

WYŻSZA SZKOŁA INŻYNIERSKA IM. JURIJA GAGARINA
W ZIELONEJ GÓRZE
INSTYTUT BUDOWNICTWA I INŻYNIERII ŚRODOWISKA

**zeszyty
naukowe**

51

ZIELONA GÓRA 1978

SPIS TREŚCI

	Str.
1. PRZEDMOWA	3
2. STANISŁAW T. KOŁACZKOWSKI — Zadania inżynierii środowiska. Wykład Inauguracyjny na otwarcie roku akademickiego 1975/1976 w Wyższej Szkole Inżynierskiej w Zielonej Górze w dniu 2.X.1975 r.	5
3. MAREK GĄSIOREK — Zastosowanie chromatografii gazowej do analiz prostych nieorganicznych związków azotu i siarki w powietrzu i gazach odlotowych	13
4. RUTA LEŚMIAN-KORDAS, JAN KĄKOLEWSKI — O możliwościach wykorzystania ultradźwięków w procesach zachodzących w środowisku wodnym	19
5. MAGDALENA GRACZYK — Obecny stan techniki produkcji celulozy — zagadnienie gospodarki wodno-ściekowej przemysłu celulozowniczego	29
6. MAGDALENA GRACZYK, STANISŁAW T. KOŁACZKOWSKI — Aerobowa termofilowa biodegradacja materii organicznej	47
7. ANDRZEJ RACZYK, NATALIA CICHOSZ, PIOTR JE-SZKA, LIDIA ZGOŁA, STANISŁAW T. KOŁACZKOW-SKI — Oczyszczanie gnojowicy metodą aerobową termofilową	57
8. ZBIGNIEW LEWICKI — Obliczanie strat hydraulicznych w prze-wodach czynnych sieci wodociągowych	65
9. HANNA LABIJAŁ, STANISŁAW T. KOŁACZKOWSKI — Porównanie dwóch sposobów płukania filtrów wodociągowych	83
10. MAREK PRZETOCKI — Bilans energetyczny budynku	95
11. STANISŁAW T. KOŁACZKOWSKI, LIDIA ZGOŁA — Utlenianie jonu manganawego tlenem powietrza	117

WYŻSZA SZKOŁA INŻYNIERSKA IM. JURIJA GAGARINA
W ZIELONEJ GÓRZE
INSTYTUT BUDOWNICTWA I INŻYNIERII ŚRODOWISKA

ZESZYTY NAUKOWE

NR 51

INŻYNIERIA ŚRODOWISKA 1

Kolegium Redakcyjne
STANISŁAW T. KOŁACZKOWSKI (redaktor naukowy),
SYLWESTER GOGOLEWSKI, KAZIMIERZ APPELT

Redaktor techniczny
HELENA MARIA TRZECIAK

Redaktor — korektor
EWA GALANT

Printed in Poland

Wydano za zgodą
REKTORA WYŻSZEJ SZKOŁY INŻYNIERSKIEJ IM. JURIJA GAGARINA
W ZIELONEJ GÓRZE

WYDAWNICTWO UCZELNIANE
WYŻSZEJ SZKOŁY INŻYNIERSKIEJ IM. JURIJA GAGARINA
W ZIELONEJ GÓRZE

ZIELONA GÓRA — 1978. Nakład 300+30 egz. Objętość: ark. wyd. 9,71; ark. druk. 11,64/A1 (8,75). Oddano do składania 23 stycznia 1978 r. Do druku podpisano 16.03.79. Druk ukończono w maju 1979 roku. Papier ilustracyjny kl. 5 70 g/m² B1. Cena zł 30,—

Druk: Poznańskie Zakłady Graficzne im. M. Kasprzaka — Zakład w Zielonej Górze, zam. 292
U-18/43

PRZEDMOWA

W dniu 2 października 1975 niżej podpisany wygłosił na inauguracji roku akademickiego 1975/76 wykład pt.: „Zadania Inżynierii Środowiska”, w którym uzasadnił potrzebę i cel utworzenia w Wyższej Szkole Inżynierskiej w Zielonej Górze kierunku nauczania „Inżynieria środowiska”. Oddając do rąk PT Czytelników ten pierwszy zeszyt prac serii „Inżynieria środowiska”, możemy dziś z radością stwierdzić, że Minister Nauki, Szkolnictwa Wyższego i Techniki wyraził zgodę na uruchomienie tego kierunku w naszej Uczelni. W roku akademickim 1977/78 rozpoczną studium Inżynierii środowiska pierwsi studenci, którzy za lat pięć a więc w roku 1982, otrzymają dyplomy magistrów inżynierów środowiska, będą chronić i kształtować środowisko przyrodnicze naszej pięknej ziemi polskiej.

Wyjaśnienia wymaga treść niniejszego zeszytu: są w nim sprawozdania z prac badawczych i referaty wygłaszane na seminariach naukowych inżynierii środowiska, autorami są pracownicy W.S.Inż. i Politechniki Poznańskiej, którzy do niedawna ze mną współpracowali. Treść jest bardzo „urozmaicona”, co po części wynika z szerokiego zakresu zainteresowań inżyniera środowiska a częściowo z faktu, że jest to pierwszy zeszyt, poświęcony tej problematyce.

S. T. Kołaczkowski

Zielona Góra, kwiecień 1977

Stanisław T. Kołaczkowski

ZADANIA INŻYNIERII ŚRODOWISKA

Wykład Inauguracyjny na otwarcie roku akademickiego 1975/76
w Wyższej Szkole Inżynierskiej w Zielonej Górze
w dniu 2.X.1975 r.

*„Piękna nasza Polska cała
Piękna, żyzna i niemąta”*

Pieśń o Ziemi naszej, 1843
Wincenty Pol, 1807—1872

„Piękna nasza Polska cała, piękna, żyzna i niemąta” śpiewał 130 lat temu Wincenty Pol. Piękna jest nasza Ojczyzna! Piękne jest to środowisko, bez którego żyć nie możemy.

Jego głównymi a zarazem najbardziej zagrożonymi elementami i czynnikami są:

— hydrosfera

nasze wody podziemne i powierzchniowe, źródła wody dla potrzeb człowieka, zwierząt i roślin;

— litosfera

a szczególnie jej część pedosfera — gleba, której żyzność daje nam plony, pokarm dla ludzi i zwierząt;

— atmosfera

powietrze, bez którego nie moglibyśmy żyć nawet kilku minut.

Te trzy składniki naszego środowiska, najbardziej istotne dla życia na naszej planecie są zagrożone, częściowo zmienione a niekiedy nawet zniszczone na skutek nieprzemyślanej gospodarki ludzkiej.

Największe zmiany środowiska spowodował człowiek, rozwijając rolnictwo dla zwiększenia produkcji żywności. Wykarczowano miliony hektarów puszczy, osuszono bagna, mokradła, by na uzyskane w ten sposób powierzchnie wprowadzić monokultury leśne i rolne. Po wielu latach okazało się, że początkowo bardzo żyzne gleby zdegradowały się, że opadło zwierciadło wód gruntowych, wskutek czego roślinom brak jest dostatecznej ilości wody i chcąc utrzymać na wysokim poziomie plony, trzeba glebę zasilać wodą i solami pokarmowymi, dostarczając potrzebne

ilości azotu, fosforu i potasu. Zwiększając dawki tych nawozów, uzyskiwano coraz to większe plony, choć nie proporcjonalne do ilości używanych nawozów sztucznych. Nawożono nie tyle rośliny, które przyswajają tylko część tych nawozów, ile raczej glebę, a z niej wody opadowe wypłukują 20 do 50% azotu, który wraz z tymi wodami przenika w głąb ziemi do wód podziemnych i spływa do wód powierzchniowych, zwiększając ich żyzność. [1] Brzmi to niegroźnie, bo żyzność wód w stawach rybnych jest tak samo pożądana, jak żyzność gleby, lecz zwiększona żyzność jezior, ich nadmierna eutrofizacja, powoduje szybkie ich zniszczenie. A więc zamiast plonów — niszczenie wód! Czy tak być musi? Napewno nie, trzeba tylko znaleźć lepsze sposoby nawożenia gleb a raczej dożywiania roślin.

Nie wystarcza jednak zwiększać plony, trzeba je również chronić przed niszczeniem. Straty wyrządzone przez najrozmaitsze szkodniki są ogromne i sięgają 15 do 20% produktów rolnych na całym świecie. W Polsce szacuje się straty w hodowli i produkcji rolnej na ca 20 mld złotych rocznie [2]. I dlatego od dawna stosuje się różne związki chemiczne, które chronią na przykład ziarno siewne przed pleśniakami, spryskuje się drzewa i krzewy by uzyskać dorodne owoce. Dopóki ilość tych preparatów chemicznych była stosunkowo mała, nie zaznaczały się żadne ujemne wpływy a stosowanie chemikali przybierało coraz to szerszy zakres. Zwalczano w wielu częściach świata malarię i śpiączkę, ocalono od zniszczenia miliony ton żywności, aż się okazało, że nie ma już na świecie człowieka, któryby nie zawierał w sobie znacznych ilości tych pestycydów a zwłaszcza znanego DDT (p.p-dwuchlorodwufenylotrójchloroetan). Środka tego wyprodukowano i wprowadzono do środowiska ziemskiego około dwa miliony ton, nie więc dziwnego, że obecnie w oceanach nie ma organizmu, któryby tej substancji nie zawierał. W wielu krajach świata produkcja DDT i innych węglowodorów chlorowanych odpornych na biodegradację, jest ograniczona lub nawet zupełnie wstrzymana. W Polsce zużyto w roku 1945 około 1.500 ton a w roku 1970 100.000 ton pestycydów w postaci gotowych preparatów.

Tak więc rozwój i chemizacja rolnictwa, tak bardzo potrzebna dla wciąż zwiększającej się liczby ludzkości, mogą być i są dla tejże ludności niebezpieczne. [3]

Rozwój każdego kraju zależy również od energii będącej do dyspozycji przemysłu, rolnictwa, gospodarki komunalnej, gospodarstwa domowego. Im więcej chcemy produkować, im dostatniej, wygodniej żyć, tym więcej zużywamy energii. W naszym kraju, jak i na całym świecie, głównym źródłem energii są paliwa kopalne, z których przez spalanie wytwarzamy energię cieplną a jej część przetwarzamy na energię elektryczną. [4]. Rozwój produkcji energii w Polsce przedstawia tabela 1.

Tabela 1

		1970	1971	1972	1973
Zainstalowana moc elektrowni	MW	13 391	14 314	16 125	17 729
Produkcja energii elektrycznej	mld kWh	64,5	69,9	76,5	84,3
Produkcja energii cieplnej	Tcal	95 103	101 588	109 189	117 594

Dla wyprodukowania tych olbrzymich ilości energii wydobyliśmy z naszego środowiska i zakupiliśmy w roku 1973 następujące paliwa:

węgla kamiennego	157 mln ton
węgla brunatnego	39,2 mln ton
ropy naftowej	10,9 mln ton
gazu ziemnego	6.027 mln Nm ³

Zabraliśmy ze środowiska i już nie zwrócimy... W zamian za to w roku 1970 wprowadzono do atmosfery 4 do 5 mln ton pyłów, z czego połowa pochodzi z produkcji energii elektrycznej, jednocześnie z pyłami wprowadzono ponad 3 mln ton SO₂ a w roku 2000 ilość ta ma wynieść podobno 7 do 8 mln ton. [6]

W kopalniach odkrywkowych węgla brunatnego na miejscu pól ornych powstają ogromne wyrobiska, zwałowiska, hałdy nadkładu, zakłócone są warunki wodne, zanieczyszczone są rzeki wodami dołowymi.

Budowa wielkiej elektrowni, zasilanej węglem brunatnym, powoduje również duże zakłócenia w środowisku.

Tabela 2

Założenia do budowy elektrowni mocy 2000 ... 3000 MW

Ilość turbin	7 ... 10 szt.
Moc jednostkowa turbin	300 MW
Ilość spalanego węgla brunatnego	15 ... 20.000 t/d
tj. 15 ... 20 pociągów w ciągu doby po 50 wagonów 20-tonowych, węgiel brunatny zawiera 0,5 ... 1% siarki powstaje więc 150 ... 400 t SO ₂ w ciągu doby	
Ilość żużla, popiołu i pyłów	1500 ... 2000 t/d
Plac węglowy (zapas 14 dniowy)	30 ... 40 ha
Plac żużlowy — hałda popiołu	100 ... 150 ha
Powierzchnia zbiornika wody chłodzącej	1000 ... 1500 ha
Plac fabryczny	50 ... 60 ha
Zaplecze	20 ha
Woda chłodząca w obiegu otwartym	70 ... 100 m ³ /sek.
Liczby te nie wymagają komentarza!	

Następny problem to motoryzacja

Któż z młodych — i nie tylko młodych — nie marzy o „czterech kółkach”? Motoryzacja rozwinęła się ogromnie; powstał w świecie i u nas w Polsce przemysł samochodowy, mający duży wpływ na życie gospodarcze całego kraju, zatrudnia setki tysięcy pracowników, buduje się drogi i autostrady, stacje benzynowe i warsztaty naprawcze.

A jak wygląda „odwrotna strona medalu”?

Od czasu katastrofy zbiornikowca TORREY CANYON, niebezpieczeństwo zanieczyszczenia mórz i plaż oraz niszczenia ryb, ssaków i ptaków morskich, poznano z bliska*). Roczny przewóz ropy naftowej morzem wynosi około 2,5 mld ton, z tej ilości „zaledwie” 0,1% dostaje się do morza w czasie załadunku i wyładunku i na skutek katastrof. Wynosi to ponad 2,5 milionów ton rocznie**). Tor Heyerbal płynął w swej papierosowej łodzi na Pacyfiku w ciągu kilku dni wśród smolistych brył powstałych z ropy naftowej. U nas też bywają sytuacje groźne: na skutek pęknięcia ropociągu, który pracuje pod ciśnieniem kilkudziesięciu atmosfer — setki ton ropy wylały się do rowów przydrożnych, melioracyjnych i dalej do rzek. Zagrożone są wody powierzchniowe i podziemne, przy czym zanieczyszczenie wód podziemnych jest praktycznie biorąc nieodwracalne.

Ale nie tylko ropa naftowa szkodzi środowisku lecz także silniki samochodów, napędzane benzyną z dodatkiem czteroetylku ołowiu.

Stwierdzono, że wzdłuż autostrad i innych dróg samochodowych, zawartość ołowiu w glebie i roślinach wzrasta dziesięciokrotnie (z 2...10 mg/kg wzrasta do 100 mg/kg) a w bezpośrednim sąsiedztwie nawet trzykrotnie (do 3000 mg/kg). Ołów jest trucizną w tych stężeniach, obniża wyraźnie plony niektórych roślin, a także szkodzi ich konsumentom.

Wielkim udogodnieniem dla przemysłu i dla gospodarstw domowych, stało się stosowanie detergentów — środków pieniających. Przemysł chemiczny produkuje dziesiątki preparatów zalecając je do najrozmaitszych celów. Jednocześnie w oczyszczalniach powstają trudności z oczyszczaniem ścieków, z ich pienieniem się w komorach napowietrzania, w rzekach — odbiornikach ścieków, stwierdza się ujemny wpływ detergentów na równowagę biologiczną. Niektóre organizmy giną, inne kumulują detergenty w sobie a stanowiąc pokarm dla wyższego ogniwa biocenotycznego (np. plankton dla ryb), zakłócają normalny bieg ich procesów życiowych, bo ryba żyje wprawdzie w wodzie ale nie żyje wodą! W wie-

*) W kwietniu 1977 r. nastąpił wybuch ropy naftowej z podmorskiego odwiertu na Morzu Północnym. Skutek: kilka tysięcy ton ropy wylewa się codziennie na powierzchnię morza tworząc „plamę” o powierzchni setek kilometrów kwadratowych, powodującą zagładę flory i fauny morskiej, oraz niszczenie wybrzeży.

**) W roku 1977 ilość ropy naftowej i mazutu pochodzących z przecieków, katastrof i mycia tankowców, z rurociągów podmorskich, oblicza się na około 7 mln ton rocznie.

u krajach świata wprowadzono zakaz produkcji detergentów tak zwanych twardych, to jest takich, które nie ulegają biodegradacji co najmniej w 80%. Dodać jeszcze trzeba, że większość detergentów zawiera obok substancji powierzchniowo czynnej fosforany, które zwiększają eutroficzność odbiorników ścieków. Przyjmuje się, że 20% fosforu dodatkowego wpływającego do wód, pochodzi z nawozów sztucznych, 40% z detergentów a 20% z ludzkiej przemiany materii.

Sądzę, że tych kilka przykładów wystarczy dla scharakteryzowania zagrożenia naszego środowiska a zarazem dla wskazania najpilniejszych zadań dla tej gałęzi nauk technicznych, która zajmuje się środowiskiem, jego ochroną i kształtowaniem oraz regeneracją.

Światowa Organizacja Zdrowia, której Polska od lat jest członkiem wydała w roku 1956 książkę pod tytułem „Szkolenie Inżynierów Sanitarnych — The Training of Sanitary Engineers” — podając w niej cel i program ich szkolenia. Ta sama organizacja wydała nową książkę w roku 1970 pt.: „Wychowanie i szkolenie inżynierów środowiska — The Education and training of Engineers for Environmental Health”. Jest w tej ostatniej, bardzo trafnie zdefiniowana potrzeba szkolenia inżynierów środowiska.

Inżynieria sanitarna stosuje środki techniczne w celu zapobiegania chorobom zakaźnym — stąd główny nacisk w szkoleniu położony był na zaopatrzenie ludności w wodę, usuwanie i unieszkodliwianie ścieków, podniesienie higieny miast i wsi środkami technicznymi. Inżynier środowiska ma zdobyć umiejętność działania w środowisku, jako systemie bardzo złożonym, ma rozwiązywać problemy środowiska bieżące, podobnie jak inżynier sanitarny, ale musi również umieć wyrównać straty powstałe w środowisku, to jest regenerować to co zniszczone, uzupełniać zasoby wyczerpane. Musi również umieć kształtować środowisko na podstawie ścisłych danych naukowych tak, aby służyć mogło optymalnie potrzebom bieżącym i przyszłym pokoleniom. Musi umieć przewidywać skutki swego działania i działania całej techniki na przyszłość środowiska. Powołać się tu warto na słowa Engelsa, jakże zgodne z tym, co dziś trzeba uznać za nowoczesny pogląd na środowisko przyrodnicze: „Dzięki ogromnemu postępowi nauk przyrodniczych coraz lepiej uczymy się poznawać nawet najbardziej odległe działanie uboczne naszej techniki i je opanowywać. Im bliżej je poznamy, tym głębiej zrozumiemy naszą jedność z przyrodą”.

Wymienione zadania inżynierii środowiska mogą się wydawać zbyt trudne do realizacji, jednakże są możliwe — i tak przykładowo:

Przepiękna rzeka Wda, od 30 lat zupełnie zniszczona na odcinku prawie 50 km poniżej dużej fabryki [7], od roku jest czysta, gdyż ścieki zostały umiejętnie wykorzystane do nawadniania i nawożenia łąk: zbiory

siana wzrosły trzykrotnie. [8] W przemyśle cukrowniczym wprowadzono dyfuzję ciągłą, co obniżyło ładunek zanieczyszczeń w ściekach o 50% a straty cukru zmalały o 0,4% co oznacza uzysk dodatkowych 50 000 ton cukru wartości 360 mln złotych rocznie. [9]

W produkcji płyt pilśniowych wprowadza się obecnie metody bezściekowe. Zmienia się dawną technologię, powodującą poważne zanieczyszczenie wód powierzchniowych, na technologię, która w języku niemieckim uzyskała już nową nazwę: „Umweltfreundliche Technologie” — technologia przyjazna dla środowiska. Zastosowano recyrkulację wody i ścieków, czyli zamknięto ich cykl, zbliżono do ideału technologii produkcji. W RFN opracowano projekt oceny towarów z punktu widzenia środowiska. Znak „CR” oznaczający „clean and recycling” „czysty i recykulowany”, przyznawany byłby tylko tym produktom, których produkcja jest czysta tj. nie zużywa surowców deficytowych, które nie stanowią towarów luksusowych, lecz służą codziennym potrzebom człowieka a odpadki produkcyjne mogą być ponownie użytkowane przez zawrót do produkcji — recykulowane.

Recyrkulacja — cykl zamknięty. Kiedyś mianem tym określano np. cykl zamknięty wody chłodzącej. Dziś to już nie wystarcza. Cykl produkcyjny i konsumpcyjny który zaczyna się w kopalni a kończy na hałdzie odpadków, nazywamy cyklem otwartym. Cykl zamknięty to ekologiczny cykl produkcji. Kilka lat temu powstał w ZSRR termin „ekologicznej cyklu”. Termin ten przyjął się w świecie. Oczywiście recyling — recyrkulacja nie jest łatwa w realizacji w skali wszystkich fabryk i układów, są jednak już obecnie stosowane małe recyrkulacje. Najprostszym przykładem może być butelka do mleka, która wraca dziesiątki razy do mleczarni i do klientów i dobrze spełnia swoje zadanie, inaczej niż zbiorniki aluminiowe do aerozolowych kosmetyków „sprayów”, na których producent pisze: „nie nadaje się do ponownego napełniania”. Zupełnie nie „ekologicznie”, bardzo zacołanie*).

Sprawą recylingu — recyrkulacji w ZSRR zajmuje się Komitet Nauki i Techniki, opracowując koncepcję recyrkulacji odpadków, w USA istnieje National Center for Resource Recovery, zajmujący się sprawą recyrkulacji we fabrykach i w aglomeracjach miejskich, które dają rocznie 250 mln ton odpadków.

W sumie ilość odpadków w tym kraju oblicza się na 3,5 mld ton, co stanowi problem bardzo trudny do rozwiązania. Lecz problem ten musi być rozwiązany!

Tu przypominają się słowa Aldous Huxley’a, który powiedział: „Musi się

*) Roczna produkcja światowa pojemników w roku 1974 wyniosła 6 miliardów. W USA ma być wydany zakaz produkcji „sprayów”.

stać dla nas jasnym, że szansa przeżycia trzech ostatnich dziesiątków lat naszego stulecia jest problemem ekologicznym!”

Uczelnia nasza rozumiejąc potrzebę rozwiązywania zadań bieżących i przyszłościowych w sensie ekologicznym, czyli nowoczesnym, podjęła ambitny plan szkolenia inżynierów środowiska. Będą oni przygotowani do:

- planowania gospodarki zasobami środowiska naturalnego — wodą, glebą i powietrzem oraz w zakresie ekologicznego kształtowania środowiska,
- projektowania, wykonawstwa i eksploatacji urządzeń do ujmowania, uzdatniania i rozprowadzania wody dla potrzeb wszystkich jej użytkowników (miast, osiedli, przemysłu, rolnictwa, sportu, turystyki, krajobrazu itd.),
- projektowania, wykonawstwa i eksploatacji urządzeń do oczyszczania, unieszkodliwiania, odprowadzania i użytkowania ścieków, wód zużytych i odpadków stałych,
- użytkowania, ochrony i regeneracji gleb i zasobów wodnych,
- ochrony atmosfery przed zanieczyszczeniem.

Dla wykonywania tych zadań przyszli inżynierowie środowiska muszą otrzymać poza przygotowaniem inżynierskim, solidne podstawy w zakresie nauk podstawowych takich jak biologia z ekologią, chemia z technologią chemiczną, hydrogeologia z ujmowaniem i regeneracją zasobów wód podziemnych, hydrologia z ochroną i regeneracją zasobów wód powierzchniowych, fizyka ze szczególnym uwzględnieniem akustyki, mechaniki drgań i wibracji, matematyka ze szczególnym uwzględnieniem rachunku statystycznego, analizy numerycznej, analizy systemów i programowania. Nauka musi wyprzedzać rozwój techniki, gdyż inaczej technika popełnia błędy mszczące się na środowisku a więc i na samym człowieku i dla tego w nowym instytucie Inżynierii Środowiska poza dydaktyką, prowadzone będą również badania naukowe w zakresie poszukiwania nowych metod uzdatniania wody i wzbogacania jej zasobów, analizy podsystemów i systemów środowiska i jego kształtowania na podstawie tej analizy, oczyszczania i użytkowania ścieków, ustalania metod regeneracji środowiska.

Wszystko po to, by Polska pozostała piękna dla nas i dla tych, co po nas przyjdą, którzy żyć i pracować będą po roku 2000. Techniczna realizacja tych wielkich zadań, zachowania żywności i piękna naszej Ojczyzny należy do Was młodzi Przyjaciele, którzy dziś wstępujecie w mury naszej Uczelni, bo to Wy właśnie wówczas będziecie w pełni sił twórczych i głębokiego doświadczenia inżynierskiego!

Bądźcie inżynierami przyszłości!

SPIS LITERATURY

- [1]. *Nawożenie a eutrofizacja*. Materiały z konferencji naukowej w dniach 17—18. V.1976 w Zielonej Górze. PAN, P.T.H., W.S.Inż. w Zielonej Górze 1976.
- [2]. Rusiecki Wł. — *Toksykologia środków ochrony roślin*. PZW Lok, W-wa 1966.
- [3]. Kołaczkowski S. T. — *Zagrożenie środowiska wodnego pestycydami*. Materiały z Sesji Naukowej nt. „Wpływ pestycydów na wody powierzchniowe” PAN, Komitet Hydrobiologiczny, W-wa 1970.
- [4]. Kołaczkowski S. T. — *Wybrane zagadnienia ochrony środowiska*. Materiały na Sesję Popularno-Naukową nt. „Ochrona środowiska człowieka”. Liga Ochrony Przyrody, Poznań 1975.
- [5]. *Rocznik statystyczny 1974*.
- [6]. Jacyna I. — *Życie niszczy?* Ludowa Spółdzielnia Wydawnicza, 1973.
- [7]. Kołaczkowski St., Tysza-Mackiewicz J., Rozwadowski Zb. — *Rzeka Wda*. Prace IGK. Seria klas. rzek, zeszyt 11, W-wa 1963.
- [8]. Osika St., dyrektor Ośrodka Badawczo-Rozwojowego Przemysłu Płyt Pilśniowych w Czarnej Wodzie, relacja ustna.
- [9]. Kołaczkowski S. T. — *Techniczne podstawy ochrony wód*. Gospodarka Wodna, 1967, z. 8.

Marek Gąsiorek

ZASTOSOWANIE CHROMATOGRAFII GAZOWEJ DO ANALIZ PROSTYCH, NIEORGANICZNYCH ZWIĄZKÓW AZOTU I SIARKI W POWIETRZU I GAZACH ODLOTOWYCH

Streszczenie

Przedstawiono możliwości metody chromatografii gazowej w celu jakościowych oznaczeń prostych, nieorganicznych związków azotu (N_2O , NO , NO_2 , NH_3) i siarki (SO_2 , CS_2 , COS , H_2S).

Wykazano dużą przydatność tej metody w przypadku analizy w/w związków w obecności tlenu, azotu, tlenków węgla, pary wodnej itp., co kwalifikuje chromatografię gazową do grupy nielicznych metod, pozwalających na kompleksową analizę powietrza i jego zanieczyszczeń — związków azotu i siarki.

Summary

The possibilities of the gas chromatography method for qualitative and quantitative analysis of some simple, inorganic nitrogen compounds (N_2O , NO , NO_2 , NH_3) and sulphur compounds (SO_2 , CS_2 , COS , H_2S) were shown. The large utility of this method for analysis of above mentioned compounds in the presence of oxygen, nitrogen, carbon oxides, water vapour etc, was indicated. Gas chromatography, is one of the rare methods, which makes possible a full analysis of air and its pollutions — compounds of nitrogen and sulphur.

Gazowe związki azotu i siarki są niewątpliwie jednymi z najbardziej szkodliwych zanieczyszczeń atmosfery. Wzrastająca z roku na rok emisja tych związków do atmosfery jest związana z ciągłym rozwojem energetyki, różnych gałęzi przemysłu, a także transportu samochodowego.

Powszechnie znany jest szkodliwy wpływ gazowych związków azotu i siarki na organizm ludzki, zwierzęta, rośliny, jak również na wodę, glebę, zabudowania itp. Niezmiernie ważnym jest więc problem rodzaju tych związków, jak również ich stężeń w powietrzu atmosferycznym.

W przypadku pomiarów ilościowych, szczególne trudności pojawiają się wtedy, gdy tlenki siarki i azotu oraz inne gazy (CO , CO_2 , H_2O) występują obok siebie, co może doprowadzić i często doprowadza do znacznych błędów podczas oznaczania ich stężeń, o ile nie stosuje się wysoce selektywnych metod, analizujących wybiórczo poszczególne związki.

Wydaje się, że dogodniejszym sposobem jest rozdział mieszaniny ba-

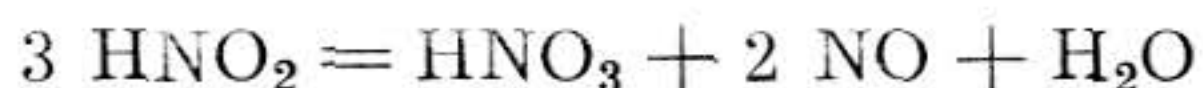
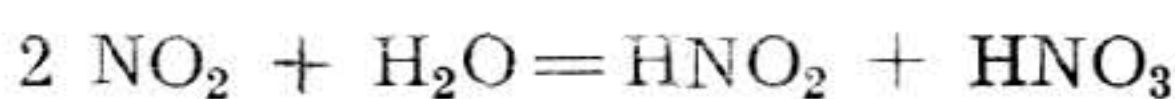
danych związków, po którym dopiero następuje ich detekcja. Wymogi te spełnia wystarczająco metoda chromatografii gazowej.

W przypadku analizy tlenków azotu: N_2O , NO , a zwłaszcza silnie utleniającego NO_2 stosuje się odporną na korozję aparaturę, a także chemicznie bierne sorbenty i wypełniania kolumn chromatograficznych. Kolumny te zwykle są szklane, choć spotyka się też teflonowe. Jako detektory stosuje się katarometry, oraz detektory wychwyty elektronów. Te ostatnie pozwalają analizować NO_2 do granicy $10^{-4} \div 10^{-5} \%$.

Sorbentem, pozwalającym na rozdział tlenków azotu, jest zwykle żel krzemionkowy [1], uprzednio ogrzewany 4 godziny w temperaturze 600°C i do momentu napełnienia kolumny przechowywany w temperaturze 280°C . Tego rodzaju preparatyka wypełnienia kolumny chromatograficznej powoduje, że w temperaturze -50°C izotermi adsorpcji tlenków azotu są liniowe, co pociąga za sobą symetrię pików chromatograficznych i dobry ich rozdział. Metoda ta pozwala szybko analizować mieszaniny: NO , N_2O , CO , CO_2 , N_2 i O_2 .

W przypadku oznaczania stężeń NO_2 , zupełnie zadowalającymi wypełnieniami są: uwodniony silikażel, Al_2O_3 lub sita molekularne [2].

Woda zaadsorbowana na ich powierzchni reaguje z NO_2 według reakcji:



Tworzący się kwas azotowy jest nieodwracalnie sorbowany przez wypełnienie kolumny, a ilość NO , wydzielającego się z rozkładu HNO_2 jest proporcjonalna do stężeń NO_2 . Gaz nośny i analizowana próba nie powinny jednak zawierać O_2 jak i NO . W przypadku stosowania sit molekularnych typu 5A, kolumnę wygrzewa się w temperaturze 300°C , w ciągu 20 godzin w celu usunięcia wody, po czym przepuszcza hel i tlen [3]. Już w temperaturze pokojowej uzyskuje się dobry rozdział N_2O i NO , gdyż NO_2 ulega nieodwracalnej sorpcji wewnątrz komór zeolitu. Próbowano także analizować tlenki azotu, stosując jako wypełnienie kolumn wysokoporowate polimery (porapaki, chromosorby) [4]. Wadą tych wypełnień jest ich zdolność do reakcji z NO_2 , co zniekształca częściowo wyniki analiz.

Pełny rozdział mieszaniny NO , N_2O , NO_2 oraz O_2 , H_2 , CO i CO_2 uzyskano stosując zestaw trzech kolumn, wypełnionych kolejno: Carbowaxem 1500 naniesionym na szklane kulki, polisorbem i sitami molekularnymi 13 X. Kolumna z Carbowaxem 1500 pracowała w temperaturze -176°C lub 100°C . W pierwszym przypadku wymrażano tlenki azotu i CO_2 , co pozwalało na rozdział H_2 , O_2 i CO na kolumnie z zeolitem 13 X. W przypadku drugim, desorbowano pozostałe gazy, które ulegały rozdziałom na polisorbie i zeolicie 13 X.

Rozdział tlenków azotu od SO_2 można uzyskać przy zastosowaniu kolumny chromatograficznej z wypełnieniem teflonowym, powleczonym warstewką fluoroalkanu. Natomiast selektywne sorbenty, które pozwalają na rozdział i analizę tlenków azotu w mieszaninie z CO i lotnymi węglowodarami, otrzymuje się przez impregnację silikażelu solami Fe^{++} , Cu^+ , Ag^+ .

Należy zaznaczyć, że analizy chromatograficzne tlenków azotu są szybkie. Pewne trudności powoduje jedynie obecność NO_2 z uwagi na wysoką reaktywność tego związku (reakcje z wodą, grupami OH sorbentów, atakowanie części metalowych aparatury itp.).

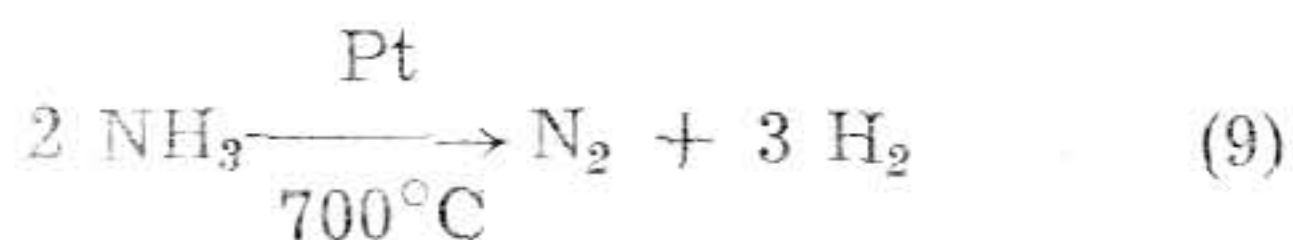
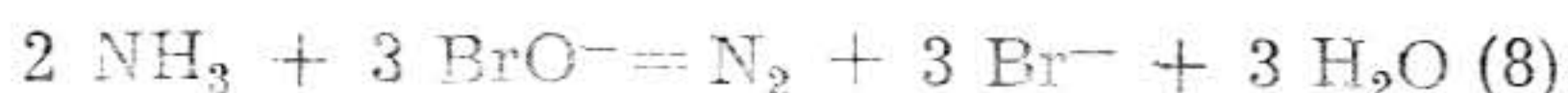
W celu analizy chromatograficznej mieszanin gazowych zawierających amoniak, zaleca się stosowanie różnych wypełnień. Z reguły są to: proszek szklany, kwarcowy, teflonowy lub celit — 545, na które nanosi się takie fazy ciekłe jak: wysokowrzące alkohole, trójetanoloaminę itp.

Często stosuje się sadzę grafitowaną, sita molekularne lub parapak Q [6, 7].

Do analizy NH_3 w mieszaninie zawierającej H_2S , parę wodną, lotne węglowodory i tlenki węgla, stosuje się dwie kolumny wypełnione porapakem Q, z których jedna pracuje w temp. -78°C , a druga w temperaturze pokojowej. [7].

O ile stężenie NH_3 nie przekracza 1%, zaleca się przeprowadzenie amoniaku w azot w specjalnych mikroreaktorach umieszczonych przed kolumną chromatograficzną zawierającą zeolit 13 X lub 5A. W ten sposób, analizując bezpośrednio azot, określa się pośrednio stężenie NH_3 .

Czułość tej metody osiąga poziom $5 \cdot 10^{-5}$ g NH_3 . Amoniak przeprowadza się w azot na zasadzie reakcji:



Jeśli mieszanina gazów zawiera obok NH_3 także H_2O , N_2 i N_2H_4 , należy stosować układ dwóch kolumn chromatograficznych, z których pierwsza zawiera porapak Q, a druga chromosorb W z naniesioną fazą ciekłą, składającą się z dwuetanoloaminy (72%), alkoholu laurynowego (18%) i jodku sodu (10%) [10].

Oznaczanie stężeń NH_3 metodą chromatografii gazowej jest dość proste i szybkie. Pojawiają się jednak trudności, gdy obok NH_3 znajduje się H_2O . Obniża się wtedy czułość metody. Stąd przy małych stężeniach NH_3 należy stosować metody analizy pośredniej [8, 9].

Analizę chromatograficzną mieszanin gazowych zawierających takie związki jak: SC_2 , H_2S , CS_2 , COS , zwykle przeprowadza się w standartowej

aparaturze, stosując detektory wychwyty elektronów (EAD) lub katarometry (TCD). Detektory EAD są bardziej czułe niż TCD: wykrywają H_2S i SO_2 w ilościach $10^{-4} \div 10^{-5}\%$. Ze względu na korodujące działanie SO_2 , zwłaszcza w obecności pary wodnej, zaleca się stosowanie aparatury odpornej na korozję. Jako wypełnienia kolumn chromatograficznych, najczęściej używa się porowate polimery (porapaki, polisorbry) lub różne typy żelu krzemionkowego.

Spotyka się także wypełnienia będące nośnikami z osadzoną na nich polarną fazą ciekłą [11, 12]. W taki sposób, wykorzystując teflon z naniesionym skwalanem, dokonano rozdziału mieszaniny zawierającej SO_2 , CS_2 , H_2S , CO i CO_2 [11].

Dla stężeń SO_2 przekraczających wartość 0,2%, w obecności silanizowanych chromosorbów G lub P, pokrytych fazą ftalanu izodecyłowego, już w temperaturze 35°C udaje się dobrze rozdzielić H_2S od SO_2 [12].

Jeśli lotnym związkowi siarki towarzyszą węglowodory, konieczne jest stosowanie takich wypełnień jak porapak Q, które można wykorzystać także przy analizie mieszanin gazowych zawierających obok SO_2 i H_2S także O_2 , N_2 , CO_2 i Ar [13].

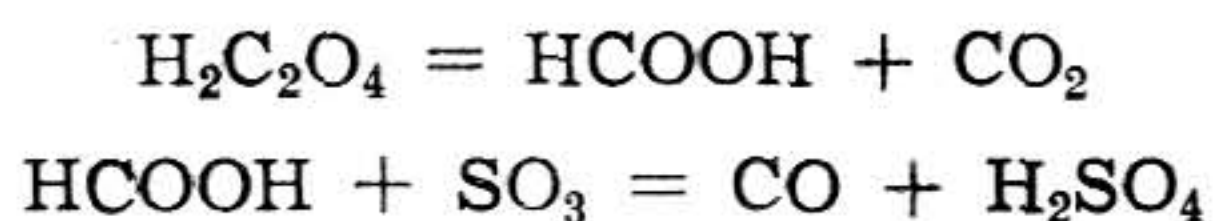
W układzie dwóch kolumn wypełnionych porapakiem Q, na jednej z nich w temperaturze 90°C rozdziela się SO_2 , H_2S i CO_2 , na drugiej w temperaturze -70°C rozdziałowi ulegają CO , Ar , O_2 , N_2 [13]. W przypadku gdy analizowane związki występują w postaci mikrodomieszek, zwykle stosuje się wzbogacanie próbek np. przez sorpcję H_2S i SO_2 zeolitem 13 X. W przypadku związków siarki nie jest to konieczne, o ile detekcję prowadzi się przy pomocy detektora płomieniowo-fotometrycznego lub detektora wychwyty elektronów. Większe trudności wynikają z nieodwracalnej adsorpcji mikroilości H_2S , SO_2 i COS na powierzchni sorbentów. Z tego względu do analiz powietrza zawierającego niewielkie ilości związków siarki należy wykorzystywać wypełnienie teflonowe, lub silanizowany chromosorb W i porapak Q.

Przydatne jest również kondycjonowanie wypełnień kolumn chromatograficznych analizowanymi gazami przed właściwymi pomiarami [14].

Należy zauważyć, że bardzo pomocne okazują się chromatografy gazowe zaopatrzone w kriostaty i posiadające możliwość programowania liniowego wzrostu temperatury. Umożliwia to rozdział i analizę mieszanin gazowych zawierających związki siarki i azotu obok siebie. Stosując kolumnę wypełnioną chromosorbem W z naniesioną fazą oleju silikonowego DC-550, rozdzielono i zanalizowano mieszaninę: H_2S , SO_2 , COS , N_2O , CO_2 . Rozdział gazów rozpoczynano w temperaturze -35°C , po czym stopniowo ją podwyższano, aż do momentu elucji SO_2 [15].

Znaczne trudności występują jedynie przy oznaczaniu stężeń SO_3 , z uwagi na wysoką reaktywność tego związku. Sprawdzona jest metoda

pośredniej analizy SO_3 , która opiera się na reakcji z kwasem szczawiowym [16]



Strumień gazów zawierający SO_3 przepuszcza się przez kolumnę z kwasem szczawiowym. Równowagową ilość CO poddaje się rozdzielowi od pozostałych gazów na typowych wypełnieniach, w zależności od składu całej mieszaniny.

Ogólnie uważa się, że zastosowanie chromatografii gazowej do ilościowych analiz związków siarki, w tym i mikrozanieczyszczeń, jest celowe i pożyteczne.

Wydaje się, że metodę chromatograficznej analizy związków azotu i siarki w atmosferze, jak również w gazach spalinowych i innych mieszaninach par i gazów charakteryzuje kilka zalet:

- możliwość jednoczesnego rozdziału i detekcji poszczególnych składników,
- eliminacja szkodliwego wpływu obecności jednych składników na wyniki analiz innych składników tej samej mieszaniny,
- wysoka czułość i dokładność,
- duża selektywność (np. przy zastosowaniu detektora płomieniowo-fotometrycznego dla związków siarki),
- szybkie oznaczanie i rejestracja zanieczyszczeń azotowych i siarkowych.

Najnowsze badania w zakresie chromatograficznego rozdziału próbek zanieczyszczonego powietrza starają się doprowadzić do pełniejszej automatyzacji stosowanej aparatury, co powinno być podstawą do konstrukcji całkowicie zautomatyzowanych zestawów chromatograficznych, pozwalających na kompleksową analizę powietrza, jak również różnego rodzaju gazów odlotowych.

SPIS LITERATURY

- [1]. Lefort H., Tarrago X., J. Chromatogr., 1959, 2, 218.
- [2]. Pust H., Greene S., Anal. Chem., 1958, 6, 1039.
- [3]. Dietz R., Anal. Chem., 1968, 10, 1976.
- [4]. Wilhite W., Hollis O., J. Gas Chromatogr., 1968, 2, 84.
- [5]. Ustinowskaja I., Izv. Sibirskowo otd. AN. SSSR, Ser chim., 1972, 1, 103.
- [6]. Rambeau G., Chim, anal., 1970, 7, 774.
- [7]. Jones C., Anal. Chem., 1967, 14, 1858.
- [8]. Jenkins R., Cheek C., Linnenbom V., Anal. Chem., 1966, 9, 1257.
- [9]. Diedrich A., Bult R., Ramaradhya, J. Gas Chromatogr., 1967, 7, 241.

-
- [10]. Contour G., Tranchant J., Pannetier G., Bull. Soc. chim. France., 1967, 8, 2962.
 - [11]. Janak J., Staszewski R., Coll. Czech. Chem. Commun., 1962, 3, 932.
 - [12]. Mitooka M., Japan Analyst., 1972, 9, 1242.
 - [13]. Obermiller E., Chaliier G., Gas J., Chromatogr., 1968, 3, 446.
 - [14]. Aubry M., Gillot B., J. Chromatogr., 1968, 1, 130.
 - [15]. Giannovario J., Gondek R., Grob R., J. Chromatogr., 1974, 1, 1.
 - [16]. Bond R., Mullik W., Pinchin F., J. Chem. Ind., 1963, 48, 1902.

Ruta Leśmian-Kordas

Jan Kąkolewski

O MOŻLIWOŚCIACH WYKORZYSTANIA ULTRADŹWIĘKÓW W PROCESACH ZACHODZĄCYCH W ŚRODOWISKU WODNYM

Summary

The paper contains a short review of contemporary achievements in sonochemistry and others processes developed under the influence of ultrasonic waves as well as the practical applications of ultrasonic field.

Fale akustyczne, a w szczególności ultradźwięki, znajdują ostatnio zastosowanie zarówno w pracach badawczych jak i w przemyśle. Zjawiska, jakie mają miejsce w polu ultradźwięków są zaskakujące. Okazuje się, że fale akustyczne są siłą sprawczą zachodzących w cieczach procesów o charakterze fizycznym, fizyko-chemicznym i biologicznym.

