


ŚRODOWISKO I PRZEMYSŁ

POD RED. G. SCHROEDERA



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

POD RED. G. SCHROEDERA



**CURSIVA
2010**

Recenzent:
dr hab. Zbigniew Rozwadowski

Wydanie I
2010

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

ISBN 978-83-62108-05-3

Spis treści

Książka adresowa **5**

Rozdział I **9**

METALE CIĘŻKIE W WODZIE ORAZ PLECHACH ZIELENICY
ULVA (ULVOPHYCEAE, CHLOROPHYTA)

Bogusława Łęska, Michał Ptaszkiewicz, Beata Messyasz, Andrzej Rybak

Rozdział II **43**

CHARAKTERYSTYKA INKRUSTACJI POKRYWAJĄCYCH
PLECHY SŁODKOWODNEJ FORMY ZIELENICY ULVA
(ULVACEAE, CHLOROPHYTA)

Beata Messyasz, Andrzej Rybak, Bogusława Łęska, Marta Pikosz

Rozdział III **69**

PERSPEKTYWY WYKORZYSTANIA NANOTECHNOLOGII
W ROLNICTWIE

Piotr Grzesiak, Grzegorz Schroeder

Rozdział IV **83**

UWARUNKOWANIA PRODUKCJI KWASU SIARKOWEGO
W INSTALACJACH TYPU METALURGICZNEGO

Piotr Grzesiak

Rozdział V **107**

CHARAKTERYSTYKA EKOLOGICZNA ODPADÓW
Z PRODUKCJI KWASU SIARKOWEGO

Joanna Łukaszyk, Piotr Grzesiak

Rozdział VI **117**

BADANIE MOŻLIWOŚCI ODZYSKU SKŁADNIKÓW ZE
ZUŻYTYCH KATALIZATORÓW WANADOWYCH
I KRYTERIA PROCESOWE

Krzysztof Mazurek, Mieczysław Trypuć, Piotr Grzesiak, Marcin Grobela,
Rafał Motała

Rozdział VII 135

BADANIE MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWANIA SKŁADNIKÓW
Z ODZYSKU DO PRODUKCJI KATALIZATORA WANADOWEGO
Piotr Grzesiak, Marcin Grobela, Rafał Motała, Krzysztof Mazurek,
Mieczysław Trypuć

Rozdział VIII 145

WSTĘPNE ZAŁOŻENIA TECHNOLOGICZNE PRODUKCJI
KATALIZATORA WANADOWEGO NA BAZIE ODZYSKANYCH
SKŁADNIKÓW
Piotr Grzesiak, Marcin Grobela, Rafał Motała, Joanna Łukaszyk,
Krzysztof Mazurek, Mieczysław Trypuć

Rozdział IX 155

KRYTERIA KWALIFIKACJI KATALIZATORÓW WYCOFANYCH
Z EKSPLOATACJI PRZEMYSŁOWEJ
Piotr Grzesiak, Joanna Łukaszyk, Marcin Grobela, Rafał Motała,
Krzysztof Mazurek, Mieczysław Trypuć

Rozdział X 167

BADANIE WPLYWU CZASU NA SKUTECZNOŚĆ PRACY
UKŁADU OSUSZANIA GAZU FABRYKI
Kwasu siarkowego
Piotr Grzesiak, Marcin Grobela, Rafał Motała, Tadeusz Hłyń, Aleksander
Woźniak

Rozdział XI 181

BADANIE WPLYWU CZASU PRACY WĘZŁA MYCIA GAZU
PROCESOWEGO INSTALACJI TYPU METALURGICZNEGO
STOSUJĄCEJ TECHNOLOGIĘ PIECA ZAWIESINOWEGO NA
SKUTECZNOŚĆ WYMYWANIA FLUOR
Piotr Grzesiak, Tadeusz Hłyń, Marcin Grobela, Rafał Motała, Aleksander
Woźniak

Książka adresowa

dr Marcin Grobela

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

prof. dr hab. Piotr Grzesiak

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

mgr inż. Tadeusz Hłyń

Instytut Ochrony Roślin
Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska Rolniczego
W. Węgorka 20
60-318 Poznań

dr hab. Bogusława Łęska

Uniwersytet im. A. Mickiewicza
Wydział Chemii
Zakład Chemii Supramolekularnej
Grunwaldzka 6
60-780 Poznań

mgr inż. Joanna Łukaszyk

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

dr Krzysztof Mazurek

Uniwersytet Mikołaja Kopernika
Wydział Chemii
Gagarina 7
87-100 Toruń

dr Beata Messyasz

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

dr Rafał Motała

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

mgr Marta Pikosz

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

mgr Michał Ptaszkiewicz

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

mgr Andrzej Rybak

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

prof. dr hab. Grzegorz Schroeder

Uniwersytet im. A. Mickiewicza
Wydział Chemii
Grunwaldzka 6
60-780 Poznań

prof. dr hab. Mieczysław Trypuć

Uniwersytet Mikołaja Kopernika
Wydział Chemii
Gagarina 7
87-100 Toruń

mgr inż. Aleksander Woźniak

Instytut Ochrony Roślin
Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska Rolniczego
W. Węgorka 20
60-318 Poznań

Rozdział I

METALE CIĘŻKIE W WODZIE ORAZ PLECHACH ZIELENICY *ULVA* (*ULVOPHYCEAE*, *CHLOROPHYTA*)

Bogusława Łęska¹, Michał Ptaszkiewicz¹, Beata Messyasz², Andrzej Rybak²

¹ Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Wydział Chemii, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

² Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Wydział Biologii, Instytut Biologii Środowiska, Zakład Hydrobiologii, Umultowska 89, 61-614 Poznań

1. WSTĘP

Głony (algi) mają bardzo szerokie zastosowanie i znaczenie w przyrodzie. Mogą być wskaźnikami zanieczyszczenia wody oraz środowiska w jakim się znajdują. Stanowią często największe źródło biomasy w wodach, szczególnie morskich. Pełnią bardzo ważną funkcję w utrzymaniu równowagi środowiska wodnego a ich obecność jest czynnikiem niezbędnym do prawidłowego funkcjonowania ekosystemów oceanicznych, morskich i słodkowodnych. Formy planktonowe glonów odgrywają także duże znaczenie w procesie biologicznego samooczyszczania się wód. Przyczyniają się do oczyszczania wód z pierwiastków biogenych (N, P).

W literaturze można znaleźć informacje, że niektóre glony z gatunków *Ulva* (= ulwa, błonica, watka) mogą być dobrymi wskaźnikami podwyższonych koncentracji chlorków czy azotu w wodzie i skażenia wód metalami ciężkimi. Badania nad bioindykacyjną rolą tych glonów prowadzono dotychczas w estuariach i w pasie wód przybrzeżnych mórz i oceanów. Coraz częstsze masowe pojawy makroglonów *Ulva* w wodach śródlądowych zainicjowały tego typu badania z wykorzystaniem plech tej zielenicy. Celem przeprowadzonych badań było określenie stężenia wybranych pierwiastków (Cd, Pb, Ni, Mg, Ca)

w komórkach plech *Ulva* oraz w wodzie, w której te plechy intensywnie się rozwijały. Ponadto próbowano określić czy w komórkach *Ulva* dochodzi do kumulacji metali ciężkich i jeśli tak to jakich pierwiastków.

2. ZASTOSOWANIE GLONÓW W ENERGETYCE

Zastosowanie glonów w energetyce i przemyśle odnosi się głównie do oczyszczania spalin i produkcji biopaliw. Zielenice cechują się cenną własnością pochłaniania tlenków azotu i węgla z wydzielaniem czystego tlenu i azotu oraz przydatnych produktów ubocznych. Proces ten przebiega w ramach fotosyntezy stanowiącej podstawę metabolizmu roślin.

Z powodu dużej zależności intensywności metabolizmu glonów od nasłonecznienia, dotychczas projektowane układy oczyszczania spalin na bazie tych organizmów były z konieczności zbyt złożone i kosztowne dla większych aplikacji. W praktyce układy te przybrały kształt dużych, płytkich zbiorników wyposażonych w złożone instalacje pompowe i filtrujące lub też były zamkniętymi bioreaktorami o nie mniej skomplikowanej budowie i wysokich kosztach eksploatacji. W obu koncepcjach nie udało się rozwiązać w zadowalający sposób problemu optymalnego nasłonecznienia całej objętości glonów, a także ich dostarczania i usuwania do i z instalacji. Postępu na drodze do opanowania technologii oczyszczania spalin za pomocą glonów dokonały ostatnie badania. Technologia, która została opracowana umożliwia zamianę gazowych zanieczyszczeń na wysokokaloryczną biomasę o wielorakich zastosowaniach, m.in. jako biopaliwo, składnik pokarmów, surowiec dla przemysłu chemicznego farmaceutycznego, a także do wytwarzania wodoru. Jeden z perspektywicznych projektów, przewiduje budowę instalacji na bazie glonów w elektrowni węglowej o mocy 250 MW. Wytwarzałyby ona 75 tys. baryłek biooleju napędowego rocznie, jednocześnie usuwając 55 tys. ton dwutlenku węgla i 100 ton tlenków azotu. Pierwszym krokiem do tego celu stało się uruchomienie pilotowej instalacji w elektrociepłowni w Cambridge (Massachusetts). Według twórców układu wynalazek ten stanowi rozwiązanie przejściowe między poprzednimi systemami, a nowymi, ekonomicznie opłacalnymi koncepcjami dla energetyki. Dodatkową zaletą układu jest wspomniane wytwarzanie cennych pozostałości organicznych, które następnie można wykorzystać do produkcji tworzyw sztucznych i biooleju. Wysuszone pozostałości glonów można dodawać do węgla jako cenny składnik o charakterze paliwa odnawialnego [1].

3. CEL BADAŃ

Celem badań było oznaczanie metali, takich jak wapń, magnez, nikiel, ołów oraz kadm w słodkowodnych i morskich formach makroskopowych zielenic z rodzaju *Ulva* oraz w zbiornikach wodnych metodami fluorescencji rentgenowskiej **XRF** (ang. X-ray Fluorescence) oraz spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem plazmowym ICP-OES (ang. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy).

4. ZIELENICE (*CHLOROPHYTA*)

Zielenice w ujęciu taksonomicznym są gromadą glonów [2] należąca do cesarstwa Eucaryota (organizmy o komórkach posiadających jądro), królestwa Plantae (roślin). W obrębie zielenic spotkać można zarówno organizmy jednokomórkowe, jak również wielokomórkowe. Organizmy wielokomórkowe (którymi w głównej mierze są glony roślinopodobne) mają skomplikowany stopień organizacji, co przejawia się w ich zróżnicowanej budowie plechy. Plechy zielenic w zależności od gatunku mogą osiągać rozmiar od kilku mikronów do dziesiątek metrów, często przybierając kształt gdzie można wyróżnić część liściokształtną (fylloid), łodygokształtną (kauloid) i chwytники (ryzoid). Chwytники przytwierdzają ciało glonu do dna morskiego zbiorniku wodnym, by nie został on porwany przez prądy wody. Natomiast pozostałe części plechy glonów mają nie tylko podobny kształt, ale pełnią także podobne funkcje co liście i łodygi w naziemnych roślinach zielonych: fylloid pełni funkcję asymilacyjną, a kauloidem transportowane są składniki odżywcze.

Charakterystyczne dla zielenic jest występowanie barwników fotoaktywnych, podobnych do barwników roślin zielonych: chlorofile b i a, karoteny i ksantofil. Z tego powodu uważa się, że to właśnie zielenice są praprzodkami roślin zielonych. Materiałem zapasowym w komórkach zielenic jest skrobia, magazynowana w chloroplastach, w charakterystycznych tworach, zwanych ziarnami skrobiowymi. Ściana komórkowa zielenic jest zbudowana z celulozy lub hemicelulozy (obie substancje są polisacharydami). W rozwoju zielenic występują stadia zdolne do ruchu, wyposażone w dwie równe wici, dzięki którym mogą się przemieszczać w pożądanym kierunku [3, 4].

System oparty na budowie aparatu wiciowego, rodzaju kario- i cytokinezy oraz, na wynikach badań genetycznych dzieli gromadę zielenic na 11 klas ale tylko przedstawiciele 4 klas zielenic licznie występują w wodach śródlądowych Polski [5].

4.1. WYSTĘPOWANIE ZIELENIC MAKROSKOPOWYCH W WIELKOPOLSCE

Na terenie Wielkopolski najdokładniej poznaną grupą makroglonów są ramienice (*Characeae; Chlorophyta*). Większość z krajowych gatunków ramienic występuje w wodach słodkich, nieliczne z nich związane są z wodami lekko zasolonymi. Na obszarze śródlądowym Polski, poza wspomnianymi ramienicami, występuje inna grupa interesujących makroglonów, reprezentujących wyróżnialne makroskopowo zielenice z rodzaju *Ulva* (syn. *Enteromorpha* – taśma). Występują one w polskich jeziorach, stawach, strumieniach i rzekach [6]. Gatunki należące do rodzaju *Ulva* są kosmopolitycznymi makrozielenicami spotykanymi w większości mórz i oceanów Świata. Rodzaj ten nie jest jednak ściśle przywiązany do środowisk morskich. Jego przedstawiciele spotyka się także w wodach śródlądowych wielu krajów europejskich. Słodkowodne formy osiągają niejednokrotnie znaczną biomasę i stają się wyraźnym dominatem w warstwie powierzchniowej jezior, stawów oraz ekosystemów płynących, jak rzeki i drobne strumienie. Znajomość rozmieszczenia makroglonów z rodzaju *Ulva* na obszarze śródlądowym kraju jest istotna ze względu na funkcję bioindykacyjną tych gatunków, jaką pełnią w ekosystemach wodnych. Obecność plech *Ulva* w ekosystemach słodkowodnych może wskazywać także na skażenia wód metalami ciężkimi, jak i na obecność podwyższonych koncentracji chlorków [7].

Najpowszechniej spotykaną makrozielenicą w wodach słodkich Polski jest *U. intestinalis* L., z kolei najrzadszą jest *U. paradoxa* C. Agardh. Gatunki te są glonami epifitycznymi, porastającymi wszelkie dostępne, zanurzone w wodzie substraty, jak: skały, muszle mięczaków, falochrony, betonowe i metalowe konstrukcje, czy kładłuby statków. Centrum występowania form morskich tego rodzaju w Europie znajduje się w rejonach północno-zachodniego Bałtyku. Na terenie Polski występuje 13 taksonów z rodzaju *Ulva*, lecz jedynie 6 z nich notowano w ekosystemach słodkowodnych zlokalizowanych w głębi kraju. Gatunkami o szerokiej amplitudzie ekologicznej, zdolnymi do rozwoju w wodach o zróżnicowanym zasoleniu, jak i wodach słodkich są: *Ulva compressa* L., *U. flexuosa* Wulfen, *U. flexuosa* subsp. *pilifera* Blinding, *U. intestinalis* L., *U. paradoxa* C. Agardh oraz *U. prolifera* J. Agardh. Gatunkami z rodzaju *Ulva* związanymi wyłącznie z wodami przybrzeżnymi Bałtyku są z kolei *Enteromorpha clathrata* Greville, *Ulva lactuca* L., *Enteromorpha lingulata* Agardh, *Ulva linza* L. Gardh, *Ulva muscoides* Clemente, *Ulva procera* (K. Ahlner) Hayden i in., oraz *Ulva radiata* J. Agardh (Tabela 1).

Tabela 1. Gatunki z rodzaju *Ulva* sp.występujące w ekosystemach morskich i słodkowodnych Polski [7].

Lp.	Gatunek	Bałtyk	Ekosystemy słodkowodne Polski
1.	<i>Enteromorpha clathrata</i> Greville 1830	+	-
2.	<i>Ulva lactuca</i> L. 1753	+	-
3.	<i>Enteromorpha lingulata</i> Agardh 1883	+	-
4.	<i>Ulva linza</i> L. Gardh 1883 =(<i>Enteromorpha linza</i> J. Gardh 1883)	+	-
5.	<i>Ulva muscoides</i> Clemente 1807 =(<i>Enteromorpha ramulosa</i> Hooker 1883)	+	-
6.	<i>Ulva procera</i> (Ahlner) =(<i>Enteromorpha ahlneriana</i> Blinding 1963)	+	-
7.	<i>Ulva radiata</i> (J.Agardh) =(<i>Enteromorpha radiata</i> (J.Agardh) Lakowitz 1928)	+	-
8.	<i>Ulva flexuosa</i> Wulfen 1803 =(<i>Enteromorpha flexuosa</i>)	+	+
9.	<i>Ulva flexuosa</i> subsp. <i>pilifera</i> Blinding 1963 =(<i>Enteromorpha flexuosa</i> subsp. <i>pilifera</i> Blinding 1963)	+	+
10.	<i>Ulva paradoxa</i> C.Agardh 1817 =(<i>Enteromorpha flexuosa</i> subsp. <i>paradoxa</i> (C.Agardh) Blinding 1963)	+	+
11.	<i>Ulva compressa</i> L. 1753 =(<i>Enteromorpha compressa</i> (L.) Ness 1820)	+	+
12.	<i>Ulva intestinalis</i> L. 1753 =(<i>Enteromorpha intestinalis</i> (L.) Link 1820)	+	+
13.	<i>Ulva prolifera</i> J. Agardh 1883 =(<i>Enteromorpha prolifera</i> J. Agardh 1882)	+	+

5. METODYKA BADAŃ

5.1. METODY MINERALIZACJI PRÓBEK ROŚLINNYCH

Aby próbka została przebadana musi być przeprowadzona w postać płynną. Metodą przeprowadzania ciała stałego w ciecz jest mineralizacja. Podczas rozkładu (mineralizacji) próbek roślinnych najważniejszym problemem jest całkowite utlenienie części organicznej, przy możliwie najmniejszych stratach oraz najmniejszym zanieczyszczeniu materiału analizowanego. Ogólnie stosuje się dwie różne metody mineralizacji: na mokro lub na sucho. Obecnie w analityce

materiału roślinnego większą rolę odgrywają techniki rozkładu próbek na mokro, pod wpływem tlenu uwalnianego z kwasów w podwyższonej temperaturze.

5.1.1. MINERALIZACJA NA SUCHO MATERIAŁU ROŚLINNEGO

Jest to najstarsza i najprostsza (bez użycia reagentów) metoda polegająca na zwęglaniu (spopieleniu) materiału roślinnego w piecu muflowym stosując zakres temperaturowy:

- 400-600 °C,
- 500-600 °C (2 h),
- 500-800 °C (30 min) oraz temp. 456 °C przez 2 h i 4 h lub 450 °C przez 4 h i 24 h.

Do pozostałości po mineralizacji dodawano: HCl, HCl+HNO₃+HClO₄, HCl+HNO₃+HF, HNO₃+HClO₄, HNO₃+H₂O₂ i ogrzewano na łaźni wodnej, aż do rozpuszczenia pozostałości mineralnej.

5.1.2. MINERALIZACJA NA MOKRO MATERIAŁU ROŚLINNEGO

Rozkład na mokro może być prowadzony zarówno w układzie otwartym jak i zamkniętym. Rozkład w układzie zamkniętym jest szczególnie polecany w analizie śladowej. W ten sposób można uniknąć strat analitów oraz zapobiec wtórnym zanieczyszczeniom próbki, a także przeprowadzić rozkład w podwyższonej temperaturze i ciśnieniu, co ma niebagatelne znaczenie dla skrócenia czasu przebiegu procesu. Należy zaznaczyć, że temperatury stosowane w trakcie rozkładu na mokro są znacznie niższe niż przy rozkładzie na sucho. W związku z tym straty związane z odparowaniem lotnych składników są mniejsze. Jednak, w przypadku rozkładu na mokro dość często nie zachodzi całkowite rozpuszczenie próbki. W czasie rozkładu na mokro może wystąpić jeszcze jedno niepożądane zjawisko, a mianowicie współstrącenie analitów z osadem tworzącym się w mieszaninie utleniającej, używanej do rozkładu (np. współstrącenie PbSO₄ na osadzie CaSO₄ w trakcie rozkładu próbki) [8, 9].

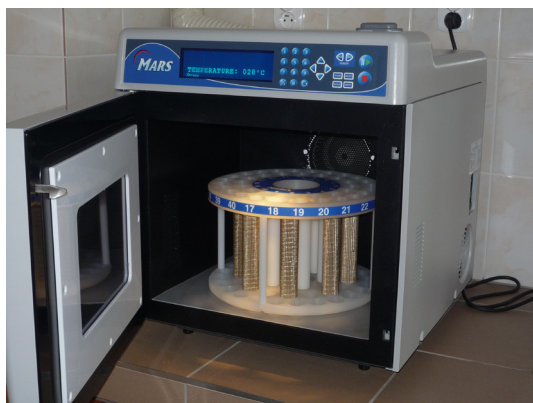
5.2. APARAT „MARSXPRESS”

Mikrofalowy system przygotowania próbek, model MARS przeznaczony jest do laboratoryjnego roztwarzania, rozpuszczania, hydrolizy, ekstrakcji lub suszenia szerokiego zakresu materiałów. Głównym jego zadaniem jest szybkie przygotowanie próbek do analizy za pomocą spektrometrii absorpcji atomowej (AA), spektrometrii emisyjnej (ICP) oraz chromatografii gazowej lub cieczowej.



Urządzenie MARS składa się z:

- generatora mikrofalowego o mocy wyjściowej regulowanej przez operatora w zakresie do 1600 W,
- pokrytej tworzywem fluoropolimerowym wnęki mikrofalowej,
- wentylatora wnęki oraz rury wentylacyjnej do odciążenia oparów,
- wbudowanego komputera pozwalającego na zaprogramowanie 100 programów, zawierających maksymalnie do 5 etapów,
- naprzemiennego lub ciągłego systemu talerza obrotowego,
- trzech układów zabezpieczeń drzwi oraz systemu blokady, zabezpieczającej przed emisją mikrofal, gdy drzwi urządzenia są otwarte.



Urządzenie MARS wykorzystuje energię mikrofalową do ogrzewania próbek. Związki takie jak woda oraz inne roztwory polarne szybko pochłaniają energię mikrofalową. Próbka umieszczona w naczyniu przepuszczającym mikrofałe z roztworem polarnym lub jonowym (zwykle roztworem kwasu) jest poddawana wewnątrz urządzenia MARS szybkiemu ogrzaniu pod zwiększonym ciśnieniem, co powoduje jej rozтворzenie lub rozpuszczenie w bardzo krótkim czasie.

6. METODY ANALITYCZNE STOSOWANE W PRACY

Do wykonania analizy jakościowej i ilościowej badanej substancji stosuje się różne techniki analityczne, do których należą metoda spektrometrii ICP-OES, oraz metoda, która pozwala łatwo i szybko oznaczyć skład jakościowy badanych substancji czyli spektrometria XRF.

6.1. SPEKTROMETRIA ICP



ICP-MS należy do grupy metod analitycznych umożliwiających szybką analizę wielopierwiastkową w różnego typu materiałach biologicznych i środowiskowych. Metoda ta wymaga przeprowadzenie próbek stałych do postaci ciekłej za pomocą mineralizacji kwasem azotowym V w piecu mikrofalowym

„MarsXpress”. Technika ta jest bardzo czuła, selektywna, i charakteryzuje się wysoką precyzją, i niska granicą wykrywalności w zakresie ppm i ppb.

Spektrometria mas ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ang. inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) jest techniką, w której wykorzystuje się pomiar intensywności strumienia powstałego w plazmie jonów. Wytworzone jony w plazmie sprzężonej indukcyjnie są następnie rozdzielane za pomocą analizatora mas ze względu na ich wartość stosunku masy do ładunku. Do zalet ICP-MS należą bardzo niskie granice wykrywalności wielu pierwiastków na poziomie pg/L uzyskiwane dzięki blisko 100 % wydajności jonizacji w plazmie ICP, duża selektywność i doskonała czułość, które umożliwiają oznaczenie całego spektrum pierwiastków w tym samym czasie, a także określenie stężeń poszczególnych izotopów danego pierwiastka w złożonych matrycach [8].

Próbki są analizowane w postaci ciekłej za pomocą systemu wprowadzającego, składającego się z rozpylacza i komory mgielnej.

Każdy pierwiastek przeprowadzony w stan lotny, a następnie wzbudzony (przejście do wyższego stanu energetycznego) w odpowiednim źródle plazmy, emituje promieniowanie elektromagnetyczne, które zawiera jedynie pewne, charakterystyczne dla danego pierwiastka długości fal: $\lambda_1, \lambda_2 \dots$. Promieniowanie to można rozszczepić za pomocą przyrządów spektralnych i zarejestrować jako widmo liniowe danego pierwiastka, czyli zbiór linii spektralnych o określonych długościach fal, charakterystycznych dla danego pierwiastka i jego stanu energetycznego. To, że widmo atomów i jonów jest liniowe wynika z faktu, że ich energia wewnętrzna jest kwantowana. Światło emitowane przez wzbudzone atomy przypada na obszar widzialny widma (380 - 780 nm), bliską podczerwień (w zakresie 780 – 1500 nm) oraz próżniowy i bliski ultrafiolet (w zakresie 100 – 380 nm).

Widmo liniowe danego pierwiastka, będące funkcją struktury i obsadzenia powłok elektronowych jego atomów, pozwala na jednoznaczne odróżnienie go od pozostałych i dlatego stanowi podstawę jakościowej analizy spektralnej, natomiast ilościowa analiza spektralna opiera się na zależności jaka istnieje między natężeniem linii emisyjnej a zawartością danego pierwiastka w badanej próbce.

Atomowa spektrometria emisyjna pozwala na jednoczesne wykrycie lub oznaczenie wielu pierwiastków przy znikomych nawet zawartościach każdego z nich. Metody analizy spektralnej znajdują zastosowanie w przemyśle chemicznym, metalurgicznym, farmaceutycznym, w badaniach geologicznych i astrofizycznych; w medycynie, biologii, archeologii, ochronie środowiska kryminalistyce i wielu innych dziedzinach nauki i techniki.

Plazma indukcyjnie sprzężona (ICP – inductively coupled plasma) jest to wysokotemperaturowe wyładowanie generowane przez przewodzący gaz przepływający przez pole magnetyczne o częstotliwości radiowej (najczęściej 27 MHz lub 40 MHz), wzbudzone cewką indukcyjną otaczającą korpus palnika. Niemal wyłącznie stosuje się plazmę argonową; składa się ona z atomów i jonów argonu oraz elektronów. Podczas gdy argon przepływa przez palnik, wytwarza się krótkotrwałe wyładowanie w wyniku czego z atomów argonu wybijane są elektrony. Pole magnetyczne wychwytuje je i przyspiesza. Dzięki wysokiej energii elektrony, zderzając się z atomami argonu powodują, w wyniku reakcji łańcuchowej, wytworzenie dalszych elektronów, a w konsekwencji przekształcenie gazu w stan plazmy. Dostarczenie elektronom energii przez cewkę nazywa się wzbudzeniem indukcyjnym. Plazma indukcyjnie wzbudzona jest widoczna jako intensywne, świecące wyładowanie o charakterystycznym kształcie stożka. Temperatura plazmy jest bardzo wysoka i wynosi od 6000 do 10 000 K. Wysoka temperatura wpływa na zwiększenie efektywności procesów wzbudzenia i jonizacji oraz zmniejsza możliwość występowania interferencji chemicznych. Analizowana próbka, najczęściej w formie roztworu, jest zasysana przez układ nebulizera za pomocą pompy perystaltycznej i wprowadzana w postaci aerozolu do palnika. Tam zachodzą kolejno procesy desolvatacji, parowania, atomizacji, wzbudzenia i jonizacji [9, 10].

Wzbudzone cząstki emitują promieniowanie elektromagnetyczne, charakterystyczne dla danego pierwiastka. Promieniowanie jest rozszczepiane w monochromatorze, a następnie rejestrowane przez fotopowielacz, gdzie sygnał optyczny jest zamieniany na sygnał elektryczny, a ten z kolei przetwarzany na sygnał cyfrowy, który jest przekazywany do pamięci komputera. Kontrola i sterowanie pracą przyrządu oraz obróbka danych odbywa się komputerowo, przy zastosowaniu odpowiedniego oprogramowania.

Metodą emisyjnej atomowej spektrometrii indukcyjnie sprzężonej plazmy (ICP-AES inductively coupled plasma atomic emission spectrometry) można oznaczać ok. 70 pierwiastków. Wśród pierwiastków, dla których ta metoda nie jest przydatna znajdują się m.in. niektóre fluorowce i gazy szlachetne, ponieważ ich atomy mają wysokie energie wzbudzenia, nieosiągalne w plazmie argonowej. Granice wykrywalności w ICP-AES są bardzo niskie, rzędu ppb ($\mu\text{g/l}$); dla 33 pierwiastków nie przekraczają $5 \mu\text{g/l}$, a dla berylowców są nawet rzędu $0,1 \mu\text{g/l}$.

Metoda ICP-AES cechuje się dobrą precyzją oraz szerokim zakresem prostoliniowości krzywej wzorcowej, rozciągającym się do stężeń 104 - 106 razy większych od granicy wykrywalności, np. dla manganu górna granica stężenia dla mierzonej linii o $\lambda=257,61 \text{ nm}$ wynosi $0,05\text{g/l}$ (ok. 50ppm) a dolna $0,4 \text{ ppb}$. Dzięki temu metoda ta daje możliwość dokładnego oznaczania danego

pierwiastka w zakresie od ilości śladowych po makroskładniki bez konieczności wielokrotnego rozcieńczenia próbki.

Zasadnicze elementy spektrometru ICP:

- rozpylacz próbek,
- palnik plazmowy,
- układ grzania indukcyjnego,
- układ sprzęgający,
- analizator mas,
- detektor jonów,
- układ pomp [9, 10].

6.1.1. METODA ICP W ANALIZIE PRÓBEK ŚRODOWISKOWYCH

Zastosowanie spektrometrii mas ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie ICP należy do grupy metod analitycznych umożliwiających szybką analizę wielopierwiastkową. Spektrometria mas ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie wykorzystuje zjawisko plazmy. Plazmę definiuje się jako silnie zjonizowany gaz, w którym liczba wolnych elektronów jest równa liczbie jonów dodatnich. Plazma sprzężona indukcyjnie jest specjalnym rodzajem plazmy, generowanej w znajdującym się pod ciśnieniem atmosferycznym gazie (zwykle argonie), który przepływa przez cewki indukcyjne wytwarzające wysokoenergetyczne pole magnetyczne o wysokiej częstotliwości. Cewki te zwykle pracują z częstotliwością około 30 MHz i na poziomach energii 1000-2000 W. Temperatura, jaką uzyskujemy w tak wytworzonej plazmie, zawiera się w przedziale 6000- -10 000 K, co jest wystarczające, aby wzbudzić lub zjonizować większość badanych analitów. Kwarcowy palnik, w którym tworzy się plazma, składa się z trzech koncentrycznych rurek, przy czym w każdej z nich argon przepływa z innym natężeniem. Otrzymane w ten sposób trzy strumienie argonu tworzą trzy główne składniki plazmy: zewnętrznym kanałem płynie gaz chłodzący oraz pomocniczy, kanałem środkowym – gaz, który zapobiega rozproszeniu lub załamaniu się stożka plazmowego, natomiast centralnym kanałem wprowadzana jest próbka w postaci aerozolu lub gazu. Jony pochodzące z ICP są następnie zasysane do wnętrza spektrometru masowego, przechodząc przez dwa stożki (przeważnie niklowe, ale mogą być również wykonane z platyny). Następnie jony są ogniskowane za pomocą soczewek jonowych i przepływają dalej do właściwego detektora masowego, którym z reguły jest kwadrupol. Analizator ten zbudowany jest z czterech symetrycznie ułożonych równoległych prętów, najlepiej o przekroju hiperbolicznym. Przeciwniegle pręty są ze sobą połączone elektrycznie, do dwóch sąsiednich prętów kwadrupola

przyłożone jest napięcie, które jest sumą napięcia stałego i zmiennego. W tak utworzonym polu elektromagnetycznym tylko jony o odpowiednim stosunku ładunku do masy poruszają się w centralnej jego części; pozostałe ulegają rozproszeniu i nie przechodzą przez analizator. Poprzez zmianę napięcia stałego lub zmiennego, a także częstotliwości napięcia przyłączonego do prętów można ustawić analizator w taki sposób, aby przepuszczał tylko jony o określonym zakresie stosunku masy do ładunku (m/z) i z określoną dokładnością. Dzięki niskim kosztom produkcji, prostemu działaniu oraz relatywnie szybkiemu rozdzielaniu jonów ze względu na ich stosunek masy do sygnału są one najczęściej stosowanym analizatorem w technice ICP-MS. Tak rozdzielone jony są następnie zliczane w powielaczu elektronowym. Zasadniczymi elementami spektrometru ICP-MS są: układ wprowadzania próbek (nebulizer, komora mgielna), palnik plazmowy, stożki, układ soczewek jonowych, analizator mas (kwadrupol), detektor jonów oraz układ pomp wytwarzających próżnię. Aby osiągnąć lepszą rozdzielczość i przez to zredukować powstające interferencje izobaryczne, można zastosować analizator masowy z podwójnym ogniskowaniem lub dynamiczną komorą reakcyjną. Dynamiczna komora reakcyjna jest to dodatkowy kwadrupol umieszczony w przestrzeni pomiędzy systemem soczewek jonowych a kwadrupolem analizującym. Przestrzeń ta wypełniona jest przez reaktywny gaz, np. CH_4 czy NH_3 . Gaz ten reaguje z wiązką jonów, zmieniając interferenty w formy, które już nie przeszkadzają w oznaczaniu wybranych analitów. Interesujące nas anality są natomiast w warunkach panujących w komorze stabilne i w niezmiennym stanie dostają się do analizatora masowego. Konwencjonalne systemy ICP-MS są bardzo podatne na interferencje pochodzące od tworzących się wieloatomowych połączeń składników matrycy w plazmie.

6.1.2. ZASTOSOWANIE ICP W ANALIZIE PRÓBEK ŚRODOWISKOWYCH

Większość analizowanych obecnie typów próbek środowiskowych, takich jak: woda pitna, wody gruntowe, ścieki, wody rzeczne oraz morskie, odpady stałe, gleby, osady ściekowe, osady rzeczne, a także pył zawieszony, wykorzystywana jest do śladowej analizy pierwiastków. Bez wątpienia wzrost zainteresowania tą techniką w analizach środowiskowych podyktowany jest ciągłym zaostrożaniem się przepisów dotyczących zawartości maksymalnej analitów w próbkach.

Niejednokrotnie stężenia pierwiastków (w tym głównie metali ciężkich) w próbkach środowiskowych są tak niskie, że wykraczają poza możliwości detekcji innych technik analitycznych, takich jak: AAS, ICP-OES, XRF itd. Rozwój spektroskopii atomowej, w szczególności ICP-MS, doprowadził naukowców

do lepszego zrozumienia kwestii zanieczyszczenia środowiska i wpływu metali śladowych na ludzi.

Warto zwrócić uwagę na kwestię efektów toksyczności ołowiu, zwłaszcza u małych dzieci. Ołów może uszkadzać ośrodkowy układ nerwowy, nerki, układ rozrodczy, a na wyższych poziomach powodować nawet śpiączkę, drgawki czy śmierć. Nie jest znane żadne biologiczne czy fizjologiczne zastosowanie tego pierwiastka w organizmie ludzkim, którego właściwości powodują, że jest „chciwie” absorbowany przez organizm (najczęściej przez skórę lub doustnie). Ołów jest absorbowany w łatwiejszy sposób, gdy w organizmie występują niedobory wapnia i żelaza. Około 90% tego metalu ciężkiego jest kumulowane w kościach. Stężenie ołowiu we krwi można łatwo oznaczyć, stosując technikę ICP-MS. Według dzisiejszych standardów uważa się za podwyższone stężenie ołowiu u dzieci powyżej 100 ppb, a u dorosłych – powyżej 400 ppb, podczas gdy w latach siedemdziesiątych XX w. poziom toksyczności w wypadku dzieci wynosił 300 ppb (1978).

W analizach śladowych z wykorzystaniem materiału roślinnego zawsze spotykamy się z problemem wyboru reprezentatywnej próbki. Właściwe wykonanie działań na tym etapie analizy w dużym stopniu gwarantuje uzyskanie wiarygodnych wyników. Dlatego też, przy doborze próbek materiału roślinnego, należy zwrócić uwagę na ujednoczenie próbek pod względem gatunkowym, na zebranie odpowiedniej ilości materiału, porę i czas poboru, wykorzystanie tych samych części anatomicznych rośliny w toku całej analizy i wreszcie na zanieczyszczenie próbki.

W analityce śladów mogą być zastosowane tylko takie techniki rozkładu, które spełniają następujące wymagania:

- proces rozkładu próbki przebiega ilościowo, składniki organiczne powinny ulec całkowitej mineralizacji, a nieorganiczne przejść w formy rozpuszczalne,
- operacja rozkładu charakteryzuje się dużą szybkością i niewielkimi kosztami,
- powinna istnieć możliwość automatyzacji procesu,
- nowa matryca, która powstała po procesie rozkładu, nie może stanowić przeszkody w przeprowadzeniu oznaczenia z wykorzystaniem wybranej metody lub techniki analitycznej.

Oczywiście wszystkie czynności związane z procesem rozkładu muszą być przeprowadzone z zachowaniem wymogów obowiązujących w analizie śladowej. Zastosowanie właściwych technik przygotowania próbek ma, bowiem pierwszorzędne znaczenie i w sposób znaczący wpływa na jakość wyników apalicznych, które są źródłem informacji o badanym obiekcie materialnym.

Jeśli na tym etapie zostaną popełnione błędy, to mogą one doprowadzić do takiego zniekształcenia wyników oznaczeń końcowych, że zamiast być źródłem informacji będą one przyczyną dezinformacji. Należy podkreślić, że nie wszystkie techniki analityczne wykorzystywane w pierwiastkowej analizie śladów wymagają takiego samego stopnia rozkładu próbki.

Ze względu na ten czynnik, znane techniki analityczne można podzielić na trzy grupy:

- techniki nie wymagające uprzedniego rozkładu próbki (np. neutronowa analiza aktywacyjna NAA),
- techniki wymagające przynajmniej częściowego rozkładu próbki. Dokładność wyników, uzyskiwanych w przypadku zastosowania takich technik, nie pozostaje w ścisłym związku ze stopniem rozkładu próbki. Istnieje jednak zawsze ryzyko wystąpienia efektów matrycowych związanych z materią organiczną pozostałą w próbce. Jako przykłady tej grupy technik można wymienić elektrochemiczną spektrometrię absorpcji atomowej (FAAS), płomieniową spektrometrię absorpcji atomowej (FAAS), spektrometrię emisji atomowej ze wzbudzeniem w indukowanej plazmie (ICP-AES),
- techniki wymagające całkowitej mineralizacji próbki. Należą do nich np. techniki elektrochemiczne – anodowa i katodowa woltamperometria inwersyjna (ASV) oraz potencjometria z zastosowaniem elektrod jonoselektywnych, czy spektroskopowe.

Droga prowadząca od pobrania próbki do uzyskania wyniku jest długa i obejmuje kilka etapów: pobieranie próbki i jej zabezpieczenie, dostarczenie do laboratorium, przygotowanie mechaniczne, przygotowanie chemiczne, analizę instrumentalną (pomiar) oraz opracowanie wyników pomiaru .

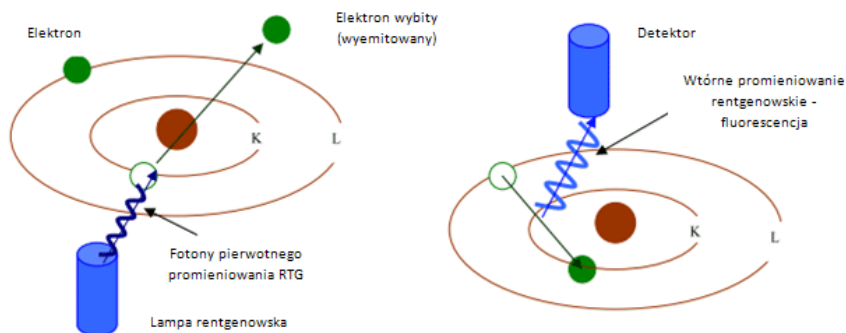
6.2. SPEKTROMETRIA XRF

Spektrometria XRF jest techniką służącą do identyfikacji pierwiastków w danej substancji i określenia ich ilości. Proces analizy jest bardzo szybki i pozwala ostatecznie określić skład pierwiastkowy próbki. Pierwiastki są wykrywane na podstawie charakterystycznej długości fali(X) lub energii (E) emisji promieniowania rentgenowskiego. Analizator wytwarza wiązkę promieniowania, która uderza w próbkę. Atomy próbki pochłaniają promieniowanie X , a następnie emitują promieniowanie o długości fali charakterystycznej dla poszczególnych pierwiastków obecnych w próbce. Pierwiastki fluoryzują na różnych poziomach energetycznych, których wartość jest mierzona przez analizator.

Zaletami spektrometrii XRF jest to, iż badanie nie jest inwazyjne, nie

niszczy próbki oraz wymaga niewielkiego przygotowania próbki [11,12].

Każdy atom posiada ustaloną liczbę elektronów (cząstek naładowanych ujemnie) rozmieszczonych na orbitalach wokół jądra. Liczba elektronów w danym atomie jest równa liczbie protonów (cząstek naładowanych dodatnio) w jądrze a liczba protonów jest równa liczbie atomowej podanej w układzie okresowym pierwiastków. Do każdej liczby atomowej przypisana jest nazwa pierwiastka, np. żelazo (Fe) z liczbą atomową 26. Spektroskopia z wykorzystaniem energii rozproszonej (ED) XRF oraz spektroskopia z wykorzystaniem rozproszonej długości fali (WD) XRF wykorzystują oddziaływania na orbitalu K, L oraz M, gdzie K jest poziomem energetycznym najbliższym jądra. Każdy orbital elektronowy odpowiada określonemu i różnemu dla każdego pierwiastka poziomowi energii.



Rys. 1. Proces fluorescencji.

6.3. SPEKTROMETRIA FLUORESCENCJI RENTGENOWSKIEJ

Cechy metody pomiarowej:

- analizy dotyczą próbek stałych i ciekłych (po odparowaniu rozpuszczalnika), nieorganicznych i organicznych, biologicznych oraz całych przedmiotów,
- zakres analizowanych pierwiastków: od krzemu do najcięższych (łącznie z lantanowcami i aktynowcami),
- równoczesny pomiar zawartości wielu mierzalnych pierwiastków wchodzących w skład próbki,
- czułość metody XRF wzrasta ze wzrostem liczby atomowej pierwiastków. W pierwszym zakresie od krzemu do rutenu, w drugim od rodu do najcięższych, trzeci zakres przeznaczony jest głównie do

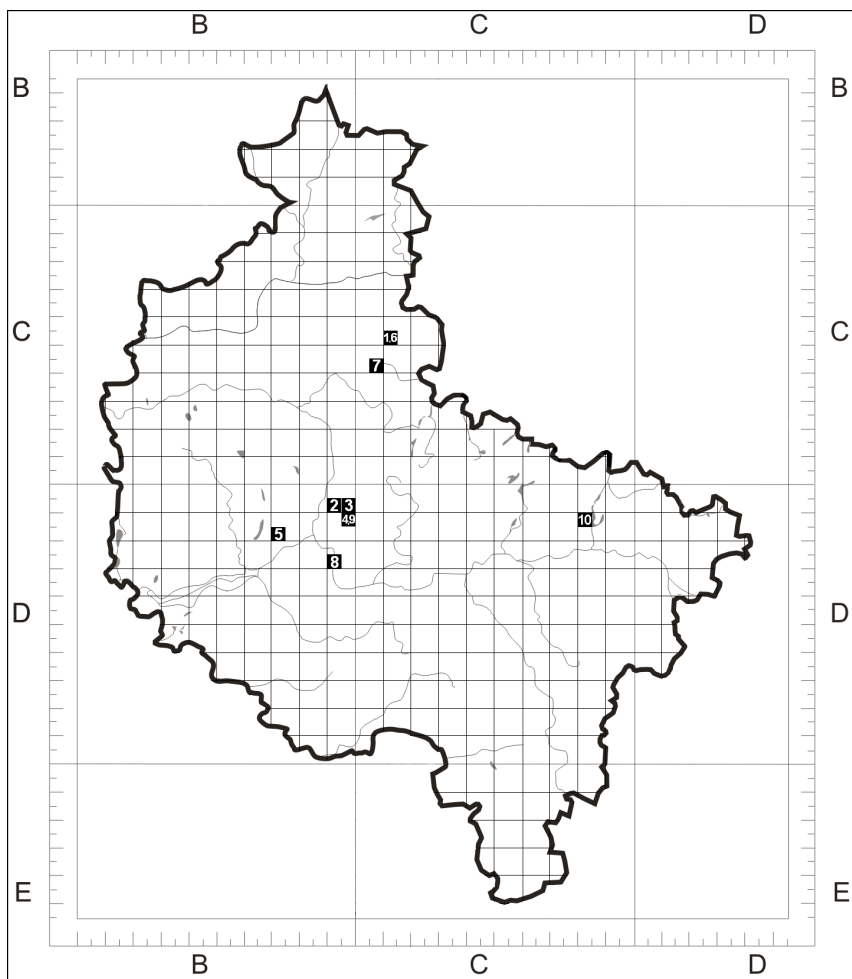
analizy lantanowców. Niezależnie od tego czułość jest proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego z czasu pomiaru. Po czasie pomiaru przekraczającym 1 godz. analiza zwykle uzyskuje rangę mikrośladowej. Wyższe czułości odpowiadają zawartości pierwiastków rzędu 10^{-4} % (wagowo), po zabiegach mineralizacji - rzędu 10^{-5} - 10^{-6} %, a po odparowaniu rozcieńczalnika (np. próbka wody) nawet do 10^{-7} % w odniesieniu do pierwotnej masy próbki. Wymagana masa próbek użytych do pomiaru podyktowana jest czułością spektrometru dla określonych pierwiastków: minimum dziesiąte części miligrama, standardowo 0,5 g lub całe przedmioty,

- możliwość odzyskania próbek w stanie nie zmienionym,
- niezależność wyników pomiarów od wiązań chemicznych dzięki wzbudzeniu najgłębszych poziomów energetycznych w atomach,
- ograniczona mało kosztowna preparatyka chemiczna (jeśli jest konieczna); standardowo próbki poddaje się mechanicznej homogenizacji z dodatkiem standardów wewnętrznych,
- małe prawdopodobieństwo wtrącenia zanieczyszczeń w związku z ograniczoną preparatyką chemiczną oraz dzięki niewrażliwości detektora na zanieczyszczenie układu wzbudzania i detekcji.

7. AKTUALNY STAN ROZPOZNANIA ROZMIESZCZENIA STANOWISK GATUNKÓW Z RODZAJU *ULVA* W WIELKOPOLSCE

Pośród sześciu gatunków z rodzaju *Ulva* notowanych w ekosystemach słodkowodnych Polski, trzy występują na terenie Wielkopolski. Gatunki takie jak: *Ulva compressa* L., *U. intestinalis* L. czy *U. prolifera* J. Agardh zaobserwowano od początku lat 60-tych do 2008 roku łącznie na 10 stanowiskach. Stanowiska ulwy w Wielkopolsce koncentrowały się w centralnej jej części, pojedyncze stanowiska występowały na wschodzie i północy regionu (Rys. 2). W większości przypadków stanowiska tych zielenic znajdowały się w bliskim sąsiedztwie aglomeracji miejskich (miasto Poznań, Konin czy Wągrowiec), jak i szlaków komunikacyjnych (autostrada A2 Nowy Tomyśl – Stryków).

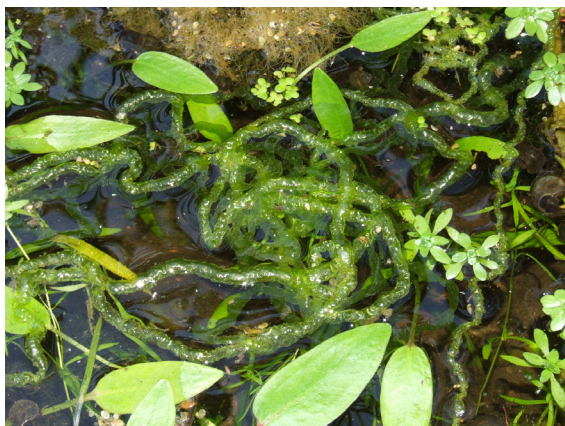
W czasie prowadzonych po 2008 roku badań hydrobiologicznych na ekosystemach słodkowodnych zlokalizowanych na obszarze Wielkopolski jak i innych województw, odnaleziono kolejne stanowiska *Ulva*. Do czerwca 2010 roku odnaleziono kolejnych 5 stanowisk błonic na terenie Wielkopolski, zlokalizowanych w dolinie rzeki Cybina, Warta oraz Noteć. Obserwowano również stabilne populacje *Ulva* sp. łącznie na trzech stanowiskach; w województwie łódzkim, zachodniopomorskim oraz warmińsko-mazurskim.



Rys. 2. Rozmieszczenie stanowisk gatunków z rodzaju *Ulva* sp. w Wielkopolsce na mapie z siatką kwadratów ATPOL. Stanowiska *U. compressa*: 1- J. Laskownickie okolice Golańczy, 2- strumień Świętnica w Poznaniu, 3- strumień Dworski Rów w Poznaniu, 4- strumień Michałówka w Poznaniu; stanowiska *U. intestinalis*: 5- rzeka Samica Stęszewska, okolice Stęszewa, 6- J. Laskownickie, 7- rzeka Nielba w Wągrowcu, 8- starorzecze Warty; stanowiska *U. prolifera*: 9- staw Tulecki na rzece Kopla, okolice Poznania, 10- J. Wąsowsko-Mikorzyńskie, okolice Konina.

8. MATERIAŁ BADAŃ

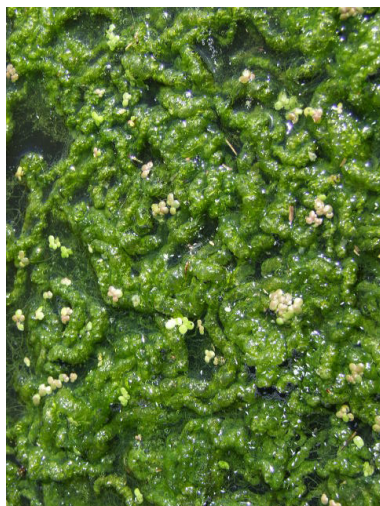
Materiał do badań stanowiły plechy słodkowodnych oraz morskich form gatunków z rodzaju *Ulva* sp, w których analizowano skład ilościowy i jakościowy metali ciężkich. Zawartość metali badano również w wodzie, z której rozwijały się populacje ulwy. Pobrano szereg prób plech i wody w zmiennym interwale czasowym z stanowisk zlokalizowanych na terytorium Polski, jak i za granicą (Dania). Z terenu Wielkopolski pobrano plechy ulwy występujące w: Zbiorniku Maltańskim w Poznaniu, glinianki we wsi Śródka pod Poznaniem, trzech „zbiorników ekologicznych” przy trasie autostrady A2 (Nowy Tomyśl – Stryków) ulokowanych na wysokości miejscowości Bugaj i Markowice, strumienia Dworski Rów w Poznaniu (Rys. 3), strumienia Świątnica w Poznaniu, stawu Tuleckiego we wsi Tulce pod Poznaniem, jeziora Laskownickiego w okolicach Wągrowca. Próbkę plech morskich pobrano z litoralu Morza Bałtyckiego w okolicy Kołobrzegu i Gdyni oraz wyspy Bornholm (Dania).



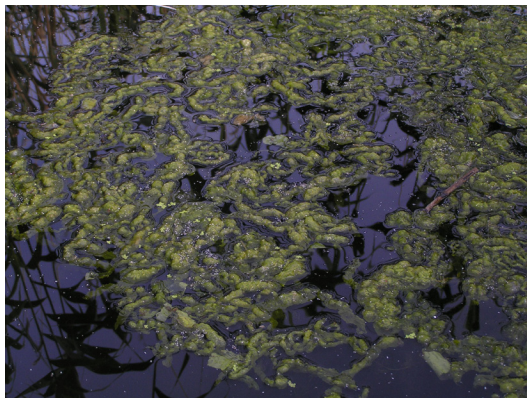
Rys. 3. Taśmo kształtne plechy *Ulva* sp. w strumieniu Dworski Rów, w otoczeniu *Alisma plantago-aquatica* oraz *Callitriche* sp. (fot. A. Rybak; czerwiec 2006).



Rys. 4. Wolno unoszące się po powierzchni wody plechy *Ulva prolifera* w stawie Tulckim z współwystępującymi lemnidami (fot. A. Rybak, czerwiec 2008).



Rys. 5. Plechy *U. compressa* w strumieniu Świętnica z *Lemna minor* (fot. A. Rybak, lipiec 2007).

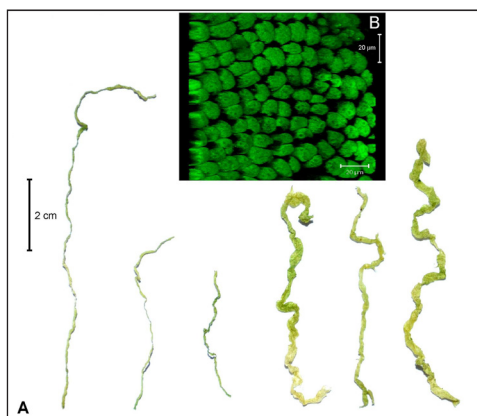


Rys. 7. Wolno unoszące się po powierzchni wody plechy *U. intestinalis* w J. Laskownickim (fot. B. Messyasz, czerwiec 2006)

Plechy z terenu pobierano w okresie letnim w latach 2006 – 2009. Zebrane plechy umieszczano w plastikowych pojemnikach i konserwowano formaliną o stężeniu 4 %. Część próby (± 10 g) do oznaczenia metali, zamrożono i przechowywano w temperaturze -10° C. Z każdego terminu poboru prób wykonano szereg preparatów mikroskopowych z różnych partii plechy. Na podstawie obserwacji tak przygotowanych preparatów dokonano identyfikacji gatunkowej [6, 13].



