

POWIETRZE ATMOSFERYCZNE

JAKOŚĆ – ZAGROŻENIA – OCHRONA

Praca zbiorowa pod redakcją
Kazimierza Gaja i Józefa Kuropki



Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej
Wrocław 2016

Recenzenci

Kazimierz GAJ

Michał GŁOMBA

Józef KUROPKA

Anna MUSIALIK-PIOTROWSKA

Katarzyna PIEKARSKA

Andrzej SZCZUREK

Projekt okładki

Marcin ZAWADZKI

Wydrukowano na podstawie dostarczonych materiałów

Wszelkie prawa zastrzeżone. Żadna część niniejszej książki, zarówno w całości, jak i we fragmentach, nie może być reprodukowana w sposób elektroniczny, fotograficzny i inny bez zgody wydawcy i właścicieli praw autorskich.

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2016

OFICYNA WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

<http://www.oficyna.pwr.wroc.pl>

e-mail: oficwyd@pwr.edu.pl

zamawianie.ksiazek@pwr.edu.pl

ISBN 978-83-7493-942-3

Druk i oprawa: beta-druk, www.beta-druk.pl

SPIS TREŚCI

Przedmowa	5
M. Badura, K. Banaszekiewicz: <i>Wykorzystanie czujników półprzewodnikowych w monitoringu procesów przetwarzania odpadów</i>	8
Z. Bagieński, J. Jaskulska: <i>Ograniczenie wpływu źródeł zaopatrzenia w ciepło na jakość powietrza w obszarach intensywnej zabudowy niskiej</i>	18
M. K. Belcik K., K. Piekarska, A. Czarny, E. Zaczyńska: <i>Test kometowy jako metoda badania genotoksyczności pyłowych zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego</i>	30
J. Bielewski, J. Najman, I. Śliwka: <i>Porównanie stężeń CFCs i SF₆ w powietrzu Krakowa z danymi ze stacji Mace Head (Irlandia)</i>	40
M. Bogacki, R. Oleniacz, A. Szulecka: <i>Ocena ekspozycji budynku wielorodzinnego na wpływ emisji benzenu ze stacji paliw oraz transportu drogowego w okresie letnim</i> ...	50
E. Brągoszewska, J. S. Pastuszka: <i>Bakteriologiczne zanieczyszczenie powietrza atmosferycznego Gliwic w okresie letnim i zimowym</i>	62
H. Byliński, P. Lewkowska, J. Gębicki, T. Dymerski, J. Namieśnik: <i>Wykorzystanie nowoczesnych technik instrumentalnych i sensorycznych do oceny jakości powietrza atmosferycznego na terenach przyległych do rafinerii grupy Lotos S.A. w Gdańsku</i> ..	74
T. Czech, A. Marchewicz, A.T. Sobczyk, A. Jaworek: <i>Właściwości popiołów lotnych powstałych w spalarniach odpadów przemysłowych</i>	84
K. Gaj: <i>Halozyt jako perspektywiczny sorbent do usuwania siloksanów z biogazu w aspekcie jego kompleksowego oczyszczenia</i>	94
M. Głomba, J. Mazurek: <i>Straty ciśnienia fazy gazowej i skuteczność jej odsiarczania w kolumnie absorpcyjnej z wbudowaną półką sitowo-komórkową</i>	106
S. Hławiczka, M. Cenowski, J. Fudała: <i>Parametryzacja epizodów wysokich stężeń zanieczyszczeń powietrza na przykładzie pyłu PM10</i>	120
M. Juszcak, K. Pałaszyńska, W. Cichy, W. Rzeźnik: <i>Stężenia tlenku węgla i tlenku azotu w spalinach ze spalania agrobiomasy w kotle o mocy 50 kW z paleniskiem schodkowym ruchomym</i>	130
M. Kobyłańska-Pawlisz, M. Jędrusik, A. Świerczok: <i>Wpływ wybranych addytywów na proces usuwania rtęci w instalacjach oczyszczania spalin</i>	140
W. Kordylewski, J. Michalski, M. Ociepa, M. Wnukowski: <i>Usuwanie smół z gazu ze zgazowania osadu ściekowego z zastosowaniem plazmy mikrofalowej</i>	154
M. Kowalski, J.S. Pastuszka: <i>Wpływ promieniowania słonecznego na stężenie bioaerolu bakteryjnego i grzybowego w powietrzu atmosferycznym</i>	164

A. Krupa, A. Jaworek, A. Marchewicz, A.T. Sobczyk, T. Czech, T. Antes, Ł. Śliwiński, M. Kurz, M. Szudyga, A. Ottawa: <i>Zmniejszenie emisji cząstek stałych i SO₂ przez transport morski</i>	172
B. Kucharczyk, P. Gąska: <i>Aktywność katalizatorów platynowych z dodatkiem tlenków kobaltu lub żelaza w utlenianiu monotlenku węgla i heksanu</i>	182
J. Kuropka: <i>Energetyka krajowa i możliwość ograniczenia emisji zanieczyszczeń ze spalin energetycznych</i>	192
P. Lewkowska, H. Byliński, J. Gębicki, T. Dymerski, J. Namieśnik: <i>Wykorzystanie technik olfaktometrii terenowej i GC×GC-TOFMS do oceny uciążliwości zapachowej powietrza atmosferycznego na obszarach przyległych do składowiska odpadów komunalnych w Gdańsku-Szadółkach</i>	203
J. Licki, A.G. Chmielewski, Z. Zimek: <i>Napromieniowanie spalin wiązką elektronów z akceleratora dla jednoczesnej redukcji emisji SO₂, NO_x i WWA z kotłów opalanych węglem</i>	212
J. Licki, M. Lasiewicz, M. Kowalski: <i>Mobilne laboratorium do analizy stanu zanieczyszczenia powietrza pyłem PM₁₀, PM_{2,5} i PM₁ w wybranych lokalizacjach</i>	223
M. Maciejewska, A. Dolega, A. Szczurek: <i>Zmienność stężenia CO₂ jako podstawa wyznaczania średniego wieku powietrza na potrzeby oceny jego jakości</i>	233
J. Mazurek, L. Obłąg: <i>Przykłady realizacji i modernizacji systemów oczyszczania spalin z odniesieniem osiągniętych efektów w zakresie usuwania zanieczyszczeń do konkluzji BAT</i>	242
R. Oleniacz, M. Kasietczuk, P. Kęпка: <i>Wpływ rodzaju spalanych paliw i działań termomodernizacyjnych na oddziaływanie budynku jednorodzinnego na jakość powietrza</i>	253
M. Rzeszutek, R. Oleniacz: <i>Zastosowanie systemu modelowania AERMOD w obliczeniach dyspersji zanieczyszczeń powietrza w warunkach polskich</i>	267
A. Szczurek, M. Maciejewska: <i>Klasyfikacja jakości powietrza wewnętrznego z zastosowaniem logiki rozmytej</i>	281
B. Szulczyński, J. Gębicki, M. Kamiński: <i>Powiązanie intensywności zapachowej z sygnałami czujników elektronicznego nosa</i>	290
A. Turała, A. Wieczorek: <i>Badania usuwania ksyłenu z powietrza na przepłukiwanej kolumnie ze złożem keramzytowym</i>	300
G. Wielgosiński, O. Namiecińska, J. Bujak: <i>Wpływ wybranych parametrów na przebieg niekatalitycznej redukcji tlenków azotu w spalarni odpadów medycznych</i>	308
J. Żeliński, D. Kaleta, J. Telenga-Kopczyńska: <i>Walidacja modelu rozprzestrzeniania zanieczyszczeń dla przemysłu koksowniczego z wykorzystaniem wyników eksperymentu pomiarowego</i>	323

PRZEDMOWA

50 lat temu, w dniu 12 stycznia 1966 r. została uchwalona po raz pierwszy w Polsce ustawa „o ochronie powietrza atmosferycznego”. W myśl tej ustawy ochrona powietrza atmosferycznego przed zanieczyszczeniem uciążliwym dla człowieka miała polegać na zapobieganiu przekraczania dopuszczalnych stężeń szkodliwych substancji w powietrzu atmosferycznym i stopniowym zmniejszaniu ilości tych substancji wprowadzanych do powietrza atmosferycznego.

W rozporządzeniach wykonawczych do tej ustawy objęto wówczas jedynie kilka wybranych zanieczyszczeń (SO_2 , H_2SO_4 , NO_x , H_2S , CO , pył), dlatego postulowana integracja istniejących przepisów cząstkowych zawarta w różnych ustawach (np. prawo wodne, prawo górnicze itd.) znalazła swój wyraz w uchwalonej dnia 31 stycznia 1980 r. kompleksowej ustawie „o ochronie i kształtowaniu środowiska”, która została przekształcona dnia 27 kwietnia 2001 r. (15 lat temu) w obowiązujące aktualnie w Polsce „prawo ochrony środowiska”. W ten sposób został stworzony zintegrowany system prawno-organizacyjnych uwarunkowań, które stały się podstawą do podejmowania coraz bardziej efektywnych działań, także w zakresie czynnej ochrony powietrza atmosferycznego.

Ponadto, przy realizacji ochrony powietrza atmosferycznego należy każdorazowo uwzględniać zmieniające się rozporządzenia wykonawcze do w/w ustawy, będące implementacją odpowiednich dyrektyw Unii Europejskiej, które mają na celu nie tylko niedopuszczanie do zanieczyszczenia środowiska lub likwidację powstałych szkód, lecz przede wszystkim zachowanie przezorności ekologicznej. Jest to możliwe dzięki stosowaniu najlepszej dostępnej techniki (*Best Available Techniques-BAT*), czyli takich metod działania, takich rozwiązań organizacyjnych, a przede wszystkim takich urządzeń, które najlepiej redukują i unieszkodliwiają zanieczyszczenia.