Zakres częstotliwości ultradźwięków, których oddziaływanie na materię może wywołać zmiany tego typu, wynosi w zależności od rodzaju tych zmian od kilku kHz do około kilku MHz. Wykorzystanie ultradźwięków idzie w dwóch kierunkach, tj. uzyskiwanie przy ich pomocy informacji o właściwościach substancji lub przebiegu zjawiska, oraz do powodowania reakcji chemicznych lub innych procesów.

Badania właściwości substancji metodami akustycznymi

Podstawowymi wielkościami charakteryzującymi substancję, przez które przechodzą fale ultradźwiękowe, są prędkość i absorpcja dźwięku.

Zależność prędkości dźwięku od budowy chemicznej związków, wykorzystywana jest do identyfikacji rzędowości amin, alkoholi, izomerów typu o-, m-, p-.

Reguły jakościowe dotyczące tego zagadnienia zostały sformułowane przez Parthasarathy'ego (1), np.:

- prędkość dźwięku jest proporcjonalna do długości cząsteczek,
- w izomerach orto prędkość dźwięku jest większa niż w izomerach meta i para.

Dr inż. Ruta Leśmian-Kordas — Wyższa Szkoła Inżynierska w Zielonej Górze

Dr Jan Kąkolewski — Instytut Kształcenia Nauczycieli i Badań Oświatowych w Zielonej Górze

Ciekawą zależność między współczynnikiem temperaturowym prędkości dźwięku i współczynnikiem temperaturowym objętości molowej, wykrył Rao [2]:

$$\frac{1}{c} \frac{dc}{dT} : \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} = -3$$

a po scałkowaniu

$$V \cdot c^{\frac{1}{3}} = \text{const.} = \frac{M}{d} \cdot c^{\frac{1}{3}} = R$$

gdzie: R — stała Rao (molowa prędkość dźwięku)

d — gęstość ośrodka

c — prędkość dźwięku

M — masa cząsteczkowa

V — objętość molowa

W roku 1975 w Politechnice Śląskiej [2], opracowano szybką metodę pomiaru napięcia powierzchniowego — wielkości, mającej istotne znaczenie w wyjaśnianiu mechanizmu wielu procesów przyrodniczych, jak również i w procesach przemysłowych (m.in. klarowanie wód w zakładach przemysłowych przy zastosowaniu flokulantów) — na podstawie pomiaru prędkości rozchodzenia się fali ultradźwiękowej w cieczy.

Wykorzystano tu równanie Auerbacha:

$$\sigma = 6,3 \cdot 10^4 \cdot d \cdot c^{\frac{3}{2}}$$

σ — napięcie powierzchniowe

d — gęstość cieczy

c — prędkość rozchodzenia się ultradźwięków.

Absorpcja dźwięku w ośrodku podlega temu samemu prawu co absorpcja światła, a mianowicie:

$$A = A_0 \cdot e^{-ax}$$

A_0 — amplituda fali na początku drogi x

A — amplituda fali na końcu drogi x

a — współczynnik absorpcji amplitudy

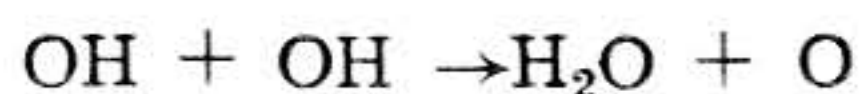
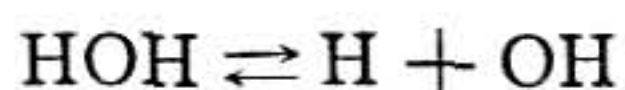
Absorpcja dźwięku w ośrodku ciekłym zależy od częstotliwości fal akustycznych. Elektrolity absorbują dźwięk proporcjonalnie do ładunku jonów, natomiast woda wykazuje absorpcję stałą. Zjawisko absorpcji dźwięku przez ciecz zostało wykorzystane w celu wyznaczania lepkości cieczy (wiskozymetry ultradźwiękowe).

Chemiczne działanie ultradźwięków

Chemiczne działanie ultradźwięków zostało zaobserwowane po raz pierwszy w 1927 roku przez Richardsa i Loomisa [4]. Wśród reakcji wywołanych działaniem ultradźwięków (reakcje sonochemiczne) należy wymienić: utlenianie, redukcję, przyspieszanie hydrolizy i rozkładu wielu związków, polimeryzację i inne.

Największe zainteresowanie chemików wzbudziły reakcje powodowane nadźwiękowaniem wody i roztworu jodku potasowego. Zauważono bowiem, że nadźwiękowiona woda wykazuje własności utleniające. Badania analityczne wykazały obecność w niej nadtlenku wodoru [5]. Pojawienie się tego związku, oraz wszelkie inne procesy chemiczne wiążą się ze zjawiskiem kawitacji. Zjawisko kawitacji powstaje wtedy, gdy ciecz zostaje poddana działaniu zmiennego ciśnienia. Pod wpływem zmiennego ciśnienia w fazie rozprężania dochodzi do przewyciężenia sił spójności i powstawania pęcherzyków próżniowych, wypełnionych częściowo parą, oraz pęcherzyków zawierających rozpuszczony w cieczy gaz. Pęcherzyki te znajdują się w ciągłym ruchu. W obszarze, w którym występuje kawitacja obserwuje się powstawanie oraz gwałtowne zapadanie się pęcherzyków próżniowych, a także drgania mikroskopijnych pęcherzyków gazowych.

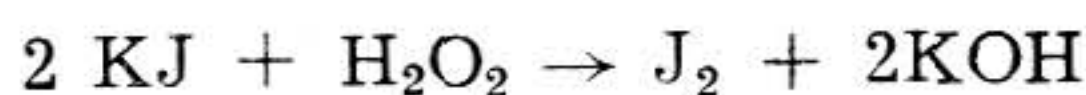
Wg najnowszych poglądów w pęcherzykach kawitacyjnych tworzą się ładunki elektryczne, powodujące mikrowyładowania, prowadzące do rozkładu wody i powstawania wolnych rodników, będących przyczyną reakcji chemicznych. Wg innych teorii [6], w pęcherzykach kawitacyjnych w fazie adiabatycznego sprężania następuje znaczny wzrost temperatury, co umożliwia proces dysocjacji termicznej cząsteczek. W przypadku cząsteczek wody proces ten można zanotować równaniami:



Powstające wolne rodniki H i OH [7], charakteryzują się wysoką aktywnością chemiczną i reagując z obojętnymi cząsteczkami, zapoczątkowują reakcje łańcuchowe. Rodniki mogą też reagować ze sobą. W wyniku syntezy rodników wodorotlenowych powstaje bimer HO : OH, czyli woda utleniona. Woda wykazuje zdolności utleniające jeszcze przez trzy dni po przerwaniu nadźwiękowania, podczas gdy uaktywnienie wody przez naświetlanie np. promieniami Roentgena znika wraz z przerwaniem napromieniowywania.

Istniały przypuszczenia [8], że w pęcherzykach kawitacyjnych tworzyć się może obok nadtlenu wodoru, także ozon O_3 . Wyniki badań przeprowadzonych w 1969 roku przez R. O. Prudhomme [9] zaprzeczają temu. Obecności tego gazu nie potwierdzono w wodzie czystej, jak również w roztworach kwaśnych i alkalicznych, mimo stosowania bardzo czułych odczynników. Prudhomme przyjmuje jednak, że powstawanie ozonu jest możliwe, ale zostaje on zniszczony przez fale ultradźwiękowe w momencie powstawania, wodne roztwory ozonu ulegają bowiem bardzo szybkiemu rozkładowi pod wpływem ultradźwięków.

Obecnie podejmowane są próby zastosowania ultradźwięków do niszczenia śladów ozonu powstających w cieczach poddawanych działaniu tego gazu w celu sterylizacji. Efektownym przykładem procesu sonochemicznego jest rozkład wodnego roztworu jodku potasowego. Wydzielanie się wolnego jodu z roztworu KJ uważane jest za reakcję wtórną. Utworzony w pęcherzykach kawitacyjnych nadtlenek wodoru utlenia jodek potasowy



Warunkiem koniecznym wywołania tej reakcji jest obecność tlenu w roztworze [10]. Procesy te, modyfikowane różnymi warunkami, zostały dość obszernie przebadane i stanowią podstawę chemii ultradźwięków. Przykładem redukującego działania ultradźwięków jest rozkład KMnO_4 do MnO_2 lub soli manganawych. Odbarwienie nadmanganianu potasowego nie zachodzi w polu ultradźwięków w obecności katalazy [11]. Dowodzi to, że proces ten jest związany z szybszym rozkładem H_2O_2 przez katalazę niż przez KMnO_4 .

Zaskakujące zjawisko stwierdzili Kowalscy [12]. Podczas zobojętniania kwasu zasadą, w pobliżu punktu zobojętniania, ustala się prędkość rozchodzenia się ultradźwięków. Istnieje więc możliwość wyznaczania punktów zobojętnienia na podstawie pomiaru prędkości rozchodzenia się fali ultradźwiękowej. Ważne znaczenie praktyczne ma reakcja utleniania SO_2 w polu ultradźwięków w obecności tlenu, bez udziału katalizatora [13]. Zaobserwowano wiele innych interesujących zjawisk zachodzących w polu ultradźwięków jak: przyspieszanie hydrolizy siarczanu metylowego, nadsiarczanu potasowego, octanu etylowego, redukcję kwasu chlorozłotowego, redukcję azotu wobec wodoru do amoniaku, wytrącanie chlorku rtęciowego z roztworu chlorku rtęciowego, uwodarnianie glikozy do d — sorbitu bez stosowania wysokich ciśnień, przyspieszanie polimeryzacji aldehydu octowego, akrylonitrylu, styrenu i innych monomerów.

Fizykochemiczne działanie ultradźwięków

Procesy fizykochemiczne wywołane działaniem fal ultradźwiękowych zależą od wartości natężenia fali ultradźwiękowej. Przy natężeniu niższym od progu kawitacji [14] w układach rozproszonych zachodzi pod wpływem ultradźwięków tylko koagulacja, powyżej progu kawitacji rozpoczyna się proces dyspergowania.

Dyspergujące działanie ultradźwięków zaobserwowano w takich procesach rozdrabniania jak wytwarzanie emulsji, rozdrabnianie ciał stałych w cieczach czy peptyzacja osadów. Stopień dyspersji emulsji otrzymany na drodze nadźwiękawiania jest porównywalny z otrzymanym za pomocą młyna koloidalnego, co przy bardzo krótkim wymaganym czasie ekspozycji (od kilku sekund do kilkudziesięciu minut), stanowi o niewątpliwej przewadze tej metody.

Metodą ultradźwiękową otrzymano niemożliwe do uzyskania na innej drodze emulsje rtęci w wodzie. Opracowano akustyczną metodę sporządzania bardzo aktywnej zawiesiny DDT. Drobnodziarniste emulsje tłuszczu w cieczy stosuje się w farmacji do produkcji zastrzyków, w kosmetyce i przemyśle spożywczym. Według najnowszych poglądów, proces dyspergowania w polu akustycznym jest wynikiem zjawiska kawitacji i kapilarnych fal powierzchniowych o bardzo małej długości, nie przenikających w głąb ośrodka, które wg Eisenmengera [15] mogą powstawać na powierzchni cieczy, poddanej działaniu fal akustycznych o wystarczająco dużym natężeniu. Koagulacja lub ogólniej aglomeracja zawieszonych w gazie cząsteczek cieczy (mgła) i ciał stałych (dym, pył) zachodzi samoistnie w wyniku działania sił grawitacyjnych, jeśli cząstki różnią się kształtem i wymiarami, a tym samym prędkością opadania w ośrodku o danej lepkości.

Zwiększenie prędkości aglomeracji aerozolu ma duże znaczenie przemysłowe. Do tradycyjnych metod stosowanych w przemyśle chemicznym należą: filtry, odpylacze elektrostatyczne Cottrella czy zwilżanie aerozolu przez rozpylanie cieczy. Po roku 1950 zaczęły pojawiać się wiadomości o możliwości zastosowania metody akustycznej do odzyskiwania cennych materiałów rozpylonych w dyszach hut lub fabryk, a także w celu oczyszczania atmosfery. Zaprojektowano i zbudowano [14] instalacje przemysłowe składające się z komory akustycznej i umieszczonej na szczycie syreny. Wprowadzone do komory aerozole ulegały pod wpływem fal akustycznych w przeciągu kilku sekund (najlepsze wyniki uzyskano przy zastosowaniu fal o częstotliwości słyszalnej) wystarczająco dużej aglomeracji, skąd przeprowadzone były do cyklonów. Uzyskano tą drogą aglomerację pyłu cementu, mgły kwasu siarkowego i regenerację sody w papierni.

O zastosowaniu metody akustycznej do oczyszczania atmosfery wiadomo bardzo mało. Znane są jedynie próby rozpraszania mgły na lotniskach, umieszczanie syren na kominach fabrycznych. Koagulacyjne działanie ultradźwięków w cieczach może spowodować rozwarstwienie się emulsji lub strącenie zawieszonych ciał stałych. Włókna celulozy w ściekach pochodzących z fabryk papieru w wyniku działania fal ultradźwiękowych zbijały się w większe cząstki przybierające kształt kłębków, które można było łatwo oddzielić przez filtrację (badania laboratoryjne).

Wiele doniesień traktuje o wpływie fal ultradźwiękowych na procesy elektrodowe [16, 17]. Zjawisko to polega na zmianie nadnapięcia wodoru. Informacje te próbowaliśmy wykorzystać w naszych badaniach nad elektroredukcją związków wanadu. Posługując się generatorem ultradźwięków DI-22, przeprowadziliśmy wstępne badania wpływu ultradźwięków na katodową redukcję $V(IV) \rightarrow V(III) \rightarrow V(II)$. Jako substancję wyjściową stosowano kwaśny 0,1 N roztwór siarczanu wanadylu $VOSO_4$. Zmiennymi parametrami były czas i częstotliwość fal ultradźwiękowych. Stwierdzono nieznaczny wpływ przyspieszający fal ultradźwiękowych na proces elektroredukcji. Wydaje się, że celowym byłoby prowadzenie dalszych badań w tym kierunku, przy innych parametrach doświadczalnych.

Efekty działania ultradźwięków na mikroorganizmy

Już w 1928 roku Harvey i Loomis stwierdzili, że ultradźwięki działają niszcząco na bakterie. Od tego czasu przeprowadzono wiele prac dotyczących wpływu fal ultradźwiękowych na zachowanie się mikroorganizmów.

Uzyskiwane wyniki były często zupełnie różne. Obok zaobserwowanej podwyższonej aglutynacji i całkowitego zniszczenia bakterii uzyskano efekty przeciwne, mianowicie, zwiększenie ilości komórek.

Wydaje się, że przyczyną tak odmiennych wyników był różny czas nadźwiękawiania hodowli bakteryjnych. Beckwith i Weaver [18] oraz Yawoi i Nakohava [19] zauważyli, że bardzo krótkie oddziaływanie ultradźwięków powoduje początkowo mechaniczne oddzielenie komórek poprzednio zlepionych. Także Futchtbauer i Theisman [20] nadźwiękawiając kolonie sarcin i streptokoków stwierdzają przyrost ilości kolonii, tłumacząc ten fakt rozluźnieniem paczek bakteryjnych na poszczególne zdolne do życia koki, jak również rozerwaniem się łańcuchów streptokoków. Różne gatunki bakterii wykazują odmienne zachowanie się w polu ultradźwięków.

Przy częstotliwości fali 4,6 MHz bakterie tyfusu oraz duru brzuszego ulegają całkowitemu zniszczeniu, podczas gdy stafylokokki i streptokokki zostają uszkodzone tylko częściowo [21]. Podobnie różne szczepy tego samego gatunku bakterii wykazują inną odporność na działanie fal ultra-

dźwiękowych [22]. Efekt niszczącego działania ultradźwięków na bakterie jest ponadto uwarunkowany ich wielkością [23] i kształtem [24] (bakterie pałeczkowe zostają łatwiej zabite niż kuliste tj. koki), a także stężeniem zawiesiny [25]. Inaktywujące działanie ultradźwięków występuje tylko w cieczy zawierającej powietrze lub gaz. Stąd też rozpad bakterii następuje w polu akustycznym nawet pod nieobecność tlenu, wobec środków redukujących jak np. wodoru [26].

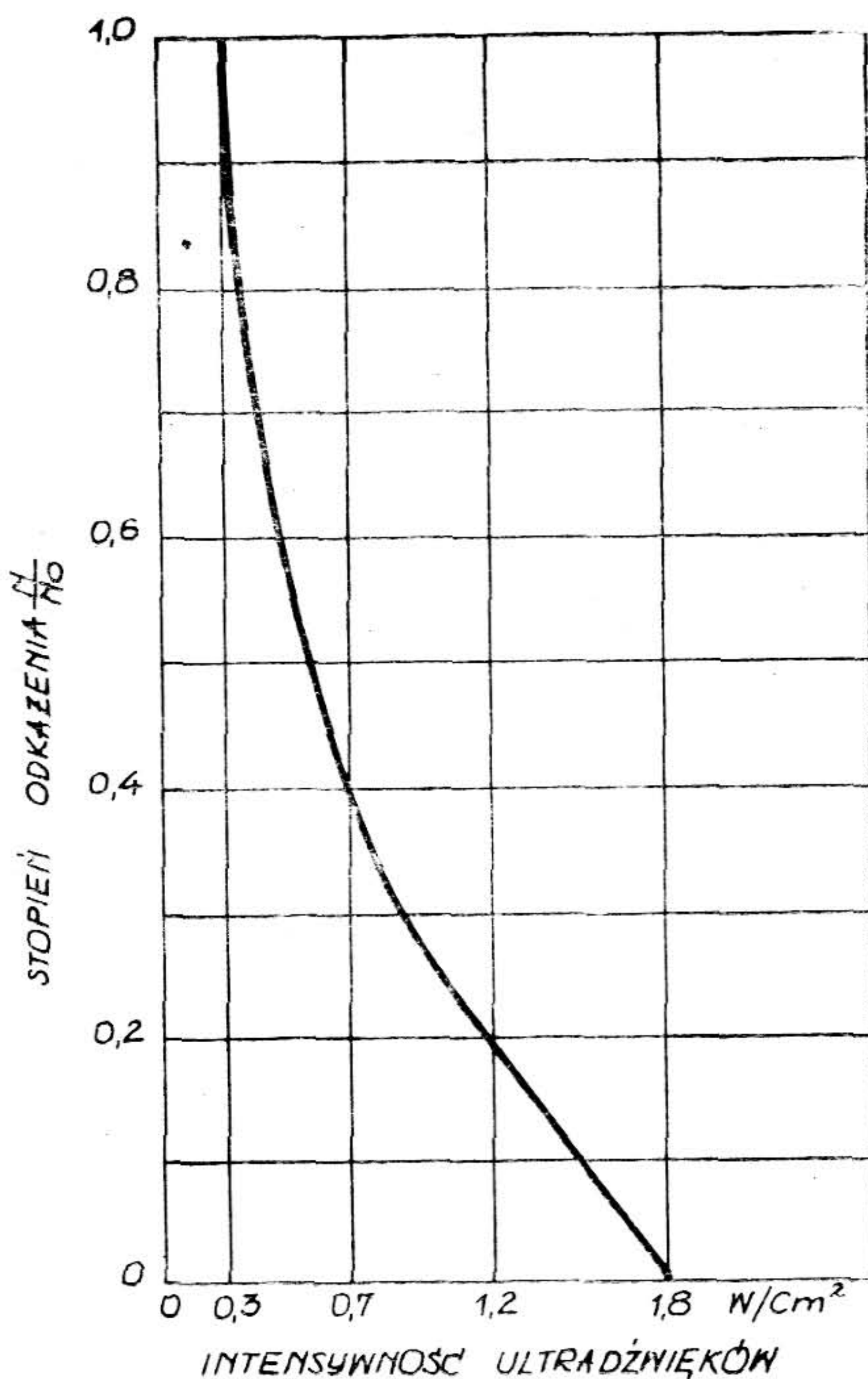
Przyjmuje się, że powstawanie pęcherzyków kawitacyjnych zachodzi na powierzchni bakterii, ponieważ siły wiążące między komórką bakterijną a otaczającą ją cieczą są mniejsze od sił międzymolekularnych występujących w samej cieczy. Większość autorów uważa, że fale ultradźwiękowe powodują mechaniczne niszczenie bakterii. Potwierdzeniem są zdjęcia uszkodzonych bakterii dyfterytu, wykazujące zniszczenie membrany komórkowej [27]. Spadek mętności i zwiększona przepuszczalność światła nadźwiękawanym zawiesin bakterii tłumaczony jest również możliwością rozpuszczania związków samej komórki. Wskazują na to przeprowadzone przez Hampesha [28] badania z zawiesinami bakterii coli nadźwiękawanymi falami o częstotliwości 1 MHz i intensywności $3,2 \text{ W/cm}^2$, stwierdzające znaczny ubytek azotu bakteryjnego (od 46 do 66%) i zwiększenie azotu w roztworze. Na podstawie znanych, przeprowadzonych prac, mimo stosunkowo dużej ich liczby, trudno byłoby sprecyzować optymalne parametry bakteriobójczego działania ultradźwięków.

W ogólnych zarysach można przyjąć, że:

- 1) wzrost temperatury ułatwia proces niszczenia bakterii,
- 2) przy tym samym czasie i intensywności, wyższa częstotliwość fali zwiększa działanie bakteriobójcze,
- 3) korzystne jest przedłużanie czasu nadźwiękowania,
- 4) optymalna wartość natężenia fali ultradźwiękowej jest charakterystyczna dla danego gatunku bakterii, przy czym skuteczność działania bakteriobójczego nie zawsze jest funkcją liniową intensywności fali ultradźwiękowej.

Analogicznie jak bakterie zachowują się w polu akustycznym odpowiadające im bakteriofagi [29]. Inaktywacja bakteriofagów jest funkcją ich wielkości.

Bakteriobójcze działanie ultradźwięków stwarza możliwości praktycznego wykorzystania ich do sterylizacji wody, mleka i innych płynów. Przeprowadzono wiele badań w tej dziedzinie. Próby sterylizacji wody za pośrednictwem ultradźwięków przeprowadzone zostały między innymi przez Ł. G. Falkowską [30]. W charakterze doświadczalnych bakterii zastosowano komórki bakterii coli, bakterii aerogenes oraz spory bakterii subtilis. Stosując stałą częstotliwość ultradźwięków, badano wpływ intensywności fali ultradźwiękowej na stopień odkażania wody (rys. 1). Przy



Rys. 1. Wpływ intensywności fali ultradźwiękowej na stopień odkażania wody

intensywności w przedziale 0,3 — 1,2 W/cm^2 przebieg krzywej odpowiada empirycznemu równaniu

$$\frac{N}{N_0} = e^{-1,4x}$$

N — ilość bakterii po nadźwiękawianiu

N_0 — ilość bakterii przed nadźwiękawianiem

x — intensywność fali ultradźwiękowej w W/cm^2 .

Powyżej 1,2 W/cm^2 proces obumierania bakterii ulega przyspieszeniu i rośnie proporcjonalnie do intensywności fali. Fala ultradźwiękowa o in-

tensyjności $1,8 \text{ W/cm}^2$ powoduje odkażanie wody w 99,8%. Ponadto stwierdzono, że podstawowa masa bakterii ginie w czasie od 2 do 5 sek. a procent ginących bakterii przy grubości warstwy wody do 10 cm jest jednakowy.

Efekt działania bakteriobójczego jest taki sam dla wszystkich wymienionych wyżej rodzajów bakterii i nie zależy od mętności (do 50 mg/l) oraz barwy wody. Wszystkie te dane, jak również istotny aspekt smakowy i zapachowy, wskazują na przewagę metody ultradźwiękowej nad metodą chemiczną, stosującą jako czynnik bakteriobójczy — chlor.

Ograniczeniem metody ultradźwiękowej jest konieczność stosowania systemu przepływowego cieczy w czasie nadźwiękawiania. Badania nad dezynfekcją i oczyszczaniem wód ściekowych przy zastosowaniu ultradźwięków, przeprowadzone zostały także przez Melzera [31]. Historia ultradźwięków liczy sobie zaledwie pół wieku. Nagromadzony obszerny materiał doświadczalny nie został jeszcze dostatecznie uporządkowany i podbudowany teorią mechanizmu działania. Często interpretacja zjawisk jest niejednoznaczna.

Wiadomo na pewno, że warunkiem zajścia tych procesów jest obecność środowiska wodnego i kawitacji gazowej. Fakt ten sugeruje dalszy kierunek rozwoju tej dziedziny nauki. Należy sądzić, że dalsze badania w tym zakresie przyniosą obok ciekawych szczegółów teoretycznych i rozwiązań istotnych dla przemysłu, prace mogące oddać usługi w zagadnieniach ochrony środowiska jak: uzdatnianie wody, utylizacja i oczyszczanie ścieków.

SPIS LITERATURY

- [1]. S. Parthasarathy, Ann. Physik, 6, 12, 8 (1953).
- [2]. R. Rao, J. Chem. Phys, 9, 682 (1941).
- [3]. E. Kowalska, J. Bień, *Gaz, woda i technika sanitarna*, 5, 178 (1975).
- [4]. W. T. Richards, A. L. Loomis, J. Am. Chem. Soc., 49, 3086 (1927).
- [5]. H. Beuthe, Z. Phys. Chem. Abt. A, 163, 161 (1933).
- [6]. M. E. Fitzgerald, V. Criffing, J. Sullivan, J. Chem. Phys. 25, 926 (1956).
- [7]. N. Miller, Trans. Faraday Soc. 46, 546 (1950).
- [8]. M. Haissinsky, A. Mangeot, Nuovo cim. 4, 1086 (1956).
- [9]. R. O. Prudhomme, Archiwum Akustyki, 1, 4 (1969).
- [10]. N. Wawrzyczek, N. Bardzicki, E. Bożek, Prace II Seminarium Otwartego z Akustyki, Olsztyn, 7—10.XI.1955.
- [11]. S. Jóźkiewicz, Praca referowana na osiedzeniu Komisji Matematyczno-Przyrodniczej PTPN w dniu 19 XII 1958.
- [12]. E. Kowalska, W. Kowalski, M. Bodzek, O. Kominek, Archiwum Akustyki, Warszawa, 1, 3 (1968).
- [13]. S. Witekowa, Praca referowana na IV Seminarium Otwartym w Olsztynie, 1957.

- [14]. Praca zbiorowa „*Ultradźwięki w chemii*”, PWN, W-wa (1968).
- [15]. W. Eisenmanger, *Ccustica*, 9, 327 (1959).
- [16]. F. I. Kukoż, *Prim, utraak. issl. wieszcz.*, 16, 47 (1962).
- [17]. N. Moriguchi, *J. Chem. Soc. Japan*, 55, 751 (1934).
- [18]. Beckwith T. D. und C. E. Weaver: *Sonic, energy as a lethal agent for yeast and bacteria* — *J. Bacteriology* Bd. 32 (1936) s. 361/371.
- [19]. Yawoi H. und W. Nakahara. *Effect of short exposure to supersonic waves on vaccine virus and some bacteria* — *Jap. J. exp. Md. Bd.* 12 (1934) s. 131/135.
- [20]. Füchtbauer H. und H. Theismann: *Zur Wirkung des Ultraschalls auf Bakterien* — *Naturwiss.* Bd. 36 (1949) s. 346/347.
- [21]. Akiyama S., *Über die bakterizide Wirkung der Ultraschallwellen* *Tohoku J. exp. Med. Bd.* 30 (1936) s. 192/195.
- [22]. Laporte R. und J. Loiseleur: *Sur le degré de résistance des souches de bacilles tuberculeux à la désintégration par les ultrasons* — *Ann. de l'Institut Pasteur* Bd. 71 (1945) s. 275/8.
- [23]. Bouger M., P. Grabar und R. O. Prudhomme: *Action des ultrasons sur les antigens.* — *C. R. Congrès Internat. de Microbiologie de Copenhague* 1947.
- [24]. Beard P. J. und W. Gantvoort, *Observations on Supersonic vibration* — *J. Bacteriol.* Bd. 36 (1938) s. 36.
- [25]. Stumpf P. K., D. E. Green und F. W. Smith, *Ultrasonic disintegration as a method of extracting bacterial enzymes* — *J. Bacteriol.* Bd. 51 (1946) s. 487/493.
- [26]. Rouyer M., P. Grabar und R. O. Prudhomme: *Action des ultrasons sur des antigenes.* — *C. R. Congrès Internat. de Microbiologie de Copenhague* 1947.
- [27]. Theisman H. und K. H. Wallhäuser: *Elektronenmikroskopische Untersuchungen an beschollten Bakterien.* — *Naturwiss.* Bd. 37 (1950) s. 185.
- [28]. Hompesch H.: *Über den Mechanismus der bakterioziden Wirkung der Ultraschallwellen.* *Der Ultraschall in der Medizin* Bd. 1 (1949) s. 218/224.
- [29]. Beumer J. und M. P. Beumer-Jochmans, *Etude du comportement aux ultrasons des bactériophages fixés sles bactéries Sensibles* — *Ann. Inst. Pasteur* Bd. 79 (1950) s. 860/877.
- [30]. Ł. N. Falkowska, *Gigijena i Sanit.*, 1, 11 (1956).
- [31]. O. Melzer, *Voda*, 8, 157 (1958).
— *Pozycje literaturowe 18—29 cytowano za L. Bergman, Der Ultraschall, S. Hirzel Verlag Zürich 1954.*

Magdalena Graczyk

OBECNY STAN TECHNIKI PRODUKCJI CELULOZY — ZAGADNIENIE GOSPODARKI WODNO-ŚCIEKOWEJ PRZEMYSŁU CELULOZOWNICZEGO

Streszczenie

Omówiono roztwarzanie drewna metodą siarczynową i siarczanową, scharakteryzowano powstające ścieki i obecnie stosowane sposoby ich oczyszczania. Przedstawiono również nowoczesne metody produkcji celulozy z całkowicie zamkniętym obiegiem wód.

Summary

The sulphite and sulphate pulp production is discussed as well as the characteristic of chemical pulp factory wastes and their purification methods. Some up-to-date methods of cellulose production with full wastewater recycling are also presented.

Wstęp

W obliczu pogłębiającego się na całym świecie kryzysu wodnego, niedoceniane jeszcze do niedawna zagadnienia oszczędzania wody i oczyszczania ścieków, stają się czynnikami coraz wyraźniej wpływającymi na tempo produkcji. W związku z powyższym, właściwa gospodarka wodna jest coraz częściej warunkiem egzystencji i rozwoju przemysłu, w tym także przemysłu celulozowniczego. Przemysł celulozowo-papierniczy zalicza się do przemysłów wodochłonnych. Zużycie wody przez ten przemysł w Polsce, przekracza 800.000 m³ na dobę [1].

W wytwórniach celulozy i papieru woda stanowi środowisko w którym zachodzą procesy: warzenia, rozwłókniania i sortowania surowca. Woda ponadto jest środkiem transportu masy celulozowej i miazgi drzewnej, a także służy do ługowania różnych substancji w zależności od składu chemicznego przerabianego drewna oraz używanych chemikaliów. Orientacyjne zużycie wody w poszczególnych produkcjach podano w tabeli nr 1.

Tabela nr 1

**ZUŻYCIE WODY W WYTWÓRNIACH PRZEMYSŁU
CELULOZOWO-PAPIERNICZEGO [1]**

Wytwarzane produkty	Zużycie wody w m ³ na tonę produktu	
	bez obiegu wody	z obiegiem wody
1	2	3
Celuloza siarczynowa		
bielona	350—400	
nie bielona	250—300	
Celuloza siarczanowa		
bielona	370—700	
nie bielona	60—400	
Ścier drzewny bielony	—	90—100
Ścier brunatny	400—450	180—200
Tektura	400—600	200—300
Papier gazetowy	—	180—200
Papier pakowy	—	100—150

Znacznemu poborowi wody przy wytwarzaniu masy celulozowej towarzyszą nieodłącznie ścieki. Ilość ścieków zależy od typu produkowanej celulozy; można przyjąć bez większego błędu, że ilość ścieków jest równa ilości zużywanej świeżej wody.

1. Charakterystyka ścieków

1.1. Ścieki posiarczynowe

Przy wytwarzaniu celulozy siarczynowej zasadniczo wszystkie oddziały produkcyjne tj. przygotowania „kwasu warzelnego”, roztwarzania drewna, mycia i sortowania masy, bielenia oraz ewentualnie zagęszczania lub przerobu ługów powarzelnych, odprowadzają ścieki.

Ścieki z przygotowania kwasu warzelnego — pochodzą głównie z płuczek gdzie oczyszcza się SO₂ otrzymywany najczęściej z pirytu. Zawierają one, obok pyłu pirytowego i drobnych cząsteczek wypalek, kwas siarkowy i siarkawy, sole żelaza i ołowiu oraz niewielkie ilości związków arsenu. Ilość tych ścieków nie przekracza zwykle 3 m³/t wyprodukowanego SO₂ (0,25 m³/t celulozy).

Ługi powarzelne — nazywane również ługami posiarczynowymi — należą do najbardziej zanieczyszczonych ścieków przemysłowych. Ilość związków niecelulozowych, które przechodzą do kwasu warzelnego wynosi, licząc na wagę drewna, ponad 50%. Na 1 tonę wyprodukowanej celulozy przypada 8÷10 m³ ługów posiarczynowych z suchą pozostałością

wynoszącą łącznie 1,2 tony. W suchej pozostałości ługu, zawartość związków organicznych wynosi ok. 85% [1, 2, 3, 4]. Przy wydajności 45% absolutnie suchej celulozy, ługi posiarczynowe zawierają na 1 tonę produktu 644 kg ligniny pod postacią kwasów ligninosulfonowych, 311 kg węglowodanów zhydrolizowanych do cukrów prostych, 15,5 kg białek, 3 kg substancji żywicowatych, 235 kg wasu siarkowego związanego z ligniną i około 3 kg soli potasowych a więc łącznie około 1280 kg zanieczyszczeń. Podstawowe wskaźniki jakości tych ścieków przedstawiają się następująco: pH ok. $3,2 \div 3,4$, utlenialność $65 \div 95 \text{ g O}_2/\text{dm}^3$, BZT₅ $11 \div 12,5 \text{ g O}_2/\text{dm}^3$, sucha pozostałość $12,9 \div 13,5 \text{ g/dm}^3$ [2].

Ścieki z płukania — powstają w ilości 100—120 m³/t celulozy. Skład chemiczny i właściwości tych ścieków są takie same jak ługów posiarczynowych z tym, że stężenie zanieczyszczeń jest niższe.

Ścieki z bielenia celulozy — w ilości 150—250 m³/t celulozy, zawierają, obok produktów chlorowania niebielonej masy celulozowej, rozłożonych na cukry proste hemiceluloz, wyemulgowanych z włókna żywicy i innych substancji, pewne ilości wolnego chloru lub jego związków. Chlor i jego związki dostają się do ścieków ogólnych i reagują z zawartymi w nich związkami organicznymi.

Ścieki z przemywania celulozy — są to wody nieznacznie zanieczyszczone, ilość ich wynosi $40 \div 130 \text{ m}^3/\text{t}$ produktu. Ścieki ze wszystkich tych oddziałów zawierają pewne ilości włókna celulozowego. Straty włókna, wg danych radzieckich, zawarte są w granicach 4,5—17% [2] masy celulozowej, a wg nieopublikowanych danych w polskich celulozowniach zawarte są w granicach 0,8÷2%.

1.2. Ścieki posiarczanowe

Przy produkcji celulozy metodą siarczanową, ługi powarzelne (posiarczanowe) zawierają — zależnie od gatunku przerabianego drewna — $800 \div 1250 \text{ kg}$ rozpuszczonych związków organicznych na 1 tonę produktu (suchej celulozy). Do zateżenia w wyparkach kieruje się jedynie ługi czarne, które z kolei spala się w piecu odzyskując alkalia. Przy prawidłowo prowadzonym procesie regeneruje się około 90% użytych alkaliów, spalając jednocześnie około 90% związków organicznych. Reszta substancji organicznych tj. około 10% dostaje się do ścieków z wodami z dalszego przerobu masy celulozowej, głównie z płukania. Niekiedy stopień regeneracji alkaliów jest niższy np. ze względu na niewłaściwe urządzenie myjące, za małą wydajność wyparek itp. i wynosi około 70%. W takich przypadkach wzrasta oczywiście stężenie ścieków, gdyż przy około 90% regeneracji alkaliów, do wód odpływowych dostaje się $80 \div 125 \text{ kg}$ zwią-

ków organicznych, a przy około 70% odzysku, aż 240÷375 kg na 1 tonę wyprodukowanej celulozy [5].

Źródła powstawania ścieków przy produkcji celulozy metodą siarczanową, są następujące:

Ścieki z warzelni — są nimi skropliny oparów z warników po oddzieleniu od nich terpentyny. Skropliny te zawierają lotne, trujące i cuchnące związki jak: siarkowodór, merkaptan metylowy, dwumetylo-siarczki, resztki terpentyny i inne.

Ścieki z dyfuzorowni — przy wydmuchu masy z warnika powstają również skropliny zawierające siarkowodór i siarczki organiczne oraz niewielkie ilości terpentyny. Oprócz tego do ścieków z dyfuzorowni należą popłuczyny z końcowego mycia celulozy w dyfuzorach. Popłuczyn tych nie można dołączyć do ługu czarnego idącego na wyparki, ze względu na zbyt duże ich rozcieńczenie. Zawierają one alkaliligninę, tioligninę, sole sodowe różnych kwasów organicznych oraz mydła żywiczne. Skład tych popłuczyn wg Bołdyriewa, podany jest w tabeli nr 2.

Tabela nr 2

**SKŁAD POPLUCZYN Z DYFUZORÓW W KG/T
TWARDEJ CELULOZY SIARCZANOWEJ*)**

Wyszczególnienie	Dane liczbowe
Wodorotlenek sodowy	0,85
Siarczek sodowy	1,77
Węglan sodowy	3,77
Siarczyn sodowy	3,94
Siarczan sodowy	8,72
Chlorek sodowy	0,52
Tiosiarczan sodowy	2,36
Metakrzemian sodowy	0,90
Substancje tłuszczowe i żywiczne	4,14
Lignina	29,20
Oksykwasy i cukry	21,70

*) Bołdyriew — Proizvodstwiennyye stocznyje vody (cyt. wg J. Zielińskiego — Przegl. Pap. nr 4 1954 r.).

Ścieki z wyparek — skropliny z drugiego i dalszych stopni wyparki, są zanieczyszczone porwanym ługiem czarnym oraz lotnymi związkami siarki a zwłaszcza siarkowodoru. Te same związki znajdują się w wodzie odpływającej ze skraplacza natryskowego.

Ścieki z kaustyzacji — osad pokaustyzacyjny w postaci zawiesiny węglanu wapniowego zanieczyszczonego ługiem sodowym jest

przeważnie odprowadzany oddzielnie od reszty ścieków i kierowany na hałdy. Wody z przemywania osadu węglanu wapniowego, powstające w ilości 5 do 8 m³/t celulozy, posiadają silnie alkaliczny odczyn i są wysoko obciążone (sucha pozostałość 10 g/dm³, BZT₅ 0,6 g O₂/dm³, utlenialność 1,1 g O₂/dm³).

Ścieki z bielenia i przemywania celulozy — ich ilość i charakterystyka jest podobna jak przy otrzymywaniu celulozy metodą siarczynową.

Ogólnie biorąc, ilości ścieków z produkcji celulozy siarczanowej są zbliżone do ilości otrzymywanych z produkcji celulozy siarczynowej. Stężenia tych ścieków mogą się różnić w różnych zakładach ze względu na otrzymywanie różnych mas celulozowych (różnej wydajności, różnej białości itp.) z różnych gatunków drewna oraz przy różnym stopniu wykorzystania wód obiegowych (por. tabelę nr 3).

Tabela nr 3

SKŁAD ŚCIEKÓW Z PRODUKCJI CELULOZY SIARCZANOWEJ [2]

Oznaczenia	Jednostki	Wahania
Barwa Pt	mg/dcm ³	200 do silnie brunatnej
Odczyn	pH	7,7—9,5
Zawiesiny sucha pozostałość	mg/dcm ³	225—1169
Ilość ogólna	mg/dcm ³	355—2764
Części lotne	mg/dcm ³	231—1842
Części stałe	mg/dcm ³	114—922
Utlenialność (O ₂)		
ścieków niesączonych	mg/dcm ³	152—631
ścieków sączonych	mg/dcm ³	143—511
Chlorki (Cl)	mg/dcm ³	56,8—121,6
Siarczany (SO ₄)	mg/dcm ³	96,6—31,4

2. Wpływ ścieków na odbiorniki

Odprowadzanie nieoczyszczonych lub oczyszczonych w niedostatecznym stopniu ścieków z zakładów celulozowo-papierniczych do odbiorników, powoduje ich bardzo silne zanieczyszczenie, rozprzestrzeniające się na długie odcinki, sięgające nieraz dziesiątki kilometrów. Niekiedy wzdłuż długich odcinków woda unosi bardzo drobne włókna, które powodują zatykanie urządzeń na ujęciach wody oraz przyborów służących do rybołówstwa. W miejscach w których prąd wody słabnie, tworzą się złogi osa-

dów składające się z włókien celulozowych. Powolny rozkład tych włókien powoduje całkowite nieraz zużywanie tlenu rozpuszczonego w wodzie, co jest przyczyną niszczenia biocenozy.

Ługi posiarczynowe działają toksycznie na florę i faunę odbiornika, przede wszystkim, na skutek zawartości wolnego, łatwo ulegającego odczepieniu kwasu siarkowego. Rozkład ługów posiarczynowych przebiega w wodzie odbiornika w dwóch etapach. W pierwszym etapie ulegają działaniu mikroorganizmów węglowodany i kwasy ligninosulfonowe, natomiast sole wapniowe i inne pochodne ligniny rozkładają się w drugim etapie, który nawet przy odpowiednich warunkach natlenienia i rozcieńczenia ścieków, przebiega bardzo wolno. Węglowodany są łatwo rozkładalne przez mikroorganizmy, co powoduje intensywny ich rozwój, szczególnie jednego z gatunków bakterii *Sphaerotilus Natans*. Zoogleidy te (niewłaściwie nazywane „grzybami ściekowymi”*) zawierają około 60% materii organicznej, po obumarciu ulegają gniciu, co powoduje zużywanie dalszych dużych ilości tlenu z wody odbiornika. W warunkach bez-tlenowych ze związków ligninosulfonowych może wydzielić się siarkowodor działający toksycznie na florę i faunę wód.

Ścieki posiarczynowe nadają wodzie ciemne zabarwienie, przykry smak i zapach. Przy ewentualnym uzdatnianiu zanieczyszczonej wody natrafia się na duże trudności, gdyż kwasy ligninosulfonowe odgrywają rolę koloidów ochronnych.

Podobnie ścieki z celulozowni siarczanowych odprowadzane do odbiorników, wywołują w nich silne zabarwienie wody i powodują bardzo nieprzyjemny intensywny zapach, ze względu na obecne w nich merkaptany. Zawarte w ściekach kwasy żywiczne powodują zmniejszenie napięcia powierzchniowego, co z kolei pociąga za sobą występowanie obfitej piany; piana ta zmniejsza dopływ tlenu z powietrza do wody. Żywice, merkaptany, siarczki zawarte w ściekach powodują, że ich toksyczne działanie na ryby jest większe aniżeli ścieków posiarczynowych.

3. Obecnie stosowane metody unieszkodliwiania ścieków

3.1. W fabrykach celulozy siarczanowej unieszkodliwianie ścieków przez zagęszczenie i wykorzystywanie ługów powarzelnych do wytwarzania pary oraz przez regenerację chemikaliów służących do roztwarzania drewna jest w zasadzie rozwiązane. Odzysk chemikalii zawartych w ługach powarzelnych powoduje zmniejszenie stężenia ogólnych ścieków zakładu. Czarne ługi powarzelne zagęszcza się od 17÷18% do 55% suchej

*) Jest to niewątpliwie germanizm, gdyż w podręcznikach niemieckich często spotyka się nazwę „Abwasserpilz”.

pozostałości w wyparkach próżniowych wielostopniowych, a następnie zateża się je do 65% w wyparce kaskadowej i spala w „kotle sodowym” przy zastosowaniu palników do paliwa ciekłego. Otrzymywany w „kotle” popiół zawiera głównie węglan sodowy tzw. surowy stop sodowy — ług zielony, z którego w środowisku wodnym przez kaustyfikację wapnem gaszonym otrzymuje się wodorotlenek sodowy. W ten sposób jego odzysk wynosi 95—98%.

3.2. Ścieżki z produkcji celulozy siarczanowej są trudniejsze do unieszkodliwienia a zarazem stwarzają większe zagrożenie dla środowiska naturalnego. Częściowo unieszkodliwia się je poprzez wykorzystanie składników ługów posiarczynowych.

Wykorzystaniem substancji organicznych zawartych w ługu powarzelnym siarczynowym jest przeróbka metodami biologicznymi znajdujących się w nim cukrów na spirytus (alkohol etylowy) i drożdże. Ługi z fabryk, które przerabiają drewno świerkowe zawierają duże ilości heksoz i dlatego są odpowiednim surowcem dla fermentacji alkoholowej (z 1 m³ ługu otrzymuje się 9,2 dm³ spirytusu), ługi z fabryk przerabiających drewno bukowe zawierają pentozy, które są wykorzystywane do produkcji drożdży paszowych *Torula utilis* lub *Oidium lactis* [1].

