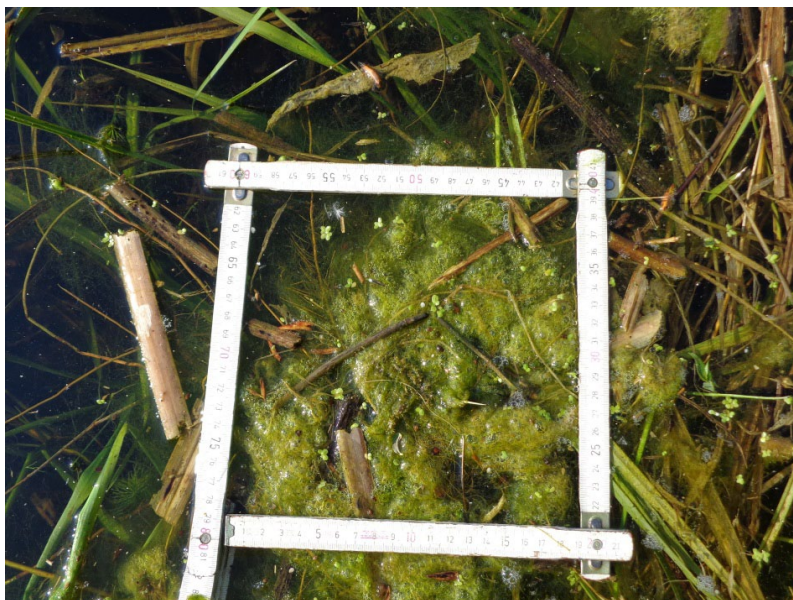
Ryc. 10. Plechy *Cladophora globulina* (Kützing) Kützing (fot. M. Pikoż).

## METODY BADAŃ

Próby makroglonów pobierano latem 2012 oraz 2013 roku, które służyły do oceny różnorodności gatunkowej poroślowych okrzemek na plechach. Na każdym stanowisku równolegle pobierano próby wody w celu wykonania pomiarów parametrów fizyczno-chemicznych. Każdorazowo bezpośrednio w wodzie mierzono parametry fizyczne oraz chemiczne siedliska, takie jak: pH, temperatura, przewodność i stężenie tlenu, przy użyciu sondy wielofunkcyjnego miernika YSI.

Materiał roślinny – plechy makroskopowych zielenic nitkowatych – zbierano do plastikowych pojemników z określonej powierzchni i objętości (Ryc. 11) i następnie utrwalano 4% roztworem formaliny. W laboratorium poddawano je procedurom oczyszczania z zanieczyszczeń biotycznych oraz abiotycznych. Kolejnym krokiem była obróbka termiczna w celu usunięcia materii organicznej i pozostawienia samego materiału okrzemkowego. Dla porównywalności wyników każdorazowo pobierano ok. 1g mokrej masy, następnie suszono, ważono i tak przygotowaną plechę umieszczano w probówce, którą zalewano do ok.  $\frac{3}{4}$  objętości perhydrolem. Tak przygotowane próby wstawiano do wcześniej przygotowanej „mini-łaźni wodnej” i ustawiano temperaturę 70 °C. Gotowano do momentu uzyskania białego osadu na dnie probówek (pancerzyki okrzemkowe). Następnie dodawano 2-3 krople kwasu siarkowego H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aby zneutralizować próbę. Próby odwirowywano płuczając je wodą destylowaną i finalnie konserwowano roztworem 4% formaliny.

Tak przygotowany materiał okrzemkowy był analizowany na preparatach stałych pod mikroskopem świetlnym o powiększeniu x400. Do identyfikacji użyto aktualnych kluczy fykologicznych (między innymi Kramer i Lange-Bertalot 1986, 1988, 1991a, 1991b, Lange-Bertalot 1993, 2001). Sporządzono dokumentację fotograficzną przy użyciu kamery cyfrowej podłączonej do mikroskopu.



Ryc. 11. Pobór plech makrozielenic nitkowatych z określonej powierzchni platu (fot. M. Pikoś).

## WYNIKI

W trakcie analiz diatomologicznych łącznie zidentyfikowano 194 taksony okrzemek. Największe bogactwo zaobserwowano na plechach *Cladophora glomerata* na stanowisku w rzece Samicy Stęszewskiej i było to 101 taksonów. Zdecydowanie mniej taksonów zaobserwowano w rzece Mogilnicy w 2013 roku 67 i 2012 r. – 58, i w rzece Nielbie 64. Na *Cladophora rivularis* (Konojad) odnotowano 68 taksonów, zaś na *Cladophora globulina* (Malta) – 76 taksonów. Najmniejsze bogactwo gatunkowe okrzemek zaobserwowano na *Cladophora fracta* (WNPiD) – 40. Skład taksonomiczny i bogactwo gatunkowe zbiorowisk okrzemek różnił się na poszczególnych gatunkach *Cladophora* (Tab. 1).

Tabela 1. Bogactwo gatunkowe okrzemek (*Bacillariophyceae*) na plechach poszczególnych makroglonów z rodzaju *Cladophora*.

	<i>Cladophora glomerata</i>				<i>Cladophora rivularis</i>			<i>Cladophora fracta</i>	<i>Cladophora globulina</i>
	Nielba	Samica Stęszewska	Mogilnica 2012	Mogilnica 2013	Konójad 2013	Politolgia	Malta		
<i>Achnanthes clevei</i> Grunow in Cleve & Grunow						+			
<i>Achnanthes hungarica</i> Grun.	+			+				+	
<i>Achnanthes lanceolata</i> (Bréb.) Grunow	+		+	+	+			+	
<i>Achnanthes lanceolata</i> var. <i>boyei</i> (Ost.) Lange-Bertalot	+			+			+		
<i>Achnanthes linearis</i> (W. Sm.) Grunow	+	+		+		+			
<i>Achnanthidium minutissimum</i> (Kützing) Czarniecki	+						+	+	
<i>Amphora gracilis</i> var. <i>lanceolata</i> Ehr. ex Kützing	+	+		+					
<i>Amphora ovalis</i> (Kützing) Kützing	+	+			+		+		
<i>Amphora pediculus</i> Kützing								+	
<i>Bacillaria paradoxa</i> J.F.Gmelin									
<i>Caloneis linearis</i> (Grunow) Boyer		+		+					
<i>Cavinula lapidosa</i> (Kraske) Lange-Bertalot					+				
<i>Ceratoneis arcus</i> var. <i>linearis</i> Holmboe	+								

	<i>Cladophora glomerata</i>				<i>Cladophora rivularis</i>			<i>Cladophora fracta</i>	<i>Cladophora globulina</i>
	Nielba	Samica Stęszewska	Mogilnica 2012	Mogilnica 2013	Konojad 2013	Politiologia	Malta		
<i>Cocconeis pediculus</i> Ehrenberg	+	+	+		+	+		+	
<i>Cocconeis placentula</i> Ehrenberg	+	+	+	+	+	+		+	
<i>Cocconeis placentula</i> var. <i>euglypta</i> (Ehrenberg) Grunow	+	+	+	+	+	+		+	
<i>Cocconeis placentula</i> var. <i>linearis</i> (Ehr.) Van Heurck		+							
<i>Cocconeis placentula</i> var. <i>lineata</i> Ehrenberg) Van Heurck	+								
<i>Cocconeis pseudolineata</i> Geitler) Lange-Bertalot						+			
<i>Craticula cuspidata</i> (Kützing) D.G.Mann	+	+			+			+	
<i>Ctenophora pulchella</i> var. <i>lanceolata</i> (O'Meara) L.Bukhtiyarova		+							
<i>Cyclotella atomus</i> Hustedt	+	+							
<i>Cyclotella bodanica</i> Eulenstein ex Grunow		+	+		+			+	
<i>Cyclotella comensis</i> Grunow in van Heurck	+	+							
<i>Cyclotella cyclopuncta</i> Håkansson & J.R.Carter								+	

	<i>Cladophora glomerata</i>				<i>Cladophora rivularis</i>			<i>Cladophora fracta</i>	<i>Cladophora globulina</i>
	Nielba	Samica Steszewska	Mogilnica 2012	Mogilnica 2013	Konojad 2013	Politolgia	Malta		
<i>Cyclotella meneghiniana</i> Kützing	+	+	+	+	+			+	
<i>Cyclotella minima</i> Barber & Carter	+	+	+	+					
<i>Cyclotella ocellata</i> Pantocsek 1901	+	+	+	+	+			+	
<i>Cyclotella operculata</i> (C. Agardh) Brébisson	+	+	+	+	+			I	
<i>Cyclotella planctonica</i> Brunthaler	+			+					
<i>Cyclotella radiosa</i> (Grunow) Lemmermann		+	+	+	+			+	
<i>Cyclotella striata</i> (Kützing) Grunow				+					
<i>Cymatopleura elliptica</i> (Brébisson) W. Smith		+	+	+	+			+	
<i>Cymatopleura elliptica</i> var. <i>constricta</i> Grunow		+							
<i>Cymatopleura elliptica</i> var. <i>hibernica</i> (W. Smith) Hustedt									
<i>Cymbella aspera</i> (Ehrenberg) Cleve								+	
<i>Cymbella caespitosa</i> (Kützing) Brun	+	+	+		+				
<i>Cymbella cistula</i> (Ehrenberg) O. Kirchner	+	+						+	
<i>Cymbella gracilis</i> (Ehrenberg) Kützing	+	+		+	+			+	

	<i>Cladophora glomerata</i>				<i>Cladophora rivularis</i>			<i>Cladophora fracta</i>	<i>Cladophora globulina</i>
	Nielba	Samica Stęszewska	Mogilnica 2012	Mogilnica 2013	Konojad 2013	Politiologia	Malta		
<i>Cymbella lanceolata</i> (C. Agardh) Kirchner					+				
<i>Cymbella minuta</i> Hilse in Rabenhorst		+		+	+			+	
<i>Cymbella prostrata</i> (Berkeley) Cleve	+	+						+	
<i>Cymbella silesiaca</i> Bleisch.	+	+	+	+	+			+	
<i>Cymbella tumidula</i> Grunow in Schmidt	+	+	+	+	+	+		+	
<i>Cymbella turgida</i> W.Gregory	+	+	+	+	+			+	
<i>Denticula kuetzingii</i> Grunow									
<i>Denticula thermalis</i> Kützing									
<i>Diatoma elongata</i> (Lyngbye) C. Agardh		+							
<i>Diatoma elongata</i> var. <i>tenue</i> (C. Agardh) van Heurek		+							
<i>Diatoma hyemalis</i> (Roth) Heiberg		+							
<i>Diatoma vulgare</i> var. <i>productum</i> Grunow		+							
<i>Diatoma vulgaris</i> Bory de Saint-Vincent	+	+		+			+	+	
<i>Diatoma vulgaris</i> f. <i>lineare</i> (Grunow) Bukhtiyarova		+							

		<i>Cladophora glomerata</i>		<i>Cladophora rivularis</i>		<i>Cladophora fracta</i>		<i>Cladophora globulina</i>	
	Nielba	Samica Stęszewska	Mogilnica 2012	Mogilnica 2013	Konojad 2013		Politologia		Malta
<i>Diatoma vulgare</i> var. <i>ovale</i> (Fricke) Hustedt					+				
<i>Encyonopsis microcephala</i> (Grunow) Krammer						+			
<i>Epithemia argus</i> (Ehrenberg) Kützing			+		+				+
<i>Epithemia argus</i> var. <i>alpestris</i> (W.Smith) Grunow					+				
<i>Epithemia argus</i> var. <i>capitata</i> Fricke					+				
<i>Epithemia argus</i> var. <i>longicornis</i> (Ehrenberg) Grunow					+				+
<i>Epithemia cistula</i> (Ehrenberg) Ralfs					+				+
<i>Epithemia frickers</i> Krammer					+				
<i>Epithemia hyndemanni</i> W.Smit					+				
<i>Epithemia intermedia</i> Fricke in Schmidt					+				
<i>Epithemia mulleri</i> Fricke			+						
<i>Epithemia ocellata</i> (Ehrenberg) Kützing					+			+	
<i>Epithemia sores</i> Kützing					+				+
<i>Epithemia sores</i> var. <i>gracilis</i> Hustedt					+				



	<i>Cladophora glomerata</i>			<i>Cladophora rivularis</i>			<i>Cladophora fracta</i>	<i>Cladophora globulina</i>
	Nielba	Samica Stęszewska	Mogilnica 2012	Mogilnica 2013	Konojad 2013	Politolgia	Malta	
<i>Epithemia turgida</i> (Ehrenberg) Kützing		+			+		+	+
<i>Epithemia turgida</i> var. <i>granulata</i> (Ehr.) Brun					+			+
<i>Epithemia turgida</i> var. <i>wasermannii</i> (Ehrenberg) Grunow					+			+
<i>Epithemia zebra</i> (Ehrenberg) Kützing					+			+
<i>Epithemia zebra</i> var. <i>porcellus</i> (Kützing) Grunow								+
<i>Epithemia zebra</i> var. <i>saxonica</i> (Kützing) Grunow					+			+
<i>Eunotia nodosa</i> Ehr.								
<i>Eunotia praerupta</i> Ehrenberg							+	
<i>Eunotia tenella</i> (Grunow) Hustedt in Schmidt								+
<i>Fragilaria acus</i> (Kützing) Lange-Bertalot								+
<i>Fragilaria capucina</i> Desmazières							+	+
<i>Fragilaria capucina</i> var. <i>mesolepta</i> (Rabenhorst) Rabenhorst								+

	<i>Cladophora glomerata</i>				<i>Cladophora rivularis</i>	<i>Cladophora fracta</i>	<i>Cladophora globulina</i>
	Nielba	Samica Stęszewska	Mogilnica 2012	Mogilnica 2013	Konojad 2013	Politołogia	Malta
<i>Fragilaria capucina</i> var. <i>vaucheriae</i> (Kützing) Lange-Bertalot			+				+
<i>Fragilaria construens</i> (Ehrenberg) Grunow	+					+	
<i>Fragilaria crotonensis</i> Kitton			+	+			+
<i>Fragilaria famelica</i> (Kützing) Lange-Bertalot							
<i>Fragilaria pectinalis</i> (O.F.Müller) Lyngbye	+						
<i>Fragilaria radians</i> (Kützing) D.M.Williams & Round		+					
<i>Fragilariforma bicapitata</i> (Mayer) D.M.Williams & Round						+	
<i>Fragilariforma virescens</i> (Ralfs) D.M.Williams & Round		+		+			
<i>Geissleria similis</i> (Krasske) Lange-Bertalot & Metzeltin	+	+	+	+	+		+
<i>Gomphonema acuminatum</i> Ehrenberg	+	+	+	+	+		+
<i>Gomphonema affine</i> Kützing	+	+	+	+	+	+	+