Według ustawy *zanieczyszczeniem powietrza* jest wprowadzanie przez człowieka, bezpośrednio lub pośrednio, do powietrza substancji stałych, ciekłych lub gazowych w takich ilościach, które mogą zagrażać zdrowiu człowieka, ujemnie wpływać na klimat, przyrodę żywą, glebę lub wodę, a także spowodować inne szkody w środowisku.

Zmniejszenie emisji zanieczyszczeń pyłowych i gazowych do powietrza obserwuje się od początku lat 90. ubiegłego wieku, co w Polsce początkowo było spowodowane spadkiem produkcji przemysłowej, obecnie – postępowaniem w instalowaniu urządzeń ograniczających emisję zanieczyszczeń do powietrza atmosferycznego poniżej wartości dopuszczalnej. Niemniej jednak nadal Polska należy do krajów, w których emisja

podstawowych zanieczyszczeń powietrza jest bardzo duża. Przestrzenny rozkład emisji zanieczyszczeń jest bardzo nierównomierny; największy poziom osiąga ona na obszarach dużych aglomeracji miejskich oraz głównych okręgów przemysłowych.

Z dniem 1 stycznia 2016 roku weszła w życie kolejna zmiana zaostrzająca wymagania emisyjne dla dużych obiektów spalania paliw. Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Środowiska w sprawie standardów emisyjnych dla niektórych rodzajów instalacji, źródeł spalania paliw oraz urządzeń spalania lub współspalania odpadów, będącym implementacją dyrektywy o emisjach przemysłowych (IED), dla obiektów energetycznego spalania paliw o mocy powyżej 300 MW_e obowiązuje dziś standard emisyjny dla tlenków azotu równy 200 mg/m³_u, w przeliczeniu na dwutlenek azotu, a dla dwutlenku siarki także 200 mg/m³_u. Z dokumentów referencyjnych, przedstawionych przez Komisję Europejską w październiku 2015 r. w sprawie konkluzji BAT wynika jednocześnie, iż oprócz limitowanych dyrektywą IED do tej pory standardów emisyjnych podstawowych zanieczyszczeń, wprowadzone zostaną także standardy emisyjne dla substancji takich, jak: chlorowodór, fluorowodór, amoniak oraz rtęć. Z technicznego punktu widzenia oznacza to konieczność wyposażenia bloków energetycznych w instalacje do oczyszczania spalin tych zanieczyszczeń.

Racjonalne pozostają zatem wszelkie działania, prowadzące wprost do możliwie jak największego ograniczenia rozmiarów emisji zanieczyszczeń, tj. ich ilości wprowadzanych do powietrza atmosferycznego w jednostce czasu. To efektywne ograniczanie emisji powinno być dokonywane zarówno w sferze skutków, przez stosowanie skutecznych metod oczyszczania powstających gazów odlotowych, jak i w sferze przyczyn, poprzez stosowną ingerencję w przebiegi procesów technologicznych, w których powstają zanieczyszczenia powietrza.

Doświadczenia wielu krajów, wykazujących znaczny postęp w skutecznym przywracaniu jakości powietrza atmosferycznego, wskazują na konieczność podejmowania działań kompleksowych, polegających na łączeniu tych dwóch sposobów ograniczania emisji zanieczyszczeń. Jeśli bowiem, w wyniku przeprowadzonych zmian technologicznych, uzyskamy pewną minimalizację ilości powstających zanieczyszczeń, to ich dalsza likwidacja będzie mogła odbywać się w znacznie mniejszych instalacjach oczyszczających, przy odpowiednio mniejszych kosztach.

Ingerencja w procesy technologiczne staje się w ostatnich latach w Polsce bardziej realna, gdyż wiąże się z dokonywaną głęboką restrukturyzacją krajowego przemysłu. Jeśli tylko w ramach przeprowadzanych zmian restrukturyzacyjnych nie zostaną zaniedbane wymagania ekologiczne, to spodziewać się można dalszego znacznego ograniczenia ilości powstających zanieczyszczeń. Świadczą o tym także dane statystyczne z ostatnich lat.

Niniejsza książka, ukazująca się w jubileuszowym roku 50-lecia objęcia w Polsce po raz pierwszy ustawową ochroną powietrza atmosferycznego, będącego jednym z głównych komponentów środowiska naturalnego, zawiera artykuły prezentujące szeroki wachlarz zagadnień związanych z inżynierią i ochroną atmosfery oraz techni-

ką pomiarową parametrów opisujących właściwości powietrza wewnętrznego, które nawiązują do badań i wdrożeń aktualnie prowadzonych w placówkach naukowo-badawczych naszego kraju. Książka adresowana jest przede wszystkim do osób, które opisane w niej działania prowadzą na co dzień oraz do studentów, przyswajających wiedzę na temat zagadnień inżynierii i ochrony atmosfery.

Wszystkim Autorom artykułów zamieszczonych w książce pragnę serdecznie podziękować za poświęcony czas i trud w ich opracowanie.

Wrocław, 28.04.2016 r.

dr hab. inż. Józef Kuropka

Marek BADURA*, Kamil BANASZKIEWICZ**

WYKORZYSTANIE CZUJNIKÓW PÓLPRZEWODNIKOWYCH W MONITORINGU PROCESÓW PRZETWARZANIA ODPADÓW

W artykule przedstawiono możliwość wykorzystania systemu pomiarowego opartego na czujnikach półprzewodnikowych do monitoringu zmian stężeń lotnych związków organicznych emitowanych z procesów unieszkodliwiania odpadów. W wybranym rozwiązaniu zastosowano 2 bloki czujnikowe, które poddawano naprzemiennej ekspozycji na badane próbki gazów i powietrze zerowe. Dzięki analizie danych wybrano czujniki i sygnały do konstrukcji modeli, pozwalających na określenie stężeń zanieczyszczenia. Opracowany system umożliwił uzyskiwanie w krótkich odstępach czasu (co 30 sekund) informacji o chwilowych wartościach stężeń toluenu i wartościach średnich z założonego przedziału czasu.

1. WSTĘP

Czujniki półprzewodnikowe to urządzenia przekształcające informacje chemiczne na sygnały użyteczne analitycznie, w których warstwy receptorowe wytwarzane są z półprzewodników w postaci tlenków metali (np. SnO_2 , ZnO , TiO_2 , Fe_2O_3) wraz z domieszkami i katalizatorami [10].

Urządzenia te są z powodzeniem wykorzystywane już od wielu lat w różnorodnych rozwiązaniach technicznych. Najczęściej spotykane są w systemach detekcyjno-alarmowych i służą do wykrywania oraz sygnalizacji obecności gazów wybuchowych, gazów toksycznych lub par cieczy palnych. Sensory półprzewodnikowe cechują się prostą

* Politechnika Wroclawska, Katedra Klimatyzacji, Ogrzewnictwa, Gazownictwa i Ochrony Powietrza, ul. Norwida 4/6, 50-373 Wroclaw.

** Politechnika Wroclawska, Zakład Technologii Odpadów i Remediacji Gruntów, Plac Grunwaldzki 9, 50-370 Wroclaw.

budową, prostym sposobem użytkowania, niewielkimi rozmiarami, stosunkowo wysoką czułością i przede wszystkim niską ceną i dostępnością komercyjnych rozwiązań [12]. Pomimo wad związanych m.in. z ograniczoną selektywnością oznaczeń [3, 10, 12], ten typ czujników może być użyteczny w pomiarach wykonywanych w dziedzinie inżynierii środowiska, np.:

- w monitoringu związków złoonych pochodzących z oczyszczalni ścieków [4] czy kompostowni odpadów [6],
- przy ocenie efektów procesów oczyszczania ścieków [7] oraz kompostowania odpadów [9],
- w monitoringu składowisk odpadów komunalnych [5].

Celem niniejszego artykułu jest pokazanie możliwości wykorzystania czujników półprzewodnikowych do pomiarów emisji lotnych związków organicznych emitowanych w procesach stabilizacji/zestawiania (S/Z) odpadów niebezpiecznych.

Procesy S/Z mają na celu ograniczenie migracji zanieczyszczeń do środowiska poprzez zmianę właściwości fizykochemicznych zanieczyszczonych odpadów. Wykorzystywane są przy tym dwa rodzaje reagentów: a) materiały wiążące, mające na celu poprawę właściwości mechanicznych oraz b) sorbenty odpowiedzialne za immobilizację zanieczyszczeń. Do najpopularniejszych komponentów wiążąco-stabilizujących należą: cementy, wapno hydrauliczne, popioły lotne, żywice naturalne, glinokrzemiany, węgle aktywne [8, 13]. Technologia ta może być realizowana *in situ*, tj. w miejscu występowania zanieczyszczenia, bądź *ex situ* - poza miejscem, gdzie nastąpiło zanieczyszczenie, np. w zakładzie unieszkodliwiania odpadów [11].