Ługi powarzelne stanowią również surowiec wyjściowy do fermentacji mlekowej. Na 1 t wyprodukowanej celulozy otrzymuje się około 125 kg kwasu mlekowego o czystości 90% oraz 30 kg kwasu octowego. Bakterie butylowe fermentują zawarte w ługu posiarczynowym heksozy i pentozy oraz kwas octowy do butanolu i innych alkoholi stanowiących rozpuszczalniki. W Szwecji 3,4% całkowitej ilości ługów posiarczynowych wykorzystanych jest jako środki klejące, środki pyłochłonne do ulic, plastyfikatory do garbników, lepiszcze do brykietowni węgla (pak celulozowy), do piasku formierskiego w odlewniach, i wreszcie do uzyskiwania ligninosulfonianu wapniowego metodą Howarda [2]. Ta ostatnia metoda polega na frakcjonowanym stężaniu ługu posiarczynowego wapnem, przy czym jako produkt stężania powstaje siarczek wapnia (wykorzystywany do sporządzania świeżego ługu roztwarzającego) oraz wspomniany już związek ligniny. Z tego związku otrzymuje się handlową domieszkę do cementu portlandzkiego zwiększającą jego plastyczność.

Ług wykorzystywany może być również do otrzymywania waniliny i środków dyspergujących w przemyśle gumowym i ceramicznym, jak również do produkcji środków owadobójczych. Obiecujące są też możliwości wykorzystywania ługu posiarczynowego do produkcji furfurołu oraz jego zastosowanie w budownictwie drogowym. Grupa chemików kanadyjskich opracowała metodę otrzymywania z ługów posiarczynowych kwasu octowego, propionowego i witaminy B₁₂ [6]. Można je unieszkodo-

dliwić przez zagęszczenie do 50÷55% s.m. i spalanie. Wartość opałowa ługów powarzelnych wynosi 3600÷4500 kcal/kg w zależności od przerabianego drewna, sposobu warzenia i zawartości wody w drewnie.

Trudności występujące przy odparowaniu (tworzenie się twardych inkrustacji w wyparkach) można wyeliminować przez przemienność przewodów wg Rosenbloda: przewody w wyparkach wykorzystuje się tu na przemian dla pary i ługu powarzelnego. Na podobnej zasadzie opiera się metoda odparowania firmy Lurgi.

Mokre spalanie, w którym substancje ograniczne ścieków utlenia się tlenem z powietrza w temp. 225 ÷ 374°C i przy ciśnieniu 100 atn z wykorzystaniem ciepła spalania do celów przemysłowych nie zdało egzaminu.

4. Metody oczyszczania ścieków

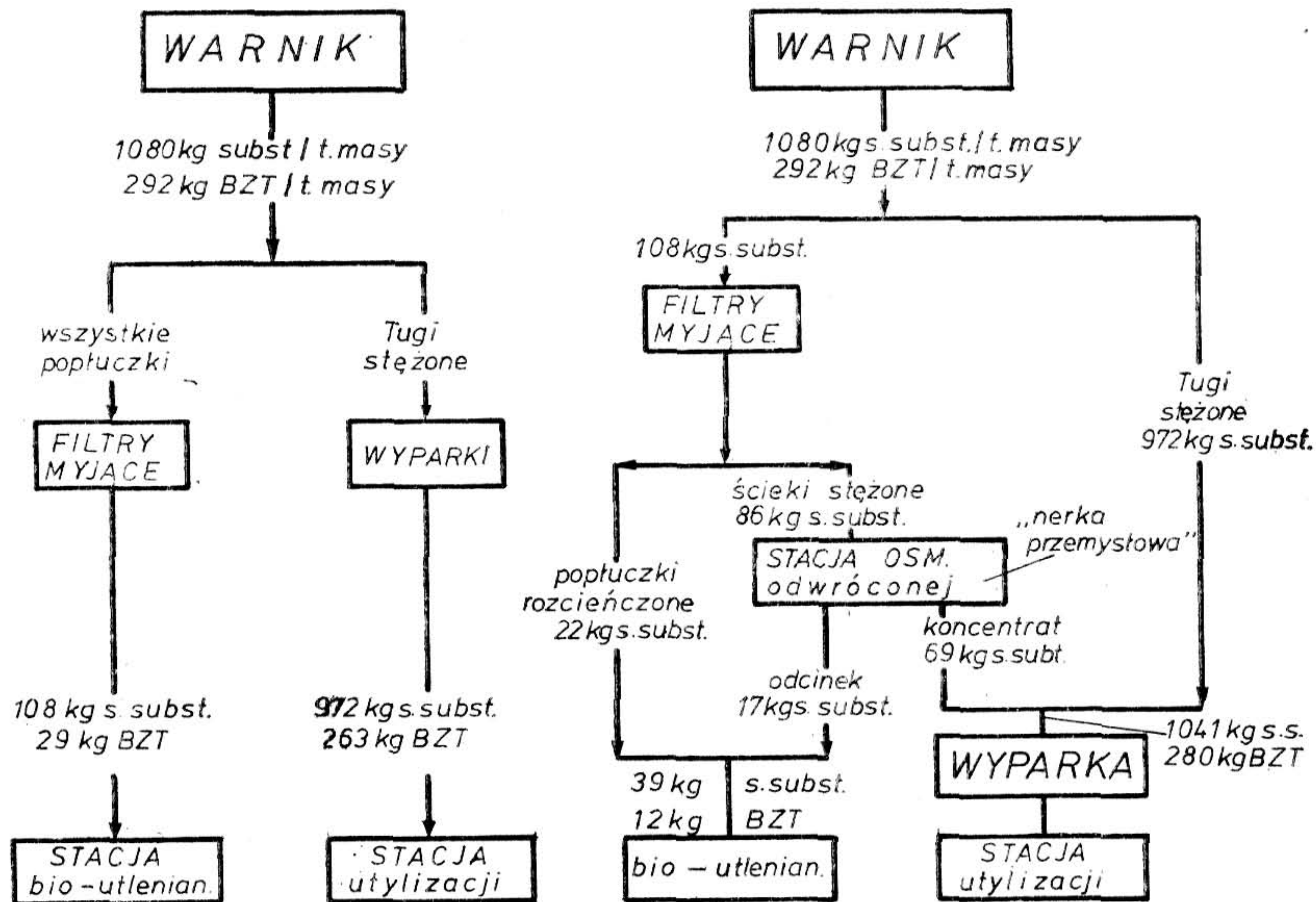
Właściwe oczyszczanie ścieków z fabryk celulozy obejmuje metody mechaniczne, fizykochemiczne i biochemiczne (biologiczne).

4.1. Metody mechaniczne

Metody te polegają na usuwaniu z wód odpływowych włókien celulozy i zwracaniu ich do produkcji. Włókna można oddzielać mechanicznie przez cedzenie lub filtrację, przez sedymentację z ewentualnym dodatkiem flokulantów. Sita i filtry nie zawsze spełniają wymagania stawiane mechanicznemu oczyszczaniu ścieków. Bardzo rozpowszechnione są wyławiacze włókien np. wyławiacze flotacyjne (typ Wolf, Adka, Sawalla) w których powietrze wtłaczane do ścieków, powoduje wypływanie cząstek włóknistych na ich powierzchnię. W celu polepszenia flotacji dodaje się do ścieków środki spieniające i koagulanty jak np. roztwory żywicy i siarczan glinowy. Zawartość włókien w odpływających ściekach obniża się nawet do 10 mg/l. Jako stopień końcowy oczyszczania mechanicznego większość fabryk celulozy stosuje osadniki lub stawy osadowe. Dla uzyskania dobrego efektu oczyszczania, czas sedymentacji musi wynosić co najmniej 2 godz. a dla przyspieszenia tego procesu wskazane jest koagulowanie ścieków z produkcji celulozy siarczanowej siarczanem glinowym i kwasem siarkowym. Sole żelaza do tego celu są nieodpowiednie ponieważ tworzą z garbnikami taniniany żelaza o intensywnym czarnym zabarwieniu.

4.2. Metody fizykochemiczne

Jedną z nowocześniejszych metod, rokującą duże nadzieje jest osmoza odwrócona („nerka przemysłowa”). Badania przeprowadzone w USA



Rys. 1. Układy unieszkodliwiania ścieków posiarczynowych z zastosowaniem lub bez zastosowania procesu osmozy odwróconej

wykazały, że ścieki zawierające związki rozpuszczane w ilości 5000 mg/dm³ można stężyć za pomocą osmozy odwróconej do stężenia 8÷10% substancji rozpuszczonych stosując ciśnienie 42 kg/cm². Otrzymany koncentrat zawiera 90—95% początkowego BZT lub ChZT ścieków, a odzyskana „czysta” woda jest praktycznie bezbarwna, bezwonna, nie powoduje pienienia. W wodzie odzyskanej głównymi składnikami substancji rozpuszczonej są jony sodowe, wapniowe, siarczanowe, węglanowe, octanowe. Zależnie od warunków próby, uzyskiwano szybkości filtracji przez błonę rzędu 0,2÷0,6 m³ wody odzyskanej/m² powierzchni błony w ciągu doby [2]. Rys. 1.

4.3. Metody biochemiczne

4.3.1. Oczyszczanie ścieków siarczanowych

Na podstawie wieloletnich badań w skali półtechnicznej [8] w stacjach doświadczalnych w Kluczach i Krapkowicach, zaprojektowano i wybudowano oczyszczalnię w fabryce celulozy siarczanowej w Ostrołęce. Odbiornikiem ścieków tej fabryki jest rzeka Narew, jedna z nielicznych niezanieczyszczonych rzek Polski, zamknięta w swoim dolnym biegu Zalewem Zegrzyńskim.

W celu właściwego zabezpieczenia rzeki Narwi i Zalewu Zegrzyńskiego przed zanieczyszczeniem przewidziano trójstopniową oczyszczalnię ścieków tzn. stopień mechaniczny, chemiczny i biochemiczny. Oczyszczalnię obliczono na 17.800 m³ ścieków na dobę. W dwa lata po jej uruchomieniu przyjmowała w ciągu doby 9.000÷12.000 m³ ścieków przemysłowych oraz 1.000÷2.000 m³ ścieków komunalnych z sąsiedniej miejskiej

Tabela nr 4

WYNIKI DZIAŁANIA BIOCHEMICZNEJ OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW Z PRODUKCJI CELULOZY SIARCZANOWEJ [9]

Oznaczenie	Ścieki			
	przed oczyszczeniem		po oczyszczeniu	
	średnie	mediany	średnie	mediany
BZT ₅ mg O ₂ /dm ³	399	410	38	33
ChZT mg O ₂ /dm ³	867	840	291	275
Zawiesiny [w dopływie] mg/dm ³	—	—	29	27
Barwa Pt mg/dm ³	1900	1600	1200	1100
odczyn pH	9,7	9,7	8,2	8,0
zasadowość p. mwał/dm ³	3,4	2,9	0,0	0,0
zasadowość m. mwał/dm ³	10,2	10,2	8,4	8,2

oczyszczalni mechanicznej. Ścieki spływają przez zbiornik wyrównawczy o poj. 14.000 m³, a następnie mieszane są ze ściekami komunalnymi i po zasileniu pożywkami w stosunku BZT₅ : N : P = 100 : 4 : 0,7 kierowane są do komór napowietrzania. Łączna pojemność tych komór wynosi 4.020 m³. Osad czynny jest zawracany z osadników promienistych typu Dorra, Ø 20 m i pojemności 1.600 m³.

Wyniki działania oczyszczalni w ciągu dłuższego okresu w ciepłej porze roku opracowano statystycznie. Zawiera je tabela nr 4. W tabeli nr 5 zebrano parametry procesu osadu czynnego.

Tabela nr 5

**PARAMETRY PROCESU OSADU CZYNNEGO W OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW
Z PRODUKCJI CELULOZY SIARCZANOWEJ [9]**

Parametry	Średnie dane liczbowe
Obciążenie komór napowietrzane g BZT ₅ /m ³ · d	1430
Obciążenie osadu czynnego — g BZT ₅ /g sm · d	0,42
Obciążenie hydrauliczne komór, bez osadu zawracanego m ³ /m ³ · d	3,58
Czas zatrzymania ścieków (bez osadu zawracanego/h	6,8
Wiek osadu d	10,4
Zmniejszenie BZT ₅ ‰	90,5
Zmniejszenie ChZT (metodą uproszczoną) ‰	66,5
Stałe szybkości usuwania BZT	3·10 ⁻⁴
Stałe szybkości usuwania ChZT	8,7·10 ⁻⁵

4.3.2. Oczyszczanie ścieków posiarczynowych

Na podstawie przeprowadzonych badań na doświadczalnej stacji modelowej w Kluczach zaprojektowano oczyszczalnię dla jednego z zakładów celulozy siarczynowej [9]. Oczyszczalnia ta składa się ze zbiorników wyrównawczych z mieszadłami, komór napowietrzania oraz osadników wtórnych. Ścieki dopływające do zbiorników wyrównawczych zawierają wolny chlor oraz podchloryn wapniowy, który rozkłada się bardzo wolno z wydzielaniem wolnego chloru. Pierwszym etapem usuwania chloru ze ścieków, jest przedmuchiwanie ich powietrzem, co powoduje zmniejszenie jego stężenia o ok. 60%. Następnie wolny chlor wiąże się za pomocą kwasu warzelnego (Ca/HSO₃/₂).

Odczyn ścieków wynosi na tym etapie oczyszczania 3÷4. Po zneutralizowaniu ścieków mlekiem wapiennym, dodaje się do nich pożywki w stosunku BZT₅ : N jak 17 : 1 i BZT₅ : P jak 90 : 1. Jako pożywka słu-

ży amoniak techniczny oraz fosforan trójsodowy. Przewidywana skuteczność oczyszczania wyraża się zmniejszeniem BZT₅ ścieków o 80÷90%, ChZT (oznaczonego metodą jodanową) o 20÷60% wobec prawie żadnego obniżenia barwy.

Niekorzystny wpływ na proces osadu czynnego mogą wywoływać siarczyny zawarte w ściekach celulozowych. Zawartość ich wyosi 5÷60 mg S/dm³, przeciętnie 15 mg S/dm³. Badania nad wpływem siarczynu sodowego na warunki tlenowe w komorze napowietrzania oraz na niekorzystne zwiększenie wartości pH ścieków surowych wykazały, że przy stężeniach siarczynu wynoszących 50 i 100 mg S/dm³, uzyskiwano prawidłowe wyniki oczyszczania, przy zawartości natomiast 1000 mg S/dm³, stężenie zanieczyszczeń zmniejszało się bardzo nieznacznie. Znaczne ilości dodawanych ścieków przechodziły do odpływu a kłaczkosy osadu czynnego rozpadały się i ginęły. Szkodliwy wpływ siarczynów można osłabić za pomocą korekty pH do wartości fizjologicznie korzystnych dla organizmów osadu czynnego [12].

5. Modyfikacje technologii procesów produkcyjnych

Opisane powyżej metody otrzymywania celulozy i oczyszczania powstających ścieków są złożone. Niszczenie 50% masy drzewnej, kosztowna regeneracja zużytych chemikaliów i oczyszczanie nie nadających się do regeneracji rozcieńczonych ługów powarzelnych i wód z mycia celulozy nie stanowią rozwiązania technicznie idealnego zwłaszcza, że budowa i eksploatacja oczyszczalni ścieków pochłania ogromne kwoty.

Dla przykładu można podać, że koszt budowy oczyszczalni dla fabryki celulozy O., która produkuje 70.000 t/a celulozy, wyniósł 60 mln zł, dla fabryki S. produkującej 300.000 t/a koszt ten wyniósł 350 mln zł. Ogólnie można przyjąć wg profesora Czesława Pustelnika, że inwestycje wodno-ściekowe w fabrykach celulozy wynoszą około 10% całego kosztu inwestycji i tak np. nowobudowana celulozownia K. kosztować będzie 5—7 mld zł, a w tym koszt urządzeń do unieszkodliwiania ścieków 500—700 mln zł.

Widać stąd, że skuteczne oczyszczanie ścieków kosztuje dużo i dlatego trzeba sięgnąć do źródła tych kosztów by móc ich uniknąć lub co najmniej zredukować je do minimum. Źródłem ścieków a więc i kosztów ich unieszkodliwiania jest proces produkcji celulozy i dlatego rozwiązywanie problemu zanieczyszczania wód i ochrony środowiska trzeba zaczynać od wprowadzania nowych, nowoczesnych metod produkcji. Nowoczesnych to znaczy ekologicznych, „przyjaznych naturze” [13]. Dla niektórych gałęzi przemysłu takie metody już opracowano [14], obecnie zarysowują się podobne możliwości dla przemysłu celulozowego.

Metoda siarczanowa uchodzi obecnie za lepszą od siarczynowej, gdyż wskutek zastosowania „pieca sodowego” i regeneracji ługu sodowego poważnie obniżono ładunek zanieczyszczeń w ściekach a zarazem koszt chemikalii, lecz w ostatnim czasie wzrosło również zainteresowanie zmodyfikowanymi metodami siarczynowymi, polegającymi na stosowaniu do roztwarzania drewna wodorosiarczynu sodowego, magnezowego i amonowego szczególnie z uwagi na coraz większą troskę o ochronę naturalnego środowiska.

Roztwarzanie drewna metodą siarczynową z zasadą magnezową było jedną z najstarszych metod siarczynowych. Już w 1874 r. w Bergwik w Szwecji produkowano masę celulozową z użyciem kwasu warzelnego na zasadzie magnezowej, jednak z powodu wysokich kosztów tlenku magnezu wprowadzono zmianę zasady na wapniową. Obecnie koszt i troska o środowisko stanowią zasadniczy powód przestawienia produkcji w kierunku odwrotnym, a mianowicie z zasady wapniowej na magnezową. Zasada magnezowa stała się w metodzie siarczynowej atrakcyjna przede wszystkim dlatego, że odzyskiwanie chemikaliów umożliwiło wprowadzenie ich zamkniętego obiegu w procesie produkcyjnym. Teoretyczne podstawy tego były znane już od dłuższego czasu, bowiem w roku 1881 Precht dowiódł, że siarczan magnezu w obecności węgla rozpada się na MgO , SO_2 , CO_2 . Jednak ta podstawowa reakcja decydująca o uzyskaniu wyjściowych surowców do produkcji kwasu warzelnego, została wykorzystana na skalę przemysłową dopiero w roku 1947 w Longoriew w Stanach Zjednoczonych, gdzie uruchomiono pierwszą przemysłową instalację.

Po przeprowadzeniu doświadczeń na skalę techniczną wybudowano w krajach skandynawskich, USA i Kanadzie fabryki pracujące tymi metodami. Oprócz istniejących fabryk buduje się nowe [15].

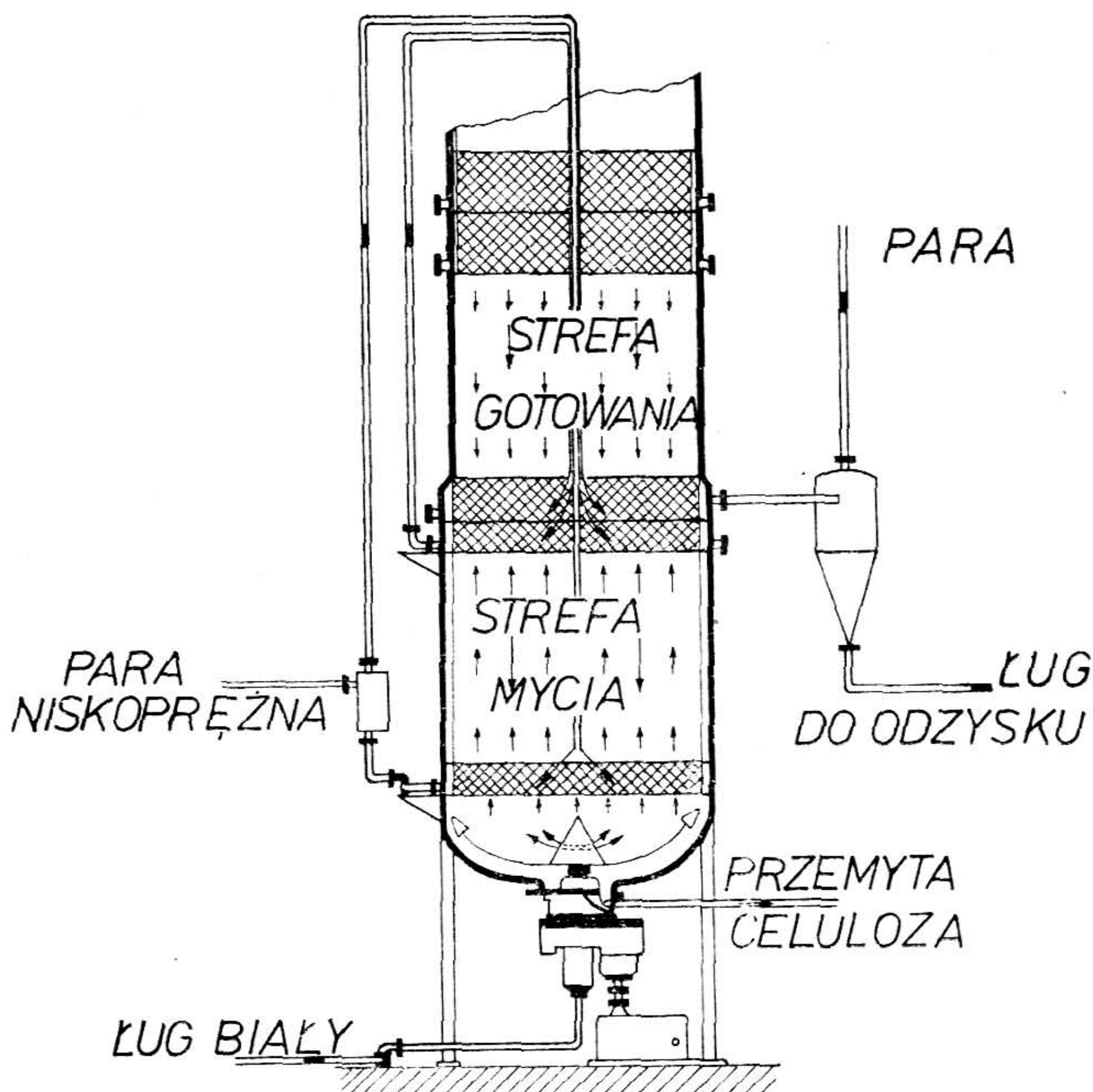
Korzyści płynące z wprowadzenia tych metod, można sformułować następująco:

- zwiększenie produkcji celulozowni siarczynowych,
- podwyższenie wydajności mas celulozowych z drewna,
- umożliwienie przerobu wszystkich rodzajów drewna, zarówno liściastych jak i iglastych,
- zapewnienie większej jednorodności i wyższych wskaźników wytrzymałościowych mas celulozowych,
- zmniejszenie zużycia siarki i obniżenie kosztów surowców dzięki regeneracji chemikaliów,
- wyeliminowanie inkrustacji werników, przewodów i urządzeń grzewczych,
- zmniejszenie szkodliwości ścieków kierowanych do zbiorników wodnych,
- zmniejszenie zanieczyszczenia powietrza.

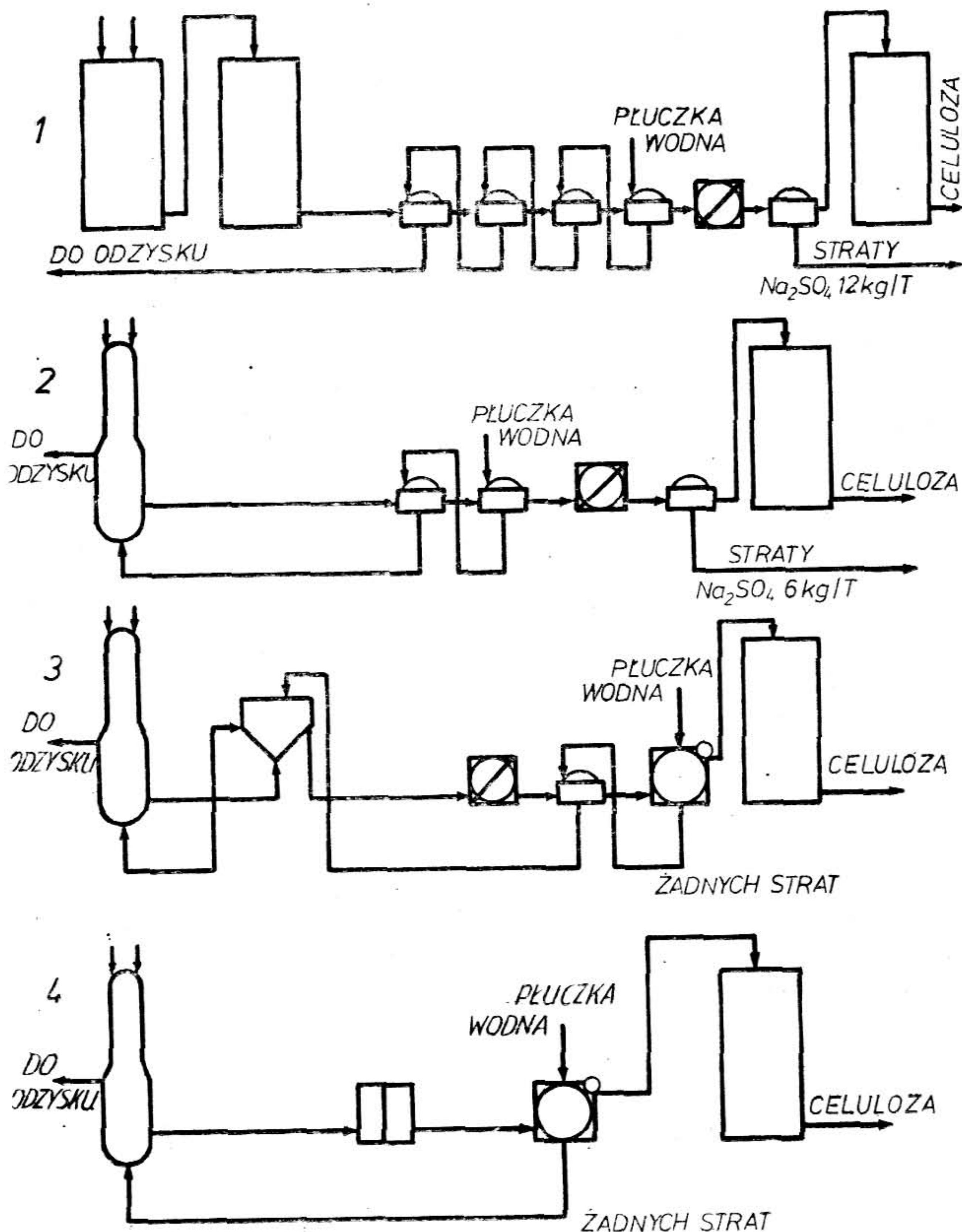
6. Zamknięty obieg wód w zakładzie celulozy siarczynowej niebielonej

Optymalnym rozwiązaniem zarówno dla ochrony środowiska jak i dla zakładu, jest taka zmiana procesu technologicznego, aby możliwe było zamknięcie obiegu wód wewnątrz zakładu.

Na V Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej zorganizowanej w Krakowie w dniu 20—22.IX.1972 na temat postępu w przemyśle celulozowo-papierniczym został wygłoszony przez przedstawiciela szwedzkiej fabryki G. Ranhagena, referat pt. „Czy całkowicie bezściekowa fabryka celulozy to utopia — czy realistyczne podejście do rozwiązania problemu” [16]. Autor podał przykład ciągu technologicznego składającego się z dostępnych obecnie na rynku światowym urządzeń a miano-

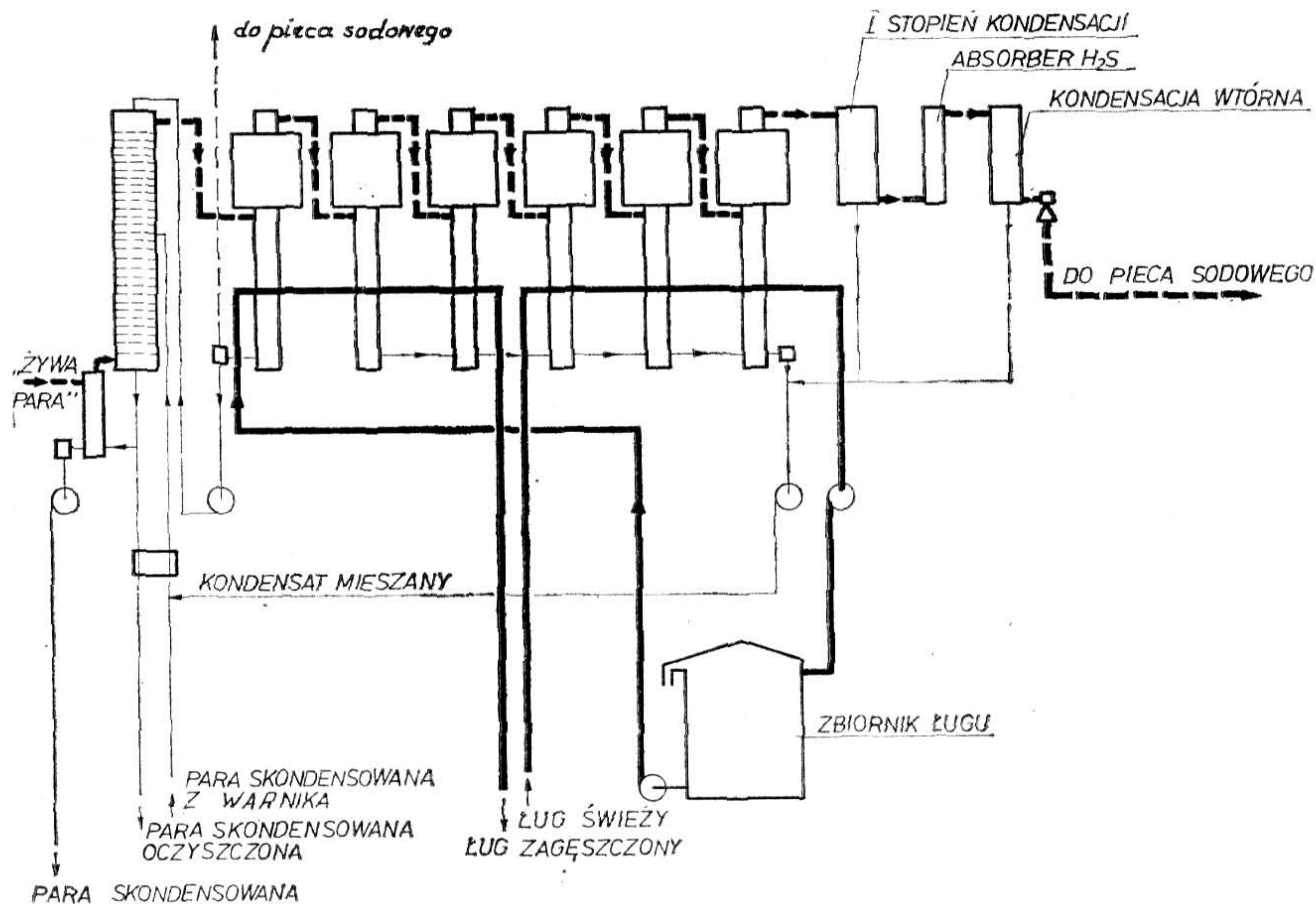


Rys. 2. Płuczka warnikowa o działaniu ciągłym



Rys. 3. Schemat trzech systemów sortowania celulozy siarczanowej i celulozy specjalnej (np. NSSC)

- 1) periodyczny proces roztwarzania z IV-stopniową płuczką filtracyjną i otwartym sortowaniem
- 2) ciągły proces roztwarzania z II-stopniową płuczką filtracyjną i otwartym sortowaniem
- 3) ciągły proces roztwarzania z I-stopniowym dyfuzorem, zamkniętym sortowaniem i płuczką prasową
- 4) ciągły proces roztwarzania z rafinatorem i płuczką prasową dla celulozy specjalnej (np. NSSC)



Rys. 4. Oczyszczanie zanieczyszczonych par i kondensatów

wicie: warnika o ruchu ciągłym typu „Kamyr”, wyposażonego w dolnej części w komorę mycia (rys. 2), płuczki warzelniczej, płuczki radialnej, systemu końcowego sortowania, płuczki filtrowej i płuczki prasowej.

Przy zastosowaniu tego systemu warzenie i mycie zmniejsza się do minimum ilość ługu czarnego przechodzącego do ścieków. Dobry efekt mycia uzyskuje się dzięki zastosowaniu płuczki warnikowej, w której wysoki ciężar słupa zrębków powoduje wyciskanie ługu czarnego z włókien. W układach z obiegiem zamkniętym wód, sortowanie stosuje się jako dalszy etap procesu mycia i dlatego celowe jest zawracanie wód w obiegu sortowania co wyjaśnia załączony rys. nr 3.

W omawianej metodzie ług czarny jest unieszkodliwiany, przez zagęszczenie i spalanie w piecu sodowym wg sposobu ogólnie przyjętego w fabrykach celulozy siarczanowej. Nowością tej metody jest sposób wydzielania z ługu czarnego H_2S , merkaptanów i odzysk metanolu, terpenów itd., które to związki stanowią główną część ładunku BZT₅. Wg patentu Resonbloda opary z kolumny destylacyjnej zostają skierowane do ogrzewania I stopnia wyparki wielodziałowej i tam zostają skroplone w wyniku czego, odzyskuje się 98% metanolu (rys. nr 4).

Na każdą tonę celulozy odprowadza się 3,7 m³ wody, 2 kg BZT₅ i 75 g S, tzn., że ładunek BZT₅ został obniżony blisko o 70%, a zawartość związków siarki o 85%. Przy zastosowaniu opisanego wyżej systemu, w normalnych warunkach produkcji nie powinno być żadnych odpływów ścieków do odbiornika. W przypadku awarii — ścieki odprowadza się do zapasowych zbiorników awaryjnych, które nie mają żadnego połączenia z odbiornikiem — rzeką. Ścieki te zostają przepompowane do takiego punktu cyklu produkcyjnego, w którym mogą być najwłaściwiej wykorzystane. Dla podniesienia efektów ekonomicznych produkcji bez-ściekowej celowym jest, połączenie w jednym układzie dwóch fabryk np. produkcji celulozy siarczanowej i produkcji ścieru drzewnego. Woda zawracana z produkcji ścieru drzewnego jest używana jako woda płuczna w drugiej płuczce radialnej celulozy siarczanowej. Odzysk jest ilościowy i odpowiada 7 m³ wody i 7 kg BZT₅ na tonę ścieru drzewnego.

7. Podsumowanie

Jak z powyższych wywodów wynika, można otrzymać celulozę siarczanową metodą bezściekową; mając na uwadze ochronę środowiska — jest to rozwiązanie optymalne.

Metoda siarczynowa otrzymywania celulozy przy użyciu zasady wapniowej coraz częściej jest modyfikowana przez stosowanie innych zasad (amonowa, magnezowa, sodowa). Podyktowane jest to między innymi,

troską o ochronę środowiska, gdyż użycie tzw. zasad rozpuszczalnych, pozwala na pełny odzysk chemikalii, a co za tym idzie, zmniejsza się stężenie odprowadzonych ścieków a tym samym, ich ujemny wpływ na odbiornik. W przyszłości być może stosować się będzie jeszcze inne, metody bezściekowe roztwarzania drewna np. za pomocą enzymów.

SPIS LITERATURY

- [1]. Grabowski J., Niwiński T. — *Produkcja celulozy z drewna*, 1957.
- [2]. Koziorowski B. — *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*, 1975.
- [3]. Meinck F., Stoff H., Kohlschütter H. — *Ścieki przemysłowe*, 1975.
- [4]. Niepienin N. N. — *Proizvodstvo celulozy*, Moskwa 1950.
- [5]. Leszczyński C., Skwara Z. — *Wielkości wskaźników zanieczyszczeń niektórych ścieków pocelulozowych*, Przegl. Pap. 27, 251 (1971).
- [6]. Anons Przegl. Pap. 26, 400 (1970).
- [7]. Leszczyński C., Zieliński J. — *Osmoza odwrócona w zastosowaniu do oczyszczania ścieków z przemysłu celulozowo-papierniczego*, Przegl. Pap. 26, 385 (1970).
- [8]. Gańczarczyk J., Duda K. — *Statystyczna ocena działania biologicznej oczyszczalni ścieków celulozowni siarczanowej w Ostrołęce*, Przegl. Pap. 25, 20 (1969).
- [9]. Kułakowski A., Zieliński J. — *Metoda osadu czynnego z regeneracją w zastosowaniu do oczyszczania ścieków pocelulozowych*, Przegl. Pap. 25, 330 (1969).
- [10]. Gańczarczyk J. — *Stacja doświadczalna dla biologicznego oczyszczania ścieków z produkcji celulozy*, Przegl. Pap. 16, 206 (1960).
- [11]. Leszczyński C. — *Praktyka usuwania barwy ścieków posiarczynowych*, Przegl. Pap. 28, 88 (1972).
- [12]. Lelonkiewicz K. — *Wpływ siarczku i siarczynu sodowego na oczyszczanie ścieków celulozowych metodą osadu czynnego*, Przegl. Pap. 16, 272 (1960).
- [13]. Kołaczkowski S. T. — *Zadania inżynierii środowiska*, Zeszyt WSIInż. nr 51, Zielona Góra 1978.
- [14]. Kołaczkowski S. T. — *Techniczne podstawy ekonomicznej ochrony wód przed zanieczyszczeniem*, Biuletyn ZG LOP 1967.
- [15]. Błasińska J. — *Porównanie jednostopniowych metod roztwarzania siarczynowego z użyciem zasady magnezowej*, Przegl. Pap. 27, 291 (1971).
- [16]. Ranhagen G. — *Eine Zellstoff und Papierfabrik mit vollständig geschlossenem Kreislauf eine Utopie oder eine realistische Möglichkeit*. Zellstoff und Papier 6, (1972).

Magdalena Graczyk
Stanisław T. Kołaczkowski

AEROBOWA TERMOFILOWA BIODEGRADACJA MATERII ORGANICZNEJ

Streszczenie

Proces aerobowej, termofilowej biodegradacji materii organicznej znany jest od dawna, brak jednak ścisłych danych o jego przebiegu. Z przeglądu literatury wynika, że proces ten uregulowany, mógłby znaleźć szerokie zastosowanie w technice unieszkodliwiania stężonych ścieków i osadów ściekowych.

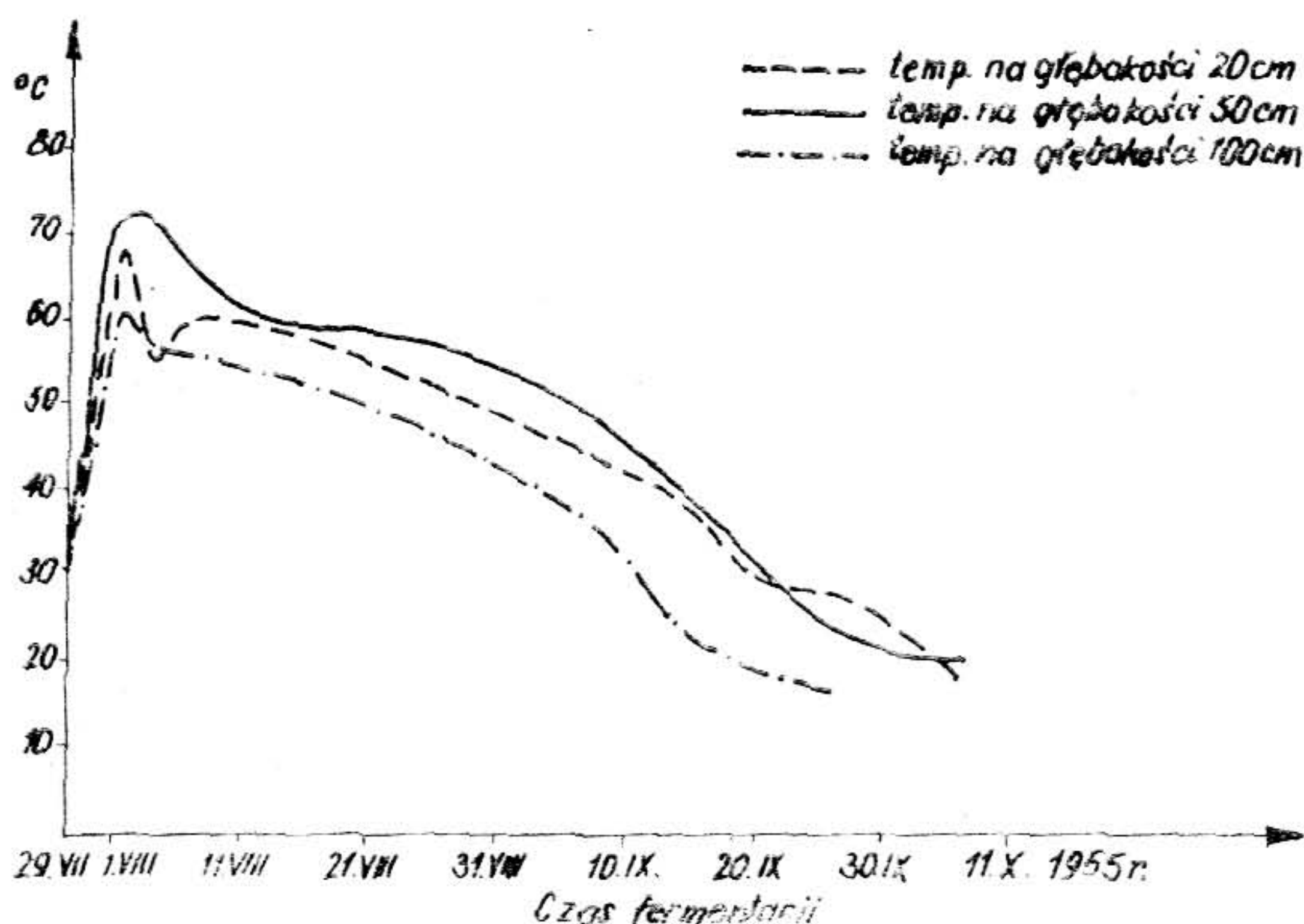
Summary

The aerobic thermophilic method of biodegradation of organic wastes is well known and used since very long, but precision is wanting in the knowledge of the course of this process. A review of bibliography made in this paper, indicate the possibility of a large employment of this well regulated process, to render harmless the organic matter of sludge and high concentrated wastewater.

Proces aerobowej termofilowej biodegradacji znany jest i stosowany od wieków do przeróbki stałych odpadków organicznych np. w ogrodnictwie, przeróbka gałązek, liści, chwastów na kompost. Znany jest również proces samoogrzewania się mierzwy końskiej, co nieraz doprowadza do spopielenia tego nawozu. Wiadomo, że w kale końskim jest szczególnie dużo termofilowych bakterii, które to właśnie ten proces przeprowadzają.

Obszerne badania nad kompostowaniem śmieci w Polsce, prowadzili: Kołaczkowski i Rosochowicz [1]. Czas przemiany materii organicznej w kompost tj. jej biodegradacji i w efekcie jej biostabilizacji wynosił 1÷2 tygodni a temperatura w kopcach podnosiła się samorzutnie do 60°C i wyżej, jeżeli wilgotność śmieci wynosiła co najmniej 45%, a odpływ tlenu był wystarczający.

Kompostowanie śmieci i innych odpadków stałych organicznych przeszło swą ewolucję, której szczytowym osiągnięciem jest kompostowanie w sposób ciągły np. w aparaturze systemu Dano [2]. Materiał poddawany biostabilizacji jest mieszany w cylindrze stalowym w sposób ciągły, a tym samym i rozdrabiany. Do cylindra wdmuchuje się powietrze i parę wodną dla zapewnienia dostatecznej ilości tlenu i wilgoci. Proces zupełnej



humifikacji trwa około 4 doby, przy czym już po 2 dobach utrzymuje się produkt biostabilny, podobny do bogatej w humus gleby. Temperatura substratu samorzutnie podnosi się do $60\div 65^{\circ}\text{C}$.

W technologii oczyszczania ścieków miejskich stosuje się wyłącznie metody aerobowe, przy czym procesy te przebiegają w temperaturach optymalnych dla psychro i mezofilowych organizmów, przede wszystkim bakterii. Osady ściekowe, które można traktować jako stężone ścieki, przerabia się na użyteczny nawóz humusowy metodą anaerobową, stosując temperatury optymalne dla rozwoju mikroflory mezofilowej tj. $30\div 32^{\circ}\text{C}$ w wydzielonych komorach fermentacyjnych (WKF), lub temperatury zmienne zależne od temperatury zewnętrznej w komorach fermentacyjnych nieogrzewanych np. w osadnikach Imhoffa lub otwartych komorach fermentacyjnych (OKF).