	<i>Cladophora glomerata</i>				<i>Cladophora rivularis</i>			<i>Cladophora fracta</i>	<i>Cladophora globulina</i>
	Nielba	Samica Stęszewska	Mogilnica 2012	Mogilnica 2013	Konojad 2013	Politiologia	Malta		
<i>Gomphonema angustatum</i> (Kützing) Rabenhorst	+	+		+					
<i>Gomphonema augur</i> Ehrenberg	+	+	+					+	
<i>Gomphonema capitatum</i> Ehrenberg			+		+				
<i>Gomphonema clavatum</i> Ehrenberg				+	+			+	
<i>Gomphonema exiguum</i> Kützing							+		
<i>Gomphonema exiguum</i> var. <i>exiguum</i> Kützing									
<i>Gomphonema exiguum</i> var. <i>minutissima</i> H.F. Van Heurck									
<i>Gomphonema gracile</i> Ehrenberg	+	+	+	+	+			+	
<i>Gomphonema helveticum</i> Brun		+							
<i>Gomphonema italicum</i> Kützing		+							
<i>Gomphonema lagerheimii</i> A. Cleve							+		
<i>Gomphonema lanceolatum</i> var. <i>insignis</i> (W.Gregory) Cleve		+							

	<i>Cladophora glomerata</i>			<i>Cladophora rivularis</i>	<i>Cladophora fructa</i>	<i>Cladophora globulina</i>
	Nielba	Samica Stęszewska	Mogilnica 2012	Mogilnica 2013	Konojad 2013	Malta
<i>Gomphonema longiceps</i> var. <i>subclavata</i> (Grunow) F.Hustedt					+	
<i>Gomphonema micropus</i> Kützing		+				
<i>Gomphonema minutissimum</i> Greville		+				
<i>Gomphonema minutum</i> (C.Agardh) C.Agardh		+	+	+	+	+
<i>Gomphonema olivaceum</i> (Hornemann) Kützing	+	+	+	+	+	+
<i>Gomphonema olivaceum</i> var. <i>calcareum</i> (Cleve) Van Heurck						
<i>Gomphonema pala</i> E.Reichardt		+				
<i>Gomphonema parvulum</i> (Kützing) Kützing	+	+	+	+	+	+
<i>Gomphonema productum</i> (Grunow) Lange-Bertalot & Reichardt			+	+		
<i>Gomphonema pseudoaugur</i> Lange-Bertalot			+	+		
<i>Gomphonema subclavatum</i> (Grunow) Grunow		+	+	+	+	+
<i>Gomphonema truncatum</i> Ehrenberg	+	+				
<i>Gomphonema vibrio</i> Ehrenberg						+

	<i>Cladophora glomerata</i>				<i>Cladophora rivularis</i>			<i>Cladophora fracta</i>	<i>Cladophora globulina</i>
	Nielba	Samica Stęszewska	Mogilnica 2012	Mogilnica 2013	Konojad 2013	Politiologia	Malta		
<i>Gyrosigma acuminatum</i> (Kützing) Rabenhorst	+		+						
<i>Hannaea arcus</i> (Ehrenberg) R.M.Patrick		+							
<i>Hantzschia amphioxys</i> (Ehrenberg) Grunow								+	
<i>Hantzschia elongata</i> (Hantzsch) Grunow		+						+	
<i>Hippodonta capitata</i> (Ehrenberg) Lange-Bertalot, Metz. & Witk.	+		+		+			+	
<i>Hippodonta hungarica</i> (Grunow) Lange-Bertalot, Metz. & Witk.		+	+		+			+	
<i>Mastogloia lacustris</i> (Grunow) Van Heureck		+							
<i>Mayamaea atomus</i> (Kützing) Lange-Bertalot			+		+				
<i>Melosira varians</i> C.Agardh	+	+	+		+			+	
<i>Meridion circulare</i> (Greville) C.Agardh		+			+			+	
<i>Navicula affinis</i> Ehrenberg					+				
<i>Navicula anglica</i> Ralfs		+							
<i>Navicula bryophila</i> J.B.Petersen	+				+		+	+	
<i>Navicula cincta</i> (Ehrenberg) Ralfs	+	+	+		+		+	+	

	<i>Cladophora glomerata</i>				Konojad 2013	<i>Cladophora rivularis fracta</i>	Politiologia	Malta
	Nielba	Samica Stęszewska	Mogilnica 2012	Mogilnica 2013				
<i>Navicula clementis</i> Grunow			+	+	+			
<i>Navicula cryptocephala</i> Kützing	+	+	+	+	+	+	+	+
<i>Navicula cryptocephala</i> var. <i>veneta</i> (Kützing) Rabenhorst	+	+	+	+	+	+	+	+
<i>Navicula cuspidata</i> var. <i>cuspidata</i> (Kützing) Kützing		+						
<i>Navicula lanceolata</i> Ehrenberg	+	+	+	+	+			+
<i>Navicula menisculus</i> Schumann	+	+	+	+	+	+	+	+
<i>Navicula oblonga</i> (Kützing) Kützing	+	+						
<i>Navicula palea</i> Hassall						+		
<i>Navicula peregrina</i> (Ehrenberg) Kützing			+					
<i>Navicula perminuta</i> Grunow	+			+			+	+
<i>Navicula pseudoanglica</i> Lange-Bertalot		+		+				
<i>Navicula recognita</i> Torika		+						
<i>Navicula recta</i> J. Brun & Héribaud-Joseph						+		+
<i>Navicula reinhardtii</i> (Grunow) Grunow	+			+				+

	<i>Cladophora glomerata</i>				<i>Cladophora rivularis</i>			<i>Cladophora fracta</i>	<i>Cladophora globulina</i>
	Nielba	Samica Stęszewska	Mogilnica 2012	Mogilnica 2013	Konojad 2013	Politiologia	Malta		
<i>Navicula rhynchocephala</i> Kützing			+						
<i>Navicula subrotundata</i> Hustedt	+				+				
<i>Navicula tripunctata</i> (O.F.Müller) Bory de Saint-Vincent	+	+						+	
<i>Navicula trivialis</i> Lange-Bertalot	+	+	+	+	+	+		+	
<i>Navicula viridula</i> (Kützing) Ehrenberg		+						+	
<i>Neidium iridis</i> (Ehrenberg) Cleve							+		
<i>Nitzschia amphibia</i> Grunow		+							
<i>Nitzschia angustata</i> (W. Smith) Grunow in Cleve & Grunow								+	
<i>Nitzschia angustata</i> var. <i>acuta</i> Grunow		+							
<i>Nitzschia commutata</i> Grunow		+		+	+				
<i>Nitzschia filiformis</i> (W.Smith) Hustedt									
<i>Nitzschia incospicua</i> Grunow	+	+	+	+	+			+	
<i>Nitzschia incospicua</i> Grunow		+							
<i>Nitzschia kittlii</i> Grunow									

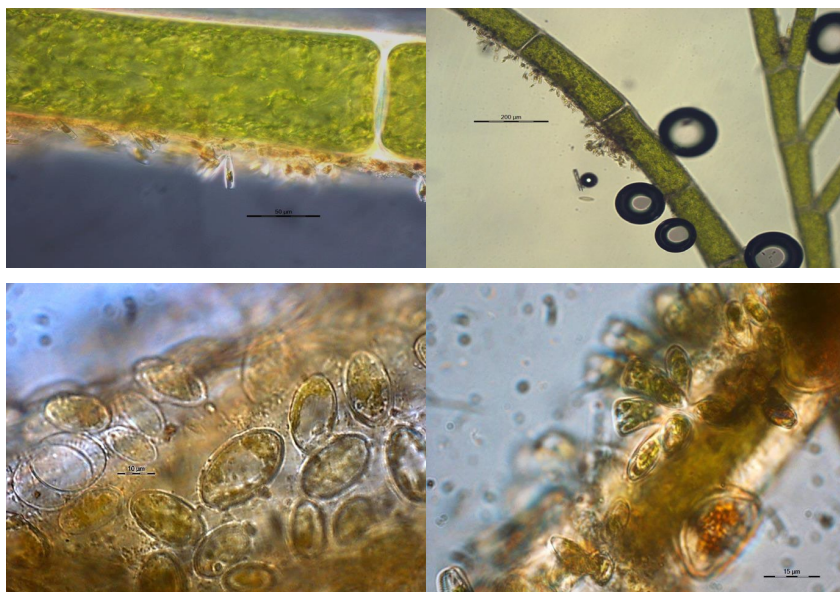
	<i>Cladophora glomerata</i>				<i>Cladophora rivularis</i>	<i>Cladophora fructa</i>	<i>Cladophora globulina</i>
	Nielba	Samica Steszewska	Mogilnica 2012	Mogilnica 2013	Konojad 2013	Politolgia	Malta
<i>Nitzschia linearis</i> W.Smith	+	+		+			+
<i>Nitzschia ovalis</i> H.J.Amott	+	+					
<i>Nitzschia palea</i> (Kützing) W.Smith	+	+	+	+	+		+
<i>Nitzschia paleacea</i> Grunow	+						
<i>Nitzschia perminuta</i> (Grunow) M.Peragallo			+	+	+		
<i>Nitzschia recta</i> Hantzsch ex Rabenhorst	+	+	+	+	+		+
<i>Nitzschia sigma</i> (Kützing) W.Smith		+					
<i>Nitzschia sigmoidea</i> (Nitzsch) W.Smith		+					
<i>Nitzschia sublinearis</i> Hustedt		+					
<i>Nitzschia thermalis</i> var. <i>minor</i> Hilse		+					
<i>Pinnularia viridis</i> (Nitzsch) Ehrenberg						+	
<i>Placoneis gastrum</i> (Ehrenberg) Mereschkovsky			+				
<i>Placoneis placentula</i> (Ehrenberg) Mereschkovsky	+		+	+	+		+
<i>Rhapalodia</i> sp.	+						



	<i>Cladophora glomerata</i>			<i>Cladophora rivularis</i>			<i>Cladophora fracta</i>	<i>Cladophora globulina</i>
	Nielba	Samica Stęszewska	Mogilnica 2012	Mogilnica 2013	Konojad 2013	Politiologia	Malta	
<i>Rhopalodia gibba</i> (Ehrenberg) Otto Müller						+		+
<i>Sellaphora pupula</i> (Kützing) Mereschkovsky	+				+			
<i>Stephanodiscus hantzschii</i> Grunow						+		
<i>Surirella birostrata</i> Hustedt		+	+			+		
<i>Surirella biseriata</i> Brébisson		+	+			+		
<i>Surirella diadyma</i> Kützing								
<i>Surirella elegans</i> Ehrenberg			+					
<i>Surirella linearis</i> W. Smith								+
<i>Surirella minuta</i> Breb. ex. Kützing					+			
<i>Surirella ovata</i> var. <i>crumena</i> (Brébisson) Hustedt		+						
<i>Surirella striatula</i> Turpin								+
<i>Surirella tenera</i> W. Gregory			+					
<i>Tabularia fasciculata</i> (C. Agardh) D.M. Williams & Round		+	+		+			+
<i>Tabularia tabulata</i> (C. A. Agardh) Snoeijs		+	+					

	<i>Cladophora glomerata</i>			<i>Cladophora rivularis</i>	<i>Cladophora fructa</i>	<i>Cladophora globulina</i>
	Nielba	Samica Stęszewska	Mogilnica 2012	Mogilnica 2013	Konojad 2013	Malta
<i>Tryblionella acuta</i> (Cleve) D.G.Mann		+				
<i>Tryblionella angustata</i> W.Smith		+	+	+		
<i>Ulnaria acus</i> (Kützing) M.Aboal		+	+	+		
<i>Ulnaria biceps</i> (Kützing) P.Compère in Jahn et al		+	+	+		
<i>Ulnaria delicatissima</i> var. <i>angustissima</i> (Grunow) M.Aboal & P.C.Silva		+				
<i>Ulnaria oxyrhynchus</i> (Kützing) M.Aboal			+			
<i>Ulnaria ulna</i> (Nitzsch) P.Compère	+	+		+	+	+
<i>Ulnaria ulna</i> var. <i>aequalis</i> (Kützing) M.Aboal		+	+			
Liczba taksonów	64	101	58	67	68	76

Plechymakroglonów są chętnie zasiedlane przez okrzemki (Ryc. 11). Struktura jakościowa, ilościowa i biomasy okrzemek (*Bacillariophyceae*) na poszczególnych makroglonach była zróżnicowana. Największe bogactwo gatunkowe organizmów poroślowych zaobserwowano na *Cladophora glomerata* a zdecydowanym dominantem zarówno ze względu na biomasę jak i na liczebność komórek były gatunki z rodzaju *Cocconeis*. W przypadku *Cladophora globulina* również bogactwo gatunkowe było duże, jednak całkowita biomasa i liczebność komórek były zdecydowanie niższe w stosunku do gatunku *Cladophora glomerata*. Również struktura gatunków dominujących była bardziej zróżnicowana i obejmowała gatunki z rodzaju *Cocconeis* i *Gomphonema* (35% całkowitej liczebności) oraz *Cymatopleura* (ok. 10%). Natomiast pod względem biomasy ostatni wymieniony gatunek stanowił 80% biomasy całkowitej. Jeszcze mniejsze bogactwo gatunkowe zaobserwowano na plesze *Cladophora rivularis*, gdzie taksony z rodzaju *Epithemia* stanowiły po ok. 60% w liczebności i biomacie całkowitej, a rodzaj *Cocconeis* reprezentowany był zaledwie w 20%. Najmniejszą bioróżnorodność stwierdzono na *Cladophora fracta*, z dominacją ilościową rodzaju *Gomphonema* (40%), *Navicula* (29%) oraz *Cocconeis* (10%); w przypadku biomasy ok. 80% stanowił rodzaj *Cymatopleura*.



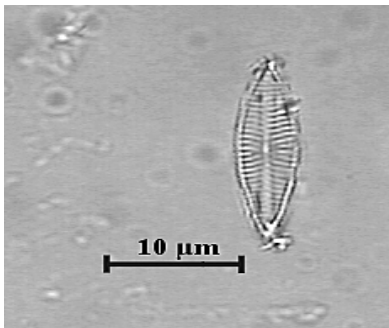
Ryc. 11. Bogactwo epifitycznych okrzemek na plechach *Cladophora* sp. (fot. K. Lępkowska).

Ze względu na biomasę zdecydowanym dominantem na plesze *Cladophora glomerata* były: *Cocconeis placentula*, *Cocconeis pediculus*, *Cymatopleura elliptica*, *Navicula menisculus*. Na plechach *Cladophora rivularis* dominującymi gatunkami były: *Epithemia turgida*, *Cocconeis placentula*, *Epithemia sores* var. *gracilis*, *Epithemia sores* oraz *Cymatopleura elliptica*. Ostatni z wymienionych gatunków był zdecydowanym dominantem także na *Cladophora fracta* (gdzie po za nim dużo było okazów *Navicula perminuta*, *Cocconeis placentula*, *Gomphonema minutum*, *Gomphonema parvulum*) oraz *Cladophora globulina* (tu współdominowały: *Cocconeis placentula*, *Surirella striatula*, *Ulnaria ulna*, *Gomphonema olivaceum*). Tabela 2 przedstawia dominanty na poszczególnych gatunkach makrozielenic nitkowych z rodzaju *Cladophora*, a ryc. 12 przykładowe gatunki dominujące.