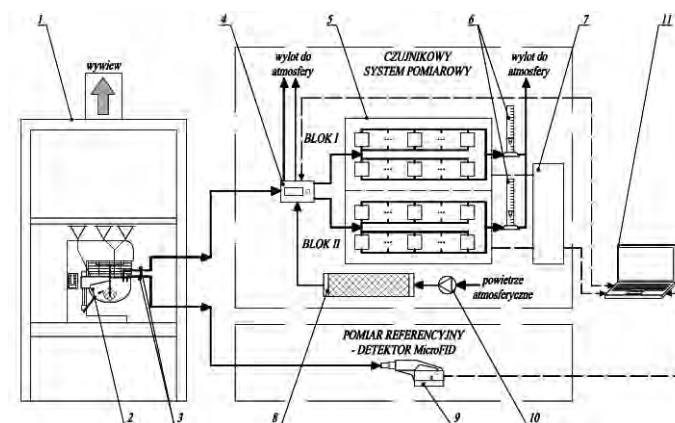
Każdy proces zestawiania odpadów zasadniczo składa się z dwóch głównych etapów: 1) homogenizacji, czyli mechanicznego wymieszania odpadów ze spoiwem wiążąco-stabilizującym oraz 2) hydratacji, czyli zarobienia mieszaniny wodą. W wyniku S/Z zanieczyszczenia zawarte w przetwarzanych odpadach są chemicznie wiązane i/lub fizycznie izolowane od środowiska [1]. W przypadku unieszkodliwiania gleb skażonych substancjami ropopochodnymi istnieje ryzyko uwalniania par lotnych związków organicznych (LZO) w trakcie trwania procesu. Ma to miejsce głównie w etapie homogenizacji materiału i po wprowadzeniu wody zarobowej [2, 8]. Z tego względu konieczne jest prowadzenie okresowych lub ciągłych pomiarów tych LZO, które mogą być szkodliwe dla zdrowia pracowników zakładów przetwarzania odpadów lub dla środowiska naturalnego. Do tego celu wykorzystać można systemy pomiarowe oparte na półprzewodnikowych czujnikach gazów. Rozwiązania takie mogą dostarczać informacji o prowadzonym procesie w czasie zbliżonym do rzeczywistego.

2. BADANIA EMISJI LOTNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH W PROCESACH STABILIZACJI/ZESTALANIA

2.1. STANOWISKO POMIAROWE

Procesy stabilizacji/zestalania prowadzono w reaktorze do zapraw cementowych Tecnotest B205/X5, wyposażonym w misę oraz mieszadło. Urządzenie zaopatrzone w elementy dozujące odpady, mieszaninę stabilizującą oraz wodę zarobową. Układ ten ulokowano w laboratoryjnym dygestorium.

Nad misą reaktora umieszczono sondy poboru prób gazowych wraz z filtrami przeciwpyłowymi. Próby do analizy dostarczano przewodami teflonowymi do urządzeń pomiarowych. W badaniach wykorzystano czujnikowy system pomiarowy oraz detektor płomieniowo-jonizacyjny. Schemat układu pomiarowego przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat stanowiska pomiarowego: 1 – dygestorium, 2 – reaktor do zapraw cementowych, 3 – zestaw filtrów przeciwpyłowych, 4 – układ sterowania przepływem gazów (pompka i zestaw zaworów elektromagnetycznych), 5 – bloki czujników półprzewodnikowych, 6 – rotametry, 7 – układ zasilania i pomiaru sygnałów, 8 – zestaw filtrów do przygotowania powietrza zerowego, 9 – detektor płomieniowo-jonizacyjny MicroFID, 10 – pompka, 11 – laptop.

2.2. CHARAKTERYSTYKA CZUJNIKOWEGO SYSTEMU POMIAROWEGO

Opracowany system pomiarowy składał się z 2 bloków czujników półprzewodnikowych, modułu zasilania i pomiaru sygnałów, modułu sterowania i kontrolowania przepływu gazów, układu akwizycji danych (komputer typu laptop) oraz modułu przygotowania powietrza zerowego.

W badaniach wykorzystano czujniki firmy FIGARO (seria TGS 800 i 2000), które umieszczono w indywidualnych komórkach pomiarowych z aluminium. Komórki posiadały otwory wlotowe oraz wylotowe i połączone były przewodami teflonowymi. Zmierzone sygnały pomiarowe czujników przesyłane były do komputera i rejestrowane w odstępach 1 sekundy.

Przepływ gazów przez komórki czujnikowe umożliwiała pompka membranowa HP55E2 firmy HORIBA. Sterowanie, kontrolowanie i regulowanie przepływu próbek możliwe było dzięki zaworom elektromagnetycznym, ręcznym regulatorom przepływu i rotametrom. Działanie zaworów sterowane było z poziomu komputera.

Do wytworzenia czystego i suchego powietrza do płukania komórek czujnikowych wykorzystano zestaw filtrów z silikażelem i węglem aktywnym. Przetłaczanie powietrza przez filtry odbywało się dzięki pompce 224-PCXR4 firmy SKC.

2.3. CHARAKTERYSTYKA DETEKTORA PŁOMIENIOWO-JONIZACYJNEGO

W pomiarach użyto przenośnego detektora MicroFID firmy PHOTOVAC Inc. Wykorzystany analizator był przyrządem referencyjnym dla badanego systemu czujnikowego. Urządzenie kalibrowane było względem metanu. Przyrząd umożliwiał ciągłe pobieranie próbek i rejestrację danych co 1 sekundę. Zapisane dane przesyłano do komputera w celu dalszej analizy.

2.4. METODYKA POMIAROWA

Możliwości pomiarowe czujników półprzewodnikowych sprawdzono podczas procesów stabilizacji/zestalania gleby skażonej toluenem. Do unieszkodliwiania gleby wykorzystano cement portlandzki CEM I 42,5 R. Każdy proces rozpoczynano od umieszczenia w reaktorze 200 g skażonej gleby i dawki czynnika wiążącego. Następnie przez 300 sekund homogenizowano te materiały wykorzystując mieszadło reaktora (faza 1). W kolejnym etapie dodawano do mieszaniny wodę zarobową co inicjowało proces wiązania spoiwa. Mieszanie gleby ze spoiwem i wodą trwało również 300 sekund (faza 2).

Emisję toluenu w czasie trwania procesu mierzono w sposób ciągły detektorem MicroFID. Z kolei w przypadku systemu czujnikowego badania prowadzono w dwóch wariantach:

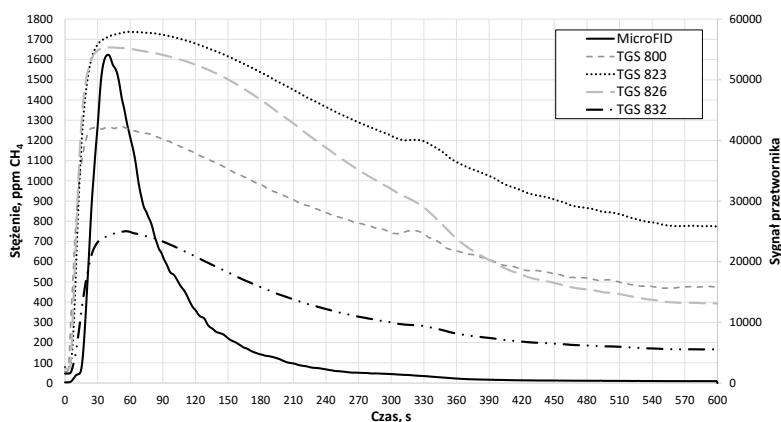
- 1) ciągła ekspozycja czujników na analizowaną próbkę gazu ze stałym natężeniem przepływu przez cały czas trwania procesu,
- 2) naprzemienna ekspozycja czujników na analizowaną próbkę i powietrze zerowe, z zadaniem krokiem czasowym.

W przypadku wariantu drugiego czas ekspozycji na próbkę i czas płukania ustalono na 30 sekund, przy czym w trakcie ekspozycji na próbkę czujników z jednego bloku,

czujniki z bloku drugiego znajdowały się w strumieniu powietrza zerowego, a po upływie założonego czasu następowała zamiana strumieni gazów. Przed i po każdej próbie pomiarowej oba bloki czujnikowe płukane były powietrzem zerowym.

2.5. WYNIKI POMIARÓW PODCZAS CIĄGŁEJ EKSPOZYCJI CZUJNIKÓW NA PRÓBKĘ GAZÓW

Na rysunku 2 przedstawiono przykładowy przebieg sygnału detektora MicroFID oraz czterech wybranych czujników półprzewodnikowych podczas pomiaru emisji toluenu z procesu stabilizacji/zestalania. Pomiaru stężenia toluenu detektorem płomieniowo-jonizacyjnym wykazały, że badane procesy S/Z charakteryzowały się nagłym wzrostem stężenia LZO w początkowym etapie mieszania gleby i komponentu wiążącego. Niemniej jednak stosowanie dużych dawek cementu ograniczało emisję rozpuszczalnika w trakcie mieszania odpadów.



Rys. 2. Porównanie zmian przebiegu sygnałów pomiarowych detektora płomieniowo-jonizacyjnego i czujników półprzewodnikowych w czasie ekspozycji na toluen emitowany z procesu S/Z

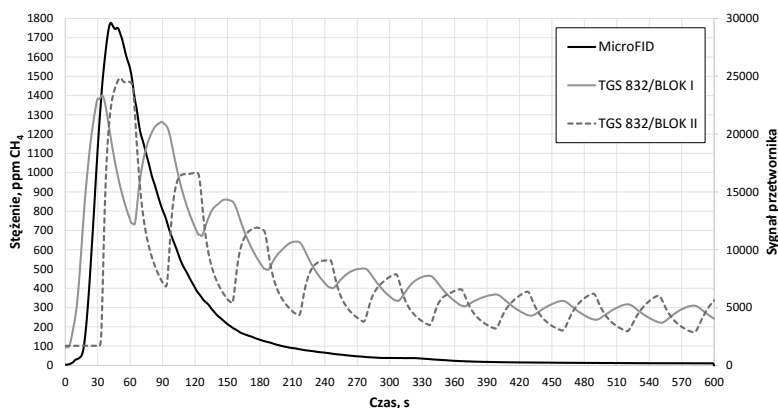
W przypadku czujników półprzewodnikowych również obserwowano gwałtowny wzrost sygnałów w czasie fazy homogenizacji gleby i cementu, jednak dynamika odpowiedzi sensorów odbiegała od obserwowanej na detektorze i dodatkowo każdy sensor charakteryzował się odmiennym przebiegiem sygnału. Różnice w sygnałach poszczególnych czujników wynikały przede wszystkim z budowy tych urządzeń, tj. z różnic w rodzajach katalizatorów i domieszek wykorzystanych do stworzenia warstw chemicznie czułych, z różnorodności obudów ochronnych, a także z różnic w powtarzalności wykonania poszczególnych egzemplarzy. Z kolei zróżnicowanie między sygnałami analizatora FID a sygnałami czujników wynikało z odmiennych mechanizmów generowania odpowiedzi tych urządzeń.