Rys. 8. Forma morska *U. intestinalis* z okolic Kołobrzegu (fot. A. Rybak, sierpień 2009).



Rys. 9. Słodkowodna forma *U. prolifera* ze stawu w Tulcach (fot. A. Rybak, sierpień 2008).



Rys. 10. Słodkowodna forma *U. cf. flexuosa* z Zbiornika Maltańskiego (fot. A. Rybak, czerwiec 2009).

9. ANALIZA ZAWARTOŚCI WYBRANYCH PIERWIASTKÓW PLECHACH *ULVA* POBRANYCH ZE ZBIORNIKÓW WODNYCH W WOJEWÓDZTWIE WIELKOPOLSKIM.

Pobrane próbki plech ulwy zostały poddane dokładnej analizie jakościowej i ilościowej pod względem zawartości badanych pierwiastków. Skład jakościowy wszystkich prób określono za pomocą spektrometrii XRF. Natomiast analizę

ilościową wszystkich prób wykonano przy użyciu spektrometrii ICP-OES (Varian ICP-OES VISTA-MPX).

9.1. MINERALIZACJA

Odczynniki

- Kwas azotowy (V) o stężeniu 65 % ($Hg < 0,0000005\%$)
- 30 % H_2O_2 cz.d.a.

Próbki plech zielenic dokładnie zważono i za pomocą plastikowej łyżeczki przeniesiono do teflonowych bomb. Następnie do każdej z prób dodano 15 ml stężonego kwasu azotowego (V) i 5 ml 30 % H_2O_2 . Tak przygotowane próby poddano dwustopniowej ciśnieniowej mineralizacji mikrofalowej w układzie zamkniętym. Przeprowadzono ją w piecu „MarsXpress” przy następujących parametrach:

Parametry	I stopień	II stopień
Moc [%]	100	100
Temperatura [°C]	450	800
Czas [s]	480	420

Po przeprowadzonej mineralizacji próbki przeniesiono do plastikowych pojemników, a następnie poddano analizie spektroskopią ICP-OES.

9.2. ANALIZA ILOŚCIOWA BADANYCH PIERWIĄTKÓW W ZIELENICACH

Analiza ilościowa zawartości badanych pierwiastków w plechach błonic została przeprowadzona za pomocą spektrometrii ICP-OES. Ilościowe oznaczenie zawartości pierwiastków w badanych próbkach wykonano przy użyciu spektrometru mas ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej ICP-OES.

9.2.1. WYNIKI BADAŃ ICP

Próbki plech błonic zostały przeprowadzone do roztworu poprzez mineralizację, a następnie poddane analizie jakościowej przy użyciu spektrometru emisyjnego ICP-OES. W metodzie tej elektrony atomach zostają wzbudzone do wyższych poziomów energetycznych, a następnie wracając do

stanu podstawowego emitują promieniowanie o charakterystycznej długości fali dla danego pierwiastka (widmo emisyjne).

Pierwiastek	Długość fali λ [nm]
Wapń	422,673
Magnez	280,270
Nikiel	231,604
Ołów	216,999
Kadm	228,800

Otrzymane wyniki za pomocą spektrometrii ICP-OES potwierdziły występowanie badanych pierwiastków w próbkach plech badanych makrozielenic.

9.2.2. WYNIKI ILOŚCIOWEJ ANALIZY BADANYCH PIERWIASTKÓW W PLECHACH *ULVA*

Wyniki ilościowej zawartości badanych pierwiastków w plechach błonic pochodzących z „zbiorników ekologicznych” odbierających wody deszczowe z trasy autostrady A2 (Nowy Tomyśl – Stryków) przedstawiono w Tabeli 2.

Tabela 2. Zawartość badanych pierwiastków w plechach błonic z okolic autostrady A-2.

Nazwa stanowiska	Lokalizacja stanowiska	wapń ppm [mg/kg]	magnez ppm [mg/kg]	nikiel ppm [mg/kg]	ołów ppm [mg/kg]	kadm ppm [mg/kg]
„zbiornik ekologiczny” kod: A2-6	Polska, Wielkopolska, okolice wsi Bugaj	182876,85	2598,96	118,95	1,50	5,00
„zbiornik ekologiczny” kod: A2-7	Polska, Wielkopolska, okolice Markowic	247114,43	4228,86	113,93	8,96	44,78
„zbiornik ekologiczny” kod: A2-14	Polska, Wielkopolska, Września	215169,66	3692,61	114,77	8,48	4,99

Wyniki ilościowej zawartości badanych pierwiastków w plechach błonic z rejonów nadmorskich przedstawiono w Tabeli 3.

Tabela 3. Zawartość badanych pierwiastków w zielenicach z okolic nadmorskich

Nazwa stanowiska	Lokalizacja stanowiska	wapń ppm	magnez ppm	nikiel ppm	ołów ppm	kadm ppm
Morze Bałtyckie (Kołobrzeg)	Polska, zachodnio-pomorskie, Kołobrzeg	7350,51	15113,97	230,43	2,48	41,30
Morze Bałtyckie (Gdynia)	Polska, pomorskie, Gdynia	25240,68	8146,14	174,03	2,47	24,69
Morze Bałtyckie (Bornholm)	Dania, Bornholm, Olene	135765,55	9519,54	122,11	3,49	34,89

Wyniki ilościowej zawartości badanych pierwiastków w plechach błonic z okolic Poznania przedstawiono w Tabeli 4.

Tabela 4. Zawartość badanych pierwiastków w plechach błonic z okolic Poznania

Nazwa stanowiska	Lokalizacja stanowiska	wapń ppm	magnez ppm	nikiel ppm	ołów ppm	kadm ppm
zbiornik Maltański	Polska, Wielkopolska, Poznań	193391,56	6509,56	207,65	2,47	16,48
glinianka „Śródka”	Polska, wielkopolskie, Śródka	29996,84	5841,49	225,77	2,37	126,30
strumień Dworski Rów	Polska, wielkopolskie, Poznań	161414,57	4451,78	121,55	9,00	15,01
strumień Świętnica	Polska, wielkopolskie, Poznań	50399,20	14271,46	130,74	13,47	179,64
staw Tulecki	Polska, wielkopolskie, Tulce	237781,77	5535,61	110,71	6,48	0,00
Jezioro Laskownicze	Polska, wielkopolskie, Wągrowiec	241874,38	3339,98	112,66	7,48	14,96

10. ANALIZA ZAWARTOŚCI WYBRANYCH PIERWIASTKÓW W WODACH, Z KTÓRYCH POBRANO PLECHY BŁONIC Z TERENU WOJEWÓDZTWA WIELKOPOLSKIEGO.

Pobrane próbki wody zostały poddane dokładnej analizie ilościowej pod względem zawartości badanych pierwiastków. Analizę ilościową wszystkich

prób wykonano przy użyciu spektrometrii ICP–OES (Aparat: Varian ICP-OES VISTA-MPX).

10.1. MINERALIZACJA

Odczynniki

- Kwas azotowy (V) o stężeniu 65 % (Hg<0,0000005%),
- 30 % H₂O₂ cz.d.a.

Próbki wody dokładnie odmierzone i przeniesiono do teflonowych bomb. Następnie do każdej z prób dodano 15 ml stężonego kwasu azotowego (V) i 5 ml 30 % H₂O₂. Tak przygotowane próby poddano dwustopniowej ciśnieniowej mineralizacji mikrofalowej w układzie zamkniętym. Przeprowadzono ją w piecu „MarsXpress” przy odpowiednich parametrach:

Parametry	I stopień	II stopień
Moc [%]	100	100
Temperatura [°C]	450	600
Czas [s]	600	300

Po przeprowadzonej mineralizacji próbki przeniesiono do plastikowych pojemników, a następnie poddano analizie spektroskopii ICP-OES.

10.2. ANALIZA ILOŚCIOWA BADANYCH PIERWIĄTKÓW W WODZIE

Analiza ilościowa zawartości badanych pierwiastków w wodzie została przeprowadzona za pomocą spektrometrii ICP-OES. Ilościowe oznaczenie zawartości pierwiastków w badanych próbkach wykonano przy użyciu spektrometru mas ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej ICP-OES (Aparat: Varian ICP-OES VISTA-MPX).

10.2.1. WYNIKI ILOŚCIOWEJ ANALIZY BADANYCH PIERWIĄTKÓW W WODZIE

Wyniki ilościowej zawartości badanych pierwiastków w wodzie pobranej z „zbiorników ekologicznych” zlokalizowanych przy trasie autostrady A2 (Nowy Tomyśl – Stryków) w Wielkopolsce, przedstawiono w Tabeli 5.

Tabela 5. Zawartość badanych pierwiastków w wodzie z tzw. „zbiorników ekologicznych”

Lokalizacja stanowiska	kadm ppm	wapń ppm	magnez ppm	nikiel ppm	ołów ppm
„zbiornik ekologiczny A2-1” w okolicy Żerniki	0,00	102,13	12,18	2,61	0,00
„zbiornik ekologiczny A2-2” w okolicy Komorniki	0,00	27,44	18,12	2,76	0,00
„zbiornik ekologiczny A2-3” w okolicy Krzyżowniki - Kleszczewo	0,00	60,75	19,91	2,67	0,00
„zbiornik ekologiczny A2-4” w okolicy Krzyżowniki	0,00	20,66	2,12	2,79	0,01
„zbiornik ekologiczny A2-5” w okolicy Krzyżowniki	0,00	13,24	4,18	2,80	0,00
„zbiornik ekologiczny A2-6” w okolicy wsi Bugaj (występowała U. cf. flexuosa)	0,00	147,60	18,95	2,57	0,00
„zbiornik ekologiczny A2-7” w okolicy Markowic (występowała U. cf. flexuosa)	0,00	70,12	21,35	2,69	0,00
„zbiornik ekologiczny A2-8” w okolicy Markowice	0,00	62,19	14,76	2,52	0,01
„zbiornik ekologiczny A2-9” w okolicy Lipowice	0,00	48,86	3,52	2,73	0,00
„zbiornik ekologiczny A2-10” w okolicy Zdziedowic	0,00	189,60	34,53	2,50	0,00
„zbiornik ekologiczny A2-11” w okolicy Dominowa	0,00	25,22	15,41	2,68	0,01
„zbiornik ekologiczny A2-12” w okolicy Chwałszczyce	0,00	68,66	7,23	2,70	0,00
„zbiornik ekologiczny A2-13” w okolicy Chociczki	0,00	13,85	2,19	2,80	0,00
„zbiornik ekologiczny A2-14” w okolicy Wrześni (występowała U. cf. flexuosa)	0,00	97,47	16,53	2,61	0,00

Wyniki ilościowej zawartości badanych pierwiastków w wodzie ze strumienia Michałówka w Poznaniu przedstawiono w Tabeli 6.

Tabela 6. Zawartości badanych pierwiastków w wodzie Michalówki.

Stanowisko: I/II (data poboru)	kadm ppm	wapń ppm	magnez ppm	nikiel ppm	ołów ppm
I (21.06)	0,00	71,66	15,94	0,00	0,00
I (28.06)	0,00	91,20	10,42	2,92	0,00
I (7.08)	0,00	52,45	6,65	2,93	0,01
I (17.08)	0,00	188,00	32,93	0,00	0,01
I (28.08)	0,00	56,64	7,33	3,00	0,00
I (5.09)	0,00	53,00	9,82	2,49	0,01
I (20.09)	0,00	108,13	13,46	0,01	0,00
II (14.06)	0,00	343,20	40,67	0,00	0,00
II (21.06)	0,00	139,07	22,31	0,01	0,00
II (28.06)	0,00	61,16	5,58	3,05	0,00
II (7.08)	0,00	45,91	8,67	2,59	0,00
II (17.08)	0,00	104,53	11,46	3,08	0,00
II (28.08)	0,00	70,69	11,56	2,57	0,01
II (5.09)	0,00	62,03	13,38	0,00	0,00
II (20.09)	0,00	49,74	8,75	3,04	0,00
II (28.09)	0,00	46,31	5,64	3,14	0,00

Wyniki ilościowej zawartości badanych pierwiastków w wodzie z strumienia Świątnica przedstawiono w Tabeli 7.

Tabela 7. Zawartości badanych pierwiastków w wodzie Świątnicy.

(data poboru)	kadm ppm	wapń ppm	magnez ppm	nikiel ppm	ołów ppm
14.06	0,00	176,13	28,80	2,40	0,01
21.06	0,00	23,93	1,65	3,12	0,00
28.06	0,00	134,80	14,06	2,49	0,01
13.08	0,00	119,73	14,28	2,94	0,00
18.08	0,00	91,07	11,57	2,95	0,00
23.08	0,00	125,47	32,27	2,44	0,00
28.08	0,00	162,93	25,87	0,01	0,00

Wyniki ilościowej zawartości badanych pierwiastków w wodzie z strumienia

Dworski Rów przedstawiono w Tabeli 8.

Tabela 8. Zawartości badanych pierwiastków w wodzie z Dworskiego Rowu.

(data poboru)	kadm ppm	wapń ppm	magnez ppm	nikiel ppm	ołów ppm
14.06	0,00	124,93	32,53	0,01	0,00
21.06	0,00	102,27	20,20	2,94	0,00
17.08	0,00	76,91	18,57	2,47	0,00
5.09	0,00	42,27	8,45	0,00	0,00
20.09	0,00	43,73	5,91	3,08	0,05

Wyniki ilościowej zawartości badanych pierwiastków w wodzie z stawu Tuleckiego przedstawiono w Tabeli 9.

Tabela 9. Zawartości badanych pierwiastków w wodzie stawu Tuleckiego

(data poboru)	kadm ppm	wapń ppm	magnez ppm	nikiel ppm	ołów ppm
14.06	0,00	74,49	10,68	2,95	0,00
17.06	0,00	61,66	10,21	2,98	0,01
20.06	0,00	50,73	8,69	3,08	0,01
21.06	0,00	124,67	33,73	0,00	0,01
7.08	0,00	139,33	27,60	2,44	0,00
28.08	0,00	52,81	8,39	3,05	0,00
5.09	0,00	71,24	13,16	2,93	0,00

Wyniki ilościowej zawartości badanych pierwiastków w wodzie glinianki we wsi Śródka przedstawiono w Tabeli 10.

Tabela 10. Zawartości badanych pierwiastków w wodzie glinianki nieopodal wsi Śródka

(data poboru)	kadm ppm	wapń ppm	magnez ppm	nikiel ppm	ołów ppm
16.09	0,00	114,67	40,13	2,67	0,01

11. ANALIZA JAKOŚCIOWA PLECH *ULVA*

Analizę jakościową badanych pierwiastków w glonach *Ulva* przeprowadzono za pomocą spektrometrii XRF.

11.1 WYNIKI BADAŃ XRF

Badania glonów za pomocą spektrometrii XRF zostały przeprowadzone na spektrometrze PW4025/00 MiniPal.

Spektrometr MiniPal jest sekwencyjnym energodispersyjnym przyrządem analitycznym sterowanym za pomocą mikroprocesora do identyfikacji pierwiastków w próbkach stałych, ciekłych i sproszkowanych. Zakres analityczny tego aparatu zawarty jest w granicach od sodu do uranu.

Wszystkie próbki zielenic *Ulva* sp. zostały poddane analizie jakościowej na spektrometrze XRF. Wykonano po trzy analizy dla każdej próbki zielenicy. Każda z wykonanych analiz wszystkich próbek plech błonic potwierdziła zawartości oznaczonych wcześniej pierwiastków.

12. DYSKUSJA WYNIKÓW

Badania nad oznaczaniem metali w wodzie stanowisk słodkowodnych oraz morskich form zielenic z rodzaju *Ulva* wykonano wykorzystując metodę **fluorescencji rentgenowskiej XRF** (ang. X-ray fluorescence), która jest jedną z najlepszych technik analitycznych, służących do analizy składu pierwiastkowego wszelkiego rodzaju próbek, zarówno stałych jak i ciekłych. XRF łączy w sobie najwyższą dokładność i precyzję z bardzo prostym i szybkim przygotowaniem próbek.

Wykonano także oznaczenia wybranych pierwiastków, z zastosowaniem techniki spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem plazmowym ICP-OES (ang. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy). Obie metody, zarówno XRF, jak i ICP, potwierdziły obecność metali takich jak: magnez, wapń, kadm, ołów oraz nikiel; zarówno w plechach błonic oraz w wodzie, z której pobierano próbki glonów.

Materiał badawczy pochodził z stanowisk zlokalizowanych w Polsce, jak i za granicą. Plechy pochodziły z ekosystemów półnaturalnych takich jak jeziora czy stawy oraz układów antropogenicznych takich jak zbiorniki przy autostradowe. Większość z badanych próbek plech pochodziły z populacji słodkowodnych gatunków z rodzaju *Ulva*. Do tej pory nie prowadzono badań nad zdolnością do akumulacji metali ciężkich przez plechy słodkowodnych form *Ulva*.

Przeprowadzone badania XRF pokazały, iż najwyższe stężenie we wszystkich analizowanych próbach plech *Ulva* wykazano dla wapnia. Zauważana jest znaczna różnica pomiędzy zawartością wapnia, a resztą pierwiastków. Wynik taki tłumaczy obecność znacznej ilości inkrustacji węglanu wapnia masowo zalegających na plechach badanych zielenic.

W próbie plech błonicy pochodzącej ze Zbiornika Maltańskiego w Poznaniu poza przeważającym stężeniem wapnia, wykryto obecność kadmu, rtęci oraz ołowiu. Zawartość kolejnych pierwiastków jak można zaobserwować na odpowiednim widmie XRF jest znikoma. Z widma XRF dla próbki plech pobranej z glinianki z okolic wsi Śródka pod Poznaniem; oprócz najwyższego stężenia wapnia, oznaczono znaczącą obecność kadmu, rtęci, ołowiu oraz żelaza. Najwyższe stężenie wapnia wyznaczono z próby plechy błonicy pobranej z „zbiornika ekologicznego” przy autostradzie A2 (trasa Nowy Tomyśl–Stryków) nieopodal wsi Bugaj. W plechach oznaczono prawie trzykrotnie mniejsze koncentracje takich metali jak: kadm, rtęć, czy ołów. Podobna sytuacja ukształtowała się na widmach XRF dla plech błonic pobranych z przy autostradowych „zbiorników ekologicznych” w okolicy Markowic oraz Wrześni. Nieco inaczej niż pozostałe widma kształtuje się widmo XRF dla plech błonic, które występowały w strumieniu Świątnica. Jak w przypadku poprzednich widm, największe stężenie wykazano dla wapnia, porównywalne wartości dla kadmu oraz żelaza. Wyznaczono również obecność rtęci dla tej próby. Z widma plech błonicy morskiej z Kołobrzegu wykazano, iż w najwyższej ilości skumulowany jest wapń. Stężenie kolejnych metali (ołowiu i rtęci) było około trzy - czterokrotnie mniejsze niż wapnia. W plechach błonic pobranych z litoralu morskiego (Gdynia) najwyższe stężenie wykryto dla wapnia, natomiast o około połowę mniej znajdowało się w tych plechach żelaza. Wykryto również obecność rtęci i ołowiu. Skład jakościowy widm z okolic plech słodkowodnych błonic z stawu Tuleckiego i jeziora Laskownickiego w Wągrowcu kształtuje się podobnie. Widać znacznie przeważające stężenie wapnia. Na widmach zaobserwowano bardzo znaczące różnice w stężeniach wapnia i kolejnych pierwiastków. Nawet pięciokrotnie mniej wykryto kadmu, rtęci i ołowiu. Morską formę błonic pobraną z wyspy Bornholm, cechowały największe stężenia wapnia w plechach. Kolejnymi metalami o znaczącym stężeniu były żelazo, kadm, rtęć oraz ołów. W widmie XRF z analizą składu plech błonic pochodzących z strumienia Dworski Rów, jest podobnie jak w przypadku pozostałych widm, można zaobserwować największe stężenie jonów wapnia. Zaznacza się również, iż w mniejszych ilościach kumulowane były jony kadmu, rtęci oraz ołowiu.

Przeprowadzone badania metodą ICP-OES wykazały, iż w plechach badanych zielenic i wodzie, z której zostały pobrane plechy kumulują się różne

ilości badanych pierwiastków. Szczególnie widoczne było to w przypadku stężenia wapnia i magnezu.

Biorąc pod uwagę znaczną zawartość wapnia oraz magnezu w plechach błonic pobranych z okolic autostrady A2 (Nowy Tomyśl - Stryków) oraz niewielką zawartość tych samych pierwiastków w zbiornikach wodnych, wyniki potwierdzają wysoką zdolność gatunków z rodzaju *Ulva* do wytwarzania inkaustów węglano-wapniowych. Porównując zawartość badanych pierwiastków w plechach ulw pochodzących ze stanowisk „zbiorników ekologicznych” znajdujących się przy autostradzie (kod próby: A-2, A2-6 i A2-14) można zauważyć, że ilości wapnia wynosiły kolejno: 182876,85 ppm; 247114,43 ppm oraz 215169,66 ppm. Natomiast w wodzie, która była pobrana z tych samych zbiorników co badane plechy wartości stężenia wapnia przedstawiały się następująco: 147,60 ppm; 97,47 ppm oraz 70,12 ppm. Podobne obserwacje można było zauważyć porównując stężenie magnezu w plechach zielenicy i w wodzie z przy autostradowych zbiornikach, z których zebrano zielenice. Dla stanowisk znajdujących się w rejonie autostrady (A2-6, A2-14, A2-7) stężenie magnezu w plechach przedstawiało się następująco: 2598,96 ppm (18,95 ppm), 4228,86 (16,53 ppm) oraz 3692,61 ppm (21,35 ppm). W nawiasach podano wartość stężenia magnezu w wodzie, w której rozwijały się błonice. Przedstawioną zależność pomiędzy stężeniami metali w plechach i zbiornikach wodnych potwierdzają kolejne również pozostałe uzyskane wyniki. Zawartość wapnia w błonicach pobranych z Dworskiego Rowu wyniosła 161414,57 ppm, natomiast ilość magnezu wyniosła 4451,78 ppm. Wartości pierwiastków są dużo wyższe, niż stężenie tych samych metali w ekosystemie, z którego pobrano badane zielenice. W wodzie Dworskiego Rowu znajdowało się kolejno (wynik uśredniony z różnych terminów poboru próbek): $\pm 79,62$ ppm wapnia oraz $\pm 16,26$ ppm magnezu. Rezultaty te pokazują, że ilość wapnia i magnezu notowane w plechach są wielokrotnie wyższe, niż koncentracje tych metali notowane w siedliskach, z których zostały pobrane.

Porównując obecność metali (ołów, nikiel i kadm) w próbkach plech ulwy pobranych z bliskiego sąsiedztwa autostrady A2 oraz z innych ekosystemów wodnych zauważa się również znaczącą różnicę w koncentracji tych metali między plechami a wodą. Zawartość niklu w plechach ze „zbiorników ekologicznych” nieopodal Bugaja, Markowic i Wrześni wynosiła kolejno: 118,95 ppm (2,57 ppm); 114,77 ppm (2,69 ppm) oraz 113,932 ppm (2,61 ppm). Wartości ołowiu w plechach ulwy pobranej ze zbiornika zlokalizowanego nieopodal wsi Bugaj wynosiła 1,50 ppm; z kolei ze zbiornika w okolicy Markowic - 8,48 ppm a Wrześni - 8,96 ppm. Najwyższe koncentracje kadmu odnotowano w zbiorniku we Wrześni - 44,78 ppm, w zbiornikach we wsi Bugaj i Markowice zanotowano

kolejno: 5,00 ppm i 4,99 ppm.

Morskie gatunki z rodzaju *Ulva* takie jak: *U. lactuca*, *U. reticulata*, *U. fasciata*, *U. rigida*, *U. compressa* czy *U. prolifera*, wykorzystane są z powodzeniem w monitoringu zanieczyszczeń wód morskich metalami ciężkimi [14]. Dzięki wysokiej zdolności w.w. gatunków błonic do bioakumulacji metali ciężkich stały się one w ostatnim dziesięcioleciu cieszącym się znacznym powodzeniem bioindykatorem skażeń środowiska. Nie prowadzono jak dotąd badań związanych z wykorzystaniem słodkowodnych populacji błonic w monitoringu zanieczyszczenia wód metalami. Powodem takiej sytuacji jest fakt nielicznego występowania odnawialnych populacji tych pierwotnie morskich gatunków błonic w wodach słodkich. Jak dotąd zidentyfikowano jedynie ok. 100 stanowisk słodkowodnych form ulwy w Świecie na stanowiskach zlokalizowanych w głębi kontynentów [13].

Niniejsza praca miała również na celu wstępną analizę zdolności do akumulacji wybranych metali przez słodkowodne formy ulwy w porównaniu do populacji morskich. Dalsze badania nad możliwością aplikacyjnego wykorzystania błonic w monitoringu skażeń słodkowodnych ekosystemów metalami ciężkimi będą prowadzone na stanowiskach tych gatunków zlokalizowanych na terenie Wielkopolski. Prace będą obejmowały analizę składu ilościowego i jakościowego metali w trzech typach prób: (i) w plechse błonic, (ii) wodzie pobranej z ich siedliska oraz (iii) z osadu gromadzącego się pod plechami. Znane są bowiem przypadki istotnych statystycznie korelacji pomiędzy zmianami koncentracji metali w plechach a osadem, które opisano na przykładzie ekosystemów przy morskich [14]. Prawdopodobnie występują podobne zależności także w ekosystemach słodkowodnych, w których notuje się masowy pojaw plech *Ulva*.

Badania realizowano w ramach grantu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (nr N N304 0134 37) pt. „Weryfikacja genetyczna i siedliskowa gatunków z rodzaju *Ulva* na terenie Polski”.

13. LITERATURA

1. Olszowiec P.: „Beta test set for emission-fighting algae bioreactor”, Power Engineering 11/2004
2. Van den Hoek C., Mann D. G., Jahns H. M. An introduction to phycology, Cambridge University Press, First edition 5-623, 1995
3. Lee R. E. Cambridge University Press, 614pp, Phycology, 1999
4. South R.G., Whittick A., Blackwell Scientific Publications, Oxford, London, Edinburgh, 341pp, Introduction to Phycology, 1996

5. Gumiński S.: „*Fizjologia glonów i sinic*” Wrocław: Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego, 1990
6. Messyasz B., Rybak A.: „Charakterystyka morfometryczna i siedliskowa mikrozielenicy *Ulva prolifera* O.F. Müller J. Agardh 1883 (*Chlorophyta*, *Ulvophyceae*) na słodkowodnym stanowisku w Wielkopolsce” *Chrońmy Przyrodę Ojczystą* 65 (5), 2009
7. Messyasz B., Rybak A.: „Występowanie makroglonów z rodzaju *Ulva* w Wielkopolsce” *Badania fizjograficzne nad Polską Zachodnią. Seria B – Botanika*, tom 58, 2009
8. Szpunar J., Łobiński R.: „Spektrometria masowa z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP MS)” *Praca zbiorowa, Zastosowanie metod spektrometrii atomowej w przemyśle i ochronie środowiska*, Warszawa, IChF PAN 1999
9. Cygański A.: „Metody spektroskopowe w chemii analitycznej”, Wydawnictwo Techniczno-Naukowe 2009
10. Szczepaniak W. : „Metody instrumentalne w analizie chemicznej”, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 1996
11. www.ftj.agh.edu.pl
12. www.metalogis.pl
13. Messyasz B., Rybak A.: „Nowe śródlądowe stanowiska halofilnej zielenicy *Enteromorpha compressa* (L.) Ness w Polsce” *Badania fizjograficzne nad Polską Zachodnią. Seria B- Botanika*, tom 57, 2008
14. Villares V., Puente X., Carballeira A.: “*Ulva* and *Enteromorpha* as indicators of heavy metal pollution” *Hydrobiologia* 462: 221-231, 2001

Rozdział II

CHARAKTERYSTYKA INKRUSTACJI POKRYWAJĄCYCH PLECHY SŁODKOWODNEJ FORMY ZIELENICY ULVA (ULVACEAE, CHLOROPHYTA)

Beata Messyasz¹, Andrzej Rybak¹, Bogusława Łęska², Marta Pikosz¹

¹ Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Wydział Biologii, Instytut Biologii Środowiska, Zakład Hydrobiologii, Umultowska 89, 61-614 Poznań

² Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Wydział Chemii, Zakład Chemii Supramolekularnej, Grunwaldzka 6, 60-80 Poznań

1. WSTĘP

Powstawanie inkrustacji węglanu wapnia na pędach roślin wodnych zachodzi jako efekt przeprowadzania procesu fotosyntezy w wodach zasadowych [Dodson, 1974]. Powstawanie inkrustacji na pędach roślin wodnych jest procesem zachodzącym szczególnie intensywnie w wodach o wysokim pH. Zwapnienie jako proces osadzania się soli wapnia jest obserwowany również na powierzchni glonów. Odkładanie się węglanu wapnia może zachodzić w różnych miejscach komórki: na zewnątrz, wewnątrz jak i między nimi [Borowitzka, 1982].

Ramienice (*Characeae*, *Chlorophyta*) produkują kompleksy węglanu wapnia, które masowo pokrywają powierzchnię ich komórek [Browlee i Taylor, 2002]. Mechanizm zwapniania plech ramienic został w pełni opisany i zbadany [Hutchinson, 1975; Królikowska, 1997]. Ramienice do przeprowadzenia procesu fotosyntezy zdolne są do pobierania węgla z wodorowęglanów, które przy dostępności wolnych jonów Ca^{2+} wytrącają się na powierzchni w postaci CaCO_3 . Intensywne wydzielanie i odkładanie CaCO_3 ma miejsce w zasadowych rejonach plech, w których dochodzi do poboru jonów wodorowych, które są z kolei wykorzystywane w obszarach kwaśnych plechy do pobrania CO_2 z jonów wodorowęglanowych [Pełechaty, 2004]. Hutchinson [1975] i Królikowska

[1997] podczas prowadzonych badań nad łąkami ramienicowymi stwierdzili, iż zawartość węglanu wapnia stanowi ponad 50% całkowitej suchej masy tych makroglonów. Natomiast Siong i Asaeda [2009] udowodnili, iż stopień zwapnienia wzrasta wraz z wiekiem glonów. Zawartość węglanów wzrasta znacząco od najmniejszej u młodej plechy do największej u dojrzałej plechy. Zwrócono także uwagę, że kalcyfikacja powoduje spadek intensywności wzrostu rzeczywistej biomasy ramienic [Pełechaty, 2004].

Poza wspomnianymi ramienicami zjawisko wytrącania węglanu wapnia zaobserwowano także u innej grupy zielenic, reprezentowanej przez słodkowodne gatunki z rodzaju *Ulva* (syn. *Enteromorpha* – taśma, błonica, watka) [Messyasz i Rybak, 2009a]. Do tej pory badania prowadzone nad makrozielenicami z rodzaju *Ulva* (*Ulvaceae*, *Chlorophyta*) skupiały się na biogeografii, ekologii i morfologii tych glonów oraz strukturze peryfitonu okrzemkowego zalegającego na plechach *Ulva*. Dotychczas nie podejmowano analiz dotyczących wpływu kompleksów kryształów CaCO_3 na rozwój plechy *Ulva* jak i na kształtowanie się biomasy rzeczywistej w czasie trwania ich cyklu rozwojowego.

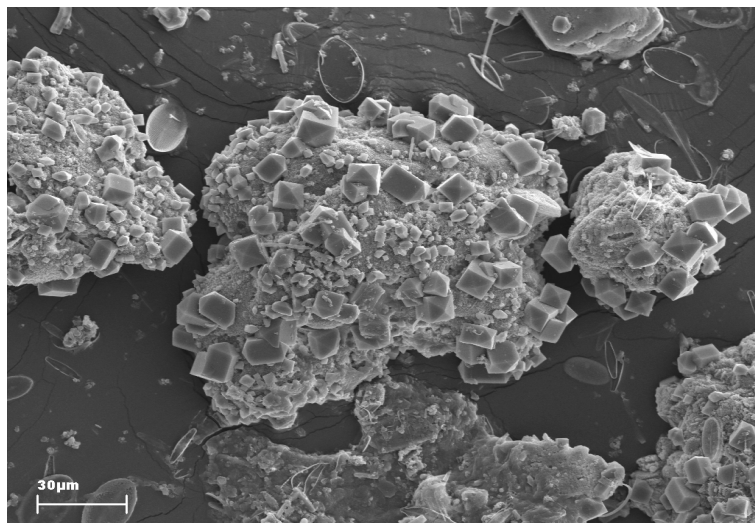
Celem prowadzonych badań była charakterystyka składu ilościowego i jakościowego inkrustacji pokrywających plechy słodkowodnych populacji *Ulva* występujących na terenie Wielkopolski. Określono również skład suchej i świeżej masy makroglona z wyszczególnieniem ich udziału w kształtowaniu biomasy; peryfitonu okrzemkowego oraz kryształów soli wapnia. Zwrócono również szczególną uwagę na różne typy morfologiczne kryształów, wytrącających się na powierzchni plech badanej zielenicy.

2. OBIEKT BADAŃ

Obiektem badań były kryształy węglanu wapnia, które zalegały w dużych ilościach na powierzchni plech zielenic z rodzaju *Ulva* (fot. 1), występujących na stanowiskach śródlądowych w Wielkopolsce.

2.1. PROCES KRYSTALIZACJI

Kryształizacja jest to proces powstawania fazy krystalicznej z fazy ciekłej bądź też gazowej, w którym wyróżnia się dwa etapy: powstawanie zarodków kryształizacyjnych oraz wzrost kryształów. Pierwszy etap zarodkowania (enukleacji) rozpoczyna się, gdy w trakcie wzrostu stężenia substancji



Fot. 1. Wyizolowane kryształy z powierzchni plechy *Ulva prolifera* (fotografia wykonana przy użyciu SEM) (lipiec 2008, fot. B. Messyasz i A. Rybak).

rozpuszczonej jej cząsteczki zaczynają grupować się w klastry¹. Po wytworzeniu stabilnych zarodków fazy krystalicznej zaczyna się następny etap, którym jest wzrost kryształów. Rozpoczyna się przez rozbudowanie sieci krystalicznej w efekcie przyłączenia do powierzchni zarodka jednego po drugim elementów kryształu takich jak jony, cząsteczki, warstwa po warstwie. Podczas wytrącania fazy krystalicznej, mogą zachodzić dodatkowo tzw. procesy wtórnego zarodkowania, czyli starzenie kryształów oraz ich agregacja, połączone z rekrytalizacją czy rozpuszczeniem wytrąconych kryształów. Procesy wtórne w znacznym stopniu wpływają na morfologię i rozmiar wytrąconych cząstek fazy krystalicznej [Sonntag, 1982; Glynn i Reardon, 1990].

Zgodnie z regułą stopniowości Ostwalda [Mullin, 2004], która głosi, iż większe kryształy tworzą się w wyniku rozpuszczania małych kryształów, najpierw wytrąca się forma najmniej stabilna termodynamicznie, która ulega przekształceniu w formę bardziej trwałą. Czynnikiem wpływającym na przebieg procesu jest początkowa wartość pH, która wpływa na morfologię otrzymanego CaCO_3 . W warunkach silnie zasadowych pH około 12, następuje wytrącanie nieregularnych, mniejszych kryształów, a przy stosunkowo niskich wartościach pH ok. 9 zmiana romboedryczna morfologii kalcytu jest nieznaczna. Wielkość

¹ „Klaster to struktura nadcząsteczkowa, w której istnieją dwie grupy cząstek, które tworzą wspólną sieć powiązań” (Sonntag, 1982).

wytrąconych cząstek zależy od stopnia przesylenia w roztworze. Ze wzrostem temperatury widoczna jest tendencja do powstawania mniejszych kryształów, związane jest to z procesem rozpuszczania kalcytu pod wpływem wyższych temperatur [Feng i in., 2007].

2.2. ZWAPNIENIE PLECH GLONÓW

Odkładanie soli wapnia (kalcyfikacja) jest wspólne dla wielu gatunków glonów żyjących zarówno w środowisku słodkowodnym, jak i morskim. Węglan wapnia jest odkładany w różnych postaciach, jako aragonit bądź kalcyt. Różne rodzaje glonów wykazują odmienne przystosowania do przeprowadzania mechanizmu wytrącania kryształów. Na podstawie badań krystalograficznych, umiejscowienia i organizacji wytrąconych kryształów wyróżnić można takie rodzaje strącania jak: (i) zewnątrzkomórkowe, gdzie kryształy osadzają się po zewnętrznej stronie komórek, (ii) wewnątrzkomórkowe – inkrustacja zachodzi od środka, a także (iii) - międzykomórkowe [Borowitcka, 1982].

Zewnątrzkomórkowe wytrącanie kryształów

Najbardziej obrazowym przykładem tego sposobu wytrącania się kryształów są słodkowodne zielenice z rodzaju *Chara*. W tym przypadku kryształy tworzą zespoły na powierzchni ścian cylindrycznych komórek. Obecność tych zespołów związana jest z lokalizacją miejsc zasadowych, gdzie pH wynosi 9,5-10,5. Podczas, gdy obserwowane są nagłe zmiany pH, przejście z obszarów pozbawionych kryształów do obszarów ich występowania jest stopniowe. Odkładane kryształy węglanu wapnia są kształtu przypominającego piramidy do prostokątnego o szerokości w przedziale od 6 do 10 μm i długości od 6 do 27 μm [Borowitcka, 1982].

W środowisku słodkowodnym, oprócz wspomnianych ramienic taki sposób inkrustacji węglanem wapnia, spowodowanej zmianą pH, obserwowany jest także wśród gatunków z rodzaju *Chaetomorpha*, *Gongrosira* i *Oedogonium* [Borowitcka, 1982].

Wewnątrzkomórkowe wytrącanie kryształów

Kryształy CaCO_3 są formowane pomiędzy komórkami, ale po ich zewnętrznej stronie – jest to specyficzny rodzaj zewnątrzkomórkowego wytrącania. Mechanizm ten najlepiej jest poznany na przykładzie morskiego gatunku z rodzaju *Codiales*, np. *Halimeda*, gdzie inkrusty powstają w formie aragonitu w kształcie igieł. Aragonitowe igły mają równoległe ściany w stosunku do swojej długości, zwykle stożek leży w pobliżu ich końca, ale rzadko dochodzi do tego

punktu. W zależności od gatunku i prawdopodobnie od warunków wzrostu mogą osiągać następujące rozmiary: 0,08 – 0,6 μm szerokości i powyżej 10 μm długości oraz nie przekraczają 0,01 μm grubości [Borowitzka, 1982].

Międzykomórkowe wytrącanie kryształów

Ten sposób powstawania kryształów występuje wśród jednokomórkowych glonów z podgromady *Coccolithophorineae* (*Chrysophyta*), tak zwanych kokolitów. Produkcja węglanów występuje tylko na niektórych etapach cyklu życiowego. Kokolity są zbudowane z pojedynczych kryształów węglanu wapnia, zazwyczaj w postaci izomorficznej odmiany kalcytu [Borowitzka, 1982]. Aby powstał jeden kokolit potrzeba jednej godziny [Paasche, 1964]. Pobranie jonów wodorowęglanowych do wnętrza może zachodzić bez nakładu energii, natomiast pobranie kationów wapniowych łączy się z istnieniem bariery energetycznej. W ten sposób zachodzi alternatywny transport, gdzie Ca^{2+} łączy się z cukrem lub białkiem i w ten sposób zachodzi kalcyfikacja [Brownlee i Taylor, 2002].

Wśród glonów istnieje aż pięć grup, u których obserwowany jest proces wytrącania węglanu wapnia. Przedstawiciele grup *Chlorophyta*, *Rhodophyta* i *Phaeophyta* (rodzaj *Padina*) wytrącają wyłącznie aragonit. Natomiast *Chrysophyta* i *Cyanophyta* wytwarzają wyłącznie kalcyt [Dodson, 1974]. Glony z silnie inkrustowanymi ścianami komórkowymi napotykać na liczne ograniczenia, do najważniejszych należą spowolniony rozwój komórek, jak i zahamowany wzrost. Natomiast w przypadku gatunków z rodzaju *Padina* odnotowano pozytywny wpływ zjawiska kalcyfikacji, ponieważ węglan wapnia stanowi wsparcie mechaniczne dla plechy [Miyata i in., 1977]. Gatunki z rodzaju *Padina* (*Phaeophyceae*, *Dictyotales*) wytrącają kryształy w postaci ułożonych koncentrycznie kryształów aragonitu na powierzchni plechy. Po przeprowadzonej analizie kryształy osiągają 2- 3 μm długości i 0,2 μm szerokości. Zawartość węglanu wapnia w postaci aragonitu stanowi aż 11% suchej masy [Okazaki i in., 1986].

2.3.MECHANIZM WYTRĄCANIA WĘGLANU WAPNIA

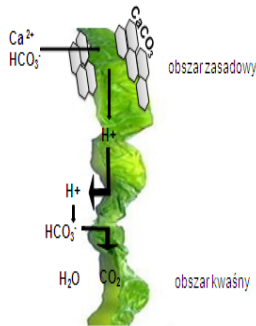
W literaturze opisanych jest kilka mechanizmów tworzenia się krystalicznego węglanu wapnia. Ogólny mechanizm wytrącania węglanu wapnia na plesze gatunku *Enteromorpha nana* (obecna nazwa gatunku: *Ulva nana*) opisał w swojej pracy Dodson (1974). Wykazał on, iż ciasno upakowane kanaliki plechy pobierają jony HCO_3^- z wody, a do wnętrza komórek wydzielają jony CO_3^{2-} . Przez co obserwowany jest ogromny wzrost produktu jonowego [Ca^{2+}] i [CO_3^{2-}] w wodzie znajdującej się wewnątrz plechy, który z kolei prowadzi do wytrącania aragonitu, który kumuluje się u podstawy tubularnej plechy.

Bardziej szczegółowy opis strącania kryształów przedstawiają w swoich pracach McConnaughey (1997) oraz Suzuki (1998), którzy wiążą występowanie tego zjawiska z procesem fotosyntezy (stosunek obu procesów wynosi 1:1). Już w 1990 roku Barnes i Chalker stwierdzili, że proces kalcyfikacji zachodzący na morskich roślinach i glonach jest stymulowany przez fotosyntezę. Wyróżnia się występowanie dwóch typów zależności pomiędzy kalcyfikacją, a fotosyntezą, tak zwaną kalcyfikację *cis* i *trans*. W warunkach dobrego naświetlenia występuje *Cis* – kalcyfikacja, która zachodzi po tej samej stronie organizmu, co pobieranie węgla do procesu fotosyntezy ze względu na zasadowy charakter wody. W tym przypadku wytrącanie CaCO_3 zachodzi w celu zachowania równowagi węglanowej podczas fotosyntezy [McConnaughey i Falk, 1991; McConnaughey, 1997; Suzuki, 1998]. Natomiast odmiana *trans* spowodowana jest transportem jonów wzdłuż organizmu, podczas aktywnego mechanizmu przy użyciu energii z ATP. Jony wapniowe wypływają, a na ich miejsce pobierane są jony wodorowe, przez co roztwór staje się bardziej zasadowy. W wyniku połączenia jonów wodorowęglanowych z jonami wapnia następuje wytrącenie węglanu wapnia [McConnaughey i Falk, 1991; McConnaughey, 1997; Suzuki, 1998]. W 1997 roku Larsoon i inni badacze zasugerowali istnienie, dla morskich makroglonów z rodzaju *Ulva* sp., transportu błonowego dla jonów HCO_3^- ułatwionego przez system antyportu $\text{HCO}_3^-/\text{OH}^-$, podczas którego przepływ jonów jest wspierany przez wymianę anionów białek.

W procesie zwapnienia powstają dwa rodzaje produktów - minerały CaCO_3 i protony H^+ według poniższego równania: $\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}^+$

W wodach o charakterze zasadowym rozpuszczony nieorganiczny węgiel występuje głównie w formie jonów HCO_3^- , który jest głównym źródłem węgla podczas kalcyfikacji [Brownlee i Taylor, 2002]. Niestety wodorowęglan jest dostępny tylko przy obecności protonów wodorowych. Glony pobierają wtedy CO_2 z HCO_3^- (w rejonie kwaśnym), czemu towarzyszy pobieranie H^+ (w rejonie zasadowym) - też z HCO_3^- w wyniku tego w wodzie pozostaje jon węglanowy, który łączy się z jonami wapnia obecnymi w wodzie i na powierzchni plechy wytrąca się osad krystalicznego węglanu wapnia (ryc. 1) [McConnaughey, 1997].

Tworzenie zespołów węglanowych na powierzchni komórek związane jest z istnieniem obszarów kwaśnych i zasadowych otaczających te komórki. Rejony zasadowe spowodowane są przez wpływ jonów OH^- , które wydają się być związane z HCO_3^- pobieranymi na potrzeby fotosyntezy. Wpływ jonów wodorowych powoduje wytrącanie węglanu wapnia w twardej wodzie [Pentecost, 1984].



Ryc. 1. Model mechanizmu wytrącania zespołów kryształu węglanu wapnia na powierzchni plech słodkowodnych zielenic z rodzaju *Ulva* opracowany na podstawie modelu Brownlee i Taylor [2002] zaproponowanego dla ramienic.

3. METODY BADAŃ

3.1. PRACE TERENOWE

Próby plech *Ulva* zostały pobrane w okresie letnim w 2009 roku z jezior, stawów i strumieni zlokalizowanych na terenie Wielkopolski. Próby plech pobrano z następujących ekosystemów: J. Maltańskie (N 52° 24' 10,5'' E 16° 57' 45,2''), staw Tulecki (N 52° 20' 35'' E 17° 04' 40''), glinianka we wsi Śródka (N 52° 17' 45,9'' E 17° 07' 06,1''), zbiornik ekologicznych A2-14 (N 52° 18' 47,8'' E 17° 32' 28,4''), A2-6 (N 52° 18' 25,8'' E 17° 10' 11,2'') i A2-7 (N 52° 18' 34,4'' E 17° 14' 07,3''), strumień Dworski Rów (N 52° 21' 28'' E 17° 02' 30'') oraz Świątnica (N 52° 21' 37'' E 17° 02' 40'').

Próbę plechy o wadze ± 500 g po pobraniu z danego stanowiska osuszano na bibule przez 10 min. i umieszczono następnie w szczelnym plastikowym pojemniku. Próby niezwłocznie przenoszono do chłodziarki terenowej (4°C), następnie po przewiezieniu prób do laboratorium umieszczono je w lodówce (-10°C). Z stanowisk, w których pobrano próby plech, pobrano również próbę wody. Próbę wody o objętości 90 ml nalano do szczelnych plastikowych pojemników o objętości 100 ml. Próby wody konserwowano 10 ml stężonego kwasu azotowego (V).

3.2. PRACA LABORATORYJNA

Metody oznaczania zawartości wapnia

Badania zawartości jonów w inkrustacjach jak i ich stężenia w wodzie przeprowadzono w Zakładzie Chemii Supramolekularnej na Wydziale Chemii UAM. Skład jakościowy prób plech oraz wody badano za pomocą spektrometrii XRF. Natomiast analizę ilościową wszystkich prób wykonano przy użyciu spektrometrii ICP-MS. Przed przystąpieniem do pomiarów próbki plech suszono i następnie poddano mineralizacji. Próbki plech o znanej wadze naniesiono za pomocą plastikowej łyżeczki do teflonowych bomb. Następnie do każdej z prób dodano 15 ml stężonego kwasu azotowego (V) i 5 ml 30% H_2O_2 . Tak przygotowane próby poddano dwustopniowej ciśnieniowej mineralizacji mikrofalowej w układzie zamkniętym. Mineralizację przeprowadzono w piecu MarsXpress. Pierwszy etap mineralizacji przeprowadzono przy następujących parametrach: moc [W]= 400, siła [%]= 80, czas [s]= 300; z kolei w drugim etapie zwiększono siłę do 100%.

Metody oznaczenia suchej masy kryształów

Określono całkowitą świeżą masę plech zielenicy pobraną w 30 powtórzeniach ze stawu Tuleckiego nieopodal Poznania. Oddzielono porcję ± 300 g plechy. Następnie rozłożono ją równomiernie na bibule i pozostawiono do przeschnięcia na 15 minut w temperaturze pokojowej. Następnie odważono po ± 10 g materiału badawczego (n= 30). Otrzymałą wagę oznaczono jako całkowitą świeżą masę. W celu uzyskania suchej masy zważone wcześniej plechy poddano procesowi suszenia. Naczynia, w których znajdowały się zważone plechy przeniesiono do suszarki komorowej i poddano procesowi suszenia w temperaturze 200°C przez 1h. Do określenia procentowej zawartości wody w plesze zastosowano poniższy wzór: $\%H_2O = \frac{\text{całkowita świeża masa} - \text{całkowita sucha masa}}{\text{całkowita świeża masa}} \cdot 100\%$.

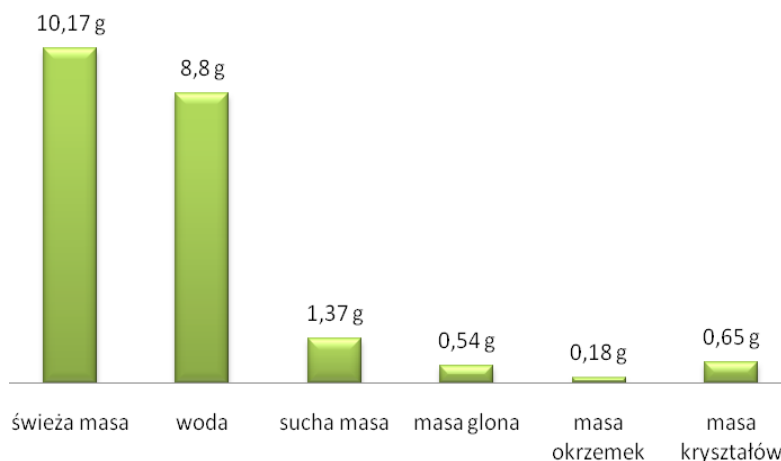
Określono następnie suchą masę kryształów i okrzemek, które występują na powierzchni plech. W tym celu wysuszone uprzednio próby pokruszono tłuczkiem moździerzowym i przeniesiono do szklanych probówek. Próby zalano 9 ml nadtlenuku wodoru w celu strawienia żywych komórek zielenicy. Następnie próbki umieszczono w cieplarni w temperaturze 95°C na 6h. Po upływie tego czasu ponownie dodano 2 ml nadtlenuku wodoru i powtórnie umieszczono próby w cieplarni (95°C) na 3h. Próby zważono, a otrzymane wyniki oznaczono jako suchą masę kryształów i okrzemek.

Kolejny etap polegał na uzyskaniu suchej masy okrzemek. Polegał on na zalaniu prób, które przelano do szczelnych plastikowych pojemników,

rozcieńczonym kwasem solnym (5 ml) w celu rozpuszczenia kryształów węgla wapnia. Próby wytrząsano, przez 48 h. Następnie próby przelano do probówek i dopełniono wodą destylowaną do jednakowej objętości. Próby odwirowano przez 15 minut w wirówce typu MPW-212. Zlano nasącz, a następnie próby, w ten sam sposób poddano drugi raz wirowaniu. Po kolejnym usunięciu nadsączu, pozostały na dnie probówek osad, przeniesiono do pojemników wykonanych z folii aluminiowej i suszono w temperaturze 105°C przez 2 h. Otrzymaną suchą masę zważono na wadze laboratoryjnej, a uzyskane wyniki oznaczono jako suchą masę okrzemek. Po odjęciu od suchej masy kryształów i okrzemek suchej masy okrzemek, uzyskano masę kryształów węgla wapnia, które zalegały na i w plechach *Ulva*.

4. WYNIKI

Średnie wartości masy uzyskane podczas prowadzenia wieloetapowej procedury usuwania wody, części organicznych i nieorganicznych z plechy *Ulva* (ryc. 2). Średnia waga wyjściowa świeżej masy plech makroglona przed obróbką termiczną i chemiczną wynosiła ± 10 g. Po I etapie przeprowadzonej procedury masa zmniejszyła się 10 – krotnie (ryc. 2). W skład pozostałej po procesie suchej masy wchodziła właściwa waga glona, która stanowiła jedynie 1/20 świeżej masy. Większy udział w składzie masy miały kryształy, które stanowiły prawie połowę uzyskanej suchej masy.

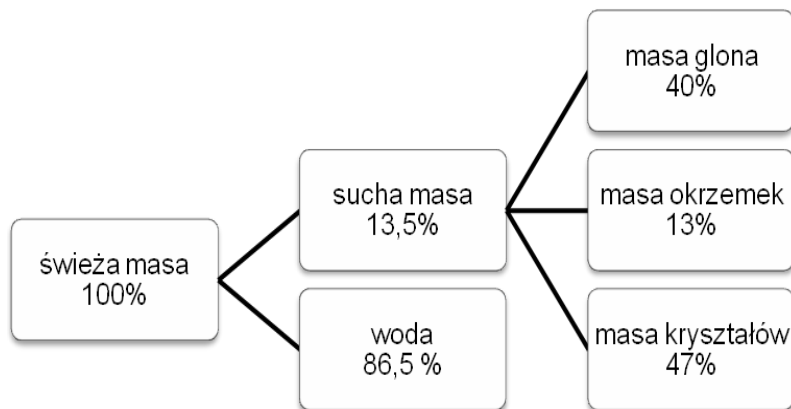


Ryc. 2. Średnie masy frakcji organicznych i nieorganicznych tworzących masę plech *Ulva* ($n=30$).