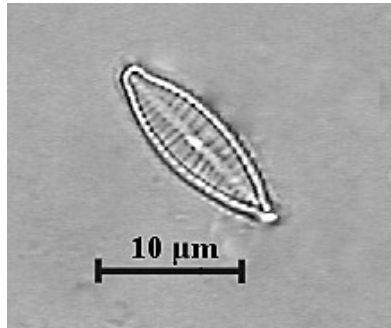


*Cocconeis placentula* var. *lineata*

*Cocconeis pediculus*



*Navicula menisculus*



*Gomphonema parvulum*

Ryc. 12. Przykładowe gatunki okrzemek dominujące na *Cladophora* sp. (fot. K. Łepkowska).

Analizując różnorodność gatunkową, na wszystkich rodzajach makroglonów najliczniej spotykano gatunki z rodzaju *Gomphonema* (ok. 8-20 taksonów) oraz *Navicula* (8 – 21 taksonów). Na *Cladophora glomerata* zaobserwowano także duże bogactwo gatunkowe w rodzaju *Nitzschia* (17), a na *Cladophora rivularis* w rodzaju *Epithemia* (17).

Pomimo tak dużego zróżnicowania taksonomicznego epifitycznych okrzemek na poszczególnych plechach makroglonów zaobserwowano pewne podobieństwo w ekologii poroślowych organizmów. Biorąc pod uwagę indeks Van Dama i in. (1994) oceniono podstawowe parametry charakteryzujące siedliska preferowane przez poszczególne okrzemki. Z analiz wynika, że na każdej plesze dominującą grupą były okrzemki preferujące wody bardzo żyzne (eutroficzne), o pH alkalifilnym i dużym nasyceniu wody tlenem; zdecydowaną przewagę osiągnęły organizmy  $\beta$ -mezosaprobowe. Na podstawie indeksu Luc Denysa (1991/92) stwierdzono niezależnie od gatunku makrozielenicy dominację organizmów peryfitonowych oraz bentosowych.

Tabela 2. Struktura dominujących gatunków okrzemek na poszczególnych plechach *Cladophora* (% – oznacza udział procentowy gatunku w całkowitej biomacie okrzemek w danym zbiorowisku organizmów poroślowych).

<b>Cladophora glomerata</b>		<b>%</b>	<b>Cladophora rivularis</b>		<b>%</b>
<b>Nielba</b>	<i>Cocconeis placentula</i> Ehrenberg	55,0	<b>Konojad 2013</b>	<i>Epithemia turgida</i> (Ehr.) Kützing	35,0
	<i>Cocconeis pediculus</i> Ehrenberg	32,1		<i>Cocconeis placentula</i> Ehrenberg	17,6
	<i>Cocconeis placentula</i> var. <i>euglypta</i> (Ehr.) Grunow	7,5		<i>Epithemia sorex</i> var. <i>gracilis</i> Hustedt	9,9
	<i>Gomphonema olivaceum</i> (Horn.) Kützing	1,0		<i>Epithemia sorex</i> Kützing	9,2
	<i>Navicula menisculus</i> Schumann	0,4		<i>Cymatopleura elliptica</i> (Bréb.) W.Smith	5,5

Samica Stęszewska	<i>Cocconeis placentula</i> Ehrenberg	58,3	Politologia	<b>Cladophora fracta</b>	
	<i>Cocconeis placentula</i> var. <i>euglypta</i> (Ehr.) Grunow	10,5		<i>Cymatopleura elliptica</i> (Bréb.) W.Smith	81,4
	<i>Cocconeis pediculus</i> Ehrenberg	9,0		<i>Navicula perminuta</i> Grunow in van Heurek	6,2
	<i>Navicula oblonga</i> (Kütz.) Kützing	2,9		<i>Cocconeis placentula</i> Ehrenberg	4,1
	<i>Cymbella turgida</i> W.Gregory	2,8		<i>Gomphonema minutum</i> (Ag.) C.Agardh	1,1
Mogilnica 2012	<i>Cocconeis placentula</i> Ehrenberg	62,9	Malta	<i>Gomphonema parvulum</i> (Kütz.) Kützing	0,9
	<i>Cocconeis pediculus</i> Ehrenberg	27,7		<b>Cladophora globulina</b>	
	<i>Cocconeis placentula</i> var. <i>euglypta</i> (Ehr.) Grunow	1,7		<i>Cymatopleura elliptica</i> (Bréb.) W.Smith	79,2
	<i>Cymatopleura elliptica</i> (Bréb.) W.Smith	1,2		<i>Cocconeis placentula</i> Ehrenberg	9,5
Mogilnica 2013	<i>Navicula menisculus</i> Schumann	0,9	<i>Surirella striatula</i> Turpin	5,1	
	<i>Cymatopleura elliptica</i> (Bréb.) W.Smith	87,6	<i>Ulnaria ulna</i> (Nitzsch) P.Compère in Jahn <i>et al.</i>	1,5	
	<i>Cocconeis placentula</i> var. <i>euglypta</i> (Ehr.) Grunow	6,2	<i>Gomphonema olivaceum</i> (Horn.) Kützing	1,5	
	<i>Cocconeis placentula</i> Ehrenberg	4,3			
	<i>Navicula menisculus</i> Schumann	1,0			
	<i>Cyclotella meneghiniana</i> Kützing	0,4			

## DYSKUSJA

Plechy z rodzaju *Cladophora* są doskonałym substratem do zasiedlania przez okrzemki. Pomimo że badania skupiły się tylko na zbiorowisku okrzemek występujących na przedstawicielach jednego rodzaju makrozielenic, to zaobserwowano znaczne różnice pomiędzy poszczególnymi gatunkami

*Cladophora* w preferencji do zasiedlania ich plech przez określone gatunki okrzemek. Analizy diatomologiczne plech zielenic nitkowatych pozwoliły na ocenę struktury zbiorowisk peryfitonowych, których istnienie jest uzależnione w dużej mierze od podłoża, na którym mogą bytować. Okrzemki chętniej zasiedlają podłoża chropowate, gdyż łatwiej jest się do nich przytwierdzić. Obserwacje pochodzące z niniejszych badań potwierdziły tę tendencję gdyż wszystkie badane plechy *Cladophora* wykazywały dużą chropowatość, jednak równocześnie różniły się szerokością plecha a także liczbą rozgałęzień. *Cladophora glomerata* była z reguły przytwierdzona do dna, co mogło determinować skład okrzemek ze względu na ich migrację z osadów. Ponadto jej plechy były bardzo gęsto i silnie porozgałęziane. Natomiast z pozostałych gatunków gałęzatek *Cladophora globulina* jest zdecydowanie delikatniejsza, *Cladophora rivularis* ma długie plechy i również nie rozgałęziane, a plechy *Cladophora fracta* mają mało rozgałęzień i jeśli już występują to są pod kątem rozwartym, co sprawia, że nici mają ze sobą ograniczony kontakt. Zdecydowanie może to wpływać na liczebność oraz strukturę gatunków dominujących okrzemek w zbiorowiskach epifitów.

Okrzemki w najprostszym ujęciu dzielą się na pierzaste (symetria dwuboczna) oraz centryczne (symetria promienista) (Van den Hoek i in. 1995, South i Whittick 1996). W trakcie badań stwierdzono, że na każdej plechse niezależnie od gatunku *Cladophora* formy pierzaste stanowiły powyżej 70% ogólnej liczby taksonów. Komórki z tego typu w zdecydowanej większości wyposażone są w szczelinę (rafę), dzięki której zyskują mobilność, co ułatwia im kolonizację podłoża. Łatwiej jest im zasiedlać plechy gdyż mogą przytwierdzać się zarówno pasem obwodowym lub rafą, a niektóre posiadają zdolność do tworzenia celulozowych stylików, dzięki którym również mogą przytwierdzać się do podłoża, jednocześnie mając dostęp do plechy i zajmując jej małą powierzchnię. Tę zdolność posiadają gatunki z rodzaju *Gomphonema* oraz *Cymbella*. Plechy badanych makroglonów najchętniej zasiedlane były przez gatunki z rodzaju *Navicula* (gatunek posiada dwie symetryczne rafy) oraz *Gomphonema* (dwie niesymetryczne rafy, wytwarzanie stylików), na niektórych stanowiskach także *Cocconeis* (jedna rafa) i *Epithemia* (jedna rafa).

Największą liczbę gatunków okrzemek zaobserwowano w przypadku *Cladophora glomerata* (Linnaeus) Kützing, do czego mogła przyczynić się chropowata powierzchnia jej plech umożliwiającą przytwierdzenie poszczególnych komórek okrzemek. Zasiedlone plechy były zdominowane przez gatunki z rodzaju *Cocconeis*, m.in. *Cocconeis placentula* i jej odmiany, a także *Cocconeis pediculus*. Badacze z zespołu Comte (2002) w swoich badaniach na plechach tego gatunku również stwierdzili największe liczebności



komórek w obrębie *Cocconeis pediculus* oraz *Achnanthes minutissima*. Jednak w ich badaniach bogactwo gatunkowe było zdecydowanie niższe aniżeli stwierdzone na plechach z terenu Wielkopolski. Nie mniej gatunki stwierdzone przez Comte były również obserwowane w niniejszych badaniach. Największy udział *Cocconeis* był związany z pionierskim charakterem tego gatunku, który jako pierwszy zasiedla plechy, rozmnaża się bardzo szybko i ogranicza dostęp innym organizmom do podłoża (Lepkowska 2012) i składników pokarmowych. Pozostałe gatunki okrzemek nie stanowiły więcej niż 10% całkowitej biomasy, choć występowały licznie w zbiorowisku, m.in.: *Gomphonema olivaceum* (Horn.) Kützing, *Gomphonema parvulum* (Kütz.) Kützing i *Gomphonema truncatum* Ehrenberg, które potrafią wytwarzać styliki a także *Navicula cryptocephala* Kützing, *Navicula menisculus* Schumann, *Navicula perminuta* Grunow in van Heurck, *Navicula recta* J.Brun & Héribaud-Joseph. Dominację w biomacie czasami osiągały także *Cymatopleura* (*Cymatopleura elliptica* (Brébisson)) W. Smith; *Cymatopleura elliptica* var. *constricta* Grunow, *Cymatopleura elliptica* var. *hibernica* (W. Smith) Hustedt), co jest zrozumiałe, gdyż gatunki te są zdecydowanie większe i cięższe od pozostałych gatunków okrzemek.

*Cladophora globulina* (Kütz.) Kützing także była chętnie zasiedlana przez okrzemki, gdyż zaobserwowano tam 76 taksonów. Plechy *Cladophora globulina* wykazują szorstkość powierzchni, co mogło sprzyjać osadzeniu się okrzemek. Cechą charakterystyczną *Cladophora globulina* w stosunku do *Cladophora glomerata* są zdecydowanie delikatniejsze nici. Biomasa i liczebność ogólna okrzemek na plesze tego makroglona była zdecydowanie niższa aniżeli na opisanej wyżej *Cladophora glomerata*. Różnice zaobserwowano także w kompozycji organizmów poroślowych gdyż stwierdzono brak zdecydowanego dominanta pod względem liczebności komórek. Na *Cladophora globulina* przedstawiciele *Cocconeis* oraz *Gomphonema* stanowiły po 35% a *Cymatopleura* ok. 10%. Tylko w przypadku biomasy ostatni wymieniony gatunek osiągnął zdecydowaną przewagę nad pozostałymi okrzemkami, gdyż stanowił około 80% biomasy całkowitej. W strukturze gatunków osiągających przewagę liczebności komórek nad innymi gatunkami okrzemek były *Cymatopleura elliptica* (Bréb.) W. Smith, *Cocconeis placentula* Ehrenberg, *Surirella striatula* Turpin, *Unaria ulna* (Nitzsch) P.Compère in Jahn et al. oraz *Gomphonema olivaceum* (Horn.) Kützing.

Nieco mniej chętnie zasiedlane były plechy *Cladophora rivularis* (Linnaeus) Hoek, na której odnotowano jedynie 68 taksonów okrzemek. Cecha charakterystyczną tego gatunku są długie i nieporozgałęziane plechy. Na tym gatunku zielenicy nitkowatej odnotowano zdecydowanie mniej komórek okrzemek aniżeli na *Cladophora glomerata*, jednak zdecydowanie więcej niż



na *Cladophora fracta*. Na plesze *Cladophora rivularis* zdecydowanie inaczej wyglądała struktura liczebność oraz biomasa okrzemek, gdzie przewagę ilościową osiągnęły taksony z rodzaju *Epithemia*, zaś rodzaj *Cocconeis* w tym przypadku stanowił jedynie 20% ogólnej liczebności, ustępując miejsca dla rodzaju *Epithemia*. Wśród dominantów pojawiły się: *Epithemia turgida* (Ehr.) Kützing, *Cocconeis placentula* Ehrenberg, *Epithemia sores* var. *gracilis* Hustedt, *Epithemia sores* Kützing, *Cymatopleura elliptica* (Bréb.) W. Smith. Plechy *Cladophora rivularis* tworzyły bardziej specyficzne środowisko niż inne gatunki z rodzaju *Cladophora*.

*Cladophora fracta* (O.F. Müller ex Vahl) Kützing, to gatunek makroglona zdecydowanie najmniej chętnie zasiedlany przez okrzemki – zanotowano na nim jedynie 44 taksony okrzemek. Charakteryzuje się on nielicznymi rozgałęzieniami i jeśli występują to są one zazwyczaj ułożone pod kątem rozwartym od osi głównej, co sprawia, że poszczególne nici nie mogą się między sobą plątać. Skład i liczebność okrzemek wyraźnie różniła się w stosunku do stwierdzonych na pozostałych gatunkach makrozielonic. Największą liczebność osiągnęły tu taksony z rodzaju *Gomphonema* (40%), m.in. *Gomphonema acuminatum* Ehrenberg, *Gomphonema angustatum* (Kützing) Rabenhorst, *Gomphonema olivaceum* (Horn.) Kützing, następnie *Navicula* (29%) oraz *Cocconeis* 10%. Ze względu na biomasę podobnie jak w przypadku innych gatunków z rodzaju *Cladophora* w zbiorowisku okrzemek dominację uzyskała *Cymatopleura elliptica*. Wśród gatunków dominujących pojawiły się: *Cymatopleura elliptica* (Bréb.) W. Smith, *Navicula perminuta* Grunow in van Heurck, *Cocconeis placentula* Ehrenberg, *Gomphonema minutum* (Ag.) C. Agardh i *Gomphonema parvulum* (Kütz.) Kützing. Mimo mniejszej liczby taksonów odnotowano jednak heterogeniczność zbiorowisk okrzemek epifitycznych na powierzchni plech tego gatunku.