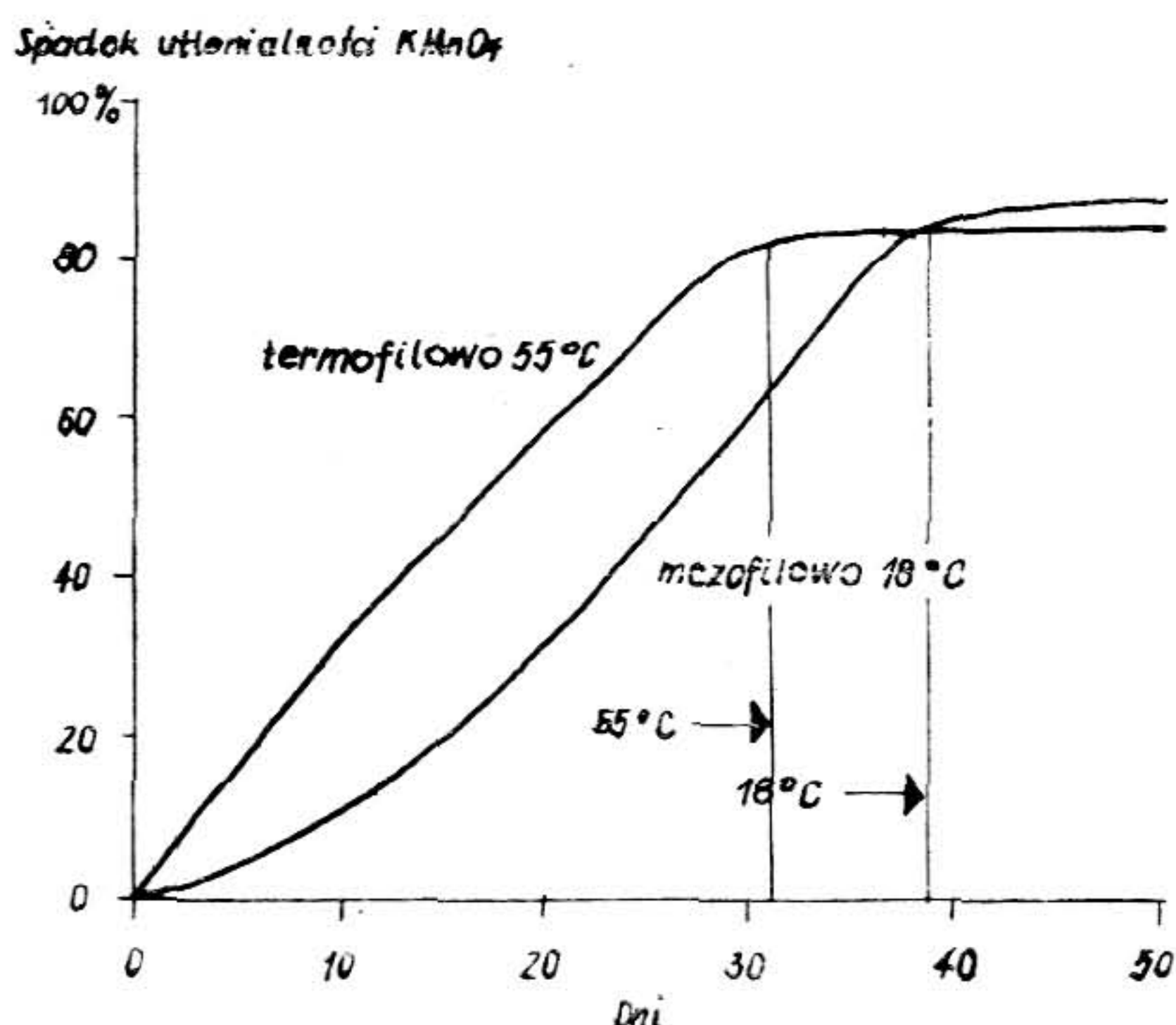
Przeróbka osadów ściekowych na drodze aerobowej jest również znana od dawna, natomiast metody termofilowej aerobowej w skali technicznej do oczyszczania czy stabilizacji ścieków i osadów ściekowych — dotąd nie stosowano. Pierwsze prace badawcze w skali laboratoryjnej prowadzili: Hussman i Malz w roku 1955 [3], stosując złoże i osad czynny. Do badań używano ścieków syntetycznych o następującym składzie:

- 100 mg sacharozy
- 100 mg peptonu
- 50 mg K_2HPO_4
- 100 mg NaHCO_3

na 1 dm^3 wody wodociągowej.

Jałowe ścieki syntetyczne zaszczipiono mikroorganizmami mezo i termofilowymi, poprzez dodawanie ścieków domowych na powierzchnię złoża przez 20 dni. Błona bakteryjna pojawiła się po 9 dniach. Po 20 dniach na złoża podawano już tylko czyste ścieki syntetyczne. Obserwacje prowadzono równolegle na złożu ogrzewanym do 55°C i nieogrzewanym w temp. 18°C . Wyniki badań ilustruje wykres 2.

Wzrost sprawności złoża w czasie jego wpracowywania się



Wykres 2

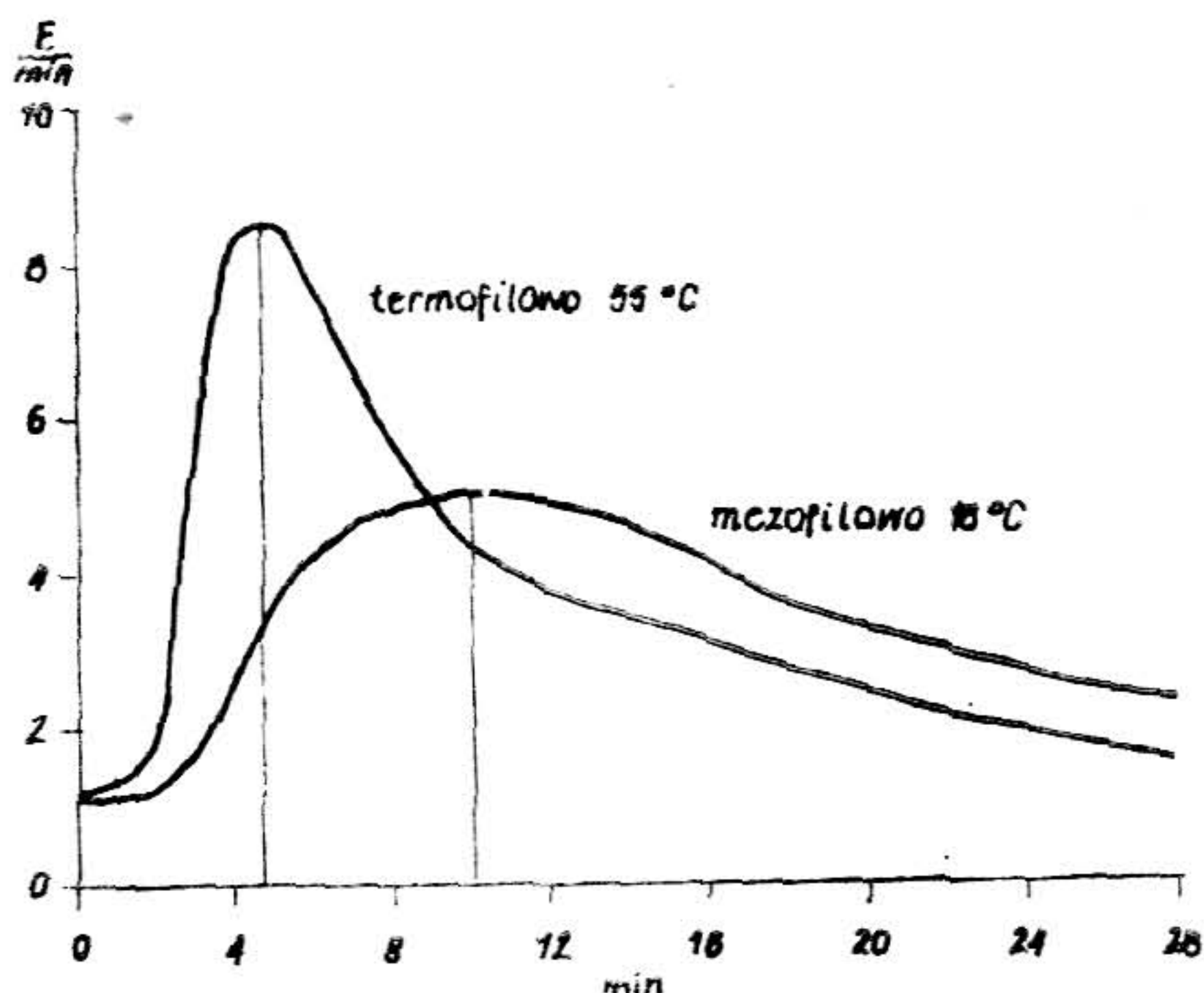
Z wykresu tego wynika, że proces w warunkach termofilowych zaszedł o tydzień wcześniej, z tym jednak, że końcowy efekt w obu przypadkach był ten sam i wynosił około 50% spadku utlenialności nadmanganianowej.

Na złożach termofilowych w odróżnieniu od złożów mezofilowych, nie występowała mucha Psychoda, normalnie występująca na niskoobciążonych złożach zraszanych, a badania mikrobiologiczne wykazały, że w warunkach termofilowych przeważały bakterie. Czas kontaktu ścieków ze złożem wyjaśnia wykres 3.

Z wykresu tego wynika, że czas kontaktu ścieków ze złożem w warunkach mezofilowych był dwukrotnie dłuższy aniżeli w złożu termofilowym. Autorzy wyjaśniają to zjawisko zmniejszoną lepkością błony biologicznej przy wyższej temperaturze i inną strukturą złoża.

Wpływ podwyższonej temperatury na działanie osadu czynnego opi-

Czas kontaktu ścieków ze złożem



Wykres 3

Uwaga! Krzywe uzyskano przez pomiar stężenia w odpływie ze złoża chlorków dodawanych na dopływie ścieków na złożo.

sali w 1934 roku Viehl i Meissner [4]. Uzyskali oni przy napowietrzaniu w ciągu 7,5 godz. następujące ubytki utlenialności:

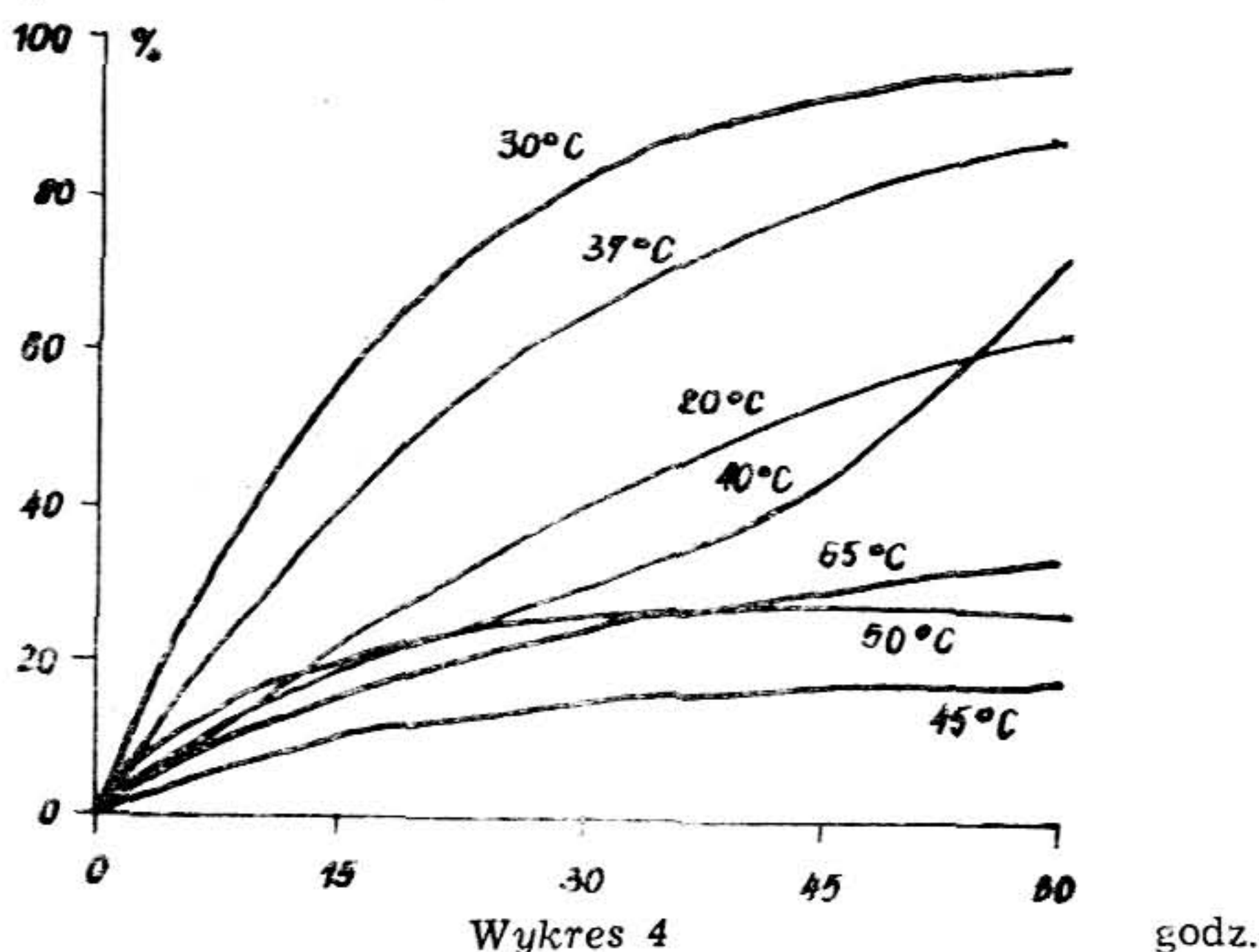
przy 20°C	—	60%
30°C	—	63%
40°C	—	45%
55°C	—	25%

Hussman i Malz prowadzili badania w 55°C i napowietrzali ścieki w ciągu 1^h. Ilość osadu czynnego w trakcie podwyższenia temperatury z 20°—35°C w ciągu 1 tygodnia silnie wzrastała, aby po przekroczeniu tej granicy termicznej gwałtownie spaść. Powyżej 40°C kłaczkosy osadu były bardzo małe. Obraz mikroskopowy wykazuje obecność wolno pływających bakterii. Zabarcwienie osadu mezofilowego było szarobrunatne, termofilowego od 45°C w górę było jasnoróżowe. Podobnie było na złożach. Sprawność procesu ilustruje wykres 4.

Autorzy zaobserwowali w zakresie temp. 30—37°C silny wzrost bakterii nitkowatych (prawdopodobnie *Sphaerotilus natans*). Powyżej 37°C obraz był jednolity i wykazywał obecność jedynie bakterii. Chcąc stworzyć lepsze warunki do osadzania się bakterii dodano krótkowłóknistego azbestu. (Metodę tę stosował Zigerli) [5]. Pozytywne rezultaty uzyskali autorzy jedynie na złożach, osad czynny dał wyniki negatywne.

Sprawność biodegradacji substancji organicznej za pomocą osadu czynnego w różnych temperaturach

Spadek utlenialności KMnO_4



W ostatnim czasie ukazała się praca na temat stabilizacji bardzo stężonych ścieków metodą aerobową termofilową U. Lolla [6]. Autor przytacza prace Bronna [7], Conneya [8] i Pöpla [9], których wyniki badań na temat ciepła wywiązującego się w trakcie aerobowej fermentacji, podano w tabeli nr 1.

Tabela 1

Organizmy	Substrat	Wytwarzanie ciepła	
		$\frac{\text{Kcal}}{\text{g O}_2}$	Utl. tlenem $\frac{\text{Kcal}}{\text{g C}}$
Bakterie			
E-coli	Glukoza		12,6
B-Subtilis	Glukoza		11,6
B-Subtilis	Melasa		11,5
B-Subtilis		3,43 średnia wart	11,4
Drożdże			
C-Intermedia	Glukoza		9,7
C-Intermedia	Melasa		11,2
Grzyby			
A-Niger	Glukoza		7,1
A-Niger	Melasa		8,9

Z zestawienia powyższego wynika, że w trakcie aerobowej biodegradacji materii organicznej

1 g O_2 ChZT odpowiada 3,5 Kcal

Należy podkreślić, że jest to średnia dla wszystkich wymienionych w pracy organizmów tzn. bakterii, drożdży, promieniowców, przy czym dla samych bakterii wartości te są wyższe. Loll uważa, że kryteria stosowane dla mezofilowych procesów biodegradacji takie jak:

1. próba na zagniwalność z błękitem metylenowym lub papierkiem nasyconym octanem ołowiu;
2. oznaczanie zawartości tłuszczów;
3. ubytek suchej substancji i suchej pozostałości po prażeniu;
4. wydzielanie się gazów w czasie fermentacji beztlenowej;
5. ChZT;
6. $\frac{C \cdot H}{\text{popiół}} = IS$
7. oddychanie osadu;
8. test aktywności reduktazowej (TTC);
9. stosunek $BZT_5/\text{węglu organicznego}$;

są niewystarczające i zaproponował nowe kryterium zmiany w czasie stosunku $BZT_5/\text{ChZT} = \eta$ BZT i przyjmuje jako techniczną, właściwą praktycznie granicę stabilizacji wartości 0,10—0,15. Poniżej tej granicy uzyskano ubytek BZT_5 większy od 90%, a nawet 98%. Autor przeprowadził badania na skalę półtechniczną w układzie statycznym (bez przepływu) i dynamicznym (z przepływem) — poddając utlenieniu pięć różnych substratów, których BZT i ChZT podano w tabeli 2.

Tabela 2

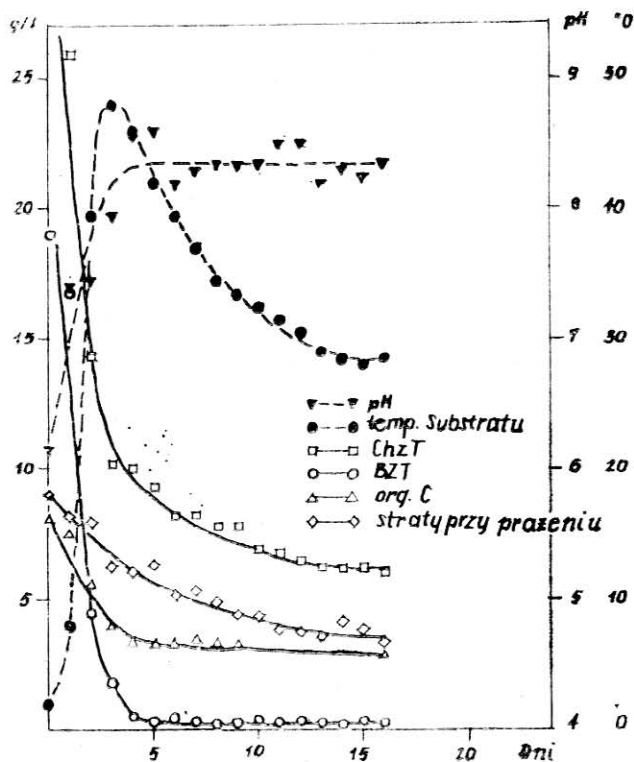
STĘŻENIE BADANYCH SUBSTRATÓW

	ChZT	BZT ₅	C org
	mg/l	mg/l	mg/l
1. Gnojowica świńska	ok. 28000	ok. 19000	ok. 8100
2. Brzeczka drożdżowa	ok. 10000	ok. 6000	ok. 5600
3. Odciek z silosów	ok. 20000	ok. 15000	ok. 6600
4. Osad z osadników wstępnych—oczyszcz. miejskich	ok. 45000	ok. 15000	ok. 22000
5. Melasa	6500—88000	4200—76000	2700—49000

Jako przykład procesu biodegradacji może służyć wykres 5.

Z wykresu widać, że maksima temperatury pH spadku BZT_5 i ChZT wystąpiły w ciągu 3÷5 dni trwania procesu. Proces prowadzony metodą ciągłą tj. przy stałym przepływie ścieków, dał następujący obraz: (wykres 6)

Biodegradacja gnojowicy świńskiej prowadzona w układzie statycznym lub okresowo



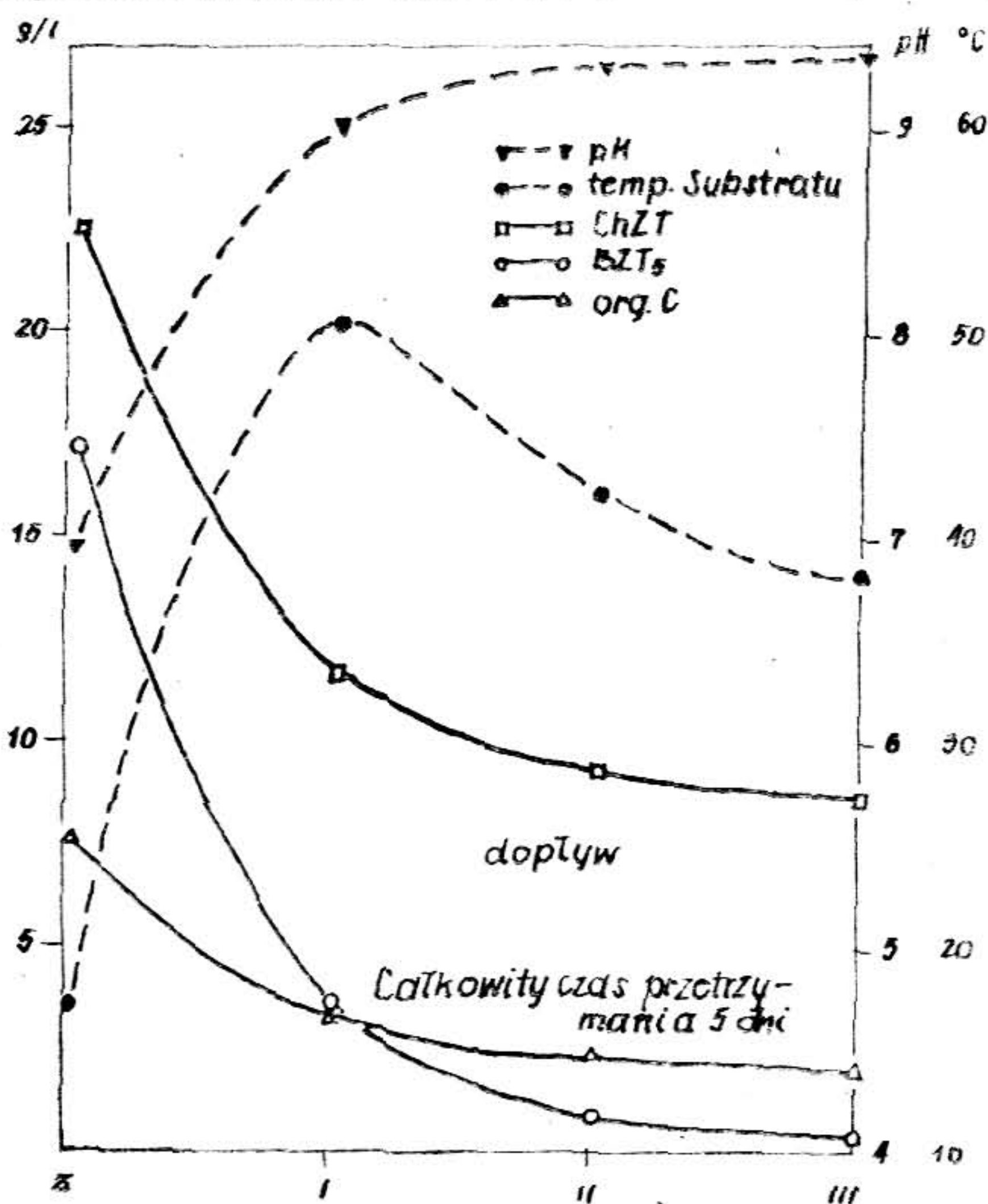
Wykres 5

Proces przebiegał sprawniej, temperaturę maksymalną ponad 50°C , osiągnięto w ciągu około 40^{h} , a BZT i ChZT osiągnęły swe minima praktycznie po 80^{h} . Jak już wspomniano U. Loll wprowadził swoje własne kryterium stabilności osadów i ścieków stabilizowanych aerobowo, a mianowicie stosunek $\text{BZT}_5 : \text{ChZT}$. Zastosował on również wykresy, na których przedstawił przebieg tego stosunku w czasie oraz w odniesieniu do ubytku ηBZT_5 , wyrażonego ułamkiem dziesiętnym BZT_5 początkowego $= 1$ (por. wykres 7).

Autor ten przyjmuje jako praktyczną granicę stabilizacji $\text{BZT}_5/\text{ChZT} = 0,1$ którą osiągnął dla osadów ściekowych w próbach okresowych po 3,5 doby, a w próbach przepływowych po 2,5 doby. Lewa strona wykresu przedstawia zależność BZT_5/ChZT odniesioną do ηBZT_5 . Widać z niego, że kształt krzywej jest ten sam dla prób okresowych jak i przepływowych. Według Lolla, procesy biodegradacji przebiegają tym szybciej i intensywniej, im wyższe są BZT_5 i ChZT, a stabilizacja osadów ściekowych

zachodzi z całą pewnością w ciągu 2,5—7 dób. Sprawa kryterium stabilizacji substratów organicznych ma istotne znaczenie dla procesów biodegradacji, gdyż pozwala ustalić praktyczny czas zakończenia procesu. W Polsce zajmował się tym problemem E. Kempa, który prowadził ba-

Biodegradacja gnojowicy świńskiej prowadzona w sposób ciągły



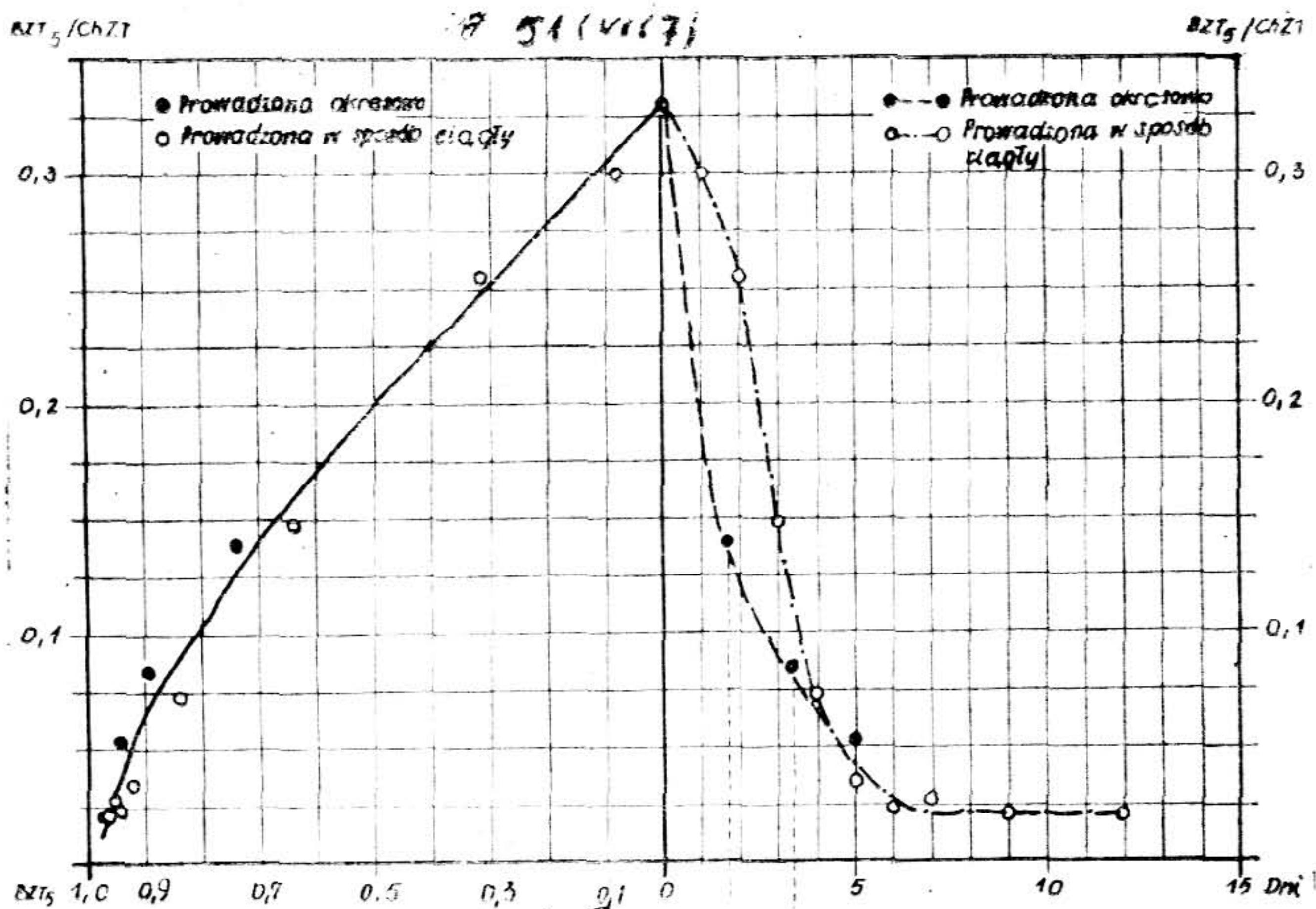
Wykres 6

dania nad stabilizacją osadów ściekowych w warunkach mezo i psychrofilowych. Zaproponował on własny wskaźnik stabilności osadów:

$$IS = \frac{C \cdot H}{\text{popiół}}$$

gdzie. C i H — zawartość procentowa C i H w suchej substancji osadu. Wyniki badań Kempy odnoszą się wprawdzie do aerobowej stabilizacji w temp. niskich i średnich [11], lecz jego kryterium jest najprawdopodobniej słuszne również dla procesów biostabilizacji termofilowej, gdyż ostatecznie każdy bioprocess aerobowy, a więc proces zużywający tlen prowadzi do utleniania najbardziej na to utlenianie podatnych substancji, co równa się częściowej lub nawet zupełnej biostabilizacji, która w natu-

Diagram stabilizacji osadów ściekowych



Wykres 7

ralnych warunkach zachodzi częściej niż pełna mineralizacja. Czy te przewidywania są słuszne wykazać mogą i mają doświadczenia.

SPIS LITERATURY

- [1]. Kołaczkowski S., Rosochowicz J. — *Badania możliwości fermentacji termofilowej śmieci miejskich i osadów ściekowych w kopcach*. Prace Instytutu Gospodarki Komunalnej, rok VI, zeszyt 10. Wyd. Arkady W-wa 1959 r.
- [2]. Kołaczkowski S. — *Kompostowanie metodą „DANO”*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna XXIX (1957) Biuletyn IGK nr 5.
- [3]. Hussmann W., Malz F. — *Untersuchungen zur biologischen Abwasserreinigung auf aerober thermophiler Grundlage*. G.W.F. 100 (1959) z. 8.
- [4]. Viehl, Meissner — *Ztschrft. für Bakteriologie* 91 (1934) wg poz. 3.
- [5]. Hoffmann — *Beiträge zur Biologie des belebten Schlammes*, Archiv f. Hyg. 1941.
(Podano wg K. Imhoff „Taschenbuch der Stadtentwässerung wyd. V s. 1943).
- [6]. Loll U. — *Stabilisierung hochkonzentrierter organischer Abwässer und Abwasserschlämme durch aerobthermophile Abbauprozesse* G.W.F. 115 (1974) z. 4.

- [7]. Bronn W. K. — *Probleme der mikrobiellen Wärmebildung und adäquaten Fermenterkühlung*.
Z Symposium — Technische Mikrobiologie, Institut für Gärungsgewerbe und Biotechnologie, Berlin, 1970.
- [8]. Cooney C. L., Wang D. I. C. n. Makles R. J. — *Measurement of heat evolution and correlation with oxygen consumption during microbiological growth*. Biotechnology und Bioengineering, XI (1968).
- [9]. Pöpel F. — *Selbsterwärmung bei der aeroben Reinigung hochkonzentrierter Substrate mit Hilfe von Umwälzbelüftern*, Landtechnische Forschung, 19 (1970) z. 5.
- [10]. Loll U. — *Neue Aspekte zur getrennten aeroben Schlammstabilisation*, Korrespondenz Alwasser, 21 (1974) z. 6.
- [11]. Kempa E. S. — *Zur Bestimmung der Stabilisierungsgrenze in aerob behandelten Klärschlämmen*. Wasser, Luft und Betrieb 12 (1968) z. 8.
- [12]. Kempa E. S. — *Über aerobe Schlammstabilisierung bei niedrigen Temperaturen*, Wasser Luft und Betrieb 13 (1969) z. 9.

Andrzej Raczyk
Natalia Cichosz
Piotr Jeszka
Lidia Zgoła
Stanisław T. Kołaczkowski

OCZYSZCZANIE GNOJOWICY METODĄ AEROBOWĄ TERMOFILOWĄ

Streszczenie

Z badań przeprowadzonych w skali 1/2 technicznej nad oczyszczaniem gnojowicy z przemysłowej hodowli tuczników wynika możliwość stosowania tej metody w skali technicznej, przy czym uzyskano ubytki BZT w granicach 2,5...5,8 kg O₂/m³ • d.

Summary

Investigations are made with aerobic thermophilic treatment of hog manure. A diminishing of BOD — load 2,5...5,8 kg O₂/m³ • d. is obtained. This method in technical rang may be employed.

Wstęp

O stosowaniu metody aerobowej termofilowej do oczyszczania gnojowicy z przemysłowej hodowli trzody chlewnej pisaliśmy już w roku ubiegłym na łamach miesięcznika G. W. i T. Sanit. [1] podając wówczas wyniki wstępnych badań prowadzonych w ramach prac planowych nieistniejącej już dziś placówki badawczej Instytutu Gospodarki Wodnej w Poznaniu*) w stacji doświadczalnej w Pantaleonowie.

Obecnie przedstawiamy wyniki dalszych badań, które prowadził zespół pracowników Politechniki Poznańskiej**) w roku 1975 w stacji doświadczalnej w m. Ł. Badania trwały 11 miesięcy seriami, w czasie których proces był prowadzony bez przerwy w dzień i w nocy nieraz w ciągu długich tygodni. W niniejszej pracy podano wyniki badań z pięciu sesji, które dostatecznie charakteryzują przebieg procesu.

Mgr inż. Andrzej Raczyk — Politechnika Poznańska

Mgr Natalia Cichosz — Politechnika Poznańska

Mgr Piotr Jeszka — Politechnika Poznańska

Mgr Lidia Zgoła — Politechnika Poznańska

Prof. dr Stanisław T. Kołaczkowski — Wyższa Szkoła Inżynierska w Zielonej Górze

*) jej organizatorem i kierownikiem do chwili rozwiązania Instytutu Gospodarki Wodnej w W-wie w roku 1973 był prof. dr St. Kołaczkowski

**) Zakład Zaopatrzenia w wodę i ochrony środowiska P.P. kierownik: prof. dr St. Kołaczkowski.

Stacja ta składa się z następujących części rys. nr 1):

- zbiornik gnojowicy — wyrównawczy, poj. 1000 l 1
- pompa dla gnojowicy 2
- biodegradator poj. 500 l — BD 3
- depresor — poj. 1000 l. — DF 4
- zbiornik na sklarowane ścieki 5
- zbiornik na osad 6
- sprężarka 7

Tabela 1

ZESTAWIENIE ANALIZ ŚCIEKÓW SUROWYCH Z DNIA 12.01.1975 R.

Nazwa działu fermy Rodzaj analizy	A Wycho- walnia loszek	B Knury stadne	C Maciory luźne	D Maciory z prosię- tami	E Wycho- walnia knurków
1	2	3	4	5	6
Odczyn pH	5,35	7,8	8,8	7,6	6,6
zasadowość ogólna mval/l	29,6	153	133	94,2	108
sucha pozostałość — niesączona mg/l	37440	23476	5682	3943	26027
sucha pozostałość — poprzesączeniu mg/l	5376	3511	4342	2749	4713
pozostałość po pra- żeniu — niesączona mg/l	4981	10663	2562	1920	7935
pozostałość po pra- żeniu — po przesą- czeniu mg/l	2270	1938	2280	1565	2634
substancje lotne — niesączona mg/l	22459	12813	3120	2023	18092
substancje lotne — po przesączeniu mg/l	3106	1573	2062	1184	2079
azot amonowy mg N/l	125	110	100	125	125
azot organiczny mg N/l	1953	1722	1841	1176	1778
utlenialność KMnO_4 mg O_2 /l		4000	1700	1420	4000
BZT ₅ mg O_2 /l	17000	5200	4100	2300	8000
utlenialność K_2Cr_2 O_7 mg O_2 /l	35000	18000	9000	6200	18000
fosfor ogólny mg P/l	3,5	3,0	8,5	7,5	3,75

Temperaturę ścieków (gnojowicy) w zbiorniku [1], można było podwyższać za pomocą nagrzewnicy parowej a w biodegradatorze [3] za pomocą grzejników elektrycznych. Ciśnienie powietrza w BD utrzymywano w granicach 3,5 ... 4,0 atn. Maksymalne dopuszczalne ciśnienie dla aparatu wynosiło 4,5 atn. Stacja doświadczalna zlokalizowana była w fermie zarodowej trzody chlewnej w Państwowym Ośrodku Hodowli Zarodowej. Stado podstawowe wynosiło 400 sztuk, sumaryczna ilość zwierząt ulegała stałym wahaniom i wynosiła około 3000 ... 3200 sztuk. Ilość gnojowicy w przeliczeniu na 1 szt. wynosiła 23,8 dm³/szt. d Dla ustalenia charakterystyki gnojowicy wykonano analizy prób pobranych z pięciu działów fermy. Wyniki analiz zawiera tabl. 1. Istotną przyczyną przeprowadzenia badań w Ł była trudna sytuacja fermy, która nie posiada dostatecznego zaplecza terenowego dla wykorzystania świeżej gnojowicy do nawożenia, co byłoby i powinno być najbardziej racjonalnym jej zużyciem. Brak jest również w pobliżu naturalnego odbiornika ścieków np. w postaci rzeki. Najbliższa większa rzeka jest oddalona o około 12 km a leżące w Ł jezioro stanowi uczęszczany ośrodek wczasowy i istnieje zakaz wprowadzania do niego ścieków. Nawiasem mówiąc, wymagałoby ono lepszej jego ochrony a nawet regeneracji, gdyż stopień jego eutrofizacji szybko się zwiększa wskutek dopływu wód drenarskich z okolicznych nawożonych pól uprawnych.

1. Podstawy teoretyczne procesu

Procesy chemiczne ze wzrostem temperatury przebiegają szybciej i wg Van t'Hoffa można przyjąć, że wzrost temperatury o 10° powoduje 2 ... 3 krotny przyrost prędkości reakcji.

Można to wyrazić wzorem:

$$V_t = V_o \cdot 2^{\frac{t}{10}}$$

gdzie: V_o — prędkość reakcji w temp. 0°C

t — temperatura procesu w °C

Reakcje biochemiczne w pewnym stopniu również podlegają temu prawu lecz różnice są tu zasadnicze, gdyż przekroczenie granic temperatury optymalnych dla danego gatunku organizmów, powoduje zahamowanie ich metabolizmu a nawet zniszczenie komórek i proces biodegradacji ustaje.

Procesy samooczyszczania się rzek a przede wszystkim spadek wartości ich biochemicznego zapotrzebowania tlenu (BZT) powodowany biodegradacją materii organicznej, przebiegają w przybliżeniu wg reakcji chemicznych I-rzędu i można je ująć wzorem Streetera i Phelpsa:

$$\frac{L_T}{L_0} = 10^{-k_1 \cdot T}$$

gdzie: L_0 — BZT początkowe wody — ścieków mgO_2/dm^3

L_T — BZT początkowe wody — ścieków mgO/dm^3

T — czas w dobach

k_1 — współczynnik prędkości reakcji.

Zależność współczynnika k_1 od temperatury określa wzór Theriaulta

$$k_T = k_{20} \cdot \Theta^{(T-20)}$$

gdzie: T współczynnik termiczny, którego wartość wg Theriaulta wynosi 1,047. Podobną wartość podali Streeter i Phelps.

Ze wzorów tych łatwo obliczyć, że współczynnik prędkości reakcji jest w temp. 60° sześciokrotnie wyższy niż w 20° i w ciągu jednej doby uzyskać można ponad trzykrotnie większy ubytek BZT.

Literatura na temat aerobowej termofilowej biodegradacji jest bardzo uboga. W ostatnich lata (1974), prowadził badania nad biodegradacją stężonych ścieków i osadów ściekowych — Loll [2]. Stwierdził on, że biostabilizacja tych substratów przebiega w izolowanych komorach napowietrzania przy użyciu środka napowietrzającego wg Fischera, w ciągu 2,5 d... 7 d, przy czym temperatura utrzymuje się na poziomie $40 \dots 45^\circ$.

W metodzie aerobowej termofilowej wg Kołaczkowskiego [3] stosuje się temperaturę podwyższoną w granicach $45^\circ \dots 60^\circ$. Dla wyrównania zmniejszonej rozpuszczalności tlenu w wodzie (ściekach) stosuje się zwiększone ciśnienie. Podwyższona temperatura zwiększa prędkość reakcji oraz współczynnik dyfuzji tlenu do wody, a zarazem obniża napięcie powierzchniowe wody co sprzyja rozpuszczaniu się tlenu.

2. Część doświadczalna

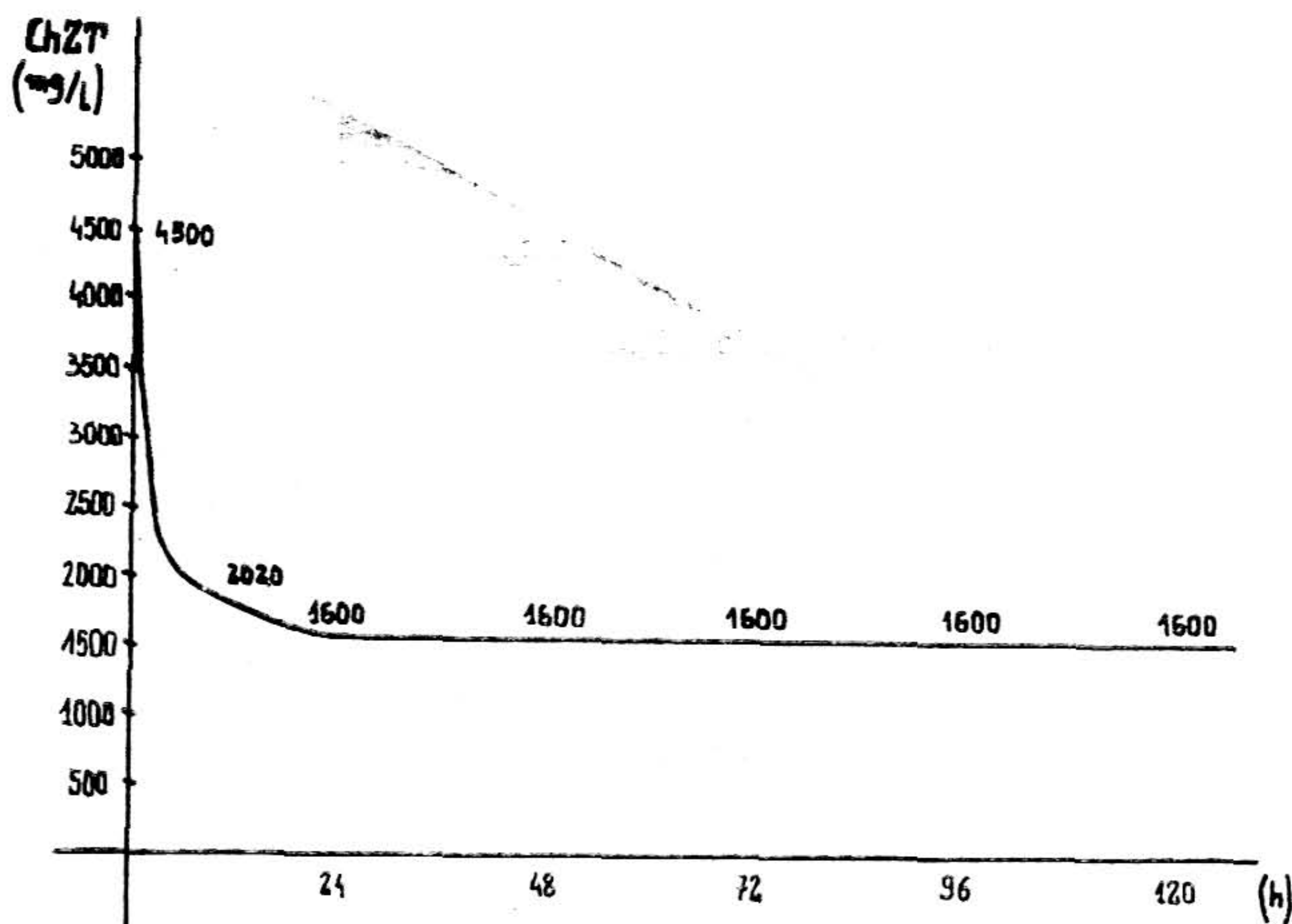
Badania nad biodegradacją gnojowicy podzielono na cykle, w których obserwowano biodegradację substancji organicznej gnojowicy mierząc chemiczne zapotrzebowanie tlenu ChZT, którego ubytek odpowiada wartości BZT [4].