Znaczące różnice w przebiegu sygnałów pomiarowych obserwowane były przede wszystkim w etapach spadku stężenia LZO, tj. po ok. 45–60 sekundach od początku procesu. Pomimo zmniejszenia się stężenia toluenu regeneracja warstw chemicznie czułych podczas ciągłej ekspozycji sensorów na badane próbki była utrudniona. Obserwowane zjawisko ograniczało możliwość prowadzenia ciągłego monitoringu procesów S/Z za pomocą opisywanych sensorów.

2.6. WYNIKI POMIARÓW PODCZAS NAPRZEMIENNEJ EKSPOZYCJI CZUJNIKÓW

W przypadku wariantu naprzemiennego ekspozycji sygnały czujnikowe charakteryzowały się wzrostem wartości w etapie przepływu przez komórki pomiarowe analizowanych próbek i spadkiem wartości na etapie płukania powietrzem zerowym. Należy jednak zaznaczyć, że dla większości czujników po fazie płukania nie uzyskiwano wartości sygnałów jak przed fazą ekspozycji na badany gaz. Założony czas regeneracji przy ustalonym natężeniu przepływu był zbyt krótki.

Przykład zmian sygnałów pomiarowych tego samego typu sensora (TGS 832), z dwóch bloków czujnikowych przedstawiono na rysunku 3 wraz z przebiegiem zmian sygnałów detektora MicroFID. Przy założonym naprzemiennym wariacie pracy czujników prowadzenie ciągłego monitoringu stężenia związku organicznego na podstawie obserwacji sygnałów było niemożliwe do osiągnięcia. Sytuację utrudniał także brak powtarzalności działania poszczególnych egzemplarzy tego samego modelu czujnika.



Rys. 3. Porównanie zmian przebiegu sygnałów pomiarowych detektora płomieniowo-jonizacyjnego i czujników półprzewodnikowych TGS 832 podczas naprzemiennego ekspozycji na próbki badane i powietrze zerowe

W celu uzyskania informacji o możliwościach pomiarowych czujników przeprowadzono analizę danych wyznaczając zależności między sygnałami czujnikowymi a sygnałami urządzenia referencyjnego w czterech wariantach:

- 1) zależność wartości sygnału czujnika z 30 sekundy fazy ekspozycji na badaną próbkę od wartości sygnału detektora MicroFID z odpowiadającego momentu czasowego,
- 2) zależność wartości sygnału czujnika z 30 sekundy fazy ekspozycji na badaną próbkę od średniej z sygnałów detektora MicroFID z odpowiadającego przedziału 30 sekund,
- 3) zależność sumy sygnałów czujnika z 30 sekund fazy ekspozycji na badaną próbkę od średniej z sygnałów detektora MicroFID z odpowiadającego przedziału 30 sekund,
- 4) zależność sumy sygnałów czujnika z 20 ostatnich sekund fazy ekspozycji na badaną próbkę od średniej z sygnałów detektora MicroFID z odpowiadającego przedziału 20 sekund.

Do opisu zależności sygnałów wykorzystano model potęgowy. Wyniki dopasowania modeli do uzyskanych danych przedstawiono w tabeli 1. Jako miarę dopasowania przyjęto wartości współczynnika determinacji (R^2). Do opracowania modeli wykorzystano dane z wszystkich wykonanych prób pomiarowych i wszystkich faz poszczególnych pomiarów.

Tabela 1. Wartości współczynnika determinacji (R^2) dla potęgowych modeli zależności sygnałów czujnikowych i sygnałów detektora płomieniowo-jonizacyjnego

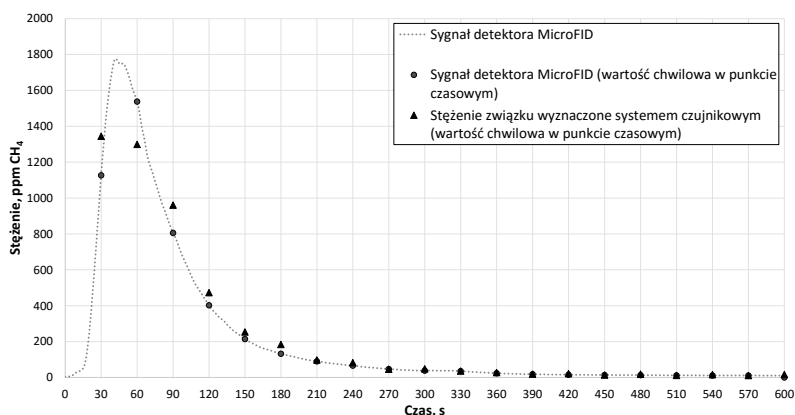
Czujnik	Wariant 1		Wariant 2		Wariant 3		Wariant 4	
	BLOK I	BLOK II	BLOK I	BLOK II	BLOK I	BLOK II	BLOK I	BLOK II
TGS 800	0,951	0,745	0,864	0,757	0,954	0,737	0,946	0,785
TGS 822	0,965	0,826	0,923	0,936	0,934	0,692	0,956	0,909
TGS 823	0,960	0,676	0,945	0,830	0,886	0,256	0,941	0,559
TGS 825	0,938	0,463	0,934	0,620	0,852	0,197	0,898	0,297
TGS 826	0,978	0,653	0,935	0,819	0,934	0,286	0,969	0,428
TGS 832	0,992	0,976	0,886	0,886	0,970	0,957	0,987	0,962
TGS 842	0,817	0,898	0,541	0,765	0,776	0,842	0,751	0,857
TGS 2201 (1)-D	0,886	0,869	0,939	0,951	0,795	0,852	0,838	0,898
TGS 2201 (1)-B	0,895	0,880	0,734	0,804	0,837	0,858	0,846	0,873
TGS 2201 (2)-D	0,958	0,718	0,871	0,866	0,932	0,687	0,944	0,750
TGS 2201 (2)-B	0,884	0,881	0,691	0,803	0,812	0,863	0,827	0,875

Uzyskane wyniki uwidoczniły różnice w działaniu egzemplarzy czujników tego samego modelu, pracujących w odmiennych blokach czujnikowych. Przykładowo, dla czujnika TGS 800 z bloku I wartości współczynnika R^2 dla wariantów 1, 3 i 4 przekraczały wartość 0,9, natomiast analogiczny egzemplarz z bloku II charakteryzował się gorszym dopasowaniem modelu ($R^2 < 0,8$). Niemniej jednak, dla wybranych modeli sensorów istniała możliwość dobrego opisu sygnałów funkcją potęgową egzemplarzy z obu

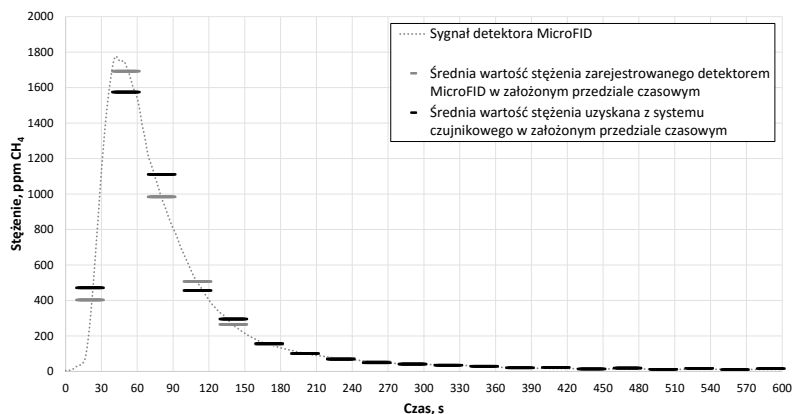
bloków. Taką możliwość zaobserwowano dla: TGS 822 dla wariantu 2 oraz 4, TGS 2201 (1)-D dla wariantu 2 oraz dla TGS 832, dla którego wartości współczynnika R^2 przekraczały 0,95, przy wariantach 1, 3 i 4.

Zasadniczo najlepsze wyniki uzyskano dla wariantu 1 oraz 4. W przypadku zastosowania wariantu 1 możliwe jest uzyskiwanie chwilowej wartości stężenia toluenu w odstępach 30 sekund z czujników działających naprzemiennie. Z kolei w wariantcie 4 istnieje możliwość uzyskiwania informacji o średnim stężeniu toluenu w przedziale czasowym 20 sekund w odstępach 30 sekund. Dla rozpatrywanych wariantów dla czujnika TGS 832 przeprowadzono sprawdzian krzyżowy, w którym wyznaczano parametry modeli na podstawie danych pochodzących z jednego pomiaru i testowano uzyskany model na danych pochodzących z pozostałych pomiarów. Opisaną procedurę wykonano dla wszystkich przeprowadzonych prób pomiarowych wyznaczając w każdym przypadku z utworzonego modelu stężenie chwilowe lub stężenie średnie mierzonego związku. W przypadku wariantu 1 uzyskano średni błąd oszacowania chwilowej wartości toluenu na poziomie 1,8% zakresu pomiarowego, a dla wariantu 4 średni błąd określenia wartości średniej wynosił 2,0% zakresu.