Czynnikiem wpływającym na układ gatunków dominujących w zbiorowiskach organizmów poroślowych jest charakter badanego ekosystemu. W przypadku rzek, woda jest w ciągłym ruchu, prąd może być miejscami silniejszy miejscami słabszy, zatem okrzemki mogą być odrywane, przenoszone w inne miejsce. Również z osadu okrzemki mogą być podrywane i przenoszone na plechy makroglonów. Natomiast w przypadku wód stagnujących, falowanie jest zdecydowanie mniejsze, gdyż główną rolę odgrywa tu wiatr, który powodując turbulencję wody może także powodować zmiany w strukturze dominujących epifitów. Ponadto w jeziorach za ruch wody mogą być odpowiedzialni ludzie, np. Zbiornik Maltański w Poznaniu jest wykorzystywany rekreacyjnie, przez co ludzie jak i sprzęty wodne mogą wprowadzać wodę w ruch.

Decydującym czynnikiem dla epifitów jest jednak chemizm wód, który

w dużej mierze jest uzależniony od charakteru zlewni, jakości skał, roślinności, dopływów oraz działalności człowieka. Przede wszystkim ogromną rolę odgrywa stężenie azotu i fosforu w wodzie. Gdy stosunek obu tych pierwiastków jest niski, wpływa to ograniczająco na wzrost glonów. Dla glonów jony azotu amonowego są bardziej korzystne energetycznie niż pozostałe formy azotu, które muszą zostać zredukowane (Gumiński 1990, Dojlido 1995). Ponadto niezbędny jest dwutlenek węgla, który jest potrzebny do przeprowadzenia procesu fotosyntezy.

Również temperatura jest ważnym czynnikiem wpływającym na rozwój organizmów wodnych, gdyż ma ona wpływ na tempo reakcji chemicznych oraz metabolizmu. Peryfiton zdecydowanie preferuje stałe temperatury wody. Tlen jest także ważnym parametrem, niewiele organizmów potrafi żyć w warunkach beztlenowych, chociaż są wśród okrzemek gatunki, które są w stanie znieść chwilowe deficyty tlenowe.

Pomimo podobnych warunków siedliskowych zaobserwowano wyraźne zróżnicowanie w składzie gatunkowym i ilościowym zbiorowisk okrzemek. Na jednych makrozielenicach okrzemki osadzały się chętniej, podczas gdy na innych znacznie wolniej i w mniejszych ilościach. Nie można wykluczyć, że mogło to być spowodowane strukturą ściany komórkowej plech poszczególnych gatunków, uwzględniając ilość celulozy pokrywającej plechy, a także substancje wytwarzane przez rośliny, które mogą w jakiś sposób allelopatycznie oddziaływać na zbiorowiska okrzemek. Najmniej taksonów zanotowano na *Cladophora fracta* (O.F. Müller ex Vahl) Kützing, która znajdowała się w małym zbiorniku retencyjnym Politologia, do którego zrzuca się zanieczyszczenia z klimatyzacji – być może wpływa to znacząco na rozwój okrzemek peryfitonowych, powoduje pewną barierę do ich rozwoju. W zależności od warunków hydrologiczno-meteorologicznych w danych latach badawczych, nawet jeden gatunek z zielenic nitkowatych może zdominować mały zbiornik czy ciek, a wraz z nim pojawią się też inne gatunki epifitów.

Podsumowując wiele czynników, może wpływać determinująco bądź ograniczająco na rozwój zbiorowisk okrzemek epifitycznych co może powodować większą lub mniejszą ich heterogeniczność. Najważniejszym czynnikiem jest rodzaj podłoża, do jakiego przytwierdza się taksony, czy jest ono szorstkie czy też gładki, czy jest to mała czy duża powierzchnia, oraz czy warunki pokarmowe są sprzyjające (odpowiednia ilość azotu, fosforu, światła). Ponadto dużą rolę odgrywa oddziaływanie między podłożem a okrzemkami (allelopatia), obecność substancji szkodliwych w wodzie, metali ciężkich czy też toksyn. Również tempo kolonizacji, a także rodzaj gatunków okrzemek, które pojawią się pierwsze na plesze może determinować ich liczebność i wpływać na strukturę zbiorowiska okrzemek. Mogą to być także tak duże organizmy, że

będą zabierały przestrzeń i wpływały ograniczająco na rozwój innych taksonów. Warunki meteorologiczne oraz specyfika hydrologiczna także ma wpływ na kształtowanie się zbiorowisk poroślowych. Bez wątpienia plechy makroglonów zarówno z rodzaju *Cladophora* jak i *Oedogonium* są dobrym substratem do rozwoju gatunków epifitycznych i są chętnie zasiedlane przez okrzemki. *Bacillariophyceae* najprawdopodobniej wybierają podłoże roślinne, ponieważ dostarcza ono im różnych substancji organicznych, które są wydzielane przez rośliny (Kawecka i Eloranta 1994). Przeprowadzone badania potwierdzają, że rozmieszczenie okrzemek jest silnie skorelowane z architekturą substratu zasiedlanych makroglonów oraz warunkami siedliskowymi.

## PODZIĘKOWANIA

Badania były finansowane ze środków Narodowego Centrum Badań (grant Nr PBS/1/A1/2/2012 – Innowacyjna technologia ekstraktów glonowych – komponentów nawozów, pasz i kosmetyków).

## LITERATURA

1. Burchardt L., Łastowski K., Szmajda P. 1994. Różnorodność ekologiczna a bioindykacja. W: Burchardt L. (red.). Teoria i praktyka badań ekologicznych. Idee Ekologiczne Tom 4, Ser. Szkice 3: 27-43.
2. Cattaneo A., Kalff J. 1978. Seasonal changes in the epiphyte community of natural and artificial macrophytes in lake Memphremagog. *Hydrobiologia*, 60: 135-144.
3. Cattaneo A., Kalff J. 1979. Primary production of algae growing on natural and artificial aquatic plants: a study of interaction between epiphytes and their substrate. *Limnol. Oceanogr.*, 24: 1031-1037.
4. Cattaneo A., Kalff J. 1980. The relative contribution of aquatic macrophytes and their epiphytes to the production of macrophyte beds. *Limnol. Oceanogr.*, 25: 280-289.
5. Comte K., Cazauban A. 2002. Structural variations of epiphytic diatoms communities on three macrophytes in a regulated rivers (Durance) in South-East of France. *Ann. Limnol.* 38 (4): 297-305.
6. Denys L. 1991/92. A check-list of the diatoms in the Holocene deposits of the Western Belgian Coastal Plain with a survey of their apparent ecological requirements. I. Introduction, ecological code and complete list. Belgische Ecologische Dienst. Ministerie van Economische Zaken, Berchem – Belgium, No. 246: 41 pp.
7. Dojlido J. 1995. *Chemia wód powierzchniowych*. Białystok:

- Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, s. 5-342.
8. Gumiński S. 1990. Fizjologia glonów i sinic. Wrocław: Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego: 5-206.
  9. Kawecka B., Eloranta P. 1994. Zarys ekologii glonów wód słodkich i środowisk lądowych. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, s. 85-158.
  10. Kramer K., Lange- Bertalot H. 1986. *Bacillariophyceae*. Süßwasserflora von Mitteleuropa; T. 2/1. VEB Gustav Fischer, Verlag. Jena, 876 pp.
  11. Kramer K., Lange- Bertalot H. 1988. *Bacillariophyceae*. Süßwasserflora von Mitteleuropa; T. 2/2. VEB Gustav Fischer, Verlag. Jena, 596 pp.
  12. Kramer K., Lange- Bertalot H. 1991a. *Bacillariophyceae*. Süßwasserflora von Mitteleuropa; T. 2/3. VEB Gustav Fischer, Verlag. Jena, 576 pp.
  13. Kramer K., Lange- Bertalot H. 1991b. *Bacillariophyceae*. Süßwasserflora von Mitteleuropa; T. 2/4. VEB Gustav Fischer, Verlag. Jena, 437 pp.
  14. Lampert W., Sommer V., 1996, *Ekologia wód śródlądowych*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 5-417.
  15. Lange- Bertalot H. 1993. 85 new taxa and much more than 100 taxonomic clarifications supplementary to Süßwasserflora von Mitteleuropa. VEB Gustav Fischer, Verlag. Berlin, Stuttgart, Bibl. Diatom 2, 1-4.
  16. Lange- Bertalot H. 2001. *Navicula sensu stricto*, 10 genera separated from *Navicula sensu lato*, Frustulia. W: Lange- Bertalot H. (ed.): *Diatoms of Europe. Diatoms of the European inland waters and comparable habitats*. A.R.G. Gantner Verlag K.G., 2.
  17. Lepkowska K. 2012. Liczebność *Cocconeis placentula* Ehr. i towarzyszących, jej taksonów okrzemek na różnych typach substratu w rzece Nielbie. Praca licencjacka, Zakład Hydrobiologii UAM, 2012, s. 3-99.
  18. Messyasz B., Kuczyńska-Kippen N. 2006. Periphytic algal communities: a comparison of *Typha angustifolia* L. and *Chara tomentosa* L. beds in three shallow lakes (West Poland). *Polish Journal of Ecology*, 54 (1): 15-27.
  19. Messyasz B., Rybak A., Jułga M. 2009. Settlement of *Ulva prolifera* (O. F. Muller) J. Agardh thalli by epiphytic diatoms. In: *Algal biodiversity in ecosystems of protected areas. 28th International Phycological Conference, Szczecin-Cieszyń Drawskie, 21-24th May 2009*: 87-88.
  20. Messyasz B., Rybak A., Jułga M. 2011. Epiphytic community characteristics from freshwater and seawater taxa of *Ulva*. 30th International Phycological Conference of the Polish Phycological Society, "Taxonomy the queen of science – The beauty of algae",

- Wrocław, 19 – 23rd May 2011. Book of Abstracts, 155.
21. Messyasz B., Pikosz M., Rybak A., 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, Vol.9: 96-106.
  22. Pliński M., Hindak F. 2012. Flora Zatoki Gdańskiej i wód przyległych (Bałtyk Południowy). Zielenice – Chlorophyta (Green Algae). Part one: Filamentous green algae. Gdańsk : Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego.
  23. Podbielkowski Z. 1978. Glony. Warszawa: Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, s. 215.
  24. Pouličkova A., Hašler P., Lysaková M., Spears B. 2008. The ecology of freshwater epipellic algae: an update. Phycologia. 47 (5): 437-450.
  25. South R.G., Whittick A. 1996. Introduction to Phycology. Oxford, London, Edinburgh: Blackwell Scientific Publications, 341 pp.
  26. Starmach K. 1972. Zielenice nitkowate. Flora Słodkowodna Polski. Warszawa-Kraków: PWN.
  27. Van Dam H., Martens A., Sinkeldam J. 1994. A coded checklist and ecological indicators values of freshwater diatoms from the Netherlands. Neth. J. Aquat. Ecol. 28 (1): 117–133.
  28. Van den Hoek C., Mann D. G., Jahns H. M. 1995. Algae. An introduction to phycology. Cambridge University Press, First edition. 5–623.
  29. Wetzel R.G. 1983. Limnology. 2nd ed. Saunders College Publ., New York: 767 pp.
  30. 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.
  31. Winter J. G., Duthie H. C. 2000. Epilithic diatoms as indicators of streams total N and total P concentration. Acta Hydroch. Hydrobiol. 28: 177-178.
  32. Winter J.G., Duthie H. C. 2000. Stream epilithic, epipellic and epiphytic diatoms: habitat fidelity and use in biomonitoring. Aquatic Ecology 34: 345-353.



## Rozdział 9

### **STRUKTURA ZBIOROWISK FITOBENTOSU W PŁYTKIM JEZIORZE ŁEKNEŃSKIM Z INTENSYWNYMI ZAKWITAMI SINIC**

**Beata Messyasz, Dominika Seroka**

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

---

#### **WSTĘP**

Z perspektywy wyników badań hydrobiologicznych przeprowadzanych w Jeziorze Łekneńskim na przestrzeni lat, stwierdza się jego postępującą degradację (Messyasz i Nagengast 2000, Gołdyn i in. 2011). Przyczynia się do tego fakt, iż jest to zbiornik płytki, śródpolny z nieuregulowaną gospodarką ściekową. Dodatkowo jest on zanieczyszczany przez wpływającą do niego rzekę Uszawicę, która prowadzi wodę między innymi z mleczarni w Siedleczku. Jezioro Łekneńskie charakteryzuje duża żyzność wód świadcząca o jego hipertrofii, co potwierdzają duże wartości stężenia chlorofilu-a w wodzie oraz biomasa fitoplanktonu.

Najstarsze badania Jeziora Łekneńskiego dotyczyły jego ichtiofauny w latach od 1952 do 1997 roku (Szeszycki 2000). Analizowano również strukturę fitoplanktonu oraz zbiorowisk roślinności wodnej i szuwarowej w latach 1995 i 1996 (Messyasz i Nagengast 2000). Badania o charakterze paleolimnologicznym przeprowadzono jednorazowo w roku 1996 w zakresie analizy okrzemkowej stropowej części osadów dennych do miąższości 1m (Machowiak-Bennett 2000). Natomiast obszar wokół zbiornika przez wiele lat był obiektem szczegółowych badań archeologicznych (Wyrwa 1994).

Podłoże jest ważnym czynnikiem kształtującym określoną strukturę

taksonomiczną i ilościową zbiorowisk glonów bentosowych a także ich rozmieszczenie (Wetzel 2001, Reynolds 2006, Pouličkova i in. 2008). Bardzo dużą rolę odgrywają zarówno cechy fizyczne podłoża (struktura powierzchni, stopień stabilności osadów) jak i chemiczne (chemizm osadów, metabolity wydzielane przez inne organizmy). W płytkich jeziorach eutroficznych z intensywnymi zakwitami sinic w okresie letnim często dominuje mulisty osad denny. W przypadku takich jezior intensywność rozwoju fitobentosu zależy głównie od głębokości stanowiska badawczego i dostępności promieniowania świetlnego, które dodatkowo ograniczone jest zawiesiną zakwitu sinicowego unoszącego się w toni wodnej. Ponadto ruch wody w przypadku podłoża mulistego może dodatkowo utrudniać kolonizację osadu przez glony epipeliczne.