Cykl 1

Parametry procesu

— temperatura	55°
— ciśnienie	3,8 atm.
— przepływ powietrza	2,0 m ³ /h
— stężenie ścieków surowych ChZT	4,3 g O ₂ /dm ³
— stężenie końcowe ścieków	1,6 g O ₂ /dm ³

Celem tego cyklu było uzyskanie stabilności ścieków wyrażonej stałością końcowego ChZT. Uzyskano ją po 26^h, przy spadku ChZT o 63% do wartości 1600 mg O₂/l. Ilustruje to rysunek nr 2.



Rys. 2. Przebieg spadku ChZT

To stężenie ChZT utrzymało się bez zmiany w ciągu 126 godzin obserwacji. Spadek ChZT o 2,7 kg w ciągu 26^h odpowiadał sprawności BD = 2,5 kg ChZT/m³d.

Cykl 2

Parametry procesu:

— temperatura	60°C
— ciśnienie	3,5 atm.
— przepływ powietrza	8,0 m ³ /h
— stężenie ścieków surowych — ChZT	5,72 ... 8,91 g/l
— stężenie końcowe ścieków — ChZT	2,70 g/l

Celem tej serii było sprawdzenie procesu biodegradacji przy stałym dawaniu nowych porcji gnojowicy. Przy ładunku ChZT

początkowym w BD =	1,57 kg O_2 /500 dm ³
dodano w ciągu 64 ^h	7,59
pozostało	1,35
ubyło więc	<u>7,81 kg O_2/500 dm³</u>

w ciągu 64^h tj. w ciągu 2,67 d. Sprawność BD wyniosła więc 5,85 kg ChZT/m³ · d, czyli przekraczała kilkakrotnie sprawność komór napowietrzania uzyskiwaną w metodzie osadu czynnego (licząc komory napowietrzania + osadnik wtórny).

Cykl 3

Parametry cyklu

— temperatura	60°
— ciśnienie	3,8 atm.
— przepływ powietrza	10,0 m ³ /h
— stężenie ścieków surowych — ChZT	10,15 g/dm ³

Celem tej serii było sprawdzenie procesu biodegradacji gnojowicy bardziej stężonej. W ciągu 22^h uzyskano spadek ładunku ChZT o 3,73 kg/m³, co odpowiada sprawności BD=4,07 kg/m³ · d. Końcowe ChZT=6,42 g/l. Spadek ChZT wyrażony w procentach wyniósł po 22^h 36,7%, a po 22^h 36,7% a po 28^h — 37,7%. Oznacza to, że proces stabilizacji był daleko posunięty. Odczyn ścieków po 22^h wynosił: pH = 9,0.

Cykl 4

Parametry cyklu

— temperatura	60°
— ciśnienie	3,8 atm.
— przepływ powietrza	10,0 m ³ /h
— stężenie ścieków surowych — ChZT	0,23 ... 13,7 g/dm ³

Celem tej serii było sprawdzenie procesu biodegradacji stężonej gnojowicy przy stałym zasilaniu BD nowymi porcjami ścieków surowych. W ciągu 20^h uzyskano ubytek ChZT = 3,32 kg/m³, co odpowiada 3,98 kg/m³ · d. Końcowe stężenie ścieków wyniosło 6,02 g ChZT/dm³. Uzyskano więc wynik zupełnie podobny do poprzedniego.

Cykl 5

Parametry cyklu

— temperatura	60°
— ciśnienie	4 atm.
— przepływ powietrza	6,0 m ³ /h
— stężenie ścieków surowych — ChZT	17,3 g/dm ³

Celem tego cyklu były obserwacje procesu biodegradacji przy stałym przepływie gnojowicy $= 5 \text{ dm}^3/\text{h}$. W BD utrzymywało się ChZT w granicach $4,43 \dots 2,72 \text{ g/dm}^3$. W ciągu $65^{\text{h}}15'$ z ogólnego ładunku ChZT w BD $5,88 \text{ kg}$, ubyło $4,52 \text{ tj.}$ około 77% . Sprawność BD wyniosła $3,32 \text{ kg ChZT/m}^3\text{d}$.

3. Wnioski

Przeprowadzone badania wykazały, że zastosowana metoda aerobowej termofilowej degradacji, daje wyniki dodatnie. Uzyskany ubytek ChZT przeliczany na 1 m^3 i dobę, wynosił od $2,5$ do $5,85 \text{ kg/m}^3\text{d}$ z tym, że znaczne spadki ChZT uzyskiwano w stosunkowo krótkim czasie $20^{\text{h}} \dots 26^{\text{h}}$ (serie 1, 3 i 4).

Końcowe stężenia gnojowicy wyrażone w ChZT są wysokie: $1,6 \dots 6,42 \text{ g/l}$ należy jednak podkreślić, że wartość ChZT określa ilość tlenu zużywanego na chemiczne utlenianie w ściśle określonych warunkach substancji ulegających temu utlenianiu i nie może być miarodajna dla oceny końcowego produktu utleniania.

Ferma zarodowa może zużytkować przetworzoną gnojowicę rolniczo, gdyż można nią bardziej obciążyć nawożoną glebę bez obawy jej odtleniania. Można by również, w razie konieczności, odprowadzić ustabilizowane ścieki do odległej o 12 km rzeki W.

SPIS LITERATURY

- [1]. Kołaczkowski S. T., Matysiak A. — *Oczyszczanie gnojowicy aerobową metodą termofilową*, G.W. i Techn. Sanit. XLIX (1974) z. 12.
- [2]. Loll U. *Stabilisierung hochkonzentrierter organischer Abwässer und Abwasserschlämme durch aerob — thermophile Abbauprozesse*, GWT — Wasser (Abwasser) — 115 (1974), z. 4.
- [3]. Kołaczkowski S. T. Bekasiak I. Patent nr P-167753, 1973.
- [4]. Kołaczkowski S. T. *Dogodna metoda oznaczania BZT*. GW i Techn. Sanit., XLIX (1975) z. 7/8.

Zbigniew Lewicki

OBLICZANIE STRAT HYDRAULICZNYCH W PRZEWODACH CZYNNYCH SIECI WODOCIĄGOWYCH

Streszczenie

Omówiono problem wzrostu oporności przewodów w czasie ich eksploatacji. Dokonano przeglądu i analizy wzorów empirycznych, których używa się do obliczania współczynnika oporności. Podano metodę obliczania strat hydraulicznych w czynnych sieciach wodociągowych.

Summary

The problem of the increasing resistance of water — pipe network in the course of their exploitation and the review and analysis of empirical formulas which to calculation resistance coefficient are used, is presented. A new calculation method of the hydraulic losses in exploited water — pipe network is described.

Wstęp

Zmiany średnicy i chropowatości ścian przewodów wodociągowych, zachodzące w procesie ich wieloletniej eksploatacji, powodują znaczny wzrost strat hydraulicznych w tych przewodach. Przy ciągłym zwiększaniu się zużycia wody, skutki wzrostu oporów przepływu stają się coraz bardziej odczuwalne i niejednokrotnie prowadzą do poważnych zakłóceń w funkcjonowaniu systemów zaopatrzenia w wodę. Zakłócenia te, wyrażające się najczęściej niedostatecznym ciśnieniem wody w różnych punktach zasilanego obszaru, występują stale lub tylko w godzinach szczytowych zużycia wody w mieście. O występowaniu za niskich ciśnień w sieci, świadczą najczęściej alarmujące sygnały odbiorców wody, a znacznie rzadziej wyniki kontrolnych pomiarów ciśnienia.

Rozbudowa istniejących sieci wodociągowych powoduje przeważnie tylko doraźną poprawę warunków zaopatrzenia w wodę. Wymiana starych rurociągów na nowe lub układanie dodatkowych przewodów obok już istniejących, nie może przynieść założonych efektów, jeżeli dokony-

wane będą bez uprzedniego rozpoznania rzeczywistych warunków eksploatacyjnych sieci. Wymiana pomp w pompowniach na nowe o większej wydajności i wysokości podnoszenia, daje również jedynie doraźne efekty eksploatacyjne, przy równoczesnym wzroście zużycia energii elektrycznej. Nadmierne podwyższanie ciśnienia wody w źródłach zasilania sieci, jest przedsięwzięciem ryzykownym, szczególnie w przypadku sieci składających się z dużej ilości przewodów o długim okresie eksploatacji. Zmniejszona wytrzymałość połączeń rurowych i ich uszczelnień przy nadmiernym wzroście ciśnienia, może być przyczyną nagłego zwiększenia się strat wody w sieci.

„Zarastanie” przewodów wyrażające się zmniejszeniem przekroju przepływowego i wzrostem chropowatości wewnętrznej ścianek rur, spowodowane jest przeważnie wciąż jeszcze nie najlepszą jakością wody wodociągowej oraz niewłaściwie prowadzoną eksploatacją sieci. Systematyczne czyszczenie i płukanie przewodów oraz kontrolne pomiary hydrauliczne na sieci, powinny być zawsze podstawą prawidłowej eksploatacji. Konieczne jest także wzmożenie wysiłków nad poprawą efektów uzdatniania wody na istniejących i projektowanych ujęciach oraz intensyfikacja badań nad wpływem jakości wody na stan hydrauliczny sieci wodociągowych.

Prawidłowa eksploatacja, modernizacja i rozbudowa istniejących sieci powinna opierać się na odtworzeniu rzeczywistych warunków eksploatacyjnych całego systemu zaopatrzenia w wodę, na co zwracają uwagę autorzy coraz liczniejszych publikacji na ten temat [4], [5], [9], [14], [18], [23], [27 ÷ 31], [42]. Podstawą do oceny stanu hydraulicznego sieci wodociągowych powinny być pomiary wykonywane bezpośrednio w terenie. Wyniki takich pomiarów umożliwiają przeprowadzanie obliczeń porównawczych i przybliżone określanie warunków eksploatacyjnych. Wyznaczone w obliczeniach natężenia przepływu, ciśnienia i inne parametry określające sprawność hydrauliczną przewodów, stwarzają pełne podstawy do racjonalnej modernizacji sieci i projektowania ich rozbudowy. Wyniki obliczeń można również wykorzystać do opracowania najważniejszych zaleceń eksploatacyjnych dotyczących czyszczenia, płukania i wymiany przewodów. Metody wykonywania pomiarów hydraulicznych sieci wodociągowych oraz aparatura służąca do tego celu, zostały opisane w pracach: [21], [29], [34], [42]. Oryginalny sposób prowadzenia obliczeń porównawczych został przedstawiony na VI sympozjum naukowym nt. „Systemy zaopatrzenia w wodę miast i aglomeracji miejsko-przemysłowych” [4]. Problem obliczeń porównawczych poruszany jest również w pracach [5], [6], [14], [18 ÷ 20], [42]. Podstawowymi problemami występującymi w tego typu obliczeniach, jest ustalenie przestrzennego rozkładu zużycia wody w mieście i jego rejonach oraz określenie sposobu

obliczania strat ciśnienia w rurociągach o podwyższonej chropowatości ścian. Pierwszy z wymienionych problemów, został szczegółowo omówiony w pracy [4], natomiast propozycja rozwiązania drugiego problemu będzie podana w niniejszym artykule.

Sprawność hydrauliczna przewodów wodociągowych

Sprawność hydrauliczną przewodów wodociągowych charakteryzują następujące wielkości:

— współczynnik oporności właściwej C

$$C = \frac{\Delta h}{l \cdot Q^2} \quad \text{s}^2/\text{m}^6 \quad (1)$$

— współczynnik przepływności właściwej M

$$M = \frac{1}{\sqrt{C}} \quad \text{m}^3/\text{s} \quad (2)$$

— współczynnik liniowych oporów tarcia

$$\lambda = \frac{2 g d \Delta h}{l v^2} \quad (3)$$

— chropowatość bezgłęboka k ścianek rurociągu.

Oznaczenia użyte we wzorach (1 ÷ 3):

Δh — strata ciśnienia wody na odcinku przewodu, m s.w.

l — długość odcinka przewodu, m

Q — natężenie przepływu, m^3/s

d — średnica wewnętrzna przewodu, m

v — średnia prędkość przepływu, m/s

Wysokość liniowych strat ciśnienia w przewodach wodociągowych oblicza się na podstawie powszechnie stosowanego wzoru Darcy — Weisbacha:

$$\Delta h_l = \lambda \frac{l}{d} \frac{v^2}{2g} \quad \text{m s.w.} \quad (4)$$

Wzór ten dotyczy całego zakresu przepływów występujących w przewodach zamkniętych, czyli zarówno przepływów laminarnych (uwarstwionych) jak i turbulentnych (burzliwych). W przewodach wodociągowych występuje przeważnie ruch burzliwy. Obszar występowania tego ruchu dzieli się na trzy strefy przepływów:

strefa A — przepływ w rurach hydraulicznie gładkich,

strefa B — przepływ w warunkach zmiennej chropowatości hydraulicznej ścian (strefa przejściowa),

strefa C — przepływ w warunkach stałej chropowatości hydraulicznej ścian (strefa oporów kwadratowych).

W przewodach żeliwnych, stalowych i azbestowo-cementowych najczęściej występujących w sieciach wodociągowych, warunki przepływu są zazwyczaj zbliżone do warunków odpowiadających strefie przejściowej B, rzadziej strefie C. Warunki przepływu odpowiadające strefie A mogą wystąpić jedynie w przewodach szklanych, miedzianych lub z tworzyw sztucznych.

Wysokość miejscowych strat ciśnienia, spowodowanych różnego rodzaju lokalnymi przeszkodami, jak kolana, trójniki, zawory, itp., oblicza się wg wzoru:

$$\Delta h_m = \zeta \frac{v^2}{2g} \quad \text{m s.w.} \quad (5)$$

gdzie: ζ — bezwymiarowy współczynnik oporu miejscowego,
 v — średnia prędkość przepływu za przeszkodą, m/s,
 g — przyspieszenie ziemskie, m/s².

W obliczeniach strat ciśnienia w sieciach wodociągowych opory miejscowe są przeważnie pomijane ze względu na „rzekomo” nieznaczny ich udział w stratach ogólnych. Wyjątkowo wielkość tych strat jest uwzględniana w obliczeniach jako 15% dodatek do strat określonych wg wzoru (4). W rzeczywistości wielkość tego dodatku może się wahać w granicach 5÷30%, w przypadku przewodów o średnicy nominalnej 100÷400 mm [15]. W przewodach o podwyższonej chropowatości wpływ oporów miejscowych na wartość ogólnych strat ciśnienia, może być jeszcze większy ze względu na inkrustację kształtek i armatury.

Istnieje możliwość wyrażania oporów miejscowych przez tzw. „ekwiwalentne” długości l_m , których wielkość określa się z następującej zależności:

$$l_m = \zeta \frac{d}{\lambda} \quad \text{m} \quad (6)$$

Uwzględnianie oporów miejscowych nabiera szczególnego znaczenia w przypadku wykonywania obliczeń porównawczych czynnych sieci wodociągowych, w których ustalenie rzeczywistych strat ciśnienia na poszczególnych odcinkach rurociągów jest zasadniczym problemem. Pomijanie strat miejscowych powoduje, że do obliczeń wprowadzane są stale „za krótkie” długości odcinków [14], [15], [19].

Wprowadzenie pojęcia współczynnika oporności właściwej, pozwala na znaczne uproszczenie obliczeń strat hydraulicznych w rurociągach. Wyznacza się je na podstawie prostej zależności:

$$\Delta h = C l_z Q^2 \quad \text{m s.w.} \quad (7)$$

gdzie:

Δh — wysokość strat hydraulicznych, m s.w.

C — współczynnik oporności właściwej, s^2/m^6

Q — natężenie przepływu, m^3/s

l_z — zastępcza długość odcinka przewodu, stanowiąca sumę długości geometrycznej odcinka i dodatku na opory miejscowe, m.

Wartości współczynnika oporności właściwej C można obliczać według wzoru:

$$C = \frac{8}{g\pi^2} \frac{\lambda}{d^5} \quad s^2/m^6 \quad (8)$$

gdzie: λ — współczynnik liniowych oporów tarcia,

d — średnica wewnętrzna przewodu, m

g — przyspieszenie ziemskie, m/s^2 .

Obliczanie współczynnika oporów tarcia

W wielu rozprawach naukowych krajowych i zagranicznych spotyka się szereg zróżnicowanych wzorów i formuł empirycznych, służących do określania wartości liczbowej współczynnika λ . Zastosowanie większości tych wzorów jest ściśle ograniczone do określonej strefy przepływu i tylko nieliczne spośród nich mają uniwersalny charakter. Współczynnik λ występuje we wzorach w postaci jawnej bądź uwikłanej. W publikacjach krajowych do stosowania w obliczeniach sieci wodociągowych zalecane są wzory: Colebrooka — White'a, Prandtla — Karmana, Nikuradsego, Szewielewa, Waldena, Altšula, Lehmana i Konakowa [6 ÷ 8], [10 ÷ 13], [16], [29 ÷ 34], [36 ÷ 41], [43 ÷ 45], [47 ÷ 48]. Większość wymienionych wzorów dotyczy jedynie rur żeliwnych i stalowych, toteż obliczenia hydrauliczne rurociągów azbestowo-cementowych, winidurowych, polietylenowych itp., należy prowadzić zgodnie z zaleceniami producentów rur.

Spośród wymienionych wzorów najbardziej rozpowszechnionym na świecie jest wzór Colebrooka — White'a, zwany często formułą Prandtla — Colebrooka [1], [2], [14 ÷ 15], [22 ÷ 24], [26], [35], [42]. Wzór ten zalecono do obliczania strat ciśnienia w przewodach wodociągowych na III Międzynarodowym Kongresie Zaopatrzenia w Wodę (Londyn 1955 r.). Ma on następującą postać:

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda}} = -2 \lg \left(\frac{2,51}{Re \sqrt{\lambda}} + \frac{k}{3,71 d} \right) \quad (9)$$

gdzie: λ — współczynnik liniowych oporów tarcia,

Re — liczba Reynoldsa.

$$Re = \frac{v d}{\nu}$$

ν — współczynnik lepkości kinematycznej wody, m^2/s

- d — średnica wewnętrzna przewodu, m
 k — chropowatość wewnętrzna ścian rurociągu, sprowadzona do zastępczej chropowatości piaskowej, m.

Wzór Colebrooka — White'a zalecany jest do stosowania przez „Wytyczne techniczne projektowania komunalnych sieci wodociągowych” [48] oraz normę PN-70/M-34034 [40]. Ze względu na uwikłaną postać niewiadomej λ we wzorze (9), zachodzi konieczność stosowania nomogramów lub wykonywania obliczeń przy użyciu maszyn cyfrowych. Zaletą wzoru Colebrooka — White'a jest jego uniwersalność, gdyż dotyczy on całego zakresu przepływów występujących w przewodach wodociągowych. Spośród innych formuł służących do obliczania wartości współczynnika λ w niniejszej pracy zostaną podane tylko niektóre nie spotykane w literaturze krajowej.

Liebholt [26] proponuje następujące uproszczenie formuły Colebrooka — White'a:

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda}} = A + 2 \lg d \quad (11)$$

$$A = 9,14 - 2 \lg \frac{10^4 k v + 1}{v} \quad (12)$$

- gdzie: d — średnica wewnętrzna przewodu, m
 v — prędkość przepływu wody, m/s
 k — chropowatość ścian rur, m.

Liebholt zaleca przyjmowanie do obliczeń następujących wartości k:

- k = 0,1 mm — dla głównych przewodów wodociągowych,
 k = 0,4 mm — dla przewodów rozdzielczych i miejscowych,
 k = 1,5 mm — dla przewodów ściekowych.

Inną uproszczoną postać formuły Colebrooka — White'a proponuje Steinbacher [14]:

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda}} = -2 \lg \left[\left(\frac{7}{Re} \right)^{0,9} + \frac{k}{3,71 d} \right] \quad (13)$$

Stosowanie tego wzoru prowadzi do uzyskiwania stale za dużych wartości λ . Bardziej skomplikowaną postać funkcji, nie wykazującą podobieństwa do formuły (9) przedstawia Wood [14]:

$$\lambda = a + b Re^{-c} \quad (14)$$

gdzie:
$$a = 0,094 \left(\frac{k}{d} \right)^{0,225} + 0,53 \frac{k}{d}$$

$$b = 88 \left(\frac{k}{d} \right)^{0,44}$$

$$c = 1,62 \left(\frac{k}{d} \right)^{0,134}$$

Wartości λ obliczone wg wzoru (14) są za niskie przy $Re < 20000$, a za wysokie przy $Re > 20000$.

Unger [14] proponuje bardzo zręczne uproszczenie wzoru Colebrooka — White'a, pozwalające otrzymywać podobne wartości:

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda}} = -2 \lg \left(\frac{4,518}{Re} \lg \frac{Re}{7} + \frac{k}{3,71 d} \right) \quad (15)$$

Podane wzory (11), (13), (14) i (15), w których współczynnik λ występuje w postaci jawnej, utworzono przez uproszczenie bądź aproksymację formuły Colebrooka — White'a.

Ciekawą analizę porównawczą wzorów Colebrooka — White'a, Wooda i Ungera przeprowadził Hofer [14]. Porównał on czas trwania obliczeń współczynnika λ przy użyciu wymienionych wzorów. Obliczenia λ wg formuły (9) były przerywane po czterech iteracjach, kiedy błąd w określeniu λ nie przekraczał 1,2%. Przy tych założeniach czas trwania obliczeń 10 000 różnych wartości λ wynosił:

wg Colebrooka — White'a (9) — 4,5 sekundy,

wg Wooda (14) — 9,7 sekundy,

wg Ungera (15) — 2,9 sekundy.

Powyższe zestawienie wykazuje dobitnie, że dążenie do możliwie największego upraszczania wzorów obliczeniowych nie zawsze powoduje skrócenie czasu obliczeń, a jeżeli nawet do tego prowadzi, to dzieje się to zwykle kosztem zmniejszenia dokładności obliczeń.

W dzisiejszych czasach niemal wszystkie obliczenia sieci wodociągowych wykonywane są przy użyciu maszyn cyfrowych. Czas obliczeń wartości λ w stosunku do całkowitego czasu trwania kompleksowych obliczeń sieci wodociągowej, jest niepomniernie mały, niezależnie od tego czy λ występuje we wzorze w postaci jawnej czy też uwikłanej. W związku z tym, do obliczeń strat ciśnienia w przewodach wodociągowych powinny być stosowane wzory pozwalające na uzyskiwanie możliwie najdokładniejszych wyników. Do tej grupy wzorów można zaliczyć niewątpliwie formułę Colebrooka — White'a.

Zmienność współczynnika oporności właściwej

Z analizy wzorów (8 ÷ 10) wynika, że wartości współczynnika oporności właściwej C zależą od następujących parametrów:

- średnicy przewodu,
- bezwzględnej chropowatości ścian,
- średniej prędkości przepływu,
- temperatury wody.

Wpływ zmienności średnicy i chropowatości rurociągów na wartości współczynnika C został szczegółowo przeanalizowany w pracy [33]. Jej autorzy potwierdzili konieczność uwzględniania zmian zachodzących w przewodach (zmniejszanie się średnicy i wzrost chropowatości) w obliczeniach hydraulicznych czynnych sieci wodociągowych.

Zakładanie, że średnica wewnętrzna przewodu jest równa średnicy nominalnej, może prowadzić do bardzo znacznych błędów obliczeniowych. Przykładowo, zmniejszenie się średnicy wewnętrznej w stosunku do nominalnej o 4% w rurociągu o średnicy nominalnej 250 mm, spowoduje wzrost strat ciśnienia o 19,4%. Wpływ wzrostu chropowatości bezwzględnej ścian na zwiększenie się wartości współczynnika C jest również bardzo znaczny i tym większy im mniejsza jest średnica przewodu.

Wpływ zmienności prędkości przepływu i temperatury wody na wartości współczynnika C , został omówiony w pracach [25], [32]. Ustalono w nich, że zmiany temperatury wody wywierają bardzo nieznaczny wpływ na wartości C i wpływ ten maleje ze wzrostem prędkości przepływu. W związku z tym, zaproponowano, by w obliczeniach hydraulicznych sieci wodociągowych przyjmować stałą temperaturę wody $T = 283\text{K} / +10^\circ\text{C}$.

Wpływ prędkości przepływu na wartości współczynnika C jest największy przy małych prędkościach przepływu, kiedy to wysokość strat hydraulicznych osiąga również najmniejsze wartości. Można więc wprowadzić do obliczeń stałe, charakterystyczne prędkości przepływu określone zależnością interpolacyjną:

$$v_c \approx 1,5 d^{0,477} \quad \text{m/s} \quad (16)$$

gdzie:

- v_c — charakterystyczna prędkość przepływu wody w rurociągu, m/s
- d — średnica przewodu, m.

Błąd względny w określaniu wartości C , spowodowany założeniem niezmienniej prędkości przepływu, dochodzi do 13% przy chropowatości $k = 0,4$ mm, jednak przy wzroście k do 3,0 mm nie przekracza 3%.

Błędy względne wynikające z przyjęcia stałej temperatury wody są 3 ÷ 4-krotnie mniejsze od przytoczonych.

Przyjęcie stałej temperatury i prędkości przepływu wody, pozwala na określenie stałych wartości współczynnika oporu tarcia λ_s dla rur o danych średnicach i chropowatościach. Pomimo takich uproszczeń dokładność obliczeń pozostaje wystarczająca, szczególnie w przypadku przewodów o podwyższonej chropowatości ścian ($k \geq 1,5$ mm).

Określenie stałych wartości λ_s umożliwia obliczenie stałych wartości współczynnika oporności właściwej C_s ze wzoru:

$$C_s = 0,082655 d^{-5} \lambda_s \quad \text{s}^2/\text{m}^6 \quad (17)$$

Wartości współczynnika C_s obliczone przy założeniu stałej temperatury wody $T = 283\text{K}$ i charakterystycznych prędkości przepływu v_c zestawiono w tabeli 1. Prędkości charakterystyczne wyznaczono z zależności (16). Jedynie dla chropowatości $k = 6,0$ mm i $k = 10,0$ mm przyjęto do obliczeń nieco inne prędkości w zależności od średnicy rurociągu:

$D_n =$	80 ÷ 150 mm	$v_c = 0,6$ m/s
$D_n =$	200 ÷ 350 mm	$v_c = 0,8$ m/s
$D_n =$	400 ÷ 700 mm	$v_c = 1,1$ m/s
$D_n =$	800 ÷ 1200 mm	$v_c = 1,5$ m/s
$D_n =$	1400 ÷ 2000 mm	$v_c = 2,0$ m/s

Zastosowanie wymienionych prędkości w obliczeniach przewodów o podwyższonej chropowatości ścian ($k \geq 1,5$ mm), nie wpływa znacząco na dokładność obliczeń, gdyż przy takich chropowatościach występuje najczęściej przepływ w strefie C (strefa oporów kwadratowych).

Wzrost oporów przepływu w czasie eksploatacji przewodów

W czasie długoletniej eksploatacji rurociągów zachodzą w nich zmiany, mające istotny wpływ na warunki eksploatacyjne sieci. Wskutek korozyjności wody oraz odkładania się osadów na ściankach rur, następuje znaczny wzrost chropowatości ścian, przy jednoczesnym zmniejszaniu się przekroju przepływowego rur. Efektem tego zjawiska jest stałe wzrastanie oporów przepływu wywołujące spadek ciśnienia wody w całej sieci lub tylko w niektórych jej rejonach.

Opisanemu zjawisku można przeciwdziałać, prowadząc systematyczne czyszczenie i płukanie rurociągów. W codziennej praktyce eksploatacyjnej czynności te są bardzo często zaniedbywane albo też wykonywane sporadycznie. Dowodem na to są między innymi wyniki badań prze-

Tabela 1

**ZESTAWIENIE WARTOŚCI WSPÓŁCZYNNIKA OPORNOŚCI WŁAŚCIWEJ C_s
OBLICZONYCH PRZY ZAŁOŻENIU STAŁEJ TEMPERATURY WODY $T = 283K$
($+10^{\circ}C$) I CHARAKTERYSTYCZNYCH PRĘDKOŚCI v_c**

Średnica nominalna D_n , mm	Prędkość charakte- rystyczna v_c , m/s	Zastępcza chropowatość piaskowa k , mm					
		0,1	0,4	1,5	3,0	6,0	10,0
80	0,45	679,220	844,430	1232,500	1608,600	2209,70	2918,90
100	0,50	206,650	256,660	370,720	478,680	647,80	842,80
125	0,56	62,970	78,191	111,980	143,060	191,05	244,70
150	0,62	23,866	29,651	42,140	53,486	70,72	89,63
200	0,70	15,209	6,4586	0,0717	11,387	14,317	18,508
250	0,78	1,6006	1,9839	2,7643	3,4431	4,4350	5,4820
300	0,85	0,61156	0,75761	1,0490	1,2938	1,6600	2,0360
350	0,91	0,27154	0,33615	0,46297	0,57046	0,72460	0,88320
400	0,98	0,13428	0,16629	0,22811	0,27998	0,35340	0,42880
500	1,08	0,041578	0,051430	0,070047	0,085428	0,10700	0,12880
600	1,18	0,015960	0,019735	0,026734	0,032446	0,040380	0,048310
700	1,26	0,0071159	0,0087913	0,011854	0,014330	0,017750	0,021130
800	1,35	0,0035331	0,0043645	0,0058637	0,0070654	0,0087070	0,010330
900	1,43	0,0019067	0,0023548	0,0031534	0,0037891	0,0046540	0,005503
1000	1,50	0,0010989	0,0013565	0,0018114	0,0027712	0,0026590	0,0031350
1200	1,64	0,00042361	0,00052266	0,00069459	0,00082921	0,0010100	0,0011850
1400	1,82	0,00018897	0,00023134	0,00030828	0,00036732	0,00044520	0,00052090
1600	1,88	0,000094353	0,00011629	0,00015341	0,00018204	0,00021950	0,00025620
1800	2,00	0,000051033	0,000062882	0,000082728	0,000097935	0,00011780	0,00013700
2000	2,10	0,000029473	0,000036298	0,000047632	0,000056271	0,000067650	0,000078460

plywności sieci wodociągowych kilkunastu miast, wykonane w ostatnich latach przez Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej. Również autorzy nielicznych jak dotąd publikacji krajowych i zagranicznych zwracają uwagę na nagminne występowanie zjawiska zmniejszania się przepływności rurociągów w czynnych sieciach wodociągowych [1 ÷ 6], [17], [18], [22], [30 ÷ 32], [35], [42], [46]. Nie uwzględnianie tego faktu przy projektowaniu rozbudowy istniejących sieci, z góry wyklucza możliwość uzyskania pełnych efektów eksploatacyjnych i ekonomicznych już po rozbudowie.

Wyniki badań procesu „zarastania” przewodów wskazują, że jest to proces bardzo skomplikowany, zależny od wielu czynników, których wpływu nie można ściśle określić. Najogólniej biorąc proces ten zależy od następujących czynników:

- okres eksploatacji („wiek”),
- skład fizyczno-chemiczny wody oraz jego zmienność w czasie,
- warunki eksploatacyjne (ciśnienia, prędkości przepływu),
- materiał rur,
- wykonawstwo rurociągów (poziomowanie, izolacje, uszczelnienia, itp.)
- funkcja przewodu i jego usytuowanie w sieci.

Badania i analiza ich wyników spowodowały powstanie nielicznej grupy wzorów empirycznych, określających stopień wzrostu oporności przewodów w procesie ich eksploatacji. Jednakże wzory te nie uwzględniają wszystkich wymienionych czynników, przez co ich stosowanie jest znacznie ograniczone. Niejednokrotnie odnoszą się one tylko do przebadanej sieci, uwzględniając lokalne warunki eksploatacyjne. Najbardziej rozpowszechnione wzory i formuły empiryczne zostaną przedstawione w niniejszej pracy.

Formuła Colebrooka — White’a podana przez Altšula [1], [3], oparta jest na wynikach badań specjalnej amerykańskiej komisji i uzależnia zmniejszanie się przepływności początkowej rurociągu od czasu eksploatacji, pH wody oraz średnicy przewodu:

$$\frac{M_t}{M_o} = - \frac{1}{\beta_o} \lg \left(\frac{t \alpha}{3,7 d} + 10^{-\beta_o} \right) \quad (18)$$

gdzie:

M_o — przepływność początkowa przewodu, m^3/s

M_t — przepływność przewodu po t latach eksploatacji, m^3/s

d — średnica rurociągu, m

$$\beta_o = \frac{C_o}{2 \sqrt{8g}}$$

C_o — współczynnik do wzoru Chezy dla rur nowych,

α — współczynnik zwiększania się chropowatości ścian, którego wartość liczbową określona jest w zależności od pH wody:

$$0,8 \lg \alpha = 3,8 - \text{pH}$$

Kamerštejn [1], [3], [17] w wyniku przeprowadzonych badań przedstawił odmienną formułę, uwzględniającą większą niż wzór (18) liczbę wskaźników składu wody:

$$\frac{M_t}{M_o} = 1 - 0,01 n t^m \quad (19)$$

gdzie:

M_t, M_o, t — jak we wzorze (18)

m, n — parametry, których wartość zależy od średnicy przewodu oraz od składu fizyczno-chemicznego wody, szczególnie od stężenia jonów wodorowych pH, wskaźnika stabilności wody, jej twardości oraz zawartości żelaza i związków organicznych.

Spośród wszystkich wód naturalnych Kamerštejn wyodrębnił pięć charakterystycznych grup wody o różnej intensywności oddziaływania na „zarastanie” rur i określił dla nich konkretne wartości parametrów m, n . Mostkov [35] na podstawie badań Kamerštejna podał formułę określającą zależność wysokości wyniosłości na ściankach rurociągów od liczby lat eksploatacji, średnicy przewodów i składu fizyczno-chemicznego wody:

$$k_t = k_o + \alpha t \text{ mm} \quad (20)$$

gdzie:

k_o — początkowa wysokość wyniosłości na ściankach rur, mm

k_t — wysokość wyniosłości po t latach eksploatacji, mm

α — szybkość wzrastania wysokości wyniosłości, mm/rok; wartość α zależy od średnicy rur i składu wody.

Wartości liczbowe parametrów m, n oraz współczynnika α podane są m.in. w pracach [1], [3], [17], [29], [33]. Identyczną postać jak wzór Mostkova ma formuła ustalona przez Colebrooka — White’a na podstawie badań przewodu wodociągowego w Thirlmere [42]:

$$k = k_A + \alpha t \quad \text{mm} \quad (21)$$

gdzie: k, k_A, α, t — podobnie jak we wzorze Mostkova.

Wzory (20) i (21) przedstawiają linearny wzrost chropowatości ścian w czasie eksploatacji rurociągów. Fakt ten nie znalazł jednak potwierdzenia w wynikach prowadzonych ostatnio badań sieci.

Wydaje się, że omawiane zależności liniowe można stosować jedynie do

pierwszej fazy eksploatacji przewodów, kiedy proces wzrostu oporności jest najszybszy i najbardziej równomierny. W krajach anglo-amerykańskich i RFN stosuje się często empiryczną formułę Williamsa — Hazena, podaną w systemie metrycznym przez Schwinga [42]:

$$v = 0,3545 C_{W-H} d^{0,63} I^{0,54} \quad \text{m/s} \quad (22)$$

gdzie:

- v — średnia prędkość przepływu, m/s,
- d — średnica przewodu, m,
- I — spadek hydrauliczny w postaci ułamka,
- C_{W-H} — współczynnik, którego wartość jest proporcjonalna do chropowatości ścian i zmienna w czasie.

Wartości współczynnika C_{W-H} dla określonych okresów eksploatacji podali Williams i Hazen w ułożonych przez nich tablicach hydraulicznych [46].

Schwing [42] analizując wyniki badań sieci wodociągowej Gelsenkirchen (RFN), znalazł następującą zależność między chropowatością piaskową, średnicą i czasem eksploatacji:

$$\lg \frac{k_s}{d} = \frac{t}{25} - 3,757 \quad (23)$$

- gdzie: k_s — zastępcza chropowatość piaskowa rurociągu, mm
- d — średnica przewodu, mm
- t — czas eksploatacji.

Podana zależność jest słuszna jedynie w odniesieniu do sieci wodociągowej Gelsenkirchen, zasilanej wodami infiltracyjnymi powierzchniowymi i gruntowymi.

Różnorodność form przedstawionych wzorów i formuł empirycznych wskazuje jednoznacznie na dużą złożoność procesu „zarastania” przewodów. Należy oczekiwać, że prace badawcze prowadzone nadal w tym kierunku, pozwolą na ustalenie bardziej uniwersalnych wzorów o większych możliwościach zastosowań. Możliwości wykorzystania wzoru Kármána (19) do określania oporności przewodów nie objętych pomiarami zostały opisane w pracach [4], [5]. Wartości liczbowe parametrów m , n można ustalać na podstawie wyników pomiarów oporności wybranych odcinków sieci oraz danych o zmienności fizyczno-chemicznego składu wody na przestrzeni całego okresu eksploatacji wodociągu. Pomiarami oporności należy obejmować grupy przewodów o różnych średnicach i „wieku”, funkcjonujących w odmiennych warunkach zasilania. Wszystkie omówione wzory uzależniają wzrost oporności rurociągów od czasu ich eksploatacji („wieku” przewodów). Fakt ten znalazł pełne potwierdzenie w wynikach pomiarów oporności, prowadzonych na świecie w

ostatnich latach. W celu dokładniejszego określenia wpływu wszystkich rozważanych czynników na „zarastanie” rurociągów, konieczna jest intensyfikacja prac naukowo-badawczych w tym kierunku oraz szersze niż dotychczas ich propagowanie.

Obliczanie strat ciśnienia w czynnych przewodach wodociągowych

Stosowanie wzorów określających zmiany zachodzące w procesie eksploatacji rurociągów, stwarza możliwość wierniejszego odtworzenia istniejącego stanu sieci aniżeli w przypadku wykonywania tradycyjnych obliczeń, opartych na przyjęciu jednakowej chropowatości $k = 1,2 \div 1,5$ mm dla wszystkich czynnych przewodów.

Chociaż wzory omówione w poprzednim rozdziale niezupełnie opisują zjawisko „zarastania” rurociągów, to jednak ich umiejętne stosowanie umożliwia znaczne zwiększenie dokładności obliczeń strat ciśnienia w przewodach. Dowodem na to mogą być rezultaty obliczeń porównawczych, wykonanych dla sieci wodociągowych dwóch miast, objętych kompleksowymi badaniami terenowymi. W pierwszej fazie przeprowadzono obliczenia sieci przyjmując zgodnie z wytycznymi [48] jednakową chropowatość $k = 1,5$ mm dla wszystkich przewodów. Po porównaniu obliczonych ciśnień z pomierzonymi okazało się, że są one wyższe od pomierzonych przeciętnie o $10 \div 20$ m s.w. Następnie dla tych samych odcinków sieci określono oporność na podstawie wyników pomiarów oraz wzoru Kamerštejna. Ciśnienia obliczone przyz tak określonych opornościach, wykazywały dużą zbieżność z ciśnieniami pomierzonymi i różniły się zaledwie o $2 \div 6$ m s.w. Opisany przykład dowodzi, że obliczanie strat ciśnienia w przewodach czynnych sieci wodociągowych, nie może być prowadzone metodami stosowanymi powszechnie przy projektowaniu nowych sieci.

Straty ciśnienia w rurociągach eksploatowanych powinny być obliczane według następującego wzoru:

$$\Delta h_t = C_t l_z Q^2 \quad \text{m s.w.} \quad (24)$$

gdzie:

Δh_t — wysokość strat ciśnienia w czynnym przewodzie wodociągowym, m s.w.

C_t — współczynnik oporności właściwej przewodu eksploatowanego, s^2/m^6

l_z — zastępcza długość odcinka przewodu, m

Q — natężenie przepływu wody, m^3/s .

Wartości współczynnika C_t można obliczać na podstawie przekształconego wzoru Kamerštejna:

$$C_t = C_o / (1 - 0,01 n t^m)^{-2} \text{ s}^2/\text{m}^6 \quad (25)$$

gdzie:

C_t — jak we wzorze (24), s^2/m^6

C_o — współczynnik oporności właściwej przewodu nowego, s^2/m^6

n, m, t — jak we wzorze (19).

Wartości współczynnika C_o można odczytywać z tabeli 1 dla chropowatości $k = 0,1 \text{ mm}$.

Podsumowanie

Wyniki badań hydraulicznych czynnych sieci wodociągowych wykazują niezbicie, że sprawność tych sieci jest znacznie niższa aniżeli się przypuszcza [3], [4], [9], [17], [31], [34], [35], [42]. Chropowatość badanych przewodów już po krótkim okresie eksploatacji ($10 \div 20$ lat) przekracza wartość $k = 1,5 \text{ mm}$, zalecaną do obliczeń m.in. przez obowiązujące w Polsce wytyczne [48]. Tak więc nawet bardzo dokładne obliczenia prowadzone przy projektowaniu rozbudowy sieci, mogą stwarzać zupełnie fałszywy obraz przyszłych warunków eksploatacyjnych, o ile nie będą poprzedzone badaniami hydraulicznymi i analizą istniejącego stanu sieci. Przybliżone określanie rzeczywistych warunków eksploatacyjnych jest możliwe na podstawie wyników obliczeń porównawczych sieci wodociągowych. Wyznaczone w ten sposób współczynniki C_t mogą zostać wykorzystane nie tylko do obliczeń rozbudowywanej sieci, ale również do prognozowania dalszych zmian oporności przewodów. Umożliwia to wybór najracjonalniejszego i najbardziej efektywnego sposobu eksploatacji sieci.

Nawet przybliżone określanie rzeczywistych wartości współczynników oporności i przepływności właściwej czynnych przewodów wodociągowych pozwala na znaczne uściślenie obliczeń strat hydraulicznych w czynnej sieci wodociągowej. Jest to niewątpliwie następny krok w kierunku doskonalenia metod projektowania i eksploatacji systemów zaopatrzenia w wodę miast i wsi.

SPIS LITERATURY

- [1]. Altšul A. D., *Gidravliceskie poteri na trenie v truboprovodach*. Gosenergoizdat, Moskva — Leningrad 1963.
- [2]. Altšul A. D., *Gidravliceskie soprotivlenija*. Izd. „Nedra”, Moskva 1970.

- [3]. Altšul A. D., Kamerštejn A. G., *Uvelicenie soprotivlenija truboprovodov v processe ich ekspluatacii*. Gidrotechničeskoje stroitelstvo, 7/1949.
- [4]. Bielecki K., Galik S., Lewicki Z., Mielcarzewicz E., Pełka H., *Badania i ocena przydatności do dalszej eksploatacji miejskich sieci wodociągowych*. Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej nr 37, Wrocław 1975.
- [5]. Bielecki K., Lewicki Z., Mielcarzewicz E. W., Pełka H., *Untersuchungen und Beurteilung der Hydraulik in Betrieb befindlicher Wasserversorgungsleitungen als Grundlage für die Projektierung ihres Ausbaus*. Hochschule für Bauwesen, Leipzig 1975.
- [6]. Brydak-Jeżowiecka D., Jeżowiecki J., *Zastosowanie wzorów WODEGO (Szewielewa) do obliczania jednostkowych strat ciśnienia w przewodach wewnętrznych instalacji wodociągowych*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna Nr 9, 1970.
- [7]. Byłka H., Grabarczyk C., *Analiza wpływu zmian chropowatości i średnicy przewodów na dokładność obliczeń hydraulicznych*. Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej Nr 37, Wrocław 1975.
- [8]. Czetwertyński E., Utrysko B., *Hydraulika i hydromechanika*. PWN, Warszawa 1969.
- [9]. Egilskij J., *Modelirovannyje sistemy vodosnabżenija i raščety jejo rekonstrukcii*. Ziliščnoje Komunalnoje Choziajstvo 11/1968.
- [10]. Gabryszewski T., *Wodociągi*. PWN, Warszawa 1973.
- [11]. Grabarczyk C., Szymaczek E., *Kryteria rozstrzygające strefę przepływu w rurociągach*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna Nr 3, 1973.
- [12]. Grabarczyk C., Szymaczek E., *Wyznaczanie wartości współczynnika liniowego oporu hydraulicznego dla przejściowej strefy burzliwego przepływu w rurach chropowatych*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna Nr 2, 1974.
- [13]. Grabarczyk C., Szymaczek E., *Wyznaczanie wartości współczynnika liniowego oporu hydraulicznego dla przejściowej strefy burzliwego przepływu w rurach chropowatych*. Materiały Konferencyjne PZITS, Poznań 1973.
- [14]. Hofer P., *Beurteilung von Fehlern in Rohrnetzberechnungen*. GWF — Gas/Erdgas 114 (1973) H. 3.
- [15]. Hofer P., *Der Einfluss von Einzelwiderständen auf die Rohrnetzberechnung*. GWF — Gas/Erdgas 112 (1971) E. 11.
- [16]. Jankowski Z., Kurpisz Ł., *Obliczanie współczynnika tarcia. Nomogram*. Gospodarka Paliwami i Energią Nr 3, 1970.
- [17]. Kamerštejn A. G., *Meroprijatia po sochraneniu propusknoj sposobnosti vodoprovodnych trub*. Gostroizdat 1950.
- [18]. Kottmann A., *Ermittlung der Rauigkeit von Versorgungsnetzen auf der Grundlage kurzzeitig gemessener Entnahmen*. GWF — Wasser/Abwasser 113 (1972) H. 6.
- [19]. Kottmann A., *Fehler bei Rohrnetzberechnungen*. GWF — Gas/Erdgas 114 (1973) H. 2.
- [20]. Kottmann A., Dutschka K., *Zur Genauigkeit von Druckmessungen für eine Rohrnetzberechnung auf elektronischen Datenverarbeitungsanlagen*. GWF — Gas/Erdgas 111 (1970) H. 5.
- [21]. Kottmann A., Frasch H., *Druck — und Mengenmessung als Grundlage für elektronische Rohrnetzberechnungen*. GWF — Gas/Erdgas 107 (1966) H. 45.