Plechki badanych słodkowodnych form *Ulva* charakteryzują się dużą zawartością wody w stosunku do całkowitej świeżej masy. Woda stanowi $\pm 85\%$ świeżej masy zielenicy. Pozostała część to sucha masa, w której skład wchodzi masa komórek zielenicy, peryfitonowych okrzemek oraz wytraconych kryształów (tab. 1, ryc. 3).

Tabela 1. Wartości mas kolejnych produktów plechy *Ulva* ($n = 30$).

Produkty procesu	Jednostka	Min.	Max.	SD
świeża masa	[g]	9,9085	10,5836	0,4774
woda	[g]	0,4569	0,8438	0,2736
sucha masa	[g]	0,9697	2,0028	0,7305
masa okrzemek	[g]	0,0407	0,3643	0,2288
masa kryształów	[g]	0,4569	0,8438	0,2736
masa komórek glona	[g]	0,2727	1,2582	0,6969



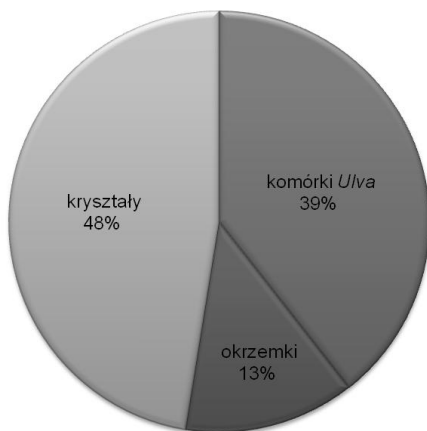
Ryc. 3. Skład świeżej masy plech słodkowodnej formy *Ulva*.

Udział procentowy poszczególnych elementów wchodzących w skład świeżej masy badanej zielenicy przedstawia ryc. 4. Poza wodą, która stanowi prawie 9/10 całkowitej świeżej masy, w skład świeżej masy wchodzi kryształy; których udział wyniósł 6%, a więc o 1% więcej niż masa komórek *Ulva*. Odnotowano tylko 2%-towy udział okrzemek epifitycznych w zawartości świeżej masy *Ulva*.



Ryc. 4. Udział procentowy składowych tworzących świeżą masę *Ulva*.

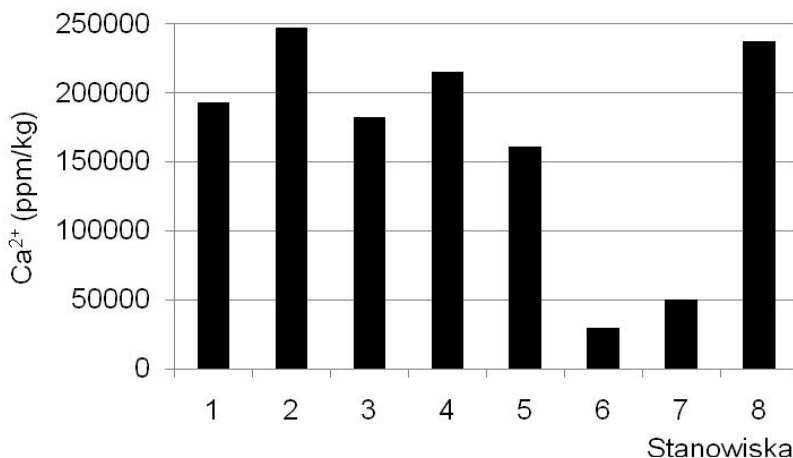
Największy udział w zawartości suchej masy posiadały kryształy, które stanowiły prawie połowę masy substratu (48%). Natomiast pozostałą część suchej masy tworzyły w niewielkiej ilości pancerzyki okrzemek (13%) i komórki zielenicy *Ulva* (39%) (ryc. 5).



Ryc. 5. Udział procentowy składowych tworzących suchą masę *Ulva*.

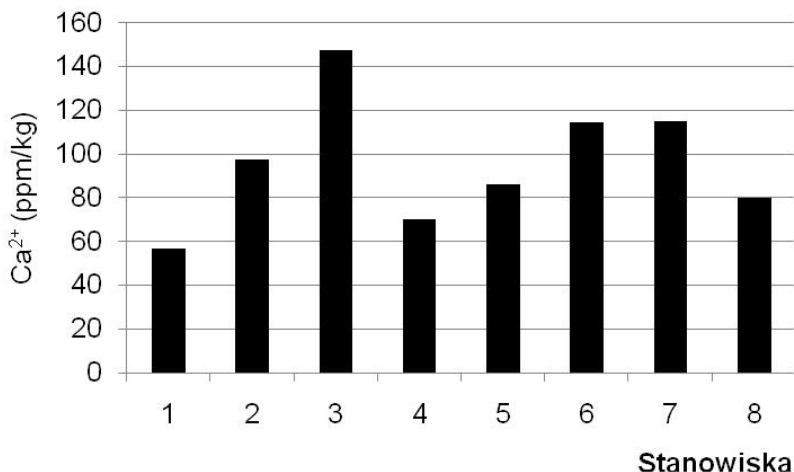
4.1. KONCENTRACJE JONÓW WAPNIA

Koncentracje wapnia w inkrustach pokrywających plechy *Ulva* wynosiły od 50399,2 do 247114,43 ppm Ca^{2+} /kg suchej masy zielenicy. Najwyższe stężenia wapnia odnotowano w plechach pochodzących ze zbiornika ekologicznego A2-14 oraz stawu w Tulcach. Z kolei najniższe stężenia wapnia zanotowano w plechach z strumienia Świątnica i glinianki we wsi Śródka (ryc. 6).



Ryc. 6. Koncentracje wapnia z inkrustów zalegających na plechach *Ulva* (1- Jezioro Maltańskie, 2- Zbiornik ekologiczny A2-14, 3- Zbiornik ekologiczny A2-6, 4- Zbiornik ekologiczny A2-7, 5- strumień Dworski Rów, 6- glinianka Śródka, 7- strumień Świątnica, 8- staw Tulce).

W wodzie, w której rozwijały się populacje *Ulva* notowano zdecydowanie niższe koncentracje wapnia niż w plechach. Koncentracje wapnia mieściły się w zakresie od 56,637 do 147,6 ppm Ca^{2+} /l wody. Najwyższe stężenie wapnia odnotowano w zbiorniku ekologicznym A2-6 a najniższe w wodzie pobranej z Jeziora Maltańskiego (ryc. 7). Średnie koncentracje wapnia w plechach *Ulva* są o ± 1700 razy wyższe niż stężenia wapnia notowane w wodzie, w których występowały badane zielenice.

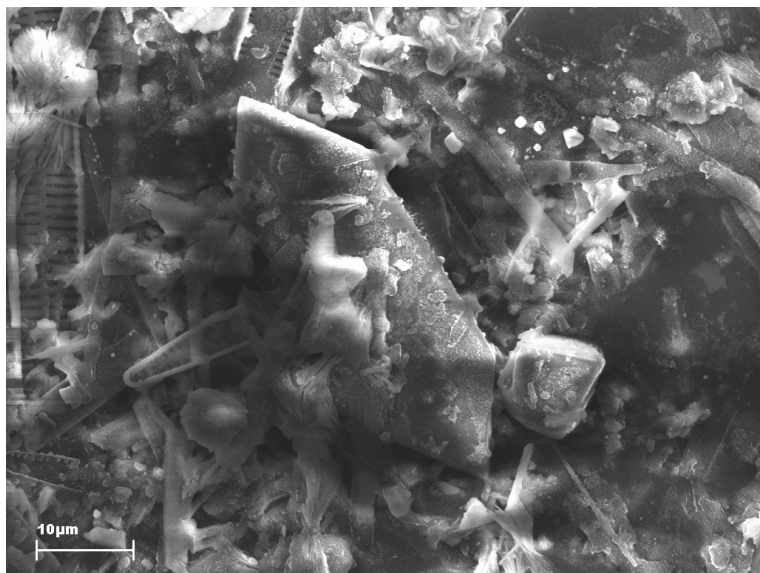


Ryc. 7. Koncentracje wapnia z wody w której występowały plechy *Ulva* (1- Jezioro Maltańskie, 2- Zbiornik ekologiczny A2-14, 3- Zbiornik ekologiczny A2-6, 4- Zbiornik ekologiczny A2-7, 5- strumień Dworski Rów, 6- glinianka Śródka, 7- strumień Świętnica, 8- staw Tulce).

4.2. MORFOLOGIA KRYSZTAŁÓW

Zdjęcia skaningowe wykonano przy użyciu mikroskopu skaningowego (SEM) w Wydziałowej Pracowni Mikroskopii Elektronowej i Konfokalnej Wydziału Biologii na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Zdjęcia pozwoliły na charakterystykę budowy kryształów węglanowych, które mają zasadniczy udział w składzie masy słodkowodnych glonów z rodzaju *Ulva*.

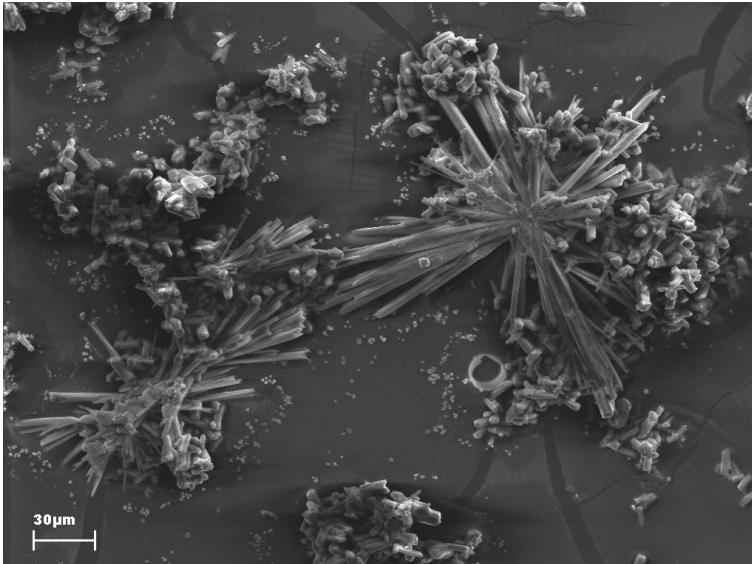
W próbach kryształów zidentyfikowano pojedyncze kryształy węglanu wapnia w kształcie sześciangu o ostrych zakończeniach, które miały długość $\pm 42,5 \mu\text{m}$ i szerokość w $12,5 \mu\text{m}$ (fot. 2), jak i zespoły kryształów o podobnych rozmiarach i budowie (fot. 3). Kryształy te nie były zastrzone, co powodowało, że były one krótsze ($\pm 14 \mu\text{m}$ długości i $\pm 4,8 \mu\text{m}$ szerokości). Całkowicie odmienną budowę cechowały się kryształy ułożone w kształt rozety, które miały postać bardzo długich i cienkich igieł (fot. 4). Kryształy te osiągały $\pm 105 \mu\text{m}$ długości i zaledwie $\pm 6 \mu\text{m}$ szerokości.



Fot. 2. Kryształ węglańu wapnia (kwiecień 2010, fot. B. Messyasz i A. Rybak).



Fot. 3. Zespól kryształów soli wapniowych (kwiecień 2010, B. Messyasz i A. Rybak).



Fot. 4. Zespół kryształów CaCO_3 w postaci długich igieł (kwiecień 2010, B. Messyasz i A. Rybak).

Pomiary długości i szerokości pojedynczych kryształów węgla wapnia wykonano na podstawie obrazu spod mikroskopu świetlnego (typu Axioskop 2 MOT firmy Zeiss). Uzyskane wyniki pomiarów podzielono na dwie kategorie. Do pierwszej grupy zaliczono kryształy dłuższe od $100\ \mu\text{m}$, które wykazywały co najmniej 10 razy większy stosunek długości do szerokości. Swoim kształtem przypominały cienkie a zarazem długie igły o nieregularnych końcach. Natomiast do drugiej grupy zaliczono kryształy w kształcie heksaedru, których długość była około 5 krotnie większa od szerokości. W tabeli 2 zaprezentowano przykładowe fotografie opisanych kształtów, jakie przyjmują kryształy. Podano również uśrednione wartości długości i szerokości, których zakres wartości minimalnych i maksymalnych (tab. 3) był znaczący.

Tabela. 2. Pomiary dwóch głównych typów kryształów: a) uśrednione wyniki ($n= 30$) związane z wydłużonymi, wąskimi kształtami; b) wartości średnie ($n= 30$) odnoszące się do kryształów o charakterystycznej heksagonalnej formie.

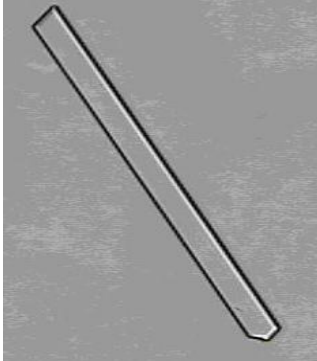
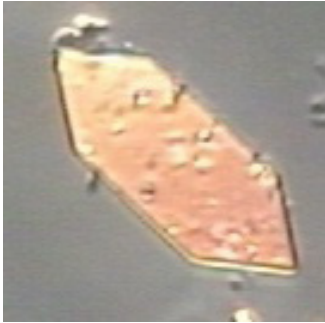
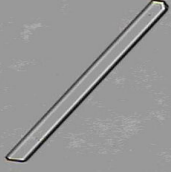
kształt kryształu	średnia długość [μm]	średnia szerokość [μm]	stosunek długości do szerokości
	177,8	12,55	14:1
kształt kryształu	średnia długość [μm]	średnia szerokość [μm]	stosunek długości do szerokości
	44,3	9,23	5:1

Tabela 3. Wartości min., max. i SD pomiarów kryształów z plechy *Ulva* (n= 30).

kształt kryształu	długość [μm]			szerokość [μm]		
	Min.	Max.	SD	Min.	Max.	SD
	105,0	248,23	101,3	6,0	16,6	7,5
	14,0	55,3	29,2	4,8	12,5	5,4

5. DYSKUSJA

Parametry fizyczno – chemiczne wód stanowisk słodkowodnych form *Ulva* wskazują na charakter eutroficzny badanych ekosystemów. Duża zawartość pierwiastków biogennych w wodzie sprzyja intensywnemu rozwojowi zielenicy, w tym także gatunków z rodzaju *Ulva*. Stężenie rozpuszczonych soli w wodzie wpływa zasadniczo na przewodnictwo elektrolityczne. Tym samym wysokie wartości przewodnictwa elektrolitycznego wskazują na stan wysokiej eutrofii wody [Dojlido, 1977]. Wartość pH wody, która wynosiła w większości stanowisk $>7,0$ wskazuje na obecność w stawie węgla pod postacią HCO_3^- , który bierze również udział w procesie krystalizacji [Viera i Necchi, 2006].

Dzięki zastosowaniu XRF i ICP wykazano, iż w komórkach zielenicy i na jej powierzchni, występowała bardzo duża koncentracja jonów wapniowych. Duże stężenie wapnia w plechce ściśle związane jest z występowaniem procesu inkrustacji. Komórki plechy pobierają dwuwartościowe jony wapnia z wody, zjawisko to może przyczynić się do powstania ogromnej różnicy w stężeniu tego pierwiastka w glonie i otaczającej go wodzie.

W pracy laboratoryjnej zastosowano różne procedury zmierzające do określenia rzeczywistej świeżej masy oraz udziału kryształów węglanu wapnia w biomacie *Ulva*. Metody poddano częściowej modyfikacji, aby uzyskać wyniki obarczone jak najmniejszym błędem i w stosunkowo krótkim czasie. Analizę zawartości poszczególnych składników świeżej masy słodkowodnej zielenicy przeprowadzono na podstawie obowiązujących Polskich Norm. Pracę rozpoczęto od oznaczenia suchej masy, następnie usunięto materię organiczną przy zastosowaniu odczynników chemicznych, a na końcu rozpuszczono

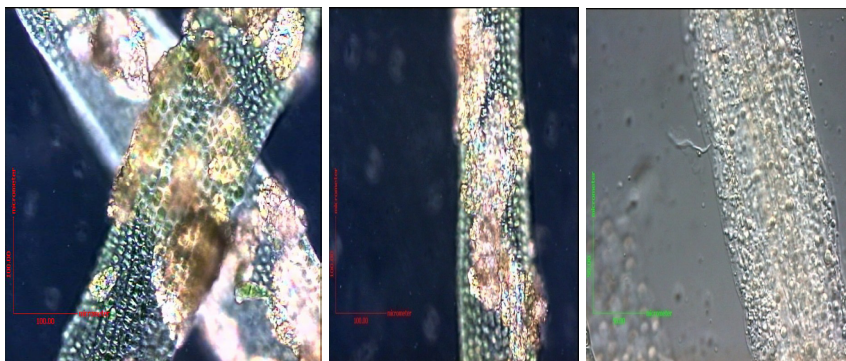
kryształy wapniowe kwasem chlorowodorowym. Podczas przeprowadzania pierwszej części eksperymentu wprowadzono dwie zmiany: skrócono czas termicznej obróbki z 2 godzin do 1 godziny i podwyższono temperaturę z 105°C do 200°C. Wykorzystano w tym celu tak zwaną metodę wagową opisaną w PN-75/C-04616-01 dla określenia zawartości wody w osadach. Oznaczenie zawartości wody polega na wysuszeniu określonej porcji substratu, w tym przypadku plechy, do stałej masy w suszarce, w temperaturze 105°C w czasie 1 godziny i zważeniu suchej pozostałości. Wilgotność oblicza się z różnicy mas próby świeżej i wysuszonej, zawartość wody wyraża się w %. Podana technika jest bardzo popularna ze względu na prostotę działania i wysoką efektywność. Na tej podstawie swoje badania nad mikroflorą w Zatoce Gdańskiej oparli Haroon i inni w 1999 roku w celu określenia suchej zawartości glona i procentowej ilości wody. Kolejnym etapem, który wykonano było usunięcie całej materii organicznej, aby określić masę okrzemek i nieorganicznych związków. W tym celu użyto silnego utleniacza jakim jest nadtlenek wodoru. Jedną z stosowanych metod oczyszczania okrzemek, podaną zgodnie z normą PN-EN 13946:2006 jest reakcja w podwyższonej temperaturze $90^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ z 20 ml nadtlenu wodoru w łaźni wodnej w czasie około 3 godzin. Z obserwacji wcześniej prowadzonych podobnych doświadczeń podczas przygotowywania próbek plech *Ulva* do analizy okrzemkowej, stwierdzono, że metoda preparacji próbek z użyciem łaźni wodnej nie sprawdziła się. Próby ogrzewano nie dwie godziny, ale dwie doby, woda z łaźni wodnej w szybkim tempie wyparowywała, dlatego konieczna była częsta kontrola poziomu wody. Dlatego podczas prowadzenia badań, do probówek z próbkami dodano 11 ml nadtlenu wodoru i umieszczono je w cylindrach, do których dolano wody destylowanej – stworzono warunki podobne jak w łaźni, a następnie tak przygotowany materiał umieszczono w cieplarni w temperaturze 95°C na okres 9 godzin. W ten sposób przyspieszono proces wytrawiania, a uzyskany efekt końcowy był zgodny z oczekiwanym.

Poza okrzemkami w probówce znajdowały się jeszcze związki węgla, aby je wyeliminować dodano kwasu chlorowodorowego. Według obowiązujących norm wystarczy dodać kilka kropli, aby całkowicie rozpuścić węglany. W badanej próbce obserwowano duże stężenie związków węgla, dlatego dodano 5 ml rozcieńczonego kwasu solnego. Następnie zgodnie z zaleceniem próby odwirowano trzykrotnie w celu uzyskania oczyszczonego materiału okrzemkowego. Na koniec analizowane próby ponownie poddano procesowi suszenia, do uzyskania stałej wagi.

W analizie prowadzonej przez Coaletta i innych badaczy (2001) w celu odwapnienia gatunku ramienicy *Chara globularis* zastosowano 5% etylenodiaminy tetraoctanu sodu przy pH 8 i następnie w temperaturze 5°C przez

48 godzin przemywano trzykrotnie wodą destylowaną, a na końcu odwirowano i suszono w 20°C. Metoda ta dała jednak mniej efektywny rezultat, gdyż próba była niecałkowicie oczyszczona. Natomiast inni badacze [Pentecost i in., 2006] w celu oczyszczenia gatunków *Chara* z inkrustacji węglanowej stosowali 0,01 M HCl w 20°C przez 3 godziny, następnie dwukrotnie próby przepłukali wodą destylowaną, po czym materiał poddali procesowi suszenia.

W celu sprawdzenia efektywności użytego rozpuszczalnika – kwasu solnego przeprowadzono krótkie doświadczenie. Polegało ono na zalaniu małej ilości plech zielenic wodą destylowaną, alkoholem etylowym i kwasem chlorowodorowym. Po upływie godziny plechy poddano obserwacji pod mikroskopem świetlnym (typu Axioskop 2 MOT firmy Zeiss). Zarówno pod wpływem wody (fot. 5a) jak i 98,8% etanolu (fot. 5b) nie zauważono żadnych zmian na powierzchni plechy, natomiast po dodaniu rozcieńczonego kwasu chlorowodorowego (fot. 5c) wszystkie kryształy uległy rozpuszczeniu.



Fot. 5. Efekt zastosowania różnych odczynników do usunięcia węglanu wapnia z powierzchni plech makrozielenicy: a) z dodatkiem wody destylowanej; b) przy udziale alkoholu etylowego; c) po zastosowaniu rozcieńczonego kwasu chlorowodorowego (kwiecień 2010, fot. M. Pikosz).

Analiza kryształów

W procesie rozwoju biologicznego *Ulva* w miarę upływu czasu starzejąca się plecha staje się szorstka, mocno pokarbowana oraz stopniowo przybiera kształt coraz to silniej poskręcanych taśm. Występowanie takiej reakcji na powierzchni plech oraz ich struktury jest odzwierciedleniem realizowanego cyklu ontogenetycznego osobnika, jak i wynika z wpływu szeregu czynników. Najważniejszym z nich jest występowanie wytrącania się na powierzchni plech inkrustacji węglanu wapnia. Ze względu na czas konieczny do wytrącenia

kryształów węglanowych, proces ten nie zachodzi lub w niewielkim stopniu zachodzi na komórkach młodych osobników *Ulva*. Na młodych plechach spotykano jedynie pojedyncze, małe inkrusty. Badane zielenice w pierwszych fazach rozwoju, gdy na plechach nie zalegają masowo kryształy, mogą bez ograniczeń rozwijać się i przybierać na biomacie. Powierzchnia, na której nie zdążyły wytrącić się inkrusty jest gładka w dotyku a komórki mają nieograniczony kontakt z wodą i światłem. Młode osobniki przyjmują odcień jasnej zieleni, ponieważ bez ograniczeń związanych z obecnością inkrustów, które rozpraszają światło słoneczne lub zupełnie blokują jego przejście do komórek; mogą wykorzystywać energię świetlną. Nanokryształy wraz z upływem czasu, przy sprzyjających warunkach, mogą osiągać większe rozmiary. Występujące w znacznej mierze na powierzchni dojrzałej plechy *Ulva* kryształy odpowiedzialne są za pojawienie się nowej cechy diagnostycznej - jaką jest szorstkość plech. Jeżeli kryształy węglanu wapnia występują pojedynczo na powierzchni komórek glona (monokryształy) to nie wywierają znaczącego wpływu na właściwości fizyczne plechy. Natomiast jeżeli składają się z wielu losowo ułożonych kryształów, tworzących zespoły (polikryształy) są wtedy w znacznym stopniu odpowiedzialne za szorstkość plechy. Zjawisko inkrustacji wpływa bezpośrednio na długość i szerokość plechy. Młode osobniki, w dużej mierze wolne od wytrąconego węglanu wapnia, są dłuższe i węższe od dojrzałych plech, u których proces krystalizacji zachodzi bardzo szybko i intensywnie.

Dokładniejszą ocenę budowy inkrustów pokrywających plechy glonów wodnych uzyskać można na podstawie analizy świeżego materiału badawczego. Wiele czynników wpływa na zmiany morfologii kryształów. Wraz ze wzrostem temperatury pojawiają się mniejsze kryształy, ponieważ pod wpływem wysokich temperatur węglan wapnia ulega rozpuszczeniu. Na zmiany rozmiaru i kształtów wytrąconych kryształów mają również znaczący wpływ procesy wtórne. Czynniki powodujące rekrytalizację, agregację czy wręcz rozpuszczenie kryształów.

Obserwacje mikroskopowe potwierdziły obecność kryształów w kształcie dwóch tetraedrów połączonych podstawami oraz w kształcie ostrosłupa, u którego na przeciwległych dłuższych końcach do podstawy przylegają czworościany. Takie formy przyjmują kryształy występujące na powierzchni plech ramienic i innych wodnych roślin naczyniowych. Dzięki powyższej obserwacji potwierdzono występowanie zjawiska zewnątrzkomórkowego wytrącania węglanu wapnia na plechach gatunków z rodzaju *Ulva*. Nie sprawdzono natomiast czy zielenice z rodzaju *Ulva* potrafią przeprowadzać jeszcze inne mechanizmy wytrącania kryształów. Jeżeli postać dorosła plechy przypomina poskręcane taśmy, to w miejscach skręceń brak jest powierzchni do

osadzania kryształów na zewnątrz. Stąd też należy wziąć pod uwagę możliwość występowania w tych obszarach wewnątrzkomórkowego procesu strącania węglanów. Proces ten u słodkowodnych form *Ulva* może przebiegać w podobny sposób jaki został opisany przez Dodsona (1974). Autor podał, że do plechy docierają jony HCO_3^- z wody, a do wnętrza wydzielane są z kolei jony CO_3^{2-} , które łącząc się z obecnymi w wodzie jonami wapnia tworzą w postaci igieł nierozpuszczalny związek wapnia. Przypuszczenie takie powstało ze względu na obecność długich, cienkich kryształów (fot. 4) obserwowanych dopiero po strawieniu komórek makroglona przy użyciu perhydrolu. Inną przyczyną występowania tego typu kryształów na powierzchni plechy mogą być przemiany polimorficzne, które zachodzą pod wpływem zmian warunków fizyczno – chemicznych. Na podstawie budowy morfologicznej kryształów można jedynie przypuszczać jaką odmianę polimorfizmu węglanu wapnia prezentują dane kryształy. Dlatego monokryształy tworzące zespoły na powierzchni plechy określono jako kalcyt, natomiast kryształy w kształcie igieł, które powstały w procesie rekrytalizacji bądź też w procesie wewnątrzkomórkowego wytrącania określono jako aragonit. W celu określenia dokładnej struktury i czystości krystalicznej węglanu wapnia należałoby zastosować dyfrakcyjną analizę rentgenowską, a do opisu odmiany polimorfizmu należy w dalszych badaniach użyć dyfraktometru proszkowego.

Badania realizowano w ramach grantu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (nr N N304 0134 37) pt. „Weryfikacja genetyczna i siedliskowa gatunków z rodzaju *Ulva* na terenie Polski”.

Badania częściowo finansowano w ramach działania 8.2 PO KL współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.

6. LITERATURA

1. Barnes D. J., Chalker B. E., 1990 – *Calcification and photosynthesis in reef-building corals and algae* – Coral Reefs, Ekosystem of the World 25, Elsevier, 109-131
2. Bielański A., 2007 - *Podstawy chemii nieorganicznej* - Tom 2. Wyd. Nauk. PWN. Warszawa
3. Blomster J., Maggs C. A., Stanhope M., 1998 - *Molecular and morphological analysis of *Enteromorpha intestinalis* and *E. compressa* (Chlorophyta) in the British Isles* - Journal of Phycology, 2: 319
4. Blomster J., Hoey E. M., Maggs C. A., Stanhope M. J., 2000 - *Species – specific oligonucleotide probes for macroalgae: molecular discrimination of two marine fouling species of *Enteromorpha**

- (*Ulvophyceae*) - *Molecular Ecology*, 2: 177
5. Blomster J., Backs S., Fewer D. P., Kirikki M., Lehvo A., Maggs C. A., Stanhope M. J., 2002 - *Novel morphology in Enteromorpha (Ulvophyceae) forming green tides* - *American Journal of Botany*, 89: 1756 – 1763
 6. Borowitzka M. A., 1982 - *Morphological and cytological aspects of algal calcification* - *International Review of Cytology*, 74: 127-162
 7. Brownlee C., Taylor A. R., 2002 - *Algal Calcification and Silification* - *Encyclopedia of life sciences*, 1 - 6
 8. Coat G., Dion P., Noailles M., Reviers B., Fontaine J. M., Berger – Perrot Y., Loiseaux – de Goër S., 1998 - *Ulva americana (Ulvales, Chlorophyta) from the coasts of Brittany (France). II. Nuclear rDNA ITS sequence analysis* - *Eur. J. Phycol.*, 33: 81–86
 9. Coletta P., Pentecost A., Spiro B., 2001 – *Stable isotopes in charophyte incrustation: relationships with climate and water chemistry* – *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol.*, 173: 9 - 19
 10. Crystal Structure Gallery, 2002 - <http://staff.aist.go.jp/nomurak/common/STRUCIMAGES/CaCO3-Aragonite.gif>
 11. Dauby P., Poulíček M., 1995 – *Methods for removing epiphytes from seagrasses: SEM observations on treated leaves* – *Aquatic Botany*, 52: 217-228
 12. Dickinson S. R., Henderson G. E., McGrah K.M., 2002- *Controlling the kinetic versus thermodynamic crystallization of calcium carbonate* - *J. Cryst. Growth*, 244: 369– 378
 13. Dodson J., 1974 - *Calcium Carbonate Formation by Enteromorpha nana Algae in a Hypersaline Volcanic Crater Lake* – *Hydrobiologia*, 44: 247-255
 14. Dojlido J., 1977 – *Chemia wód powierzchniowych* – *Wyd. Ekonomia i Środowisko. Białystok*: 378
 15. *Encyclopedia Britannica Online*, 2010 - www.britannica.com/EBchecked/topic/88899/calcite
 16. Feng B., Young A. K., An H., 2007 - *Effect of various factors on the particle size of calcium carbonate formed in a precipitation process* - *Materials Science and Engineering A.*, 445–446: 170-179
 17. Glynn P.D., Readron E.J., 1990 - *Solid- solution equilibria: thermodynamic theory and representation* - *Amer.J.Sci.*, 290: 164-201
 18. Hadiko G., Han Y. S. i in., 2005 - *Synthesis of hollow calcium carbonate particles by the bubble templating method* - *Materials Letters*, 59: 2519 – 2522

19. Haroon M. A., Szaniewska A., Pliński M., 1999 - *The distribution species composition and abundance of Enteromorpha spp. in the Gulf of Gdańska* - Oceanological Studies, 28 (1 – 2): 31-39
20. Hayden H. S., Blomster J., Maggs C. A., Silva P. C., Stanhope M., Waaland R., 2003 - *Linnaeus was right all along: Ulva and Enteromorpha are not distinct genera* - Eur J. Phycol., 38: 277–294
21. Hayden H. S., Waaland J. R., 2002 - *Phylogenetic systematic of the Ulvaceae (Ulvales, Ulvophyceae) using chloroplast and nuclear DNA sequences* - J. Phycol., 38: 1200–1212
22. Hutchinson G.E., 1975 - *A treatise on Limnology* - Limnological Botany, Wiley, 3: 660
23. Kirchoff A., Pflugmcher S., 2002 - *Comparison of the detoxication capacity of limnic and Marine form of the Green alga Enteromorpha compressa* - Marine Environment Research, 1-5: 2-73
24. Kondracki J., 2000 - *Geografia regionalna Polski* - Wyd. Nauk. PWN, Warszawa
25. Królikowska J., 1997 - *Eutrophication process in a shallow, macrophyte-dominated lake- species differentiation, biomass and the distribution of submerged macrophytes in Lake Łuknajno (Poland)* - Hydrobiologia 342/343, 411 - 416
26. Larsoon C., Lennart A., Ryberg H., Beer S., 1997 - *Photosynthetic carbon utilization by Enteromorpha intestinalis (Chlorophyta) from a Swedish rockpool* - Eur. J. Phycol., 32: 49 – 54
27. Mapa Polski, 2010 - <http://www.planmiasta.info/plan-miasta/tulce-28041.html>
28. McConnaughey T. A., 1997 - *Calcification generates protons for nutrient and bicarbonate uptake* - Earth – Science Reviews, 42: 95–117
29. McConnaughey T. A., 1994 - *Calcification, photosynthesis, and global carbon cycles* -Bull. de l’Institut Océanographique Monaco, no special, 13: 137– 161
30. McConnaughey T. A., Falk R. H., 1991 - *Calcium – proton exchange during algal calcification* - Biol. Bull., 180: 185 – 195
31. Messyasz B., Rybak A., 2008 - *Macroalga Ulva intestinalis (L.) appearing in freshwater ecosystems of Poland: a new locality in Wielkopolska* -Teka Ochrony i Kształtowania Środowiska Przyrodniczego, Tom 2, 30-36
32. Messyasz B., Rybak A., 2009 - *The distribution o green algae species from the Ulva genera (syn. Enteromorpha; Chlorophyta) in Polish inland waters*- Oceanological and Hydrobiological Studies, 38 (1):

121- 138

33. Messyasz B., Rybak A., 2009a – *Preliminary morphometric and habitat characteristic of green alga Ulva prolifera (Chlorophyta, Ulvophyceae) at freshwater site in the Wielkopolska Region* – *Chrońmy Przyrodę Ojczystą*, 65 (5): 347 - 352
34. Messyasz B., Rybak A., Jułga M., 2009b - *Settlement of Ulva prolifera (O.F.Müller) J. Agardh thalli by epiphytic diatoms* - In: *Algal biodiversity in ecosystem of protected areas. 28th International Phycological Conference, Szczecin – Cieszno Drawskie, 21- 24th May 2009*: 87-88
35. Miyata M., Okazaki M., Furuya K., 1977 - *Site and nature of calcium carbonate deposits on a calcareous Brown alga Padina japonica* - (Studies on the calcium carbonate deposition of algae). *Bull. Jap. Soc. Phycol.*, 25:1-6
36. Mullin J. W., 2004 – *Crystalization* - Fourth Edition. Oxford. Butterworth – Heinemann
37. Okazaki M., Pentecost A., Tanaka Y., Miyata M., 1986 - *A study of calcium carbonate deposition In the genus Padina (Phaeophyceae, Dictyotales)* - *Br. Phycol. J.*, 21: 217-224
38. Paasche E., 1964 – *A tracer of the inorganic carbon uptake during coccolith formation and photosynthesis in the coccolithophorid Coccolithus huxeyi* – *Physiologia Plantarum, Supplement III*: 1 - 82
39. Pelechaty M., 2004 - *Siedliskotwórcza rola ramienic a ich wartość bioindykacyjna* W: *Zasługi prof. dr hab. Izabeli Dąbskiej w kształtowaniu dzisiejszego wizerunku ochrony przyrody – Sesja Naukowa w 20 rocznicę śmierci prof. dr hab. Izabeli Dąbskiej (1927 – 1984)*, Poznań: 147-159
40. Pentecost A., 1984 – *The growth of Chara globularis and its relationship to calcium carbonate deposition in Malham Tarn* – *Field Studies*, 6: 53 – 58
41. Pentecost A., Andrews J. E., Dennis P. F., Marca-Bell A., Dennis S., 2006 – *Charophyte growth in small temperate water bodies: Extreme isotopic disequilibrium and implications for the palaeoecology of shallow marl lakes* – *Palaeogeog., Palaeoclim., Palaeoecol.*, 240: 389 – 404
42. Pliński M., 1988 – *Głony Zatoki Gdańskiej – klucz do oznaczania gatunków*, cz. VI Zielenice, Wyd. Uniw. Gdańsk, 23 - 25
43. Pułyk M., Buczyńska E., 1997 - *Stan czystości wód powierzchniowych w zlewni rzeki Koplki na podstawie badań monitoringowych* -

- Wydawnictwo Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Poznaniu
44. Ray S., Klenell M., Choo K-S., Pedersén M., Snoeijls P., 2003 – *Carbon acquisition mechanisms in Chara tomentosa* – Aquatic Botany, 76: 141 - 154
 45. Rybak A., Messyasz B., 2009 - *Występowanie makroglonów z rodzaju Ulva (Ulvaceae; Chlorophyta) w Wielkopolsce* - Badania Fizjograficzne nad Polską Zachodnią, Seria B – Botanika, 58: 127-136
 46. Rybak A., Messyasz B., 2009a - *Ulva prolifera development in relation to environment factors of freshwater site in Tulce pond* - In: Algal biodiversity in ecosystem of protected areas. 28th International Phycological Conference, Szczecin- Cieszno Drawskie, 21- 24th May 2009: 44
 47. Rybak A., Messyasz B., 2009b – *Makroglony z rodzaju Ulva sp. (Ulvaceae, Chlorophyta) jako potencjalna baza pokarmowa dla Lymnaea Stagnalis i Planorbis Corneus (Mollusca: Orthogastropoda)* - XXI Zjazd Hydrobiologów Polskich, Lublin, Polska 9 – 12 Wrzesień 2009
 48. Siong K., Asaeda T., 2009 - *Calcite encrustation in macro- algae Chara and implication to the formation of carbonate – bound cadmium* - Journal of Hazardous Materials, 167: 1237-1241
 49. Siong K., Asaeda T., 2009a – *Effect of magnesium on charophytes calcification: implications for phosphorus speciation stored in biomass and sediment in Myall Lake (Australia)* – Hydrobiologia, 632: 247 - 259
 50. Sonntag H., 1982 – *Koloidy* - Państwowe Wyd. Nauk., Warszawa
 51. Starmach K., 1963 – *Rośliny słodkowodne. Wstęp ogólny i zarys metod badań* - Flora słodkowodna Polski, Tom 1, PWN, Warszawa, 5-270
 52. Starmach K., 1972 – *Zielonice nitkowate* - Flora słodkowodna Polski, PWN, Warszawa – Kraków, 158
 53. Suzuki A., 1998 – *Combinated effects of photosynthesis and calcification on the partial pressure of carbon dioxide in seawater* – Journal of Oceanography, 54: 1-7
 54. Tan H. I., Blomster J., Hansen G., Leskinen E., Maggs C. A., Mann D. G., Sluiman H. J., Stanhope M. J., 1999 - *Molecular Phylogenetic Evidence for a Reversible Morphogenetic Switch Controlling the Gross Morphology of Two Common Genera of Green Seaweeds, Ulva and Enteromorpha* - Mol. Biol. Evol., 16 (8): 1011-1018
 55. Viera Jr. J., Necchi Jr. O., 2006 – *Photosynthetic characteristics of a tropical population of Nitella cernura (Characeae, Chlorophyta)* – Braz. J. Plant Physiol., 18 (3): 379 - 388

56. Załącznik do Uchwały Rady Gminy Kleszczewo (Nr XX/138/2008 z dnia 09 czerwca 2008 r.), 2008 - *Plan odnowy miejscowości Tulce – Gmina Kleszczewo*
57. Załącznik do Uchwały Rady Miejskiej Kórnika (z dnia 27 kwietnia 2005 r.), 2005 - *Program Ochrony Środowiska dla gminy Kórnik*

Rozdział III

PERSPEKTYWY WYKORZYSTANIA NANOTECHNOLOGII W ROLNICTWIE

Piotr Grzesiak¹, Grzegorz Schroeder²

¹) Instytut Ochrony Roślin-PIB, Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska Rolniczego, W. Węgorka 20, 60-318 Poznań

²) Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Wydział Chemii, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

1. WSTĘP

Nanonauka to samodzielny i dynamicznie rozwijający się obszar nauki. Szereg pojęć nie zostało dotychczas w pełni zdefiniowanych i akceptowanych jako obowiązujące w środowisku naukowym i technicznym. Definicje są tworzone na potrzeby aktualnie opracowywanych strategii rozwoju nanonauki.

Nanonauka została wyodrębniona jako odrębna nauka w drugiej połowie XX wieku, w wyniku dążenia do miniaturyzacji systemów technicznych. Wtedy również powstała nanotechnologia jako następstwo poszukiwania technologii i materiałów umożliwiających podwyższenie efektywności działania nowych systemów technicznych. Głównym jednak powodem powstania nanonauki był stwierdzenie, że zjawiska fizyko – chemiczne na poziomie nano różną się od występujących na poziomie makro i mogą być efektywnie wykorzystywane praktycznie, a możliwość technicznego poznania materii na poziomie molekularnym była podstawą utworzenia nanotechnologii.

Przedrostek nano stosowany jest do oznaczenia jednej miliardowej miary jednostki fizycznej, czyli nanometra (10^{-9} m). Pierwsza definicja nanotechnologii została podana w 1974 roku przez Japończyka Norio Taniguchi [1], która brzmiała: *Nanotechnologia obejmuje procesy pozwalające na osiągnięcie bardzo wysokiej dokładności oraz ultramałych wymiarów, tj. precyzję i rozmiary*

rzędu 1 nanometra. W próbce materiałów najmniejszych rozmiarów ubytku, przyrostu lub przepływu materiału odpowiada prawdopodobnie wielkości jednego atomu lub molekuly, czyli 0,1~0,2 nm. Dlatego przewidywana granica precyzji oddziaływania osiąga rząd 1 nm. Zatem nanotechnologia składa się głównie z procesów oddziaływania, konsolidacji o odkształcania materiałów o jeden atom lub jedną molekulę.

Od tego czasu proponowano szereg innych definicji nanotechnologii odnoszących się do skali wymiarowej. Od definiowanej skali wymiarowej istnieją jednak odstępstwa, zarówno do dolnej jak również górnej granicy. Niektóre definicje przyjmują za dolną granicę 0,1 nm. Uzasadnieniem tej granicy jest wymiar atom wodoru, najmniejszej nanostruktury.

Dla porównania wirusy atakujące organizmy żywe posiadają rozmiary od 10 do 200 nm, a molekuly leków zwalczających wirusy posiadają rozmiar, poniżej 5 nm [2]. Łańcuchy DNA mają średnicę rzędu 2 nm. Komórki organizmów żywych osiągają rozmiary 5–200 tys. nm, a białka będące składnikiem tych komórek mają wielkość 3-20 nm. Jako górną granicę stosowania nanotechnologii prawie wszystkie definicje przyjmują 100 nm.

Według Polskiego Forum Strategii Lizbońskiej [3] definicja nanotechnologii jest następująca: *Naotechnologia to inżynieria molekularna, polegająca na projektowaniu i budowie urządzeń w skali atomowej, zajmująca się obiektami o rozmiarach rzędu nanometrów, a więc tysiąc razy mniejszych od mikrometra. Nanotechnologia to sterowane tworzenie i stosowanie materiałów i struktur, urządzeń i systemów o nanometrowych wymiarach. Nanotechnologia to efekt fuzji techniki oraz najnowszych gałęzi współczesnej nauki – fizyki ciała stałego, biologii molekularnej, chemii.*

Niektóre kompleksowe definicje wyodrębniają dwa zasadnicze podejścia do definiowania pojęć nanonauki i nanotechnologii. Znalazło to także odzwierciedlenie w definicji opracowanej dla Narodowej Strategii dla Polski [4], wg, której:

Nanonauka to badania zjawisk i manipulacja elementami materii na poziomie atomów, molekularnym i makromolekularnym (zakres od jednego do stu nanometrów), gdzie właściwości materii różnią się w istotny sposób od właściwości w większych skalach wymiarowych.

Nanotechnologia to projektowanie i wytwarzanie struktur, w których przynajmniej jeden wymiar jest poniżej 100 nm i które posiadają nowe właściwości wynikające z nanorozmiaru.

Wydaje się, że definicja opracowana dla Narodowej Strategii dla Polski ujmuje wszystkie zasadnicze cechy nanonauki i nanotechnologii.

2. OBSZARY BADAWCZE NANONAUKI I ZASTOSOWANIA NANOTECHNOLOGII

Nanonauka obejmuje wiele obszarów badawczych pokrewnych fizyce, chemii, inżynierii materiałowej, mechanice, biologii i medycynie. Pełen zakres nanonauki nie został dotychczas zdefiniowany, co jest uzasadnione początkową fazą rozwoju nanonauki.

Ogólnie można podzielić nanonaukę i nanotechnologię na: jednopoziomowe i wielopoziomowe. W podziale jednopoziomowym sporządzonym na potrzeby 7 Programu Ramowego klasyfikacją objęto 11 obszarów badawczych – tabela 1. Natomiast w Ocenie Rekomendacji Narodowej Nanotechnologii wyodrębniono pięć podstawowych obszarów badawczych – tabela 2.

Ważnym obszarem badawczym zawartym w punkcie 9 jest bezpieczeństwo i zdrowie człowieka oraz środowiska. To obszar badań i zastosowań nanonauki i nanotechnologii w rolnictwie.

Podział klasyfikacji dwupoziomowej został zawarty w dokumencie „Nano- i mikrotechnologia w Polsce”, gdzie zaproponowane zostały kierunki badawcze występujące w projektach naukowych i rozwojowych w Polsce – tabela 2.

Tabela 1. Obszary badawcze nanonauki wyznaczone dla 7 Programu Ramowego UE [5]

Podział podstawowy
1. Tworzenie nowej wiedzy w zakresie zjawisk i procesów w nanoskali
2. Badanie właściwości materiałów dla nowych zastosowań
3. Integracja technologii manometrycznych
4. Zdolność materiałów do samorzutnej organizacji
5. Nanomotory
6. Nanomaszyny i nanosystemy
7. Metody i narzędzia służące do pomiarów i operowania w nanoskali
8. Nanotechnologie oraz technologie precyzyjne wykorzystywane w chemii
9. Wpływ na bezpieczeństwo człowieka, zdrowie i środowisko
10. Metrologia, nazewnictwo i normy
11. Badania nowych koncepcji i podejść dla zastosowań sektorowych, łącznie z integracją i konwergencją powstających technologii

Tabela 2. Kierunki badawcze nanonauk i nanotechnologii według krajowego raportu „Nano- i mikrotechnologia w Polsce” [5]

Podział podstawowy	Opis
1. Nanomateriały funkcjonalne	Nanomateriały dla optyki, fotoniki i elektroniki, magnetyczne, tekstylne, polimerowe z nowymi funkcjami, na ogniwa i baterie.
2. Nanomateriały konstrukcyjne	Metaliczne, ceramiczne, polimerowe.
3. Zaawansowane nanostruktury	Kropki kwantowe, niskowymiarowe struktury, cienkie warstwy, nanokapsuły.
4. Zdrowie, środowisko i biotechnologie	Aspekty związane ze zdrowiem, środowiskiem i biotechnologią.
5. Nanoproszki	Produkcja lub przetwarzanie nanoproszków.
6. Tribologia i powłoki	Powłoki przeciwтарыowe i przeciw zużyciowe lub dla ochrony przed korozją.
7. Nowe urządzenia analityczne	Rozwój nowej aparatury lub nowych metod analitycznych.
8. Chemia	Mieszaniny i dyspersje.
9. Nanobiotechnologia	-
10. Badania podstawowe i modelowanie	-

Przedstawiona klasyfikacja nie obejmuje jednak wszystkich ważnych obszarów badawczych i aplikacyjnych.

W oparciu o opracowane w różnych krajach podziały oraz opinie krajowego środowiska naukowego Zespół ds. Nanonauki i Nanotechnologii opracował trzypoziomową polską klasyfikację obszarów badawczych obejmującą 9 głównych obszarów – tabela 3.

PERSPEKTYWY WYKORZYSTANIA NANOTECHNOLOGII W ROLNICTWIE

Tabela 3. Obszary badawcze w dziedzinie nanonauk i nanotechnologii według „Narodowej Strategii dla Polski” [5]

Podział podstawowy i szczegółowy	Opis
1. Zjawiska i procesy w nanoskali Nanofizyka Nanochemia Nanomechanika Nanobiologia Nanoinformatyka	Modelowanie własności obiektów w skali nano, tarcie i zwilżanie, nanoprzepływy i dyfuzja powierzchniowa, granice miniaturyzacji, zjawiska samogromadzenia i samoorganizacji, modelowanie struktury molekularnej i właściwości chemicznych nanocząstek i nanostruktur, aktywność chemiczna nanocząstek i nanostruktur, fizykochemiczne podstawy powstawania układów samoorganizujących się.
2. Nanostruktury Nanocząstki Nanodruki nanowłókna i nanorurki nanostruktury powierzchniowe Nanostruktury trójwymiarowe	Nanokryształy i materiały porowate.
3. Nanomateriały i kompozyty Nanomateriały funkcjonalne Nanomateriały konstrukcyjne	Nanomateriały magnetyczne i dla spintroniki, nanomateriały dla elektroniki, nanomateriały dla optyki i fotoniki, nanomateriały dla medycyny, nanomateriały na sensory, nanomateriały na ogniwa i baterie, nanomateriały dla katalizy, nanomateriały tekstylne, nanomateriały metaliczne, nanomateriały ceramiczne, nanomateriały polimerowe, materiały nanohybrydowe
4. Nanoelektronika i nanomagnetyzm Elektronika molekularna Elektronika polimerowa Pamięci masowe Nanotechnologia półprzewodników Nanolitografia i nanodruk Nanomagnesy	Magnesy z pojedynczych molekuł, nanomagnesy molekularne o wysokim spinie.

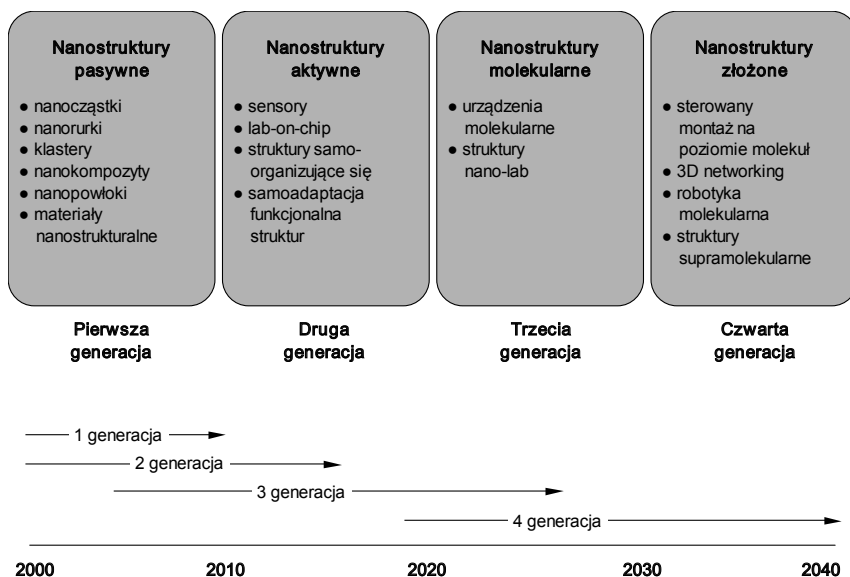
<p>5. Nanooptyka 5.1. Nanofotonika 5.2. Optoelektronika 5.3. Optyka kwantowa 5.4. Powierzchnie optyczne nanometryczne 5.5. Plazmonika 5.6. Nowe źródła i detektory promieniowania</p>	<p>Kryształy fotoniczne, światłowody fotoniczne, jednofotonowe źródła światła i źródła fotonów skorelowanych, światłowody plazmowe, molekuły czujniki plazmowe</p>
<p>6. Urządzenia w nanoskali 6.1. Jednoatomowe urządzenia 6.2. Manipulatory molekularne 6.3. Sensory i biosensory</p>	
<p>7. Nanoanalitka i Nanometrologia 7.1. Urządzenia 7.2. Metody</p>	<p>Przyrządy i oprogramowanie do pomiarów metodami mikroskopowymi, mikroskopy próbników skanujących, nanopróbniki składu chemicznego, urządzenia do manipulacji pojedynczymi obiektami w nanoskali, metody wykorzystujące promieniowanie synchrotronowe i promieniowanie laserowe, metody analityki w skali nano.</p>
<p>8. Nanobio 8.1. Sensory subkomórkowe i nantrasery 8.2. Biomembrany 8.3. Nanokapsuły 8.4. Obiekty biomimetyczne 8.5. Modyfikatory genetyczne</p>	
<p>9. Nanomedycyna 9.1. Terapia celowana 9.2. Urządzenia diagnostyczne 9.3. Biochipy – systemy diagnostyczne 9.4. Inżynieria tkankowa 9.5. Maszyny molekularne</p>	<p>Przenośne urządzenia lab-on-chip, wszczepiane bioczuJNIKI</p>
<p>10. Procesy i urządzenia produkcyjne dla nanotechnologii</p>	

Nanotechnologia znajduje już obecnie wiele zastosowań praktycznych, a ich liczba gwałtownie wzrasta. Szacuje się, że w 2014 roku 4% wszystkich produkowanych na świecie wyrobów zawierać będzie różnego rodzaju produkty

wytworzone z udziałem nanotechnologii, a w niektórych przypadkach udział ten będzie zdecydowanie większy.

Obecnie przyjmuje się różne kwalifikacje zastosowań rozwiązań z tego zakresu, które można podzielić na dwie grupy: ze względu na stopień zaawansowania i obszar zastosowań.

Ze względu na stopień zaawansowania technologicznego często stosowany jest podział na cztery generacje nanotechnologii [6]. Podział ten charakteryzuje się rosnącym stopniem wykorzystania rozwiązań nanotechnologii z jednoczesnym przechodzeniem na wyższe poziomy technologiczne – rysunek 1. Produkty pierwszej generacji wprowadzane są do zastosowania od 2000 roku i dotyczą nanostruktur pasywnych (nanocząsteczki, nanorurki, nanokompozyty, nanopowłoki). Nanotechnologia drugiej generacji obejmować będzie struktury aktywne, które będą miały zdolność adaptacji funkcjonalnej. Nanotechnologia trzeciej generacji to powiązanie obu nanostruktur w systemy aktywne z wykorzystaniem syntezy i montażu w skali nano. Natomiast czwarta generacja umożliwi projektowanie i wytwarzanie nanosystemów i architektur z pojedynczych części i komponentów supramolekularnych. Każdy nanowymiarowy element będzie posiadał specyficzną strukturę oraz będzie zaprojektowany do pełnienia ściśle określonej funkcji.