Przykład aplikacji wyznaczonych modeli do oszacowania stężenia toluenu w trakcie trwania wybranego procesu stabilizacji/zestalania przedstawiono na rysunkach 4 oraz 5. Dane do skonstruowania modeli zaczerpnięto z poprzedzających pomiarów wstępnych. Na rysunku 5 zobrazowano możliwość uzyskiwania informacji o stężeniach toluenu w prowadzonym procesie w krótkich, 30-sekundowych, odstępach czasu. Z kolei na rysunku 6 ukazano możliwość określenia średniego stężenia toluenu występującego w założonym 20-sekundowym przedziale czasu co 30 sekund. Tego rodzaju przedstawienie zmian w czasie stężeń analizowanych zanieczyszczeń może stanowić cenne źródło informacji o przebiegu procesu S/Z dla operatora w zakładzie unieszkodliwiania odpadów.



Rys. 4. Porównanie wartości stężeń toluenu zarejestrowanych detektorem MicroFID z wartościami stężeń wyznaczonymi z systemu czujnikowego



Rys. 5. Porównanie średnich wartości stężeń toluenu zarejestrowanych detektorem MicroFID ze średnimi wartościami stężeń wyznaczonymi z systemu czujnikowego

3. PODSUMOWANIE

Konieczność wykonywania pomiarów lotnych związków organicznych występuje w wielu gałęziach przemysłu. Najbardziej pożądana jest możliwość prowadzenia pomiarów *on-line*, gdzie informacje otrzymywane są w czasie rzeczywistym lub zbliżonym do rzeczywistego. Tego rodzaju podejście przydatne jest m.in. w zakładach unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych, gdzie prowadzone są procesy stabilizacji/zestalania. Uzyskiwanie na bieżąco informacji o stężeniach emitowanych zanieczyszczeń pozwala na właściwe prowadzenie procesu i dobór dawki komponentu wiążącego.

Prosta budowa, łatwa dostępność i niska cena to cechy, dzięki którym czujniki półprzewodnikowe mogą stać się konkurencyjne do stosowanych obecnie metod pomiarowych w takich obiektach. W opisanym w artykule systemie czujnikowym zastosowano 2 bloki czujnikowe, które poddawano naprzemiennej ekspozycji na gazy emitowane w trakcie procesów S/Z i powietrze zerowe. Generowane w tym trybie sygnały wybranych czujników umożliwiały uzyskiwanie informacji o chwilowych wartościach stężeń toluenu i średnich wartościach stężeń w założonych przedziałach czasowych. W zastosowanym systemie informacje o stężeniach dostępne były w krótkich odstępach czasu (tj. co 30 sekund), dzięki czemu takie rozwiązanie może być przydatne do analizy powietrza w obrębie linii unieszkodliwiania odpadów.

Praca współfinansowana ze środków statutowych. Numer zlecenia 0401/0066/16.

LITERATURA

- [1] ANDERSON W., *Innovative site remediation technology – stabilization/solidification*, American Academy of Environmental Engineers, 1994.
- [2] AROCHA M.A., MCCOY B.J. AND JACKMAN A.P., *VOC immobilization in soil by adsorption, absorption and encapsulation*, J.Hazard. Mater., 1996, 51, 131–149.
- [3] BADURA M., *Oznaczanie lotnych związków organicznych półprzewodnikowymi czujnikami gazów w obecności interferentów*. Rozprawa doktorska, Politechnika Wrocławska, Wydział Inżynierii Środowiska, Wrocław 2014.
- [4] CAPELLI L., SIRONI S., CÉNTOLA P., DEL ROSSO R., IL GRANDE M., *Electronic noses for the continuous monitoring of odours from a wastewater treatment plant at specific receptors: Focus on training methods*, Sensors and Actuators B: Chemical, 2008, 131 (1), 53–62.
- [5] FABBRI B., GHERARDI S., GIBERTI A., GUIDI V., MALAGÜ C., *Sensing of gaseous malodors characteristic of landfills and waste treatment plants*, Journal of Sensors and Sensor Systems, 2014, 3, 61–67.
- [6] GUTIÉRREZ J., CHICA A. F., MARTÍN M.A., ROMAIN A., *Compost Pile Monitoring Using Different Approaches: GC-MS, E-nose and Dynamic Olfactometry*, Waste and Biomass Valorization, 2014, 5 (3), 469–479.
- [7] GUZ Ł., ŁAGÓD G., JAROMIN-GLEŃ K., SUCHORAB Z., SOBCZUK H., BIEGANOWSKI A., *Application of Gas Sensor Arrays in Assessment of Wastewater Purification Effects*, Sensors, 2015, 15, 1–21.
- [8] MARCINKOWSKI T., BANASZKIEWICZ K., TUREK B., SZCZUREK A., *Ocena przebiegu emisji wybranych węglowodorów aromatycznych z odpadów*. Czujniki i sensory do pomiarów czynników stanowiących zagrożenia w środowisku, Cz. 2, monografia projektu POIG.01.03.01-02-002/08, pod red. Waldemara E. Grzebyka. Wrocław, Politechnika Wrocławska, 2013, 223–244.
- [9] ROMAIN A., GODEFROID D., NICOLAS J., *Monitoring the exhaust air of a compost pile with an e-nose and comparison with GC-MS data*, Sensors and Actuators B: Chemical, 2005, 106(1), 317–324.
- [10] SZCZUREK A., *Pomiary lotnych związków organicznych rezystancyjnymi czujnikami gazów*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2006.
- [11] U.S. EPA, *Treatment Technologies for Site Cleanup: Annual Status Report (Twelfth Edition)*, EPA-542-R-07-012, 2007.
- [12] WILSON A. D., BAIETTO M., *Applications and Advances in Electronic-Nose Technologies*, Sensors, 2009, 9, 5099–5148.
- [13] YEUNG A.T., *Remediation Technologies for Contaminated Sites*, [w:] Advances in Environmental Geotechnics, Proceedings of the International Symposium on Geoenvironmental Engineering in Hangzhou, China, September 8–10, 2009, 328–369.

SEMICONDUCTOR GAS SENSORS IN THE MONITORING
OF WASTE TREATMENT PROCESSES

The article presents the application of the measurement system based on semiconductor gas sensors for monitoring of waste treatment processes. Toluene emissions from stabilization/solidification (S/S) processes were taken into account. Presented system consisted of 2 blocks of sensors that were exposed alternately to gas samples and zero air. Data analysis was performed to select sensors and signals for concentration estimation of analyzed contaminant. Sensor system allowed to obtain information about toluene levels in short time intervals (every 30 seconds).

Zbigniew BAGIEŃSKI*, Joanna JASKULSKA*

OGRANICZENIE WPLYWU ŹRÓDEŁ ZAOPATRZENIA W CIEPŁO NA JAKOŚĆ POWIETRZA W OBSZARACH INTENSYWNEJ ZABUDOWY NISKIEJ

Źródłem pogorszonej jakości powietrza w aglomeracjach miejskich są nie elektrownie, elektrociepłownie lub duże zakłady przemysłowe, ale małe kotłownie, warsztaty i motoryzacja czyli źródła emisji niskiej. Zanieczyszczenia z tych źródeł trafiają bezpośrednio do strefy przebywania ludzi prowadząc niejednokrotnie do wystąpienia stężeń na poziomie niebezpiecznym dla zdrowia człowieka. Sezon grzewczy jest okresem wzmożonej emisji ze źródeł zaopatrzenia w ciepło, której uciążliwość zależy od rodzaju spalanego paliwa, warunków spalania, warunków emisji. Problem dotyczy zarówno obszarów dużych miast o zwartej starej zabudowie, jak i przedmieść i suburbiów o intensywnej niskiej zabudowie jedno- i wielo-rodzinnej oraz małych miejscowości.

Celem pracy jest wskazanie na możliwości znacznego ograniczenia uciążliwości dla człowieka i środowiska emisji z procesów produkcji ciepła, szczególnie w obszarach intensywnej zabudowy niskiej. W artykule dokonano oceny typowych dla zabudowy niskiej źródeł zaopatrzenia w ciepło pod kątem emisji i dyspersji zanieczyszczeń z tych źródeł. Przedstawiono realne pod względem technicznym i ekonomicznym kierunki ograniczenia wielkości oraz uciążliwości emisji zanieczyszczeń powietrza.

1. WSTĘP

Zanieczyszczenia ze źródeł niskiej emisji (małe kotłownie, warsztaty, motoryzacja) trafiają bezpośrednio do strefy przebywania ludzi. Niekorzystne warunki meteorologiczne, często wzmocnione przez warunki topograficzne, prowadzą do wystąpienia stężeń na poziomie niebezpiecznym dla zdrowia człowieka. Problem dotyczy zarówno obszarów dużych miast o zwartej starej zabudowie (z pierwszej połowy XX wieku i wcześniejszej), jak i przedmieść i suburbiów o intensywnej niskiej zabudowie jedno- i wielorodzinnej oraz małych miejscowości.

* Politechnika Poznańska, Instytut Inżynierii Środowiska, ul. Berdychowo 4, 61-131 Poznań.