Glony epipeliczne żyją na powierzchni mułu oraz kilka milimetrów w głąb podłoża. Struktura zbiorowisk fitobentosu obejmuje głównie okrzemki (około 90%), natomiast pozostałe grupy glonów (sinice, zielenice, eugleniny) reprezentowane są nielicznie (Pouličkova i in. 2008). Cechą wyróżniającą organizmy żyjące w podłożu mulistym jest słaba tolerancja na długie okresy ciemności i warunki beztlenowe oraz zdolność do przemieszczania się w kierunku powierzchni osadów (Kawecka i Eloranta 1994, Allan 1998). Zdolność ruchu tych mikroorganizmów jest także przydatna ze względu na brak stabilności mułu, którego warstwa powierzchniowa może być stale burzona przez ruch wody a nawet zwierzęta bentosowe. W literaturze można znaleźć sporo prac o tematyce okrzemek bentosowych, jednakże w znacznej większości prace te dotyczą rzek (Kelly i Whitton 1995, Kwadrans i in. 1998, Rakowska 2000, Torrisi i Dell'Uomo 2006, Wojtal 2006). Nieliczne prace o fitobentosie płytkich jezior eutroficznych dotyczą głównie przedstawienia listy taksonomicznej diatomoflory danego stanowiska i często dotyczą zbiorowisk okrzemek związanych z podłożem piaszczystym (Picińska-Fałtynowicz 2009).

Do tej pory pojawiły się nieliczne doniesienia na temat flory okrzemek znajdujących się w powierzchniowej warstwie mulistych osadów dennych, które występują w Jeziorze Łekneńskim (Messyasz i Nagengast 2000, Machowiak-Bennett 2000). Są to specyficzne warunki, w dużym stopniu niesprzyjające rozwojowi fitobentosu. Każdy ruch wody utrudnia kolonizację tego typu siedlisk przez glony epipeliczne. Wpływają też na to zmiany gradientu temperatury (Wetzel 2001), stężenia biogenów w wodzie i osadach (Kawecka i Eloranta 1994), ale przede wszystkim ilość światła docierającego do dna przy równoczesnym pogarszaniu się jego jakości (Reynolds 1984, 2006). Niestety w Jeziorze Łekneńskim dochodzi do dużych limitacji światła docierającego do głębszych warstw w kolumnie wody zbiornika. Powodem są jedne z najbardziej niepokojących zjawisk, które w nim zachodzą, tj. masowych zakwitów



sinic, głównie *Planktothrix agardhii* (Gom.) Anagn. et Kom. Jest to gatunek charakterystyczny dla płytkich i żyznych zbiorników (Bucka i Wilk-Woźniak 1999, Komárek i Komárkova 2004, Komárek i Anagnostidis 2005, Burchardt i Pawlik-Skowrońska 2005, Stefaniak i in. 2005).

Celem badań mulistych osadów płytkiego, hipertroficznego Jeziora Łekneńskiego była charakterystyka zmienności gatunkowej i ilościowej zbiorowisk glonów epipelicznych oraz ich populacji na tle parametrów fizyczno-chemicznych. Okrzemki są szczególnie przydatnymi glonami do badań stanu jakości wód. Wynika to z faktu, iż pojedyncze taksony posiadają specyficzne optimum i tolerancję na zmianę konkretnego parametru fizycznego czy chemicznego w wodzie lub osadzie dennym, w którym osiągają dużą liczebność i stałość występowania. Właściwości wskaźnikowe okrzemek wykorzystano w interpretacji wyników niniejszych badań.

## CHARAKTERYSTYKA STREFY PSEUDOLITORALU

W płytkich jeziorach eutroficznym sublitoral praktycznie zanika i pionowy zasięg litoralu zmniejsza się. Nadmierna akumulacja warstw mulistego osadu dennego wzrasta do takiego stopnia, że przede wszystkim dno profundalu zaczyna zbliżać się do strefy fotycznej. W ten sposób wykształca się strefa pseudolitoralu. Dostęp światła a zwłaszcza promieniowania bezpośredniego do powierzchni osadów ma istotny wpływ na warunki ekologiczne takiego siedliska. Pomimo faktu, że konsystencja osadu i częściowo także jego inne funkcje pozostają podobne jak w strefie profundalu to rozwój fotosyntetyzujących glonów, inny rytm termiczny i inne podobne czynniki fizyczno-chemiczne osadów wykształcają specyficzny typ biotopu. W swoich badaniach Wolnomiejski i Papis (1974) dokonując analizy zgrupowań zoobentosu w silnie zeutrofizowanym Jeziorze Jeziorak, wskazali na odrębny i swoisty charakter tej strefy jeziornej.

Podobne wnioski w swojej pracy wysnuł Wiśniewski (1980). Dokonał on analizy fito- i zoobentosu oraz parametrów fizyczno-chemicznych trzech stref jeziornych: litoralu, pseudolitoralu i profundalu. Uzyskane wyniki wskazały na to, że w pseudolitoralu badanego Jeziora Gopło występują specyficzne, odrębne, zespoły organizmów bentosowych. Charakter siedliska badany był pod kątem reżimu temperaturowego i tlenowego, chemizmu wody i prądów przydennych. Posiadał on własne lub pośrednie cechy pomiędzy strefą litoralu i profundalu. Najważniejszym wnioskiem jest to, że jest to siedlisko o wysokiej zawartości tlenu, często wyższej niż w litoralu. Dodatkowo Wiśniewski wykonał eksperymentalną zmianę warunków ekologicznych siedliska pseudolitoralowego. Hodował w kuwetach fotograficznych *in situ* faunę i florę z osadów i przynosił je odpowiednio do strefy litoralu i profundalu. Zmiany

jakościowe i ilościowe były tym większe, im większy był stopień modyfikacji od wyjściowych warunków ekologicznych. W fitobentosie Jeziora Gopło w 1977 r. występowały sinice, zielenice oraz okrzemki, które stanowiły nawet do 90% wszystkich organizmów. W analizach diatomologicznych głównym dominantem okazały się okrzemki z rodzaju *Fragilaria* (do 90%). Najczęściej spotykane gatunki to *Fragilaria construens* i *Fragilaria pinnata*. Pozostałe rodzaje to *Navicula*, *Cymatopleura* i *Cocconeis* stanowiące razem 5%. Jest to wynik odmienny od badań Wolnomiejskiego i Papis (1974) gdzie głównym dominantem była zielenica *Ulothrix*, natomiast w mniej licznym zbiorowisku okrzemek po raz kolejny dominowała *Fragilaria*. W obrębie pozostałych grup glonów głównym dominantem wśród sinic była *Oscillatoria simplicissima*, natomiast dla zielenic *Scenedesmus acuminatus*.

Tak więc liczne badania wykazały, że pseudolitoral jest specyficzną strefą ekologiczną, która może występować w płytkich jeziorach eutroficznych. Powstaje ona w wyniku procesu wypływania pierwotnie profundalowych partii dna i posiada pewne właściwości ekologiczne profundalu i litoralu. W strefie tej występują odrębne i specyficzne zespoły fito- i zoobentosu, oraz warunki fizyczno-chemiczne. Ze względu na płytkość siedlisk pseudolitoralowych stabilność faunistyczna zależy od stabilności kolumny wody. Gwałtowne i znaczne wypływanie siedliska powoduje zmiany w jego zespole faunistycznym (Wiśniewski 1980).

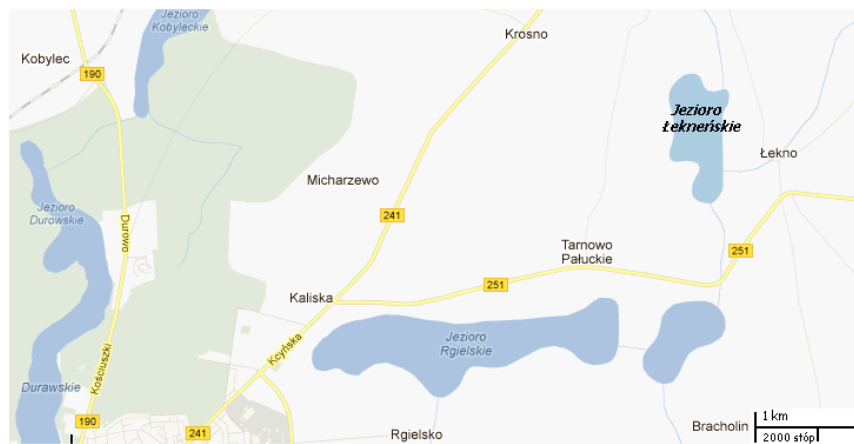
Prace Wolnomiejski i Papis (1974) oraz Wiśniewski (1980) uwzględniają po raz pierwszy informacje o charakterystyce fitobentosu w tej specyficznej strefie ekologicznej (psudolitoral), która występuje w płytkich, eutroficznych jeziorach z mulistymi osadami dennymi. Obie prace wyraźnie podkreślają wyraźną dominację na stanowiskach pseudolitoralu okrzemek z rodzaju *Fragilaria* i ich rolę wskaźnikową dla tej strefy jeziora. Od tamtego okresu brakuje szczegółowych badań dotyczących struktury zbiorowisk fitobentosu mulistych osadów dennych co prowadzi często do nie uwzględniania ich jako źródła pokarmu zoobentosu.

## CHARAKTERYSTYKA OBIEKTU BADAŃ

Jezioro Łekneńskie położone jest we wschodniej części gminy Wągrowiec koło miejscowości Łekno (52°50'8"N; 17°17'6"E). Jest to teren powiatu Wągrowieckiego leżący w województwie wielkopolskim (Ryc. 1). Znajduje się on w dorzeczu Nielby-Welny-Warty-Odry.

Jest to zbiornik przepływowo zasilany przez rowy melioracyjne, a od strony wschodniej przez rzekę Uszawicę. Odpływ jeziora znajduje się w południowej części zbiornika, łącząc je z jeziorem Bracholin Duży, dalej z jeziorem Rgielsko

i Łęgowo Duże (Szeszycki 2000). Jego linia brzegowa jest urozmaicona i mierzy 5100 m (według wyliczeń Instytutu Rybactwa Śródlądowego z 1959 roku). Jego powierzchnia wynosi 85,2 ha. Jest to zbiornik śródpolny, bardzo płytki o maksymalnej głębokości 2,8 m, a średniej 1,6 m (Jańczak 1996).



Ryc. 1. Położenie Jeziora Łekneńskiego w powiecie wągrowieckim.

W roku 1997 dokonano odłowów produkcyjnych ryb, obserwacji ich populacji i połowów kontrolnych, które potwierdziły wzrost populacji szczupaka, lina, okonia, płoci i karasia. Taki układ gatunkowy ryb pozwalał na bardzo optymistyczny stan jeziora pod kątem jego wydajności produkcyjnej (Szeszycki 2000). Niestety, stały wzrost intensywności i długości występowania zakwitów sinic z dominującą *Planktothrix agardhii* (Gom.) Anag. et Kom. i warunki beztlenowe w strefie przydennej, negatywnie wpłynęły na populacje ryb w tym jeziorze.

Podczas badań w 1996 roku stwierdzono 14 zbiorowisk roślinnych, w tym 10 szuwarowych, i wszystkie z nich były typowe dla wód eutroficznych. Na małej powierzchni wystąpił tylko jeden zespół roślinności podwodnej (*Potamogetonum pectinatis*), co również potwierdza eutroficzny charakter Jeziora Łekneńskiego. W północnej części jeziora zaobserwowano fitocenozę nymfeidów tworzoną tylko przez *Nymphaea alba* (Messyasz i Nagengast 2000). Według Instytutu Rybactwa Śródlądowego w Olsztynie roślinność wodna wynurzona w 1959 roku występowała na powierzchni 13 ha, co stanowiło 15,2% powierzchni zwierciadła wody zbiornika (Szeszycki 2000). Badania z 2011

roku wykazały, że 19,5 ha było porośniętych hydromakrofitami stanowiąc ok. 23% całkowitej powierzchni jeziora. Nie zaobserwowano już roślin o liściach pływających, natomiast w bardzo małej ilości wystąpiły elodeidy – *Potamogeton pectinatus*. W stosunku do roku 1996 nastąpił spadek różnorodności w obrębie hydromakrofitów gdyż wyróżniono tylko 7 zbiorowisk roślinnych (Gołdyn i in. 2011).

## **METODY BADAŃ**

### **Pobór prób**

Badaniami objęto jezioro Łekneńskie znajdujące się w miejscowości Łekno. Stanowisko poboru prób umieszczone było we wschodniej części zbiornika, przy występującej tam plaży wiejskiej (Ryc. 2). Przeprowadzono je w dwóch terminach: 07.08.2011 i 31.08.2011. Próby pobrano według transektu z trzema miejscami poboru:

1. Stanowisko w środku płatu pałki (*Typhetum*) (Ryc. 3);
2. Stanowisko tzw. pseudolitoralu to jest 1m od dużego płatu pałki (Ryc. 4);
3. Stanowisko w pelagialu.

Każdorazowo na wszystkich stanowiskach pobrano po dwie próby mulistego dna przy użyciu czerpacza osadów typu Nurek, maksymalnie do 5 cm ich powierzchniowej warstwy. Pierwsza próba osadów przeznaczona była do analizy całościowej glonów z wszystkich grup taksonomicznych i została bezpośrednio po pobraniu zakonserwowana płynem Lugola. Natomiast drugą próbę osadów do analizy struktury taksonomicznej i ilościowej okrzemek zakonserwowano roztworem 4% formaliny. Równocześnie pobrano wodę nadosadową o objętości od 100 do 150 ml i zakonserwowano ją płynem Lugola (JKJ). Łącznie pobrano 24 próby do badań.

Podczas prac terenowych dokonano także pomiaru podstawowych parametrów fizyczno-chemicznych takich jak temperatura wody, stężenie tlenu rozpuszczonego, pH, przewodnictwa elektrolitycznego oraz TDS. Sprawdzono też przezroczystość wody przy użyciu krążka Secchiego. Pobrano również próby wody do analizy stężeń związków azotu i fosforu: azotu amonowego, azotynowego, azotanowego, organicznego i ogólnego, fosforanów rozpuszczonych i ogólnych oraz próby wody do zbadania stężeń chlorofilu-a. Próbkę do oznaczeń pierwiastków biogennych utrwalono chloroformem, a do oznaczeń chlorofilu-a przewożono do laboratorium w stanie żywym.



*Ryc. 3. Stanowisko w środku płatu palki – Typhetum (fot. B. Messyasz).*



*Ryc. 4. Stanowisko 2 w strefie pseudolitoralu (fot. B. Messyasz).*

## Prace laboratoryjne

Próby wody do pomiaru stężenia chlorofilu- a przefiltrowano przy użyciu sączków z bibuły szklanej. Następnie utarło je w moździerzu dodając stopniowo aceton, gotowy materiał przelewano do próbówki, jego objętość wynosiła od 8 do 10 ml. Następnie próby umieszczono w lodówce na 24h dla ekstrakcji chlorofilu- a w acetonie. Następnym krokiem było odwirowanie ekstraktu. Pomiar spektrofotometryczny absorbancji prowadzono przy odpowiednich długościach fali: 663 nm, 750 nm oraz po zakwaszeniu przy użyciu HCl przy długościach 750 i 665 nm. Stężenia chlorofilu-a w próbach wody obliczono korzystając z procedury nr PN-86/C-05560/02.