Rysunek 1. Cztery generacje nanotechnologii

Ze względu na obszar zastosowań podział uwzględnia obszary zastosowań obejmujące ograniczoną liczbę kategorii. Jedną z takich kategoryzacji rozwiązań aplikacyjnych [7] obejmuje następujący podział obszarów zastosowań:

- energia,
- woda,
- środowisko,
- przetwórstwo odpadów,
- zdrowie, starzenie się ludzkości, choroby w krajach niskorozwiniętych,
- żywność,
- zdrowie zwierząt żyjących w naturalnym środowisku, rolnictwo,
- styl życia.

Klasyfikacja ta obejmuje dwa obszary, a mianowicie środowisko naturalne i zdrowie. Tych podziałów zastosowań jest oczywiście więcej, jednak żaden ze znanych przykładów klasyfikacji nie obejmuje wszystkich możliwych zastosowań nanotechnologii.

Z całą jednak pewnością nanotechnologia, według stanu obecnego i prognoz rozwojowych, znajduje zastosowanie w rolnictwie.

3. NANOTECHNOLOGIA W ROLNICTWIE

Nanotechnologia już dzisiaj generują zmiany w sektorze rolnictwa i przemysłu spożywczego i ochrony środowiska poprzez zastosowanie nowych sposobów wykrywania i leczenia chorób roślinnych i zwierzęcych oraz poprawę zdolności roślin do przyjmowania środków odżywczych oraz usuwania i neutralizacji zanieczyszczeń odprowadzanych do środowiska.

Nanotechnologia może zrewolucjonizować rolnictwo oraz produkcję żywności [8]. Ta nowa technologia zmieni nie tylko sposób produkcji, przetwarzania, pakowania, ale również transport i konsumpcję. W rolniczej nanotechnologii prym wiedzie tzw. „rolnictwo precyzyjne”, rolnictwo, w którym dawkowanie różnych substancji odbywa się precyzyjnie na poziomie molekularnym, które oszczędza nie tylko energię, czas, ale przede wszystkim pieniądze [9]. W rolnictwie wyróżniamy cztery kierunki zastosowań nanotechnologii polegających na:

- nanomodyfikacji nasion, nawozów i pestycydów,
- wzmacnianie („fortyfikacje”) i modyfikacje żywności,
- tworzenie interaktywnej, „inteligentnej” żywność,
- tworzenie inteligentnych opakowań oraz śledzenia zachodzących zmian w trakcie jej przechowywania.

W obszarze tej nowej dziedzinie nauki prowadzone są intensywne

badania naukowe. Wykaz baz danych o projektach „Nanotechnologia w rolnictwie” znajduje się na stronach internetowych „The Project on Emerging Nanotechnologies” [10].

Kompleksowy raport o zastosowaniach nanotechnologii w rolnictwie „Out of the laboratory and on to our plates. Nanotechnology in Food and Agriculture” przedstawia Towarzystwo Friends of the Earth oraz Komisja Europejska [11, 12]. *Problematykę drugiej zielonej rewolucji na przykładzie Indii w rolnictwie w oparciu o nanotechnologię przedstawia Sastry i współpracownicy, widząc w tej technologii kolejną szansę rozwoju ludzkości [13].*

Inteligentne czujniki oraz systemy mogą wspomagać zwalczanie wirusów i patogenów zbóż. Nanostrukturalne katalizatory mogą wpływać na zwiększenie wydajności herbicydów i pestycydów. Nanopreparaty miedziowe, wykazują silną grzybobójczość, osiąganą przy stężeniach tysiąckrotnie mniejszych od preparatów dotychczas stosowanych w ochronie roślin, pozwalają zmniejszyć straty w rolnictwie powodowane szkodliwym działaniem grzybów. Z uwagi na całkowity brak działań toksycznych, dermatologicznych czy alergicznych nanoproszki miedzi są doskonałym środkiem w uprawach rolnych, a także w ochronie drewna i budownictwie.

Nowe rozwiązania z zakresu nanotechnologii i nanobiotechnologii umożliwiają opracowanie urządzeń o dużej czułości. Urządzenia te pozwalają na szybką detekcję zmian zachodzących w środowisku naturalnym.

Nanoczujniki oparte na nanorurkach węglowych umożliwiają detekcję pojedynczych protein lub molekuł. Projektuje się nanosystemy wykorzystujące nanocząsteczki lub nanopowłoki do generowania elektrycznych lub chemicznych sygnałów pod wpływem zanieczyszczeń mineralnych lub bakteryjnych.

Prowadzi się badania nad metodami wykrywania skażenia bakteryjnego żywności. Opracowano preparat bazujący na nanobiotechnologii zawierający luminescencyjne proteiny wiążące się z powierzchniami bakterii, takich jak salmonella czy E. Coli. Po połączeniu się z bakteriami proteiny emitują światło umożliwiając skuteczne wykrywanie zatrutego pożywienia. Większe natężenie światła oznacza wyższy poziom skażenia bakteryjnego.

Opracowano także przenośny nanosensor wykrywający substancje chemiczne, patogeny i toksyny w produktach spożywczych. Umożliwia on skrócenie czasu wykonania analizy i redukcję kosztów, ponieważ żywność może być badana na każdym etapie produkcji bez potrzeby wysyłania próbek do specjalistycznych laboratoriów.

J. Hill [14] omawia problematykę agrochemikaliów zawierających nanocząsteczki w swoim składzie pod względem praktycznym, przemysłowym oraz prawnym.

Znaczącym przełomem w produkcji żywności może być wykorzystanie wyników badań nad tzw. inteligentną żywnością, opartą na zastosowaniu nanokapsuł do dostarczania organizmowi substancji odżywczych. Pozostają one nieaktywne do momentu zgłoszenia niedoborów określonych związków, wykrywanych przez nanoczuJNIKI umieszczone w ciele człowieka. Spożywanie takiej żywności daje wiele potencjalnych korzyści takich, jak lepsza gospodarka energetyczna organizmu, poprawa funkcji kognitywnych oraz wsparcie systemu odpornościowego.

Prowadzone są badania nad opracowaniem technologii produkcji żywności, która pozostaje nieaktywna w organizmie i uwalnia się dostarczając substancje odżywcze dopiero po dotarciu do określonych komórek. Zawarte w chlebie nanokapsuły z olejem z tuńczyka, uwalniają zawartą w nich substancję dopiero, gdy znajdują się w żołądku.

Innym wykorzystaniem nanotechnologii w przemyśle spożywczym jest dodawanie nanocząsteczek do produkowanej żywności celem zwiększenia przyswajalności przez organizm substancji odżywczych. Takim przykładem jest modyfikacja oleju rzepakowego, którego nanocząsteczki mogą łatwiej przenikać do tkanek ze względu na swój rozmiar i zapewniać skuteczniejsze dostarczanie substancji odżywczych.

Wykorzystanie nanotechnologii pozwala uzyskać produkty spożywcze dostosowane do indywidualnych wymogów konsumenta. Prowadzone są także badania dotyczące poprawy właściwości smakowych produktów, a także prace nad łatwo przyswajalnymi dodatkami do żywności zwiększającymi jej okres przydatności do spożycia. Opracowano również tzw. nanoślimaki (nanocząstki wielkości 50 nm), które mogą skuteczniej dostarczać do komórek np. witaminy czy kwasy tłuszczowe z rodziny omega.

Nanotechnologia znalazła także zastosowanie w ochronie środowiska naturalnego. Główne kierunki rozwoju aplikacji nanotechnologii w tym obszarze obejmują technologie usuwania i neutralizacji zanieczyszczeń, systemy wykrywania skażeń oraz technologie tzw. zielonej produkcji i zielonej energii, zapewniające zrównoważone wykorzystanie zasobów naturalnych i tym samym redukujące negatywny wpływ przemysłu na środowisko naturalne.

Korzyści związane z wykorzystaniem nanomateriałów do ograniczenia, usuwania i neutralizacji zanieczyszczeń wynikają z ich wyższej reaktywności, większej powierzchni czynnej oraz właściwości sekwestracyjnych. Nanocząstki mogą być doprowadzone do miejsc, do których większe cząstki nie docierają. Cząstki takie mogą być powlekanie substancjami zapobiegającymi ich reakcjom ze środowiskiem i aktywują się dopiero po zetknięciu z określoną substancją toksyczną. Cząstki tlenku żelaza powlekanie proteinami są używane do redukcji

metali ciężkich, takich jak sześciowartościowy chrom, będący częstym powodem skażenia wód gruntowych. Zmniejszenie rozmiarów cząstek żelaza powoduje ich zwiększoną wydajność w utylizacji związków trichloroetyleny.

Bardzo duże zastosowanie praktyczne ma wykorzystanie nanocząsteczek jako czujników pozwalających na dokładne i szybkie wykrywanie toksycznych związków biologicznych i chemicznych w ilościach ultraśladowych. Opracowywane są również nanometryczne czujniki do wykrywania substancji biologicznych takich jak toksyny glonowe w środowisku morskim lub mykobakterie występujące w wodzie pitnej.

Nanotechnologia jest bardzo obiecującą dziedziną, zatem oczywiste są obawy konsumentów dotyczące możliwości wystąpienia niekorzystnych efektów dla ludzkiego zdrowia lub dla środowiska.

Praca pod tytułem „*Nanotechnologia w żywności - nowe zagrożenie*” [15] to jeden z wielu opracowań, w którym autorzy dyskutują skutki wprowadzania nanotechnologii w rolnictwie, czy żywności. Zakłada się, że manipulacja molekularna w przetworzonej żywności może „poprawić” jej smak, konsystencję, wygląd, wartość odżywczą i okres trwałości [16]. Obawy w sprawie stosowania nanotechnologii w rolnictwie i produkcji żywności są związane przede wszystkim z dalszą automatyzacją i „sztuczną – nie naturalną” modyfikacją żywności. J. Weiss i współpracownicy przedstawili problematykę funkcjonalizowanej żywności nanocząstkami wskazując nie tylko na sposób jej wytwarzania, ale również na aspekty prawne [17].

Jak zazwyczaj bywa przy wdrażaniu nowych wizji nauki aplikacyjnej oraz rozwiązań technologicznych, również w tym przypadku istnieją zarówno zwolennicy jak zagorzali przeciwnicy wykorzystania nanonauki i nanotechnologii w rolnictwie i ochronie środowiska.

Podobnie jak w przypadku roślin modyfikowanych genetycznie (GMO) przeciwnicy wykorzystania nanonauki i nanotechnologii w rolnictwie uważają, że jest to kolejna próba psucia żywności w wyniku manipulowania materią na poziomie atomów i molekuł. Chcą wiedzieć, gdzie i przez kogo wytwarzane są spożywane produkty, jak daleką odbyły podróż i jak długo były magazynowane. Pojawiły się lokalne ruchy wsparcia dla organicznej żywności jako intuicyjna i praktyczna odpowiedź na wzrost stosowania chemikaliów w produkcji żywności i postępujące oddalanie się przemysłu rolnego od holistycznych systemów agrarnych. Organiczne rolnictwo umożliwia również wspieranie zintegrowanego, przyjaznego dla środowiska rolnictwa i właściwych technologii, zamiast chemiczno-intensywnego rolnictwa przemysłowego. Poparcie dla organicznych metod pojawiło się również jako reakcja na dążenia do genetycznego modyfikowania plonów i niechęć konsumentów do

przyjęcia ryzyka zdrowotnego związanego z konsumpcją żywności genetycznie modyfikowanej.

Jednak pomimo sygnalizowanego przez przeciwników nanotechnologii zagrożenia dla zdrowia ludzi i środowiska żywność wytworzona z zastosowaniem nanotechnologia jest już dostępna, a firmy producenckie przeznaczają coraz większe środki na badania.

Jednocześnie brak jest zasad regulujących stosowanie nanomateriałów w produktach przeznaczonych dla konsumentów, które określałyby ich nieszkodliwość dla użytkowników, producentów czy środowiska, do którego zrucane są nanoprodukty odpadowe.

Niezależnie od punktu widzenia różnych grup społecznych osiągnięcia w tej dziedzinie wywierają znaczący wpływ na życie współczesnej cywilizacji, między innymi z powodu znaczącego obniżenia zużycia energii i materiałów, wydatniejszej neutralizacji toksycznych odpadów, skuteczniejszej diagnostyki i terapii, czy wreszcie z powodu zwiększenia produkcji żywności poprzez efektywniejszą ochronę upraw. Wykorzystanie nanotechnologii to także możliwość osiągnięcia kolejnego przełomu w postępie technologicznym.

4. KONKLUZJA

Dzięki nanonauce i nanotechnologii człowiek może uzyskać możliwości tworzenia nowych produktów i inicjowania nowych procesów. Technologia ta daje szansę na zwiększenie selektywności działania zarówno żywności jak również środków chemicznych i obniżenie kosztów jej produkcji.

Inwestowane są bardzo środki w badania nad wykorzystaniem nanotechnologii w produkcji żywności, a inwestorzy uważają, że może ona przyczynić się do powstania produktów spożywczych bardziej bezpiecznych, zdrowszych, bardziej odżywczych i smaczniejszych.

Niezależnie od obiecujących wyników badań w dziedzinie będą zawsze istniały obawy konsumentów dotyczące możliwości wystąpienia niekorzystnych efektów dla ludzkiego zdrowia lub dla środowiska.

Dlatego konieczne są odpowiednie regulacje prawne zapewniające pełną ochronę konsumenta i dające możliwość wyboru rodzaju żywności.

Niezbędne będzie prowadzenie odpowiednich testów określających dokładny skład nanoproduktów przed ich wprowadzeniem na rynek.

Prowadzone muszą być także konsultacje w tej sprawie z udziałem zarówno ekspertów jak i konsumentów.

5. LITERATURA

1. N. Taniguchi, *On the Basic Concept of Nano Technology*, Proceedings of the International Conference on Production Engineering. Tokyo, Japan Society of Precision Engineering, 1974
2. B. Dręczewski, A. Herman, P. Wroczyński, *Nanotechnologia. Stan obecny i perspektywy*, Uniwersytet Gdański, Gdańsk 1997
3. Polskie Forum Strategii Lizbońskiej (www.pfsl.pl), 2006
4. *Nanonauka i Nanotechnologia – Narodowa Strategia dla Polski*, Interdyscyplinarny Zespół do spraw Nanonauki i Nanotechnologii, Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, Warszawa 2006
5. A. Mazurkiewicz (Red.) *Nanonauki i nanotechnologie. Stan i perspektywy rozwoju*. Instytut Technologii Eksploatacji PIB, Radom 2007 ISBN 978-83-7204-580-5
6. A. D. Maynard, *Nanotechnology – Opportunities and Challenges in a Changing World*, Project on Emerging Technologies, Woodrow Wilson International Center for Scholars, 2005
7. O. Saxl, *Nanotechnology – a Key Technology for the Future of Europe*, 2005
8. J. Kuzma, P. VerHage, *Nanotechnology in agriculture and food production, Anticipated applications*, Woodrow Wilson International Center for Scholars, 2006
9. M. Nowak, *Rewolucyjna nanotechnologia*, Ekopartner, (196), 2008; <http://srodowisko.ekologia.pl/technologie/Rewolucyjna-nanotechnologia,2954.html>
10. <http://www.nanotechproject.org/50>
11. www.foeurope.org/.../nanotechnology/.../Nano_food_report.pdf
12. www.observatorynano.eu/.../Full%20Report%20Nanotechnology
13. R.K. Sastry, N.H. Rao, R. Cahoon, T. Tucker, *Can Nanotechnology Provide The Innovations for a Second Green Revolution in Indian Agriculture?*
www.nseresearch.org/2007/overviews/Sastry_speaker.doc
14. <http://www.nsti.org/news/item.html?id=288>
15. G. Miller, S. Kirmear “Nanotechnology The New Threat to Food, www.nano.foe.org.au/node/
16. <http://www.nsti.org/news/item.html?id=288%20in%20Agrifood%20May%202009...>
17. J. Weiss, P. Takhistov, J. McClements *Functional Materials in Food Nanotechnology*. Journal of Food Science 71, R107, (2006)

Rozdział IV

UWARUNKOWANIA PRODUKCJI KWASU SIARKOWEGO W INSTALACJACH TYPU METALURGICZNEGO

Piotr Grzesiak

Instytut Ochrony Roślin, Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska
Rolniczego, W. Węgorzka 20, 60-318 Poznań

1. WSTĘP

Konsekwencją pirometalurgicznego procesu przerobu siarczkowych rud miedzi, cynku czy ołowiu są znaczne objętości gazu zawierającego do 20% SO₂. W zależności od warunków realizacji procesu w gazie znajduje się pewna ilość gazowego SO₃. Powszechnie stosowaną obecnie techniką utylizacji tych zanieczyszczeń jest ich przerób do kwasu siarkowego. Dlatego integralną częścią każdej huty jest fabryka kwasu siarkowego.

W krajowym potencjale produkcji kwasu siarkowego dokonano olbrzymiego postępu technicznego – technologicznego [1, 2]. W efekcie tego postępu w sposób istotny zmniejszono emisję związków siarki i ilości deponowanych szkodliwych odpadów [3, 4]. Wdrażano nowe rozwiązania w zakresie aparaturowo – materiałowym ograniczając skutki oddziaływania tej produkcji na środowisko. Współczesne pojmowanie postępu wyznacza kierunki poszukiwań nowych rozwiązań technologiczno – technicznych, stosowania optymalizacji procesów w cyklu produkcyjnym, ale także wskazuje działania mające istotne znaczenie dla ograniczenia skutków oddziaływania tej produkcji na środowisko [5-7].

Obecnie produkcja kwasu siarkowego musi być powiązana z zasadami ekonomii i wymogami związanymi z ochroną środowiska w zakresie definiowania skutków oddziaływania technologii na środowisko oraz wskazanie sposobów ograniczenia lub pełnego ich wyeliminowania [8]. To

także konieczność stosowania technik pozwalających minimalizować skutki tej produkcji dla środowiska naturalnego [9, 10].

Techniki te jak również optymalizacja parametrów procesu muszą być stosowane w każdym węźle wchodzącym w skład fabryki kwasu siarkowego typu metalurgicznego, tj. węzła przygotowania gazu, węzła susząco – absorpcyjnym oraz kontaktowym.

2. WĘZEL PRZYGOTOWANIE GAZU PROCESOWEGO

Węzeł przygotowania gazu procesowego to pierwszy węzeł technologiczny wchodzący w skład fabryki typu metalurgicznego [11]. W węźle tym następuje przygotowanie gazu do przerobu na kwas siarkowy, a jego zadaniem jest maksymalne oczyszczenie gazu od wszystkich szkodliwych zanieczyszczeń stałych i gazowych. Od skuteczności pracy tego węzła zależy stabilność parametrów pracy fabryki. W gazie procesowym znajdują się między innymi związki siarki (SO_2 i częściowo SO_3), chlor w postaci HCl , a także fluor występujący głównie w postaci HF (80-90%) i częściowo w postaci SiF_4 (10-20%). Gaz procesowy jest wstępnie oczyszczany w elektrofiltrach suchych, a następnie doczyszczany na drodze chemicznej w węźle myjącym i elektrofiltrach mokrych.

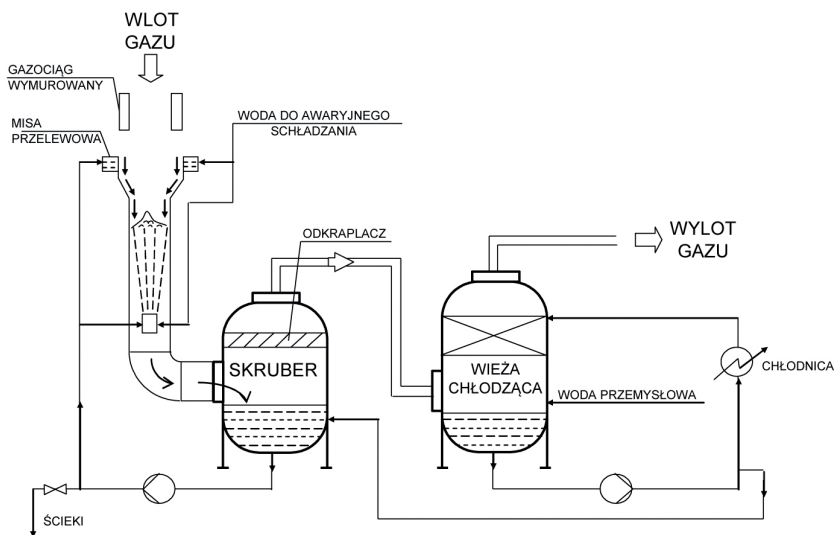
Obecnie stosowane do oczyszczania gazu procesowego urządzenia skrubier zawieszinowy DynaWave (rys. 1), skrubier radialny RFS (rys. 2) są coraz skuteczniejsze i gwarantują dobrą czystość gazu [12, 13]. Zasada pracy tych urządzeń polega na dwustopniowym myciu i chłodzenie gazu. Pierwszy stopień stanowi skrubier, w którym usuwa się pył, drugi stopień stanowi wieża chłodząca z wypełnieniem, w której następuje końcowe wymywanie zanieczyszczeń.

Wszystkie wymienione rozwiązania są stosowane w krajowych fabrykach kwasu siarkowego.

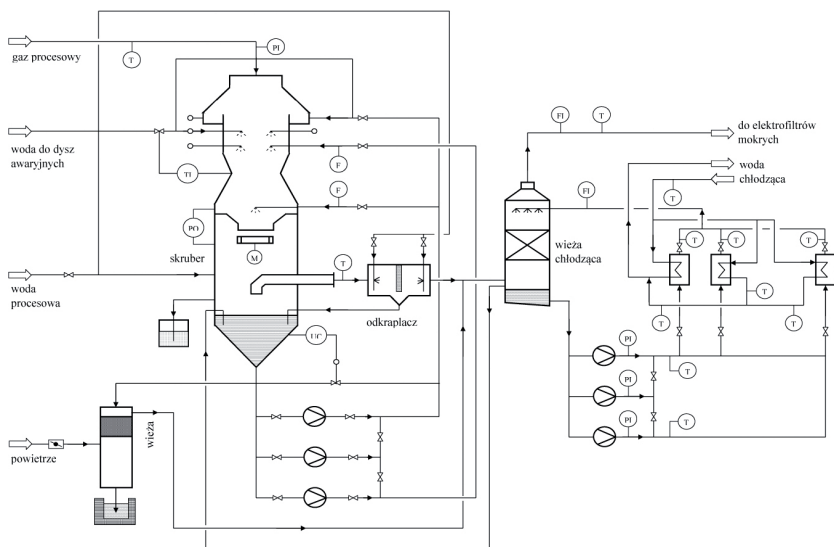
Poszczególne rozwiązania aparatów węzłów mycia gazu posiadają zalety i wady, dlatego niezmiernie ważny jest odpowiedni ich dobór uwzględniający specyfikę produkcyjną zakładów.

Nie istnieje rozwiązanie uniwersalne. Jednak ich skuteczność i właściwy ich dobór wpływa na długość cykli produkcyjnych.

Przy doborze urządzenia należy uwzględnić właściwości gazu (temperatura, zawartość i charakter wymywanych zanieczyszczeń, zmienny przepływ) oraz warunki pracy aparatów (erozja i korozja większości materiałów konstrukcyjnych). Gaz powinien być odpylony do około $30\text{-}50 \text{ mg/Nm}^3$ i schłodzony do temperatury $30\text{-}35^\circ\text{C}$. Zawartość fluoru w gazie nie powinna przekraczać 2 ppm ze względu na możliwość poważnych zniszczeń chłodziw



Rysunek 1. Schemat węzła chłodzenia i mycia gazów ze skruberem DynaWave



Rysunek 2. Schemat węzła chłodzenia i mycia gazów ze skruberem RFS

kwasu, demisterów, wymurówek, wypełnień ceramicznych i katalizatora. Obecność chloru jest również bardzo szkodliwa, a obecność mieszaniny tych dwóch halogenków jest szczególnie szkodliwa.

Wydaje się jednak ekonomicznie uzasadnionym, że jeżeli natężenie przepływu gazu jest stabilne lub jego zmienność jest niewielka można stosować skrubery DynaWave lub skrubery Venturi. Gdy natężenie przepływu gazu zmienia się w znacznym zakresie lub występuje pulsacja przepływu najkorzystniej jest stosować skrubery typu RFS o promieniowym przepływie gazu uzyskując założoną sprawność odpylania przy optymalnym spadku ciśnienia gazu oraz stabilizację przepływu gazu za skruberem, co pozytywnie wpływa na pracę elektrofiltrów mokrych.

W procesie oczyszczania gazu stosuje się w krajowych instalacjach rozwiązania aparaturowe uznane jako BAT gwarantujące dużą czystość gazu i stabilną pracę aparatu kontaktowego. Pozwala to systematycznie wydłużać cykle produkcyjne fabryk, jednak pod warunkiem optymalizowania parametrów procesu.

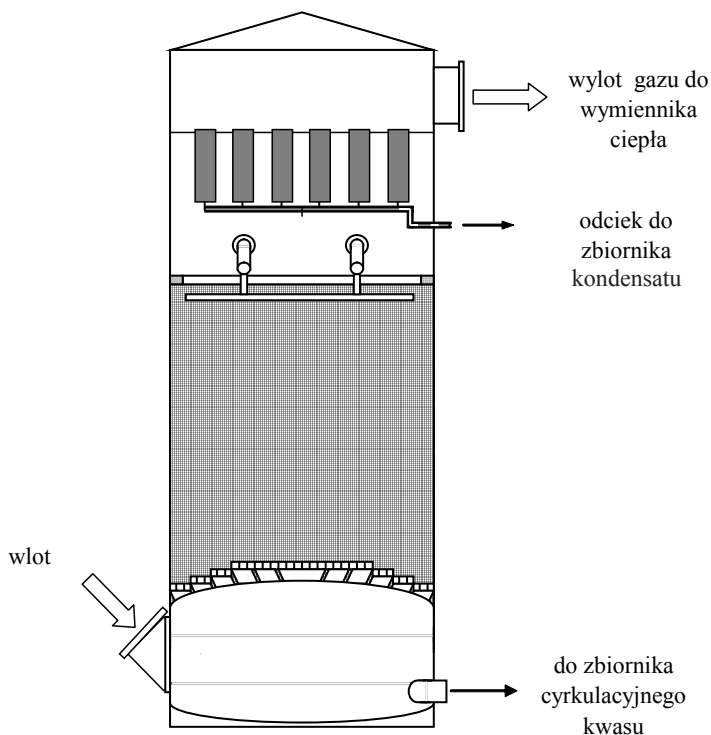
3. WĘZEL ABSORPCJI

We wszystkich krajowych instalacjach proces absorpcji jest realizowany w stężonym roztworze kwasu siarkowego w wieżach pracujących w układzie przeciwprądowym [8]. Te urządzenia gwarantują osuszenie powietrza w instalacjach typu siarkowego do poniżej $0,02 \text{ g H}_2\text{O/Nm}^3$ i osuszenie gazu procesowego do poniżej $0,2 \text{ g H}_2\text{O/Nm}^3$ w instalacjach typu metalurgicznego oraz skuteczność absorpcji SO_3 powyżej 99,9% w każdym z typów instalacji.

Konstrukcje wież mogą być tradycyjne z rusztem podpartym lub nowoczesne z rusztem samonośnym – rysunek 3.

Te dwa rozwiązania są stosowane w krajowych instalacjach kwasu siarkowego, przy czym w większości stosuje się rozwiązanie tradycyjne. Ruszt samonośny jest stosowany w wieży suszącej i w wieżach absorpcyjnych w Hucie Miedzi GŁOGÓW II. Jako wypełnienie stosuje się elementy ceramiczne różnego kształtu, obecnie w większości przypadków usypane.

We wszystkich krajowych instalacjach wieże absorpcyjne są wyposażone w wysokosprawne demistery służące do usuwania z gazu mgły i kropeł kwasu siarkowego. W większości fabryk pracują bardzo wysokiej jakości demistery produkcji OMEGA Bielsko Biala, dostarczane również w wersji odpornej na działanie fluoru. Firma gwarantuje także pełny ich serwis.



Rysunek 3. Wieża absorpcyjna z rusztem samonośnym

Stosowane w procesie absorpcji konstrukcje aparatów, typ absorpcji, rodzaje wypełnień oraz demistery nie odbiegają od standardów wyznaczonych przez BAT, natomiast prowadzona optymalizacja procesów gwarantuje uzyskiwanie bardzo wysokich i stabilnych sprawności absorpcji i przewyższa techniki BAT.

Prowadzona w niektórych krajowych fabrykach optymalizacja parametrów procesu absorpcji pozwala między innymi wydłużyć cykle produkcyjne do nawet 4 lat bez konsekwencji wzrostu emisji SO_x , co nie tak dawno nie było absolutnie możliwe.

4. WĘZEL KONTAKTOWY

Dyrektywa BAT zawiera przegląd technik utleniania SO_2 , a podstawowe kryterium ich stosowania to stężenie ditlenku siarki w gazie – tabela 1 [10].

Tabela 1. Techniki utleniania SO_2 w produkcji kwasu siarkowego

Proces	Stężenie SO_2 , %	Przemiana, %	Emisja SO_3 ²⁾
PK/PA	3 – 6	97,5 – 98,5% ⁴⁾	0,4 kg/t MH*
DK/DA	6 – 12	99,6% ¹⁾	0,1 kg/t MH
Proces WCP	0,05 – 7	98,0%	< 10 ppmv SO_3
Proces oparty na NO_x	0,05 – 2	blisko 100% ³⁾	brak danych
Proces oparty na H_2O_2		> 99,0%	bardzo niskie

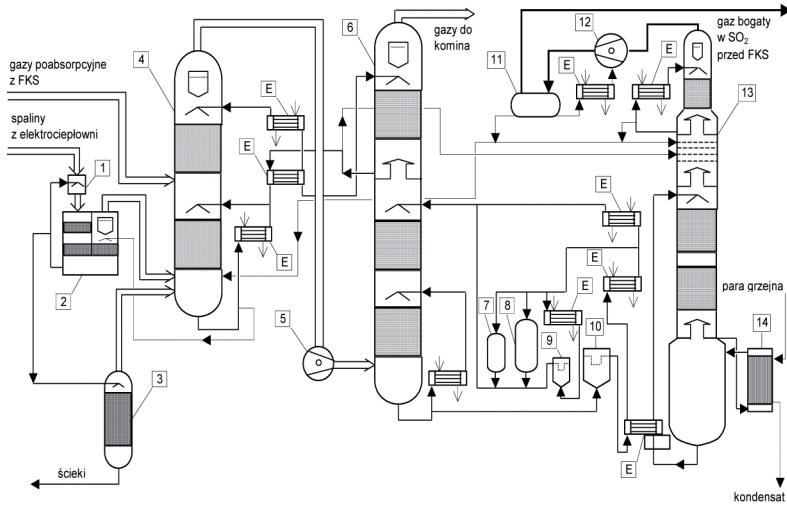
¹⁾ – przy spalaniu siarki, ²⁾ – $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ wyrażone jako SO_3 , ³⁾ – ewentualna emisja NO_x ,
⁴⁾ – dla istniejących fabryk stopień przemiany wynosi 98%, * – monohydrat (100% kwas siarkowy)

W krajowych instalacjach kwasu siarkowego stosuje się procesy jednostopniowe PK/PA (pojedyncze kontaktowanie/ pojedyncza absorpcja) i wielostopniowe DK/DA (dwukrotne kontaktowanie/dwukrotna absorpcja) [8].

Technologia PK/PA

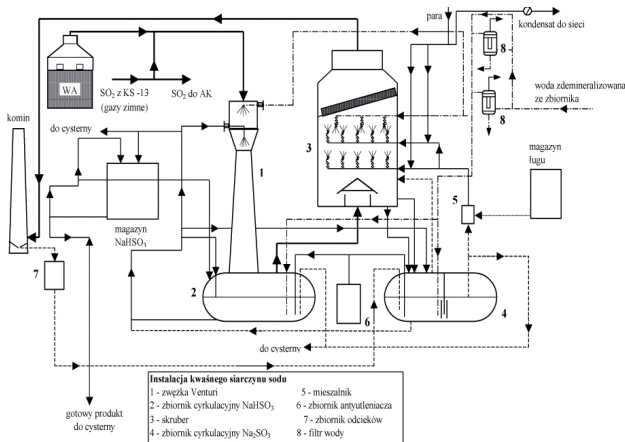
Proces ten może być realizowany w nowych instalacjach tylko wtedy, gdy gaz procesowy zawiera małe (3-6%) i zmienne ilości SO_2 . Możliwy do uzyskania stopień przemiany wynosi około 98,5% i może wzrosnąć do 99,1% w przypadku zastosowania katalizatora modyfikowanego cezem. W fabrykach już pracujących trudno jest osiągnąć stopień przemiany powyżej 98%.

Technologia PK/PA jest stosowana w dwóch krajowych instalacjach typu metalurgicznego (Huta Miedzi LEGNICA) i jednej instalacji typu siarkowego (GZNF FOSFORY). Pomimo, że wszystkie te instalacje są wyposażone w czteropółkowe aparaty kontaktowe, to możliwości osiągnięcia wysokiej przemiany SO_2 są ograniczone kinetycznie, a zwiększenie obciążenia instalacji gazowym SO_2 jest równoznaczne ze zwiększeniem emisji ditlenku siarki do atmosfery. Dlatego fabryki te zostały dodatkowo wyposażone w instalacje odsiarczania spalin – rysunek 4, 5. W rozwiązaniu firmy Linde (rys. 4) stosuje się selektywną absorpcję fizyczną SO_2 w rozpuszczalniku posiadającym zdolność regeneracji.



Rysunek 4. Schemat instalacji SOLINOX do usuwania SO_2

Zdesorbowany SO_2 wzbogaca gaz procesowy kierowany do fabryki kwasu siarkowego stabilizując wahania stężenia SO_2 i pracę aparatu kontaktowego – przemianę SO_2 do SO_3 . W fabryce typu siarkowego zastosowana została alkaliczna absorpcja SO_2 z wytworzeniem handlowego siarczynu(IV) sodu – rysunek 5.



Rysunek 5. Schemat instalacji wodorosiarczynu sodu

Podstawowe wskaźniki dla krajowych fabrykach kwasu siarkowego stosujących technologię PK/PA zestawiono poniżej.

Podstawowe wskaźniki instalacji stosujących technologię PK/PA		
<i>Zdolność produkcyjna</i>		60 000 ton MH/rok
<i>Stężenie SO₂ w gazie do AK</i>		5 – 7 % v/v
<i>Aparat kontaktowy</i>		4 półkowy
<i>Układ półkowy</i>		(4+0)
<i>Sposób utleniania</i>		kataliza heterogeniczna
<i>Stopień konwersji</i>		98 %
<i>Stopień absorpcji</i>		99,9 %
<i>Wielkość emisji SO_x</i>		powyżej 160 kg/h
<i>Wskaźnik zużycia katalizatora</i>		
<i>inst. siarkowe</i>	220 – 240dm ³ /t MH*24h	
<i>inst. metalurgiczne</i>	240 – 280dm ³ /t MH*24h	
<i>Wskaźnik odzysku pary</i>		1,3 kg/kg MH
<i>Wskaźnik zużycia siarki</i>		329 kgS/t MH

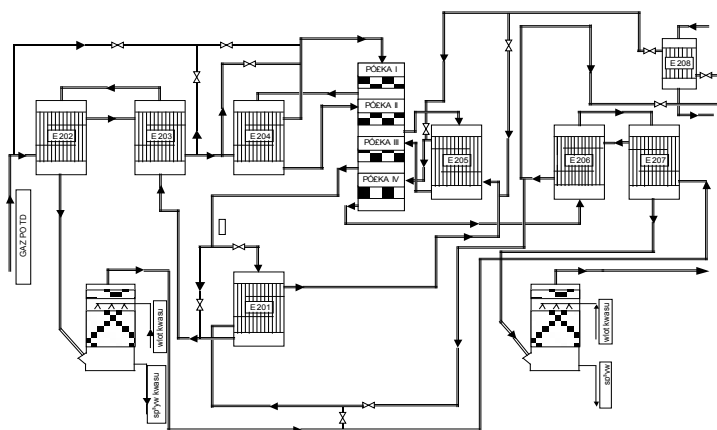
Technologia DK/DA

Technologia DK/DA powinna być realizowana, gdy stężenie SO₂ wynosi powyżej 6%. Wydajność pierwszego stopnia utleniania powinna wynieść 90-95%. Absorpcja SO₃ powoduje przesunięcie równowagi reakcji utleniania SO₂ w kierunku tworzenia się SO₃ i daje możliwość zwiększenia wydajności termodynamicznej procesu do około 99,6%.

W instalacjach typu siarkowego autotermiczna realizacja procesu przy obciążeniu od 6% SO₂ nie nastęrcza żadnych trudności. Pomimo, że stosowanie tej technologii w instalacjach typu metalurgicznego w sposób autotermiczny było niezmiernie trudne ze względu na dużą zmienność składu i natężenia przepływu oraz temperatury gazu, problem ten został w Polsce rozwiązany – rysunek 6. Dla przyjętej koncepcji układu technologicznego węzła kontaktowo – absorcyjnego wymiennik E201 przekazuje nadwyżkę ciepła z 1^o kontaktowania na podgrzanie gazu kierowanego na IV półkę aparatu kontaktowego – 2^o kontaktowania.

Zadaniem technologa optymalizującego przebieg procesu utleniania SO₂ jest określenie parametrów pracy aparatu kontaktowego dla danych warunków realizacji procesu w całym cyklu produkcyjnym. Przy wyznaczaniu tych parametrów muszą obowiązywać zasady ilościowego przebiegu procesu, ograniczeń związanych z dezaktywacją katalizatora i ograniczeń materiałowych

oraz kinetycznych.



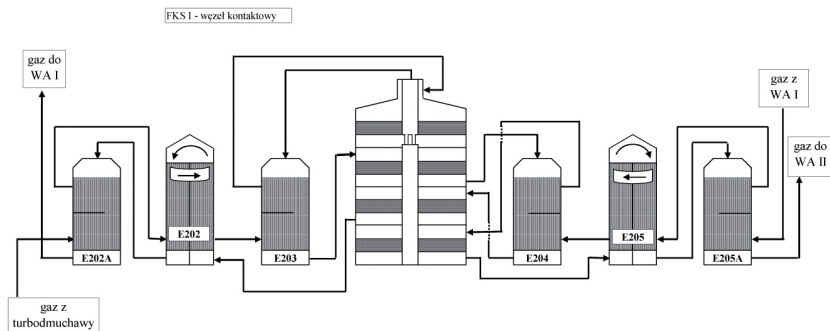
Rysunek 6. Autotermiczny układ technologiczny węzła kontaktowo – absorpcyjnego instalacji typu metalurgicznego

Te zasady zostały uwzględnione przy projektowaniu innych fabryk kwasu siarkowego typu metalurgicznego, między innymi w Zakładach Górniczo – Hutniczych BOLESŁAW w Bukownie pracujących w sposób autotermiczny – rysunek 7.

Podstawowe wskaźniki dla krajowych fabryk kwasu siarkowego stosujących technologię DK/DA zestawiono poniżej.

Podstawowe wskaźniki krajowych instalacji stosujących technologię DK/DA

Zdolność produkcyjna	min. 100 000 ton MH/rok
Stężenie SO_2 w gazie do AK	6 – 10% v/v
Aparat kontaktowy	4 półkowy
Układ półkowy	(3+1)
Sposób utleniania	kataliza heterogeniczna
Stopień konwersji	min. 99,7 %
Stopień absorpcji	min. 99,95 %
Wielkość emisji SO_x	50 kg/h
Wskaźnika zużycia katalizatora	
instalacje siarkowe	180 – 200 dm^3 kat./t MH*24h
instalacje metalurgiczne	200 – 220 dm^3 kat./t MH*24h
Wskaźnik odzysku pary	1,15 kg/kg MH
Wskaźnik zużycia siarki	328 kgS/t MH



Rysunek 7. Układ technologiczny węzła kontaktowo – absorpcyjnego instalacji w ZGH BOLESŁAW Bukowno

W zakresie utleniania SO_2 wszystkie krajowe instalacje stosują preferowaną przez BAT technologię DK/DA, albo akceptowaną (PK/PA + absorpcja końcowa SO_2). Dzięki opracowanym rozwiązaniom krajowe instalacje typu metalurgicznego mogą pracować autotermicznie w całym cyklu produkcyjnym przy obciążeniu niższym niż wyznaczone przez BAT.

UTLENIANIE SO_2

W latach 1960/1970 prowadzono w Polsce pionierskie badania nad nowymi typami niskooporowych katalizatorów wanadowych w kształcie pierścieni Raschiga o różnych średnicach, zakończone wdrożeniem technologii – rysunek 8. Katalizatory charakteryzowały się wysoką aktywnością katalityczną, bardzo dobrymi właściwościami fizycznymi i niskim współczynnikiem oporu [14]. Posiadały zdolność gromadzenia większej ilości pyłu bez wzrostu oporu hydraulicznego warstwy (wysoki współczynnik pyłochłonności względnej warstwy).

Należy podkreślić, że Zakłady Górniczo – Hutnicze w Bukownie były pionierem we wdrażaniu tego typu katalizatora i badaniach aplikacyjnych. Na podstawie uzyskanych tam wyników opracowano między innymi rozwiązanie technologiczne stabilizujące teksturę i strukturę katalizatora na etapie wytłaczania granulek poprzez zastosowanie specjalnego stabilizatora posiadającego

równocześnie właściwości porotwórcze. W oparciu o wyniki badań kinetycznych i ich weryfikacji aplikacyjnych opracowano współczynniki do obliczania rozkładu katalizatora niskooporowego w aparacie kontaktowym i odpowiedniego półkowego nadmiaru masy uwzględniającego uwarunkowania procesowe.

Doświadczenia zdobyte w ZGH były wykorzystywane przy wdrażaniu tego typu katalizatora w pozostałych fabrykach typu metalurgicznego i obliczaniu jego rozkładu w aparatach kontaktowych. Przyniosły olbrzymie korzyści ekonomiczne i ekologiczne oraz postawiły krajowe fabryki typu metalurgicznego w czołówce światowej.

Rozwiązano także sposób wstępnego formowania katalizatora za pomocą SO_2 powstającego w wyniku utlenienia się siarki wprowadzonej do katalizatora na etapie jego wytwarzania.



Rysunek 8. Katalizator niskooporowy w kształcie pierścieni Raschiga o różnych średnicach

W wytycznych BAT zaleca się stosowanie na wybranych półkach katalizatora promotorowanego cezem, ze względu na jego korzystniejsze właściwości kinetyczne w zakresie niskich temperatur. Zastosowanie tego typu katalizatora pozwala zwiększyć możliwości kinetyczne procesu utleniania SO_2 . Ze względu na posiadane właściwości katalizator ten preferowany jest na ostatnią półkę aparatu kontaktowego lub jako warstwa zapłonowa na I półce, szczególnie w instalacjach przerabiających gaz z zakładów metalurgicznych metodą pojedynczej konwersji. Przy stosowaniu technologii DK/DA korzyści są nieznaczne.

Należy jednak pamiętać, że pracujący w warunkach przemysłowych katalizator ulega dezaktywacji pod wpływem między innymi żelaza korozyjnego wprowadzanego do fazy aktywnej katalizatora. Katalizator traci swoje właściwości, a katalizator cezowy szybciej niż katalizator tradycyjny.

W krajowych instalacjach stosuje się katalizatory wanadowe zgodnie z obowiązującymi standardami, dobrane w sposób właściwy do warunków realizacji procesu. Pozwala to stabilizować wydajność procesu utleniania SO_2 i minimalizować emisję w cyklu produkcyjnym zgodnie z wymogami BAT.

5. STRATEGIA ROZWOJU

Europejskie Stowarzyszenie Producentów Kwasu Siarkowego zaleca dalszy rozwój technik prowadzących do udoskonalenia procesów technologicznych i unowocześnienia fabryk kwasu siarkowego – zmniejszenia ich niekorzystnego oddziaływania na środowisko [15].

Oceniając dokonany postęp w produkcji kwasu siarkowego na przestrzeni ostatniego ćwierćwiecza oraz potrzeby i wymagania stawiane przed tym przemysłem można wyznaczyć, że dalszy rozwój technologii produkcji kwasu siarkowego powinien pójść w następujących kierunkach:

1. Optymalizacji procesu.
2. Technologii.
3. Katalizatorów.
4. Układów węzłów kontaktowo - absorpcyjnych.
5. Dywersyfikacji sposobów utylizacji SO_2 .

Optymalizacja procesu

Jeszcze niedawno cykle produkcyjne fabryk kwasu siarkowego typu metalurgicznego wynosiły maksymalnie jeden rok, przy czym pod koniec cyklu emisja związków siarki bardzo mocno wzrastała osiągając często poziom około 1000 kg SO_2 /h. Dzisiaj taka sytuacja nie jest dopuszczalna, a zakład musiałby zaprzestać produkcji w wyniku cofnięcia pozwolenia zintegrowanego.

Dzięki postępowi, jaki dokonał się w krajowym przemyśle kwasu siarkowego, stworzono podstawy do wydłużenia cykli produkcyjnych. Niektóre krajowe fabryki kwasu siarkowego pracują obecnie w cyklach nawet czteroletnich. Niebezpieczeństwo związane z wydłużeniem cyklu polega na odstępstwach od optymalnych parametrów pracy węzła kontaktowo – absorpcyjnego, niekiedy w zakresy uniemożliwiające przywrócenie wartości optymalnych. Odstępstwa od parametrów optymalnych, następujące z biegiem

czasu trwania cyklu produkcyjnego, powodują zawsze zaburzenia procesu i związane z tym wzrost emisji związków siarki. W konsekwencji może także dojść do utraty autotermiczności procesu, z czym związany jest dalszy wzrost emisji i pogorszenie wskaźników opłacalności produkcji kwasu. Utrzymanie autotermiczności procesu w instalacjach typu metalurgicznego w całym cyklu produkcyjnym jest trudne, szczególnie w przypadku stosowania dwu, trzy lub czteroletnich cykli produkcyjnych. Istota problemu autotermiczności polega na właściwym międzystopniowym rozdziale ciepła procesowego w całym cyklu produkcyjnym. Im stosowane cykle będą dłuższe, tym trudności większe.

Bez optymalizacji procesu w całym cyklu produkcyjnym nie jest możliwe zmniejszenie średniorocznej emisji SO_2 .

Istotny wpływ na wielkość emisji związków siarki ma przyjęta koncepcja układu technologicznego węzła kontaktowo–absorpcyjnego. Dlatego stosowanie optymalnych parametrów pracy instalacji jest warunkiem koniecznym do uzyskiwania wysokiej wydajności procesu utleniania SO_2 i absorpcji SO_3 .

Techniką optymalizacyjną zalecaną przez BAT jest zastosowanie katalizatora cezowego na pierwszej i ostatniej półce aparatu kontaktowego (przemiana nie mniejsza od 99%). Wadą tej techniki jest bardzo wysoki koszt tego katalizatora i brak gwarancji utrzymania właściwości katalitycznych ze wzrostem czasu wprowadzania do fazy aktywnej związków żelaza.

W Zakładzie Kwasu Siarkowego Instytutu Ochrony Roślin w Poznaniu została opracowana inna technika optymalizacji parametrów pracy węzła kontaktowo – absorpcyjnego pozwalająca minimalizować i stabilizować wielkość emisji związków siarki w całym cyklu produkcyjnym, która polega na [16]:

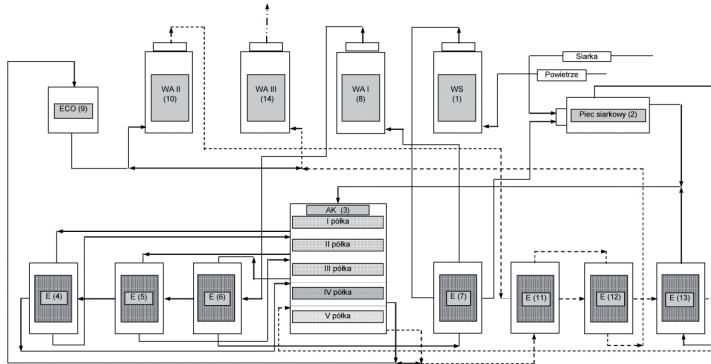
- ✓ określeniu rzeczywistej szybkości reakcji utleniania SO_2 na stosowanym katalizatorze jako zależności $r=f(t)$ i $r=f(x)$,
- ✓ określeniu rzeczywistych możliwości wymiany ciepła w poszczególnych wymiennikach ciepła z uwzględnieniem oporu cieplnego osadu,
- ✓ obliczeniu rozkładu masy wanadowej gwarantującego uzyskanie założonych parametrów dla stosowanego obciążenia i uwzględniającego możliwości wymiany ciepła,
- ✓ ustaleniu przedziałów temperaturowych pracy poszczególnych półek gwarantujących utrzymanie autotermiczności procesu w cyklu produkcyjnym,
- ✓ nadzorze nad pracą instalacji w cyklu produkcyjnym i weryfikacji zastosowanych rozwiązań.

Efektem optymalizacji parametrów procesu produkcji kwasu siarkowego jest możliwość wydłużenia cykli produkcyjnych do nawet 4 lat bez postoju.

Optymalizacja parametrów pracy instalacji w całym cyklu produkcyjnym pozwala stabilizować wielkość emisji związków siarki do atmosfery. Zastosowanie techniki optymalizacyjnej wychodzi naprzeciw oczekiwaniom BAT w tym zakresie. Opracowana w Polsce technika wyprzedza rozwiązania zaproponowane przez UE i pozwala wydłużyć cykl produkcyjny z gwarancją stabilizacji emisji związków siarki.

Technologia

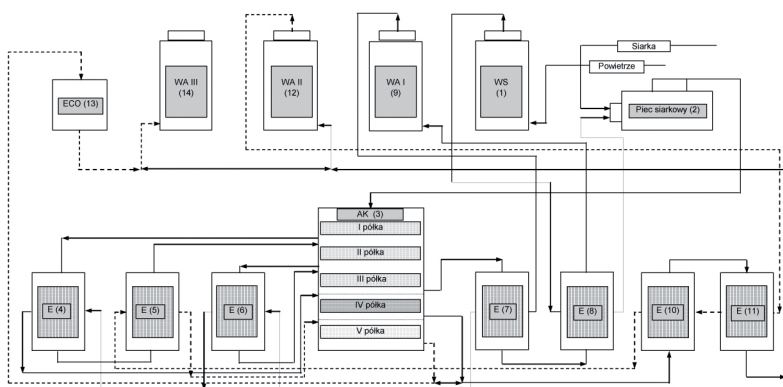
Zmiana technologii jest uznana przez BAT za właściwą drogę zmniejszenia emisji ditlenku siarki do atmosfery. Technologia przyszłości jest zatem technologia wielostopniowa TK/TA oparta na trzykrotnym kontaktowaniu SO_2 i trzykrotnej absorpcji SO_3 opracowana w Zakładzie Kwasu Siarkowego IOR – rysunek 9, 10 [17].



Rysunek 9. Schemat technologiczny instalacji kwasu siarkowego modernizowanej z DK/DA na TK/TA

Technologia pozwala zwiększyć wydajność procesu utleniania SO_2 do 99,99% przy stężeniu SO_2 w gazie 11-13%, a wielkość emisji związków siarki nie zależy od długości cyklu produkcyjnego i jest około 40 razy mniejsza (50ppm) w stosunku do możliwości technologii DK/DA. Wskaźnik zużycia siarki wynosi 327,1 kg/t MH, a wskaźnik ilości katalizatora 160-180 $\text{dm}^3/\text{t MH} \cdot 24\text{h}$.

Atrakcyjność tego rozwiązania wynika z bardzo dużych korzyści ekonomicznych i ekologicznych. Technologia umożliwia także intensyfikację produkcji kwasu bez przekroczenia dopuszczalnych norm emisyjnych. Ta technologia jest szczególnie atrakcyjną propozycją dla instalacji typu metalurgicznego, gdyż pozwala zmniejszyć gabaryty poszczególnych aparatów i gazociągów, zwiększyć wskaźniki odzysku siarki i zużycia energii, zminimalizować koszty budowy komina przy równoczesnej intensyfikacji części ogniowej (wzrost produkcji metalu). Obecnie istnieją podstawy do jej wdrożenia w tych instalacjach.



Rysunek 10. Schemat technologiczny nowo projektowanej instalacji kwasu siarkowego wg TK/TA

Podstawowe wskaźniki instalacji stosującej technologię TK/TA

Zdolność produkcyjna	min. 100 000 t MH/rok
Stężenie SO_2 w gazie	9 – 12% v/v bez korekty tlenu 12 – 18 z korektą tlenu
Aparat kontaktowy	5 półkowy
Układ półkowy	(3+1+1) lub (2+2+1)
Sposób utleniania	kataliza heterogeniczna
Stopień konwersji	min. 99,95 %
Stopień absorpcji	min. 99,995 %
Wielkość emisji SO_x	poniżej 50 ppmv
Wskaźnik zużycia katalizatora	160 – 180 dm^3/t MH*24h
Wskaźnik odzysku pary	1,15 kg/1 kg MH
Wskaźnik zużycia siarki	327,1 kgS/t H_2SO_4

Kierunek zmniejszania emisji związków siarki poprzez zmianę technologii jest preferowany przez BAT. Opracowane w Polsce rozwiązanie wyprzedza standardy technologiczne zawarte w BAT i stanie się techniką preferowaną do stosowania we wszystkich typach instalacji pracujących przy wyższych obciążeniach gazowym SO₂.