Jakość powietrza w aglomeracji miejskiej jest zależna od czynników naturalnych i antropogenicznych. Na aspekty środowiskowe zewnętrzne, opisane przez Bagińskiego w pracy [4], człowiek ma wpływ bardzo ograniczony, natomiast może ingerować w aspekty środowiskowe wewnętrzne, które dzielą się na czynniki ustalone o statycznym wpływie na jakość powietrza oraz czynniki o dynamicznym wpływie na jakość powietrza. Uzyskanie istotnej poprawy jakości powietrza wymaga działań w obszarze czynników dynamicznych, do których zalicza się: emisję ze źródeł mobilnych, emisję ze źródeł stacjonarnego spalania, emisję ze źródeł technologicznych, emisję ze źródeł powierzchniowych, emisję ciepła z budynków.

Budynki mieszkalne w Polsce różnią się znacząco jednostkowym rocznym zapotrzebowaniem na energię do ogrzewania. Można wyodrębnić następujące grupy budynków:

- starsze nieocieplone: $q_e = 170\text{--}200 \text{ kWh}/(\text{m}^2\cdot\text{rok})$; $(0,61\text{--}0,72 \text{ GJ}/(\text{m}^2\cdot\text{rok}))$,
- starsze ocieplone: $q_e = 140\text{--}160 \text{ kWh}/(\text{m}^2\cdot\text{rok})$; $(0,5\text{--}0,58 \text{ GJ}/(\text{m}^2\cdot\text{rok}))$,
- obecnie budowane: $q_e = 80\text{--}120 \text{ kWh}/(\text{m}^2\cdot\text{rok})$; $(0,29\text{--}0,43 \text{ GJ}/(\text{m}^2\cdot\text{rok}))$,
- energooszczędne: $q_e = 50\text{--}70 \text{ kWh}/(\text{m}^2\cdot\text{rok})$; $(0,18\text{--}0,25 \text{ GJ}/(\text{m}^2\cdot\text{rok}))$,
- pasywne: $q_e \leq 15 \text{ kWh}/(\text{m}^2\cdot\text{rok})$; $(< 0,05 \text{ GJ}/(\text{m}^2\cdot\text{rok}))$.

Według danych GUS [5] w Polsce w 2012 roku średnie roczne zużycie energii w budynkach mieszkalnych, zależnie od nośnika energii wynosiło: w przypadku energii elektrycznej $83,2 \text{ kWh}/(\text{m}^2\cdot\text{rok})$; gazu ziemnego wysokometanowego $13,8 \text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{rok})$, co jest równoważne $0,5 \text{ GJ}/(\text{m}^2\cdot\text{rok})$; węgla kamiennego $31,6 \text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{rok})$, tj. $0,8 \text{ GJ}/(\text{m}^2\cdot\text{rok})$; drewna opałowego $0,1 \text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{rok})$, tj. $0,5 \text{ GJ}/(\text{m}^2\cdot\text{rok})$. Oznacza to, że średnie wartości zużycia energii odpowiadają standardom budynków starych nieocieplonych lub ocieplonych. Jedynie ogrzewanie energią elektryczną stosowane jest w budynkach energooszczędnych.

Zanieczyszczenia wprowadzane do atmosfery w wyniku procesów spalania paliw to: tlenki siarki i azotu, tlenek i ditlenek węgla, węgiel pierwiastkowy (sadza), wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne – PAH (WWA), chloropochodne węglowodórów (w tym polichlorowane dibenzo – dioksyny i – furany zwane w skrócie dioksynami), pary fluorowodoru i chlorowodoru (HF, HCl), związki metali, pyły polidispersyjne oraz ciepło. Dioksyny, związki o bardzo wysokim współczynniku toksyczności, powstają głównie w następstwie spalania odpadów komunalnych i przemysłowych, w tym tworzyw sztucznych i gumy, w nieprzystosowanych do tego kotłach.

Według Kubicy [9] z 1 Mg węgla niesortymentowanego, spalane w tradycyjnym kotle o średniorocznej sprawności poniżej 50%, powstaje 120 kg CO, 7 kg pyłu całkowitego, 6 kg VOCs, 0,9 kg WWA, 23,8 μg I-TEQ dioksyn i 0,86 kg fenoli. Natomiast, jeżeli następuje współspalanie odpadów komunalnych, wartość emisji dioksyn wzrasta do ponad 300 μg I-TEQ.

¹I-TEQ – (z ang. Toxic Equivalency); równoważnik toksyczny dla 10% O₂, obliczony na podstawie współczynnika równoważnego toksyczności (TEF) określonego dla każdego kongeneru PCDDs/PCDFs/PCBs w odniesieniu do najbardziej toksycznego 2,3,7,8-TCDD (TEF=1).

Celem artykułu jest wskazanie na możliwości ograniczenia w istotnym stopniu uciążliwości dla człowieka i środowiska emisji z procesów produkcji ciepła na obszarach intensywnej zabudowy niskiej. Poddano analizie wartości emisji zanieczyszczeń w przypadku budynków starych o zapotrzebowaniu energii $q_e = 150 \text{ kWh}/(\text{m}^2\text{-rok})$ oraz $190 \text{ kWh}/(\text{m}^2\text{-rok})$ i porównano z budynkiem spełniającym standardy obecnie obowiązujące o $q_e = 100 \text{ kWh}/(\text{m}^2\text{-rok})$, dla różnych paliw. W oparciu o symulację zjawiska w tunelu aerodynamicznym przedstawiono wpływ struktury zabudowy i warunków technicznych emisji na dyspersję zanieczyszczeń. Wskazano na realne pod względem technicznym i ekonomicznym kierunki ograniczenia emisji zanieczyszczeń powietrza oraz jej uciążliwości.

2. OCENA ŹRÓDEŁ CIEPŁA

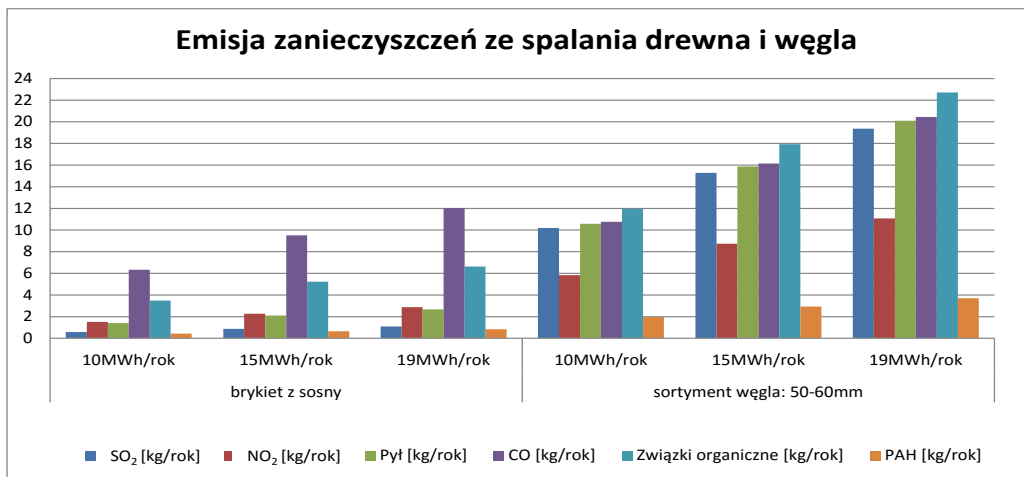
2.1. EMISJA ZANIECZYSZCZEŃ POWIETRZA Z PROCESÓW SPALANIA

Według danych GUS [5] w Polsce w 2012 roku w gospodarstwach domowych do celów ogrzewania wykorzystywano głównie paliwa stałe (mieszkańcy domów jednorodzinnych) oraz ciepło z miejskich lub osiedlowych sieci ciepłowniczych (mieszkańcy bloków). Najpowszechniej stosowanymi, zazwyczaj naprzemiennie, paliwami stałymi były: węgiel kamienny i drewno opałowe. W budownictwie niskim stosowany był również olej opałowy lekki oraz gaz ziemny, stanowiący (w 2012 r.) około 10% wśród nośników energii użytkowej w gospodarstwach domowych. Wyznaczono wartości emisji rocznej poszczególnych zanieczyszczeń powietrza dla budynku jednorodzinnego o powierzchni 100 m^2 , dla trzech standardów energochłonności budynku: $q_e = 100 \text{ kWh}/(\text{m}^2\text{-rok})$, $q_e = 150 \text{ kWh}/(\text{m}^2\text{-rok})$ oraz $q_e = 190 \text{ kWh}/(\text{m}^2\text{-rok})$, dla czterech (wymienionych wyżej) wariantów paliw stosowanych dla celów grzewczych. Wartości emisji przy spalaniu węgla i drewna obliczono na podstawie wskaźników emisji opublikowanych w pracach [6,7,8,11,2] (tab. 1). Wskaźniki emisji zanieczyszczeń zostały wyznaczone dla brykietów z sosny o wartości opałowej $W_d = 16,98 \text{ MJ/kg}$ oraz węgla kamiennego o wartości opałowej $W_d = 31,55 \text{ MJ/kg}$, spalanych w kotle z rusztem stałym o mocy $Q_k = 30 \text{ kW}$, do którego doprowadzono grawitacyjnie powietrze pierwotne (około $8,1 \text{ m}^3/\text{kg}$) i wtórne (około $11,4 \text{ m}^3/\text{kg}$). Średni strumień dozowanego paliwa wynosił dla sosny 10 kg/h oraz dla węgla $6,1 \text{ kg/h}$. Wyniki obliczeń rocznej emisji zanieczyszczeń przedstawiono na rysunku 1.