Analizy chemiczne wody wykonano przy użyciu spektrofotometru typu HACH DR2800. Podczas analiz postępowano według protokołów do wykonywania pomiarów zawartych w metodyce dla takich parametrów jak: azot amonowy, azotynowy, azotanowy, organiczny i ogólny (programy 380 Amon N Ness. i 355 Azotan N HRPP) oraz fosforany rozpuszczone i ogólne (program 490 P reag. PV).

Kolejną częścią prac laboratoryjnych było wygotowanie mulistych osadów dennych do analiz zbiorowisk okrzemkowych (Batarbee 1986). Odmierzoną objętość prób (1 ml) umieszczono w każdej z probówek, następnie dodano do nich po 3 ml 30%-wego roztworu perhydrolu. Proces gotowania prób w łaźni wodnej trwał zazwyczaj kilka dni. Przed usunięciem prób z łaźni wodnej do każdej z nich dodano po 1ml stężonego kwasu siarkowego (VI), co pozwala na eliminację resztek perhydrolu oraz pozostałości związków węgla. Następnie próby oczyszczano wodą destylowaną, odwirowując je za każdym razem. Z przygotowanych w ten sposób prób okrzemkowych wykonano stałe preparaty, które poddano analizom mikroskopowym.

Charakterystykę ekologiczną diatomoflory, uwzględniając grupę ekologiczną, pH, status troficzny, koncentrację tlenu, saprobowość, zasolenie, wykonano stosując skalę Denys'a (1991) i Van Dama i in. (1994).

## WYNIKI

### Parametry fizyczno-chemiczne i chlorofil a

Jeziro Łekneńskie jest zbiornikiem płytkim, w którym często dochodzi do miksjii wód. Nie zaobserwowano w nim częściowej stratyfikacji letniej podczas pomiaru temperatury w profilu pionowym do głębokości 2m. Różnica temperatur pomiędzy strefą powierzchniową a przydenną wynosiła od 0,1 do 0,2 °C zarówno w dniach 7, jak i 31 sierpnia.

Na stanowisku w pelagicznej strefie jeziora zaobserwowano delikatny spadek natlenienia w kolumnie wody, maksymalnie o 0,35 mgO<sub>2</sub>/l. Do



najgwałtowniejszego zmniejszenia stężenia tlenu w wodzie doszło 31 sierpnia w stanowisku pseudolitoralu, gdzie różnica pomiędzy powierzchniową a przydenną (0,7m) warstwą wody wynosiła 3,66 mg O<sub>2</sub>/l. Wysycenie tlenem było mniej więcej wyrównane w całym pionie wody, co jest spowodowane dobrym mieszaniem się wód pod wpływem wiatru i intensywnym rozwojem fitoplanktonu. Największy spadek procentowego wysycenia tlenem zaobserwowano w stanowisku pseudolitoralu 7 sierpnia, gdzie na powierzchni wynosiło ono 102,2% O<sub>2</sub>/l a na głębokości 0,9 m – 71,4% O<sub>2</sub>/l. Największy stan przesylenia wody tlenem obserwowano 7 sierpnia i wynosił on 123,1% O<sub>2</sub>/l. Tak wysokie stężenia wartości tlenu świadczą o zwiększonej produkcji fitoplanktonu, gdyż w czasie poboru prób obserwowano jego intensywny zakwit.

Przewodnictwo elektrolityczne oscylowało pomiędzy wartościami od 803 do 840 μS cm<sup>-3</sup> w sierpniu. Wraz ze wzrostem głębokości obserwowano wzrost przewodnictwa elektrolitycznego. Takie wyniki świadczą o dużym zanieczyszczeniu zbiornika związkami mineralnymi, które dopływają do niego głównie z rolniczo zagospodarowanej zlewni. Podczas prac wykonanych nad wodami dopływającymi do jeziora, w jednym z dopływów stwierdzono przewodnictwo o wartości 1238 μS cm<sup>-3</sup> co potwierdza duże zasilanie wód jeziora ściekami mineralnymi.

Wszystkie wykonane pomiary wskazywały na zasadowy odczyn wody. Najwyższą wartość tego wskaźnika notowano w strefie pseudolitoralu w powierzchniowej warstwie wody – 8,71. Taki odczyn wody związany jest z nasilonym wykorzystaniem wolnego dwutlenku węgla na potrzeby procesu fotosyntezy przeprowadzanego przez fitoplankton. Zasadowość wody jeziora Łekneńskiego świadczy o zaawansowanej trofii tego zbiornika.

Azot azotynowy i azotanowy występowały w Jeziorze Łekneńskim w niskich stężeniach. Wysokie stężenia azotu amonowego świadczą o intensywnej mineralizacji materii organicznej w osadach dennych, i w okresie badań wynosiły one ok. 0,87 mgN/l. Zawartość azotu ogólnego wahała się od 2,97 mgN/l (pseudolitoral) do 5,08 mgN/l (pelagial). Wysokie stężenia związków azotu mineralnego pomimo zakwitów wody świadczą o tym, że azot nie jest czynnikiem limitującym produkcję pierwotną w tym jeziorze.

Zawartość fosforanów rozpuszczonych wahała się od 0,008 mgP/l (pseudolitoral) do 0,158 mgP/l (pelagial). Jego niższe stężenie w strefie pseudolitoralu mogło być spowodowane wykorzystaniem go przez intensywnie rozwijający się fitoplankton. Fosfor ogólny osiągał stężenia od 0,063 mgP/l do 0,380 mgP/l.

W okresie letnim, w sierpniu stężenia chlorofilu a w wodzie były bardzo

duże. Wnosiły one od 211,49  $\mu\text{g/l}$  do 235,12  $\mu\text{g/l}$  (powierzchniowa warstwa wody, stanowisko w litoralu). Do takiego wyniku przyczyniły się masowe zakwity sinicowe. Niezależnie od zmiany głębokości stężenie tego parametru pozostawało niezmiennie wysokie. Równocześnie przezroczystość wody jeziora Łekneńskiego osiągała bardzo niskie wartości od 20 do 25 cm. Tak niskie wartości świadczą o hipertroficznym charakterze tego zbiornika.

### Ocena stanu trofii

Dokonuje się jej na podstawie wskaźnika stanu trofii TSI Carlsona (1977), który obliczony jest dla pomiarów wybranych parametrów jakości wody z okresu lata. Bierze się w nim pod uwagę stężenie fosforu całkowitego, widzialność krążka Secchiego oraz stężenie chlorofilu a. W Jeziorze Łekneńskim wartości wskaźników stanu trofii przekraczały wartości liczbowe 81 co wyraźnie wskazuje na hipertrofię wód tego jeziora (tab. 1).

*Tabela 1. Ocena stanu trofii Jeziora Łekneńskiego.*

Wskaźnik	Wartość	TSI
TSI (SD)	0,22 m	81,9
TSI (TP)	300 $\mu\text{g/l}$	86,6
TSI (CHL)	221,9 $\mu\text{g/l}$	83,7
SUMA TSI	252,2 – HYPERTROFIA	

### Ocena stanu ekologicznego

Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 20 sierpnia 2008r. określa sposób klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych. Na podstawie kryteriów wyrażonych jako wartości graniczne dla wybranych parametrów biologicznych i fizyczno-chemicznych dokonano oceny, bazując na danych dla miesiąca sierpnia z 2011r. Przeprowadzona procedura wykazała, że stan ekologiczny Jeziora Łekneńskiego jest zły (tab. 2) a jakość jego wód jest pozaklasowa.



Tabela 2. Ocena stanu ekologicznego Jeziora Łekneńskiego.

Wskaźnik	Jezioro Łekneńskie	
	Wartość	Stan ekologiczny
Chlorofil a [ $\mu\text{g/l}$ ]	221,9	zły
Przeźroczystość [m]	0,22	poniżej dobrego
Przewodnictwo elektrolityczne [ $\mu\text{S cm}^{-3}$ ]	824,88	poniżej dobrego
Tlen nad dnem [mg/l]	8,74	dobry
Azot ogólny [mg/l]	4,1	poniżej dobrego
Fosfor ogólny [mg/l]	0,3	poniżej dobrego
Ocena końcowa stanu ekologicznego	Zły	

### Ocena zbiorowisk glonów w oparciu o wskaźniki ekologiczne okrzemek

Analizę okrzemkową w każdej z badanych prób dokonano w oparciu o dwa indeksy. Pierwszy z nich był stworzony przez Luca Denys'a (1991) i odnosił się do typu planktonowego okrzemek. Drugi opracowany przez Van Dam i in. (1994) wykorzystany był w ocenie preferencji siedliskowych poszczególnych taksonów okrzemek, takich jak: pH, zasolenie, koncentracja tlenu i saprobowość wody, aż po status troficzny zbiornika.

Preferencje siedliskowe:

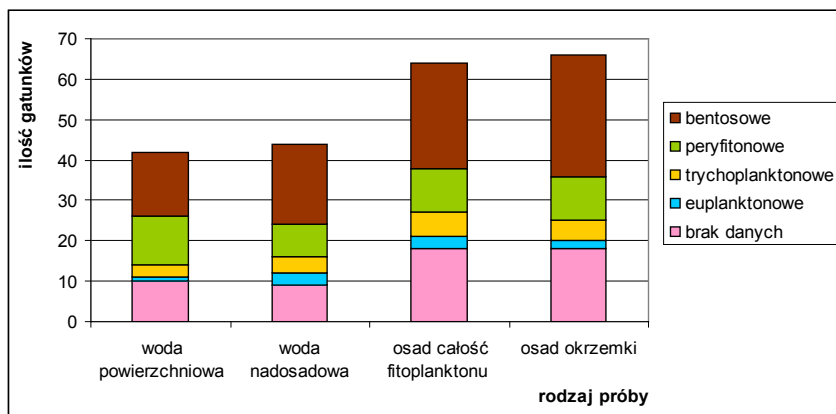
- Woda powierzchniowa:  
Spośród przebadanych taksonów okrzemek najczęściej wyróżniono gatunków alkalifilnych – 22 oraz 5 alkalibiontów, które preferują wody zasadowe. Pod względem parametru zasolenia wody dominowały organizmy słodkowodno – brakiczne, 27 taksonów. W dużej ilości wystąpiły gatunki preferujące duże natlenienie wody: ok. 100% – 6 taksonów, 75% – 15 i 50% – 8 taksonów. Najwięcej zaobserwowano  $\beta$  – mezosaprobów (19 gat.) i  $\alpha$  – mezosaprobów (7 gat.). Bazując na zbiorowisku okrzemek w wodzie powierzchniowej Jezioro Łekneńskie uznano za eutroficzne.
- Woda nadosadowa:  
W próbach wody nadosadowej oznaczono 44 gatunki okrzemek, z których aż 25 to gatunki alkalifilne i 4 to alkalibionty. Największą liczbę gatunków zaobserwowano dla organizmów słodkowodno – brakicznych (29 taksonów). Analizując koncentrację tlenu to

preferencję dla bardzo dobrych warunków tlenowych w wodzie: 100% nasycenia tlenem wykazało 5 gatunków, 75% – 15 i 50% – 14. Tak samo jak w przypadku prób z wody powierzchniowej dominowały gatunki klasyfikowane jako  $\beta$  – mezosaproby (19 gat.) i  $\alpha$  – mezosaproby (12 gat.). Wystąpiło 17 taksonów charakterystycznych dla wód eutroficznych.

- Osad denny, całościowa analiza fitobentosu:

W tym rodzaju prób oznaczono 64 gatunki okrzemek. Po raz kolejny przeważały alkalibionty i taksony alkalifilne – 38 gatunków. Najwięcej wystąpiło organizmów słodkowodno – brakicznych (42 gat.). W znaczącej ilości wystąpiły gatunki preferujące duże natlenienie wody: ok. 100% – 10, 75% – 18 i 50% – 15 taksonów. Najwięcej zaobserwowano gatunków  $\beta$  – mezosaprobnych (22 gat.) i  $\alpha$  – mezosaprobnych (17 gat.). Zbiorowisko okrzemek wskazuje na eutrofię Jeziora Łekneńskiego.

W każdej ze zbadanych prób dominowały organizmy peryfitonowe (od 8 do 12 taksonów) i bentosowe (od 16 do 30 taksonów). Okrzemki euplanktonowe i trychoplanktonowe wystąpiły w znacznie mniejszej ilości (Ryc. 5).

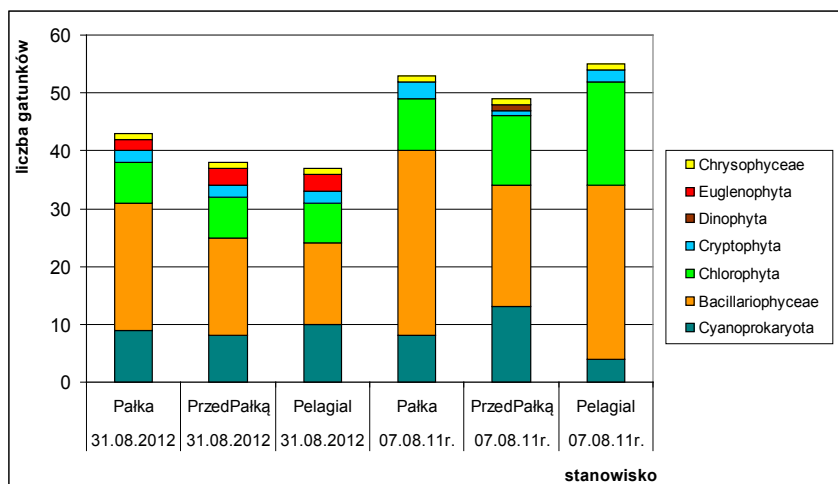


Ryc. 5. Liczba gatunków z różnych grup ekologicznych okrzemek w analizowanych próbach Jeziora Łekneńskiego.