- [22]. Kottmann A., Hofer P., *Überlegungen zur Definition der Rohrwandrau-
higkeit*. GWF — Gas/Ergas 111 (1970) H. 3 u. 112 (1971) H. 11.
- [23]. *Know what's happening in your water system*. The American City, June 1972.
- [24]. Lehman J., *Widerstandsgesetze der turbulenten Strömung in geraden Stahl-
rohren*. Gesundheits Ingenieur, 1961.
- [25]. Lewicki Z., *Analiza wpływu zmian temperatury oraz prędkości przepływu
na wartość współczynników oporności i przepływności właściwej przewodów
wodociągowych obliczone według wzoru Colebrooka — White'a*. Instytut Inżynierii
Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, Komunikat Nr 18, Wro-
cław 1973.
- [26]. Liebhold F., *Vereinfachte Berechnung der Druckhöhen in Rohrleitungen*.
Gesundheits Ingenieur, 1960.
- [27]. Łyp B., *Metoda oceny funkcjonowania sieci magistral wodociągowych w wiel-
kim mieście*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna Nr 5, 1974.
- [28]. Łyp B., *Metoda oceny funkcjonowania sieci magistral wodociągowych w mie-
ście i jej zastosowanie w modelu obliczeniowym dla Warszawy*. Prace Nauko-
we Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej Nr 37,
Wrocław 1975.
- [29]. Mielcarzewicz E., *Obliczenia hydrauliczne układów wodociągowych*. Ar-
kady, Warszawa 1965.
- [30]. Mielcarzewicz E., *O celowości badania sprawności hydraulicznej czyn-
nych sieci wodociągowych*. Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Sanitarnej
i Wodnej Politechniki Wrocławskiej Nr 12, Wrocław 1971.
- [31]. Mielcarzewicz E., *Badania oporności hydraulicznej czynnych sieci wo-
dociągowych — podstawą prawidłowej eksploatacji i projektowania wodocią-
gów*. Materiały Konferencyjne PZITS, Poznań 1973.
- [32]. Mielcarzewicz E., Lewicki Z., *O możliwości uproszczenia obliczeń
strat hydraulicznych w przewodach wodociągowych o podwyższonej chropo-
watości ścian*. Materiały Konferencyjne PZITS, Poznań 1973.
- [33]. Mielcarzewicz E., Pełka H., *Analiza wpływu zmian średnicy i chro-
powatości ścian rurociągu na współczynniki oporności i przepływności właści-
wej przewodu, obliczone na podstawie wzoru Colebrooka — White'a*. Prace Na-
ukowe Instytutu Inżynierii Sanitarnej i Wodnej Politechniki Wrocławskiej Nr
9, Wrocław 1970.
- [34]. Mielcarzewicz E., Pełka H., *Metodyka i wstępne wyniki badań prze-
pływności przewodów wodociągowych*. Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Sa-
nitarnej i Wodnej Politechniki Wrocławskiej Nr 12, Wrocław 1971.
- [35]. Mostkov M. A., *Gidravličeskij spravočnik*. Gostroizdat, Moskva 1954.
- [36]. Mysiak M., *Wodociągi*. PWN, Wrocław 1970.
- [37]. Nowakowski E., *Uwagi do normy PN-64/M-34034. Rurociągi. Obliczenia
strat ciśnienia*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna Nr 8, 1970.
- [38]. Petrozolin W., *Projektowanie sieci wodociągowych*. Arkady, Warszawa
1974.
- [39]. Piotrowski J., *Nowe badania współczynników oporu w przewodach wo-
dociągowych*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna Nr 1, 1962.
- [40]. PN-70/M-34034 *Rurociągi. Zasady obliczeń strat ciśnienia*.
- [41]. Sawicki W., Wierzbicki K., *Stosowanie rur z tworzyw sztucznych w
wodociągach i ich charakterystyka hydrauliczna*. Materiały Konferencyjne
PZITS, Poznań 1973.
- [42]. Schwing V., *Rauhigkeitsmessungen in Wasserversorgungs leitungen als*

- Grundlage exakterer Rohrnetzberechnungen*. GWF — Wasser/Abwasser 108 (1967) H. 8.
- [43]. Troskolański A. T., *Hydromechanika*. WNT, Warszawa 1967.
- [44]. Walden H., Sawicki W., *Tablice i nomogramy do obliczania strat ciśnienia w przewodach wodociągowych*. Arkady, Warszawa 1968.
- [45]. Wichowski W., *Obliczanie optymalnych oporów hydraulicznych dla burzliwych przepływów wody i ścieków*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna Nr 12, 1970.
- [46]. Williams G. S., Hazen A., *Hydraulic Tables*. John Wiley u. Sons, Inc., New York u. London, 1960.
- [47]. *Wodociągi i Kanalizacja. Poradnik*. Arkady, Warszawa 1971.
- [48]. Zarządzenie Nr 8 Ministra Gospodarki Komunalnej z dnia 17 stycznia 1964 r. w sprawie projektowania komunalnych sieci wodociągowych. Załącznik: Wytyczne techniczne projektowania komunalnych sieci wodociągowych. Dz. U. Nr 8, Warszawa 1964.

Hanna Labijak

Stanisław T. Kołaczkowski

PORÓWNANIE DWÓCH SPOSOBÓW PŁUKANIA FILTRÓW WODOCIAŁOWYCH

Streszczenie

Porównano dwa sposoby płukania filtrów piaskowych samą wodą oraz mieszaniną wody i powietrza, uzyskaną w strumienicy. Podano wyniki badań i wyprowadzono wnioski. Dalsze badania w toku.

Summary

Two methods of grit washing with a mixture of water and air from jet washer and with water only are compared. The results of investigations and conclusions are given. Further investigations are continued.

I. Wstęp

Proces płukania złóż filtrów pospiesznych decyduje o następującym po nim procesie filtracji wody, jest niezbędny dla należytego działania złóż filtracyjnych, dla skuteczności usuwania z wody zawiesin np. cząstek związków żelaza i manganu. W dostępnych u nas podręcznikach podaje się wzory na obliczanie prędkości przepływu wody płucznej potrzebnej do uzyskania żądanej ekspansji złoża, brak jest jednak szczegółowych danych dla obliczenia skutecznego płukania tego złoża. Skutecznego tzn. optymalnego z uwagi na zużycie wody płucznej i dobre działanie złoża w czasie cyklu filtracyjnego.

Pierwsze w Polsce badania nad procesem płukania złóż filtracyjnych prowadzono w latach 1969—1970 [4]. Na ich podstawie opracowano wzory i wykresy pozwalające ustalić wielkość ekspansji jako funkcji prędkości przepływu wody płucznej. W roku 1971 ukazała się praca nt. płukania filtrów mieszaniną wody i powietrza, uzyskaną w strumienicy [2], a w roku 1976 praca pt. „Analiza procesu płukania filtrów pospiesznych” [5], w której ujęto teoretyczne podstawy tego procesu, omówiono znane dotąd wzory i wskazano kierunek dalszych badań.

Mgr inż. Hanna Labijak — Politechnika Poznańska

Prof. dr Stanisław T. Kołaczkowski — Wyższa Szkoła Inżynierska w Zielonej Górze

W praktyce wodę do płukania doprowadza się:

- z rurociągu ciśnieniowego wody czystej lub wody surowej przez regulator bezpośredniego działania,
- ze zbiornika dolnego wody czystej za pomocą pompy niskiego ciśnienia,
- grawitacyjnie ze zbiornika górnego magazynującego wodę do płukania.

Powietrze do płukania może być:

- doprowadzane przez sprężarkę do rurociągu wody płucznej lub bezpośrednio do filtru,
- zasysane za pomocą strumienicy zainstalowanej na rurociągu doprowadzającym wodę do płukania.

Eksplotatorzy filtrów chętnie stosują do płukania obok wody dodatkowo powietrze. Tego typu modyfikacja klasycznego sposobu płukania samą wodą według nich ma spełniać dwa zadania: 1° — poprawić efekt płukania przez lepsze oczyszczanie ziaren złoza, 2° — zmniejszyć zużycie czystej wody na jedno płukanie. Do tej pory nie przeprowadzono jednak szczegółowej analizy porównującej technologiczne i ekonomiczne aspekty płukania różnymi sposobami. Polski normatyw do projektowania [3] zaleca w zależności od rodzaju filtru jeden, dwa lub trzy sposoby płukania, lecz nie warunkuje względami technologicznymi wyboru jednego z nich. Również względy ekonomiczne nie są przekonujące. W analizie porównawczej wskaźnikiem ekonomicznym może być ilość wody zużytej na jedno płukanie 1 m² filtru $V = q_w \cdot T$. Na podstawie zalecanych w normatywie intensywności q_w i czasów płukania T dla wybranego filtru, zestawiono w tabeli 1 minimalne i maksymalne ilości wody potrzebnej na jedno płukanie filtru, ale prowadzone różnymi sposobami.

Tabela 1

**PORÓWNANIE ILOŚCI WODY
DO PŁUKANIA FILTRÓW PIASKOWYCH O UZIARNIENIU $d_{sr} = 0,7 \div 1,2$ mm
PRZEZNACZONYCH DO USUWANIA ZAWIESIN W ILOŚCI $60 \div 80$ mg/dm³
WG WYTYCZNYCH [3]**

Sposób płukania	Zalecana intensywność przepływu wody q_w [dm ³ /s · m ²]	Zalecany czas płukania T [min]	Obliczeniowa ilość wody na 1 płukanie V [m ³ /m ²]
Samą wodą	10 ÷ 15	4 ÷ 6	2,4 ÷ 5,4
Jednocześnie wodą i powietrzem	6 ÷ 10	7 ÷ 10	2,52 ÷ 6,0
Oddzielnie wodą i powietrzem	6 ÷ 18	6 ÷ 10	2,16 ÷ 10,8

Z tabeli tej wynika, że najmniej wody zużywa się przy płukaniu sama wodą. W pozostałych przypadkach, oprócz większego zużycia wody, dochodzą koszty eksploatacji urządzeń doprowadzających powietrze. Istnieje więc uzasadniona konieczność przeprowadzenia szerszych badań, aby w sposób najbardziej obiektywny rozstrzygnąć powyższe wątpliwości.

II. Część doświadczalna

1. Metodyka badań

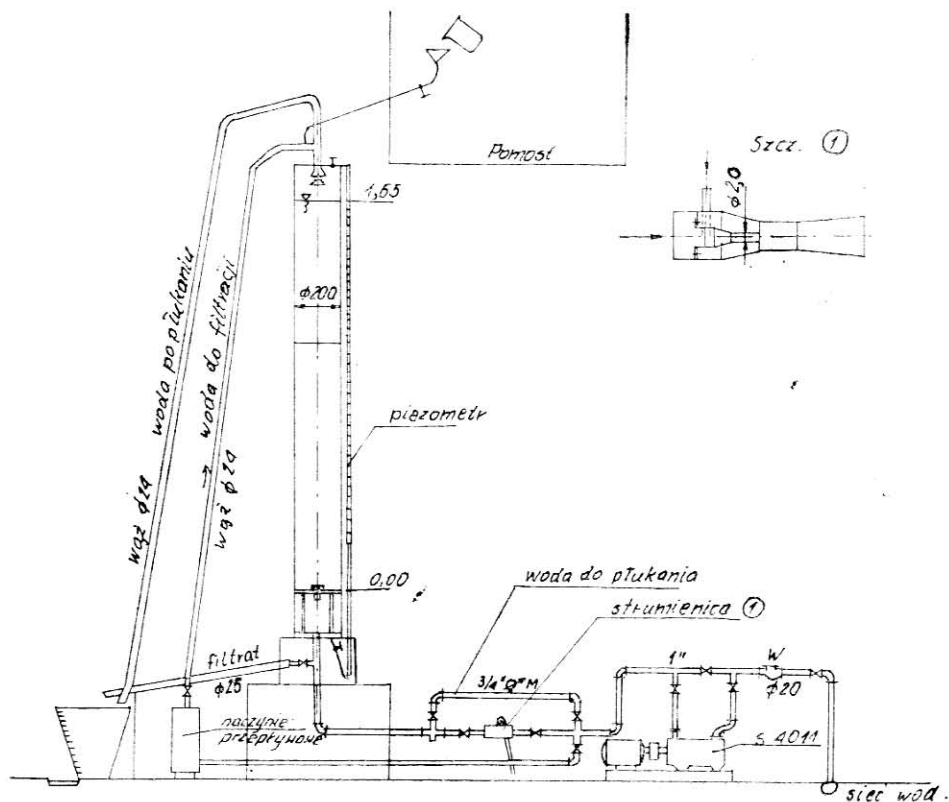
W tej pracy podjęto jedną z pierwszych prób jakościowego porównania dwóch sposobów płukania złóż filtracyjnych: najdawniej stosowanego sposobu — samą wodą, z mało znanym jeszcze, ale zastosowanym już w kilku krajowych stacjach uzdatniania wody, sposobem płukania filtrów za pomocą mieszaniny wodno-powietrznej uzyskanej w strumienicy. Porównano również wpływ tych sposobów płukania na proces filtrowania przez piaskowe złożo filtru pospiesznego.

W tym celu dla obydwu sposobów przeprowadzono badania dotyczące:

- 1) zmian wysokości złoża w czasie płukania,
- 2) zmian zawartości żelaza w wodzie popłucznej,
- 3) zmian oporów czystego złoża w czasie filtrowania wody,
- 4) zmian oporów złoża zamulonego osadami dodanymi do wody w sposób porcjowany,
- 5) głębokości przenikania zanieczyszczeń,
- 6) zmian jakości filtratu.

Badania wykonano na stanowisku doświadczalnym w Instytucie Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej. Schemat stanowiska przedstawiono na rysunku 1.

W początkowych cyklach badań z czystym złożem filtracyjnym, woda do filtru doświadczalnego, zarówno do płukania, jak i do filtracji, była doprowadzana w sieci wodociągowej rurociągiem stalowym 1". W czasie przeprowadzonych badań własności fizyczne i skład chemiczny wody przed filtrem oraz po filtrze były następujące: temperatura wody $14,0 \div 15,5^{\circ}\text{C}$ przy temperaturze powietrza $17 \div 20^{\circ}\text{C}$, mętność wody $0 \div 5 \text{ mg/dm}^3$ SiO_2 , barwa $10 \div 15^{\circ}$ Pt, żelazo całkowite $0,04 \div 0,3 \text{ mg/dm}^3$, tlen rozpuszczony $8,0 \div 8,5 \text{ mg/dm}^3$ O_2 . W czasie badań ze złożem zamulonym do wody doprowadzano jednorazowo po $0,5 \text{ dm}^3$ zawiesiny otrzymanej z rozpuszczenia w 2 dm^3 wody $67,5 \text{ g Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i dodania 100 cm^3 40-procentowej wody amoniakalnej NH_4OH . Rurociąg doprowadzający wodę do filtru wyposażony był w aparaturę kontrolno-po-



Rys. 1. Schemat stanowiska doświadczalnego

miarową natężenia przepływu i ciśnienia wody oraz kurek do poboru prób wody przed filtrem. Na rurociągu doprowadzającym wodę do płukania zainstalowana była strumienica z dyszą $\varnothing 2,0$ mm. Dodatkowo na doprowadzeniu istniała możliwość zwiększenia wydajności i ciśnienia wody za pomocą pompy typu S4011. Filtrat oraz woda po płukaniu były odprowadzane grawitacyjnie do kanalizacji poprzez naczynia do objętościowego pomiaru natężenia przepływu. Filtr wypełniony był złożem składającym się z warstwy podtrzymującej o wysokości 0,15 m oraz z warstwy czynnej o wysokości 0,90 m. Materiałem filtracyjnym był piasek kwarcowy. Drenaż stanowiło dno stalowe z jedną krótką dyszą filtracyjną. Dla przypadku płukania filtru samą wodą, badania były prowadzone przy intensywności przepływu wody do płukania q_w w zakresie od 14,5 do 20,3 $\text{dm}^3/\text{s} \cdot \text{m}^2$ przy ciśnieniu wody zmieniającym się w zakresie $1,4 \div 2,1$ atn oraz po włączeniu pompy przy intensywności $q_w = 24,5 \text{ dm}^3/\text{s} \cdot \text{m}^2$ i ciśnieniu 3,2 atn. Czas płukania wynosił od 3 do 60 mi-

nut. Prędkość filtracji po płukaniu samą wodą zmieniano od 1,0 do 21,5 m/h. Dla przypadku płukania filtru za pomocą strumienicy zakres intensywności przepływu wody podczas płukania q_w wynosił od 4,85 do 5,35 $\text{dm}^3/\text{s} \cdot \text{m}^2$, przy stosunku zmieszania powietrza do wody równym 0,5 i ciśnieniu wody przed strumienicą zmieniającym się w zakresie $2,4 \div 3,5$ atn (bez uruchomienia pompy) oraz przy q_w w zakresie od 7,5 do 8,1 $\text{dm}^3/\text{s} \cdot \text{m}^2$ przy stosunku zmieszania powietrza do wody równym 1,4 i ciśnieniu ok. 7,0 atn po włączeniu pompy. Czas płukania przy użyciu strumienicy wynosił od 5 do 60 minut. Prędkość filtracji po płukaniu strumienicą zmieniano w zakresie od 1,0 do 19,0 m/h. Natężenie dopływu wody do filtru regulowano ręcznie zaworem zainstalowanym na rurociągu doprowadzającym wodę z sieci. Pomiaru ilości wody do płukania oraz do filtracji dokonywano metodą objętościową. Do kontroli pomiaru zastosowano wodomierz. Badania w czasie filtracji przeprowadzano w układzie grawitacyjnym ze zwierciadłem wody usytuowanym na wysokości 0,6 m nad powierzchnią złoża. Opór całkowity złoża w czasie filtracji mierzono za pomocą rurki piezometrycznej podłączonej do dna filtru. Wysokość złoża w czasie płukania mierzonego bezpośrednio przy miarem umocowanym na stałe na szklanej obudowie filtru.

Badania prowadzone na czystym złożu filtracyjnym obejmowały wyznaczenie strat ciśnienia h_z podczas przepływu czystej wody przez złoże przy różnych prędkościach filtracji v_f po uprzednim wypłukaniu złoża wodą lub mieszaniną wodno-powietrzną uzyskaną w strumienicy. Jednocześnie obserwowano przebieg płukania przy różnych intensywnościach przepływu wody oraz dokonywano pomiaru wysokości złoża przed płukaniem, w czasie płukania i po płukaniu. Wykonano 7 serii pomiarowych dla płukania samą wodą oraz 7 serii dla płukania strumienicą.

Badania na złożu zamulonym osadami wodorotlenku żelaza miały na celu przede wszystkim wyznaczenie dla różnych prędkości filtracji v_f strat ciśnienia h_t podczas przepływu wody przez złoże, do którego doprowadzono porcję osadów w ilości 500 cm^3 (stymulujących odpowiednio czas filtracji t_1). Wykonano 2 serie pomiarów strat ciśnienia h_{t1} po płukaniu złoża samą wodą oraz 2 serie po płukaniu strumienicą. Obserwowano także przebieg płukania oraz zmiany zawartości żelaza w wodzie popłucznej po obydwu sposobach płukania. W czasie filtrowania wody przez złoże zanieczyszczone najpierw jedną porcję osadów (500 cm^3), a następnie, po pewnym czasie filtrowania, drugą taką samą porcję osadów, mierzono głębokość wnikania zanieczyszczeń na podstawie intensywności zabarwienia $\text{Fe}(\text{OH})_3$ w złożu oraz w odstępach co około 10 minut kontrolowano jakość filtratu. Po wypłukaniu złoża wyznaczono ponownie charakterystykę $h = f(v_f)$ czystego złoża.

2. Wyniki badań

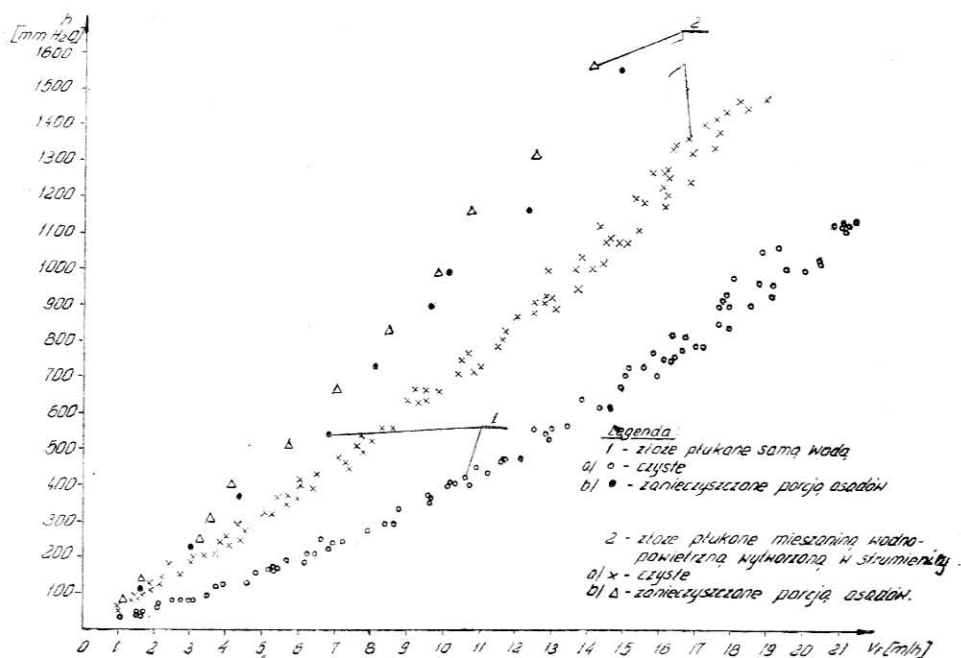
1) Obserwacje przebiegu procesu płukania

W toku obserwacji zauważono istotne różnice w charakterze płukania filtru samą wodą oraz mieszaniną wodno-powietrzną uzyskaną w strumienicy. W złożu czystym konsekwencją płukania samą wodą było łagodne uniesienie się (ekspansja) złoża, jego cyrkulacja w kierunku od środka do ścian bocznych filtru, a także uwarstwienie się złoża po zakończonym płukaniu podobnie, jak podczas sedimentacji cząstek. Wyplukiwanie osadów z filtru zachodziło szybko. Osady zgromadzone w górnych warstwach złoża płynęły w zwartej masie tworząc silną falę zanieczyszczenia. Po niej woda płuczna była słabiej zabarwiona, a po 10 minutach optycznie była zupełnie czysta. Jednak na powierzchni złoża pozostawały duże kłaczkowate wodorotlenki żelazowe, których strumieniem samej wody nie można było z filtru usunąć. Poddane analizie chemicznej próbki wody po czasie płukania równym jednej, dwóm i trzem minutom (metodą rozcieńczeń) wykazały zawartość w nich odpowiednio: 25, 10 i 6 mg Fe/dm³. Płukanie z zastosowaniem strumienicy, pomimo stosowanych mniejszych wartości intensywności przepływu wody, charakteryzowało się dużo większą burzliwością przepływu i intensywniejszym mieszaniem się warstw złoża. Ruch pęcherzyków powietrza, powodujący pulsację, był przyczyną „utrząsania się” złoża oraz intensywnego oczyszczania ziaren. Bliższą charakterystykę przebiegu tego płukania w większym zakresie q_w oraz q_p/q_w znaleźć można w pracy [2]. Po zakończeniu płukania ziarna złoża ze względu na bardzo małą lub nawet ujemną ekspansję przy płukaniu nie mogły uwarstwić się. Woda popłuczna optycznie wyglądała na idealnie zmieszaną. Zawartość żelaza w tej wodzie po jednej, dwóch i trzech minutach płukania wynosiła 14, 10 i 1 mg/dm³. Zabarwienie wody popłucznej w czasie od 5 do 10 minut obniżało się, ale wolniej w porównaniu do płukania samą wodą. Nie zaobserwowano na powierzchni złoża żadnych kłaczek, zostały one prawdopodobnie rozbite na mniejsze i wyniesione na zewnątrz. Dokładniejsze badania wody po płukaniu innego zażelazowanego filtru przy użyciu powyższych sposobów płukania znajdują się w pracy [1]. W dalszym ciągu obserwacji i pomiarów stwierdzono, że dla intensywności płukania filtru samą wodą w zakresie $q_w = 14,5 \div 24,5 \text{ dm}^3/\text{s} \cdot \text{m}^2$, wysokość warstwy czynnej złoża w czasie płukania wynosiła 101 do 121 cm. Natomiast wysokość złoża zaraz po płukaniu wynosiła od 92 do 93 cm. Po dłuższej filtracji złoże obniżyło się do 90 cm. Podczas płukania złoża mieszaniną wodno-powietrzną uzyskaną w strumienicy dla intensywności przepływu wody $q_w = 5 \div 8 \text{ dm}^3/\text{s} \cdot \text{m}^2$ i stosunku mieszania $q_p/q_w = 0,5 \div 1,4$, wysokość złoża w czasie płukania oraz po zakończonym płukaniu wynosiła

od 82,5 do 92 cm, a więc występowała ekspansja ujemna. Najniższy poziom powierzchni złoża po dłuższym czasie filtracji zaobserwowano na rzędnej 82 cm. Na podstawie największej wartości wysokości złoża rozluźnionego, pozostającego w stanie spoczynku i najmniejszej wysokości złoża utręśionego oraz wysokości złoża nasypianego nieposegregowanego można obliczyć minimalną i maksymalną porowatość badanego złoża.

2) Wpływ sposobu płukania na filtrację w czystym złożu

W wyniku przeprowadzonych badań wyznaczono zależność oporów czystego złoża filtracyjnego h od prędkości filtracji v_f dla dwóch przypadków: po wypłukaniu złoża samą wodą oraz mieszaniną wody i powietrza wytworzoną w strumienicy. Graficzną interpretację wyników badań przedstawiono na rys. 2 (zależność 1a, 2a). Błąd względny pomiarów dla obydwu zależności wynosi maksimum 15%. Z wykresu tego widać, że opór filtracyjny badanego czystego złoża po płukaniu mieszaniną wodno-powietrzną wytworzoną w strumienicy, jest wyższy dla tych sa-



Rys. 2. Graficzne rozwiązanie optymalizacji izolacji termicznej ściany, wg [19] (opisy w tekście)

Tabela 2

**ŚREDNIE WARTOŚCI OPORÓW BADANEGO CZYSTEGO ZŁOŻA
W ZALEŻNOŚCI OD PRĘDKOŚCI FILTRACJI I SPOSOBU PŁUKANIA
WYZNACZONE Z DANYCH DOŚWIADCZALNYCH (RYS. 2)**

Prędkość filtracji v_f		Średni opór czystego złoża h [mm H ₂ O]	
m/h	mm/s	po płukaniu samą wodą	po płukaniu strumienicą
5	1,4	150	300
10	4,2	380	680
15	2,8	680	1120

mych wartości prędkości filtracji w porównaniu z oporem filtracji po płukaniu filtru samą wodą. Na podstawie uzyskanych wyników badań wyznaczono średnie wartości oporu czystego złoża w zależności od sposobu płukania dla prędkości filtracji 5, 10, 15 m/h (tabela 2).

3) Wpływ sposobu płukania na proces filtrowania przez złożo zanieczyszczone

W wyniku przeprowadzonych badań ze złożem zanieczyszczonym otrzymano inne zależności oporów złoża filtracyjnego h_t od prędkości v_f dla tych samych sposobów płukania. Na rysunku 2 zależność 1b odnosi się do złoża płukanego samą wodą i zanieczyszczonego porcją osadów, a zależność 2b do złoża płukanego mieszaniną wodno-powietrzną i zanieczyszczoną taką samą porcją osadów. Uzyskane wartości dla przyjętych osadów są również większe dla złoża płukanego strumienicą w porównaniu ze złożem płukanym samą wodą. Zakres wartości oporów mierzonych w czasie od 0,5 do 3,5 godzin od momentu wprowadzenia zanieczyszczenia, w zależności od stopnia zanieczyszczenia złoża, prędkości v_f i sposobu płukania obrazuje tabela 3.

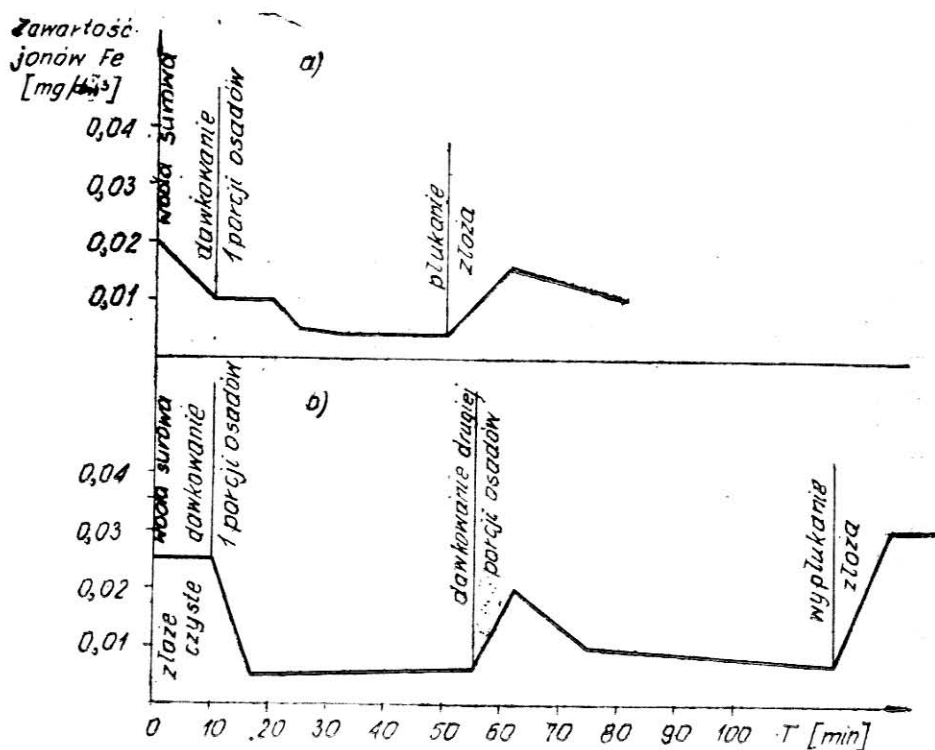
Obserwacje głębokości wnikania zanieczyszczeń na podstawie intensywności zabarwienia złoża wykazują, że dla złoża płukanego samą wodą po wprowadzeniu 1 porcji zanieczyszczeń po 10 minutach filtracji grubsze zanieczyszczenia wniknęły na głębokość około 1,0 cm (intensywne zabarwienie złoża), drobniejsze na ok. 5,0 cm (słabsze zabarwienie złoża). Po 0,5 godzinie filtracji stan ten utrzymywał się. Po wprowadzeniu 2 porcji osadów i po 10 minutach filtracji grubsze zanieczyszczenia pozostały na głębokości ok. 1,0 cm, drobniejsze natomiast weszły na ok. 20 cm. W przypadku złoża płukanego strumienicą po dodatku 2 porcji osadów i po 10 minutach filtracji grubsze zanieczyszczenia wniknęły na głębokość ok. 12 cm, drobniejsze na ok. 32 cm, w czasie od 0,5 do 1,5 godziny grubsze dotarły do 14 cm, a drobniejsze do 33 cm.

Tabela 3

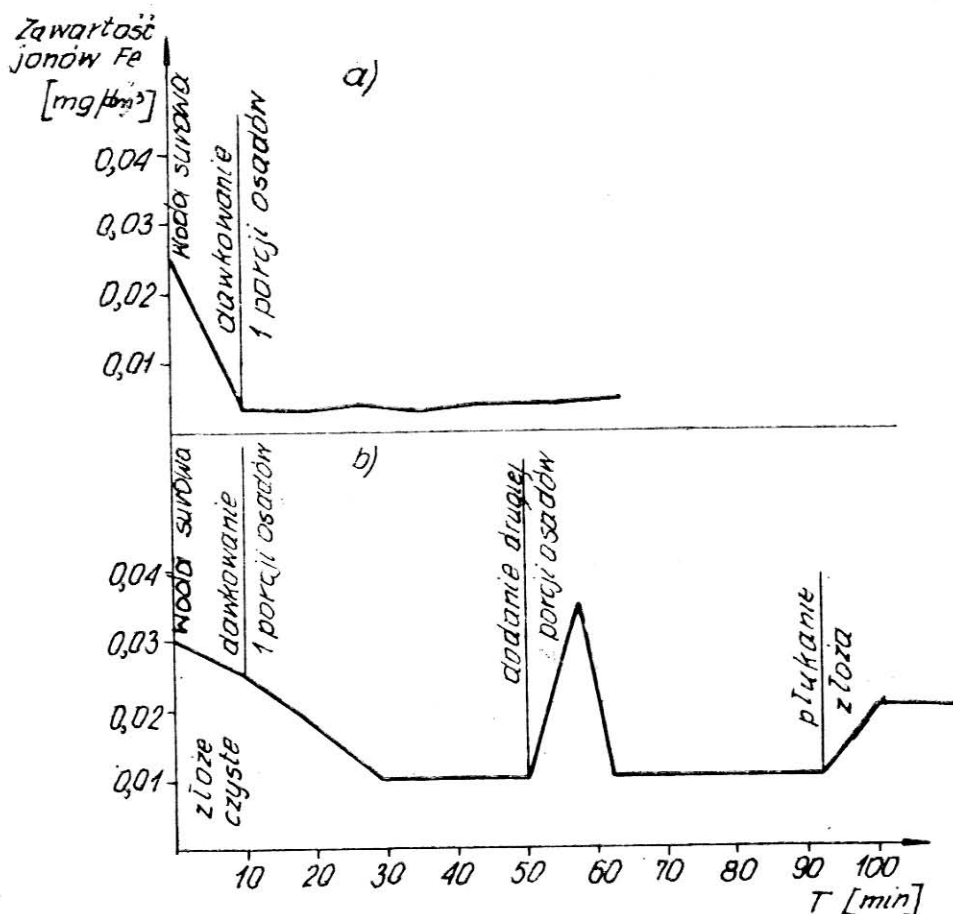
**WARTOŚCI OPORÓW FILTRACJI MIERZONE W CZASIE
W ZALEŻNOŚCI OD PRĘDKOŚCI FILTRACJI, SPOSOBU PŁUKANIA
I STOPNIA ZANIECZYSZCZENIA ZŁOŻA**

Sposób płukania złoza		Samą wodą				Mieszaniną w-p ze strumienicy			
stan złoza		czyste po płukaniu			zaniecz. porcją osadów	czyste po płukaniu			zaniecz. porcją osadów
Czas filtrowania	T [h]	1	1	3	1	1	2	3,5	1
Zakres pomiaru prędkości filtrowania	v_f [m/h]	4,85÷5,2	10,0÷10,3	14,4÷15,8	12,0÷12,8	5,0÷5,5	9,9÷11,0	13,2÷15,3	9,2÷9,6
Zakres pomiaru oporów filtracji	h [mm H ₂ O]	160÷165	395÷460	660÷725	1080÷1165	325	700÷760	1035÷1100	950÷990
Średnie wartości (ważone)	v_f	5,0	10,4	15,1	12,4	5,3	10,5	14,3	9,4
	h	160	430	695	1125	325	730	1070	970

Badania jakości filtratu miało na celu kontrolę, czy po wprowadzeniu określonej ilości osadów nie nastąpi pogorszenie się jakości filtratu tzn. przebiecie złoża filtru. Jak wynika z rysunku 3 i 4 po dodaniu jednej porcji osadów nie tylko nie stwierdzono dla obydwu sposobów pogorszenia się jakości filtratu, ale nawet pewną jego poprawę. Z chwilą wprowadzenia drugiej porcji zanieczyszczenia, w pierwszych 10-ciu minutach filtrat zawierał większe ilości żelaza, co oznaczało, że najdrobniejsze zawiesiny przy takim stopniu obciążenia złoża i prędkości filtracji wynoszącej 11 m/h przedostały się poza filtr. Po każdym płukaniu złoża, jakość filtratu również ulegała pogorszeniu.



Rys. 3. Zmiana jakości filtratu w czasie i po płukaniu złoża samą wodą
a) po dodaniu jednej porcji osadów, b) po dodaniu kolejno dwóch porcji osadów



Rys. 4 Zmiana jakości filtratu w czasie i po płukaniu złoża mieszaniną w-p ze strumienicy
a) po dodaniu jednej porcji osadów, b) po dodaniu kolejno dwóch porcji osadów

III. Wnioski i uwagi końcowe

Przeprowadzona w powyższy sposób analiza porównawcza dwóch sposobów płukania nie może być podstawą do ogólnej oceny stopnia przydatności każdego z tych sposobów. Przeprowadzono ją przede wszystkim w celu zasygnalizowania pewnych problemów związanych z tym zagadnieniem. Zwrócono uwagę na różnice tkwiące w istocie samego płukania oraz na możliwość wystąpienia zarówno pozytywnych jak i negatywnych konsekwencji wynikających z zastosowania jednego z tych sposobów. Jedną z ważniejszych, nie będącą przedmiotem badań wątpliwością jest sprawa intensywnego czyszczenia ziarn złoża podczas płukania mieszaniną wodno-powietrzną wytworzoną w strumienicy. Usuwanie osadów

trudno wypłukujących się, ale obojętnych dla procesu filtrowania jest cechą pozytywną tego zjawiska, natomiast ewentualne niszczenie wszystkich aktywnych chemicznie związków żelaza i manganu ułatwiających i polepszających wynik usuwania zanieczyszczeń przez złożę może stać się przyczyną niewłaściwego działania filtrów.

Najistotniejszymi wnioskami z badań są więc:

- 1) Zaobserwowane w trakcie badań po płukaniu strumienicą większe przemieszanie złoża, doprowadziło do głębszego wnikięcia zanieczyszczeń. Ten sposób płukania złoża może być zalecany dla wysokich, jednorodnych złóż filtracyjnych i dla większych wymiarów „ziaren” osadów zatrzymywanych w złożu.
- 2) Płukanie złoża mieszaniną wodno-powietrzną powoduje intensywniejsze wmywanie osadów, niż przy płukaniu samą wodą, co nie zawsze jest wskazane ze względów technologicznych.
- 3) Ekspansja złoża w czasie płukania mieszaniną wodno-powietrzną nie może być kryterium oceny efektów płukania.
Należy dążyć do szukania nowych kryteriów i ocen umożliwiających porównanie i ocenę obu sposobów płukania.
- 4) Oprócz badania efektów wymycia złoża należy również zwrócić uwagę na zmianę warunków filtrowania wody przez złożę płukane oraz na jakość uzyskiwanego filtratu.

SPIS LITERATURY

- [1]. Piechocki Zb., Raczyk U.: *Badanie przydatności strumienicy wg Patentu nr 53576 E. Młotkowskiego do płukania złóż w filtrach*. Instytut Kształtowania Środowiska. Poznań 1974. Maszynopis.
- [2]. Młotkowski E.: *Nowy sposób płukania filtrów*. Prace Naukowe IIŚiW Politechniki Wrocławskiej, nr 13, seria Monografie nr 2, Wrocław 1971.
- [3]. *Wytyczne techniczne projektowania obiektów stacji uzdatniania wody dla celów pitnych*. Warszawa 1967.
- [4]. Kołaczkowski T., Tetzlawa H.: *Parametry płukania złóż filtracyjnych*, Materiały z Konferencji n/t Zagadnienia zaopatrzenia w wodę miast i wsi, NOT — PZITS — Oddział w Poznaniu, Poznań, 1971, s. 1—27.
- [5]. Labijak H.: *Analiza procesu płukania filtrów pospiesznych*, Gaz, Woda i Technika Sanitarna, t. L (1976) z. 9, str. 264—269.

Marek Przetocki

BILANS ENERGETYCZNY BUDYNKU

Streszczenie

W artykule podjęto próbę powiązania strat cieplnych budynku ze środowiskiem. Przedstawiono wszystkie problemy związane z tym zagadnieniem oraz możliwości zmniejszenia zużycia energii na pokrycie strat ciepła pomieszczeń. Dokonano także przeglądu metod polskich i zagranicznych.

Summary

A test of join of warmth losses with environment are taken on. All problems related with this issue and the possibility of reduction of energetic losses in buildings are described. Also the review of Polish and foreign methods are presented.

Wstęp

Bilans energetyczny budynku, o którym będzie mowa, nie jest typowym zestawieniem strat i zysków czy tylko strat ciepła, z określonym wynikiem (liczbowym) nasuwającym pewne wnioski i rozwiązania. Chodzi raczej o bilans i przedstawienie wszystkich zagadnień związanych ze stratami energetycznymi pomieszczeń, omówienie sposobów ich zmniejszania i metod ograniczenia zużycia energii pierwotnej (surowców energetycznych) potrzebnej na ich pokrycie. Jest to także próba powiązania problemów typowo ogrzewniczych (i związanych z fizyką budowli) ze środowiskiem oraz wykazania ich ścisłej współzależności, wskazującej na konieczność pełnego, zdaniem autora, bilansu energetycznego budynku. Efektem tego bilansu byłoby wydatne zmniejszenie zużycia surowców naturalnych i ujemnych zjawisk przy ich przeróbce na ciepło, a także zmniejszenie emisji ciepła do środowiska (atmosfery i wody).

Wpływ bilansu cieplnego budynku na środowisko

Zagadnienie wpływu bilansu strat ciepła budynku, a więc rozwiązań materiałowo-konstrukcyjnych, na środowisko można rozpatrywać w trzech aspektach.

Pierwszy z nich to aspekt wynikający z wykorzystywania paliw — surowców energetycznych. Ich zasoby mimo wielkiego bogactwa są skończone; stanowią też część środowiska, usunięcie której może mieć poważne następstwa ekologiczne. Jest to problem znany od zarania dziejów, bo na przykład wytrzebienie lasów spowodowało erozję i wymycie gruntów ornych (urodzajnych). Tak też wydobywanie węgla kamiennego i brunatnego bardzo mocno oddziałuje na środowisko. W przypadku kopalni odkrywkowych powstają wyrobiska o charakterze pustynnym, hałdowane niesorty węglowe i odpadki zanieczyszczają otoczenie i niszczą je.

Węgiel (mowa przede wszystkim o nim, bo stanowi on 74,6% światowych surowców energetycznych) eksploatuje się od 1860 r. i wobec zasobów jego dotychczasowy ubytek jest nieznaczący. Dotychczas wydobyto $130 \cdot 10^9$ t, z czego $100 \cdot 10^9$ t węgla kamiennego. Jest to 1,5% całkowitych zasobów i 19% w stosunku do sumy zasobów wykorzystanych i będących jeszcze do dyspozycji [7]. Obecna produkcja to $3 \cdot 10^9$ t rocznie (w tym $2,2 \cdot 10^9$ t węgla kamiennego) i obserwuje się tendencję do jej podwajania co 40 lat. I nawet gdyby ten czas uległ skróceniu do 25 — 30 lat zasobów węgla starczy na długo.

Według przewidywanego wzrostu zaludnienia (w roku 2000 ludność świata ma liczyć ok. 6,5 mld, a Polski 39 mln) i wzrostu zapotrzebowania człowieka na energię (z 12 tpu/a·M do 20 tpu/a·M), przy obecnych technologiach wykorzystywania zasobów paliw kopalnych, energii jądrowej, wodnej i geotermicznej wyczerpalibyśmy zasoby w 2060 r., a przy podwojeniu zasobów (co jest możliwe) do 2100 roku. W rzeczywistości brak potencjału wydobywczego nie dopuści do takiej sytuacji. Zasoby węgla będą więc eksploatowane jeszcze kilkadziesiąt lat (zapotrzebowanie w roku 2000 ma wynosić ok. $30 - 35 \cdot 10^9$ tpu/a) ale deficyt energii rozpocząłby się wcześniej, gdyby nie energia jądrowa i fuzji wodorowej [7]. Kryterium zużycia paliw i energii pierwotnej w kraju jest ich zużycie na jednostkę dochodu narodowego. W Polsce wynosi ono 3,48 kg pu/dolar, w Europie zachodniej 2,0 — 2,8 kg pu/dolar. Poziom ten osiągnięty w latach 1976 — 1980 [7].