Katalizatory

Katalizatory do utleniania SO₂ odgrywają bardzo ważną rolę w procesie produkcji kwasu siarkowego. Obecnie powszechnie stosuje się katalizatory wanadowe, w których fazę aktywną tworzą związki wanadu, potasu i siarki naniesione na nośnik, którym jest krzemionka naturalna. Od składu fazy aktywnej zależy aktywność i temperatura zapłonu katalizatorów. Tak więc skład i właściwości fazy aktywnej określają przydatność katalizatora do procesu przemysłowego.

Dla określonych warunków pracy katalizatory promotorowane mogą być różnymi związkami alkalicznymi np. Na lub Cs), które zmieniając właściwości fazy aktywnej powodują zmiany ich własności katalitycznych. Katalizatory te charakteryzują się między innymi lepszymi parametrami kinetycznymi w zakresie wyższego ciśnienia cząstkowego SO₃ i niskich temperatur. Można przyjąć ogólny wzór chemiczny fazy aktywnej: K_xMe_{1-x}V(SO₄)₂ lub K_xMe_{1-x}V(SO₄)₃ (gdzie Me=Na, Cs). Skład jakościowy fazy zmienia się pod wpływem temperatury i środowiska reakcyjnego. Ta specyfika determinuje właściwości katalityczne katalizatora wanadowego. Wprowadzenie do fazy aktywnej np. związków cezu powoduje, że część fazy aktywnej zawierającej Cs zaczyna przechodzić w stan ciekły i rozpoczynać proces utleniania SO₂ nieco wcześniej – niższa temperatura zapłonu. Jeżeli przyrost temperatury wynikający z tego faktu jest na tyle duży, że pokrywa straty ciepła wtedy warstwa katalizatora rozpoczyna pracę w nieco niższej temperaturze. To oznacza, że zawartość cezu musi być odpowiednia, co w praktyce oznacza, że katalizator modyfikowany cezem jest około 3 krotnie droższy od katalizatora zwykłego.

W zakresie katalizatorów badania powinny pójść w kierunku układów niskotemperaturowych mniej wrażliwych na zmiany struktury i tekstury pod wpływem pracy w warunkach przemysłowych. Preferowany przez BAT

katalizator modyfikowany cezem o niższej temperaturze zapłonu i wyższej szybkości reakcji w zakresie niskich temperatur (360-400°C) nie spełnia takich wymagań, co zostało potwierdzone ocenami parametrów pracy aparatów kontaktowych.

Rozwiązania zmniejszające radykalnie właściwości katalityczne katalizatora lub mechanizm utleniania poprzez między innymi wykorzystanie właściwości niektórych substancji chemicznych, mogą stać się podstawą zmian rewolucyjnych w katalizie przemysłowej.

Nowe możliwości w zakresie katalizatora będą związane ze zmianą jego struktury i tekstury prowadzącą do obniżenia temperaturę zapłonu, zmianą struktury geometrycznej centrów aktywnych lub klastrów powierzchniowych oraz modyfikacją centrów aktywnych w kierunku poprawy warunków transportu tlenu między reagentami.

Od właściwości użytego katalizatora zależy wielkość emisji ditlenku siarki i częściowo tritlenku siarki. Obecnie zakłady mają wyznaczone (przyznane) limity emisyjne, których przekroczenie jest karalne.

Limity emisyjne SO₂ dla różnych typów fabryk kwasu siarkowego stosujących najlepszą dostępną technikę BAT oraz ich zależność od różnych czynników przedstawiono w tabeli 2, natomiast w tabeli 3 przedstawiono limity emisji kwasu siarkowego.

Tabela 2. Limity emisji SO₂ dla różnych typów fabryk i technik BAT

Typ fabryk	SO ₂ , %	PK/PA	DK/DA	PK/PA; 5 półek AK* lub IV półka z kat Cs	PK/PA + absorpcja końcowa SO ₂
kg SO ₂ /t MH					
Siarkowa	6 – 12	6,7 – 13,3	1,5 – 3,9	1,0 – 2,6	< 2
Pirytowa	8 – 10		2,6 – 3,9	1,5 – 3	< 2
Zn/Pb	4 – 9	7 – 12 4 – 6% SO ₂	1,7 – 3,3 6 – 12% SO ₂	1,5 – 2,5	< 2
Cu	3 – 13	6,5 – 20	1,2 – 3,3	1,2 – 2,5	< 2

* AK – aparat kontaktowy

Tabela 3. Limity emisji H_2SO_4 dla różnych typów fabryk i technik BAT

Typ fabryki	SO ₂ , %	PK/PA	DK/DA	PK/PA; 5 półek AK* lub IV półka z kat Cs	PK/PA + absorpcja końcowa SO ₂
kg H ₂ SO ₄ /t MH					
Siarkowa	6 – 12	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Pirytowa	8 – 10	0,2	0,2		
Zn/Pb	4 – 9	0,15 – 0,3 4 – 6% SO ₂	0,1 – 0,16 6 – 12% SO ₂		
Cu	3 – 13	0,06 – 0,35	0,05 – 0,2		

Wszystkie krajowe fabryki kwasu siarkowego stosujące opracowane rozwiązania w zakresie technologii i optymalizacji procesu nie przekraczają wyznaczonych limitów emisyjnych.

Układy węzłów kontaktowo - absorpcyjnych

Przyjęty schemat układów węzła kontaktowo – absorpcyjnego decyduje w dużym stopniu o możliwości autotermicznego przebiegu procesu.

W instalacjach typu siarkowego autotermiczna realizacja procesu przy obciążeniu min. 6% SO₂ nie następuje żadnych trudności.

Pomimo, że stosowanie tej technologii w instalacjach typu metalurgicznego w sposób autotermiczny było niezmiernie trudne ze względu na dużą zmienność składu gazu oraz natężenia przepływu i temperatury gazu procesowego, problem ten został w Polsce rozwiązany poprzez buforowanie międzystopniowego rozdzielacza ciepła po III półce aparatu kontaktowego – rysunek 6. Jednak zastosowane rozwiązanie zostało wymuszone istniejącym układem węzła kontaktowego i nie jest optymalne.

Opracowano koncepcję pozwalającą na bardziej optymalny międzypółkowy rozdzielacz ciepła poprzez wykorzystanie dynamicznego układu kinetycznego jaki istnieje pomiędzy I i II półką aparatu kontaktowego [18]. Możliwe są trzy rozwiązania aplikacyjne tej koncepcji. Pierwsze – stosowane przez Zakład Kwasu Siarkowego do optymalizacji parametrów procesu – polega na kontrolowanym zwiększeniu ilości katalizatora na II półce i stworzeniu możliwości przejmowania obciążenia z I półki. To rozwiązanie nie wymaga żadnej przeróbki węzła kontaktowego, jest jednak najmniej efektywne. Drugie

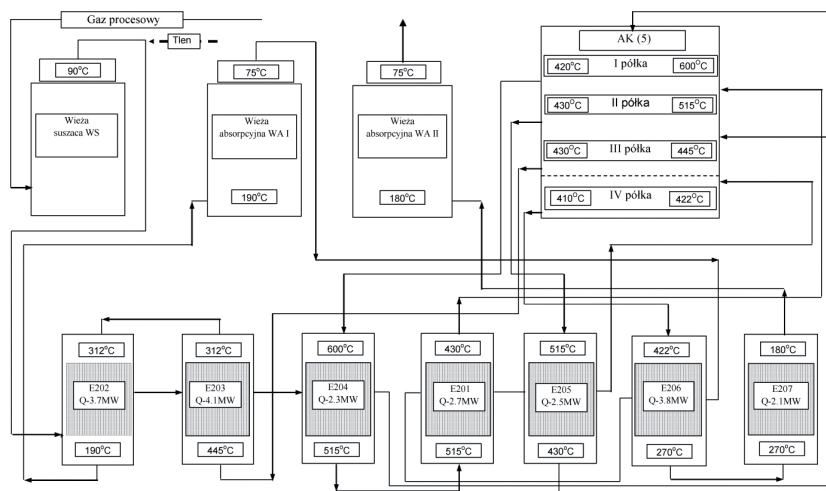
rozwiązanie polega na kontrolowanym przekazywaniu obciążenia na II półkę aparatu kontaktowego. Wymaga ono jednak zmiany w obiegu gazu na aparacie kontaktowym. Zaletą tego rozwiązania jest ilość wymienników ciepła po I półce. Wadą jest natomiast elastyczność dynamicznego układu kinetycznego.

Najbardziej racjonalnym rozwiązaniem – niekoniecznie najtańszym – jest wykorzystanie części ciepła po I półce do podgrzewania gazu procesowego i gazu po absorpcji międzystopniowej – rysunek 11.

Atrakcyjność tej koncepcji polega na efektywnym międzystopniowym rozdziale ciepła utleniania SO_2 . W początkowym okresie I półka będzie pracowała przy wyższej przemianie i ilość ciepła przeznaczana na podgrzanie gazu kierowanego na 2^o kontaktowania będzie większa. Po czasie, kiedy przemiana na I półce spadnie, ilość ciepła przekazywana z I półki będzie mniejsza jednak wzrośnie przemiana na II półce, a tym samym wzrośnie ilość ciepła przekazywana na podgrzanie gazu kierowanego na 2^o kontaktowania. W początkowym okresie cyklu daje to możliwość podgrzania gazu procesowego na I półkę przy maksymalnie dużym cieple przekazywanym z dynamicznego układu półkowego na podgrzanie gazu kierowanego na IV półkę. Spadek przemiany na I półce spowoduje wzrost przemiany na II półce, co zmieni temperaturowy przedział pracy półki. Ograniczy to jednocześnie ilość ciepła przekazywanego z I półki przy jednoczesnym wzroście ilości ciepła przekazywanego w wymienniku E205 po II półce na podgrzanie gazu po absorpcji międzystopniowej.

Układ dynamiczny pozwala w końcowym okresie cyklu produkcyjnego na przekazywanie po I półce optymalnej ilości ciepła, przy maksymalnej ilości ciepła przekazywanej po II półce.

Zaproponowane rozwiązanie pozwala dodatkowo eliminować niebezpieczeństwo pracy końcowego wymiennika po 1^o kontaktowania poniżej temperatury punktu rosy, wynikającej z poszukiwania ciepła do autotermicznej realizacji procesu.



Rysunek 11. Układ technologiczny fabryki z wykorzystaniem dynamicznego kinetycznie układu

Opracowane i stosowane są w krajowych instalacjach typu metalurgicznego rozwiązania węzła kontaktowego pozwalające na autotermiczną pracę instalacji przy obciążeniu niższym niż wyznaczone przez BAT. Nowe układy węzłów kontaktowo - absorpcyjnych powinny wykorzystywać dynamiczny układ kinetyczny jak i stanowią I i II półka AK i stosować optymalne dla danej instalacji rozwiązania techniczne. Rozwiązanie to przewyższa techniki BAT, a jego zastosowanie daje dodatkowe korzyści ekonomiczne.

Dywersyfikacja sposobów utylizacji SO₂

Po zmianie w Polsce systemu ekonomicznego przemysł kwasu siarkowego odczuwa okresowe trudności w równoważeniu popytu i podaży kwasu

siarkowego. Istniejące w każdym zakładzie metalurgicznym uwarunkowania powodują, że w zakresie podaży i popytu na kwas siarkowy całkowicie uzasadnione jest przygotowanie właściwego, buforującego rozwiązania pozwalającego zmniejszyć produkcję kwasu siarkowego na rzecz przerobu związków siarki w produkty zbywalne, przy zachowaniu kontroli nad popytem i podażą kwasu siarkowego w kraju.

Istnieje szereg metod i gotowych technologii usuwania ditlenku siarki z gazów, głównie z energetyki przemysłowej, polegających na ich absorpcji z wytworzeniem różnych produktów handlowych. Niektóre z tych metod zostały także sprawdzone w fabrykach kwasu siarkowego do usuwania ditlenku siarki z gazów odlotowych fabryk kwasu siarkowego, pracujących przy znacznym obciążeniu gazowym SO_2 lub pracujących według technologii PK/PA. Istnieją także sprawdzone rozwiązania wykorzystania SO_2 z fabryk kwasu siarkowego do innych celów, np. do produkcji ciekłego ditlenku siarki.

Brak jest natomiast rozwiązań lub metod przerobu tritlenku siarki z gazów fabryk kwasu siarkowego poza produkcją oleum.

Przy opracowywaniu rozwiązania należy uwzględnić istniejące uwarunkowania, takie między innymi jak: limity emisyjne SO_x , konieczność całkowitej autotermiczności procesu produkcji kwasu, parametry projektowe (powierzchnia czynna aparatu kontaktowego, prędkość liniowa przepływu gazu, rozkład katalizatora, wielkość produkcji, warunki kinetyczne i cieplne realizacji procesu), oczekiwania postawione przez Zakład w zakresie odciążenia ilości produkowanego kwasu oraz możliwość zbycia produktów.

Korzystnym rozwiązaniem dywersyfikacji ditlenku siarki może być produkcja wodorosiarczanu(IV) sodowego, ciekłego SO_2 lub produkcja oleum. Realizacja tych koncepcji musi uwzględniać możliwości zbytu otrzymanych produktów.

Korzystnym rozwiązaniem może być także produkcja gipsu syntetycznego zarówno z ditlenku siarki (gaz procesowy wchodzący na fabrykę kwasu siarkowego) jak również mieszaniny tritlenku i ditlenku siarki (gaz technologiczny po 1^o kontaktowania). Rozpatrując tą koncepcję należy uwzględnić istniejące uwarunkowania kryterialne, takie jak sprawność absorpcji SO_3 , jednorodność chemiczna produktu, zawartość w produkcie zanieczyszczeń metalicznych charakterystycznych dla realizowanego procesu produkcji oraz zanieczyszczeń charakterystycznych dla katalizatora, zawartość wilgoci i wody w produkcie handlowym.

Należy poszukiwać rozwiązań prowadzących do dywersyfikacji sposobów usuwania SO_2 z gazów, które uniezależnią fabryki typu metalurgicznego od wahań popytu i podaży kwasu siarkowego. Takimi rozwiązaniami mogłaby być produkcja wodorosiarczanu(IV) sodu, ciekłego SO_2 , oleum czy gipsu syntetycznego jako produktu handlowego.

Należy także uwzględnić rozwiązanie takich problemów jak: ciepło reakcji sorpcji SO_3 w roztworach oraz objętość ścieków i sposób ich wykorzystania, usunięcia z gazu poreakcyjnego kropel i mgły kwasu siarkowego, usunięcia z gazu poreakcyjnego nadmiaru wilgoci, stworzenia warunków wymiany masy gwarantujących większą sprawność absorpcji SO_2 przy wyższych zawartościach usuwanego składnika w gazie, stworzenia warunków do całkowitego dotlenienia siarczanów(IV) w przypadku sorpcji SO_2 przy wyższych zawartościach w gazie.

3. PODSUMOWANIE

Krajowy przemysł kwasu siarkowego jest systematycznie modernizowany.

W procesie oczyszczania gazu po wyprażeniu rud metali nieżelaznych stosuje się rozwiązania preferowane przez BAT gwarantujące wysoką czystość gazu przerabianego na kwas siarkowy.

Stosowane rozwiązania w zakresie absorpcji wilgoci i tritlenku siarki nie odbiegają od standardów wyznaczonych przez BAT, a optymalizacja procesów gwarantuje bardzo wysokie, stabilne sprawności absorpcji.

Wszystkie krajowe instalacje stosują preferowaną przez BAT technologię DK/DA, albo akceptowaną (PK/PA + absorpcja końcowa SO_2). Dzięki opracowanym rozwiązaniom instalacje mogą pracować autotermicznie.

Do utleniania SO_2 stosuje się katalizatory wanadowe zgodnie z obowiązującymi standardami, dobrane w sposób właściwy do warunków realizacji procesu.

Stosowana w niektórych fabrykach optymalizacja parametrów pracy instalacji pozwala stabilizować wielkość emisji związków siarki do atmosfery. Zastosowanie tej techniki wychodzi naprzeciw oczekiwaniom BAT w tym zakresie, wyprzedza rozwiązania zaproponowane przez UE i przynosi wymierne efekty ekonomiczne.

Realizowany w Polsce kierunek zmniejszania emisji SO_x poprzez zmianę technologii jest preferowany przez BAT. Opracowane w Polsce rozwiązanie w zakresie technologii TK/TA wyprzedzają standardy BAT. Istnieją warunki do jej wdrożenia w instalacjach typu metalurgicznego.

Fabryki stosujące opracowane rozwiązania w zakresie technologii i optymalizacji procesu nie przekraczają wyznaczonych limitów emisyjnych.

Nowe możliwości w zakresie katalizatora powinny być związane ze zmianą jego struktury i tekstury, modyfikacją struktury geometrycznej centrów aktywnych lub klastrów powierzchniowych w kierunku poprawy warunków transportu tlenu.

Nowe układy węzłów kontaktowo – absorpcyjnych powinny wykorzystywać dynamiczny układ kinetyczny jaki stanowią I i II półka AK i stosować optymalne rozwiązania techniczne dla danych warunków realizacji procesu.

Należy poszukiwać rozwiązań prowadzących do dywersyfikacji sposobów usuwania SO_2 , uniezależniających od wahań popytu i podaży kwasu.

Konsekwencją prowadzonej modernizacji przemysłu kwasu siarkowego jest wyraźna poprawa stanu środowiska objętego emisjami tych zakładów, co stwarza możliwości jego rolniczego wykorzystania.

4. LITERATURA

1. Grzesiak P., Schroeder G. Kwas siarkowy(VI).
2. Kruszka F., Wartalski A. Karty z historii polskiego przemysłu chemicznego. SiiTPChem Warszawa 1996 ISBN83-903724-4-4
3. Grzesiak P. Kwas siarkowy. Tom 1. Metody i technologie produkcji kwasu siarkowego. IOR Poznań 2002, ISBN 83-916204-2-5.
4. Grzesiak P., Grobela M. (2005). Możliwości ograniczenia emisji związków siarki z fabryk kwasu siarkowego w wyniku optymalizacji procesów. (51-66). W Chemiczne aspekty badań środowiska. Tom 3. Schroeder G. (red.) UAM Poznań ss. 81 ISBN 83-89936-04-6
5. Grzesiak P. (2000). Technologiczne możliwości ograniczenia emisji związków siarki z fabryk kwasu siarkowego. 107-119. W STAN AKTUALNY , PERSPEKTYWY ROZWOJU HUTNICTWA W ZGH BOLESŁAW. ZGH Bukowno 156 ss
6. Grzesiak P. (2006). Polski przemysł kwasu siarkowego w realiach unii europejskiej. (47-53). W Chemia w zrównoważonym rozwoju. Ss. 650. PAN Poznań, UAM Poznań, ISBN 83-89723-Y
7. Grzesiak P., Chrzanowski Z., Schroeder G. (2006). Możliwości wykorzystania obszarów objętych emisjami przemysłowymi do

- produkcji energii odnawialnej (17-28). W *Chemiczne aspekty badań środowiska*. Tom 4. Schroeder G. (red.) UAM Poznań ss. 91 ISBN 83-89936-15-1
8. Grzesiak P. *Kwas siarkowy*. Tom 3. *Rozwój produkcji kwasu siarkowego w Polsce*. IOR Poznań 2004, ISBN 83-89867-15-X.
 9. *Best Available Techniques Reference Document on the Production of Sulphuric Acid*. BAT Reference Document on the Production of Sulphuric Acid. Brussels 1998
 10. Grzesiak P. *Kwas siarkowy*. Tom 2. *Najlepsze dostępne techniki w produkcji kwasu siarkowego*. IOR Poznań 2004, ISBN 83-916204-7-6
 11. Grzesiak P. (2002). *Produkcja kwasu siarkowego w hutnictwie metali nieżelaznych. Część 1. Metody, technologie i przygotowanie gazu. Rudy i Metale Nieżelazne* 3, 112 ÷ 119
 12. Chmielarz A., Traczewski W., Koryciński Z. (2001). *Oczyszczanie gazów technologicznych w pilotowej instalacji skrubera DynaWave*. (77-82). W „*Kwas siarkowy na progu integracji europejskiej*” (Red. Grzesiak P., Schroeder G., Pruszyński S.), Instytut Ochrony Roślin, Poznań ISBN 83-916204-0-9 SS 391
 13. Kadłubiec A. (2003). *Przegląd współczesnych rozwiązań technologiczno-aparaturowych, dla węzłów chłodzenia i mycia gazów, w fabrykach kwasu siarkowego przy hutach metali kolorowych*. (255-236). W „*Kwas siarkowy nowe wyzwania*” (Red. Grzesiak P., Schroeder G., Pruszyński S.), Instytut Ochrony Roślin, Poznań ISBN 83-916204-9-2 SS 292
 14. Grzesiak P. *Kwas siarkowy*. Tom 5. *Katalizatory wanadowe do utleniania SO₂*. IOR Poznań 2005, ISBN 83-89867-50-8
 15. Grzesiak P. (2001). *Najlepsze dostępne techniki BAT w przemyśle kwasu siarkowego*. 9 ÷ 28. W *KWAS SIARKOWY NA PROGUE INTEGRACJI EUROPEJSKIEJ*. IOR Poznań 391 ss. ISBN 83-916204-0-9
 16. Grzesiak P. (2006) *Kwas Siarkowy*. Tom 7. *Optymalizacja pracy fabryk kwasu siarkowego typu metalurgicznego pracujących wg technologii PK/PA* ss. 100 Instytut Ochrony Roślin Poznań ISBN 83-89867-75-3_
 17. Grzesiak P. *Kwas siarkowy*. Tom 4. *Nowoczesna technologia produkcji kwasu siarkowego TK/TA*. IOR Poznań 2005, ISBN 83-89867-20-6.
 18. Grzesiak P. (2008) *Kwas siarkowy – nowe możliwości* (7-24). W *Kwas Siarkowy – Nowe Możliwości*. (Red. Grzesiak P., Schroeder G. Pruszyński S.) 383 ss. IOR PIB Poznań. ISBN 978-83-89867-30-8

Rozdział V

CHARAKTERYSTYKA EKOLOGICZNA ODPADÓW Z PRODUKCJI KWASU SIARKOWEGO

Joanna Łukaszyk, Piotr Grzesiak

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

1. WSTĘP

W procesie produkcji kwasu siarkowego powstają odpady stałe, ciekłe i gazowe, których deponowanie w środowisku powoduje jego systematyczne zanieczyszczanie.

Jako odpady przemysłowe kwalifikujemy produkty uboczne powstające w procesach chemicznych, które nie znajdują dalszego zastosowania. Specyfika produkcyjna i asortyment produkowanych związków chemicznych powoduje, że odpady z przemysłu chemicznego są trudne w zagospodarowaniu.

Do odpadów stałych zalicza się pyły zawierające metale ciężkie oraz zużyty katalizator wanadowy, zawierający także metale ciężkie. Natomiast do odpadów ciekłych zalicza się tzw. odpadowe kwasy siarkowe zawierające metale ciężkie, natomiast do odpadów gazowych zalicza się związki siarki (dیتlenek siarki, trیتlenek siarki, mgła i krople kwasu siarkowego).

Wielkość powstających odpadów zależy od wydajności instalacji, parametrów prowadzenia procesu, stosowanej technologii produkcji kwasu oraz stosowanych urządzeń dodatkowych i ich sprawności.

Przy omawianiu wpływu odpadów przemysłowych na ekosystem należy uwzględnić ich synergizm zmieniający często mechanizm ich oddziaływania na środowisko. Metale ciężkie deponowane do środowiska w postaci różnych odpadów przemysłowych występują najczęściej w formie tlenkowej, nierozpuszczalnej w środowisku glebowym, co dodatkowo stabilizuje ich

migrację środowiskową. Jednak pod wpływem emisji gazowej, która posiada charakter silnie kwaśny następuje ich stopniowe uruchamianie i przedostawanie się do roślin i łańcuchów pokarmowych zwierząt oraz ludzi.

Dlatego ważnym jest poznanie charakterystyki ekologicznej podstawowych odpadów powstających w procesie produkcji kwasu siarkowego.

2. CHARAKTERYSTYKA EKOLOGICZNA ODPADÓW

Odpady przemysłowe z produkcji kwasu siarkowego powstają na różnych etapach przebiegu procesu [1]. Odpady mogą powstawać zarówno w głównym strumieniu technologicznym (np. zużyty katalizator, kwasy odpadowe), jak również w strumieniach ubocznych (np. odpady z odsiarczania spalin).

Znaczącym odpadem jest zużyty katalizator wanadowy. Zgodnie z wymogami BAT oraz Ustawą o odpadach z 2001 roku powstające odpady produkcyjne powinny być przerabiane do uzyskania cech produktu zbywalnego.

3. CHARAKTERYSTYKA ODPADÓW STAŁYCH

3.1. ZUŻYTY KATALIZATOR

Poważnym zagrożeniem środowiska związanym z produkcją kwasu siarkowego jest z całą pewnością zużyty katalizator wanadowy. Postępująca dezaktywacja wywołana zmianami fazowymi zachodzącymi w strukturze i teksturze katalizatorów powoduje konieczność wycofania katalizatorów z eksploatacji [2]. Współczynnik dezaktywacji względnej, będący miarą spadku aktywności eksploatowanych katalizatorów, jest funkcją czasu i warunków pracy katalizatorów.

W wyniku badań podjętych nadrozwiązaniem problemu odpadów katalizatora wanadowego stwierdzono, że część składowanych katalizatorów zawiera, oprócz składników fazy aktywnej, również niebezpieczne zanieczyszczenia (metale ciężkie) wprowadzane do fazy aktywnej katalizatorów w okresie pracy w warunkach przemysłowych – dotyczy to instalacji typu metalurgicznego. Od sposobu ich składowania zależy skala przedostawania się tych zanieczyszczeń do środowiska, co w konsekwencji powoduje jego degradację.

Problem składowania katalizatorów wycofanych z eksploatacji jest problemem globalnym ze względu na ilość składowanych odpadów. W wyniku recesji gospodarczej zatrzymano w Polsce na przełomie lat 80/90 kilkanaście fabryk kwasu siarkowego. W efekcie wzrosła ilość deponowanych odpadów produkcyjnych o nieznanym stopniu dalszej przydatności przemysłowej. Szacuje się, że ilość składowanych katalizatorów może wynosić ponad 3 tys.

ton.

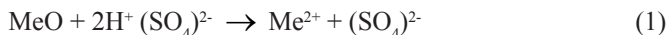
Obserwuje się zainteresowanie przemysłu badaniami mającymi na celu rozwiązanie tego problemu w sposób kompleksowy.

Katalizatory pochodzące z instalacji typu metalurgicznego zawierają zanieczyszczenia szkodliwe, poziom ilościowo – jakościowy zależy od warunków pracy i składu przerabianego koncentratu. Katalizatory wycofane z dalszej eksploatacji z fabryk przerabiających gaz po wyprażeniu rud miedziowych zawierają miedź i w mniejszych ilościach cynk i ołów, natomiast katalizatory z fabryk cynku i ołowiu zawierają w większej ilości cynk i ołów, w mniejszej ilości miedź.

Podstawowym szkodliwym makro zanieczyszczeniem w katalizatorach wycofanych z eksploatacji przemysłowej jest wanad, natomiast obecność mikro zanieczyszczeń (Cu, Zn, Pb, Hg, Cd) jest zależna od typu instalacji.

Szkodliwość ekologiczna tych depozytów jest związana z zawartością wolnego SO₃ od 0,03-0,16% oraz wilgoci, która może wynosić kilka do kilkudziesięciu procent. Obecność wolnego SO₃, siarczanów i wilgoci powoduje, że kwasowość odcieku może wynosić około pH 1-2. Tak więc składowane katalizatory mogą być źródłem zagrożenia ekologicznego środowiska. Zagrożenie to wynika głównie z możliwości przedostania się do gleb i wód szkodliwych związków chemicznych znajdujących się w katalizatorach. Kwasowość odcieku może systematycznie wzrastać, co spowoduje wzrost mobilności zawartych w odpadzie zanieczyszczeń.

Największe zagrożenie ekologiczne stanowią katalizatory źle magazynowane. W takim przypadku pojawia się możliwość przedostawania do środowiska szkodliwych zanieczyszczeń [3]. Wskaźnik bioakumulacji tych pierwiastków jest różny i kształtuje się następująco: Zn > Hg > Cd > Pb > V. Pierwiastki te wykazują szkodliwe oddziaływanie na organizmy żywe. Ich stężenie w środowisku jest ściśle określone, a stopień szkodliwości zanieczyszczeń jest zróżnicowany. Niebezpieczeństwo wynikające z obecności tych zanieczyszczeń w ekosystemie potęgowane jest 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. Przy dostępie wilgoci tlenki metali zawarte w katalizatorze będą ulegały rozpuszczeniu pod wpływem własnego odcieku, przechodząc w formę siarczanową.



Iloczyn rozpuszczalności tych soli jest różny i zależy od pH środowiska.

Problemem ekologicznym będą także pozostałości po przerobieniu zużytych mas wanadowych. Oferowanych jest szereg metod odzysku wanadu i potasu ze zużytych katalizatorów. W zależności od zastosowanej metody powstawać będą różne odpady, których składowanie bez ekologicznego zabezpieczenia będzie wpływać na pogorszenie stanu środowiska. Jednak odzysk wanadu ze zużytych katalizatorów jest procesem złożonym i trudnym do realizacji przemysłowej ze względu na występowanie wanadu na różnym stopniu utleniania i w postaci związków chemicznych o różnych i odmiennych właściwościach. Także żelazo występuje w postaci różnych połączeń z wanadem i potasem (typu $K_3Me(SO_4)_3$ i $KMe(SO_4)_2$ gdzie $Me=V, Fe$), a ich odzysk jest bardzo trudny.

Do głównych szkodliwych zanieczyszczeń znajdujących się w zużytych katalizatorach zalicza się wanad i jego związki oraz związki miedzi, cynku, ołowiu, kadmu i rtęci [4]. Wanad przy stężeniu poniżej 0,5 ppm uważany jest za składnik niezbędny do prawidłowego rozwoju niektórych organizmów roślinnych i zwierzęcych. Jednak stężenie powyżej 0,5 ppm jest toksyczne dla większości roślin. Wanad posiada wyraźne właściwości biofilne, co oznacza, że łatwo podlega koncentracji biochemicznej i gromadzeniu się w organizmach żywych. W środowisku wanad może występować na różnym stopniu utlenienia w wyniku zachodzących procesów chemicznych i biochemicznych, co zwiększa jego szkodliwe oddziaływanie na ekosystem ze względu na łatwość pobierania wanadu przez rośliny. Główną rolę odgrywają zazwyczaj procesy zachodzące pod wpływem drobnoustrojów oraz kompleksowego wiązania wanadu przez substancje organiczne. Wanad ogranicza biologiczną aktywność gleb, powodując słabszą mineralizację substancji organicznej.

Miedź występuje w postaci jonów dwu- i jednowartościowych lub w postaci jonów skompleksowanych [4]. Miedź wykazuje tendencję do podstawiania innych dwuwartościowych kationów (np. Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+}) w kompleksach sorpcyjnych. W większości gleb znaczna ilość miedzi związana jest z substancją organiczną. Mechanizm wiązania miedzi w glebach jest przedmiotem szczegółowych badań ze względu na duże znaczenie, jakie obieg miedzi ma zarówno dla rolnictwa, jak i dla ochrony środowiska. Do czynników, które wpływają na zachowanie się miedzi w glebach należą: odczyn gleby, substancja organiczna, wodorotlenki Fe, Mn i Al, minerały ilaste (ilość i rodzaj) oraz interakcje z innymi pierwiastkami (głównymi, podrzędnymi i śladowymi). Jedynie mała część miedzi w glebach występuje w formach ruchliwych, tzn. w formach łatwo rozpuszczalnych i wymiennych. W glebach o niskich wartościach pH występuje duża ruchliwość kationowych form miedzi, a w miarę wzrostu pH przeważają ruchliwe formy anionowe. Istotną rolę w wiązaniu miedzi w niektórych glebach mogą także

spełniać drobnoustroje. Stężenie miedzi w roztworach glebowych jest funkcją dwóch właściwości gleb, składu mechanicznego i odczynu. W warunkach zmiennego potencjału oksydacyjno-redukcyjnego miedź może zostać uruchomiona i przedostawać się do wód gruntowych. Miedź jest niezbędnym składnikiem roślin do ich normalnego rozwoju i wzrostu. Wchodzi ona w skład różnych enzymów i białek, które biorą udział w specyficznych procesach metabolicznych. Bierze udział w głównych procesach fotosyntezy, oddychania, przemian związków azotowych i powstawania białek, transportu węglowodanów oraz metabolizmu błon komórkowych, wpływając na ich przepuszczalność, reguluje procesy powstawania DNA i RNA, a zatem i generatywną reprodukcję roślin, bierze udział w mechanizmach odpornościowych na choroby. Toksyczne oddziaływanie miedzi polega głównie na uszkodzeniu komórek korzeniowych i ograniczeniu ich wzrostu, zmianach w przepuszczalności błon komórkowych, zwiększających wydzielanie niektórych kationów, np. K^+ , PO_4^{3-} , zahamowaniu transportu elektronów w procesie fotosyntezy. Toksyczność miedzi występuje na glebach przenawożonych tym pierwiastkiem lub skażonych na skutek nadmiernego i długiego stosowania miedziowych preparatów ochrony roślin lub opadu pyłów.

Cynk jest jednym z bardziej ruchliwych metali w glebie, na co wpływają zarówno jego formy wymienne, jak i związki z substancją organiczną [4]. Proporcjonalny udział jego form w glebie zmienia się znacznie pod wpływem różnych czynników. Jednak substancja organiczna gleb tworzy dosyć trwałe wiązania z cynkiem i dlatego następuje jego akumulacja w powierzchniowych poziomach gleb mineralnych i w glebach organicznych. Cynk jest także silnie wiązany przez tlenki Fe i Mn. Stężenie cynku w naturalnych roztworach glebowych mieści się w granicach 60 – 2200 $\mu\text{g/l}$, a najwyższe wartości przypadają na lekkie gleby kwaśne. Toksyczne działanie cynku na rośliny zależy zarówno od czynników glebowych, jak i roślinnych. Rośliny wyższe pobierają na ogół cynk proporcjonalnie do jego stężenia w glebie i dlatego zanieczyszczenie gleb tym metalem stanowi zagrożenie zwiększenia jego ilości w łańcuchu żywieniowym. Niedobór cynku objawia się najszybciej u roślin jednoliściennych chlorozą międzyżyłkową. Na liściach występują plamki fioletowo-czerwone, a rozwój roślin ulega zahamowaniu. Przed wystąpieniem symptomów wizualnych, brak cynku w roślinach powoduje zaburzenia w procesach metabolicznych i rozwojowych.

Ołów posiada trujące właściwości znane od dawna [4]. Wykazuje słabą migrację w środowisku glebowym, co oznacza głównie powierzchniowe zanieczyszczenie gleby spowodowane czynnikami antropogenicznymi. Ołów rzadko występuje w roztworze w postaci kationu Pb^{2+} , tworzy natomiast jony

kompleksowe, jak np. PbOH^+ i $\text{Pb}(\text{OH})_2^{2-}$, które w znacznym stopniu regulują procesy sorpcji i desorpcji. Jest on silnie wiązany przez większość komponentów glebowych, a szczególnie przez konkretne Fe i Mn. Sorbowany jest także przez minerały ilaste, wodorotlenki Fe i Al oraz przez substancję organiczną. Wytrącanie ołowiu w postaci węglanów i fosforanów jest istotnym procesem decydującym o jego unieruchamianiu w glebach przy $\text{pH} > 6,5$. W glebach kwaśnych natomiast dominują formy ołowiu w związkach organicznych, które mogą zarówno zwiększać, jak i obniżyć jego migrację. Ruchliwe formy ołowiu w glebach kwaśnych występują głównie jako kationy Pb^{2+} i PbHCO_3^+ oraz kompleksy organiczne. W glebach alkalicznych natomiast dominują: PbOH^+ i $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$. Ekologiczne zagrożenie związane z koncentracją ołowiu w górnych poziomach gleb wiąże się również z przyswajaniem tego metalu przez mikroorganizmy oraz mezofaunę (np. dżdżownice). Ołów dostaje się do gleb z różnych źródeł i w różnych formach, które podlegają transformacji zarówno chemicznej, jak i biologicznej. Ołów podlega akumulacji głównie w poziomach powierzchniowych, co jest przyczyną znacznego nagromadzenia tego metalu zarówno wskutek jednorazowego dużego zrzutu, jak i małego ale długotrwałego zanieczyszczenia. Ołów podlega także akumulacji w obecności związków fosforanowych. W wyniku dużej koncentracji ołowiu spada aktywność biologiczna gleby, w następstwie czego nagromadzone kwasy huminowe zwiększają rozpuszczalność ołowiu i wzrost jego migracji. Do czynników wyraźnie ograniczających pobieranie ołowiu należą przede wszystkim wzrost odczynu gleby i spadek temperatury otoczenia. Ołów pobrany przez korzenie zostaje w nich nagromadzany, a stopień transportu do zielonych części rośliny jest bardzo ograniczony.

Dużą toksyczność kadmu stwierdzono stosunkowo niedawno [4]. Potencjalne zagrożenie skażenia środowiska przyrodniczego kadmem jest duże, gdyż podlega on zarówno antropogenicznej koncentracji, jak i wyjątkowo łatwej bioakumulacji. Ponieważ metal ten przejawia także wysoki stopień toksyczności dla człowieka i zwierząt, konieczna jest stała kontrola zanieczyszczenia środowiska, a zwłaszcza produktów żywnościowych. W glebach o $\text{pH} 4,5\text{--}5,5$ kadm jest bardzo mobilny, a przy wyższych wartościach ulega unieruchomieniu, tworząc przede wszystkim węglany. W większości gleb jednak kompleksowe kationy kadmu (np. CdOH^+) utrzymują nadal jego aktywność. Wykazano, że w miarę wzrostu alkaliczności gleb spada sorpcja kadmu, przypuszczalnie wskutek wypierania go z kompleksu sorpcyjnego przez kationy metali alkalicznych, np. Ca^{2+} , Mg^{2+} . Duże ilości kadmu wprowadzane są także do gleb łącznie z nawozami fosforowymi i odpadami komunalnymi. Kadm jest przyswajany przez rośliny bez względu na właściwości gleb. Niemniej jednak kwaśny odczyn

gleb uważany jest zgodnie za najważniejszy czynnik wpływający na zwiększoną jego fitoprzyswajalność. Transport kadmu w roślinie jest także łatwy, ale przy zwiększonym pobieraniu pozostaje głównie akumulowany w korzeniach, nawet w przypadkach absorpcji przez blaszki liściowe. Zanieczyszczenie gleb kadmem jest istotnym zagrożeniem skażenia roślin. Na wszystkich glebach o podwyższonej jego zawartości rośliny wykazują znaczne wzbogacenie w ten metal.

Specyficzną właściwością rtęci metalicznej jest występowanie w postaci ciekłej i gazowej [4]. Ponadto pierwiastek ten wykazuje szczególną łatwość przechodzenia w różne stadia utleniania w zależności od warunków środowiska, zarówno w wyniku reakcji chemicznych, jak i pod wpływem czynników biologicznych, a zwłaszcza aktywności bakterii. Bakterie wydzielające H_2S przyczyniają się do wytrącania siarczku rtęci w glebach lub osadach. Również uruchamianie rtęci w glebach zachodzi dzięki bakteriom, które powodują powstawanie łatwo rozpuszczalnych jej związków, a mianowicie metylo-dwumetylortęci, jak również rozkładają je, uwalniając rtęć w postaci metalicznej. Sorpcja jonów rtęci jest najsilniejsza w środowisku o pH 7,5 – 8,0, w którym uwolnione jony $HgOH^+$ przechodzą w związek $Hg(OH)_2$. Związki rtęci obniżają biologiczną aktywność gleb. W osadach wytrąca się często nierozpuszczalny siarczek rtęci, który dopiero po utlenieniu do siarczynu może podlegać metylacji, a więc włączeniu w przyrodniczy obieg. Rtcę nie podlega na ogół dużej koncentracji w roślinach i nie spełnia w nich żadnej określonej funkcji metabolicznej.

4. CHARAKTERYSTYKA ZANIECZYSZCZEŃ GAZOWYCH

4.1. DITLENEK SIARKI (SO_2)

Największym zagrożeniem dla ekosystemu są związki siarki, których obecność w atmosferze wpływa na zmianę stosunków ilościowo – jakościowych zachodzących w biosferze i powoduje zaburzenie równowagi ekologicznej ekosystemu [5]. Zmiana tych stosunków wpływa ujemnie na wszystkie formy życia biologicznego. Ten rodzaj zagrożenia występuje we wszystkich typach fabryk kwasu siarkowego, przy czym najmniejsza emisja związków siarki występuje w instalacjach typu siarkowego.

Ditlenek siarki wykazuje szkodliwe działanie na rozwój roślin. W pobliżu zakładów emitujących ditlenek siarki można zaobserwować zamieranie roślinności. Obecność kilku mg/m^3 powietrza powoduje już po kilku godzinach uszkodzenie liści, które wkrótce całkowicie obumierają. Stężeniem mogącym wywołać chemiczne uszkodzenie roślin jest średnio $0,5 mg/m^3$ ditlenku siarki

w okresie miesiąca, a w przypadku roślin bardziej wrażliwych – nawet stężenie 0,01 – 0,02 mg/m³.

Tritlenek siarki z wodą reaguje bardzo gwałtownie, czasami wybuchowo i silnie egzotermicznie z wytworzeniem kwasu siarkowego (VI). W kontakcie z wilgocią zawartą w roślinach powstaje silnie żrąca mgła kwasu siarkowego. Tritlenek siarki charakteryzuje się wchodzeniem w gwałtowną reakcję z wieloma związkami chemicznymi lub substancjami biologicznie czynnymi. Tritlenek siarki w kontakcie z roślinami działa silnie żrąco, niszczy tkankę powodując głęboką martwicę.

Kwas siarkowy jest kwasem mocnym, w roztworach wodnych całkowicie zdysocjowanym ($\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^{1+} + \text{HSO}_4^{1-}$ $K_1 =$ bardzo duża, $\text{HSO}_4^{1-} \rightleftharpoons \text{H}^{1+} + \text{SO}_4^{2-}$ $K_2 = 1,2 \times 10^{-2}$). Jest silnym środkiem utleniającym, zwłaszcza gdy jest stężony i gorący, redukuje się wówczas do dwutlenku siarki. Wiąże wodę, jest więc dobrym środkiem suszącym i odwadniającym. Oddziałując na substancje organiczne powodując ich zwęglenie. Jest bardzo silnym środkiem odwadniającym, który powoduje, że niektórym związkom odbiera nawet wodę związaną konstytucyjnie.

5. CHARAKTERYSTYKA ZANIECZYSZCZEŃ CIEKŁYCH

5.1. ODPADOWE KWASY SIARKOWE

Kwasy tzw. odpadowe powstają w procesie przygotowania gazu powstałego z pirometalurgicznego przerobu rud metali nieżelaznych oraz na różnych etapach przerobu metalu. Ze względu na swoją szkodliwość kwasy te są chemicznie stabilizowane przed skierowaniem na składowisko odpadów półstałych. Trudności w ich 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, a od stężenia zależy zawartość zanieczyszczeń metalicznych i arsenu. Do niedawna praktycznie wszystkie kwasy odpadowe zrzucano do kanalizacji i kierowano do ogólnozakładowych oczyszczalni ścieków, gdzie w wyniku stosowanych zabiegów chemiczno-fizycznych usuwano zanieczyszczenia. Wzrost wymogów w zakresie ochrony środowiska i nakładanie kar spowodowały konieczność stosowania skuteczniejszej metody utylizacji kwasów odpadowych, polegającej na trwałym wytrącaniu zanieczyszczeń metalicznych oraz neutralizacji roztworu kwasu pozbawionego tych zanieczyszczeń.

Poważnym problemem jest oczyszczanie kwasów odpadowych od arsenu. Jego obecność w gazie procesowym komplikuje otrzymywanie metalu i proces utylizacji SO₂ do kwasu siarkowego ze względu na zatrucie katalizatora

wanadowego oraz obniżenie jakości i wartości handlowej kwasu. Dopuszczalna zawartość arsenu w ściekach wynosi zaledwie 0,2 ppm, natomiast w kwasie handlowym wynosi poniżej 1 ppm i jest ona coraz bardziej rygorystycznie przestrzegana. Wybór metody oczyszczania kwasu odpadowego zależy od formy chemicznej arsenu oraz składu i właściwości roztworu. W przypadku zastosowania metody polegającej na wytrąceniu arsenu w postaci siarczkowej nie istnieje wtórny problem zanieczyszczania środowiska tego typu depozytami. Natomiast przy stosowaniu innych, mniej skutecznych metod taki problem powstanie i będzie wymagał indywidualnego zdefiniowania.

Ponieważ w kwasach odpadowych znajdują się wszystkie omawiane wcześniej szkodliwe zanieczyszczenia metaliczne skutki ich obecności w środowisku są identyczne.

6. PODSUMOWANIE

W produkcji kwasu siarkowego powstają odpady, a ich rodzaj i ilość zależy od typu instalacji, wielkości produkcji kwasu, stosowanej technologii, możliwości zapewnienia optymalnych parametrów pracy instalacji w cyklu produkcyjnym oraz skuteczności stosowanych urządzeń wspomagających.

Należy dokonać identyfikacji źródeł i skali zagrożenia środowiska naturalnego wytwarzanymi odpadami zgodnie z wymogami obowiązującego ustawodawstwa.

Należy stosować dostępne techniki w zakresie usprawnienia procesu produkcji kwasu siarkowego prowadzące do minimalizacji ilości powstających odpadów.

7. LITERATURA

1. Grzesiak P., Schroeder G. Kwas siarkowy (VI). Technologia, ekologia, analityka, ekonomia. Uniwersytet Adama Mickiewicza, Poznań 1999 r. ISBN 83-904685-6-5
2. Grzesiak P. Kwas siarkowy. Tom 5. Katalizatory wanadowe do utleniania SO_2 . WN Instytut Ochrony Roślin, Poznań 2005, ISBN 83-89867-50-8
3. Grzesiak J., Grzesiak P., Rosada J. Charakterystyka pierwiastków emitowanych do atmosfery w procesie produkcji miedzi. (59-96). W *Chemiczne aspekty badań środowiskowych* (Red. Szchroeder G.) Tom 1. Uniwersytet Adama Mickiewicza Wydział Chemii Poznań 2003. ISBN-83-919644-0-X

4. Grzesiak J. Charakterystyka zanieczyszczeń powstających w procesie produkcji kwasu siarkowego. (55-77). W *Kompleksowe zagospodarowanie szkodliwych odpadów katalizatora wanadowego stosowanego do utleniania SO₂*. Tom 1. (Red. Trypuć M., Grzesiak P., Mazurek K., Grobela M.) WN IOR PIB Poznań 2007, ISBN 978-83-89867-18-6
5. Grzesiak P. Utylizacja odpadów przemysłowych z produkcji kwasu siarkowego. (1015-1019). *Przemysł Chemiczny* 85, 8-9, 2006

Rozdział VI

BADANIE MOŻLIWOŚCI ODZYSKU SKŁADNIKÓW ZE ZUŻYTYCH KATALIZATORÓW WANADOWYCH I KRYTERIA PROCESOWE

Krzysztof Mazurek¹, Mieczysław Trypuć¹, Piotr Grzesiak², Marcin Grobela², Rafał Motala²

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

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

1. WSTĘP

W oparciu o dokonany bilans wielkości depozytów zużytych katalizatorów wanadowych uznano za celowe podjęcie badań nad możliwością odzyskania z nich składników fazy aktywnej tj. wanadu, potasu i krzemionki jako produktów do dalszego zagospodarowania [1]. Różnicowanie w zakresie posiadanych depozytów wykazało różne właściwości zużytych katalizatorów związane z warunkami pracy katalizatorów w instalacjach przemysłowych – tabela 1.

Z przytoczonych danych analitycznych wynika, że głównym kryterium różnicującym depozyty jest zawartość zanieczyszczeń. Mogły one spowodować ich wcześniejsze wycofanie z eksploatacji, a przeprowadzone badania wyjaśniły istotny wpływ zanieczyszczeń znajdujących się w katalizatorze na jego właściwości i mechanizm zachodzących zmian w teksturze i strukturze katalizatora.

Badania wykazały bardzo niekorzystny wpływ związków żelaza na właściwości katalizatorów.

Tabela 1. Zawartość zanieczyszczeń w użytych katalizatorach

Źródło SO ₂	Składnik, %			Zanieczyszczenia, %					
	V ₂ O ₅	K ₂ O	SO ₄ ²⁻	Fe ₂ O ₃	CuO	ZnO	PbO	HgO	CdO
S	4,4	7,4	35	1,5	<0,01	<0,01	-	-	-
CuS	5,4	7,8	33	2,4	2,1	0,3	0,6	<0,03	<0,04
ZnS	4,2	5,3	34	1,8	0,3	1,5	1,6	<0,05	<0,06
H ₂ S	5,1	5,6	37	1,5	0,2	0,3	0,2	<0,15	<0,15

Żelazo w tego typu katalizatorach znajduje się w postaci stałych, złożonych stopów typu K-V-Fe-S, których temperatura topnienia rośnie ze wzrostem zawartości molowej żelaza i często przewyższa przedziały pracy katalizatora w warunkach przemysłowych. Temperatura topnienia stopów zawierających duże ilości żelaza wynosi powyżej 1000°C i takie układy są znacznie trudniej ekstrahowane z fazy aktywnej (pozostałość w krzemionce). Ich ponowne wprowadzenie do świeżego katalizatora spowoduje takie same skutki jak te, które były powodem ich wcześniejszego wycofania z eksploatacji przemysłowej.

W oparciu o wyniki badań przyjęto zawartość żelaza jako kryterium segregacji zużytych katalizatorów, gwarantujące bezpieczeństwo handlowe produktu finalnego. Kryteria określone zostały na podstawie badań [2]:

- **aktywności katalitycznej w standardowych temperaturach 420°C i 480°C** (parametr pozwoli kwalifikować katalizator do pracy na innych półkach),
- **składu chemicznego fazy aktywnej** (parametr wskazuje na możliwość uzyskiwania akceptowalnych szybkości reakcji przy danej strukturze i teksturze fazy aktywnej katalizatora),
- **ciężaru nasypowego** (parametr ten określa stan rozdrobnienia masy i ściśle z tym związany opór, jaki stawiać będzie warstwa w aparacie kontaktowym),
- **wytrzymałości mechanicznej** (parametr ten pozwala szacować możliwość samoistnego rozdrabniania granulek pod wpływem ciężaru warstwy),
- **porowatości** (parametr pozwala ocenić kierunek i charakter zachodzących w fazie aktywnych zmian i prognozować możliwość dalszego stosowania katalizatora do utleniania SO₂ w konkretnych warunkach).

Głównymi parametrami kryterialnymi kwalifikującymi zużyte katalizatory do przerobu na składniki użyteczne są właściwości katalizatorów, ich skład

chemiczny i zawartość szkodliwych zanieczyszczeń.

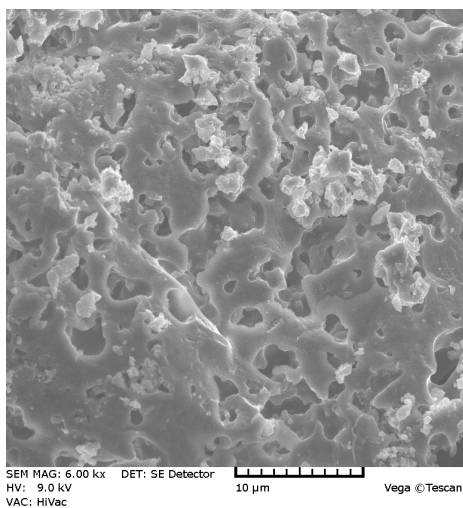
2. MOŻLIWOŚĆ ODZYSKU WANADU

Przeprowadzono badania nad wymywaniem związków wanadu ze zużytego katalizatora za pomocą różnych czynników: kwas siarkowy(VI), kwas szczawiowy, kwas cytrynowy, mocznik, wodorotlenek sodu, wodorotlenek potasu [3-5]. Prowadzono badania zarówno w środowisku kwaśnym jak i zasadowym. Określono parametry ługowania takie jak: czas, temperatura, rozdrobnienie katalizatora, stosunek fazy stałej do fazy ciekłej, stężenie czynnika ługującego oraz dodatek czynnika utleniającego.

Dla każdego badanego czynnika ługującego określono optymalne parametry ługowania zużytego katalizatora.

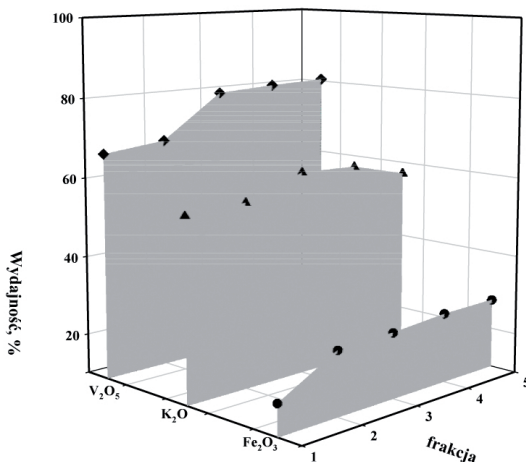
Wszystkie opracowane metody pozwalają na odzyskanie związków wanadu na zadawalającym z technologicznego punktu widzenia poziomie w granicach około 90%.

Czynnikiem decydującym o efektywności procesu wymywania wanadu jest rozdrobnienie katalizatora. Badania SEM (rysunek 1) zabezpieczonych partii zużytych mas wykazały istnienie struktur sferycznych – spieków, utrudniających dostęp czynnika wymywającego do składników fazy aktywnej katalizatora.