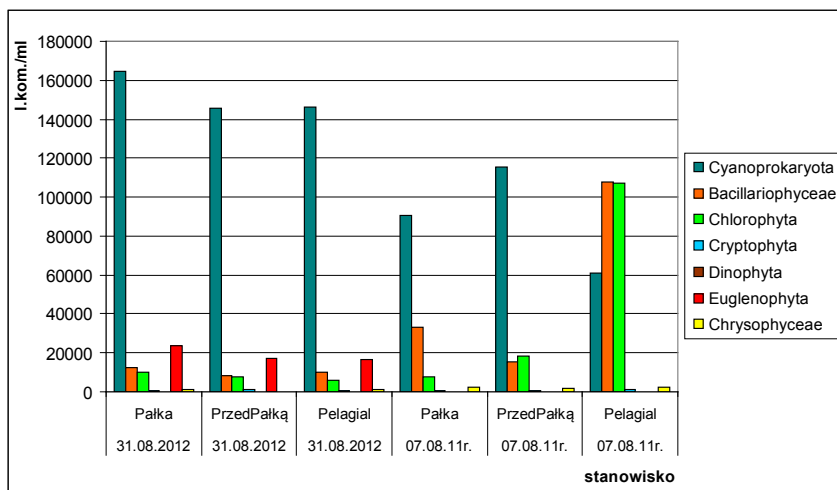
## Woda nadosadowa

Analizę okrzemkową w każdej z badanych prób dokonano w oparciu o dwa indeksy. Pierwszy z nich był stworzony przez Luca Denys'a (1991/2) i odnosił się do typu planktonowego okrzemek. Największa liczba gatunków wystąpiła w gromadzie okrzemek – *Bacillariophyceae* (od 14 do 32). Sinice (od 4 do 13) i zielenice (od 7 do 18) charakteryzowały się mniejszym bogactwem gatunkowym. Pozostałe grupy taksonomiczne były znacznie mniej zróżnicowane (od 1 do 3 gatunków), albo w niektórych próbach nie odnotowano ich przedstawicieli (Ryc. 6).

W przypadku liczebności komórek fitoplanktonu w wodzie nadosadowej wyraźnym dominantem były sinice stanowiące od 67 do 81% całkowitej liczebności glonów. Tylko na stanowisku umiejscowionym w pelagialu (07.08.11 r.) wynosiła ona zaledwie 22%, podczas gdy większa liczebność komórek wystąpiła wśród okrzemek (39%) i zielenic (38%) (Ryc. 7).



Ryc. 6. Całkowita liczba gatunków z różnych grup taksonomicznych fitoplanktonu stwierdzona na poszczególnych stanowiskach w wodzie nadosadowej Jeziora Łekneńskiego.



Ryc. 7. Całkowita liczebność komórek fitoplanktonu z różnych grup taksonomicznych stwierdzona na poszczególnych stanowiskach w wodzie nadosadowej Jeziora Łekneńskiego.

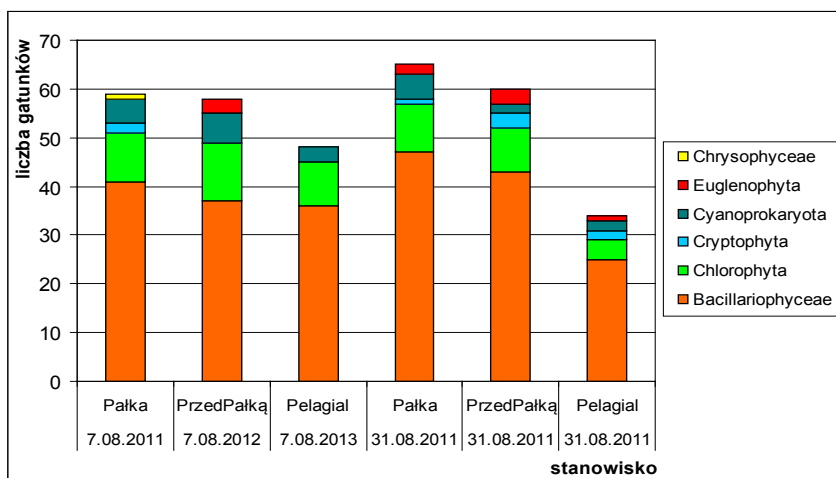
W próbach wody nadosadowej wyróżniono zróżnicowaną liczbę gatunków na poziomie dominantów, których liczebność była większa niż 10%. Były to: *Planktothrix agardhii* i *Limnothrix redekei*. Sytuacja wyglądała inaczej dla próby z pelagialu (07.08.11 r.) gdzie oprócz sinicy *Planktothrix agardhii* głównymi dominantami były 2 taksony zielenic: *Desmodesmus communis* oraz *Tetraëdron minimum*. Pozostałe gatunki o dużej liczebności komórek to: sinice: *Limnothrix redekei*, *Aphanizomenon flos-aquae*, *Planktolyngbya limnetica*, *Chroococcus minutus*; okrzemki: *Navicula cincta*, *Thalassiosira pseudonana*, *Fragilaria crotonensis*, *Navicula cryptocephala*, *Cyclotella operculata*, *Cocconeis placentula*; zielenice: *Actinastrum hantzschii*, *Ulotrix zonata*.

W wodzie nadosadowej wystąpiło 11 taksonów glonów, które zaobserwowano tylko w tej strefie jeziora niezależnie od stanowiska poboru prób. Należą do nich: *Gomphonema truncatum*, *Pinnularia viridis* (pałka, 31.08.11), *Treubaria planktonica* (pelagial, 31.08.11), *Kirchneriella contorta* var. *elegans* (pałka, 07.08.11) *Microcystis wesenbergii*, *Ankistrodesmus bibraianus*, *Peridinium cinctum* (przed pałką, 07.08.11) *Fragilaria leptostauron*, *Fragilaria pinnata*, *Schroederia setigera*, *Staurastrum tetracerum* (pelagial, 07.08.11).

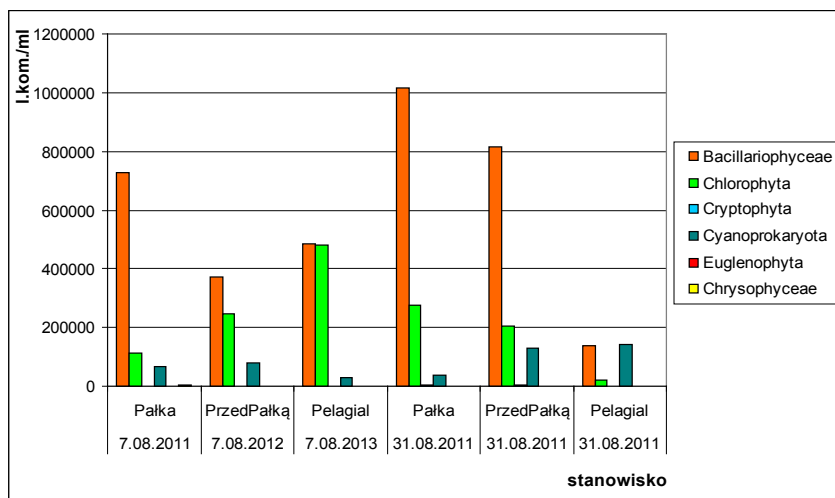
### Osad denny – całościowa analiza fitobentosu

Powierzchniowa warstwa osadu dennego, którą analizowano pod względem struktury zbiorowiska fitobentosu, charakteryzowała się największą różnorodnością gatunkową wśród okrzemek, których liczba w badanych próbach wahała się od 25 do 47. W gromadzie *Chlorophyta* (zielenice) występowało od 4 do 12 taksonów, z kolei pozostałe grupy taksonomiczne glonów były mniej bogate pod względem zróżnicowania gatunkowego (od 1 do 6), albo w niektórych próbach poza okrzemkami inne grupy glonów nie były reprezentowane (Ryc. 8).

W większości prób głównym dominantem co do liczebności komórek były okrzemki, w jednym tylko przypadku ilość ich komórek była zbliżona do liczebności zielenic (pelagial, 07.08.11 r.), a w drugim z liczebnością sinic (pelagial, 31.08.11 r.). W jednej z prób osadu pobranej z pelagialu 31 sierpnia 2011 roku, zaobserwowano znacznie mniejszą liczebność fitoplanktonu w porównaniu z pozostałymi próbami. Drugą znaczącą co do liczebności grup glonów były zielenice, za wyjątkiem jednej próby (pelagial, 31.08.11 r.). Sinice stanowiły z reguły od 3 do 11% całkowitej liczebności komórek, ale jednorazowo osiągnęły aż 47% (pelagial, 31.08.11 r.) całkowitej liczebności glonów. Pozostałe grupy taksonomiczne maksymalnie występowały w liczebności stanowiącej 0,5% ogólnej liczebności komórek (Ryc. 9).



Ryc. 8. Całkowita liczba gatunków z różnych grup taksonomicznych glonów stwierdzona na poszczególnych stanowiskach w osadach dennych Jeziora Łekneńskiego.



Ryc. 9. Całkowita liczebność komórek glonów z różnych grup taksonomicznych stwierdzona na poszczególnych stanowiskach w osadzie dennym Jeziora Łekneńskiego.

W próbach osadów dennych po przeprowadzeniu całościowej analizy fitobentosu głównymi dominantami pod względem liczebności komórek były najczęściej okrzemki: *Fragilaria crotonensis*, *Cyclotella bodanica*, *Cocconeis placentula*, *Fragilaria capucina*, *Navicula cincta*. W tej grupie glonów wystąpiły również zielenice: *Tetraëdron minimum*, *Desmodesmus communis*, jak i sinica: *Planktothrix agardhii*. Pozostałe, licznie reprezentowane pod względem liczebności komórek, to gatunki towarzyszące, które na innych stanowiskach często były głównymi dominantami (*Navicula cincta*, *Cocconeis placentula*, *Tetraëdron minimum*). Należą do nich też inne gatunki: *Hippodonta linearis*, *Navicula cryptocephala*, *Achnanthes hungarica*, *Cyclotella cyclopuncta*, *Navicula clementis*, *Amphora ovalis*, *Ulothrix zonata*, *Limnothrix redekei*.

W próbach osadu dennego pobranego do całościowej analizy fitoplanktonu, zaobserwowano 6 gatunków wyłącznie notowanych w tych próbach. Wszystkie z nich to okrzemki: *Cyclotella bodanica* var. *affinis* (pelagial, 07.08.11), *Cymbella alpina*, *Fragilaria construens*, *Nitzschia angustata*, *Nitzschia inospicua* (palka, 31.08.11), *Caloneis schumanniana* var. *biconstricta* (przed palką, 31.08.11 r.).

## DYSKUSJA

Badania prowadzone w roku 2011 mające na celu określenie jakości wód

w oparciu o parametry fizyczno – chemiczne wykazały hipertrofię wód Jeziora Łekneńskiego. Z kolei ocena stanu ekologicznego wskazywała na zły stan wód, równoważny z wodą pozaklasową. Jezioro Łekneńskie jest płytkim zbiornikiem, co wpływa na wyrównaną temperaturę w całym słupie wody, ze względu na brak stratyfikacji letniej wody. W takich warunkach zbiornik nie jest w stanie w sposób naturalny bronić się przed ponownym zasileniem toni wodnej w biogeny pochodzące z osadów dennych np. poprzez tzw. pułapkę hypolimnetyczną. Na większości badanych stanowisk zaobserwowano przetlenienie wody (powyżej 100%), tylko na jednym stanowisku na głębokości 0,9 m wynosiło ono 71,4%  $O_2/l$ . Takie wysokie wartości dla tego parametru potwierdzają dużą produkcję fitoplanktonu, który przez intensywnie prowadzony proces fotosyntezy zwiększa ilość tlenu w wodzie (Kawecka i Eloranta 1994, Reynolds 2006). Kolejnym analizowanym parametrem chemicznym było przewodnictwo elektrolityczne, którego wartości były bardzo wysokie i potwierdzały, że Jezioro Łekneńskie jest zanieczyszczane związkami mineralnymi dopływającymi ze zlewni rolniczej. Jezioro jest dodatkowo zanieczyszczane wodami doprowadzanymi rzeką Uszawicą. Odczyn wody badanego jeziora wskazuje na jej zasadowość. Duże wartości pH również wywołane są przez dużą liczebność fitoplanktonu, oraz proces fotosyntezy, w którym glony pobierają z wody dwutlenek węgla w zwiększonej ilości co przyczynia się do wzrostu pH (Gumiński 1990, Kawecka i Eloranta 1994). Również stężenie pierwiastków biogennych w wodzie Jeziora Łekneńskiego jest duże. Wartości stężenia azotu mineralnego w wodzie w lipcu i sierpniu 2011 roku były duże pomimo występującego zakwitu wody, potwierdzając że zbiornik ten jest przeżyźniony. Niskie stężenia fosforu w warstwie powierzchniowej wody w lecie, świadczą o niemal całkowitym jego wykorzystaniu przez fitoplankton (Gołdyn i in. 2011). Ponadto duże wartości stężenia chlorofilu a na wszystkich stanowiskach Jeziora Łekneńskiego związane są z dużą liczebnością glonów (intensywny i długotrwały zakwit) potwierdzając wysoką trofię zbiornika, podobnie jak bardzo niskie wartości odnotowane dla przezroczystości wody (20-25 cm).

Równocześnie obserwowano duże bogactwo gatunkowe fitoplanktonu, które potwierdza eutrofię Jeziora Łekneńskiego (Kawecka i Eloranta 1994). W wyniku przeprowadzonych badań fykologicznych z wszystkich prób pochodzących z tego zbiornika oznaczono łącznie 182 gatunki glonów. Największym bogactwem taksonomicznym 59 charakteryzowała się grupa okrzemek, która stanowiła 51% (93 gatunki). Płytkie jeziora z reguły charakteryzują się dużym bogactwem gatunkowym, ze względu na obecność drobnych zielenic chlorokokalnych oraz okrzemek pochodzących z peryfitonu i bentosu w wyniku ciągłej turbulencji wody (Wetzel 2001, Reynolds 2006).

Osad denny z wszystkich stanowisk Jeziora Łekneńskiego zachowywał taką samą tendencję w obrębie liczby gatunków z poszczególnych grup glonów. Najwięcej wystąpiło taksonów okrzemek (25-47), potem zielenic (4-12), następnie sinic (2-6). Tylko jeden gatunek złotowiciowców – *Erkenia subaequiciliata* Skuja wystąpił na stanowisku pałki (07.08.). Eugleniny nie wystąpiły na stanowiskach pałki i pelagialu (07.08.), z kolei kryptofitów zabrakło w pelagialu i na stanowisku przed pałką (pseudolitoral) (07.08.). Występujące grupy glonów są typowe dla zbiorowisk bentosowych, epipelicznych (Denys 1991, Van Dam i in. 1994). Największa liczba komórek glonów wystąpiła w osadzie dennym na stanowisku pałki (31.08.) – 1333655 kom./ml, najmniej odnotowano glonów w osadach pelagialu (31.08.) – 302428 kom./ml. Struktura ilościowa fitoplanktonu wyglądała podobnie do uzyskanej struktury taksonomicznej w składzie gatunkowym. W prawie każdym ze stanowisk największą liczebność komórek notowano w obrębie okrzemek, następnie zielenic i sinic. Na stanowisku pelagialu (31.08.) w osadach liczebność *Cyanoprakaryota* i *Bacillariophyceae* była prawie zbliżona, przy czym właśnie na tym stanowisku odnotowano największą liczbę komórek sinic, co równocześnie mogło mieć wpływ na spadek liczebności okrzemek i zielenic.