Wartości emisji przy spalaniu oleju i gazu obliczono na podstawie wskaźników podanych w pracy [2]. Analizowany olej opałowy lekki ma wartość opałową $W_d = 41,9 \text{ MJ/kg}$ oraz zawartość siarki $s = 0,25\%$. Średnia sprawność kotła olejowego wynosiła 90% . Wartość opałowa gazu ziemnego E (GZ-50) $W_d = 43,9 \text{ MJ/kg}$, przy średniej sprawności kotła 92% . Wyniki obliczeń przedstawiono na rysunku 2.

Tabela 1. Wskaźniki emisji zanieczyszczeń powietrza przyjęte do obliczeń

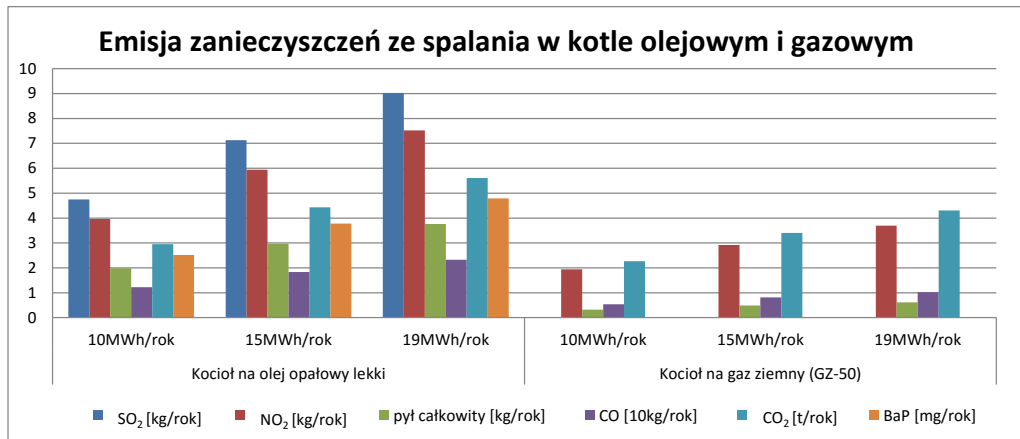
Wskaźniki emisji zanieczyszczeń powietrza	Kocioł na olej opałowy lekki; $W_d = 41,9$ MJ/kg; $s = 0,25\%$; sprawność 90%	Kocioł na gaz ziemny E (GZ-50); $W_d = 43,9$ MJ/kg; sprawność 92%	Kocioł z rusztem stałym o mocy 30 kW; brykiet z sosny; $W_d = 16,98$ MJ/kg	Kocioł z rusztem stałym o mocy 30 kW; sortyment węgla: 50–60mm; $W_d = 31,55$ MJ/kg;
Ditlenek siarki SO ₂ [g/GJ]	132	0	16	283
Ditlenek azotu NO ₂ [g/GJ]	110	54	42	162
Pył (zawieszony) [g/GJ]	55	9	39	294
Tlenek węgla CO [g/GJ]	34	15	176	299
Ditlenek węgla CO ₂ [kg/GJ]	82	63	-	-
Związki organiczne [g/GJ]	-	-	97	332
Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (PAH) [g/GJ]	-	-	12,2	54,2
Benzo[a]piren BaP [mg/GJ]	0,07	0	10	290



Rys. 1. Roczna emisja zanieczyszczeń dla trzech standardów energochłonności budynków przy spalaniu drewna i węgla

Jak wynika z wartości emisji zanieczyszczeń dla różnych standardów energochłonności budynku (przedstawionych na rys. 1, 2), podstawowym kierunkiem ograniczenia emisji winno być zmniejszenie strat ciepłych budynków istniejących (np. poprzez ich termomodernizację) oraz zachowanie wysokich standardów energooszczędności w obiektach nowobudowanych. Przekłada się to na zmniejszenie zużycia paliwa, przynosi więc również konkretne korzyści ekonomiczne użytkownikowi. Paliwem o relatywnie najniższych

wskaźnikach emisji jest gaz ziemny (rys. 2). Jeżeli jednak ze względów technicznych lub ekonomicznych jest on niedostępny, wariantem korzystniejszym od spalania węgla jest spalanie brykietów lub peletów drzewnych (rys. 1).



Rys. 2. Roczna emisja zanieczyszczeń dla trzech standardów energochłonności budynków przy spalaniu oleju opałowego i gazu ziemnego

2.2. KONTROLA PROCESU SPALANIA

Przedstawiona w p. 2.1 analiza oparta jest na wartościach wskaźników uzyskanych dla konkretnych paliw spalanych w konkretnych kotłach.

Proces spalania paliw stałych przebiegający przy zwiększonej (z konieczności) wartości współczynnika nadmiaru powietrza λ wymaga szczególnej staranności. Poszczególne etapy procesu spalania wymagają odpowiedniej temperatury i ilości powietrza. Przykładowy proces spalania węgla kamiennego można przedstawić wg [2] następująco:

- 100–300°C – odgazowanie paliwa, czyli ulatnianie wodoru i węglowodorów lekkich oraz przejście ze stanu stałego w aerozol (odparowanie) węglowodorów ciężkich,
- 300–550°C – intensywny rozkład termiczny węglowodorów na prostsze, w tym CH₄, C₂H₄, C₆H₆, oraz na CO, CO₂, H₂,
- 250–400°C – zapłon par węglowodorów ciężkich, czyli substancji smolistych, które jeżeli przechodzą przez strefy o niższych temperaturach, ulegają kondensacji, co nadaje spalinom brunatne zabarwienie,
- 650–750°C – zapłon węglowodorów lekkich i tlenku węgla oraz utlenienie do ditlenku węgla,
- do spalania odgazowanego węgla (koks), w wyniku którego powstaje CO i CO₂, wymagane jest osiągnięcie temperatury powyżej 650°C.

Dlatego nowoczesne kotły opalane paliwami stałymi (nawet o małej mocy) wyposażone są w system sterowania obejmujący automatyczne, ciągłe dozowanie porcji paliwa oraz prawidłowy dopływ powietrza do stref spalania. Zapewnia się przez to, oprócz ograniczenia emisji zanieczyszczeń, istotną poprawę sprawności energetycznej kotła oraz poprawę komfortu obsługi (brak konieczności monitorowania procesu spalania [10]).

W kontekście podejmowanych działań w kierunku poprawy jakości powietrza w terenach zabudowanych warto podkreślić, że spalanie w małych kotłach (nieprzystosowanych do takich procesów) paliw pozaklasowych, pozostałości popłotacyjnych, współspalanie odpadów domowych lub warsztatowych skutkuje radykalnym wzrostem wielkości emisji zanieczyszczeń o bardzo wysokiej toksyczności.

3. DYSPERSJA ZANIECZYSZCZEŃ

3.1. WARUNKI DYSPERSJI ZANIECZYSZCZEŃ, CIEŃ AERODYNAMICZNY

Modele dyspersji zanieczyszczeń w atmosferze służą jako narzędzie do podejmowania decyzji o kierunkach działań dla poprawy jakości powietrza oraz do tworzenia planów zagospodarowania przestrzennego z minimalizacją obszarów o potencjalnym zagrożeniu występowania wysokiego stężenia zanieczyszczeń powietrza [1].

Struktura zabudowy w istotny sposób wpływa na rozprzestrzenianie się zanieczyszczeń wypływających z niskich źródeł emisji, czyli takich, dla których wartość wysokości względnej emitora: $h_s/H_B < 2,5$ (h_s – wysokość geometryczna emitora, H_B – wysokość sąsiadujących budynków). Bryły budynków wywołują zaburzenia w przepływie powietrza. Na górnej i bocznych krawędziach budynku generowane są wiry podkowiaste. Po stronie zawietrznej budynku powstaje strefa cienia aerodynamicznego oraz śladu aerodynamicznego o znacznie ograniczonej wymianie mas powietrza z otoczeniem. Obszar zaburzony sięga do 2,5 wysokości budynku w pionie i do 8 wysokości budynku w kierunku przepływu wiatru. Jeżeli w tym obszarze usytuowany jest wylot emitora, to dyspersja zanieczyszczeń zostaje istotnie ograniczona, co powoduje znaczny lokalny wzrost stężenia emitowanych zanieczyszczeń [3, 12].

3.2. STANOWISKO BADAWCZE

Na rysunku 3 przedstawiono stanowisko badawcze do modelowania dyspersji zanieczyszczeń emitowanych z niskich źródeł, znajdujące się w Laboratorium Instytutu Inżynierii Środowiska Politechniki Poznańskiej. Jest to tunel aerodynamiczny dla przepływu gazu z małymi prędkościami, którego zasadniczymi częściami są:

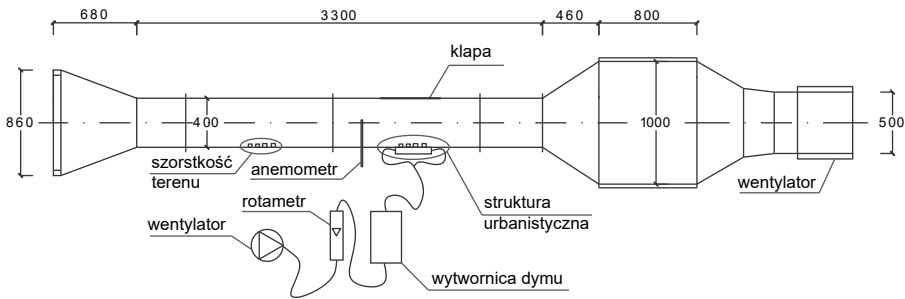
- konfuzor wlotowy w kształcie dzwonowym, wraz z siatkami spiętrzającymi,

- kanał – odcinek badawczy o przekroju 400x400 mm z otwieranymi klapami rewizyjnymi w stropie kanału,
- dyfuzor 400x400/1000x1000 mm,
- kanał uspokojenia wstecznych zaburzeń od wentylatora o przekroju 1000x1000 mm,
- konfuzor 1000x1000/D500,
- wentylator kanałowy Deltafan, D500, $n = 1350$ obr/min, z analogowym sterownikiem prędkości.