Obecna struktura bezpośredniego zapotrzebowania na energię uświadamia wpływ bilansu strat ciepła budynku na zużycie surowców energetycznych. 30% tego zapotrzebowania zużywana jest na ogrzewanie pomieszczeń (również 30% na technologię). Dąży się, by w 2050 roku mimo globalnie większego zapotrzebowania, tylko 11% paliw zużywane było na pokrycie strat ciepła w budownictwie, a 48% na technologię [7]. Taką zmianę, przy obecnie bardzo szybkim wzroście kubatury mieszkalnej można uzyskać jedynie poprzez obniżenie strat ciepła budowli. W Polsce

rocznie zużywa się 45 mln tpu na cele grzewcze. Podwaja się to co 10 — 12 lat.

Drugi, nie mniej ważny aspekt zagadnienia, to zanieczyszczenie środowiska związkami emitowanymi do otoczenia podczas produkcji ciepła (wiążący się więc bezpośrednio ze stratami ciepła budynku).

Są to:

- zwiększenie ilości dwutlenku węgla w powietrzu, jakkolwiek nieszkodliwe dla organizmów żywych, powoduje nie dający się skompensować, a jedynie zmniejszyć poprzez duże powierzchnie terenów zielonych, wzrost jego zawartości w atmosferze. Ma to duży wpływ na wymianę ciepła między słońcem, ziemią i przestrzenią kosmiczną,
- coraz większe zużycie tlenu zawartego w powietrzu, nie odtwarzanego w całości przez procesy biologiczne,
- powstawanie tlenku węgla (najczęściej w małych kotłowniach i piecach domowych). Powoduje on szkody biologiczne oraz straty przy spalaniu paliw,
- emisja związków siarki: dwu- i trójlenku siarki (kwasów siarkowego i siarkawego) powodujących nieodwracalne zmiany w środowisku. Wysokie kominy (300 m) nie są skutecznym rozwiązaniem gdyż rozpraszają i dekoncentrują związki nie zmniejszając ich ilości opadających na ziemię,
- emisja tlenków azotu tworzących smog, węglowodorów aromatycznych, które są substancjami rakotwórczymi oraz zanieczyszczeń pyłowych podrażniających błonę śluzową i wpływających na pogorszenie estetyki miast.

Zadymianie i zapylenie atmosfery jest bardzo istotne przy budownictwie niskim. Strefa rozcieńczania spalin jest tu niewielka, a stosowane paliwa odpadowe i niskokaloryczne posiadają zazwyczaj duży procent siarki.

Bardzo ważnym uszkodzeniem środowiska kształtowanego przez człowieka jest emisja ciepła do wody i atmosfery. Wpływa ona na systemy ekologiczne i biologiczne na ziemi. Każdy obiekt, w którym występują straty ciepła jest właśnie emitерem tego „zanieczyszczenia”. Według danych amerykańskich emisja ciepła ze sztucznych źródeł jest obecnie równa energii słonecznej docierającej do naszego globu i jest uważana za jego zanieczyszczenie.

Odprowadzanie w elektrowniach kondensacyjnych wody chłodzącej kondensatory do licznych cieków (wód powierzchniowych) powoduje straty energii i przede wszystkim zmiany w środowisku, bo podgrzane wody są szkodliwe dla wielu organizmów.

Przy obecnej skali zużycia (a więc i produkcji) energii następuje minimalne lecz stałe podnoszenie temperatury atmosfery. Budzi to pewne obawy co do konsekwencji środowiskowych tego zjawiska [4].

Należy więc chronić środowisko przed zbędnymi zyskami ciepła i ta ochrona MUSI wejść w skład kompleksowego planu jego kształtowania.

Zagadnienie wpływu bilansu energetycznego budynku na środowisko należy poszerzyć o jego wpływ na zdrowie człowieka czyli o zabezpieczenie człowieka przed niekorzystnymi wpływami otoczenia. Cel ten spełniają pomieszczenia bytowe, a przede wszystkim sposób materiałowo-konstrukcyjnego ich rozwiązania. Pośród wielu bodźców, na przykład biologicznych, akustycznych, chemicznych, fotoaktywnych, elementy termiczno-wilgotnościowe mikroklimatu pomieszczenia (temperatura, wilgotność, ruch powietrza, promieniowanie) mają zasadniczy wpływ na utrzymanie homeostazy ustroju. Tak więc należyta izolacyjność termiczna, stateczność cieplna i odporność na niskie temperatury przegrody zewnętrznej decydują o dobrym samopoczuciu i zdrowiu człowieka. Nie spełnienie tych wymogów wywołuje ujemne skutki somatyczne, a nawet genetyczne.

Sposoby ograniczenia zużycia paliw

Z powyższych rozważań wynika, że należy maksymalnie (lecz zgodnie z rozsądkiem) ograniczyć zużycie paliw. Można to uczynić:

- poprzez poprawę sprawności zamiany energii pierwotnej na użytkową. Straty w tym względzie wynoszą obecnie w skali światowej 1 mld tpu/a, a w roku 2000, mimo planowanej poprawy sprawności urządzeń grzewczych o 10%, wyniosą około 6 mld tpu/a [7]. Od sposobu wytwarzania ciepła zależy jego koszt jednostkowy;
- poprzez prawidłowy, ujednolicony sposób przydziału opału, który zmusi użytkownika instalacji do prawidłowego i oszczędnego nim gospodarowania. Najskuteczniejsza wydaje się tu być metoda stopnodni (stopniodzień — iloczyn 1 dnia i różnicy między temperaturą wewnętrzną a zewnętrzną, równej 1°C — jest to jeden dzień ogrzewania z temperaturą o 1°C niższą od średniej temperatury wewnętrznej budynku) stosowana z powodzeniem w USA, Anglii, Francji, Holandii, RFN, Szwajcarii [11], [12], [13]. Liczbę stopniodni określa się dla danych warunków klimatycznych, a ilość opału przypadającą (spalaną) na 1 stopniodzień wyznacza się doświadczalnie dla danego rodzaju budynku. Po sezonie grzewczym, na podstawie konkretnych danych roku można obliczyć ilość opału, którą należało spalić i zwiększyć bądź zmniejszyć przydział. Taki przydział opału spowoduje oszczędności i wyeliminuje przegrzewanie bądź niedogrzewanie mieszkań. Należy też zwrócić uwagę na spalanie paliwa lokalnie najtańszego

- czyli miejscowego (np. w niektórych okęgach jest nim gaz ziemny). W pierwszym sezonie grzewczym (po oddaniu budynku do eksploatacji) należy przewidzieć większą ilość paliwa na osuszanie murów;
- poprzez zastosowanie właściwej automatycznej regulacji w węzłach ciepłych lub przy indywidualnych odbiornikach (termostatyczne zawory grzejnikowe), pamiętając o jej strefowaniu na obwody regulujące ciśnienie, wpływ infiltracji oraz wpływ wiatru i nasłonecznienia na efekt działania centralnego ogrzewania. Automatyzacja ma na celu właśnie racjonalizowanie gospodarki energią ciepłą w instalacjach c.o. oraz poprawne funkcjonowanie instalacji pod względem hydraulicznym. Według danych holenderskich [20] można tym sposobem zaoszczędzić 20 — 30% energii;
 - poprzez zmniejszenie strat ciepła budynków. Wpływa ono bezpośrednio na zmniejszenie zużycia opału, a także na zmniejszenie instalacji czyli oszczędności w armaturze.

Ponad czterokrotna podwyżka cen paliw płynnych na świecie zwiększyła popyt na paliwo stałe (węgiel), wzrosła więc i cena węgla, czyli wzrosły w Polsce koszty ogrzewania budynków. Ponadto eksport paliw przyniesi Polsce 20% ogólnych wpływów dewizowych.

Bilans energetyczny budynku prowadzący do zmniejszenia strat energetycznych i zużycia węgla jest więc sprawą aktualną i pilną.

Charakterystyka ciepła budynku

Z bilansem energetycznym (strat ciepła) budynku wiąże się charakterystyka ciepła budynku określająca straty ciepła odniesione do jego kubatury ($\text{kcal/m}^3\text{h}$) lub kubatury i różnicy temperatur wewnętrznej i zewnętrznej ($\text{kcal/m}^3\text{h}^\circ\text{C}$). Według analizy wskaźników charakterystyk ciepłych budynki jedenastokondygnacyjne mają charakterystkę ciepłą korzystniejszą od pięciokondygnacyjnych, które z kolei górują nad budownictwem jednorodzinny. Budynki punktowe mają wskaźniki większe niż wieloklatkowe, zdarza się też, że obiekty o jednakowej kubaturze i zbliżonej charakterystyce mają straty ciepła różniące się do 25% [8]. Wniosek stąd taki, że charakterystyka ciepła nie uwzględniająca stosunku powierzchni zewnętrznej do kubatury, udziału okien i dachów w powierzchni zewnętrznej oraz charakteru fizykalnego materiałów przegród zewnętrznych nie może być kryterium izolacyjności przegrody, bo straty ciepła maleją relatywnie ze wzrostem kubatury, zależą też od kształtu rzutu poziomego budynku (są najmniejsze przy kwadratowej podstawie obiektu).

Powyższe warunki spełnia wskaźnik charakterystyki cieplnej budynku zaproponowany przez E. Maszczyńskiego [8]:

$$q_0 = K_{\text{śr}} \frac{S}{V} \text{ kcal/m}^3\text{h}^\circ\text{C}$$

w którym:

- $K_{\text{śr}}$ — średni współczynnik przenikania ciepła 1 m² „powierzchni sprawowanej” przegrody zewnętrznej,
 S — całkowita powierzchnia przegród zewnętrznych,
 V — ogrzewana kubatura budynku.

$$K_{\text{śr}} = \frac{1}{100} \left[K_1 \cdot S + K_2 \cdot O + K_3 \cdot d + K_4 \cdot p \frac{t_w - t'}{t_w - t_z} \right]$$

gdzie:

- S — procentowy udział ścian zewnętrznych o współczynniku przenikania ciepła K_1 kcal/m²h[°]C,
 O — procentowy udział okien i drzwi zewnętrznych o współczynniku przenikania K_2 kcal/m²h[°]C,
 d — procentowy udział dachu lub stropodachu o współczynniku przenikania ciepła K_3 kcal/m²h[°]C,
 p — procentowy udział stropu nadpiwnicznego lub podłogi na gruncie przy budynku niepodpiwniczonym o współczynniku przenikania ciepła K_4 kcal/m²h[°]C,
 t' — temperatura w piwnicy lub średnia temperatura podłoża ziemi, [°]C,
 t_z — zewnętrzna temperatura obliczeniowa, [°]C,
 t_w — wewnętrzna temperatura obliczeniowa, [°]C.

Wskaźnik ten (q_0) można obliczyć i sprawdzić już we wstępnej fazie projektu.

Podział powierzchni przegród zewnętrznych (F) i strat ciepła przez nie (Q) ilustruje poniższe zestawienie opracowane dla budynku pięciokondygnacyjnego trzyklatkowego (wg [8]):

Ściany zewnętrzne	F (%) 49	Q (%) 39
Otwory okienne i drzwiowe	16	39
Stropodach	17,5	11
Strop nadpiwniczny	17,5	11

Podział ten zmienia się odpowiednio wraz ze zmianą wysokości budynku — udział strat ciepła przez ściany zewnętrzne, okna i drzwi maleje wraz ze zmniejszaniem się wysokości budynku, rosną zaś straty ciepła przez stropodach i strop nad piwnicami.

Wydaje się, że aby obliczyć rzeczywiste zapotrzebowanie ciepła należy wskaźnik charakterystyki pomnożyć przez mnożniki dodatków sto-

sowane przy obliczaniu strat ciepła pomieszczeń według PN-56/B-03406 (PN-74/B-03406) w zależności od położenia budynku, strefy klimatycznej, w której się on znajduje oraz przerw w działaniu ogrzewania.

Według przeprowadzonych badań [13] wskaźniki charakterystyki cieplnej budynków istniejących wahają się w granicach $0,96\text{--}0,28\text{ kcal/m}^3\text{h}^\circ\text{C}$ i należy zmniejszyć je o $0,06\text{--}0,02\text{ kcal/m}^3\text{h}^\circ\text{C}$, w zależności od wielkości, kształtu i konstrukcji obiektu. W budownictwie jednorodzinym wskaźnik ten wynosi $50\text{--}28\text{ kcal/hm}^3$, po ociepleniu ścian $37\text{--}19\text{ kcal/hm}^3$ jednak ze względu na brak stateczności cieplnej tego rodzaju obiektów konieczne jest dwukrotne w ciągu doby palenie [24].

Elementy komfortu cieplnego.

Czynniki powodujące straty ciepła w budownictwie

Komfort cieplny pomieszczenia jest istotnym, choć niewymiernym elementem bilansu energetycznego budynku w ujęciu ekologicznym. Jest to zespół czynników — temperatura wewnętrzna (t_w), temperatura wewnętrznej powierzchni przegród zewnętrznych (t_{wz}), wilgotność powietrza (φ) oraz jego ruch — wpływających na dobre samopoczucie człowieka przebywającego w danym pomieszczeniu.

Obecnie stosowane maksymalne wartości współczynnika przenikania ciepła $K_{\max}$ [27] określone są właśnie z podstawowego wymogu komfortu cieplnego, a mianowicie z nie wykraplania się pary wodnej na wewnętrznych powierzchniach przegród zewnętrznych, to znaczy nie obniżania temperatury tych powierzchni poniżej temperatury punktu rosy powietrza znajdującego się w pobliżu. Zagadnienie to związane jest bezpośrednio z temperaturą zewnętrzną, temperaturą wewnętrzną i współczynnikiem ciepła K przegrody, postulując więc zwiększenie izolacyjności przegrody (ekonomicznie uzasadnione) dążymy do efektów oszczędnościowych, a także zwiększamy komfort cieplny pomieszczenia poprawiając jego mikroklimat.

Według danych B. Kalińskiego [6] dla prawidłowego komfortu temperatura t_{wz} winna wynosić $16\text{--}17^\circ\text{C}$, inne źródła [17] określają zaś różnicę temperatur $t_w - t_{wz}$ jako równą maksymalnie $2,5^\circ\text{C}$. Efekty takie można uzyskać przez dodatkowe specjalne ogrzewanie pomieszczenia lub poprawę izolacyjności przegród (z uwzględnieniem okien). Przytoczone powyżej dane dotyczą wyłącznie przegród ciężkich o dużej stateczności cieplnej, której miernikiem jest wartość akumulacji cieplnej czyli zdolność utrzymywania ciepła, a więc stałej temperatury wewnętrznej. Przy przegrodach lekkich (o małej akumulacji ciepła) komfort cieplny pomieszczenia zapewnia się poprzez ich duży opór termiczny ($2\text{ m}^2\text{h}^\circ\text{C/kcal}$),

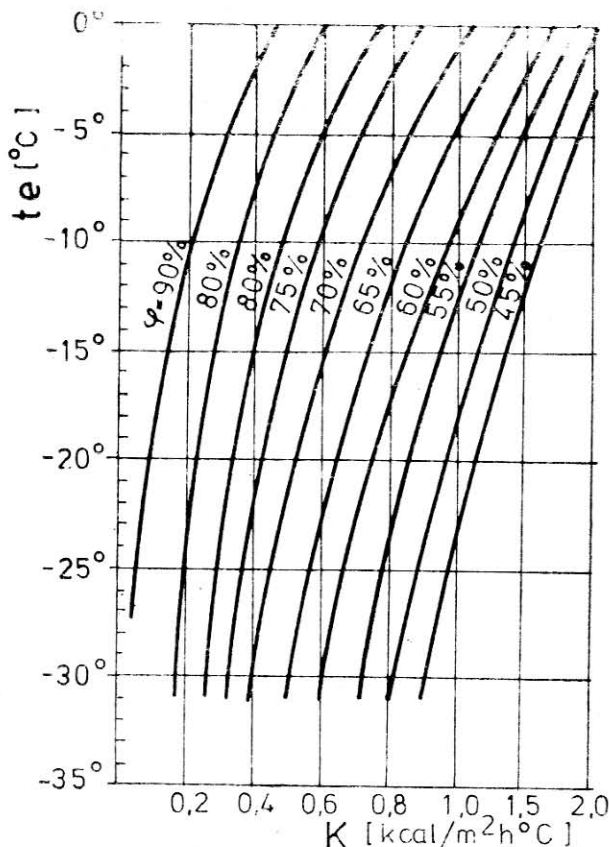
a dąży się do uzyskania stateczności cieplnej całego pomieszczenia (przegrody wewnętrzne, sprzęty). W zagadnieniu tym poważną rolę odgrywa stopień przeszklenia. Izolując cieplnie ściany i stropodachy zmniejsza się energetyczne straty pomieszczenia i podwyższa się komfort. Decyduje o tym wielkość współczynnika przenikania ciepła przegrody, który stanowi kryterium optymalnej grubości izolacji.

Jednocześnie z obniżeniem wartości współczynnika K obniża się temperaturę zewnętrznych części przegród. Ułatwia to powstawanie kondensacji pary wodnej, jeśli droga dyfuzji pary do zimnej przegrody nie jest zamknięta, a właśnie wilgotność materiałów oraz wilgotność powietrza w pomieszczeniu mają duży wpływ na wartość izolacyjności przegrody. Woda wypełniająca zawilgoconą ścianę ma około 20 razy większy współczynnik przewodności cieplnej niż powietrze [27], [28].

PN-64/B-03404 zakłada, przy określeniu maksymalnego współczynnika przenikania ciepła $K_{\max}$, największą wilgotność powietrza w pomieszczeniu równą 60%, tymczasem w pomieszczeniach dwóch ostatnich kondygnacji wilgotność z reguły wynosi 80%, a w pozostałych izbach w zależności od sposobu i częstotliwości wietrzenia, stopnia zaludnienia oraz intensywności prania, gotowania, suszenia itp., też bardzo często przekracza 60% [2], [6], [14]. Najniekorzystniejsze pod tym względem warunki panują w budynkach nowych, niewysuszonych. Wzrost wilgotności względnej powietrza powoduje wzrost temperatury punktu rosy, a więc potencjalną możliwość wykraplania się pary wodnej na powierzchniach przegród zewnętrznych. Należy więc oprócz specjalnego ich dogrzewania stosować wzmoczoną wentylację lub absorpcję wilgoci.

Zawilgocenie budynku zmienia się wraz z porą roku, w zależności od rodzaju materiałów przegrody i układu ich warstw w zetknięciu z różnym klimatem wewnątrz. Należy więc wyznaczyć obszary opłacalnego stosowania poszczególnych materiałów budowlanych, przy danym ich zawilgoceniu [2]. W przypadku przegród warstwowych częste jest też zjawisko wzajemnego destrukcyjnego oddziaływania niektórych materiałów, zwłaszcza przy podwyższonej wilgotności. Wilgotne mury posiadają dużo mniejszą izolacyjność cieplną, następuje ich przemarzanie, obniżanie trwałości i stopniowe niszczenie, a także znaczne pogorszenie warunków sanitarno-higienicznych w pomieszczeniu.

Powyższe wnioski należy wziąć pod uwagę przy projektowaniu przegród budowlanych, a ustalając ich własności fizyczne trzeba pamiętać o realnej ocenie zawilgocenia materiałów konstrukcyjnych oraz o związku wilgotności względnej powietrza wewnętrznego i temperatury wewnętrznej oraz zewnętrznej z wartością współczynnika przenikania K zabezpieczającą przed wykraplaniem pary (rys. 1).



Rys. 1. Wykres wymaganego współczynnika przenikania ciepła K w zależności od wilgotności względnej powietrza wewnętrznego φ oraz temperatury zewnętrznej t_e , przy temperaturze wnętrza $t_i = 20^\circ\text{C}$ i współczynniku poprawkowym $m = 1,3$ (30% zapasu dla zmiennych parametrów mikroklimatu wnętrza), wg [2]

Dalsze zwiększenie rzeczywistych (eksploatacyjnych) wartości współczynnika przenikania ciepła powodują błędy wykonawstwa:

- mostki cieplne na złączach bloków kanałowych ($K = 1,54 \text{ kcal/m}^2\text{h}^\circ\text{C}$)
- można to zlikwidować stosując przekładki ocieplające lub łączenie płyt na styk [6], [3],
- pozlepiana z kawałków, a nie jednolita warstwa gazobetonu ($K = 1,667 \text{ kcal/m}^2\text{h}^\circ\text{C}$) [3],
- różne od zaprojektowanych materiały budowlane (np. gazobeton 700 kg/m^3 zamiast 500 kg/m^3) — $K = 1,004 \text{ kcal/m}^2\text{h}^\circ\text{C}$ zamiast $K = 0,827 \text{ kcal/m}^2\text{h}^\circ\text{C}$ [3].

Zwiększa je także przyjęcie w obliczeniach uśrednionych współczynników napływu i odpływu ciepła, co w wielu przypadkach nie jest słuszne (np. przy silnych wiatrach). Rzeczywiste wartości współczynników K wy-

noszą 1,1 — 1,28 (1,35) kcal/m²h°C [6], [20], [26], a w budownictwie przemysłowym izolacyjność jest nawet dwukrotnie gorsza [20]. Powoduje to wykraplanie pary wodnej na wewnętrznych powierzchniach przegród i przemarzanie ścian w czasie mrozów oraz wykraplanie się pary w narożach nawet przy małych spadkach temperatur.

Prędkość wiatru wpływa także na zwiększoną infiltrację powietrza zewnętrznego do pomieszczenia czyli obniża jego temperaturę wewnętrzną [9]. Odbywa się to prawie wyłącznie przez nieszczelności drzwi i okien, bo prawidłowo wykonana i otynkowana ściana „przepuszcza” 0,5—3,0% ogólnej wymiany powietrza, nieprawidłowo zaś wykonana i bez tynku do 25% (!) [4]. Należy więc przede wszystkim zadbać o prawidłową jakość stolarki okiennej oraz przez strefową regulację instalacji centralnego ogrzewania pokryć straty energetyczne spowodowane infiltracją zimnego powietrza. Przebieg zapotrzebowania tego ciepła jest inny od zapotrzebowania ciepła na pokrycie strat przez przenikanie, ponadto jest zróżnicowany w zależności od kondygnacji; największy jest wpływ wiatru na najwyższych kondygnacjach przy wyższych temperaturach zewnętrznych, a dla niższych przy niższych. Nie można więc stosować jednolitego centralnego systemu regulacji źródła ciepła [9].

Elementem konstrukcyjnym mającym olbrzymi wpływ na bilans energetyczny budynku są okna. Powierzchnia przeszklenia w warunkach polskich wynosi 20—50%, straty ciepła przez nie wynoszą 35—70% ciepła traconego przez wszystkie przegrody zewnętrzne [16]. Najlepsze okna powodują straty 4—5 razy większe niż dobrze ocieplone ściany. Zyski (w lecie) są natomiast kilkanaście razy większe [16]. Okna nie mają żadnej stateczności cieplnej czyli przegrzewanie lub oziębianie pomieszczeń przez nie odbywa się natychmiast po zaistnieniu niekorzystnych warunków. Ważne jest też, że koszt okna jest wyższy niż ściany i wymaga ono częstszych remontów.

Zmniejszenie strat ciepła przez otwory okienne można uzyskać:

- zmniejszając powierzchnię okna,
- stosując prawidłowo wykonaną (szczelną) stolarkę okienną,
- stosując okna o podwyższonej izolacyjności lub o potrójnym szkleniu.

Pierwsza metoda nie jest zbyt korzystna choć obecne powierzchnie okien przekraczają znacznie wielkości uzasadnione potrzebami oświetlenia naturalnego. W budownictwie mieszkaniowym proponuje się [20] zmniejszyć przeszklenie o 20%, w budownictwie użyteczności publicznej 30%, a w przemysłowym 40%. Według danych niemieckich [20] zmniejszenie stopnia przeszklenia z 50% do 25% daje zyski (obniżenie strat ciepła) w wysokości 50% (przy jednakowym ociepleniu przegród zewnętrznych). Nieszczelność stolarki mogąca spowodować nawet dwukrotny

wzrost strat ciepła przez okno można wyeliminować jedynie poprzez precyzyjne wykonanie i montaż.

Okna o podwyższonej izolacyjności mają współczynnik przenikania ciepła prawie równy przegrodom budowlanym. Straty ciepła przez nie są czterokrotnie mniejsze niż przez okna obecnie stosowane. Szkło termoizolacyjne (o najmniejszej emisyjności i największej refleksyjności) jest to szkło z wewnętrzną powierzchnią pokrytą cienką warstwą materiału przezroczystego dla promieniowania widzialnego i silnie odbijającego promienie podczerwone (np. warstwę 10 nm SnO_2 lub In_2O_3). Dodatkowo warstwę między takimi szybami wypełnia się gazem ciężkim szlachetnym o współczynniku przewodności cieplnej mniejszym od współczynnika przewodności cieplnej warstwy powietrza. Otrzymuje się w ten sposób termoizolacyjne, hermetyczne zestawy szklane (thzs) [16]. Szkło termoizolacyjne jest bardzo drogie, należy więc, jak na razie przede wszystkim zmniejszać straty ciepła przez przegrody zewnętrzne.

Metody ekonomicznego doboru przegród zewnętrznych

Kryterium oceny izolacyjności przegrody jest jej opór cieplny czyli współczynnik przenikania ciepła K , gdyż z nim wiążą się bezpośrednio straty ciepła przez przegrodę.

Przecież:

$$Q = F \cdot K \cdot \Delta t \quad \text{kcal/h}$$

F — powierzchnia przegrody, m^2 ,

Δt — różnica między obliczeniowymi temperaturami wewnętrzną i zewnętrzną, $^{\circ}\text{C}$.

Wobec powyższego współczynnik K stał się też kryterium doboru ekonomicznie uzasadnionej izolacyjności ścian i stropodachów.

W Szwecji od dawna stosuje się przegrody o oporze cieplnym 2—3 razy większym niż w Polsce. W USA, RFN, Holandii i Francji wprowadzono to dopiero po kryzysie energetycznym [20]. W USA zmniejszono w ten sposób straty ciepła o 50%, w RFN o 40% przy 1,1% wzrostu nakładów inwestycyjnych, co dało obniżkę łącznych kosztów nakładów i eksploatacji o 2,3 — 7%. W Niemczech podjęto też próbę poprawy bilansu cieplnego budynków istniejących [20].

W Polsce sprawy izolacyjności przegród zewnętrznych są na etapie projektów i obliczeń. Autorzy zajmujący się tą tematyką, na podstawie badań i wyliczeń ekonomicznych dochodzą do wielkości współczynnika K równej 0,35—0,50 $\text{kcal/m}^2\text{h}^{\circ}\text{C}$ (tabela 1). Wielkości takie uzyskać można stosując przegrody warstwowe (np. dwuwarstwowe z zastosowaniem ke-

Tabela 1

**ZESTAWIENIE STOSOWANYCH I PROPONOWANYCH WARTOŚCI
WSPÓŁCZYNNIKA PRZENIKANIA CIEPŁA K (kcal/m²h°C)
DLA PRZEGRÓD BUDOWLANYCH**

Rodzaj przegrody \ Źródło	J. Bogacz [2]	B. Kaliński [6]	Z. Pieniążek [18], [19]	Dane USA [20]	Wł. Płoński [20]	J. Wąsowski [24]	J. Wójcicki [25]	PN-64/B- -03404 [27]	PN-76/B- -03404 [28]
Ściany zewnętrzne	0,35—0,50	0,40	średnio 0,30—0,50	średnio 0,35—0,50	0,35—0,50	0,60	0,50	1,0—1,25*	1,0**
Stropodachy	0,30—0,40				0,35	0,30	0,50	0,75	0,60
Stropy nad piwnicami						0,30	0,50	1,0	1,0
Stropy nad poddaszem i podłogi na gruncie	0,35—0,50				0,50 nie opłaca się	0,45	0,50	0,90—1,0 0,80—1,0	0,80 1,0

* w zależności od strefy klimatycznej,

** przy stosowaniu mnożnika zmniejszających zależnych od rodzaju ściany (jednorodna, warstwowa) i jej ciężaru (współczynnik = 1,0 — 0,7).

ramzytu [22]). Ciekawe efekty daje zastosowanie gazobetonu o ciężarze objętościowym 450—550 kG/m³ zamiast gazobetonu 700 kG/m³. Dzięki takiej zamianie uzyskuje się bez zwwyżki kosztów poprawę izolacyjności przegrody o 35% [20].

Największe zyski z dodatkowego ocieplania przegród budowlanych można uzyskać w budownictwie rozproszonym i niskim. Zależnie od rodzaju izolacji i jednostkowego kosztu ciepła mogą one sięgać nawet 40% oszczędności paliw [20], choć inne źródła podają ten zysk jako maksymalnie 20% [23]. Jest to szczególnie ważne, gdyż w roku 1990 udział budownictwa indywidualnego w zabudowie mieszkaniowej ma wynosić około 30—50% [17], [23].

O bilansie energetycznym budynku decyduje również cena ciepła. Najtańsze — z elektrociepłowni kosztuje około 250 zł/Gcal, najdroższe — ogrzewanie piecowe, gazem lub elektryczne akumulacyjne — około 500—600 zł/Gcal [5], [10], [23], [25]. Najwyższy jest więc koszt ogrzewania budynków jednorodzinnych. Nie zmienia tego nawet próba podłączenia ich do miejskiej sieci ciepłnej zasilanej z elektrociepłowni. Okazuje się [10], że w takim przypadku, ze względu na małą gęstość odbioru ciepła, jego cena wyniesie 427 zł/Gcal, gdy tymczasem ogrzewając z tej samej sieci budynki pięciokondygnacyjne — 241 zł/Gcal.

Koszty ogrzewania budynku są ogólnie bardzo duże i zwiększyły się znacznie po kryzysie energetycznym; zwrócono więc uwagę na budynek od strony jego eksploatacji, gdyż oprócz remontów i napraw w grę wchodzi jego ogrzewanie. Koszt budynku zaczęto kalkulować jako łączny koszt nakładów i użytkowania (ogrzewania) i na tym oparto poszukiwania optymalnej grubości muru (ewentualnie warstwy izolacyjnej), przy której byłby on minimalny. Jednocześnie zwrócono uwagę na zagadnienia ciepłno-wilgotnościowe związane z ogrzewanymi pomieszczeniami. Okazało się też, że zyski (ograniczenie zużycia paliw) można uzyskać również bez podwyższania nakładów inwestycyjnych, w drodze doboru najefektywniejszych materiałów do konstrukcji przegród ciepłych — głównie ścian zewnętrznych. Wyłoniło się pojęcie efektywności budowlanej — określającej właściwości wytrzymałościowe i ciepłno-wilgotnościowe charakteryzujące najodpowiedniejszy materiał budowlany lub konstrukcyjny

$$EB = \frac{\gamma \cdot \lambda}{R_w}$$

EB — efektywność budowlana,

γ — ciężar objętościowy materiału, kG/m³,

λ — współczynnik przewodności cieplnej materiału, kcal/mh°C,

R_w — marka wytrzymałości materiału.

oraz efektywności produkcyjnej, określającej który z materiałów o podobnej efektywności budowlanej można wytworzyć przy najmniejszym łącznym nakładzie pracy społecznej uprzedmiotowionej i żywej [10]. Oba kryteria odpowiadają betony komórkowe — pianogazosylikaty i betony belitowe.

St. Michotek [10] traktując budynek jako zakład produkcyjny zużywający w toku eksploatacji paliwo dochodzi do następującej zależności:

$$\Delta J < 6,7 \Delta S$$

gdzie:

ΔJ — przyrost nakładu inwestycyjnego,

ΔS — obniżenie kosztów ponoszonych w czasie eksploatacji surowców i materiałów,

z której wynika, że granicą nakładów inwestycyjnych na cele polepszenia izolacyjności przegród budynków mieszkalnych jest około 7-krotna wartość (pieniężna) paliwa zaoszczędzonego w okresie jednego roku eksploatacji. Wzór, z którego autor [10] korzystał i powyższy wniosek nie są proste i przejrzyste w zastosowaniu.

Najlepsza wydaje się być metoda optymalizacji współczynnika przenikania K polegająca na minimalizacji łącznych nakładów inwestycyjnych i eksploatacyjnych obliczanych w stosunku rocznym dla 1 m² przegrody [18], [19]:

$$S = \frac{P_B}{100} \cdot K_B + \frac{P_G}{100} \cdot K_G + 24 \cdot 10^{-6} \cdot G \cdot K \cdot E$$

S — całkowity roczny koszt eksploatacji 1 m² przegrody, zł/m²,

P_B — roczne odsetki od budowlanych nakładów inwestycyjnych, %,

K_B — budowlane nakłady inwestycyjne na 1 m² przegrody, zł/m²,

$$K_B = a + b \cdot \delta$$

a — koszt inwestycyjny warstw niezależnych od izolacji termicznej, zł/m²,

b — koszt inwestycyjny m³ izolacji, zł/m³,

δ — grubość izolacji, m,

P_G — roczne odsetki od nakładów na urządzenie grzewcze, %,

K_G — nakłady inwestycyjne na urządzenia grzewcze w przeliczeniu na 1 m² przegrody, zł/m²,

$$K_G = c + d \cdot K \cdot \Delta t_{\max}$$

c — koszt inwestycyjny części instalacji grzewczej niezależnej od strat ciepła budynku, zł/m²,

d — koszt inwestycyjny części instalacji grzewczej uzależnionej od strat ciepłych, zł · h/kcal,

$\Delta t_{\max}$ — maksymalna różnica temperatur wewnętrznej i zewnętrznej, °C,

G — liczba stopniodni okresu grzewczego, °C doba,

K — współczynnik przenikania ciepła przegrody, kcal/m²h°C,

E — koszt ogrzewania z uwzględnieniem bieżących napraw, zł/Gcal,

Przyrównując $\frac{dS}{d\delta} = 0$ (szukanie minimum) i uwzględniając

$$\frac{dK}{d\delta} = -\frac{1}{\lambda} \cdot K^2 \text{ otrzymujemy:}$$

$$K_{\text{opt}} = \sqrt{\frac{\frac{P_B}{100} \cdot \sigma \cdot \lambda}{\frac{P_G}{100} \cdot d \cdot \Delta t_{\max} + 24 \cdot 10^{-6} \cdot G \cdot E}} \text{ kcal/m}^2\text{h}^\circ\text{C}$$

Wzór ten uwzględnia optymalizację jedynie warstwy izolacyjnej. W praktyce K_{opt} musi oznaczać średni współczynnik przenikania ciepła K_{sr} , uwzględniający stopień przeszklenia:

$$K_{\text{opt}} = K_{\text{sr}} = K_{\text{ściany}} + Y (K_{\text{okien}} - K_{\text{ściany}})$$

K_{sr} musi wynosić 1,50—1,80 kcal/m²h°C, by mówić o ekonomice ogrzewania. Duży wpływ na to ma przeszklenie (współczynnik Y), o czym była już mowa poprzednio. Powyższe obliczenia można ująć graficznie przedstawiając K_B , K_G (według poprzednich oznaczeń) i K_N (koszt przestrzeni zajętej przez ścianę) w funkcji współczynnika przenikania K (rys. 2).

J. Wójcicki [25] posługuje się również metodą minimalizacji kosztów rocznych:

$$\text{koszt roczny} = K_r + K_c + r \cdot J$$

K_c — średnie roczne koszty strat ciepła przez przegrody budowlane,

J — nakłady inwestycyjne na przegrody budowlane i instalację grzewczą budynku,

r — rata rozszerzonej reprodukcji (sprowadzona do wielkości stałej w każdym roku suma stóp amortyzacji i oprocentowania ponoszonych nakładów inwestycyjnych)

$$r = \frac{p/1 + p^n}{/1 + p^n - 1}$$

p — stosowane oprocentowanie środków trwałych,

n — okres eksploatacji obiektu (budynku).

Koszty roczne winny być sprowadzone na przykład do 1 m² powierzchni ścian, powierzchni użytkowej lub 1 m³ kubatury.

$$K_c = Q \cdot k_c$$

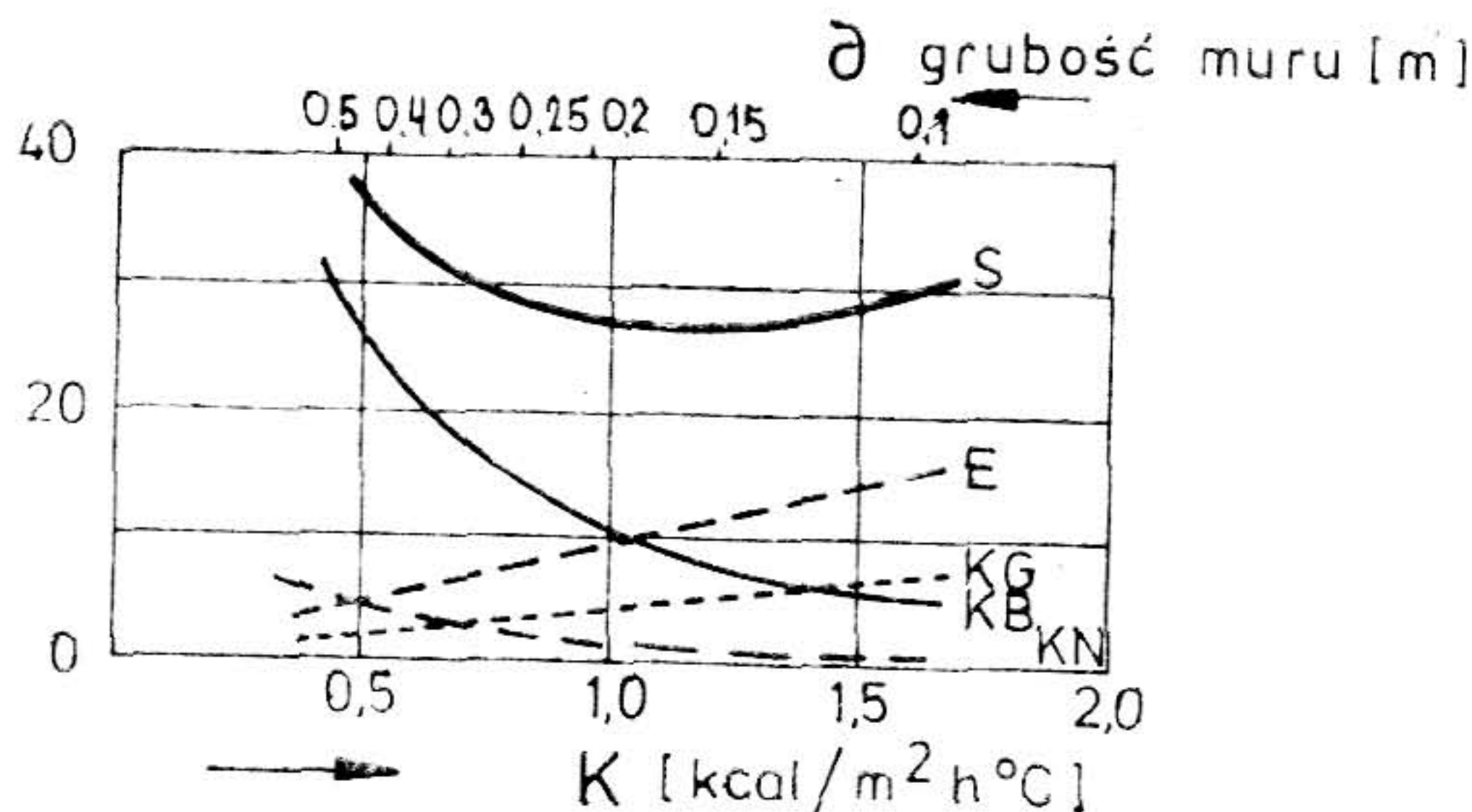
Q — roczne zużycie ciepła, Gcal/rok,

k_c — jednostkowy koszt ciepła, zł/Gcal,

$$k_r = q \cdot T \cdot k_c + r \cdot J$$

k_r — roczny koszt dostawy ciepła związany ze stratami przez 1 m²,

q — maksymalne straty ciepła przez 1 m² przegrody,



Rys. 2. Zależność oporów złoża filtracyjnego h od prędkości filtracji V_f dla dwóch sposobów płukania

T — roczny czas użytkowania maksymalnego zapotrzebowania ciepła,

J — nakłady inwestycyjne na wybudowanie 1 m² przegrody budowlanej

$$J = \sum_{i=1}^i (A_i + B_i \cdot g_i)$$

i — liczba warstw materiału, z których zbudowano przegrodę,

A_i, B_i — wielkości stałe dla danego rodzaju materiału,

$$q = \frac{m(t_w - t_z)}{\frac{1}{\alpha_n} + \sum_{i=1}^i \frac{g_i}{\lambda_i} + \frac{1}{\alpha_o}}$$

m — współczynnik uwzględniający wpływ spoin na wielkość współczynnika przenikania ciepła (np. dla ściany z cegły $m = 1,25$)

t_w — temperatura obliczeniowa wewnątrz pomieszczenia,

t_z — temperatura obliczeniowa zewnętrzna,

α_n, α_o — współczynniki napływu i odpływu ciepła,

λ_i — współczynniki przewodzenia ciepła poszczególnych warstw.

$$k_r = \frac{m(t_w - t_z)}{\frac{1}{\alpha_n} + \sum_1^i \frac{g_i}{\lambda_i} + \frac{1}{\alpha_o}} T \cdot k_c + r \cdot J_n + \frac{r}{1} \sum_1^i (A_i + B_i \cdot g_i)$$

J_n — nakłady inwestycyjne na instalację grzewczą w budynku na jednostkę maksymalnych strat ciepła budynku.

Przy ścianach wielowarstwowych szukamy grubości tylko jednej warstwy (izolacyjnej):

$$\frac{dk_r}{dg_i} = 0 \text{ tj.}$$

$$\frac{\frac{1}{\lambda_i} \cdot m(t_w - t_z)(T \cdot k_c + rJ_n)}{\left(\frac{1}{\alpha_n} + \sum_1^i \frac{g_i}{\lambda_i} + \frac{1}{\alpha_o}\right)^2} - r \cdot B_i =$$

Należy generalnie przyjąć, że nie opłaca się pogrubiać ścian jednowarstwowych. Opłaca się natomiast stosowanie ścian wielowarstwowych o niskich współczynnikach przewodności cieplnej. Opierając się na powyższym rachunku i zakładając realizację w latach 1976—1990 około 1600 mln m³ nowej kubatury oraz nakłady dodatkowe na 1 m³ kubatury — 12 do 24 zł (na izolację), otrzymamy wydatek 25 · 10⁹ zł. Jednocześnie zmniejszy to zapotrzebowanie ciepła o około 14 · 10⁶ Gcal/a czyli średnio o 3,5 · 10⁹ zł/a.

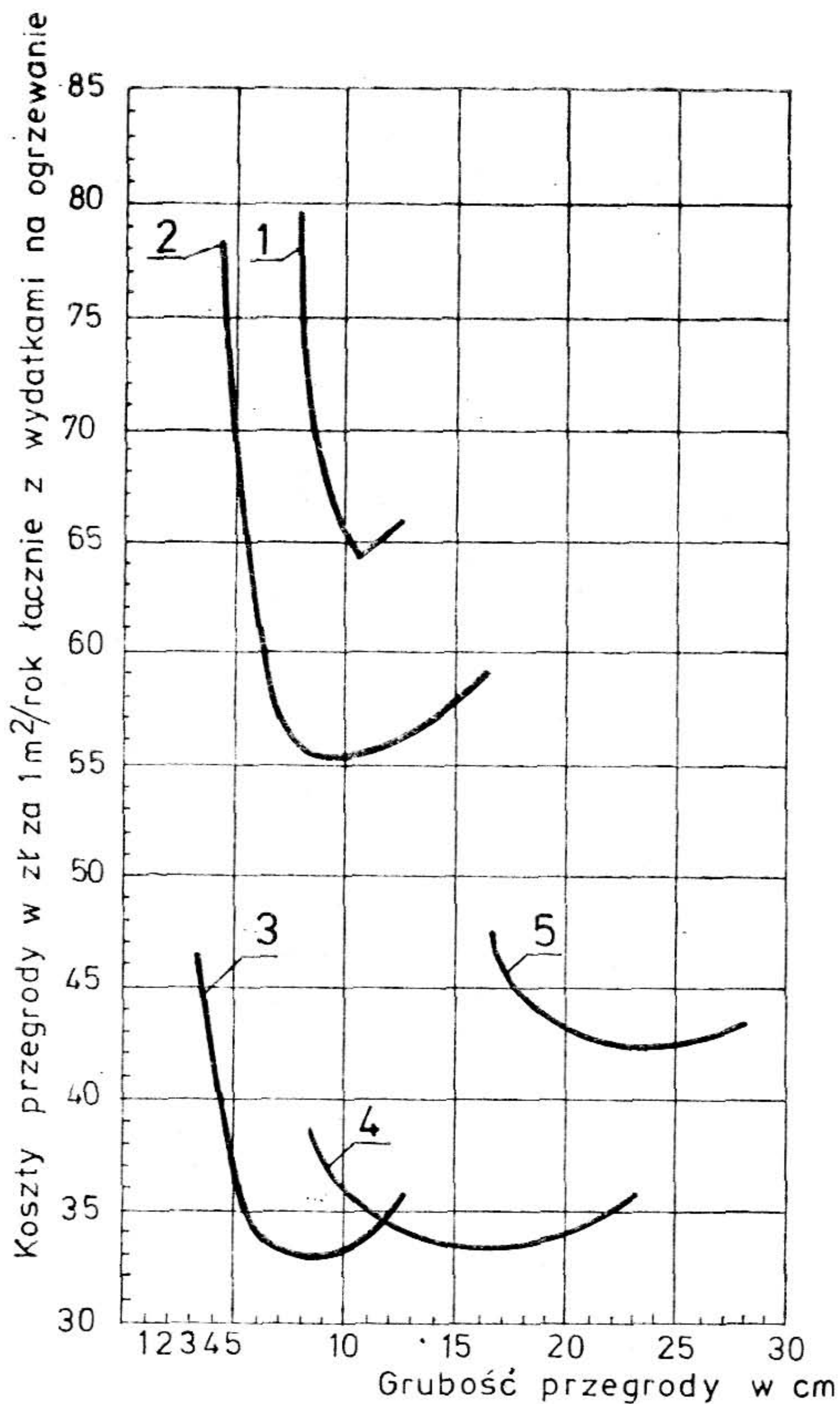
Czas zwrotu kosztów poniesionych na izolację wyniesie 7,2 lat, co skraca się wobec ciągłego wzrostu cen paliw. Dodatkowe ocieplenie przegród zewnętrznych pozwala zaoszczędzić około 2,7 mln tpu/a w budownictwie mieszkaniowym i ok. 1,5 mln tpu/a w budownictwie przemysłowym i wiejskim [25].