Głównymi dominantami w osadzie dennym w grupie okrzemek były gatunki takie jak: *Fragilaria crotonensis* Kitton (10,3 – 23,8%), *Cyclotella bodanica* Grun. in Schneider (12,5 – 15,6%), *Cocconeis placentula* Ehr. (11,6 – 27,2%), *Fragilaria capucina* Desm. (10,3%), *Navicula cincta* (Ehr.) Ralfs (7,0 – 25,9%). Natomiast w gromadzie *Chlorophyta*: *Tetraëdron minimum* (A. Br.) Hansgirg (6,9 – 12,8%), *Desmodesmus communis* (Hegew.) Hegew. (14,5%), jak i sinica: *Planktothrix agardhii* (D.C. ex Gom.) Anagn. et Kom. (25,2%). Wszystkie dominanty z grupy zielenic i okrzemek wskazują na eutroficzny charakter zbiornika (Bucka i Wilk-Woźniak 2002). Natomiast większość taksonów okrzemek, za wyjątkiem *Cyclotella bodanica* Grun. in Schneider (mezotrofia), *Fragilaria crotonensis* Kitton i *Fragilaria capucina* Desm. (mezotrofia), wskazywały na eutrofię zbiornika. Równocześnie w zbiorowisku okrzemek Jeziora Łekneńskiego w osadzie dennym wystąpiło pięć gatunków wskazujących na hipertrofię: *Achnanthes hungarica* Grun., *Nitzschia palea* (Kütz.) W. Smith, *Stephanodiscus hantzschii* Grun., *Thalassiosira pseudonana* Halse & Heimdal, *Navicula atomus* (Denys 1991, Van Dam i in. 1994).

Analiza diatomologiczna wszystkich prób wody i osadu dennego wykazała największą liczbę gatunków alkalifilnych i alkalibiontów. Pod względem zasolenia dominowały organizmy słodkowodno – brakiczne. W największych ilościach wystąpiły gatunki preferujące duże natlenienie wody od 50 do 100%. W strukturze zbiorowisk okrzemek dominowały taksony należące do b –



mezosaprobów, a następnie a - mezosaprobów. W analizie fitoplanktonu osadów dennych Jeziora Gopło Wiśniewski (1980) zaobserwował, że większa dominacja zbiorowisk okrzemek występuje na stanowiskach litoralu i pseudolitoralu, natomiast w strefie profundalu ich liczebność spada. Takie samo zjawisko miało miejsce w Jeziorze Łekneńskim. Strefa przybrzeżna jezior jest bardziej podatna na falowanie wody co może mieć wpływ na zwiększenie liczebności okrzemek, które zazwyczaj dominują w zbiornikach płynących. W Jeziorze Łekneńskim występują przedstawiciele glonów, charakterystyczni dla eutroficznego stanu wód z rodzajów: *Pediastrum*, *Tetraëdron* i *Staurastrum* (zielenice), oraz *Fragilaria* i *Cyclotella* (okrzemki). Ponadto obecność w dość znaczącej liczebności ze strony kryptofitów i euglenin, które należą do form miksotroficznych świadczy o dużej ilości substancji organicznych zanieczyszczających wodę zbiornika.

Morfometria Jeziora Łekneńskiego również znalazła swoje odbicie w strukturze fitoplanktonu. Analiza okrzemkowa dla prób wody powierzchniowej wykazała przewagę w zbiorowisku fitoplanktonu gatunków bentosowych oraz peryfitonowych, w mniejszym zakresie euplanktonowych i tychoplanktonowych. Sugeruje to, że niektóre z taksonów glonów znalazły się w innych siedliskach, niż te do których były przypisane. Można to wiązać z nasileniem się mieszania wody poprzez wiatr, szczególnie że Jezioro Łekneńskie jest płytkie (maksymalna głębokość 2,7 m), więc do tego procesu może dochodzić w całej kolumnie wody zbiornika. Zjawisko to może być jeszcze bardziej nasilone poprzez niestabilne podłoże dla rozwoju glonów epipelicznych – mulisty osad denny. Rodzaj podłoża jest bardzo ważnym czynnikiem w determinowaniu składu gatunkowego, rozmieszczenia i struktury zbiorowisk glonów bentosowych (Kawecka i Eloranta 1994, Wetzel 2001). Ponadto niewielka głębokość jeziora powoduje występowanie w strukturze gatunkowej i ilościowej dużej liczby taksonów z grupy drobnych zielenic chlorokokalnych, co świadczy także o stawowym charakterze tego zbiornika (Reynolds 2006).

Występowanie intensywnego zakwitów sinic, z dominującym gatunkiem *Planktothrix agardhii* (D.C. ex Gom.) Anagn. et Kom., w niewielkim stopniu przyczyniło się do ograniczenia występowania przedstawicieli z pozostałych grup glonów w fitoplanktonie, szczególnie tych które są odporne na słabe warunki świetlne. Zalicza się do nich np. taksony z rodzaju *Cryptomonas*, a z grupy okrzemek – *Amphora pediculus* (Kütz.) Grun. Analizując niekorzystne warunki świetlne, na poziomie przezroczystości wody wynoszącej około 40 cm, interesujące było wciąż liczne występowanie w fitoplanktonie organizmów z różnych grup glonów. Niektóre glony mogą stać się obligatoryjnymi heterotrofami pod względem ich sposobu odżywiania, gdy nie posiadają chloroplastów. Bezbarwne glony występują wśród euglenin, złotowiciowców

i dinofitów (Kawecka i Eloranta 1994). Organizmy te odżywiają się osmotycznie lub fagotroficznie. Dzięki czemu możliwe jest stałe podtrzymanie ich wzrostu mimo limitacji świetlnej. Jezioro Łekneńskie jest obciążane ściekami organicznymi, co daje przewagę organizmom, które posiadają zdolności heterotroficznego odżywiania się. Tak więc pomimo braku światła, możliwe było utrzymanie występowania przedstawicieli tych grup w pelagialu i litoralu jeziora.

Na bazie fitoplanktonu Jeziora Łekneńskiego stwierdzono wyraźną hipertrofię tego zbiornika, oraz jego postępującą degradację. Wcześniej w latach 1995 i 1996 w Jeziorze Łekneńskim dominowały zielenice, natomiast pozostałe grupy glonów charakteryzowały się wyraźnie mniejszą liczebnością. W roku 2011 zaobserwowano zdecydowaną dominację sinic sięgającą nawet do 98,5% w całkowitej liczebności fitoplanktonu (woda powierzchniowa) co świadczy o złym stanie ekologicznym zbiornika. Pogarszający się stan jakości wody w Jeziorze Łekneńskim może wynikać z kilku faktów:

- jest to płytkie jezioro, w którym pod wpływem wiatru w ciągu całego roku dochodzi do mieszania się wody, a co za tym idzie uruchamiania uwodnionych osadów, a w konsekwencji zwiększania uwalnianych do toni wodnej biogenów;
- zlewnia Jeziora Łekneńskiego jest głównie rolnicza, co również wpływa dodatkowo na użyźnianie zbiornika;
- ponadto Jezioro Łekneńskie jest zanieczyszczane ściekami organicznymi poprzez wody dopływające do niego rzeką Uszawicą.

Różnorodność biologiczna Shannona-Weavera w oparciu o fitoplankton najniższe wartości osiągała dla prób wody powierzchniowej (07.08.) i mieściła się w zakresie od 0,49 do 0,91. Niskie wartości wskaźnika różnorodności biologicznej wynikały z masowego rozwoju sinic, szczególnie *Planktothrix agardhii* (D.C. ex Gom.) Anagn. et Kom., która była wyraźnym dominantem zarówno w liczebności komórek jak i w biomacie fitoplanktonu (Gołdyn i in. 2011). Najwyższe wartości tego wskaźnika zaobserwowano dla prób z osadów dennych i wynosiły one od 2,95 do 4,46, pomimo intensywnego zakwitnięcia sinicowego. Duża wartość tego wskaźnika potwierdza znaczny udział gatunków sporadycznych w zbiorowisku fitobentosu na poziomie od 12 do nawet 44. Badania prowadzone w roku 2011 wykazały, że większość taksonów okrzemek występujących w Jeziorze Łekneńskim jest charakterystyczna dla zbiorników płytkich i potwierdza to odnotowaną wcześniej tendencję do wypłykania jeziora.

## LITERATURA

1. Allan J. D. 1998. Ekologia wód płynących. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
2. Battarbee R.W. 1986. Diatom analysis. In: Berglund, B.E. (ed.), Handbook of Holocene Palaeoecology and Palaeohydrology. Wiley, New York, pp. 527-570.
3. Bucka H., Wilk-Woźniak E. 1999. Cyanobacteria responsible for planktic water blooms in reservoirs in southern Poland. *Algological Studies*. 94: 105-113.
4. Bucka H., Wilk-Woźniak E. 2002. Monografia. Gatunki kosmopolityczne i ubikwistyczne wśród glonów pro i eukariotycznych występujących w zbiornikach wodnych Polski południowej. K. Starmach Laboratory of Water Biology, Polish Academy Sciences, Kraków: 2-233.
5. Burchardt L., Pawlik-Skowrońska B. 2005. Zakwity sinic – konkurencja międzygatunkowa i środowiskowe zagrożenie. *Wiadomości Botaniczne*. 49 (1/2): 39-49.
6. Carlson R. E. 1977. A numerical trophic state index for lakes. *Limnology and Oceanography*. 22 (3): 361-369.
7. Denys L. 1991/92. A check-list of the diatoms in the Holocene deposits of the Western Belgian Coastal Plain with a survey of their apparent ecological requirements. I. Introduction, ecological code and complete list. Belgische Ecologische Dienst. Ministerie van Economische Zaken, Berchem – Belgium, No. 246: 41 pp.
8. Gołdyn R., Messyasz B., Kowalczevska-Madura K., Cerbin S. 2011. Stan jakości wód i możliwości rekultywacji Jeziora Łekneńskiego. Wydział Biologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań: s. 52. Mnsr
9. Gumiński S. 1990. Fizjologia glonów i sinic. Wrocław: Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego: 5-267.
10. Jańczak J. 1996. Atlas jezior Polski. Poznań: Bogucki Wydawnictwo Naukowe, s. 268.
11. Kawecka B., Eloranta P.V. 1994. Zarys ekologii glonów wód słodkich i środowisk łądowych. Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Naukowe, s. 251.
12. Kelly M.G., Whitton B. A. 1995. The Trophic Diatom Index: a new index for monitoring eutrophication in rivers. *Journal of Applied Phycology*. 7: 433-444.
13. Komárek J., Komárkova J. 2004. Taxonomic review of the cyanoprokaryotic genera *Planktothrix* and *Planktothricoides*. Czech

- Phycology, Olomouc, 4: 1-18.
14. Komárek J., Anagnostidis K. 2005. *Cyanoprokaryota*. 2. Teil: *Oscillatoriales*. Süßwasserflora von Mitteleuropa; T. 19/2, VEB Gustav Fischer, Verlag. Heidelberg, Berlin: 2-759.
  15. Kwadrans J., Eloranta P., Kawecka B., Wojtan K. 1998. Use of benthic diatom communities to evaluate water quality in rivers of southern Poland. *Journal of Applied Phycology*. 10: 193-201.
  16. Machowiak-Bennett D. 2000. Ocena rozwoju Jeziora Łekneńskiego na podstawie analizy okrzemkowej stropowej części osadów dennych. W: A.M. Wyrwa (red.): *Studia i materiały do dziejów Pałuk*. T. 3. Poznań: Wydawnictwo Poznańskie, 117-121.
  17. Messyasz B., Nagengast B. 2000. Charakterystyka fitoplanktonu oraz zbiorowisk roślinności wodnej i szuwarowej Jeziora Łekneńskiego. W: A.M. Wyrwa (red.): *Studia i materiały do dziejów Pałuk*. T. 3. Poznań: Wydawnictwo Poznańskie, 25-36.
  18. Picińska-Fałtynowicz J. 2004. Glony eupsammonowe. W: Burchardt L. (red.), *Ekosystemy wodne Słowińskiego Parku Narodowego*. Poznań: Wydawnictwo Naukowe UAM, s. 116-132.
  19. Pouličková A., Hašler P., Lysaková M., Spears B. 2008. The ecology of freshwater epipellic algae: an update. *Phycologia*. 47 (5): 437-450.
  20. Rakowska B. 2000. Qualitative assessment of water in the Rawka River (Central Poland) using communities of benthic diatoms. *Arch. Hydrobiol., Algol. Stud. Stuttgart*. 99: 105-118.
  21. Reynolds C. S. 1984. *The ecology of freshwater phytoplankton*. Cambridge: Cambridge University Press, 369 pp.
  22. Reynolds C.S. 2006. *The ecology of phytoplankton*. Cambridge University Press: 1-535.
  23. Stefaniak K., Kokociński M., Messyasz B. 2005 Dynamics of *Planktothrix agardhii* (Gom.) Anagn. et Kom. blooms in polymictic Lake Laskownickie and Grylewskie (Wielkopolska region) Poland. *Oceanological and Hydrobiological Studies*, 34 (3): 125-136.
  24. Szeszycki M. 2000. Jezioro Łekneńskie i jego charakterystyka ichtiologiczna. W: A.M. Wyrwa (red.): *Studia i materiały do dziejów Pałuk*. T. 3. Poznań: Wydawnictwo Poznańskie, 13-22.
  25. Torrisi M., Dell'Uomo A. 2006. Biological monitoring of some Apennine rivers (Central Italy) using the diatom-based eutrophication/pollution index (EPI-D) compared to other European diatom indices. *Diatom Research*. 21 (1): 159-174.
  26. Van Dam H., Martens A., Sinkeldam J. 1994. A coded checklist and

- ecological indicators values of freshwater diatoms from the Netherlands. *Neth. J. Aquat. Ecol.* 28(1): 117–133.
27. 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.
  28. Wiśniewski R. 1980. Pseudolittoral of Gopło lake. Part. I. Characteristics of the environment. W: *Acta Universitatis Nicolai Copernici. Nauki Matematyczno-Przyrodnicze. Prace Limnologiczne.* 12 (48), Toruń: 61- 81.
  29. Wojtal A. 2006. Use of Diatom for monitoring springs in Southern Poland. (In:) E. Ács, K.T. Kiss, J. Padišák and K. E. Szabó (ed.) 6<sup>th</sup> International Symposium on use of algae for monitoring rivers. Hungary, Balatonfüred, 12-16 Sept. 2006:179-183.
  30. Wolnomiejski N., Papis E. 1974. "Pseudolittoral" of the Jeziorak Lake – a separate bottom zone of strongly eutrophicated water body. W: R.Z. Klekowski (red.): *Polskie archiwum hydrobiologii.* Vol. XXI. Nr 3-4. Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 343-353.
  31. Wyrwa A.M. 1994. Położenie, nazwa i charakterystyka środowiska naturalnego Wągrowca. W: Makowski E. (red.), *Dzieje Wągrowca.* Poznań: Wydawnictwo WBP, s. 7-21.







**ISBN 978-83-62108-32-9**