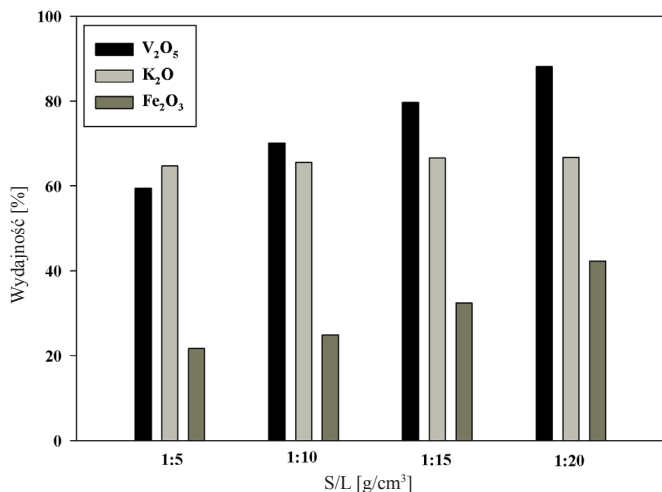
Rysunek 1. Widmo SEM zużytego katalizatora wanadowego.

Przeprowadzone badania wykazały, iż rozdrobnienie zużytych mas do rozmiaru ziaren poniżej 0,250 mm pozwala na wyeliminowanie tego niekorzystnego zjawiska – rysunek 2.



Rysunek 2. Wpływ rozdrobnienia katalizatora na wydajność procesu wymywania składników zużytego katalizatora wanadowego 5% roztworem kwasu siarkowego(VI)

Duży wpływ na uzyskane wydajności ma również stosunek ilości użytego czynnika ługującego do masy katalizatora S/L (g/cm^3) – rysunek 3. Im stosunek ten jest wyższy tym wyższe są wydajności uzyskiwane dla wszystkich rozpatrywanych czynników ługujących. Parametrem kryterialnym w tym przypadku jest możliwość wydzielenia czystych składników zużytego katalizatora, która w przypadku roztworów bardziej rozcieńczonych może powodować zwiększenie kosztów ekonomicznych ze względu na konieczność zatężenia roztworu. Dla prawie wszystkich badanych czynników wymywających wraz ze wzrostem temperatury i czasu wymywania wzrasta wydajność procesu. Wyjątkiem w tym przypadku jest jedynie proces z wykorzystaniem roztworów mocznika. Wzrost temperatury procesu do 50°C powoduje spadek wydajności odzysku związków wanadu. Prawdopodobną przyczyną tego zjawiska jest powstawanie w roztworze trudno rozpuszczalnych soli amonowych wanadu.



Rysunek 3. Wpływ ilości użytego odczynnika wmywającego w stosunku do masy użytego katalizatora na stopień wmywania składników zużytego katalizatora 20% roztworem mocznika

W przypadku roztworów kwasów wzrost ich stężenia w środowisku ługującym powoduje obniżenie wydajności procesu.

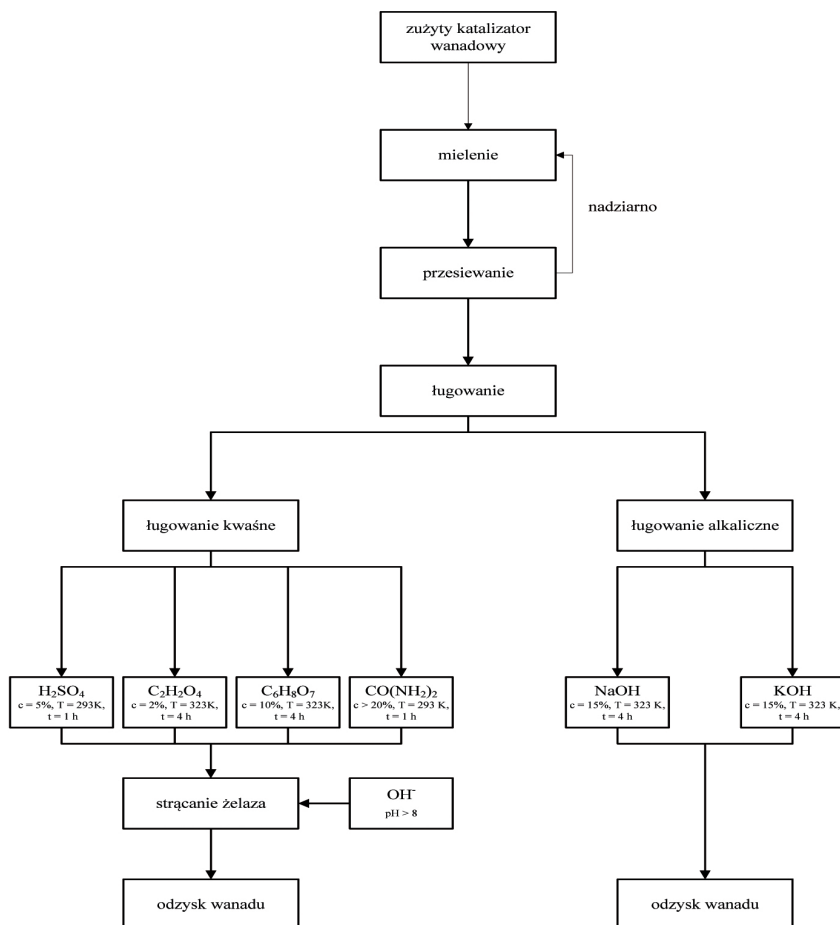
W przypadku wmywania katalizatora w środowisku kwaśnym, obok wanadu i związków potasu, do roztworu przechodzi znaczna część związków żelaza (około 1 g/dm³).

Żelazo powoduje istotne pogorszenie właściwości fizycznych i katalitycznych katalizatora, niezależnie od ilości i formy w jakiej zostało do niego wprowadzone. Z tego względu związki te muszą zostać usunięte z roztworu przed wykorzystaniem go do produkcji świeżej masy lub wydzielaniem poszczególnych składników fazy aktywnej.

Wydajność procesu wmywania związków wanadu w środowisku alkalicznym jest na podobnym poziomie jak wydajność procesu w środowisku kwaśnym. Jednakże ilość związków żelaza w roztworze poekstrakcyjnym jest znacznie mniejsza (od kilku do kilkunastu ppm), co jest bardzo korzystne z punktu widzenia wykorzystania roztworu do produkcji świeżej masy wanadowej, bez konieczności wcześniejszego wydzielania związków wanadu i potasu z roztworu poekstrakcyjnego.

W oparciu o przeprowadzone badania opracowano schematy wyodrębniania związków wanadu ze zużytego katalizatora wanadowego – rysunek 4.

Separacja związków wanadu z roztworu nie następuje znacznych trudności. Jednym ze sposobów jest wytrącenie wanadu(V) w postaci wanadynu(V) amonu, poprzez doprowadzenie roztworu do pH w przedziale 8 – 9 i dodanie jonów amonowych.



Rysunek 4. Schemat ideowy odzysku związków wanadu ze zużytego katalizatora wanadowego.

Ze względów ekonomicznych najbardziej optymalne wydaje się zastosowanie do tego celu chlorku amonu. Niezbędne jest jednak zastosowanie jego nadmiaru, ponieważ powoduje on nie tylko przesunięcie równowagi reakcji w kierunku produktów, ale również działa wysalająco na wanadan(V) amonu na skutek występowania efektu wspólnego jonu.

Związki wanadu równie łatwo można wydzielić z roztworu zakwaszając lub alkalinizując roztwór do $\text{pH} = 5 - 7$, w zależności od przyjętej metody. W tym przedziale z roztworu wytrącają się trudno rozpuszczalne tlenki wanadu, takie jak V_2O_5 i VO_2 .

Dobre wyniki uzyskano również strącając wanad z roztworu w postaci $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$, który jest związkiem bardzo słabo rozpuszczalnym w roztworach wodnych. Stosując stechiometryczne ilości wodorotlenku baru i stosunkowo krótki czas reakcji uzyskuje się wydajności rzędu 90%.

Do zalet metod bezpośredniej precypitacji zalicza się oczywiście stosowanie prostych zabiegów preparatywnych i stosunkowo niewielkie koszty. Jednakże bezpośrednia precypitacja wanadu z roztworu nie pozwala na odzyskanie całej ilości zawartych w roztworze związków tego pierwiastka (w niektórych przypadkach wydajność sięga jedynie 70%) i powoduje znaczne zanieczyszczenie roztworu po precypitacji wanadem.

Ważną metodą, jednak mniej korzystną z ekonomicznego punktu widzenia, może być zastosowanie organicznych związków kompleksujących, adsorpcji wanadu na węglu aktywnym czy też zastosowanie chromatografii jonowymiennej.

Związki kompleksujące oparte na aminach pozwalają na wyekstrahowanie, a następnie wydzielenie zawartych w roztworze związków wanadu w postaci NH_4VO_3 ze skutecznością 99%.

Stosowanie węgla aktywnego do odzysku metali jest szczególnie przydatne w przypadku wymywania alkalicznego. Wówczas wanad w postaci anionów jest łatwo adsorbowany na węglu zastępując przyłączone grupy hydroksylowe. Desorpcja jonów wanadanych polega na zastosowaniu odpowiedniego roztworu alkalicznego. Metoda ta mogłaby znaleźć zastosowanie w technice przemysłowej w wersji kolumnowej.

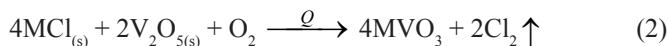
Równie dobrą i przydatną metodą separacji i oczyszczania metali jest wymiana jonowa. Stosowana w badaniach żywica jonowymienna Dowex 50W pozwala na osiągnięcie wydajności odzysku związków wanadu powyżej 90% - tabela 2.

Tabela 2. Rozdział związków wanadu i żelaza za pomocą żywicy jonowymiennej Dowex 50W

Nanoszona objętość, cm ³	Jony wanadu		Jony żelaza	
	c, mg/dm ³	Adsorpcja, %	c, mg/dm ³	Adsorpcja, %
5	18,6	99,0	0,0	100,0
10	27,9	98,5	0,0	100,0
15	33,5	98,2	0,0	100,0
20	39,1	97,9	0,4	99,9
25	125	93,3	1,2	99,7
50	351	81,2	3,5	99,1
100	872	53,2	3,9	99,0
200	1690	9,30	4,7	98,8

Przeprowadzono również badania nad wykorzystaniem zużytego katalizatora wanadowego do syntezy wanadanu(V) sodu lub potasu.

Tlenek wanadu(V) reaguje z KCl lub NaCl, przy współudziale tlenu z powietrza lub pary wodnej zgodnie z równaniami reakcji:

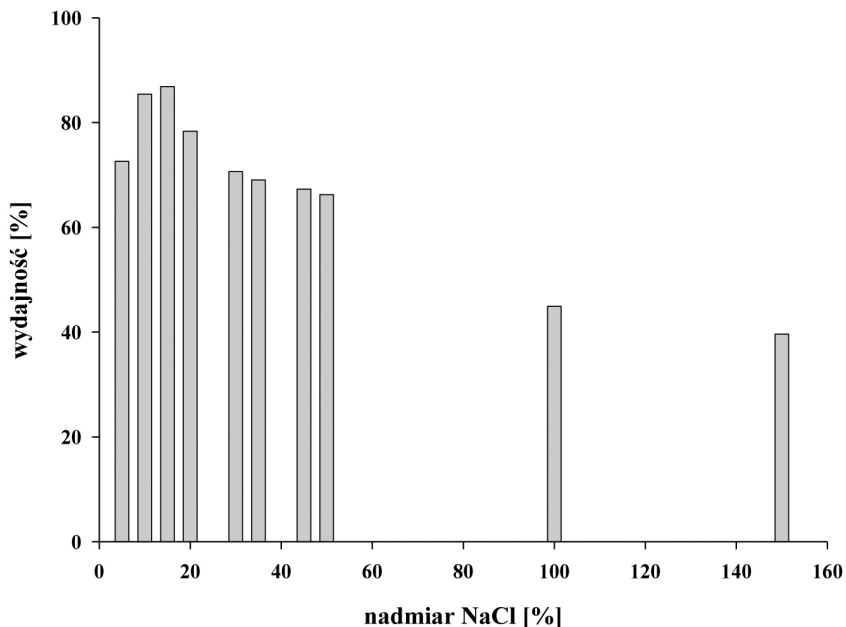


gdzie: M = Na lub K

Tlenek wanadu(V) potrzebny do reakcji syntezy zostaje zastąpiony przez odpadowy katalizator wanadowy, bez wcześniejszego wydzielania V_2O_5 .

Uzyskany w ten sposób wanadan(V) sodu może być wykorzystany do utylizacji ługu pofiltracyjnego powstającego podczas produkcji sody metodą Solvay'a, polegającej na zastąpieniu mleka wapiennego z węzła regeneracji amoniaku przez $NaVO_3$ oraz do utylizacji ługu pofiltracyjnego z metody SCS, polegającej na reakcji konwersji wanadanu(V) sodu z azotanem amonu, w wyniku której powstaje trudno rozpuszczalny osad wanadanu(V) amonu, a do roztworu przechodzi w równoważnych ilościach azotan sodu.

Ponadto otrzymane na drodze syntezy $NaVO_3$ i KVO_3 charakteryzują się dużo lepszą rozpuszczalnością w wodzie niż tlenek wanadu(V), co jest bardzo korzystne z punktu widzenia wydzielenia ich z masy poreakcyjnej – rysunek 5.



Rysunek 5. Zmiany wydajności syntezy metawanadanu(V) sodu ze zużytego katalizatora frakcji o średnicy ziaren Φ 0,125 – 0,090 mm w zależności od ilości NaCl wprowadzonego do mieszaniny reakcyjnej.

Wydajność syntezy 2 i 3 z wykorzystaniem zużytego katalizatora waha się pomiędzy 70, a prawie 100% i determinowana jest temperaturą, czasem prowadzenia syntezy, rozdrobnieniem zużytej masy oraz nadmiarem odpowiedniego chlorku.

Wyodrębnienie otrzymanego wanadanu(V) z mieszaniny po syntezie możliwe jest na drodze ekstrakcji, przy użyciu różnych czynników ługujących. W tabeli 3 zestawiono otrzymane dane doświadczalne dotyczące wpływu czasu i rodzaju czynnika ługującego na stopień wylugowania wanadanu(V) potasu z mieszaniny poreakcyjnej.

Otrzymanie czystego wanadanu(V) potasu lub sodu może odbywać się na drodze krystalizacji frakcyjnej z uwagi na duże różnice w rozpuszczalności związków wanadu i stosowanych ekstrahentów, jak również stosowanych w nadmiarze chlorków sodu lub potasu.

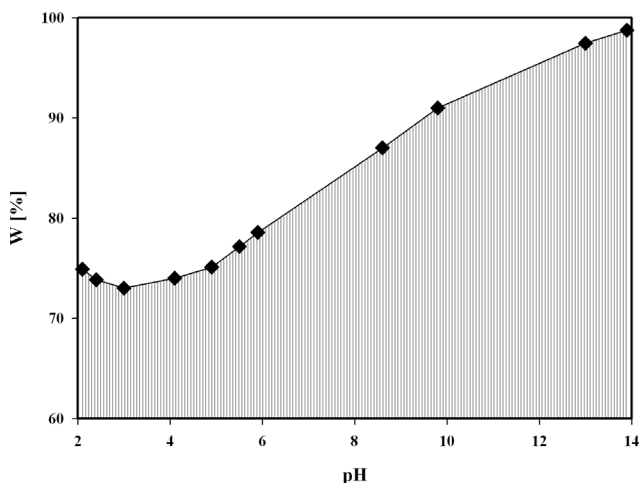
Tabela 3. Wpływ czasu i rodzaju czynnika ługującego na stopień wylugowania wanadanu(V) potasu z mieszaniny poreakcyjnej

Czas, h	Wydajność, %				
	15% NaOH	15% KOH	20% CO(NH ₂) ₂	2M H ₂ SO ₄	1M Na ₂ CO ₃
1	97,0	90,5	86,0	94,0	90,7
2	97,2	91,0	86,1	94,2	91,1
3	97,6	91,6	86,1	94,9	92,0
4	97,7	92,3	86,6	95,3	92,7

Głównym parametrem kryterialnym kwalifikującym zużyte katalizatory do odzysku wanadu jest zawartość szkodliwych zanieczyszczeń. Ich obecność powoduje brak możliwości ponownego ich zastosowania przemysłowego do określonych warunków procesowych.

3. MOŻLIWOŚĆ ODZYSKU POTASU

Związki potasu są dobrze rozpuszczalne w roztworach wodnych, zatem wyodrębnienie ich ze złoża zużytej masy katalizatora nie sprawia większej trudności. Należy jednak zaznaczyć, iż wydajność procesu zależy od pH ługowania – rysunek 6. Wzrasta ona znacząco wraz ze wzrostem pH roztworu ługującego.



Rysunek 6. Wpływ pH roztworu ługującego na wydajność wmywania związków potasu

Podobnie jak w przypadku ługowania związków wanadu, wydajność procesu ługowania związków potasu limitowana jest czasem i temperaturą prowadzenia procesu, rozdrobnieniem katalizatora, ilością użytego odczynnika ługującego oraz jego stężeniem.

Ługowanie katalizatora roztworami kwasów pozwala na wydzielenie jedynie ok. 70% zawartych w katalizatorze związków potasu. Dużo lepsze rezultaty uzyskuje się stosując ługowanie alkaliczne (KOH lub NaOH) lub roztwory mocznika – rysunek 7. W tym drugim przypadku wymagane jest jednak zastosowanie roztworów o dużym stężeniu mocznika, gdyż zadawalające rezultaty z technologicznego punktu widzenia (wydajność ok. 90%) uzyskuje się dla roztworów przekraczających stężenie 30% wag.

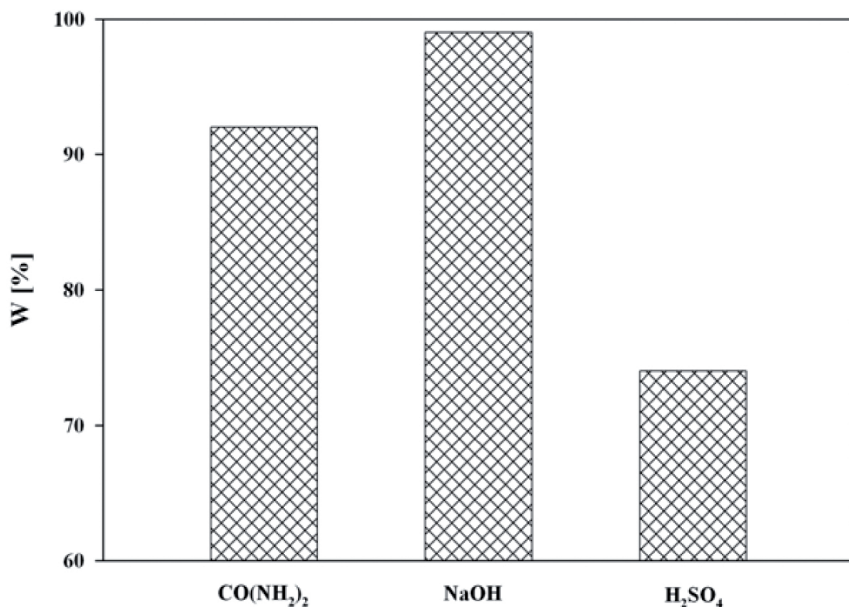
Najlepsze rezultaty uzyskuje się przy następujących parametrach:

- ługowanie roztworem NaOH o stężeniu powyżej 20% wag.,
- rozmiar ziaren katalizatora poniżej 0,250 mm,
- objętość użytego odczynnika ługującego w stosunku do masy zużytego katalizatora $\geq 15 : 1$,
- czas procesu ≈ 1 h,
- temperatura ≥ 303 K.

Przedstawione parametry wymywania pozwalają na osiągnięcie wydajności procesu przekraczającej 98%.

W wyniku wymywania katalizatora w środowisku kwaśnym oprócz związków potasu do roztworu przechodzą również znaczne ilości związków wanadu i żelaza. Stężenie związków wanadu w przeliczeniu na V_2O_5 wynosi około 3 - 5 g/dm³, natomiast związków żelaza, w przeliczeniu na Fe_2O_3 , około 1 g/dm³.

W przypadku wymywania zużytego katalizatora roztworem wodorotlenku sodu do roztworu obok związków potasu przechodzą w dużej ilości związki wanadu (ok. 3 - 5 g/dm³). Natomiast stężenie związków żelaza w roztworze jest znikome i wynosi, w przeliczeniu na Fe_2O_3 , zaledwie od kilku do kilkunastu ppm.

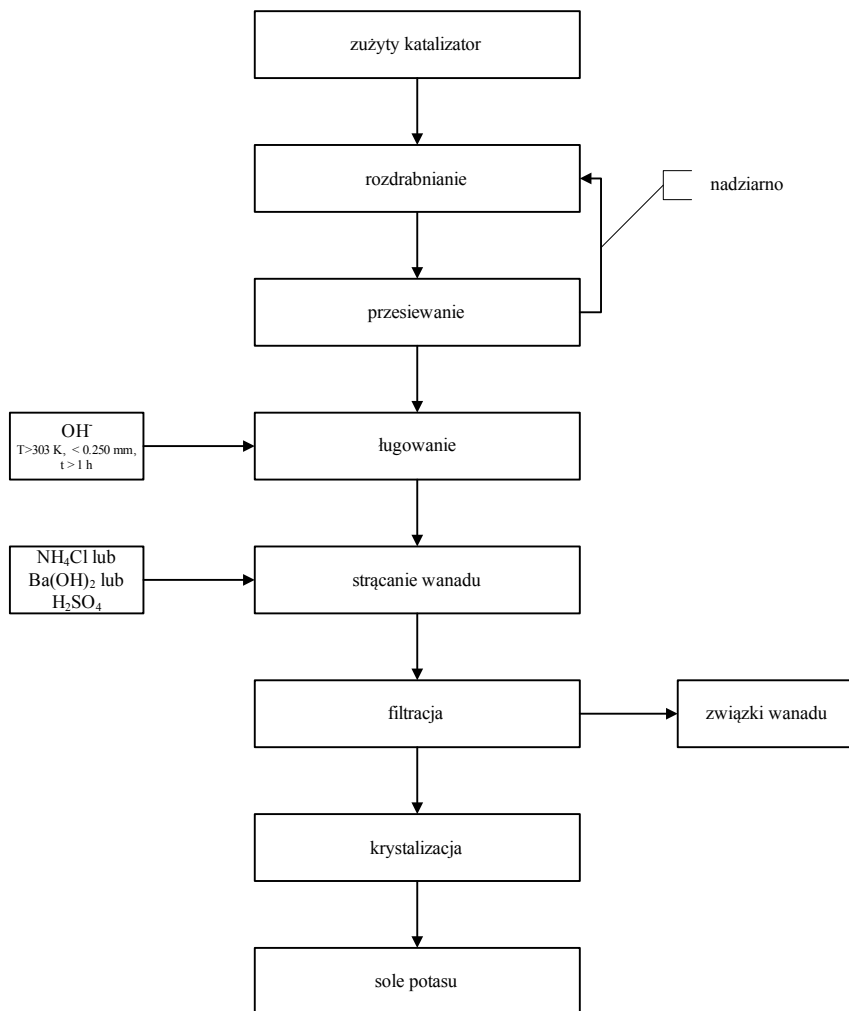


Rysunek 7. Porównanie maksymalnych wydajności procesu wymywania związków potasu roztworami NaOH , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ i H_2SO_4

Związki potasu i wanadu łatwo można rozdzielić przeprowadzając wanad w trudno rozpuszczalne tlenki poprzez zakwaszenie roztworu do $\text{pH} = 5 - 7$, strącając wanad w postaci trudno rozpuszczalnego wanadanu(V) amonu lub wanadanu(V) baru. W konsekwencji uzyskuje się w roztworze mieszaninę związków potasu lub sodu i potasu, głównie w formie siarczanów, a w osadzie trudno rozpuszczalne związki wanadu.

Schemat ideowy metody odzyskiwania związków potasu ze zużytej masy katalizatora wanadowego przedstawiono na rysunku 8.

Głównym parametrem kryterialnym kwalifikującym zużyte katalizatory do odzysku potasu jest zawartość szkodliwych zanieczyszczeń. Ich obecność powoduje brak możliwości ponownego zastosowania przemysłowego do określonych warunków procesowych.



Rysunek 8. Schemat ideowy procesu odzysku potasu ze zużytego katalizatora stosowanego do utleniania SO_2

4. MOŻLIWOŚĆ ODZYSKU KRZEMIONKI

Określono warunki ponownego zastosowania krzemionki po kwaśnym i alkalicznym wymywaniu składników fazy aktywnej ze zużytych katalizatorów wanadowych.

Badania wykazały wpływ rozdrobnienia katalizatora, objętości i stężenia roztworów wymywających na porowatość krzemionki. Stwierdzono, że całkowita objętość porów, pole powierzchni właściwej oraz przeważający promień porów nie dyskryminują krzemionki do jej ponownego użycia, niezależnie od zastosowanego sposobu ługowania.

Głównym kryterium kwalifikacyjnym pozwalającym na jej ponowne zastosowanie pozostaje zawartość żelaza. Badania wykazały wpływ warunków prowadzenia procesów wymywania na zawartość żelaza w krzemionce, która zależy od zastosowanego sposobu ługowania krzemionki. W przypadku zastosowania wymywania kwaśnego zawartość żelaza wynosiła w każdym badanym przypadku poniżej dopuszczalnej wartości wyznaczonej na 0,5% Fe_2O_3 , niezależnie od użytego odczynnika i parametrów ługowania (tabela 4). Natomiast w przypadku wymywania zasadowego zawartość żelaza za każdym razem przekracza dopuszczalny poziom – tabela 5.

Tabela 4. Zawartość żelaza i wanadu w krzemionce po ługowaniu różnych frakcji katalizatora 5% roztworem H_2SO_4 – temp. 50°C, 4h

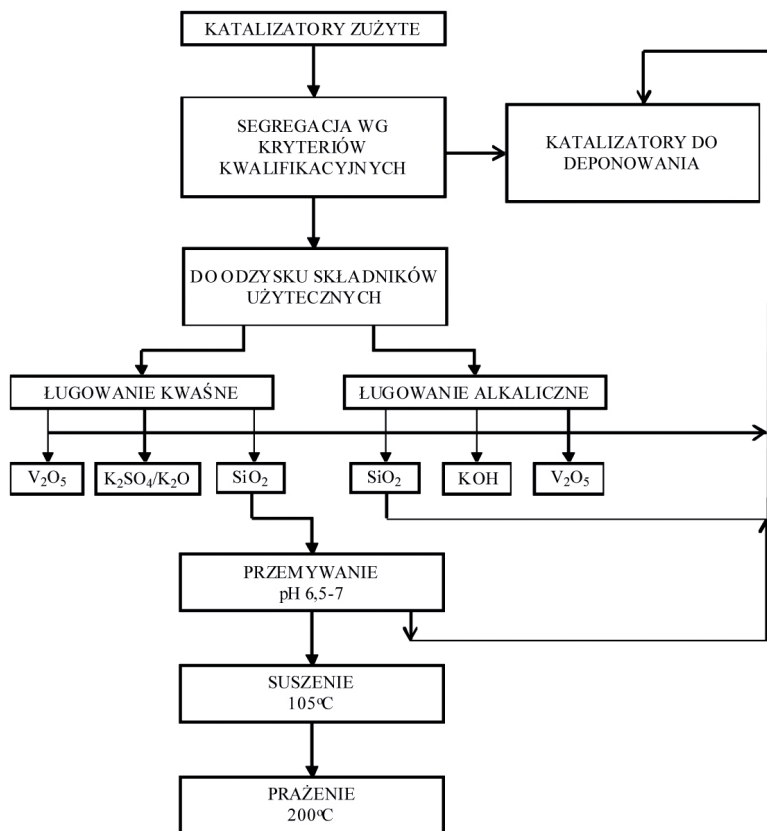
Lp.	Wielkość ziaren, mm	Zawartość żelaza po ekstrakcji, %	Zawartość wanadu po ekstrakcji, %
1	> 1,5	0,16	0,03
2	1,5 – 0,75	0,16	0,05
3	0,75 – 0,16	0,14	0,05
4	0,16 – 0,088	0,15	0,05
5	< 0,088	0,15	0,01

Tabela 5. Zawartość żelaza i wanadu po ługowaniu różnych frakcji katalizatora 10% roztworem NaOH – temp. 30°C, 2h

Lp.	Wielkość ziaren, mm	Zawartość żelaza po ekstrakcji, %	Zawartość wanadu po ekstrakcji, %
1	> 1,5	0,78	0,24
2	1,5 – 0,75	0,60	0,52
3	0,75 – 0,16	0,51	0,38
4	0,16 – 0,088	0,56	0,09
5	< 0,088	0,59	0,23

Obecność w krzemionce wanadu i żelaza wskazuje na obecność związków typu K-V-Fe-S, które są trudne do wylugowania i bardzo niekorzystnie wpływają na właściwości świeżego katalizatora.

W oparciu o wyniki badań opracowano schemat technologiczny odzysku krzemionki ze zużytych katalizatorów – rysunek 9.



Rysunek 9. Schemat ideowy odzysku krzemionki ze zużytego katalizatora wanadowego

Krzemionka uzyskana na drodze kwaśnego wmywania składników fazy aktywnej nadaje się do ponownego zastosowania do produkcji świeżej masy wanadowej, niezależnie od użytego ekstrahenta. Optymalne parametry wmywania katalizatora powinny być następujące: rozdrobnienie 0,75–0,16 mm,

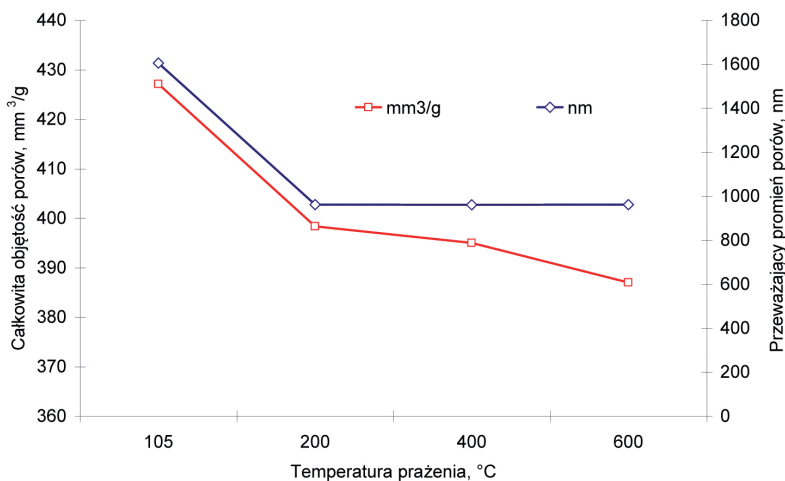
stężenie roztworu $C_2H_2O_4$ 2–5%, stężenie roztworu H_2SO_4 15–20%, stosunek fazy stałej do fazy ciekłej S/L = 1:15, temperatura 50°C, czas ługowania 4h.

Krzemionkę przeznaczoną do ponownego zastosowania należy odmyć do pH = 6,5–7, a roztwór przekazać do przerobu na kruszywo przemysłowe lub materiał podsadzkowy.

Krzemionkę po odmyciu należy wysuszyć w temperaturze minimum 105°C i wyprażyć w temperaturze minimum 200°C – rysunek 10.

Krzemionka uzyskana na drodze alkalicznego wymywania składników fazy aktywnej nie nadaje się do ponownego zastosowania do produkcji świeżej masy wanadowej ze względu na dużą zawartość w niej związków żelaza i powinna zostać przekazana do przerobu na kruszywo przemysłowe lub materiał podsadzkowy.

Roztwór po przemywaniu krzemionki, zawierający śladowe ilości składników fazy aktywnej i usuwanych zanieczyszczeń zostanie skierowany do stabilizacji chemicznej w procesie przerobu odpadu do deponowania.



Rysunek 10. Zależność struktury porowatej krzemionki od warunków obróbki termicznej

Jako parametry kryterialne ponownego zastosowania krzemionki do produkcji katalizatora należy przyjąć strukturę porowatą, rozumianą jako całkowita objętość porów, całkowite pole powierzchni właściwej i przeważający promień porów oraz zawartość w krzemionce związków żelaza.

5. WNIOSKI

Opracowano metody odzysku wanadu i potasu oraz krzemionki ze zużytych katalizatorów wanadowych.

Odzyskane składniki fazy aktywnej można wykorzystać do produkcji świeżej masy wanadowej, jednak po spełnieniu warunków kryterialnych.

Opracowano warunki kryterialne w zakresie czystości odzyskanych składników, których spełnienie jest niezbędne do ponownego ich wykorzystania do produkcji świeżego katalizatora wanadowego.

Ponowne zastosowanie odzyskanych składników do produkcji świeżego katalizatora wanadowego spełniającego kryteria produktu handlowego wymaga dalszych badań, niezbędnych do opracowania i wdrożenia technologii produkcji.

6. LITERATURA

1. Hłyń T., Grzesiak P., Woźniak A. Charakterystyka krajowego potencjału produkcji kwasu siarkowego i bilans zużytych mas (119-143). W „Kompleksowe zagospodarowanie szkodliwych odpadów katalizatora wanadowego stosowanego do utleniania SO_2 . Tom 1. Charakterystyka procesów i katalizatorów w produkcji kwasu siarkowego. WN IOR PIB Poznań 2007, ISBN 978-83-89867-18-6
2. Grzesiak P., Metody oceny katalizatorów wanadowych i kryteria kwalifikacyjne dla zużytych mas wanadowych (145-177). W „Kompleksowe zagospodarowanie szkodliwych odpadów katalizatora wanadowego stosowanego do utleniania SO_2 (119-143). Tom 1. Charakterystyka procesów i katalizatorów w produkcji kwasu siarkowego. WN IOR PIB Poznań 2007, ISBN 978-83-89867-18-6
3. Mazurek K., Trypuć M., Białowicz K., Grzesiak P. Ługowanie zużytego katalizatora wanadowego w środowisku kwaśnym (123-138). W „Kompleksowe zagospodarowanie szkodliwych odpadów katalizatora wanadowego stosowanego do utleniania SO_2 . Tom 2. Założenia procesu produkcji katalizatora wanadowego na bazie składników odzyskanych ze zużytych katalizatorów wanadowych. WN IOR PIB Poznań 2009, ISBN 978-83-89867-18-6
4. Mazurek K., Trypuć M., Białowicz K., Grzesiak P. Ługowanie zużytego katalizatora wanadowego w środowisku alkalicznym (141-156). W „Kompleksowe zagospodarowanie szkodliwych odpadów katalizatora wanadowego stosowanego do utleniania SO_2 . Tom 2. Założenia procesu produkcji katalizatora wanadowego na bazie składników odzyskanych

- ze zużytych katalizatorów wanadowych. WN IOR PIB Poznań 2009, ISBN 978-83-89867-18-6
5. Białowicz K., Trypuć M., Mazurek K., Kielkowska U., Grzesiak P. Wykorzystanie zużytego katalizatora wanadowego do syntezy KVO_3 i $NaVO_3$ (159-176). W „Kompleksowe zagospodarowanie szkodliwych odpadów katalizatora wanadowego stosowanego do utleniania SO_2 . Tom 2. Założenia procesu produkcji katalizatora wanadowego na bazie składników odzyskanych ze zużytych katalizatorów wanadowych. WN IOR PIB Poznań 2009, ISBN 978-83-89867-18-6

Rozdział VII

BADANIE MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWANIA SKŁADNIKÓW Z ODRYBKÓW DO PRODUKCJI KATALIZATORA WANADOWEGO

Piotr Grzesiak¹, Marcin Grobela¹, Rafał Motała¹, Krzysztof Mazurek², Mieczysław Trypuć²

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

² Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Wydział Chemii, Gagarina 7, 87-100 Toruń

1. WSTĘP

O właściwościach katalizatora wanadowego do utleniania SO_2 i jego przemysłowym stosowaniu decyduje szereg czynników, w tym między innymi skład roztworu związków aktywnych decydujący o porowatości katalizatora oraz rodzaj nośnika [1]. Bardzo ważny wpływ na aktywność katalityczną posiada stosunek potasu do wanadu określany współczynnikiem M. Przyjmuje się, że dla katalizatorów pracujących w wysokich temperaturach powinien on wynosić 2–3, natomiast jego zwiększenie do 4 podwyższa szybkość reakcji na katalizatorze w niskich temperaturach. Spowodowane to jest obniżeniem lepkości stopu fazy aktywnej. Szybkość reakcji w wysokich temperaturach nie ulega zmianie, natomiast obniża się dopiero przy M około 5.

Optymalizacja składu fazy aktywnej musi uwzględniać właściwości nośnika. Nośnik fazy aktywnej katalizatorów wanadowych musi posiadać wysoko rozwiniętą powierzchnię, charakteryzować się wysoką odpornością termiczną oraz wysoką wytrzymałością mechaniczną. Podstawową właściwością nośnika jest jego duża rozwinięta powierzchnia, która powinna wynosić 200–300 m²/g. Umożliwia to utworzenie polimolekularnej warstewki, której grubość można

obliczyć wg zależności:

$$t = \frac{G}{S \cdot \gamma} \quad (1)$$

gdzie:

G – stężenie związków aktywnych na gram katalizatora

S – powierzchnia właściwa nośnika

γ - ciężar właściwy fazy aktywnej

Efektywność rozprowadzenia związków aktywnych zależy od średnicy porów i stopnia ich zapełnienia i wpływa to na transport stopu w trakcie procesu utleniania SO_2 . Wielkość sumarycznego ciśnienia kapilarnego w zapełnionym stopem porach nośnika opisuje zależność:

$$P_k = \frac{E_1}{E} \cdot \frac{N}{D_0} \delta \cdot \cos Q \quad (2)$$

gdzie:

E_1 – porowatość upakowania w lokalnych częściach struktury

E – porowatość cząsteczki nośnika

N – stopień zapełnienia nośnika

D_0 – rozmiar cząsteczki nośnika

Q – kąt zwilżalności

Całkowite ciśnienie kapilarne wzrasta ze spadkiem odległości między drobinami, zmniejszeniem wielkości cząstek oraz zależy od stopnia napełnienia nośnika fazą aktywną N. Niezależnie od wielkości powierzchni początkowej nośnika jakość katalizatora nie różni się od siebie w sposób zasadniczy w przeliczeniu na gram nieblokowanego V_2O_5 , natomiast na gram katalizatora waha się od 0,6–1,9. Przyjmując, że stopień napełnienia wynosi:

$$N = \frac{V_s}{E_0} \quad (3)$$

gdzie:

V_s – objętość stopu

E_0 – porowatość nośnika

to porowatość katalizatora można określić zależnością:

$$E_K = E_0(1 - N) \quad (4)$$

Jest to ważne przy rozpatrywaniu kapilarnej kondensacji. Przy małych stopniach wypełnienia N pojawiają się monomolekularne i polimolekularne warstewki na powierzchni nośnika, natomiast przy dalszym zwiększaniu współczynnika N zaczyna się objętościowe wypełnianie najdrobniejszych porów. Po osiągnięciu krytycznego napełnienia mikroporów N_K uzyskuje się najwyższą gęstość upakowania struktury. Przy $N < 0,1$ stop równomiernie rozprowadzany jest po powierzchni nośnika, gdy $N \approx 0,15-0,20$ stop rozkłada się nierównomiernie i obserwuje się obszary wypełnione. Wynika z tego, że przy nieprawidłowym wypełnieniu kapilar mogą powstawać siły niszczące strukturę katalizatora, którą można określić zależnością:

$$\Delta P_K = \frac{2\delta \cdot \cos Q}{\tau_m} \approx \frac{4\delta \cdot E_I \cos Q}{0,6D_0(1 - E_I)} \quad (5)$$

gdzie:

τ_m – promień krzywizny menisku

Q – kąt zwilżalności

D_0 – średnia wielkość cząstek

E_I – porowatość upakowania w lokalnych częściach struktury

Z zależności tej wynika, że przy temperaturze 460°C ciśnienie ΔP_K wynosi 200 atm. W warunkach tych stop przechodzi nawet w najbardziej upakowane obszary katalizatora, a przy niedostatecznie silnej strukturze nośnika następuje jego deformacja. Przy $N < 1,0$ siły kapilarne już nie oddziałują w wewnętrznej objętości katalizatora, a jedynie na powierzchni reagentów. Tak więc o jakości katalizatora decydują przede wszystkim właściwości nośnika oraz roztworu składników aktywnych, które można korygować poprzez odpowiedni dobór ilości wanadu i promotorów uwzględniający charakterystykę porowatą nośnika. Nie można uzyskać odpowiednich właściwości katalitycznych w przypadku braku odpowiednich kapilar doprowadzających reagenty do miejsc aktywnych. Zjawisko to bardzo dobrze tłumaczy uproszczony model dyfuzji:

- jeżeli średni przebieg swobodny dyfundującej cząsteczki jest mały w stosunku do promienia kapilary, to zderzenie między cząsteczkami decyduje o szybkości dyfuzji i może być zastosowany zwykły współczynnik dyfuzji cząstkowej,
- jeżeli kapilary są małe w porównaniu ze średnim przebiegiem swobodnym cząstek, to proces zależy od zderzeń cząstek ze ściankami kapilary i zachodzi przypadek dyfuzji Knudsena.

W drugim przypadku współczynnik dyfuzji określany jest równaniem:

$$D_K = \frac{2r}{3} \sqrt{\frac{8K_S \cdot T}{m}} \quad (6)$$

lub

$$D_K = 9,7 * 10^3 \cdot r \sqrt{\frac{T}{m}} \quad (7)$$

gdzie:

r - promień kapilary

m – masa dyfundującej cząsteczki

W większości przypadków warunki pracy aparatów kontaktowych ze stałą warstwą katalizatora są takie, że w porach zachodzi dyfuzja Knudsena np. pod ciśnieniem normalnym (atmosferycznym) dla wszystkich porowatych substancji stosowanych jako kontakty dyfuzja Knudsena określa szybkość reakcji. Dlatego korzystne jest zwiększenie ciśnienia albo zwiększenie średniego promienia porów. Z wyliczeń wynika, że współczynnik wykorzystania katalizatora o średnicy 0,032 m i wysokości 0,032 m wynosi zaledwie 0,2. Dlatego prowadzono w Polsce w pewnym okresie prace nad poprawieniem wielkości kapilar przez dodawanie substancji porotwórczych.

2. PRZEBIEG BADAŃ

Wyznaczono wpływ krzemionki oraz wanadu odzyskanych ze zużytych mas wanadowych na porowatość i wytrzymałość mechaniczną katalizatorów wytworzonych na ich bazie. Wanad i krzemionkę odzyskano z katalizatorów wycofanych po wieloletniej eksploatacji w instalacji typu siarkowego i metalurgicznego na drodze ekstrakcji alkalicznej. Do wymywania użyto 10%

roztwór KOH. Z roztworu wytrącono związki wanadu. Krzemionkę po ekstrakcji alkalicznej odfiltrowano, przemywano wodą destylowaną do pH 7, suszono w temperaturze 393 K.

Wytworzono próbki katalizatora wanadowego w formie pierścieni Raschiga o średnicach $\phi 12/5$ mm na bazie odzyskanej krzemionki i wanadu oraz próbkę odniesienia wytworzoną z czystych składników. Próbki wytworzono metodą „na sucho” mieszając nośnik z odpowiednimi ilościami V_2O_5 oraz K_2CO_3 [1, 2]. Wytłoczoną masę poddano procesowi suszenia w temperaturze $150^\circ C$ przez 4 godziny oraz wstępnego formowania chemicznego w temperaturze $420^\circ C$ przez 8 godzin za pomocą mieszaniny gazowej o składzie: 8% SO_2 , 13% O_2 i 79% N_2 . W zaformowanych katalizatorach oznaczono zawartość K_2O , V_2O_5 oraz żelaza Fe_2O_3 [3] – tabela 1. Próbki katalizatora wytworzono na bazie krzemionki odzyskanej ze zużytych katalizatorów wanadowych pochodzących z instalacji typu siarkowego ($SiO_{2(s)}$) i metalurgicznego ($SiO_{2(m)}$) z użyciem czystych składników fazy aktywnej oraz wanadu odzyskanego ze zużytych katalizatorów pochodzących z tych dwóch typów instalacji ($V_{(s)}$, $V_{(m)}$) – tabela 2.

Tabela 1. Skład chemiczny i wytrzymałość mechaniczna wytworzonych próbek.

Próba	Opis	Zawartość, %			Wytrzym.
		V_2O_5	K_2O	Fe	Kg/gran
„0”	$SiO_2 + K, V$	5,80	9,60	0,20	56
I	$SiO_{2(s)} + K, V$	5,85	9,72	0,35	55
II	$SiO_{2(m)} + K, V$	5,85	9,68	0,65	54
III	$SiO_{2(s)} + V_{(s)}$	5,85	9,65	0,37	55
IV	$SiO_{2(s)} + V_{(m)}$	5,81	9,66	0,36	54
V	$SiO_{2(m)} + V_{(s)}$	5,82	9,65	0,70	54
VI	$SiO_{2(m)} + V_{(m)}$	5,78	9,70	0,79	54

Tabela 2. Skład chemiczny i struktura katalizatorów na bazie krzemionki z odzysku

Próba	Zawartość składników w SiO_2 , %		Całkowita objętość porów mm ³ /g	Całkowita powierzchnia właściwa m ² /g	Średni promień porów nm	Przeważający promień porów/ udział*
	Fe	V				
	2	3	4	5	6	7
„0”	<0,1	0	770	4,86	3180	5100/7,8
I $SiO_{2(s)}$	0,24	0,36	725	4,58	3987	5800/28,6
II $SiO_{2(m)}$	0,98	1,38	535	3,48	5903	7800/62,9

* - % udziału porów ≥ 8100 nm

W wytworzonych katalizatorach oznaczono zawartość wanadu, potasu i żelaza metodą AAS [3]. Badania struktury porowatej wytworzonych katalizatorów (całkowita objętość porów, średni promień porów oraz przeważający promień porów) przeprowadzono metodą porozymetrii rtęciowej – rysunek 1 [3]. Natomiast badania wytrzymałości mechanicznej wytworzonych próbek katalizatorów oznaczono na specjalistycznej aparaturze do badań mechanicznych – rysunek 2 [3].



Rysunek 1. Porozymetr rtęciowy PASCAL 140/240 z wyposażeniem



Rysunek 2. Aparatura do pomiaru wytrzymałości mechanicznej katalizatorów.

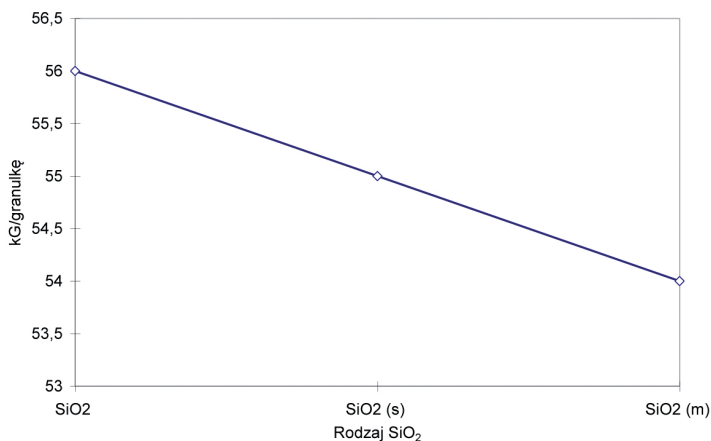
3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Zawartość tlenku wanadu(V) w zaformowanych katalizatorach wynosiła 5,78–5,85%, tlenku potasu 9,6–9,72%, natomiast żelaza wahała się od 0,20% Fe_2O_3 w katalizatorze wytworzonym na bazie czystych składników do 0,79% Fe_2O_3 w przypadku katalizatora wytworzonego z krzemionki odzyskanej z katalizatora wycofanego z instalacji typu metalurgicznego – tabela 1.

Przeprowadzone badania struktury porowatej wytworzonych katalizatorów wykazały zróżnicowanie tych właściwości w zależności od użytej krzemionki – tabela 2. Katalizator wytworzony na bazie świeżych składników posiadał poprawną strukturę porowatą. Całkowita objętość porów wynosiła $770 \text{ mm}^3/\text{g}$, średni promień porów wynosił 3180 nm, natomiast udział przeważającego promienia (5100 nm) był nieduży i wynosił 7,8%. W katalizatorze wytworzonym na bazie krzemionki odzyskanej ze zużytych mas wanadowych pochodzących z instalacji typu siarkowego spadła całkowita objętość porów o 6%, zwiększył się średni i przeważający promień porów oraz wzrósł udział

promienia przeważającego do 28,6%. Większe zmiany zaszły w katalizatorze wytworzonym na bazie krzemionki odzyskanej ze zużytych mas wanadowych pochodzących z instalacji typu metalurgicznego. Całkowita objętość porów spadła o 31%, zwiększył się średni i przeważający promień porów oraz wzrósł udział promienia przeważającego do 62,9%.

Badania wykazały wpływ typu zastosowanej krzemionki na strukturę porowatą katalizatora i zmiany te należy wiązać z zawartością żelaza w nośniku ze wzrostem zawartości, którego struktura porowata nośnika pogarsza się – rysunek 3. Najwyższą wytrzymałość mechaniczną (56 kG/granulkę) posiadał katalizator wytworzony na bazie czystego nośnika i czystych składników. Niższą wytrzymałość posiadał katalizator wytworzony na nośniku odzyskanym z katalizatora wycofanego z instalacji typu siarkowego. Jeszcze niższą posiadał katalizator wytworzony na bazie nośnika odzyskanego z katalizatora wycofanego z instalacji typu metalurgicznego.

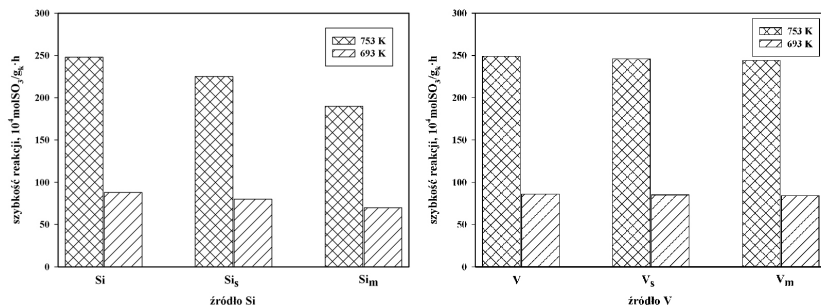


Rysunek 3. Zależność wytrzymałości mechanicznej katalizatora od rodzaju zastosowanego nośnika

Przeprowadzone badania potwierdziły brak wpływu źródła pochodzenia wanadu oraz wpływ źródła pochodzenia krzemionki na aktywność katalityczną wytworzonych katalizatorów – rysunek 4.

Krzemionka odzyskana ze zużytych katalizatorów wanadowych wycofanych z eksploatacji w instalacjach typu metalurgicznego nie nadaje się jako nośnik nowych mas wanadowych i powinna być bezpiecznie deponowana. Powodem

pogorszenia właściwości odzyskanej krzemionki są najprawdopodobniej pozostałe związki żelaza typu K-Fe-V-S.



Rysunek 4. Wpływ źródła pochodzenia wanadu i krzemionki na właściwości katalityczne świeżej masy.

4. WNIOSKI

Przeprowadzono badania nad możliwością produkcji świeżego katalizatora z wykorzystaniem składników odzyskanych ze zużytych mas wanadowych.

Badania potwierdziły przydatność składników z odzysku do produkcji świeżego katalizatora wanadowego.

Wytworzony na bazie odzyskanych składników katalizator wanadowy posiadał dobre właściwości aplikacyjne.

Głównym parametrem decydującym o możliwości ponownego zastosowania krzemionki jako nośnika fazy aktywnej świeżego katalizatora jest źródło jej pochodzenia. Krzemionka odzyskana z katalizatorów wycofanych z instalacji typu metalurgicznego nie nadaje się do zastosowania..

Warunkiem rozpoczęcia prac nad technologią produkcji katalizatora na bazie skalników z odzysku są dalsze badania wpływu tych składników na właściwości wyprodukowanych katalizatorów.

Należy bezwzględnie przebadać ich wpływ na kinetykę procesu utleniania SO₂ w całym zakresie temperatur i przemian stosowanych w przemysłowym aparacie kontaktowym.

Niezbędne są także badania nad wyznaczeniem parametrów kinetycznych niezbędnych do obliczania rozkładu katalizatora w aparacie kontaktowym.

Konieczna będzie także weryfikacja tego katalizatora jako produktu handlowego.

5. LITERATURA

1. Grzesiak P. Kwas siarkowy. Tom 5. Katalizatory wanadowe do utleniania SO_2 . WNT IOR Poznań 2005, ISBN 83-89867-50-8
2. Grzesiak P., Schroeder G. Kwas siarkowy(VI). Technologia, ekologia, ekonomia, analityka. WN UAM Poznań 1999, ISBN 83-904685-6-5
3. Grzesiak P. Kwas siarkowy. Tom 6. Metody badania katalizatorów wanadowych do utleniania SO_2 . WN IOR Poznań 2006, ISBN 83-89867-70-2

Rozdział VIII

WSTĘPNE ZAŁOŻENIA TECHNOLOGICZNE PRODUKCJI KATALIZATORA WANADOWEGO NA BAZIE ODZYSKANYCH SKŁADNIKÓW

**Piotr Grzesiak¹, Marcin Grobela¹, Rafał Motała¹, Joanna Łukaszyk¹,
Krzysztof Mazurek², Mieczysław Trypuć²**

¹ Instytut Ochrony Roślin PIB, Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska Rolniczego, W. Węgorka 20, 60-318 Poznań

² Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Wydział Chemii, Gagarina 7, 87-100 Toruń

1. WSTĘP

Heterogeniczna kataliza w przemyśle kwasu siarkowego jest zjawiskiem polegającym na przyspieszeniu reakcji utleniania SO_2 . Ilościową miarą działania katalizatora jest jego aktywność, definiowana jako różnica między szybkością reakcji chemicznej zachodzącej z udziałem katalizatora i bez niego. Szybkość reakcji bez udziału katalizatora jest zazwyczaj bardzo mała w porównaniu do szybkości reakcji katalizowanej prowadzonej w tych samych warunkach [1].