Trzeci sposób obliczania rocznych kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych zaproponowany został przez J. Bogacza [5]:

$$S = 0,01 \cdot r \cdot g \cdot e + K(t_i - t_{e\text{sr}}) \cdot Z \cdot G$$

- S — suma kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych w roku, zł/m²,
 r — odsetki procentowe kapitału i amortyzacji oraz konserwacji i remontu, %/rok,
 g — koszt budowy 1 m³ przegrody, zł,
 e — grubość przegrody, m,
 K — współczynnik przenikania ciepła, kcal/m²h°C,
 t_i — temperatura wewnętrzna w ogrzewanych pomieszczeniach, °C,
 $T_{e\text{sr}}$ — średnia temperatura powietrza zewnętrznego w okresie ogrze-

tradycyjnych bez docieplania mają rację bytu wyłącznie przy jednostkowych cenach ciepła niższych od 250 zł/Gcal.



Rys. 3. Krzywe ekonomiczne optymalnych grubości izolacji cieplnej dla różnych materiałów; 1 — szkło piankowe, 2 — korek, 3 — styropian, 4 — wełna żużlowa, 5 — płyty wiórowo-cementowe, wg [5]

wania, °C,

Z — liczba godzin grzewczych w sezonie opałowym,

G — koszt kilokalorii mierzonej na urządzeniu grzewczym, zł.

$$S \text{ będzie najmniejsza gdy } \frac{dS}{de} = 0$$

optymalna grubość przegrody:

$$e = \sqrt{\frac{(t_i - t_{e\text{sr}}) \cdot Z \cdot G \cdot \lambda}{0,01 \cdot r \cdot g}} - 0,19 \cdot \lambda,$$

jeśli przegroda jest dwuwarstwowa

$$e = \sqrt{\frac{(t_i - t_{e\text{sr}}) \cdot Z \cdot G \cdot \lambda}{0,01 \cdot r \cdot g}} - (0,19 + R_z)$$

R_z — opór cieplny warstwy konstrukcyjnej, $\text{m}^2\text{h}^\circ\text{C}/\text{kcal}$,

Dla danych: $r = 12\%$, g — wg cenników, $Z = 5376$,

$G = 355 \cdot 10^{-6}$ zł, $t_i - t_{e\text{sr}} = 20^\circ\text{C}$

sporządzono krzywe ekonomiczne optymalnych grubości izolacji cieplnej dla różnych materiałów (rys. 3).

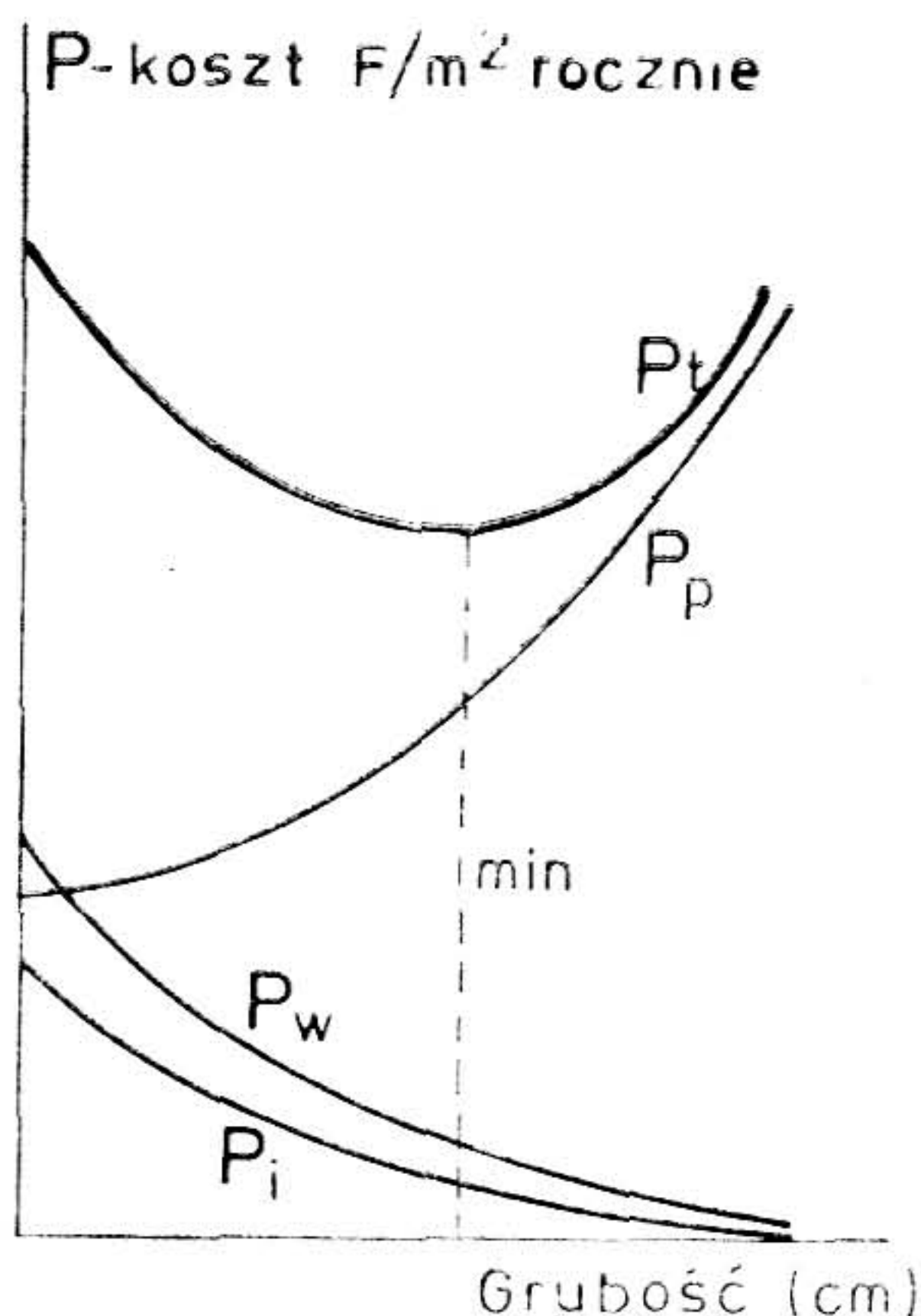
Jest rzeczą oczywistą, że łączny koszt inwestycyjny i eksploatacyjny (z ogrzewaniem) zależy od zastosowanych materiałów izolacyjnych i grubości przegrody. Z badań J. Bogacza [5] wynika, że ściany z materiałów

Tendencje światowe

W RFN zaleca się stosować opór cieplny przegród zewnętrznych $R = 1,2 - 3,5 \text{ m}^2\text{h}^\circ\text{C}/\text{kcal}$. Opracowano tam wykres zależności pomiędzy kosztami ogrzewania a oporem cieplnym ścian zewnętrznych (przy 25, 50, 75% udziału okien). Wynika z niego, że im mniejsze przeszklenie i wyższy opór cieplny przegrody, tym mniejszy koszt ogrzewania: można np. odczytać 40% oszczędności opału przy $R = 2,8 \text{ m}^2\text{h}^\circ\text{C}/\text{kcal}$ i 25% przeszklenia [6]. Opracowano również wykres rocznych nakładów na ogrzewanie 1 m^2 powierzchni mieszkania w zależności od współczynnika przenikania ciepła K i liczby stopniodni ogrzewania. Według tego wykresu przy obniżeniu współczynnika K z $1,7 \text{ kcal}/\text{m}^2\text{h}^\circ\text{C}$ do $0,85 \text{ kcal}/\text{m}^2\text{h}^\circ\text{C}$ koszty maleją również o połowę [6].

W RFN wprowadzono też uśredniony globalny współczynnik przenikania ciepła K_m dla ścian sprecyzowany dla stosunków powierzchni ścian zewnętrznych do kubatury budynku oraz maksymalny współczynnik przenikania ścian i okien równy $1,6 \text{ kcal/m}^2\text{h}^\circ\text{C}$, co zwraca uwagę na stopień przeszklenia i stanowi o prostocie obliczeń. Posunięcia te mają dać obniżkę zużycia paliw o 30%.

W ZSRR [6] uzależniono koszty produkcji (i montażu) elementów ścian zewnętrznych od ich grubości, a następnie koszty ogrzewania od grubości elementów. W efekcie uzyskano możliwości doboru kosztów wykonania i eksploatacji, zbilansowania ich i wyboru najtańszych rozwiązań. Na przykład, zwiększenie grubości płyt warstwowych do 32–34 cm



Rys. 4. Nakłady roczne na ogrzewanie przypadające na 1 m^2 powierzchni ściany zewnętrznej w zależności od jej grubości, wg [6] (oznaczenia w tekście)

podnosi ich efektywność ekonomiczną o 10%, przy zwiększeniu nakładów o 10% i obniżce kosztów eksploatacyjnych o 50%.

We Francji [6] opracowano uproszczoną wykreślną metodę określania optymalnej (ekonomicznie) izolacji ścian zewnętrznych.

Rysując krzywe:

- rocznych kosztów 1 m^2 powierzchni ściany zewnętrznej — P_p ,
 - rocznych kosztów ogrzewania przy stosowaniu ścian o różnej grubości (na 1 m^2 ściany) — P_w ,
 - rocznych kosztów inwestycyjnych na instalację centralnego ogrzewania (na 1 m^2 ściany w skali rocznej) — P_i ,
- i sumując je otrzymujemy całkowite roczne koszty ogrzewania przypadające na 1 m^2 powierzchni ściany — P_t (rys. 4).

W Austrii [18] opracowano metodę, której głównym kryterium jest osiągnięcie w każdym przypadku najniższych łącznych kosztów inwestycyjnych (budowlanych i na instalację grzewczą). Udowodniono na przykład, że łączny koszt izolacji i instalacji grzewczej jest najmniejszy przy grubości płyty z wełny mineralnej 5 cm, a nie 3 cm. Uzyskuje się w ten sposób zyski inwestycyjne, eksploatacyjne oraz wyższy komfort cieplny.

Podsumowanie

Celowość stosowania optymalnej grubości izolacji budowlanych przegród zewnętrznych nie podlega dyskusji, należy tylko przy jej obliczaniu i doborze uwzględnić wszystkie omówione zagadnienia ciepłno-wilgotnościowe oraz powiązanie powstawania, ogrzewania i eksploatacji obiektów ze środowiskiem. Trzeba więc utworzyć nowy, poszerzony bilans energetyczny i na jego podstawie przeprowadzić ekonomiczną optymalizację współczynnika przenikania ciepła, z określeniem cech być może nowej termoizolacji, powodującej rzeczywiście najmniejsze straty energii.

Autor wyraża serdeczne podziękowanie prof. dr St. Kołaczkowskiemu za pomoc okazaną przy opracowywaniu i redakcji niniejszego artykułu.

SPIS LITERATURY

- [1]. Arendowski J. i in., *Przykłady zastosowania aparatury AGA-THERMO-VISION T 50*. Przegląd Budowlany nr 2/1976.
- [2]. Bogacz J., *Z zagadnień ochrony cieplnej budynków*. Przegląd Budowlany nr 12/1972.
- [3]. Brandt K. S., *Przemarzanie ścian z prefabrykowanych bloków kanałowych*. Przegląd Budowlany nr 6/1974.
- [4]. Ciborowski A., *Kształtowanie i ochrona środowiska a rozwój społeczno-gospodarczy kraju*. Inwestycje i Budownictwo nr 3/1975.
- [5]. Gładki J., Bogacz J., *Ekonomiczny dobór ścian zewnętrznych*. Przegląd Budowlany nr 4/1971.
- [6]. Kaliński B., *Efektywniejsza izolacja termiczna — niższe koszty ogrzewania budynków*. Przegląd Budowlany nr 10/1974.
- [7]. Kopecki K., *Człowiek w świecie energii*. Książka i Wiedza, Warszawa 1976.
- [8]. Maszczyński E., *W sprawie właściwego wskaźnika charakterystyk cieplnej ogrzewanych budynków*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna (GWITS) nr 5/1966.
- [9]. Maszczyński E., *Zapotrzebowanie ciepła na ogrzanie powietrza infiltrującego na skutek działania wiatru*. Ciepłownictwo, Ogrzewnictwo, Wentylacja (COW) nr 2/1969.
- [10]. Michotek St., *Wpływ projektowania i wykonawstwa budownictwa mieszkaniowego na zużycie paliw*. Przegląd Budowlany nr 2/1965.
- [11]. Mielnicki J. S., *Klimatyczne podstawy obliczania oczekiwanego zużycia opatu dla urządzeń centralnego ogrzewania*. GWITS nr 10/1966.
- [12]. Mielnicki J. S., *Normalizacja obliczania zapotrzebowania paliwa do ogrzewania budynków*. Przegląd Informacyjny Ciepłownictwo nr 2/1968.

- [13]. Mielnicki J. S., *Charakterystyka cieplna budynku i wyznaczanie strat ciepła budynków w czasie eksploatacji*. Przegląd Informacyjny Ciepłownictwo nr 4/1969.
- [14]. Mielnicki J. S., *Uwagi o wilgoci w budynku*. Przegląd Informacyjny Ciepłownictwo nr 4/1965.
- [15]. Mielnicki J. S., *Metody określania minimalnej grubości ścian zewnętrznych w budynkach ogrzewanych*. Inżynieria i Budownictwo nr 1/1960.
- [16]. Niedbała R., *O możliwościach ograniczenia strat energetycznych przez otwory okienne*. COW nr 11/1975.
- [17]. Pełczyńska T., Rezeźniak Z., *Zagadnienie komfortu cieplnego w małokubaturowym budownictwie mieszkaniowym*. Przegląd Budowlany nr 9/1974.
- [18]. Pieniążek Z., Kisielewicz J., *Problem ekonomicznej wartości współczynnika przenikania ciepła K we współczesnym budownictwie mieszkaniowym*. COW nr 6/1975.
- [19]. Pieniążek Z., Kisielewicz J., *Problem ochrony cieplnej obiektów budownictwa ogólnego na tle światowego kryzysu energetycznego*. Przegląd Budowlany nr 7—8/1975.
- [20]. Płoński Wł., *Możliwości zmniejszenia strat ciepła w budownictwie*. Przegląd Budowlany nr 9/1975.
- [21]. Pogorzelski A. J., *Wpływ mostków termicznych pewnego typu na izolacyjność cieplną przegród zewnętrznych*. Przegląd Budowlany nr 6/1976.
- [22]. Roszak W., *Ściany warstwowe z zastosowaniem keramzytu*. Przegląd Budowlany nr 1/1976.
- [23]. Schally S., Gulbicki Z., *Opłacalność stosowania dodatkowej izolacji cieplnej w niskim budownictwie rozproszonym*. COW nr 10/1976.
- [24]. Wasowski J., Szymańska J., *Problematyka ogrzewnicza w budownictwie jednorodinnym*. GWiTS nr 9/1966.
- [25]. Wójcicki J., *Granica opłacalności zwiększania izolacyjności przegród budowlanych w kompleksowym ujęciu bilansu cieplnego budynków i miast*. COW nr 2/1975.
- [26]. — . — *Rozwiązania budowlane i techniczno-sanitarne w budownictwie mieszkaniowym i ich wpływ na zdrowie człowieka*. GWiTS nr 12/1970.
- [27]. PN-64/B-03404 — *Współczynniki przenikania ciepła K dla przegród budowlanych*.
- [28]. PN-74/B-03404 — *Współczynniki przenikania ciepła K dla przegród budowlanych*.

Stanisław T. Kołaczkowski

Lidia Zgoła

UTLENIANIE JONU MANGANAWEGO TLENEM POWIETRZA

Streszczenie

Przeprowadzono proces utleniania jonów Mn^{2+} tlenem powietrza przy pH w zakresie 0...12,5. Wyniki badań wykazały, że Mn^{II} utlenia się już przy pH=2,2, 50% Mn^{II} utleniło się przy pH=7,0, a 100% Mn^{II} utleniło się po dodaniu NaOH do roztworu $MnSO_4$ w ilości odpowiadającej stechiometrycznie ilości $MnSO_4$ w roztworze roboczym. Może to potwierdzić hipotezę, że utlenia się nie jon Mn^{2+} lecz $Mn^{II}(OH)_2$.

Summary

The proces of Mn^{2+} oxygenation with air oxygen has been investigated in the pH range from 0,0 to 12,5. The beginning of this process is stated by pH=2,2, 50% Mn^{II} is oxydized by pH=7,0, and 100% by NaOH added in a stoichiometric quantity to full precipitation of $Mn(OH)_2$. This fact can prove the hypothesis, the oxygenation of Mn^{II} with air is a topochemical one, namely an oxidation of $Mn^{II}(OH)_2$ and not of the manganese (II) ion — Mn^{2+} .

Wstęp

Mangan występuje w wodach naturalnych bardzo często i raczej wyjątkowo nie znajdujemy go w wodzie, zwłaszcza w podziemnej, w której zazwyczaj towarzyszy związkowi żelaza. Bywają, choć rzadko, wody w których występuje bez żelaza, przynajmniej w ilościach oznaczalnych w zwykłej analizie sanitarnej.

Stężenia manganu w wodzie podziemnej mieszczą się najczęściej w granicach od ułamków mg/dm^3 do kilku mg/dm^3 , choć zdarzają się wody w których mangan występuje w ilościach większych, do kilkunastu mg/dm^3 . Znane są przypadki jak np. w „katastrofie wrocławskiej” w roku 1906, kiedy to zawartość manganu w wodzie studziennej tamtejszych wodociągów wzrosła gwałtownie w ciągu kilku godzin do kilkudziesięciu mg/dm^3 .

Obecność związków manganu w wodzie wodociągowej jest niepożądana, gdyż przy zawartości już powyżej $0,1 mg/dm^3$ występuje szereg ujem-

nych skutków np. wskutek wytrącania się MnO_2 w czasie prania, bielizna nabiera barwy żółto-brunatnej, powstają brunatne plamy, w fabrykach krochmalu, celulozy, papieru, włókien, przędzy itp. nie osiąga się śnieżnobiałej barwy produktów, przemysł fotograficzny i tranzystorowy wymaga wody całkowicie wolnej od manganu. Dla wody pitnej norma dopuszcza maksymalnie $0,1 \text{ mg Mn/dm}^3$ [1].

1. Przechodzenie Mn do wody

Mangan przechodzi do wód podziemnych na drodze chemicznej przez rozpuszczanie minerałów zawierających mangan, w obecności dwutlenku węgla bardzo często obecnego w wodach głębokich. W wodach powierzchniowych mangan ze związków organicznych pochodzących ze szczątków organizmów roślinnych i zwierzęcych nagromadzonych na dnie przechodzi do wody na drodze biochemicznej pod wpływem bakterii bez-tlenowych, które rozkładając materię organiczną, wytwarzają środowisko redukujące a wydzielany jednocześnie CO_2 ułatwia przechodzenie manganu do wody w postaci Mn^{2+} w równowadze z jonem HCO_3^- .

Bywają również wody w których jon manganawy znajduje się w równowadze z jonem siarczanowym. Jest to możliwe jako skutek procesu biochemicznego utleniania siarczków czy siarkowodoru do siarczanów. Powstaje środowisko silnie kwaśne, które powoduje przechodzenie nierozpuszczalnych związków manganu do roztworu.

2. Usuwanie manganu z wody

Obniżenie zawartości manganu w wodzie do wymaganych granic osiąga się w technice wodociągowej przez napowietrzanie i filtrowanie wody przy czym mangan usuwa się z wody jednocześnie z żelazem, choć proces usuwania manganu ma nieco inny przebieg. Powszechnie panuje pogląd, że mangan daje się usuwać z wody jedynie w środowisku alkalicznym.

Klaczko [2] podaje, że proces utleniania manganu zaczyna przebiegać przy pH około 9,5 a poniżej $\text{pH} = 8$ proces ten nie zachodzi bez katalizatorów.

Podobnie Schilling [3] mówi, że w dobrze napowietrzanej wodzie zakalizowanej Ca/OH_2 lub NaOH do $\text{pH } 9 \div 10$ dopiero następuje utlenienie Mn (II) do Mn (IV) . Wiadomo, że dla zatrzymania związków manganu w złożu filtracyjnym ziarna tego złoża muszą być pokryte otoczką MnO_2 lub uwodnionych tlenków manganu czterowartościowego, dlatego też świeże złożo piaskowe używane do odżelaziania i odmaganiania wody dobrze zatrzymuje związki żelaza natomiast mangan przechodzi do filtratu tak długo, aż nie wytworzy się wspomniana otoczka. Dla przyspie-

szenia tego procesu stosuje się sztuczne wytrącanie MnO_2 lub $\text{MnO}/\text{OH}/_2$ przez zalanie złoza roztworem KMnO_4 ewentualnie z dodatkiem ługu lub substancji organicznej jako reduktora.

Usuwanie manganu z wody napotyka niekiedy na trudności, którym usiłuje się zaradzić przez stosowanie silnych utleniaczy chemicznych, np. chloru, ozonu, dwutlenku chloru. Tą drogą można utleniać jon manganawy Mn^{2+} , zdarza się jednak, że utlenianie posuwa się za daleko, aż do Mn (VII) i wówczas — niestety — filtr, nawet uaktywniony, manganu nie zatrzymuje. Można w tym przypadku stosować również koagulację, jednak zabieg ten wymaga dodatkowych urządzeń i chemikalii.

3. Cel badań

Z wcześniejszych badań Kołaczkowskiego i Żurawskiego [4] nad utlenianiem jonu żelazawego w obecności jonów SO_4^{2-} wynikało, że utlenianie to zachodziło niezależnie od pH w określonych granicach i odbywało się wg A. Krausego topochemicznie [5]. Utleniał się mianowicie nie jon Fe^{2+} lecz jedynie wytrącony $\text{Fe}/\text{OH}/_2$ co łatwo jest sprawdzić np. przedmuchiując roztwór FeSO_4 w którym jon Fe^{2+} nie utlenia się. Podobne wyniki uzyskano utleniając jon Fe^{2+} w obecności CO_2 a więc i jonów HCO_3^- [5].

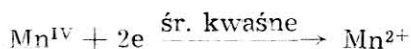
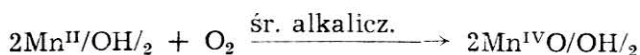
Narzucano się pytanie czy i utlenianie manganu dwuwartościowego nie zachodzi podobnie.

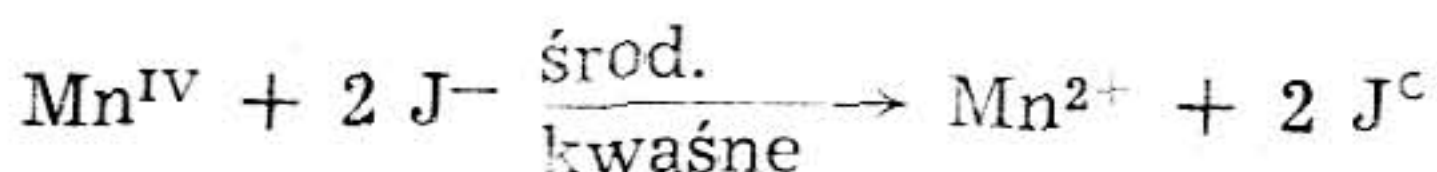
Celem tej pracy było bliższe zbadanie tego procesu, bowiem lepsze jego poznanie powinno ułatwić znalezienie i stosowanie skutecznych, prostych metod usuwania manganu z wody.

4. Metodyka badań

Wiadomo, że najtrudniej rozpuszczalnym związkiem manganu jest MnO_2 , który powstaje również w trakcie odmanganiania wody i osadza się na ziarnach piasku filtracyjnego katalizując utlenianie dalszych ilości manganu zawartego w wodzie (p. wyżej pkt. 2).

W metodzie oznaczania tlenu wg Winklera tlen zawarty w wodzie zostaje ilościowo związany w środowisku silnie alkalicznym ($\text{pH} \sim 14$) przez wytrącający się $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{OH}/_2$, który przechodzi w oksywodorotlenek Mn^{IV} . Po zakwaszeniu ($\text{pH} \sim 0$) Mn^{IV} z łatwością pobiera 2 elektrony od jonu jodkowego i wydziela się wolny jod ściśle proporcjonalnie do ilości zawartego w wodzie tlenu.





Wydzielony jod odmiareczkowujemy tiosiarczanem.

W poszukiwaniu sposobu oznaczania ilości utlenionego manganu zastosowano następującą metodę:

Sporządzono „roztwór podstawowy” MnSO_4 p.a. zawierający 17,6 g Mn/dm^3 i stabilizowano go dodając 7 ml stężonego H_2SO_4 p.a. na litr roztworu podstawowego. Roztwór taki nie utleniał się nawet w ciągu długiego okresu przechowywania. Z tego roztworu sporządzono „roztwory robocze” zawierające 1000 mg Mn/dm^3 , przez rozcieńczanie.

Utlenianie manganu w roztworze roboczym odbywało się w układzie otwartym:

1,5 dm^3 „roztworu roboczego” MnSO_4 , mieszano mieszadłem magnetycznym i wdmuchiwno tlen z butli stalowej przez filtr (kostka z masy porowatej) umieszczony 2 cm nad dnem zlewki. Do roztworu MnSO_4 roboczego dodawano porcjami po 2 ml 1 n NaOH , co odpowiadało 80 mg NaOH , w celu wytrącenia równoważnej ilości $\text{Mn}/\text{OH}/_2$ tj. 110 mg Mn^{2+} . Ilość wtłoczonego tlenu była regulowana zaworem redukcyjnym i wynosiła 80 dm^3/h .

Próby pobierano po czasie $t = 0', 10' \text{ i } 20'$ po dodaniu ługu.

Pomiar pH

W ciągu całego procesu utleniania Mn^{2+} prowadzono pomiary pH. Początkowo pH oznaczano okresowo, po każdorazowym dodatku NaOH , bez korzystania z rejestratora, stwierdzono jednak, że pH roztworów utlenianych bardzo się zmienia. Wobec tego w dalszych pomiarach używano pH — grafu firmy „Radiometer” a elektrodę z uwagi na osiadanie na niej powłoczki $\text{Mn}/\text{OH}/_4$ osłaniano porowatą osłonką polietylenową. Uzyskano tym sposobem dużą stabilność pomiaru. Ponadto zmierzono pH podstawowych substancji badanych:

pH — roztworu wodnego MnSO_4 wynosiło 3,1,

pH — zawiesiny czystego $\text{Mn}/\text{OH}/_2$ w wodzie mierzone w sferze azotu, z uwagi na jego łatwą utlenialność, wynosiło 9,2,

pH — produktu utleniania zawiesiny $\text{MnO}(\text{OH})_2^{\text{IV}}$ lub $\text{Mn}/\text{OH}/_4$, wynosiło 9,7.

5. Omówienie wyników

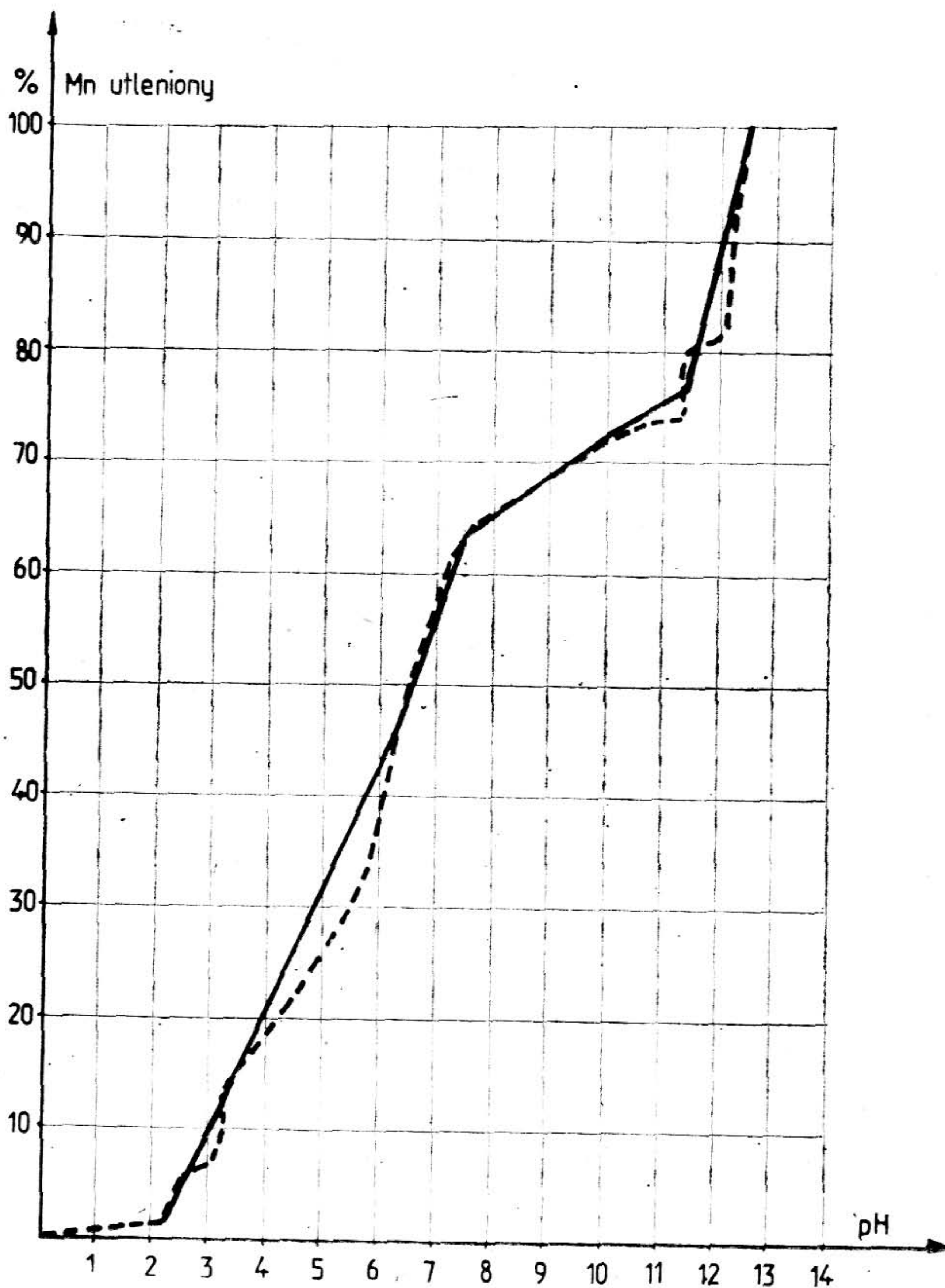
Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli nr 1. W kolumnie 2 podano ilość mg NaOH dodanego do roztworu roboczego, w kolumnie 3 podano stosunek stechiometryczny Mn do dodawanego NaOH , przy czym jak z kolumny tej wynika, odliczono tu ilości ługu przypadające na kwas

IŁOŚĆ Mn^{2+} UTLENIONEGO TLENEM W UKŁADZIE OTWARTYM
W RÓŻNYM STOSUNKU RÓWNOWAŻNIKOWYM $MnSO_4 : NaOH$

Tabela 1

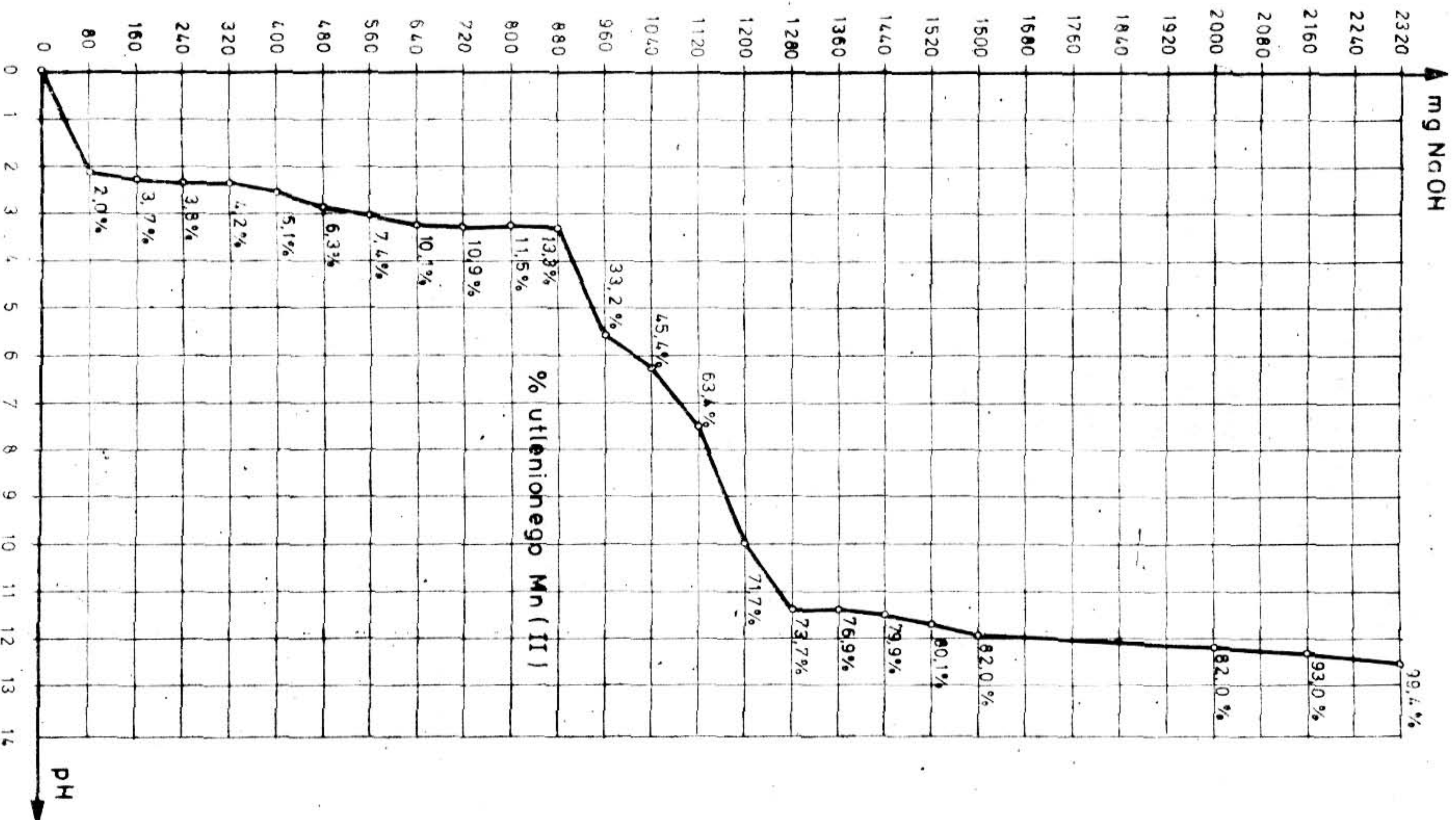
Lp.	NaOH dodany w mg	Stosunek równoważni- kowy $MnSO_4 : NaOH$	pH	Powstały teoretycznie obliczany $Mn(OH)_2$ mg Mn/dm^3	Ilość Mn^{IV} powstałego w trakcie			Praktycznie utleniło się % Mn	Teoretyczna ilość Mn^{IV} która mogła powstać po zobojętnie- niu $MnSO_4$ NaOH % Mn
					t=0	t=10	t=20		
1	80		2,2		12,3	15,0	20,5	2,05	
2	160		2,3		20,5	27,5	37,0	3,70	
3	240		2,4		37,0	37,0	38,0	3,80	
4	320		2,4		40,0	40,0	42,5	4,20	
5	400		2,6		45,5	48,0	51,0	5,10	
6	480		2,75		52,0	52,0	63,0	6,30	
7	560		3,1		63,0	66,0	74,0	7,40	
8	640		3,3		74,0	74,0	101,5	10,15	
9	720		3,3		101,5	109,5	109,5	10,95	
10	800	1:0,05	3,3	51,98	110,5	110,0	115,5	11,55	5,19
11	880	1:0,10	3,3	106,90	123,5	132,0	133,5	13,35	10,69
12	960	1:0,16	5,8	161,9	235,0	323,0	332,5	33,25	16,19
13	1040	1:0,21	6,3	216,8	384,5	442,0	454,5	45,45	21,68
14	1120	1:0,27	7,5	271,7	546,0	614,5	634,0	63,40	27,17
15	1200	1:0,32	10,0	326,6	692,0	701,4	717,0	71,70	32,66
16	1280	1:0,38	11,4	381,5	717,0	728,0	737,5	73,75	38,15
17	1360	1:0,43	11,4	436,4	741,1	759,0	769,0	76,90	43,64
18	1440	1:0,49	11,5	491,3	774,5	796,5	799,3	79,93	49,13
19	1520	1:0,55	11,7	546,2	796,5	800,2	801,0	80,10	54,62
20	1600	1:0,60	11,9	601,1	812,5	812,5	820,5	82,05	60,11
21	2000	1:0,82	12,15	820,7	820,5	820,5	820,5	82,05	82,07
22	2160	1:0,93	12,30	930,5	928,0	930,0	930,0	93,00	93,05
23	2320	1:1,04	12,5	1000,0	990,0	994,0	994,0	99,40	100,00

siarkowy dodany uprzednio do roztworu podstawowego celem jego całkowitej stabilizacji a mianowicie: do 1 roztworu podstawowego dodano 12,36 g H_2SO_4 100% co odpowiada 1.053 g H_2SO_4 na 1 dm³ roztworu robo-



Wykres 1. Utlenianie Mn(II) w zależności od pH

czego. Dla zobojętnienia tej ilości kwasu siarkowego należy zużyć 21,49 cm³ NaOH 1 n.



Wykres 2. Zależność pH roztworu MnSO_4 od ilości dodanego ługu

Przebieg utleniania Mn dobrze widoczny jest na wykresie 1: wbrew danym literaturowym już przy pH 2,2 rozpoczął się proces utleniania manganu i wynosił około 2%. Przy stosunkowo małej zmianie pH od 2,2 do 3,3 utleniło się ponad 13% Mn, przy pH 6,3 utleniło się ponad 45%, przy pH 7,5 — ponad 63% manganu.

Dalsze porcje dodawanego NaOH zmieniały znacznie pH (od 7,5 do 11,4 przy dodaniu 160 mg NaOH), natomiast ilość utlenianego manganu wzrosło zaledwie o 12% osiągając wartość ca 75% przy pH = 11,4. Od tego punktu każdy dodatek ługu powodował niewielkie stosunkowo zmiany pH i procentu utleniania się manganu, gdyż dodatek 400 mg NaOH zmienił pH o 0,25 a ilość utlenianego manganu pozostała bez zmiany i dopiero dalsze 4 dawki NaOH po 80 mg spowodowały podwyższenie pH do 12,5 i prawie 100% utlenienia Mn^{II} .

Zmiany pH w zależności od ilości dodanego ługu dobrze ilustruje wykres nr 2.

Wynika stąd, że przebieg procesu utleniania Mn^{II} był nierównomierny i najgwałtowniej przebiegał w zakresie pH = 3,3 ... 7,5 osiągając 50% manganu.

Na uwagę zasługuje również fakt zupełnej zgodności ilości utlenionego manganu z teoretycznie obliczoną, przy pH powyżej 12, gdy stosunek stechiometryczny $MnSO_4 : NaOH = 1 : 0,82 \dots 1 : 1,04$.

Wnioski

1. Jak z powyższych pomiarów wynika, jon manganawy, który nie utleniał się przy pH = 0, przy pH w granicach od 2,2 do 7,5 utleniał się w ponad 60% a całkowite utlenienie Mn^{II} nastąpiło przy stosunku Mn : NaOH równym 1 : 1 czyli w momencie gdy wszystkie siarczany manganawy powinny przejść w wodorotlenek manganawy. Świadczy to — mimo niewątpliwych różnic w przebiegu reakcji — o pewnym podobieństwie utleniania jonów Fe^{2+} i Mn^{2+} , różnice zaś wynikać mogą między innymi stąd, że mangan z dwuwartościowego utleniać się może do trój- i czterowartościowego.
2. Nie bez znaczenia jest fakt, że odczyn zawiesiny $Mn/OH_{1/2}$ wynosi 9,2 a produktu utleniania — 9,7. Ma to niewątpliwie poważny wpływ na pH środowiska, w którym proces utleniania się odbywał.
3. Utlenianie Mn^{II} w zakresie pH = 3,3 ... 11,5 wymagałoby dalszych dokładnych badań, gdyż właśnie w tym zakresie utlenianie manganu wzrosło z 13% do 80%.

SPIS LITERATURY

- [1]. Dziennik Ustaw PRL, nr 59 z 21.XII.1961, poz. 333, Rozporządzenie Min. Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 16.XI.1961, o wodzie do picia.
- [2]. Kłaczko W. A., Apelcin F. E., *Podgatowka wody dla promyszlennogo i gorodzkogo wodosnabżeniija*.
- [3]. Schilling K., *Mangan in der Wasserchemie*, Vom Wasser, tom XXVIII, 1961, s. 188—202.
- [4]. Kołaczkowski S. T., Żurawski P. B., *Verlauf der Oxydation von Fe^{2+} mit Luftsauerstoff*. Fortschritte der Wasserchemie. H. 1, Akademie Verlag Berlin, 1964.
- [5]. Krause A., Kołaczkowski S. T., Żurawski B., *pH — Änderungen während der Oxydation von gefälltem $Fe(OH)_2$ mit Luftsauerstoff*, Z. anorg. allg. Chemie, 326 (1963), s. 209—215.
- [6]. Kołaczkowski S. T., Byczyński H., *Über die Oxydation von Eisen (II) — hydrogencarbonatlösungen mit Luftsauerstoff*. Z. anorg. allg. Chemie, 342 (1966), s. 103—107.

SPIS TREŚCI

	Str.
1. PRZEDMOWA	3
2. STANISŁAW T. KOŁACZKOWSKI — Zadania inżynierii środowiska. Wykład Inauguracyjny na otwarcie roku akademickiego 1975/1976 w Wyższej Szkole Inżynierskiej w Zielonej Górze w dniu 2.X.1975 r.	5
3. MAREK GĄSIÓREK — Zastosowanie chromatografii gazowej do analiz prostych nieorganicznych związków azotu i siarki w powietrzu i gazach odlotowych	13
4. RUTA LEŚMIAN-KORDAS, JAN KĄKOLEWSKI — O możliwościach wykorzystania ultradźwięków w procesach zachodzących w środowisku wodnym	19
5. MAGDALENA GRACZYK — Obecny stan techniki produkcji celulozy — zagadnienie gospodarki wodno-ściekowej przemysłu celulozowniczego	29
6. MAGDALENA GRACZYK, STANISŁAW T. KOŁACZKOWSKI — Aerobowa termofilowa biodegradacja materii organicznej	47
7. ANDRZEJ RACZYK, NATALIA CICHOSZ, PIOTR JESZKA, LIDIA ZGOŁA, STANISŁAW T. KOŁACZKOWSKI — Oczyszczanie gnojowicy metodą aerobową termofilową	57
8. ZBIGNIEW LEWICKI — Obliczanie strat hydraulicznych w przewodach czynnych sieci wodociągowych	65
9. HANNA LABIJAŁ, STANISŁAW T. KOŁACZKOWSKI — Porównanie dwóch sposobów płukania filtrów wodociągowych . . .	83
10. MAREK PRZETOCKI — Bilans energetyczny budynku	95
11. STANISŁAW T. KOŁACZKOWSKI, LIDIA ZGOŁA — Utlenianie jonu manganawego tlenem powietrza	117

Cena zł 30,–