Najbardziej rozpowszechnionym w katalizie heterogenicznym układem reakcyjnym jest układ ciało stałe (katalizator) – gaz (substraty i produkty). W takim układzie katalitycznym reakcja zachodzi na powierzchni katalizatora, a szybkość reakcji jest wprost proporcjonalna do wielkości powierzchni.

Reakcja utleniania SO_2 do SO_3 ma charakter odwracalny. Kluczowym znaczeniem jest określenie przebiegu procesu i położenie stanu równowagi zmierzającego w kierunku zmniejszenia wpływu dokonanej zmiany.

Niekiedy niewielka ilość substancji wprowadzona do fazy aktywnej katalizatora może powodować spadek szybkości lub zmniejszenie jego żywotności. Te substancje zwane trucznymi mogą modyfikować zarówno

strukturę jak również teksturę katalizatora (dezaktywacja trwała). Mogą także oddziaływać mechanicznie na fazę aktywną poprzez blokowanie dostępu reagentów do fazy aktywnej (dezaktywacja okresowa). W przypadku katalizatorów wanadowych do utleniania SO_2 takimi truciznami są między innymi związki fluoru, chloru, ołowiu, cynku oraz wilgoć.

Czasami dana substancja wprowadzona do fazy aktywnej może być promotorem lub trucizną w zależności od formy występowania i warunków realizacji procesu katalitycznego. Takie substancje nazywamy moderatorami fazowymi. Do takich substancji należy żelazo. Obecność w fazie aktywnej katalizatora wanadowego formy tlenkowej katalizuje proces utleniania SO_2 , jednak przejście żelaza w formy siarczanowe powoduje zmiany w fazie aktywnej prowadzące do wzrostu dezaktywacji katalitycznej, a niekiedy nawet do destrukcji fizycznej granulek.

W katalizie przemysłowej szczególnie duże trudności związane są z badaniami nad katalizatorem wanadowym, właściwym jego doбором do określonych warunków realizacji procesu i wiarygodnym rozkładem półkowym. Trudności te są spowodowane niezdefiniowanym jednoznacznie mechanizmem utleniania SO_2 oraz brakiem uniwersalnego równania matematycznego.

W warunkach przemysłowych proces utleniania SO_2 przebiega z różną szybkością, inną dla każdej półki aparatu kontaktowego i każdego stopnia kontaktowania. Matematyczne ujęcie podstawowych zależności opisujących kinetykę procesu utleniania SO_2 w warunkach przemysłowych jest bardzo trudne, ze względu na zmienność czasową wszystkich parametrów. Proces jest realizowany w szerokim przedziale temperaturowym od 380-620°C, przy zmieniających się ciśnieniach cząstkowych poszczególnych składników i ciśnieniu całkowitym mieszaniny reakcyjnej oraz zmianach zachodzących w strukturze fazy aktywnej katalizatora.

Najważniejszym problemem współczesnej technologii produkcji kwasu siarkowego jest wyznaczenie parametrów decydujących o szybkości reakcji utleniania SO_2 . Podstawowymi parametrami kinetycznymi, które muszą być określone, są szybkość reakcji i czas kontaktowania, parametry niezbędne do zaprojektowania aparatu kontaktowego przemysłowej instalacji kwasu siarkowego.

Zadanie to jest bardzo trudne, gdyż na szybkość procesu obok temperatury, stężeń reagentów i aktywności kontaktu ma znaczny wpływ w warunkach przemysłowych również szereg parametrów określających bieg procesów dyfuzyjnych oraz wymiany ciepła we wnętrzu ziarna i w warstwie kontaktowej.

Temperatura i ciśnienie parcjalne składników mieszaniny gazowej wywierają zmienny wpływ na szybkość reakcji utleniania SO_2 z udziałem

katalizatora wanadowego [2]. Również typ katalizatora wpływa na szybkość reakcji i czas kontaktowania.

Katalizatory heterogeniczne stanowią jedno- lub wielofazowe układy ciał stałych o zróżnicowanym składzie chemicznym i fazowym. W ich skład mogą wchodzić zarówno pierwiastki lub ich stopy, jak również ich związki chemiczne. W układach wielofazowych jedna faza stanowi zazwyczaj substancję aktywną katalitycznie w danej reakcji, natomiast rola pozostałych faz ogranicza się do modyfikowania jej struktury i tekstury. Oddziaływanie między fazami prowadzi często do zwiększenia aktywności katalitycznej układu (efekt synergiczny). Charakterystyka katalizatora heterogenicznego obejmuje opis:

- Struktury - rodzaj i rozkład atomów/ionów w objętości i na powierzchni katalizatora
- Tekstury - kształt granulek katalizatora i rozkład wolnych przestrzeni między ziarnami i mikro ziarnami (rozmiar i kształt porów).

W celu zwiększenia stosunku powierzchni substancji aktywnej do jej masy osadza się substancję na nośniku. W przypadku katalizatora wanadowego powszechnie stosuje się naturalną ziemię okrzemkową.

W przypadku katalizatorów wanadowych jako promotorów używa się związków potasu, sodu lub cezu. Dodatek promotora sodowego stosuje się w katalizatorach przeznaczonych do pracy przy podwyższonym ciśnieniu cząstkowym SO_3 , natomiast dodatek cezu obniża temperaturę zapłonu katalizatora i poprawia właściwości katalityczne w zakresie niskich temperatur do 420°C .

Katalizatory wanadowe stosowane w przemyśle powinny charakteryzować się [3-5] niską temperaturą zapłonu, wysoką aktywnością, niskim oporem hydraulicznym warstwy, dużą żywotnością, dobrą wytrzymałością mechaniczną oraz dużą przewodnością cieplną warstwy.

2. ZAŁOŻENIA WSTĘPNE

Opracowano trzy wersje założeń technologicznych produkcji katalizatora z odzyskanych składników [6]. W każdej z wersji zakłada się zastosowanie krzemionki odzyskanej ze zużytych katalizatorów wanadowych nie zawierających związków żelaza lub związków typu K-V-Fe-S.

2.1. ZAŁOŻENIA TECHNOLOGICZNE METODY SUCHEJ

Wersja ta zakłada wykorzystanie tlenku wanadu(V) w postaci stałej, otrzymanego na drodze ługowania zużytych katalizatorów. Wykorzystanie V_2O_5

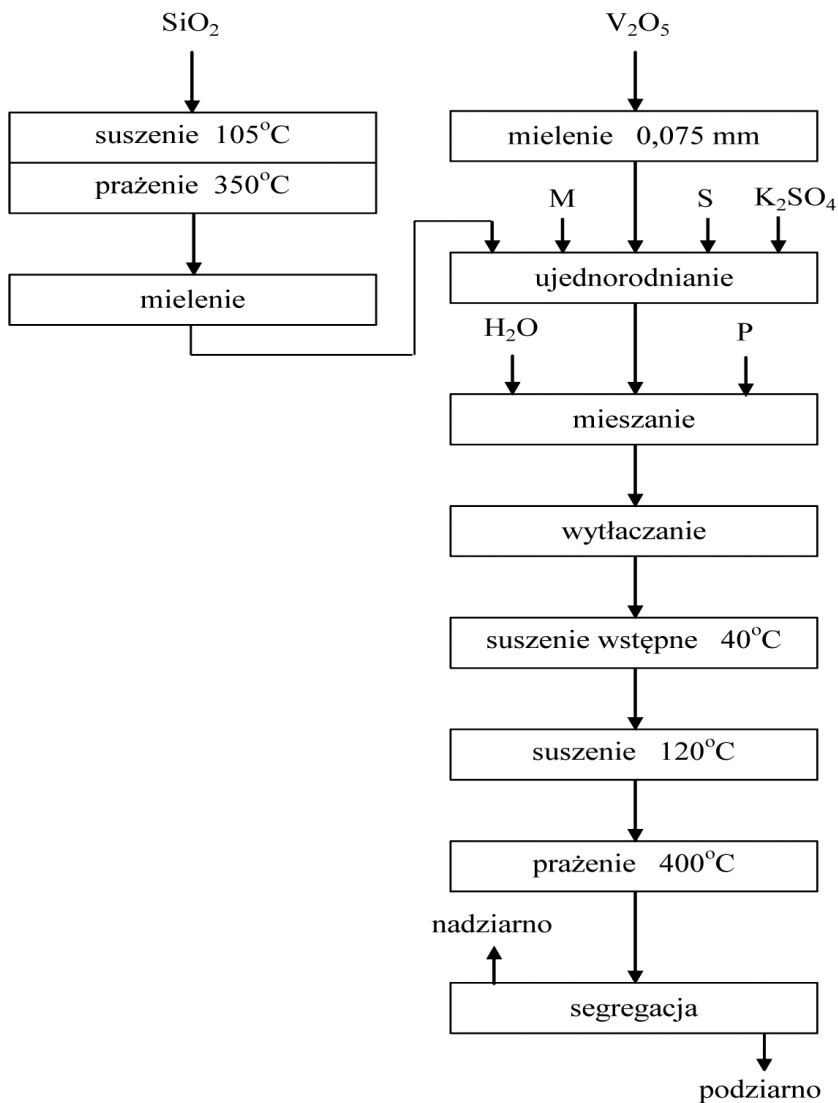
w postaci stałej pozwala na zastosowanie technologii produkcji katalizatora wanadowego metodą suchą. Technologia polega na wymieszaniu suchych składników masy wanadowej. Jediną cieczą używaną w tej technologii jest woda w ilości niezbędnej do nadania właściwej plastyczności masy oraz plastyfikator ułatwiający wyciskanie granulek. Proces technologiczny przebiegać będzie według schematu przedstawionego na rysunku 1.

Krzemionkę należy wysuszyć i wyprażyć. Jeżeli po prażeniu krzemionka nie będzie miała wymaganego rozdrobnienia należy ją zmielić. Surową masę wanadową należy podsuszyć najpierw w temperaturze 40°C celem nadania uformowanym kształtkom dostatecznej wytrzymałości, zabezpieczającej przez zgnieciem. Następnie masę należy wysuszyć w temperaturze 120°C do utraty wilgoci i wyprażyć w temperaturze 400°C w celu zaformowania chemicznego katalizatora. Zaformowany katalizator należy poddać segregacji polegającej na oddzieleniu nad- i podziarna, które po zmieleniu można przeznaczyć do produkcji świeżej masy.

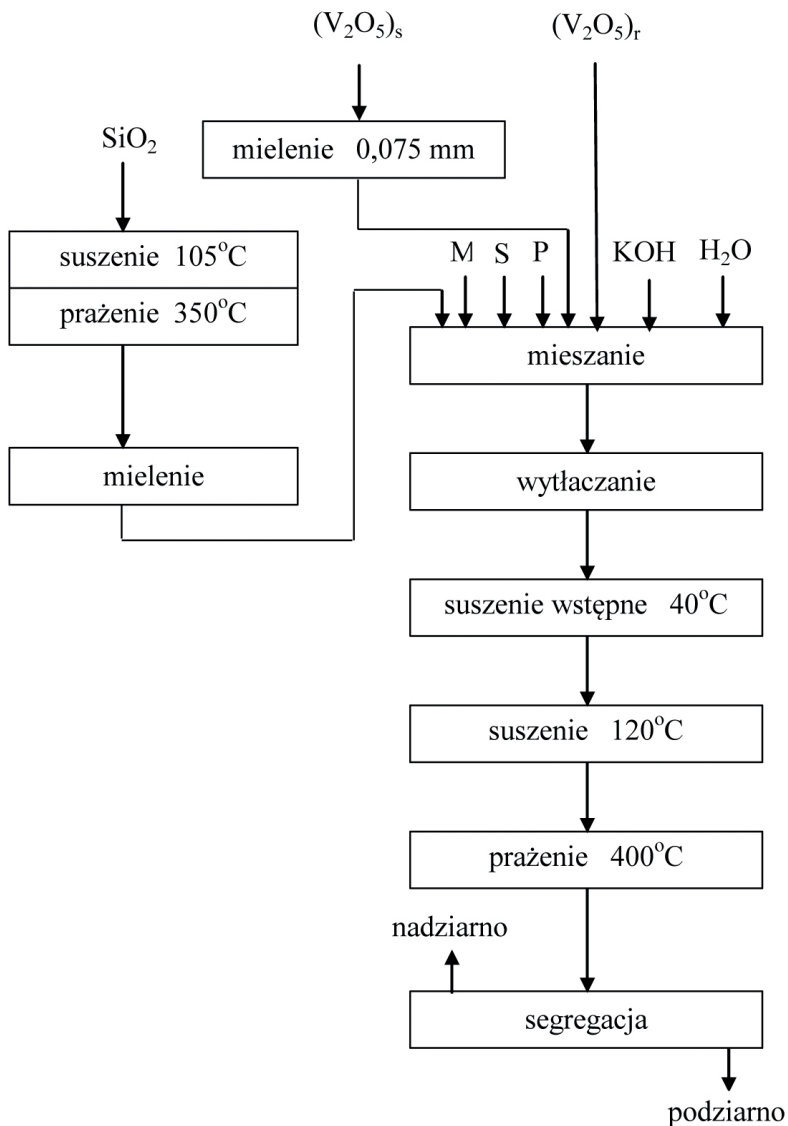
2.2. ZAŁOŻENIA TECHNOLOGICZNE METODY MOKREJ

Wersja ta zakłada wykorzystanie tlenku wanadu(V) otrzymanego w postaci roztworu i tlenku potasu otrzymanego w postaci stałej, odzyskanych na drodze ługowana kwaśnego i alkalicznego. Jeżeli V_2O_5 i K_2O z odzysku będą w postaci stałej można zastosować technologię produkcji katalizatora wanadowego metodą suchą. Jeżeli tlenek wanadu(V) będzie w postaci roztworu można zastosować technologię mokrą – rysunek 2.

Do roztworu zawierającego odpowiednią ilość V_2O_5 dodaje się pozostałe składniki fazy aktywnej będące w postaci stałej i miesza się z krzemionką oraz modyfikatorem tekstury i siarką. Wymaganą zawartość wanadu można korygować dodając zmielony V_2O_5 . Po uzyskaniu właściwej jednorodności dodaje się do mieszaniny wodę do uzyskania właściwej wilgotności masy oraz plastyfikator zmniejszający tarcie i z tak przygotowanej masy formuje się odpowiednie kształtki katalizatora.



Rysunek 1. Schemat technologiczny produkcji katalizatora wanadowego z odzyskanych składników metodą suchą.



Rysunek 2. Schemat technologiczny produkcji katalizatora wanadowego z odzyskanych składników metodą mokrą

Proces technologiczny przebiegać będzie według następującego schematu. Krzemionkę należy wysuszyć i wyprażyć. Jeżeli po prażeniu krzemionka nie będzie miała wymaganego rozdrobnienia należy ją zmielić. Surową masę wanadową należy podsuszyć najpierw w temperaturze 40°C celem nadania uformowanym kształtką dostatecznej wytrzymałości zabezpieczającej przez zgnieciem. Następnie masę należy wysuszyć w temperaturze 120°C do utraty wilgoci i wyprażyć w temperaturze 400°C w celu zaformowania chemicznego katalizatora. Zaformowany katalizator należy poddać segregacji polegającej na oddzieleniu nad- i podziarna, które po zmieleniu można przeznaczyć do produkcji świeżej masy.

2.3. ZAŁOŻENIA TECHNOLOGICZNE METODY Z EKSTRAKTÓW

Wersja ta zakłada wykorzystanie roztworu po ekstrakcji związków wanadu i potasu ze zużytych katalizatorów. W tym przypadku można stosować technologię produkcji katalizatora wanadowego na mokro – rysunek 3.

Wyekstrahowane ze zużytego katalizatora składniki fazy aktywnej poddaje się zateżeniu do wymaganej koncentracji. W przypadku nie uzyskania wymaganej koncentracji składników należy dokonać korekty składu przez dodatek tlenku wanadu(V) i wodorotlenku potasu z odzysku.

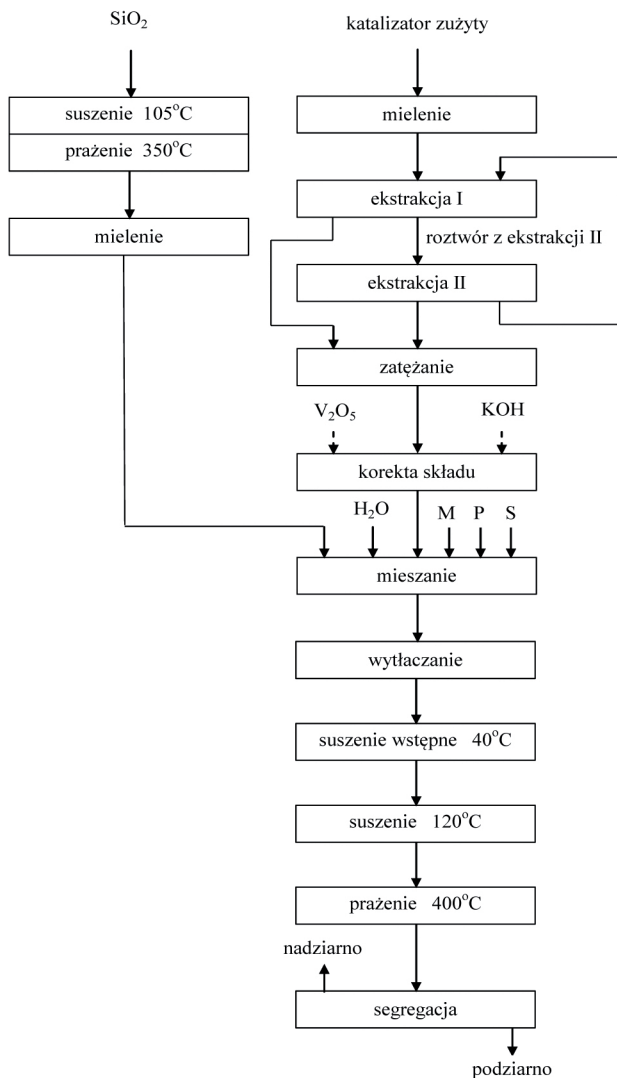
Roztwór składników aktywnych miesza się z krzemionką, siarką i modyfikatorem tekstury.

Po uzyskaniu jednorodności mieszaniny dodaje się plastyfikatora zmniejszającego tarcie i wodę w ilości gwarantującej uzyskanie odpowiedniej wilgotności masy. Z tak przygotowanej masy wytłacza się odpowiednie kształtki katalizatora.

Proces technologiczny przebiegać będzie według schematu przedstawionego na rysunku 3. Krzemionkę wysuszyć i wyprażyć. Jeżeli po prażeniu krzemionka nie będzie miała wymaganego rozdrobnienia należy ją zmielić. Surową masę wanadową podsuszyć najpierw w temperaturze 40°C, celem nadania uformowanym kształtkom dostatecznej wytrzymałości zabezpieczającej przez zgnieciem. Następnie masę wysuszyć w temperaturze 120°C do utraty wilgoci i wyprażyć w temperaturze 400°C w celu zaformowania chemicznego katalizatora. Zaformowany katalizator należy poddać segregacji polegającej na oddzieleniu nad- i podziarna, które po zmieleniu można przeznaczyć do produkcji świeżej masy.

Dla poszczególnych wersji opracowano charakterystykę technologiczną metody oraz opis przebiegu procesu technologicznego uwzględniający niezbędne procesy i operacje technologiczne, gwarantujące otrzymanie konkurencyjnego

produktu handlowego. Podano także normy zużycia surowców na Mg produktu finalnego zawierającego 7% V_2O_5 i 11% K_2O .



Rysunek 3. Schemat technologiczny produkcji katalizatora wanadowego z wykorzystaniem ekstraktu składników aktywnych ze zużytych mas wanadowych

3. WNIOSKI

W oparciu o uzyskane wyniki badań opracowano założenia technologiczne produkcji świeżej masy wanadowej z wykorzystaniem odzyskanych składników użytecznych.

Opracowano założenia dla technologii na sucho, która zakłada wykorzystanie wanadu w postaci stałej wymieszanego z nośnikiem krzemionkowym oraz związkami potasu.

Opracowano założenia dla technologii na mokro, która zakłada wykorzystanie wanadu w postaci roztworu z możliwością korekty zawartości wanadem stałym wymieszanego z nośnikiem krzemionkowym oraz związkami potasu.

Opracowano założenia dla technologii z wykorzystaniem ekstraktów, która zakłada wykorzystanie wanadu i potasu w postaci roztworów wymieszanych z nośnikiem krzemionkowym.

Opracowane założenia technologiczne produkcji katalizatora wanadowego muszą zostać zweryfikowane i dostosowane do wymogów i możliwości produkcyjnych przyszłego producenta katalizatora wanadowego na bazie składników odzyskanych ze zużytych katalizatorów lub katalizatora na bazie świeżych surowców. Jest to konieczne ze względu na specyfikę i ograniczenia oraz możliwości techniczne istniejącego oddziały produkcyjnego.

4. LITERATURA

1. Świerkosz-Grzybowska B. Elementy katalizy heterogenicznej. WN PWN Warszawa 1993, ISBN 83-01-10511-9
2. Grzesiak P. Wpływ niektórych parametrów fizyko-chemicznych na kinetykę procesu wielostopniowego utleniania SO_2 . WN UAM Poznań 1995
3. Kowalewski Z. Obliczenia przemysłowego reaktora do utleniania SO_2 do SO_3 . Chemia Stosowana 1, 101-110, 1972
4. Kowalewski Z. Projektowanie reaktorów do utleniania SO_2 w stacjonarnej warstwie katalizatora. Praca własna ZKS, Poznań 1972
5. Borecka B., Wyszowski J. Rozkład katalizatora w aparatach kontaktowych. Projektowanie reaktorów kontaktowych. ZETO Poznań 1985
6. Kompleksowe zagospodarowanie odpadów szkodliwych odpadów katalizatora wanadowego stosowanego do utleniania SO_2 . Tom 2. Założenia procesu produkcji katalizatora wanadowego na bazie

składników odzyskanych ze zużytych katalizatorów wanadowych.
Trypuć M., Grzesiak P., Mazurek K., Grobela M. (Red.), IOR Poznań,
UMK Toruń 2009, ISBN 978-83-89867-40-7

Rozdział IX

KRYTERIA KWALIFIKACJI KATALIZATORÓW WYCOFANYCH Z EKSPLOATACJI PRZEMYSŁOWEJ

**Piotr Grzesiak¹, Joanna Łukaszyk¹, Marcin Grobela¹, Rafał Motała¹,
Krzysztof Mazurek², Mieczysław Trypuć²**

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

² Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Wydział Chemii, Gagarina 7, 87-100 Toruń

1. WSTĘP

Każda produkcja chemiczna jest związana z powstawaniem substancji niewykorzystanych, definiowanych jako odpady przemysłowe. Ich zagospodarowanie jest niekiedy bardzo trudne. Trudność nie wynika z braku rozwiązań, tylko z powodów ekonomicznych – braku nakładów finansowych na ich utylizację. Kryterium ekonomiczne decyduje w większości, że ilość odpadów systematycznie rośnie.

Pomimo tego dostępnych jest szereg metod utylizacji odpadów opartych na procesach fizycznych (filtracja, flotacja, flokulacja, elektrokoagulacja, osmoza, ekstrakcja, zagęszczanie, sedymentacja, rozdrabnianie, sorpcja, stapianie, wymrażanie, destylacja) lub chemicznych (wymiana jonowa, neutralizacja, utlenianie, hydroliza, strącanie, przemiany katalityczne, elektroliza, absorpcja lub cementacja).

Na różnych etapach przebiegu procesu produkcji kwasu siarkowego powstają odpady produkcyjne. Odpady mogą powstawać zarówno w głównym strumieniu technologicznym (np. kwasy odpadowe, zużyty katalizator), jak również w strumieniach ubocznych (np. odpady z odsiarczania spalin).

Znaczącym odpadem jest zużyty katalizator wanadowy. Zgodnie z

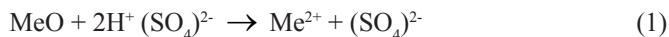
wymogami BAT oraz Ustawą o odpadach z 2001 roku powstające odpady produkcyjne powinny być przerabiane do uzyskania cech produktu zbywalnego.

Zużyty katalizator wanadowy należy jednak do specyficznej grupy odpadów przemysłowych. Szacuje się, że ilość składowanych zużytych katalizatorów może wynosić około 3 tys. ton [1]. Podstawowymi składnikami zużytych mas wanadowych są związki wanadu, potas oraz siarczan niezależnie od typu instalacji, w której katalizatory pracowały. Obecność pozostałych składników jest zależna od typu instalacji i warunków pracy. Katalizatory pochodzące z instalacji typu siarkowego nie zawierają praktycznie innych zanieczyszczeń. Katalizatory wycofane z dalszej eksploatacji z fabryk przerabiających gaz po wyprażeniu rud miedziowych zawierają miedź i w mniejszych ilościach cynk i ołów, natomiast katalizatory z fabryk cynku i ołowiu zawierają w większej ilości cynk i ołów, w mniejszej ilości miedź.

Obecność w katalizatorach żelaza jest głównie wynikiem oddziaływania produktów korozji, ale także częściowo obecnością tlenkowego żelaza procesowego.

Katalizatory zawierają także wolne SO_3 , 0,03-0,16%, co jest wynikiem ich pracy w warunkach przemysłowych. Obecność wolnego SO_3 i siarczanów powoduje, że odciek jest kwaśny, a pH może wynosić nawet 1.

Największe zagrożenie ekologiczne stanowią katalizatory magazynowane poza aparatami kontaktowymi ze względu na możliwość przedostawania się do środowiska szkodliwych zanieczyszczeń takich jak Cd oraz Hg, Pb i V [3]. Wskaźnik bioakumulacji tych pierwiastków jest różny i kształtuje się następująco: $\text{Zn} > \text{Hg} > \text{Cd} > \text{Pb} > \text{V}$. Pierwiastki te wykazują szkodliwe oddziaływanie na organizmy żywe. Ich stężenie w środowisku jest ściśle określone, a stopień szkodliwości zanieczyszczeń zróżnicowany. Niebezpieczeństwo wynikające z obecności tych zanieczyszczeń w ekosystemie potęgowane jest 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. Żle składowane katalizatory wanadowe mogą mieć udział w skażeniu środowiska poprzez zanieczyszczanie gleb i wód. Pierwiastki znajdujące się w katalizatorach wanadowych, jako składnik fazy aktywnej lub jako zanieczyszczenie procesowe zaliczyć można do związków toksycznych. Przy dostępie wilgoci tlenki metali zawarte w katalizatorze będą ulegały rozpuszczeniu pod wpływem własnego odcieku, przechodząc w formę siarczanową.



Iloczyn rozpuszczalności tych soli jest różny i zależy od pH środowiska. Odciek z katalizatorów źle składowanych jest dostatecznie kwaśny do zwiększenia mobilności metali śladowych.

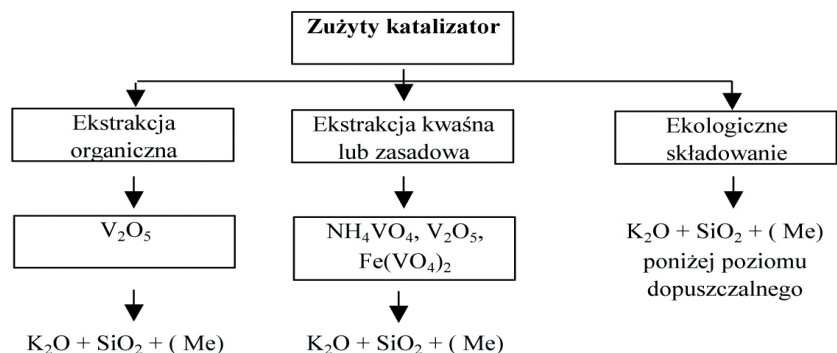
2. PRZEBIEG BADAŃ

Badania nad rozwiązaniem tego problemu prowadzono w trzech kierunkach – rysunek 1.

Katalizatory nie zawierające zanieczyszczeń metalicznych powinny być poddane procesowi odzysku wanadu i potasu na drodze ekstrakcji organicznej, kwaśnej lub zasadowej, a powstałe składniki wykorzystane do produkcji świeżego katalizatora wanadowego.

Katalizatory zawierające zanieczyszczenia metaliczne powinny zostać poddane przeróbce innymi metodami lub poddane zagospodarowaniu w sposób pozwalający na ekologicznie bezpieczne deponowanie tych odpadów w środowisku.

Razem z tymi odpadami powinny być zagospodarowane odpady powstałe z odzysku wanadu. W ten sposób można rozwiązać problem usunięcia z roztworów poreakcyjnych resztek wanadu lub metali ciężkich. Zastosowanie metod ługowanie kwaśnego lub alkalicznego może prowadzić do zanieczyszczenia wanadu związkami potasu i ewentualnie metalami ciężkimi.



Rysunek 1. Schemat koncepcji kompleksowej utylizacji zużytych katalizatorów

W wyniku przeprowadzonych badań opracowano koncepcję technologiczną skutecznego stabilizowania szkodliwych zanieczyszczeń pozwalającą na ekologicznie bezpieczne deponowanie pozostałości po przerobie odpadów oraz katalizatorów nie nadających się do przerobu.

W opracowanej metodzie przewiduje się chemiczne ograniczenie mobilności wanadu i metali ciężkich zawartych w katalizatorach, a powstały produkt można będzie wykorzystać jako np. podsadzkę wyrobisk kopalnianych. Badania potwierdzają możliwość stosowania skutecznego koagulanta ograniczającego mobilność zanieczyszczeń znajdujących się w katalizatorach (np. CaS_x) z dodatkiem stabilizatora alkalicznego np. $\text{CaO}(\text{OH})$, rozszerzającego spektrum działania koagulanta.

Scementowany i zbrykietowany odpad posiada dużą wytrzymałość mechaniczną i charakteryzuje się niską wymywalnością, a odczyn roztworu po wymywaniu jest lekko zasadowy – tabela 1.

Tabela 1. Skład katalizatorów i roztworu po wymywaniu brykietów

	Składniki							
	V_2O_5	K_2O	$(\text{SO}_4)^{2-}$	Fe	Cu	Zn	Pb	Cd
Katalizator, g	5,4	7,8	33	1,8	1,6	1,2	1,0	<0,09
Roztwór, mg/dm ³	0,8	1,0	-	< 1,0	< 1,0	<0,1	< 0,1	< 0,1

Metoda daje gwarancję obniżenia zawartości wszystkich zanieczyszczeń wymywanych poniżej 1 mg/dm³.

Przeprowadzone badania wykazały możliwość ekologicznie bezpiecznej utylizacji zużytych katalizatorów wanadowych nie nadających się do przerobu oraz roztworów po kwaśnym wymywaniu wanadu ze znacznym ograniczeniem mobilności zanieczyszczeń metalicznych i arsenu. Opracowano następujący schemat procesu technologicznego:

- rozdrabnianie – frakcja 2 mm,
- koagulacja – preparat koagulujący 15% CaS_x w ilości 10% w stosunku do masy katalizatora,
- neutralizacja – czynnik neutralizujący - wapno hydratyzowane $\text{CaO}(\text{OH})$ w ilość 10% w stosunku do masy katalizatora,
- cementowanie – cement hutniczy w ilości równoważnej do ilości katalizatora,

Opracowano założenia technologiczne procesu składowania zużytych katalizatorów z ograniczeniem mobilności zanieczyszczeń. Składowany katalizator powinien być posegregowany w zależności od zawartości wanadu

i stanu fizycznego. Partie katalizatorów o niskiej zawartości wanadu (do 3%) i katalizatory będące w złym stanie fizycznym np. rozłusowane czy mocno rozdrobnione (zazwyczaj niska zawartość wanadu) mogą być zabezpieczone w sposób ograniczający mobilność zanieczyszczeń występujących w katalizatorze. Katalizatory należy zabezpieczyć w sposób następujący:

- koagulacja: wymieszanie z preparatem koagulującym CaS_x , ilość preparatu - 5% w stosunku do masy katalizatora,
- neutralizacja: wymieszanie z preparatem alkalizującym, ilość preparatu - 10% w stosunku do masy katalizatora,
- składowanie: np, w zamkniętych beczkach, w wydzielonych pomieszczeniach.

Schemat ideowy procesu bezpiecznego składowania katalizatorów nie nadających się do przeróbki przedstawiono na rysunku 2.

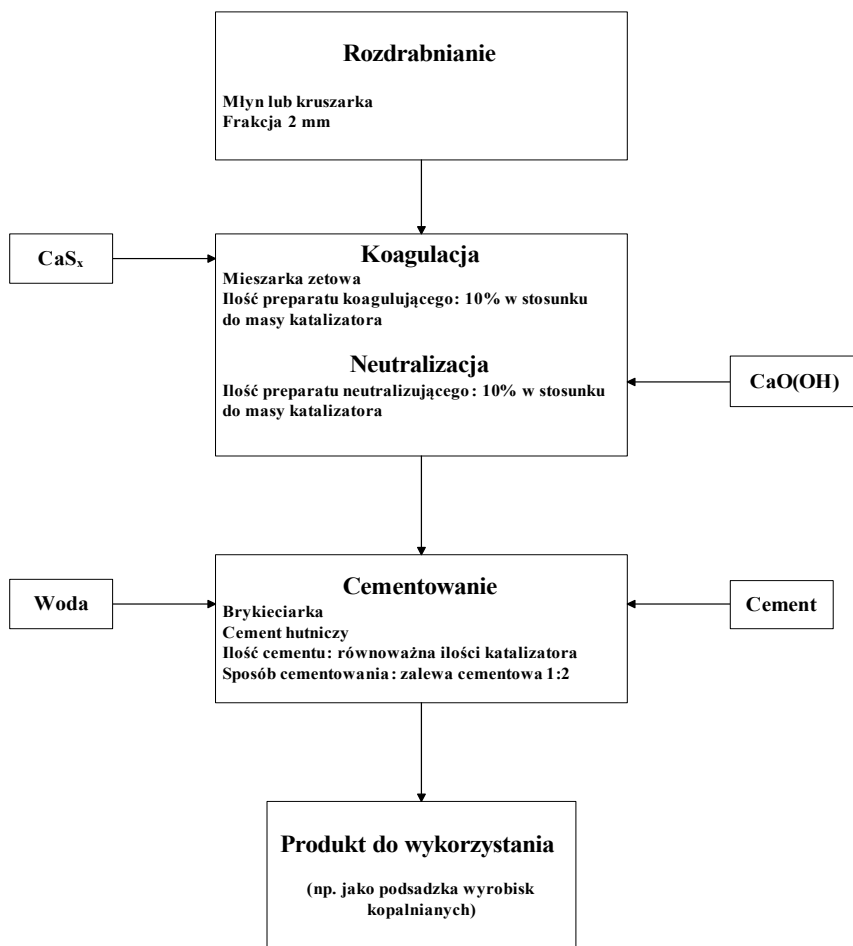
Głównym parametrem kryterialnym na tym etapie kompleksowego zagospodarowania szkodliwych odpadów katalizatora jest zawartość wymywanych do środowiska szkodliwych zanieczyszczeń i trwałość fizyczna stabilizatu.

Przeprowadzono badania podstawowych właściwości przedwcześnie wycofanych z eksploatacji przemysłowej katalizatorów, decydujących o ich przydatności w procesie przemysłowego utleniania SO_2 .

Część deponowanych katalizatorów może nadawać się do dalszej eksploatacji przemysłowej ze względu na przedwczesne ich wycofanie z eksploatacji, dlatego opracowano kryteria kwalifikujące katalizatory do ewentualnego dalszego stosowania. Badania wykazały, że czas i warunki składowania wpływają na ich właściwości, dlatego niezbędne jest dokonanie oceny ich przydatności przemysłowej w zakresie stanu fizycznego, zawartości wilgoci i wolnego SO_3 , pH odcieku, ciężaru nasypowego, składu chemicznego, wytrzymałości mechanicznej, porowatości i aktywności katalitycznej.

Opracowano metodę korekty składu fazy aktywnej poprzez impregnację masy wanadowej roztworem składników aktywnych. Jednak przeprowadzona analiza ekonomiczna wykazała znaczny wzrost ceny produktu. W związku z powyższym opracowano zasady doboru miejsca i warunków pracy katalizatorów w zależności od posiadanych właściwości.

Głównymi parametrami kryterialnymi na tym etapie kompleksowego zagospodarowania katalizatora wanadowego wycofanego z eksploatacji są jego właściwości i przydatność do pracy w odpowiednich warunkach procesowych.



Rysunek 2. Proces bezpiecznego składowania zużytego katalizatora wanadowego.

Ocena przydatności depozytu do dalszej eksploatacji przemysłowej powinna uwzględniać badania:

- **Stanu fizycznego.** Kwalifikacyjna wartość tego parametru jest związana z typem katalizatorów. Katalizatory powinny posiadać jednorodny kształt i długość granulek zbliżoną do wymiarów świeżej masy. W przypadku katalizatora w kształcie pierścieni w próbce nie powinny znajdować się półpierścienie i łupki w ilości powyżej 2% masy badanej

próbki. Obecność tych kształtów świadczy o nadmiernym zużyciu katalizatora – gorsza wytrzymałość.

- **Zawartości wilgoci.** Zawartość wilgoci w katalizatorze jest niezmiernie ważnym parametrem decydującym o jego właściwościach fizycznych i katalitycznych. Powoduje ona tworzenie się kondensatu kwasu siarkowego w porach katalizatora i spadek wytrzymałości mechanicznej, a także wymywanie składników fazy aktywnej z katalizatora – odciek kwaśny.
- **Zawartości wolnego SO₃.** Zawartość wolnego SO₃ w katalizatorze zależy od sposobu przedmuchania aparatu kontaktowego przygotowywanego do postoju technologicznego, co jest operacją trudną ze względu na jego zaleganie wewnątrz porów katalizatora. Konsekwencje obecności wolnego SO₃ są takie same jak wilgoci – decyduje o jego właściwościach fizycznych i katalitycznych w następstwie tworzenia się w porach katalizatora kondensatu kwasu siarkowego, powodującego spadek wytrzymałości mechanicznej oraz wymywanie składników fazy aktywnej z katalizatora.
- **Wartości pH odcieku.**
- **Ciężaru nasypowego.** Parametr ten określa stan rozdrobnienia masy i pozwala prognozować opór hydrauliczny jaki będzie stawiać warstwa przemysłowa.
- **Składu chemicznego fazy aktywnej.** Ten parametr wskazuje bezpośrednio na możliwość uzyskiwania akceptowalnych szybkości reakcji utleniania SO₂. Oprócz zawartości jakościowej podstawowych składników fazy aktywnej istotna jest ich zawartość ilościowa – głównie stosunek K/V. W zużytych katalizatorach istotna będzie także zawartość szkodliwych zanieczyszczeń powodujących zmiany w strukturze fazy aktywnej i dezaktywację katalizatorów – głównie związków żelaza decydujących o podstawowych właściwościach i żywotności katalizatora.
- **Wytrzymałości mechanicznej.** Parametr ten pozwala szacować możliwość samostnego rozdrabniania granulek pod wpływem ciężaru warstwy. Miarą wytrzymałości mechanicznej jest odporność katalizatorów na zgniatanie wzdłuż podłużnej osi granulki.
- **Porowatości.** Ten parametr pozwala ocenić kierunek i charakter zachodzących w fazie aktywnych zmian i prognozować możliwość dalszego stosowania katalizatora do utleniania SO₂ w konkretnych warunkach.
- **Aktywności katalitycznej testowanej jako zależność rzeczywistej**

szybkości reakcji w standardowych temperaturach 420°C i 480°C jako funkcje $r=f(t)$ lub w zakresie temperatur 400–620°C jako funkcja $r=f(t, x)$.

W oparciu o opracowane kryteria kwalifikacyjne należy podejmować decyzję o ponownym użyciu katalizatorów przedwcześnie wycofanych z eksploatacji – tabela 2.

Tabela 2. Kryteria kwalifikujące katalizatora do dalszego stosowania

Parametr	Typ katalizatora			
	Cylindry φ 4 mm	Cylindry φ 6 mm	Pierścienie φ 9/5 mm	Pierścienie φ 11/5 mm
Stan fizyczny	zawartość innych od podstawowego kształtu poniżej 2%			
Zawartość wilgoci	poniżej 2%			
Zawartość wolnego SO ₃	poniżej 0,2%			
Oznaczenie pH odcieku	powyżej 6			
Ciężar nasypowy, kg/dm ³	0,75	0,65	0,55	0,50
Skład chemiczny	min, 5% V ₂ O ₅ , min. 6,5% K ₂ O, K/V 2, maks. 0,5% Fe ₂ O ₃ , ΣMeO do 1,5%			
Wytrzymałość, kG/gran,	20	25	35	35
Porowatość	całkowita objętość porów 750-850 mm ³ /g, całkowita powierzchnia właściwa 4,5-5,5 m ² /g, średni promień porów 3500-4500 nm, przeważający promień porów 5000-5500 nm, udział porów ≥ 8100 nm do 10%			
Aktywność katalityczna	420°C min, 4%, 480°C min, 16%			

Katalizatory nie nadające się do dalszego stosowania muszą być odpowiednio składowane. Źle składowane katalizatory mogą być źródłem zagrożenia ekologicznego środowiska. Zagrożenie to wynika głównie z możliwości przedostania się do gleb i wód szkodliwych związków chemicznych, znajdujących się w katalizatorach. Zawartość wolnego SO₃ oraz siarczanów będzie powodować wzrost kwasowości odcieku i wzrost mobilności zanieczyszczeń zawartych w katalizatorze.

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Przeprowadzone badania pozwoliły opracować założenia projektu procesowego zagospodarowania zużytych mas wanadowych w produkty użyteczne lub nieszkodliwe depozyty – rysunek 3.

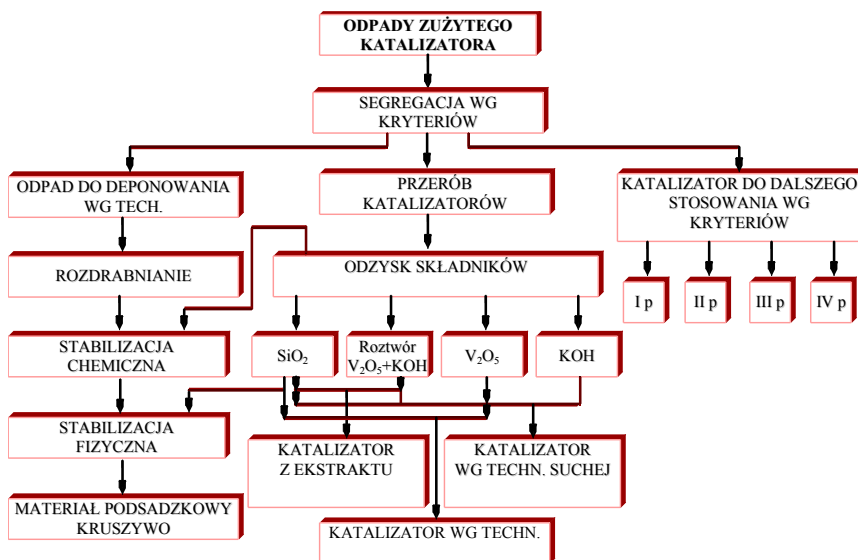
Odpad zużytego katalizatora będzie poddany segregacji według

opracowanych kryteriów i podzielony na trzy strumienie masowe do odpowiedniego zagospodarowania.

Głównym parametrem kryterialnym na tym etapie kompleksowego zagospodarowania szkodliwych odpadów są właściwości katalizatorów, ich skład chemiczny i zawartość szkodliwych zanieczyszczeń.

Katalizator nie nadający się do przerobu będzie poddawany procesowi przeróbki na materiał podsadzkowy lub kruszywo przemysłowe, według sposobu opracowanego w ramach realizowanego projektu w sposób gwarantujący jego ekologicznie bezpieczne wykorzystanie.

Proces będzie polegał na rozdrobnieniu odpadu, dokonaniu stabilizacji chemicznej zanieczyszczeń, stabilizacji fizycznej do otrzymania stabilnego materiału podsadzkowego lub kruszywa przemysłowego.



Rysunek 3. Schemat technologiczny kompleksowego zagospodarowania szkodliwych odpadów katalizatora.

Głównym parametrem kryterialnym na tym etapie kompleksowego zagospodarowania szkodliwych odpadów katalizatora jest zawartość wymywanych do środowiska szkodliwych zanieczyszczeń i trwałość fizyczna stabilizatu.

Drugi strumień masowy katalizatora, zakwalifikowany do przerobu, poddany zostanie procesowi odzysku składników fazy aktywnej i krzemionki poprzez ługowanie kwaśne lub alkaliczne według opracowanych technologii. Produktami ługowania będą: krzemionka (SiO_2), wanad (V_2O_5) oraz potas ($\text{K}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{O}/\text{KOH}$). Na tym etapie można zastosować do kwaśnego ługowania roztwory kwasów szczawowego, siarkowego, cytrynowego i mocznika, natomiast do alkalicznego ługowania należy zastosować roztwór wodorotlenku potasu, ponieważ głównym składnikiem fazy aktywnej katalizatorów jest potas. Odzyskane składniki (wanad i potas) można użyć do produkcji świeżej masy wanadowej niezależnie od zastosowanej techniki ługowania.

Roztwory po ługowaniu i wytrąceniu składników użytecznych powinny zostać skierowane do stabilizacji chemicznej w strumieniu przerobu odpadu do deponowania.

Do produkcji katalizatora można użyć również krzemionkę odzyskaną z procesu kwaśnego ługowania i zawierającą nieznaczne ilości żelaza. Krzemionka odzyskana w procesie alkalicznego ługowania składników fazy aktywnej nie nadaje się do produkcji katalizatora ze względu na zawartość żelaza i musi zostać przekazana do przeróbki na materiał podsadzkowy lub kruszywo przemysłowe.

Głównym parametrem kryterialny na tym etapie kompleksowego zagospodarowania szkodliwych odpadów katalizatora wanadowego jest zawartość żelaza w krzemionce, która nie może przekraczać 0,5% Fe_2O_3 .

Krzemionkę przeznaczoną do dalszego zastosowania należy odmyć do uzyskania pH roztworu 6,5-7,0, a następnie wysuszyć w temperaturze 105°C i wyprażyć w temperaturze minimum 200°C.

Roztwór po przemywaniu krzemionki, zawierający śladowe ilości składników fazy aktywnej i usuwanych zanieczyszczeń, powinien zostać skierowany do stabilizacji chemicznej w procesie przerobu odpadu do deponowania

Z odzyskanych produktów użytecznych będzie produkowana świeża masa wanadowa jako produkt handlowy, według opracowanych założeń technologicznych. Opracowano założenia do produkcji katalizatora różnymi metodami w zależności od stanu odzyskanych składników na bazie odzyskanej krzemionki. Opracowano założenia technologii na mokro, na sucho i technologii produkcji katalizatora z wykorzystaniem roztworów poekstrakcyjnych zawierających składniki fazy aktywnej.

Trzeci strumień masowy wycofanego z eksploatacji katalizatora zakwalifikowany do dalszego stosowania będzie poddany ocenie dalszej przydatności według opracowanych kryteriów.

Głównymi parametrami kryterialnymi na tym etapie kompleksowego zagospodarowania katalizatora wanadowego wycofanego z eksploatacji będą jego właściwości i przydatność do pracy w odpowiednich warunkach procesowych.

W oparciu o badania ich właściwości zostaną wskazane miejsca i warunki jego pracy odpowiadające posiadanym właściwościom. Ze względów ekonomicznych nie przewiduje się korekty składu katalizatorów, a jedynie wytypowanie miejsc i warunków pracy – operacja bezinwestycyjna.

Jeżeli wskazany odbiorca nie wyrazi zgody na jego dalsze stosowanie katalizator zostanie skierowany do drugiego strumienia masowego celem przerobu na składniki użyteczne.

4. WNIOSKI

Opracowano metodę ekologicznie bezpiecznego deponowania katalizatorów nie nadających się do odzysku składników fazy aktywnej.

Opracowana metoda nadaje się także do deponowania pozostałości po odzysku składników fazy aktywnej ze zużytych katalizatorów.

Opracowano kryteria dalszego stosowania katalizatorów przedwcześnie wycofanych z eksploatacji przemysłowej.

Opracowano zasady doboru miejsc i warunków pracy katalizatora w zależności od posiadanych właściwości – metoda bezinwestycyjna.

Opracowano założenia projektu procesowego zagospodarowania zużytych mas wanadowych w produkty użyteczne lub nieszkodliwe depozyty.

5. LITERATURA

1. Hłyń T., Grzesiak P., Woźniak A. (2007) Charakterystyka krajowego potencjału produkcji kwasu i bilans zużytych mas wanadowych (119-144), W Kompleksowe zagospodarowanie odpadów szkodliwych odpadów katalizatora wanadowego stosowanego do utleniania SO₂, Tom 1, Charakterystyka procesów, katalizatorów i uwarunkowań w produkcji kwasu siarkowego, (Trypuć M., Mazurek K., Grzesiak P., Grobela M. Red.) IOR Poznań, UMK Toruń ISBN 978-83-89867-18-6
2. Grzesiak P., Grobela M., Motała R., Grzesiak J., Mazurek K. (2009) Metody ekologicznie bezpiecznego deponowania pozostałości po przerobie katalizatorów oraz katalizatora nie nadającego się do dalszego przerobu, (str,179-194), W „Kompleksowe zagospodarowanie

szkodliwych odpadów katalizatora wanadowego stosowanego do utleniania SO_2 ” tom II (Red. Trypuć M., Grzesiak P., Mazurek K., Grobela M.), WN IOR PIB Poznań ISBN 978-83-89867-40-7

3. Grzesiak J. Charakterystyka zanieczyszczeń powstających w procesie produkcji kwasu siarkowego, (55-77), W *Kompleksowe zagospodarowanie szkodliwych odpadów katalizatora wanadowego stosowanego do utleniania SO_2* , Tom 1, (Red. Trypuć M., Grzesiak P., Mazurek K., Grobela M.) WN IOR PIB Poznań 2007, ISBN 978-83-89867-18-6

Rozdział X

BADANIE WPŁYWU CZASU NA SKUTECZNOŚĆ PRACY UKŁADU OSUSZANIA GAZU FABRYKI KWASU SIARKOWEGO

**Piotr Grzesiak, Marcin Grobela, Rafał Motała, Tadeusz Hłyń,
Aleksander Woźniak**

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

1. WSTĘP

Jednym z bardzo ważnych procesów realizowanych przy produkcji kwasu siarkowego jest osuszanie powietrza w instalacjach typu siarkowego lub gazu procesowego w instalacjach typu metalurgicznego. Do niedawna nie wiązano z tym procesem nadmiernych oczekiwań. Jednak stwierdzony negatywny wpływ produktów korozji na przebieg kolejnych etapów produkcji kwasu wymusił zmianę oczekiwań [1]. Wyznaczono dopuszczalne progi zawartości wilgoci w gazie kierowanym do aparatu kontaktowego w zależności od warunków pracy instalacji. To zróżnicowanie wynikało z braku realnych możliwości osuszenia gazu w danych warunkach procesowych. Dla instalacji typu siarkowego dopuszczalna zawartość wilgoci w gazie nie powinna przekraczać $0,02 \text{ g H}_2\text{O/Nm}^3$, natomiast w instalacjach typu metalurgicznego dopuszcza się większą zawartość wilgoci na poziomie $0,2 \text{ g H}_2\text{O/Nm}^3$. Sprawność procesu absorpcji wilgoci zależy od wielu czynników, zmiennych w czasie trwania cyklu produkcyjnego, dlatego należy podkreślić, że wyznaczone progi dotyczą średniej zawartości wilgoci w całym cyklu produkcyjnym wynoszącym w niektórych przypadkach nawet 3-4 lata. Utrzymanie nałożonych progów w tak długim okresie nieprzerwanej pracy instalacji staje się bardzo trudne. Ze wzrostem czasu pracy urządzenia pojawiają się niekorzystne zależności skuteczności osuszania od obciążenia

wieży wilgocią, natężenia przepływu gazu czy parametrów kwasu myjącego.

Osuszanie gazu jest realizowane w wieży suszącej, a sam proces przebiega w roztworze kwasu siarkowego o stężeniu około 95% w przeciwnym kierunku, tj. gaz wprowadzany jest do urządzenia od dołu, natomiast roztwór kwasu jest kierowany od góry i rozprowadzany po wypełnieniu ceramicznym. Gaz po przejściu przez złożę ceramiczne w wieży jest kierowany do demistera stanowiącego integralną część wieży suszącej. W demisterze następuje usunięcie z gazu mgły i kropeł kwasu siarkowego. W wieży suszącej muszą pracować bardzo wysokiej jakości demistery mogące sprostać wymaganiom w zakresie dokładnego oczyszczania gazu od mgły i kropeł kwasu siarkowego w tak długim okresie czasu i trudnych warunkach procesowych. Po demisterze gaz jest kierowany do węzła kontaktowego fabryki kwasu siarkowego.

Konsekwencją źle osuszonego powietrza lub gazu procesowego jest między innymi szybsza dezaktywacja katalizatora wanadowego i zmiana parametrów procesowych w zakresy uniemożliwiającym powrót do parametrów projektowych pomimo prowadzonej optymalizacji.

2. PRZEBIEG BADAŃ

Badania skuteczności osuszania i oczyszczania gazu procesowego od kropeł i mgły kwasu siarkowego prowadzone były w fabryce kwasu siarkowego Huty Miedzi GŁOGÓW w trzyletnim cyklu produkcyjnym. Badania prowadzono zgodnie z opracowaną przez Instytut Ochrony Roślin PIB metodyką i stosowaną w badaniach procesów przemysłowych [2].

Zawartość wilgoci w gazie na wlocie do wieży suszącej określa się na podstawie temperatury punktu rosy ponieważ gaz technologiczny jest całkowicie nasycony parą wodną w węźle myjąco-chłodzącym. Ilość pary wodnej w gazie określa się z jej prężności dla danej temperatury wg wzoru:

$$H = \frac{18.016p_a}{M(P - p_a)} \quad (1)$$

gdzie:

H - zawartość wilgoci w gazie, kg H₂O/kg gazu

p_a - prężność pary wodnej w temperaturze punktu rosy, hPa

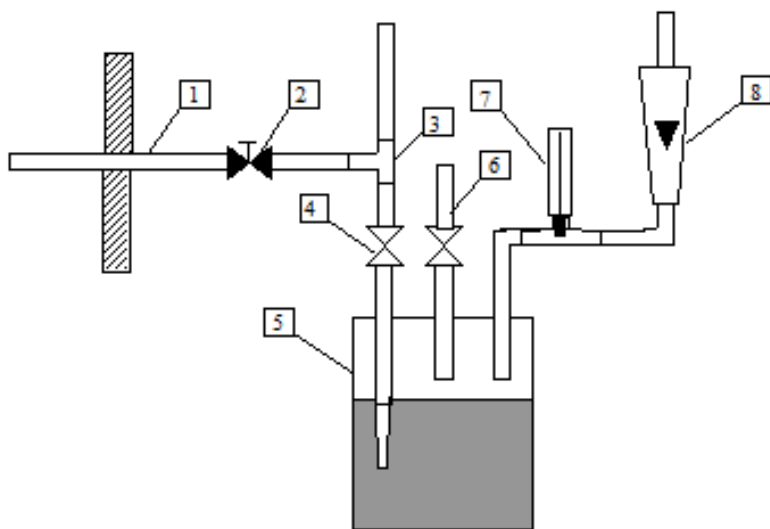
P - ciśnienie całkowite, hPa

M - ciężar cząsteczkowy gazu, kg/kmol

Do oznaczenia zawartości wilgoci w gazie po WS stosuje się metodę Karola Fischera [3]. Podstawą metody oznaczania wody jest reakcja jodu z dwutlenkiem siarki w obecności wody wg równania:



Metoda Karola Fischera polega na absorpcji wody w bezwodnym metanolu zawierającym kompleks dietanoloaminy z SO_2 i miareczkowaniu uzyskanego roztworu mianowanym roztworem jodu w metanolu. Oznaczanie w warunkach przemysłowych prowadzi się na specjalnym zestawie aparaturowym – rysunek 1.



Rysunek 1. Aparatura do oznaczania wilgoci w gazie procesowym. 1 – sonda szklana lub króciec ze stali k.o., 2 – zawór odcinający, 3 – trójnik, 4 – zawór regulujący przepływ gazu, 5 – naczynie reakcyjne, 6 – króciec z zaworem, służący do dozowania odczynnika, 7 – termometr; 8 - rotametr

Do wykonania oznaczenia ilości wilgoci w gazie stosuje się zmodyfikowaną metodę KF. Polega ona na miareczkowaniu określonej ilości roztworu jodu w rozpuszczalniku gazem zawierającym wilgoć, do zmiany barwy roztworu. Do

oznaczeń stosuje się odczynnik Karola Fischera składający się z rozpuszczalnika próbki, którym jest kompleks dietanoloaminy z SO_2 w bezwodnym metanolu i roztworu miareczkującego, będący mianowanym roztworem jodu w bezwodnym metanolu.

Objętość gazu przepływającego przez roztwór oblicza się na podstawie wskazań rotametru (lub wskazań gazomierza) i czasu, w którym nastąpiło odbarwienie roztworu, a następnie przelicza się ją na warunki normalne. Znając objętość przepuszczonego gazu i miano odczynnika KF można obliczyć ilość wody znajdującej się w gazie:

$$m_{H_2O} = \frac{T \cdot V_{KF}}{V_{og}}$$

m_{H_2O} – masa wody, g $\text{H}_2\text{O}/\text{Nm}^3$

T – miano odczynnika KF, mg $\text{H}_2\text{O}/1 \text{ cm}^3$ odczynnika KF

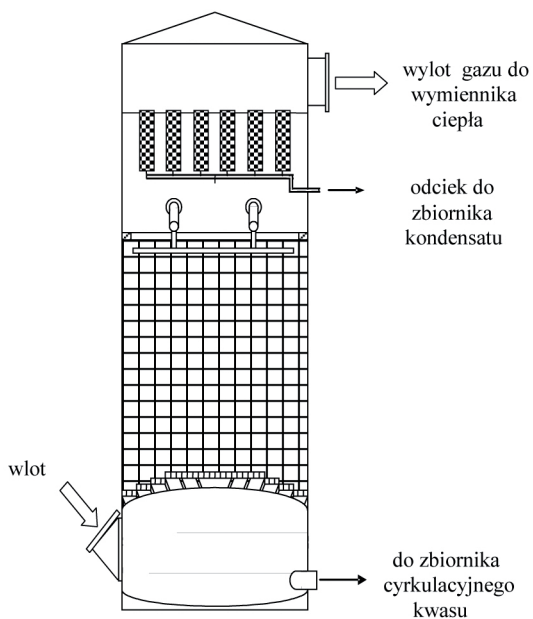
V_{KF} – objętość odczynnika KF, cm^3

V_{og} – objętość przepuszczonego gazu w warunkach normalnych, Nm^3 .

2.1. BADANIE SKUTECZNOŚCI PRACY WIEŻY SUSZĄCEJ

Węzeł osuszania i oczyszczania gazu jest wyposażony w nowej generacji wieżę suszącą z rusztem samonośnym – rysunek 2.

Jako wypełnienie stosuje się usypane elementy ceramiczne. Wieża susząca pracowała przy standardowych parametrach w zakresie temperatury gazu procesowego i kwasu obiegowego – tabela 1. Najniższa temperatura gazu wlotowego w cyklu produkcyjnym wynosiła $13,5^\circ\text{C}$, najwyższa 29°C . Średnia temperatura gazu wlotowego wynosiła około 24°C . Najniższa temperatura kwasu kierowanego na zraszanie w okresie badań wynosiła 40°C , najwyższa 46°C . Średnia temperatura wlotowa kwasu wynosiła około $42,3^\circ\text{C}$. Najniższa temperatura kwasu po procesie absorpcji wynosiła $42,5^\circ\text{C}$, najwyższa 48°C . Średnia temperatura wylotowa kwasu wynosiła około 45°C . Minimalne stężenie kwasu kierowanego na zraszanie wypełnienia wynosiło $95,10\%$, maksymalne $96,71\%$. Średnie stężenie kwasu wynosiło $95,77\%$.



Rysunek 2. Wieża absorpcyjna z rusztem samonośnym

Tabela 1. Parametry pracy wieży suszącej

Seria	Temperatura, °C			
	gaz		kwas	
	wlot	wylot	wlot	wylot
1	24,5	36	43,5	46,5
2	13,5	33,5	41	42,5
3	23	33	40	42,5
4	29	36	41	47
5	29	41	41	45,5
6	24	39,5	41,5	43,5
7	27	42,5	43,5	46,5
8	34	42	43,5	48
9	23,5	40	42	44
10	21	41	43	45
11	18	40	41,5	43
12	24,5	42,5	46	45,5
Minimalna	13,5	33	40	42,5
Maksymalna	34	42,5	46	48
Średnia cyklu	24,2	38,9	42,3	44,9

Zawartość wilgoci w gazie procesowym przed wieżą suszącą była zmienna i wahała się od 11,89 do 29,17 g H₂O/Nm³ – tabela 2. Zawartość wilgoci w gazie technologicznym kierowanym po wieży suszącej do węzła kontaktowo – absorpcyjnego w badanym cyklu produkcyjnym wahała się od 0,0321 do 0,2342 g H₂O/Nm³. Skuteczność osuszania gazu procesowego wahała się od 99,19 do 99,78%. Średnia skuteczność osuszania gazu wynosiła 99,53%, a zawartość wilgoci w gazie po wieży wynosiła 0,1059 g H₂O/Nm³.

Tabela 2. Parametry pracy WS i zawartość wilgoci w gazie

Seria	Przepływ Nm ³ /h	Stężenie kwasu, %	Zawartość wilgoci, g/Nm ³		Skuteczność, %
			przed	po	
1	102 250	95,53	29,17	0,1371	99,53
2	102 000	95,91	11,89	0,0321	99,73
3	93 500	95,72	20,07	0,0803	99,60
4	89 500	96,71	28,69	0,2342	99,19
5	99 000	95,70	24,15	0,1884	99,22
6	97 000	96,10	21,53	0,1548	99,28
7	94 500	95,70	24,89	0,1020	99,59
8	93 325	95,30	25,78	0,0954	99,63
9	95 500	95,10	18,65	0,0709	99,62
10	95 000	95,71	19,06	0,0934	99,51
11	88 500	95,97	14,04	0,0392	99,72
12	88 000	95,80	19,39	0,0430	99,78
Minimalna	88 000	95,10	11,89	0,0321	99,19
Maksymalna	102 250	96,71	29,17	0,2342	99,78
Średnia	95 461	95,77	21,44	0,1059	99,53

Wieża nie generowała nadmiernej ilości kropeł kwasu siarkowego, których zawartość w gazie po wieży suszącej w całym cyklu produkcyjnym wahała się od 0,00695–0,04626 g/Nm³ – tabela 3. Wieża nie była źródłem także nadmiernej ilości mgły kwasu siarkowego. Zawartość drobnej frakcji mgły (<0,5µm) wahała się od 0,00191–0,01945 g/Nm³, a grubej frakcji (>0,5µm) od 0,00154 do 0,01083 g/Nm³ – tabela 3.

Tabela 3. Skład gazu po WS i opór hydrauliczny wieży

Lp.	Zawartość kroplel, mgly oraz SO ₃ w gazie po WS, g/Nm ³				Opór hydrauliczny
	krople	mgła >0,5µm	mgła <0,5µm	SO ₃	mm H ₂ O
1	2	3	4	5	6
1	0,01386	0,00242	0,00191	0,00627	138
2	0,01943	0,00154	0,00399	0,00895	110
3	0,01894	0,00164	0,00482	0,00722	95
4	0,02194	0,00297	0,00456	0,02590	85
5	0,03097	0,00233	0,00456	0,04551	103
6	0,02086	0,01083	0,00561	0,00682	103
7	0,04423	0,00600	0,00763	0,00798	93
8	0,00695	0,00171	0,00527	0,00798	104
9	0,04626	0,00370	0,00230	0,00896	96
10	0,02931	0,00276	0,01114	0,01223	100
11	0,03201	0,00479	0,01945	0,36070	85
12	0,01332	0,00724	0,00688	0,00732	91
śr.	0,02484	0,00399	0,00651	0,04215	100

2.2. BADANIE SPRAWNOŚCI DEMISTERA WIEŻY SUSZĄCEJ

Badanie sprawności demistera wieży suszącej obejmowało oznaczenie zawartości kroplel i mgły kwasu siarkowego w gazie po demisterze kierowanym do węzła kontaktowego – tabela 4.

Mgła kwasu siarkowego powstaje w procesie oczyszczania i osuszania gazu technologicznego, natomiast źródłem kroplel jest tylko sama wieża susząca, bowiem kroplel powstałe w węźle mycia gazu są absorbowane w roztworze kwasu zraszającego. Kwas w takiej postaci nie powinien dostawać się z gazem do węzła kontaktowo-absorpcyjnego ze względu na zagrożenie korozyjne urządzeń i nadmierną dezaktywującą katalizatora wanadowego pracującego w aparacie kontaktowym.

Tabela 4. Skład gazu po demisterze WS i skuteczność demistera WS

Lp.	Zawartość kropeł, mgły oraz SO ₃ w gazie po demisterze, g/Nm ³				Skuteczność, %	Opór, mm H ₂ O
	krople	mgła>0,5μm	mgła<0,5μm	SO ₃		
1	2	3	4	5	6	7
1	0,00188	0,00057	0,00103	0,00742	81,72	114
2	0,00098	0,00104	0,00191	0,00789	83,08	151
3	0,00079	0,00058	0,00035	0,00715	92,83	127
4	0,00233	0,00140	0,00218	0,02684	80,61	86
5	0,00625	0,00053	0,00055	0,03629	77,69	127
6	0,00117	0,00104	0,00069	0,00660	91,30	131
7	0,00523	0,00230	0,00152	0,00638	83,80	91
8	0,00110	0,00099	0,00093	0,00738	77,77	72
9	0,01397	0,00182	0,00093	0,00854	67,43	76
10	0,01320	0,00099	0,00073	0,01245	65,45	81
11	0,01540	0,00113	0,00745	0,32927	57,06	81
12	0,00478	0,00104	0,00098	0,00759	74,52	98
śr.	0,00559	0,00112	0,00160	0,03865	77,77	103

Zawartość kropeł kwasu siarkowego w gazie po demisterze wahała się od 0,00079–0,01540 g/Nm³, drobnej frakcji mgły od 0,00035–0,00745 g/Nm³ natomiast grubej frakcji od 0,00053–0,00230 g/Nm³ – tabela 4. Skuteczność pracy demistera WS wahała się od 57,06–92,83%.

Opór hydrauliczny demistera WS przy stosowanych natężeniach przepływu gazu wahał się od 72–151 mm H₂O – tabela 4.

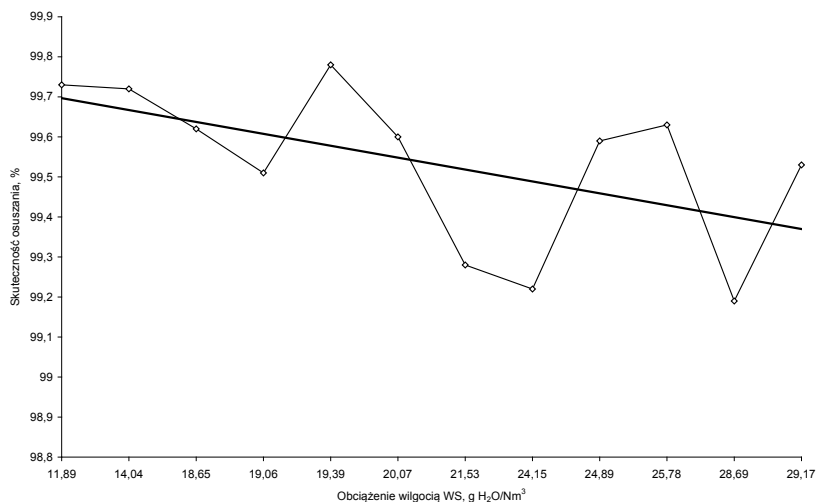
3. DYSKUSJA WYNIKÓW

Parametry pracy wieży suszącej były poprawne. Różnice w temperaturze gazu kierowanego do wieży suszącej są dopuszczalne i warunkowane temperaturą otoczenia. Różnice w temperaturze gazu wylotowego z wieży suszącej na demistery są również dopuszczalne i warunkowane parametrami pracy wieży suszącej. Dopuszczalne są także różnice w stężeniu kwasu siarkowanego kierowanego na zraszanie wypełnienia. Stężenie jest również warunkowane temperaturą zewnętrzną z powodu zmiennych właściwości fizycznych roztworu kwasu siarkowego. Natomiast stężenie roztworu kwasu siarkowego na spływie przyjmuje się jako wynikowe. Zależy bowiem od zawartości wilgoci w gazie procesowym i brak możliwości jakiegokolwiek korekty tego parametru w wieży suszącej. Korektę dokonuje się natomiast w zbiorniku cyrkulacyjnym w wyniku dopuszczenia odpowiedniej objętości stężonego roztworu kwasu siarkowego.

Temperatury roztworu kwasu kierowanego na zraszanie i kwasu sphywowego były prawidłowe i zależne od parametrów pracy wieży suszącej. W zakresie rejestrowanych zmian stężenie roztworu kwasu siarkowego nie ma wpływu na skuteczność osuszania gazu.

Zawartość wilgoci w gazie procesowym przed wieżą suszącą była zmienna i wahała się od 11,89 do 29,17 g H₂O/Nm³. Te wahania są normalne i są związane z temperaturą gazu procesowego. Zawartość wilgoci w gazie technologicznym kierowanym po wieży suszącej do węzła kontaktowo – absorpcyjnego w badanym cyklu produkcyjnym wahała się od 0,0321–0,2342 g H₂O/Nm³. Skuteczność osuszania gazu procesowego wahała się od 99,19–99,78% – tabela 1. W pewnych okresach zawartość wilgoci w gazie technologicznym przekraczała dopuszczalny próg dla tego typu instalacji – 0,2 g H₂O/Nm³.

Opór hydrauliczny wieży wahał się od 85–138 mm sł. H₂O. Średni opór wieży w całym ocenianym cyklu produkcyjnym wynosił 100 mm sł. H₂O – tabela 3.

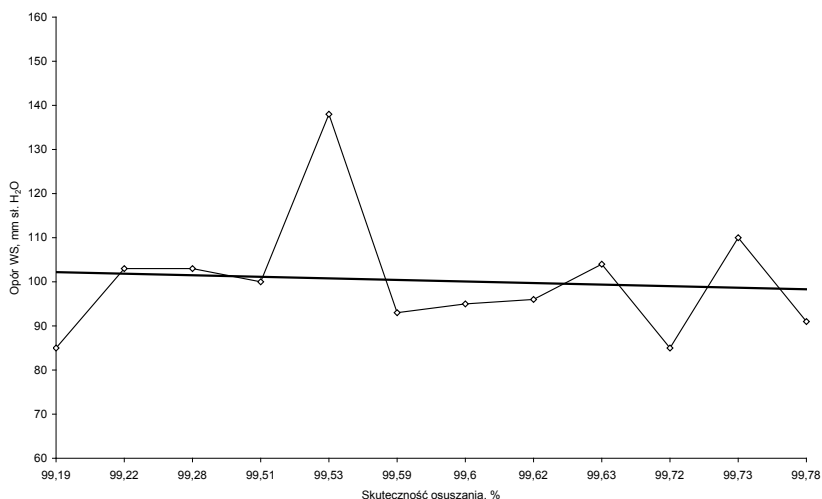


Rysunek 3. Zależność skuteczności osuszania gazu od obciążenia wieży wilgocią

Stwierdzono wyraźną zależność skuteczności osuszania gazu od obciążenia wieży wilgocią pomimo prawidłowej gęstości zraszania wypełnienia wieży suszącej – rysunek 3. Ze wzrostem zawartości wilgoci w gazie przez wieżę skuteczność osuszania gazu procesowego malała. Taka zależność jest niepokojąca ponieważ nie daje możliwości obniżenia zawartości wilgoci na

drodze optymalizacji procesu.

Stwierdzono także zależność skuteczności osuszania gazu od oporu wieży – rysunek 4. W warunkach realizowanego procesu mogą być dwie przyczyny wzrostu oporu hydraulicznego wieży. Pierwszy powód to natężenie przepływu gazu procesowego, zależne od parametrów pracy pieca zawieszinowego, natomiast drugim powodem jest zaszlamianie się wypełnienia ceramicznego. Analiza danych zawartych w tabelach 2 i 3 wskazuje na drugą przyczynę tych zmian. W początkowym okresie trwania cyklu produkcyjnego natężenie przepływu gazu było wyższe i wynosiło około 100 tys. Nm³/h. Pod koniec cyklu spadło do poniżej 90 tys. Nm³/h, przy nieznacznym spadku oporu hydraulicznego wieży.



Rysunek 4. Zależność skuteczności osuszania gazu od oporu wieży

Badanie sprawności demistera wieży suszącej obejmowało oznaczanie zawartości kropel i mgły kwasu siarkowego w gazie przed i po demisterze. Kwas w takiej postaci nie powinien dostawać się z gazem do węzła kontaktowo-absorbpcyjnego ze względu na zagrożenie korozyjne.

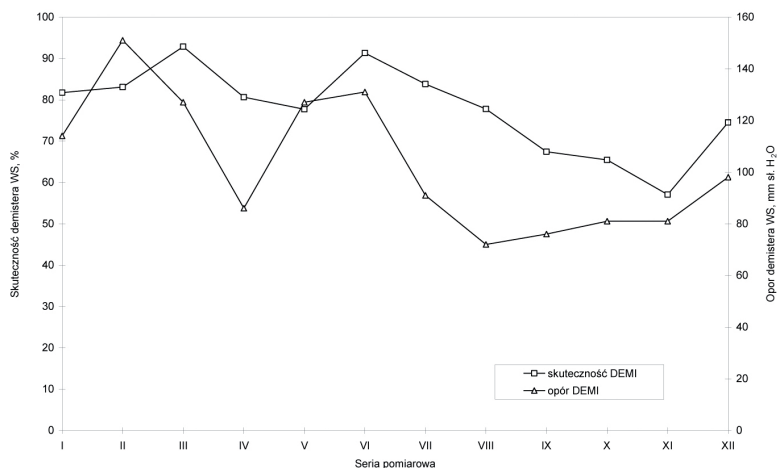
Zawartość kropel kwasu siarkowego przed demisterem w całym cyklu produkcyjnym wahała się od 0,00695 – 0,04626 g/Nm³ – tabela 3. Zawartość drobnej frakcji mgły wahała się od 0,00191 – 0,01945 g/Nm³, a grubej frakcji od 0,00154 do 0,01083 g/Nm³. Po demisterze zawartość kropel wahała się od 0,00079 – 0,01540 g/Nm³, a mgły odpowiednio od 0,00035 – 0,00745 i od 0,00053 – 0,00230 g/Nm³. Skuteczność pracy demistera WS wahała się od 57,06 – 92,83%. Zawartość mgły i kropel kwasu siarkowego w gazie kierowanym

do aparatu kontaktowego wahała się w poszczególnych seriach pomiarowych. Wahania te wynikały ze zmian parametrów i związanych z tym zmian hydrauliki przepływu gazu. Średnia zawartość kropeł kwasu siarkowego w gazie po demisterze wynosiła 0,00559 g/Nm³, drobnej frakcji mgły kwasu siarkowego 0,0016 g/Nm³ i grubej frakcji 0,00112 g/Nm³. W całym dotychczasowym cyklu produkcyjnym zawartość tych składników w gazie kierowanym do aparatu kontaktowego była niska, a nieznaczne wahania wynikały ze zmian obciążenia i parametrów pracy wieży. Całkowita skuteczność pracy demistera WS wahała się od 77,69 – 91,30% – rysunek 5.

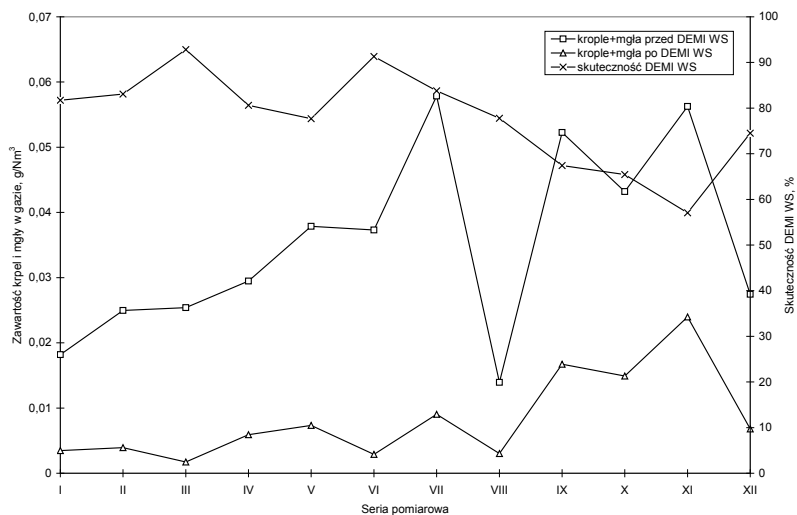
Opór hydrauliczny demistera wieży suszącej przy stosowanych natężeniach przepływu gazu wahał się od 72–151 mm H₂O – tabela 4. Średni opór wieży w całym ocenianym cyklu produkcyjnym wynosił 100 mm sł. H₂O.

Opór malał ze wzrostem czasu pracy demistera – rysunek 5. Powodem tych zmian są z całą pewnością zmiany natężenia przepływu gazu. Nie można jednoznacznie wykluczyć wpływu zmian składu gazu (obecność fluoru) i okresowych postojów technologicznych na strukturę zastosowanej warstwy odkraplającej.

Ze spadkiem oporu hydraulicznego demistera malała także skuteczność odkraplania i odemglania gazu w demisterze – rysunek 5. Jest to zależność normalna. Od gęstości struktury warstwy odkraplającej zależy opór hydrauliczny. Na strukturę warstwy wpływa skład gazu.



Rysunek 5. Zmiany skuteczności i oporu demistera WS w zależności od czasu pracy



Rysunek 6. Zmiany zawartości kropeł i mgły kwasu siarkowego (suma) oraz skuteczności pracy demistera od czasu trwania cyklu produkcyjnego

Ze wzrostem czasu pracy demistera stwierdzono tendencję do wzrostu zawartości kropeł i mgły kwasu siarkowego w gazie po demisterze związanej ze spadkiem oporu hydraulicznego demistera – rysunek 6.

4. PODSUMIOWANIE

Średnia zawartość wilgoci w ocenianym cyklu produkcyjnym wynosiła 0,1059 g H₂O/Nm³, natomiast średnia skuteczność osuszania gazu wynosiła 99,53%. Zawartość wilgoci w gazie kierowanym do aparatu kontaktowego tylko okresowo wynosiła powyżej 0,2 g H₂O/Nm³ w zakresie stosowanych parametrów. Opór hydrauliczny wzrastał ze wzrostem czasu pracy wieży. Wystąpiły niekorzystne zależności skuteczności osuszania gazu od obciążenia wieży wilgocią i oporu wieży.

Wieża susząca nie generowała nadmiernych ilości mgły i kropeł kwasu siarkowego. Zawartość mgły i kropeł kwasu siarkowego w gazie kierowanym do aparatu kontaktowego była zmienna i zależała od hydrauliki przepływu gazu. Średnia zawartość kropeł kwasu siarkowego w gazie po demisterze wynosiła 0,00559 g/Nm³, drobnej frakcji mgły kwasu siarkowego 0,0016 g/Nm³ i grubej frakcji 0,00112 g/Nm³. Średnia skuteczność demistera wynosiła

77,77%. Stwierdzono zależność zawartości kropeł kwasu siarkowego od oporu hydraulicznego demistera.

5. WNIOSKI

1. Skuteczność osuszania gazu procesowego zależała od obciążenia wieży WS wilgocią i oporu wieży. Wieża nie generowała nadmiernej ilości mgły i kropeł kwasu siarkowego.
2. Rejestrowano zależność skuteczności usuwania kropeł i mgły kwasu siarkowego od oporu demistera, ze spadkiem którego maleje skuteczność oczyszczania gazu.

6. 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. (1999) Kwas siarkowy(VI). Technologia, ekologia, analityka. ss. 402 Uniwersytet Adama Mickiewicza, Poznań ISBN 83-904685-6-5.
3. P. Grzesiak, A. Woźniak, M. Grobela, R. Motała, T. Hłyń. Badanie parametrów ruchowych na podstawie wykonanych pomiarów instalacji kwasu siarkowego Wydziału P-26 HM GŁOGÓW II. Etap 2. Sprawozdanie IOR 202/2009

Rozdział XI

BADANIE WPŁYWU CZASU PRACY WĘZŁA MYCIA GAZU PROCESOWEGO INSTALACJI TYPU METALURGICZNEGO STOSUJĄCEJ TECHNOLOGIĘ PIECA ZAWIESINOWEGO NA SKUTECZNOŚĆ WYMYWANIA FLUOR

**Piotr Grzesiak, Tadeusz Hłyń, Marcin Grobela, Rafał Motała,
Aleksander Woźniak**

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

1. WSTĘP

Pozbawiony większości szkodliwych zanieczyszczeń gaz jest kierowany do węzła mycia gazu, w którym następuje jego dalsze oczyszczenie od stałych i gazowych zanieczyszczeń szkodliwych dla procesu realizowanego na dalszych etapach wytwarzania kwasu siarkowego.

Szczególnie niepokojącym zjawiskiem jest obecność w gazie procesowym gazowego HF. Nie usunięty w płucce fluor stanowi bardzo poważne zagrożenie dla tkanin szklanych stosowanych na pokrycie świec demisterów WS oraz WA I i WA II, powodując ich uszkodzenie. Zasadniczy składnik szkła - krzemionka SiO_2 - ulega działaniu fluorowodoru dając lotny fluorek krzemu:



Przy nadmiarze fluorowodoru SiF_4 przechodzi w także lotny kwas fluorokrzemowy H_2SiF_6 :



Zniszczenie świec demisterów powoduje, że krople i mgła kwasu siarkowego rozchodzą się dalej z gazem po instalacji produkcyjnej i ulegają wykropleniu w miejscach chłodniejszych. W miejscach wykroplenia kwas powoduje nadmierną korozję, z perforacją włącznie (np. często ulegają takiej korozji kompensatory).

Bardzo duże niebezpieczeństwo wystąpienia silnej korozji stwarza obecność w układzie technologicznym mieszaniny halogenków (fluoru i chloru).

Fluorowódor reaguje z nośnikiem krzemionkowym katalizatora tworząc SiF_4 , pośrednio odpowiedzialny za dezaktywację trwałą katalizatora. Jednak proces ten jest wolniejszy ze względu także na fakt pokrycia części powierzchni katalitycznie czynnej nieaktywnymi produktami przemian fazowych typu KV(Fe)S , które wysalając się na powierzchni katalitycznie czynnej ograniczają dostęp fluoru do nośnika. Najsilniejsze szkodliwe oddziaływanie fluoru na katalizator (wzrost dezaktywacji względnej) rejestruje się w stosunku do katalizatora świeżego. Dezaktywacja katalizatora, jak wiadomo, oznacza zmniejszenie stopnia przemiany SO_2 do SO_3 , a w konsekwencji zwiększoną emisję nie przereagowanego ditlenku siarki do atmosfery.

2. PRZEBIEG BADAŃ

Badania prowadzono na instalacji kwasu siarkowego w Hucie Miedzi GŁOGÓW. Badania skuteczności usuwania fluoru prowadzono oznaczając zawartości fluorków w gazie przed i po węźle myjącym. Związki fluoru w gazie procesowym absorbowano w płuczkach z wodą, przepuszczając odpowiednią ilość gazu. Badania prowadzono zgodnie z metodyką opracowaną i stosowaną w Zespole Kwasu Siarkowego [1].

Do oznaczania fluoru zastosowano membranową elektrodę jonoselektywną firmy ORION (USA). Stężenie fluorków w kwasie (x_F) oznaczono wg wzoru:

$$x_F = \frac{250 \cdot a}{v} \quad [\text{mg/dm}^3] \quad (3)$$

gdzie:

- a – stężenie fluorków odczytane z krzywej, mg/dm^3
- v – ilość pobranej próby do zobojętniania, cm^3
- 250 – objętość roztworu po zobojętnieniu próby, cm^3

Stężenie fluorków (y_F) w przepuszczonej rzeczywistej ilości gazu V_g wynosi:

$$y_F = \frac{250 \cdot a \cdot V_c}{v \cdot V_g} \quad [\text{mg/dm}^3] \quad (4)$$

gdzie:

V_c – objętość substancji absorbującej, dm^3

Stężenie fluorków (y_F) w gazie procesowym w warunkach normalnych obliczono wg wzoru:

$$y_{nF} = \frac{250 \cdot a \cdot V_c}{273,15 \cdot P} \cdot \frac{1}{760 \cdot (273,15 + t)} \cdot v \cdot V_g \quad [\text{mg/Nm}^3] \quad (5)$$

gdzie:

P – ciśnienie barometryczne, mm Hg

t – temperatura gazu przepływającego przez płuczkę, $^{\circ}\text{C}$

W celu dodatkowej kontroli skuteczności pracy węzła mycia w zakresie usuwania fluorków z gazu badano także zawartość fluorowodoru w roztworach obiegowych kwasów myjących skrubera RFS i wieży chłodzącej.

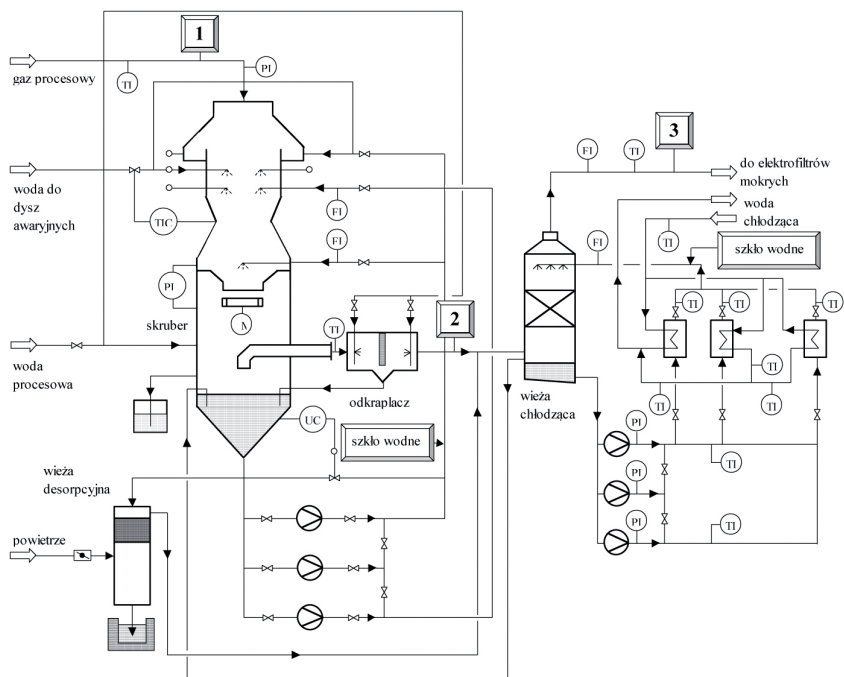
2.1. OPIS PROCESU MYCIA GAZU

Proces wymywania jest realizowany w węźle mycia gazu w skład którego wchodzi: skrubler RFS (Radial Flow Scrubber) oraz wieża chłodzenia adiabatycznego. Węzeł jest dodatkowo wyposażony w instalację dozowania szkła wodnego wraz z obiegami cyrkulacyjnymi – rysunek 1. Podstawowym aparatem węzła mycia gazu jest skrubler RFS, zaprojektowany jako urządzenie dwustopniowe.

Parametrem, który decyduje o sprawności mycia gazu jest prędkość względna gazu i roztworu płuczającego w największym przekroju poprzecznym strefy płukania.

Przekrój poprzeczny strefy płukania może być zmieniany poprzez podnoszenie lub opuszczanie jednego pierścienia, przy użyciu mechanizmu napędzanego silnikiem elektrycznym. Zapewnia to utrzymywanie stałej prędkości gazu w szczelinie pomiędzy pierścieniami (mimo zmiany objętości gazu) i utrzymywanie stałego spadku ciśnienia w poprzek strefy płukania. Ciecz myjąca jest wtryskiwana do wlotu stożkowego strefy przepływu promieniowego

przez jedną dyszę centralną.



Rysunek 1. Schemat węzła mycia i chłodzenia gazu. 1,2,3 – punkty bilansowe

Równocześnie w zbiorniku ściekowym skrubera zbierany jest i zawracany do obiegu roztwór kwasu siarkowego. Poziom w zbiorniku ściekowym jest kontrolowany przez wskaźnik poziomu działający na zaworze upustowym w przewodzie spustowym prowadzącym do wieży przedmuchowej roztworu kwasu. W celu utrzymania stężenia zanieczyszczeń na wymaganym poziomie dostarcza się dodatkową wodę procesową do zbiornika ściekowego. Głównymi czynnikami określającymi przepływ upustowy są stężenia Cl^- i F^- , których suma powinna być mniejsza od 3 g/l.

Gas wypływa ze skrubera przez kanał wylotowy umieszczony w obudowie i otwarty ku dołowi w celu ograniczenia porrywanych kropli cieczy. Dalsze usuwanie kropli z gazu następuje w płytkowym separatorze kropli, przepłukiwanym wodą chłodzącą. Odseparowana ciecz sphywa 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 do temperatury 35°C (maksymalnie do 40°C) w zależności od przepływu gazu i temperatury cieczy chłodzącej. Ciecz chłodząca doprowadzana jest do wieży w przeciwnym kierunku od góry i sływa 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 zostaje podgrzana.

W odprowadzonym roztworze myjącym znajduje się rozpuszczony SO_2 , który nie może dostać się do atmosfery. W tym celu SO_2 zostaje zdesorbowane za pomocą powietrza w wieży przedmuchiowej 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 przedmuchiowej umożliwia zasysanie powietrza z otoczenia. Pozbawiony SO_2 kwas jest kierowany do odstoju i dalej do kanalizacji kwaśnej.

W oczyszczanym gazie procesowym występuje fluorowódor, który jest usuwany 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. Pozbawiony zanieczyszczeń i nasycony parą wodną gaz kierowany jest do węzła suszącego celem jego osuszenia.

Węzeł suszący składa się z wieży suszącej wyposażonej w niezależny obieg kwasowy. Zadaniem węzła suszącego jest osuszenie gazu procesowego opuszczającego węzeł myjący. Zawartość wilgoci na wlocie do wieży suszącej jest funkcją temperatury gazu wchodzącego do wieży i odpowiada nasyceniu gazu w tej temperaturze.

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Zawartość fluorków w gazie procesowym oznaczano przed skrubem (RFS – punkt bilansowy 1), przed wieżą chłodzącą (WCH – punkt bilansowy 2) oraz przed wieżą suszącą (WS – punkt bilansowy 3) – rysunek 1. Dla kontroli procesu wymywania dokonano także badania zawartości fluorków w kwasach myjących ze skrubera i wieży chłodzącej.

Ze względu na bezpieczeństwo procesowe dokonywano dodatkowych oznaczeń zawartości fluorków w kwasach obiegowych wieży suszącej i wieży absorpcyjnych oraz w kondensacie z demisterów.

Zawartość jonów F⁻ w całym cyklu produkcyjnym była zmienna i wahała się

od 782 mg F⁻/Nm³ do 4605 mg F⁻/Nm³. Zawartość fluorków w gazie po skrubierce była również zmienna i wahała się od 0,173 do 37,45 mg F⁻/Nm³, natomiast zawartość fluorków w gazie po wieży chłodzącej (przed wieżą suszącą WS) wahała się od 0,007 do 9,14 mg F⁻/Nm³ – tabela 1, rysunek 2.

Zawartość fluorków w gazie procesowym zależy od warunków pracy pieca zawieszinowego, natomiast ich zawartość w gazie po skrubierce i wieży chłodzącej jest wynikiem obciążenia gazu procesowego i sprawności pracy węzła myjącego.

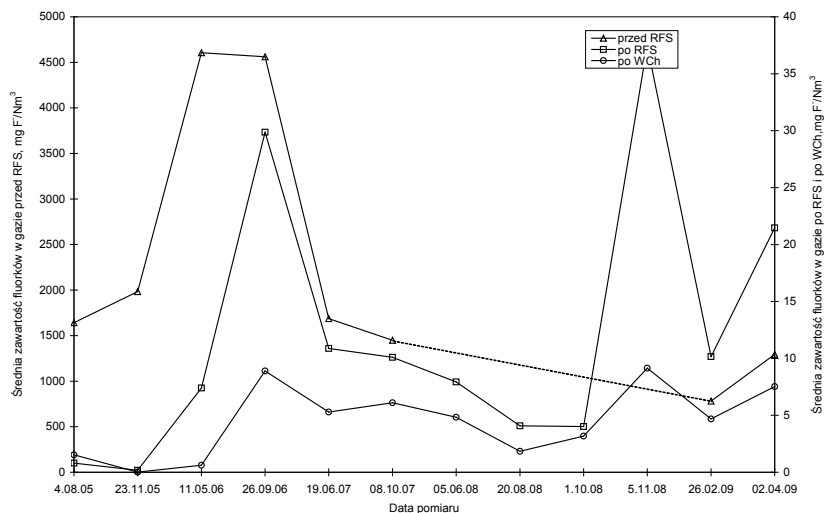
Ze względu na konieczność obniżenia zawartości fluorków w gazie procesowym utrzymywano niskie stężenia roztworu kwasu myjącego w skrubierce RFS do około 3,2%, utrzymując jednocześnie stężenie roztworu kwasu obiegowego w wieży chłodzącej na poziomie poniżej 1% – tabela 2.

Tabela 1. Zawartość fluorków w różnych punktach bilansowych

Lp.	Zawartość fluorków w gazie, [mg/Nm ³]		
	przed RFS	po RFS	po WCH
1	2	3	4
1	1641,85	0,797	1,533
2	1984,17	0,173	0,007
3	4605,60	7,4	0,62
4	4560,90	29,87	8,90
5	1687,20	10,87	5,29
6	1449,00	10,10	6,10
7	-	7,93	4,83
8	-	4,08	1,84
9	-	4,02	3,18
10	-	37,45	9,14
11	781,66	10,16	4,68
12	1295,33	21,47	7,52
śr.	2250,71	11,36	4,33

Tabela 2. Stężenia kwasów obiegowych w węźle myjącym

Lp.	Stężenie kwasu, %	
	Skruber RFS	Wieża chłodząca WCH
1	2	3
1	5,5	0,7
2	5,1	0,8
3	3,6	0,8
4	3,4	0,9
5	3,4	1,0
6	3,1	0,8
7	3,2	0,8
8	3,6	0,9
9	2,8	0,8
10	3,2	0,9
11	3,2	0,8
12	3,2	0,9
śr.	3,61	0,84



Rysunek 2. Zawartość fluorków w gazie w różnych punktach węzła myjąco-chłodzącego

Sprawność usuwania fluorków w skruberze RFS wahała się od 98,3–99,3%, w wieży chłodzącej od 21–92%, natomiast całkowita skuteczność usuwania fluorków w węźle mycia gazu przy stosowanym dodatku roztworu szkła wodnego wahała się od 99,4–99,9%.

Proces absorpcji fluorków w skruberze i wieży chłodzącej zachodzi w roztworach kwasu siarkowego. Dodatkowo do obiegów kwasowych wprowadza się roztwór szkła wodnego, który ma za zadanie usunięcie nadmiaru fluorków.

Najwięcej fluorków zawierał roztwór kwasu cyrkulacyjnego ze skrubera RFS, co potwierdza zachodzący proces ich wymywania. Zawartość fluorków wahała się od 1225–8200 mg F/dm³ (w początkowym okresie cyklu produkcyjnego wahała się od 6700–8200 mg F/dm³). Roztwór kwasu obiegowego z wieży chłodzącej także zawierał zmienną ilość fluorków, która wahała się od 12–323 mg F/dm³ – tabela 3, rysunek 3.

Zarejestrowany okresowo spadek zawartości fluorków w roztworze kwasu cyrkulacyjnego ze skrubera oraz z wieży chłodzącej jest najprawdopodobniej wynikiem niższego obciążenia tych urządzeń i nie oznacza wyraźnego spadku skuteczności wymywania tego zanieczyszczenia w badanych urządzeniach.

Badania zawartości fluorków w kwasach obiegowych wież suszącej i obu wież absorpcyjnych zostały przeprowadzone w celu sprawdzenia, czy związki fluorków przechodzą do układu technologicznego węzła susząco-absorpcyjnego fabryki kwasu siarkowego.

Tabela 3. Zawartości fluorków w kwasach obiegowych

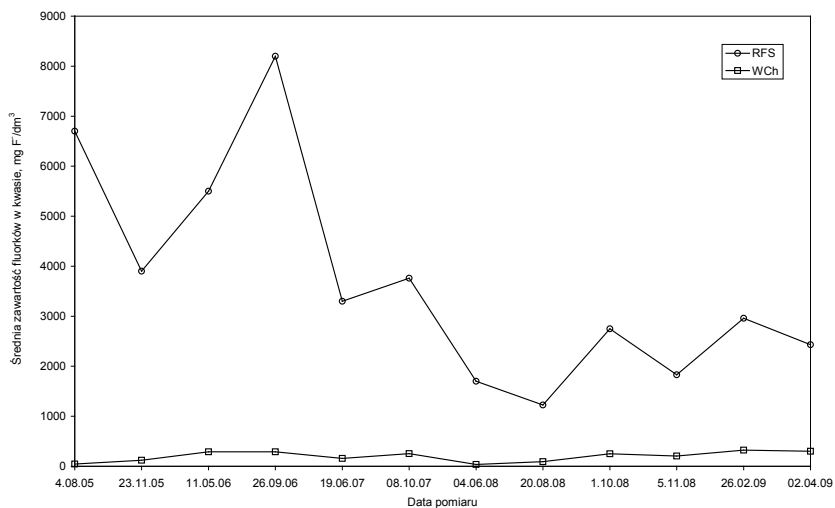
Lp	Zawartość fluorków w roztworach kwasów [ppm (V) = mg/dm ³] [ppm (M) = mg/kg]	
	Skruber (RFS)	Wieża chłodząca (WCH)
1	2	3
1	6700/6569	45/44,1
2	3900/3823	12/11,76
3	5500/5383	290/289
4	8200/8026	288/282
5	3300/3235	156/153
6	3760/3679	252/247
7	1700/1667	37/36,28
8	1225/1200	92/90,19
9	2750/2696	250/245
10	1830/1794	205/201
11	2960/2901	323/317
12	2430/2382	300/294
śr.	3688/3613	188/184

Ze wzrostem zawartości fluorków w gazie procesowym następował również wzrost zawartości fluorków głównie w roztworze kwasu obiegowego wieży suszącej WS a częściowo także wież WA I i WA II – tabela 4, rysunek 3. W kwasach obiegowych wieży WS zawartość fluorków wahała się od 0,11–1,20 mg F⁻/dm³, zawartość fluorków w kwasach obiegowych wieży absorpcyjnej WAI wahała się od 0,24–5,1 mg F⁻/dm³ i 0,01–1,5 mg F⁻/dm³ (WA II) – rysunek 4.

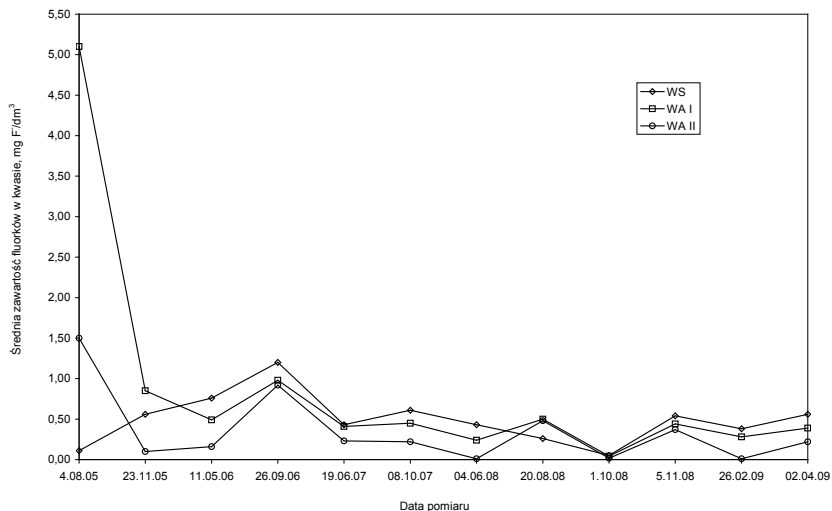
Tabela 4. Zawartości fluorków w kwasach obiegowych

Lp	Zawartość fluorków w kwasach [ppm (V) = mg/dm ³] [ppm (M) = mg/kg]			
	WS	WA I	WA II	*Kond. DEMI
1	2	3	4	5
1	0,11/0,056	5,1/2,77	1,5/0,82	4,3/2,34
2	0,56/0,306	0,85/0,464	0,1/0,055	3,2/1,75
3	0,76/0,42	0,49/0,27	0,16/0,09	0,63/0,34
4	1,20/0,66	0,98/0,54	0,92/0,50	1,08/0,59
5	0,43/0,23	0,41/0,22	0,23/0,12	0,21/0,11
6	0,61/0,33	0,45/0,24	0,22/0,12	0,25/0,14
7	0,43/0,23	0,24/0,13	0,01/0,01	0,39/0,21
8	0,26/0,14	0,50/0,27	0,48/0,26	0,01/0,01
9	0,051/0,028	0,043/0,023	0,017/0,009	0,01/0,01
10	0,54/0,29	0,44/0,24	0,37/0,20	0,01/0,01
11	0,38/0,21	0,28/0,15	0,01/0,01	0,01/0,01
12	0,56/0,30	0,39/0,21	0,22/0,12	0,02/0,02
śr.	0,49/0,27	0,85/0,46	0,35/0,19	0,84/0,46

*kondensat z kolektora zbiorczego



Rysunek 3. Średnia zawartość fluorków w roztworach kwasów węzła myjąco-chłodzącego



Rysunek 4. Średnia zawartość fluorków w kwasach spływowych poszczególnych wiez

4. PODSUMIOWANIE WYNIKÓW BADAŃ

Przeprowadzono badania wpływu czasu pracy na skuteczność pracy węzła mycia gazu instalacji kwasu siarkowego w Hucie Miedzi GŁOGÓW stosującej technikę przerobu koncentratu miedzowego pieca zawieszinowego. Badano skuteczność wymywania fluorowodoru, bardzo szkodliwego składnika gazu procesowego. Jego maksymalne usunięcie daje między innymi możliwość wydłużenia cyklu produkcyjnego fabryki.

Dodatkowo określano zawartość fluorowodoru w roztworach kwasów myjących w skruberze RFS i wieży chłodzącej jako dodatkową kontrolę sprawności pracy urządzeń myjących wchodzących w skład węzła mycia gazu.

Średnia zawartość fluorków w gazie procesowym kierowanym do węzła myjącego wynosiła 2251 mg F/Nm³, średnia zawartość fluorków w gazie po skruberze wynosiła 11,36 mg F/Nm³, natomiast w gazie po wieży chłodzącej wynosiła 4,33 mg F/Nm³. Okresowo rejestrowano mniejszą zawartość fluorków w gazie procesowym kierowanym do węzła mycia gazu. Taką samą zależność rejestrowano w zawartości fluorków w gazie po RFS i po wieży chłodzącej, kiedy to zawartość fluorków w gazie po RFS i WCH niebezpiecznie wzrosła. Mogło to być wynikiem większej zawartości fluorków w gazie procesowym lub zaburzeń w systemie dozowania szkła wodnego wynikłych w następstwie braku informacji o zawartości fluorków w gazie procesowym.

Układ myjący pracował poprawnie w zakresie skuteczności wymywania związków fluoru z gazu procesowego. Średnia skuteczność wymywania fluorków w skruberze RFS wynosiła w całym ocenianym cyklu produkcyjnym 99,5%, w wieży chłodzącej wynosiła 61,97%, natomiast skuteczność usuwania fluorków przez cały układ wynosiła 99,8%. Najwięcej fluorków jest wymywanych w skruberze RFS, znacznie mniej w wieży chłodzącej. W ocenianym cyklu produkcyjnym utrzymywano parametry projektowe w zakresie stężenia roztworów myjących i zalecanej ilości dodawanego szkła wodnego. Pomimo tego rejestrowano zależność skuteczności wymywania fluorków od zawartości tego zanieczyszczenia w gazie procesowym.

Średnia skuteczność wymywania fluorków wynosiła 99,8% i zależała od obciążenia układu myjącego oraz ilości dozowanego roztworu szkła wodnego w stosunku do zawartości fluorków w gazie procesowym. Najwięcej fluorków jest wymywane w skruberze RFS, znacznie mniej w wieży chłodzącej WCH.

Średnia zawartość fluorków w roztworze kwasu cyrkulacyjnego wieży RFS w ocenianym cyklu produkcyjnym wynosiła 3688 mg F/dm^3 , natomiast średnia zawartość w roztworze kwasu cyrkulacyjnego wieży chłodzącej wynosiła 188 mg F/dm^3 . Rejestruje się zależność zawartości fluorków w roztworach kwasów obiegowych węzła myjąco – chłodzącego od obciążenia badanych aparatów oraz od zawartości fluorków w gazie po aparatach.

Średnia zawartość fluorków w roztworze kwasu obiegowego RFS była wyraźnie wyższa od zawartości fluorków w roztworze kwasu obiegowego wieży chłodzącej. Rejestrowano zależność wymywania od zawartości fluorków w gazie procesowym (obciążenia poszczególnych aparatów).

5. WNIOSKI

1. Średnia skuteczność wymywania fluorków wynosiła 99,8% i zależała od obciążenia układu myjącego oraz ilości dozowanego roztworu szkła wodnego w stosunku do zawartości fluorków w gazie procesowym.
2. Najwięcej fluorków jest wymywane w wieży RFS, znacznie mniej w wieży chłodzącej.
3. Średnia zawartość fluorków w roztworze kwasu obiegowego RFS była wyraźnie wyższa od zawartości fluorków w roztworze kwasu obiegowego wieży chłodzącej. Rejestrowano zależność wymywania od zawartości fluorków w gazie procesowym (obciążenia poszczególnych aparatów).

6. LITERATURA

1. Grzesiak P., Grobela M., Motała R., Woźniak A., Hłyń T. Badanie parametrów ruchowych na podstawie wykonywanych pomiarów parametrów pracy instalacji kwasu siarkowego Wydziału P-26 Huty Miedzi GŁOGÓW II. Projekt badawczy IOR PIB 03/Z/374/07, Sprawozdanie IOR PIB nr 195/2008
2. Grzesiak P. Kierunki i strategia rozwoju produkcji kwasu siarkowego w instalacjach typu metalurgicznego (23-30). W „Strategia rozwoju przemysłu cynkowego”. Materiały z Konferencji Naukowo – Technicznej SITMN, Wieliczka 23-24.10.2009



ISBN 978-83-62108-05-3