Prędkość przepływu powietrza w kanale regulowana jest przy pomocy sterownika obrotów wentylatora. W części początkowej odcinka badawczego montowane są elementy szorstkości jako generator warstwy granicznej. Kształtują one pionowy profil prędkości dostosowany do badanego aktualnie modelu. Obrotnica w części pomiarowej tunelu umożliwia badanie struktury urbanistycznej przy zmiennym kierunku wiatru.

3.3. WIZUALIZACJE I POMIARY

Badany model to wydzielony obszar zabudowy niskiej obejmujący 11 budynków wolnostojących z kominami wystającymi ponad dach budynku. Wysokość względna emitora: $h_s/H_B = 1,1-1,2$. Odległość między budynkami wynosi $(0,3-1,2)H_B$, odległości między rzędami budynków $(1,3-2,0)H_B$. Średnica wewnętrzna każdego emitora wynosi 3 mm. Konstrukcja kolektora gazu wskaźnikowego umożliwiła uzyskanie niemal wyrównanego przepływu gazu przez każdy z emitorów o strumieniu $V_1 = 0,00225$ dm³/s, co oznacza prędkość wypływu $w = 0,32$ m/s.



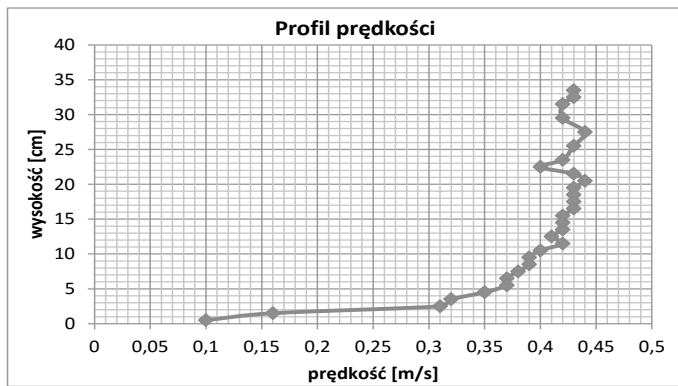
Rys. 3. Stanowisko pomiarowe

Dzięki generatorowi warstwy granicznej uformowano pionowy profil prędkości wiatru (strumienia powietrza), przedstawiony na rysunku 4. Z profilu wynika, że prędkość wiatru na poziomie wylotów z emitorów wynosi $u = 0,32-0,35$ m/s. Oznacza to, że prędkość wiatru jest w przybliżeniu równa prędkości wypływu spalin z emitorów, co przy wyciągu grawitacyjnym jest sytuacją zbliżoną do rzeczywistej, a dodatkowo umożliwia dobrą wi-

zualizację zjawiska. Badania przeprowadzone w tunelu aerodynamicznym miały na celu wyznaczenie stref cienia aerodynamicznego w obszarze zabudowy niskiej o zdefiniowanej strukturze zabudowy, którą można opisać wielkością zastępczego współczynnika ciśnienia K_{pz} wg zależności:

$$\Delta p = 0,5(K_{pz} \rho u^2) \quad (1)$$

Wizualizacja zjawiska umożliwiła wyznaczenie stref cienia bez określenia zależności wartości stężeń substancji w strefie od stężenia emisyjnego. Prędkość powietrza omywającego budynek ma wpływ na wartości stężeń, ale nie ma wpływu na kształt krzywych granicznych cienia.

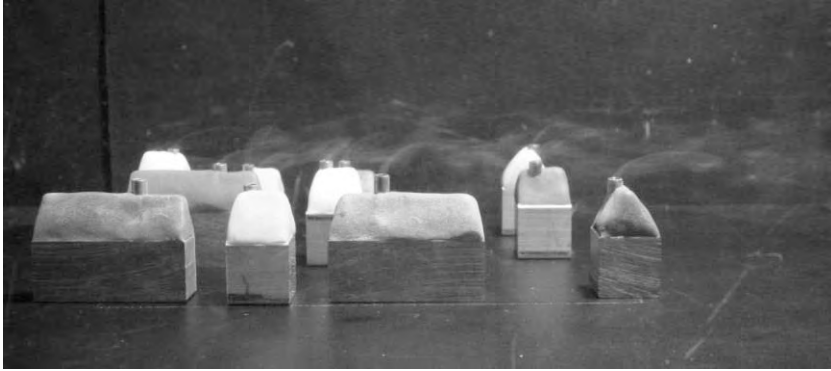


Rys. 4. Pionowy profil prędkości powietrza w tunelu

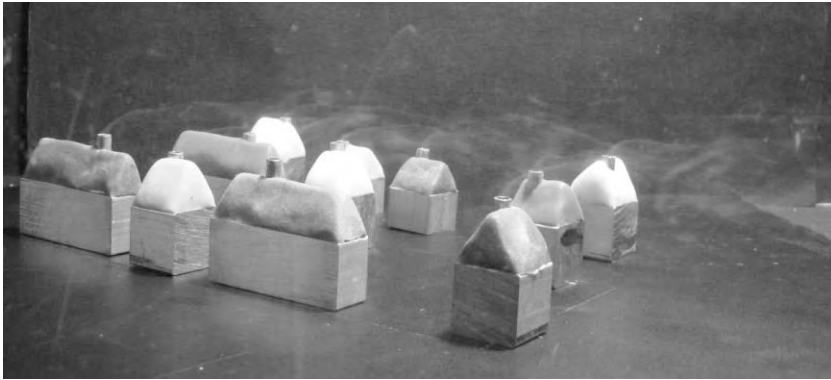
Badania przeprowadzono dla różnych kierunków wiatru względem struktury zabudowy. Na rysunkach 5,6,7 przedstawiono kolejno wizualizacje dla trzech wariantów: kierunek wiatru prostopadły do osi zabudowy, kierunek wiatru równoległy do osi zabudowy oraz wiatr pod kątem 45° względem zabudowy.



Rys. 5. Dyspersja zanieczyszczeń przy kierunku wiatru prostopadłym do osi zabudowy



Rys. 6. Dyspersja zanieczyszczeń przy kierunku wiatru równoległym do osi zabudowy



Rys. 7. Dyspersja zanieczyszczeń przy kierunku wiatru pod kątem 45° do osi zabudowy

3.4. ANALIZA WYNIKÓW

Każda sytuacja, w której ciało stałe jest omywane przez płyn generuje zaburzenia przepływu. Jak widać na zdjęciach (rys. 5–7) zaburzenia dyspersji zanieczyszczeń występują w każdym badanym ustawieniu struktury urbanistycznej. Intensywność zaburzeń zależy głównie od prędkości płynu i wielkości płaszczyzny zaburzającej. Dlatego szczególnie intensywnie występują one w przypadku wiatru o kierunku prostopadłym do osi zabudowy. Widoczne na rys. 5 zawirowania strugi dymu pomiędzy budynkami wskazują na miejsca tworzenia się lokalnego podciśnienia po stronie zawietrznej, które powoduje skierowanie zanieczyszczeń do strefy przyziemnej. W przypadkach wiatru o kierunku równoległym lub pod kątem mniejszym od 90° względem osi zabudowy (rys. 6, 7), skutki emisji zanieczyszczeń są głównie odczuwalne na poziomie drugiej kondygnacji budynków.

Przedstawione wizualizacje pokazują, że problem ograniczonej dyspersji w następnym zjawiska cienia aerodynamicznego nie dotyczy jedynie zwartej zabudowy miejskiej,

ale występuje również w rozproszonej zabudowie niskiej. Dlatego również w tych przypadkach jednym z czynników posiadających istotny wpływ na jakość powietrza jest właściwe planowanie przestrzenne. Zabudowa naturalnych korytarzy powietrznych sprzyja występowaniu lokalnych kumulacji zanieczyszczeń.

4. PODSUMOWANIE – KIERUNKI OGRANICZENIA UCIAŹLIWOŚCI EMISJI ZANIECZYSZCZEŃ W OBSZARACH NISKIEJ ZABUDOWY

W różnych analizach wskazuje się na możliwość szerokiego stosowania rozwiązań z grupy tzw. OZE (odnawialne źródła energii) jako panaceum na złą jakość powietrza w terenach zabudowanych. Jednak instalowanie np. pomp ciepła lub kolektorów słonecznych wiąże się z wieloma problemami technicznymi, a w przypadku braku dotacji również problemami ekonomicznymi. Być może rozwój technologii tanich modułów fotowoltaicznych, opartych np. na perowskicie, umożliwi w przyszłości radykalne rozwiązanie problemu, jednak stan jakości powietrza nie tylko w dużych miastach, ale również małych miejscowościach oraz na terenach osiedli podmiejskich wymaga rozwiązań pilnych. Suburbia rozwijające się wokół dużych miast mają, w założeniu, zapewnić mieszkańcom lepszą jakość życia, bliskość natury, czystsze powietrze. Jednym z warunków realizacji tych założeń musi być ograniczenie wielkości i uciążliwości emisji z procesów zaopatrzenia w ciepło. Jak przedstawiono w artykule cele te są możliwe do osiągnięcia w wyniku następujących działań:

- Energooszczędność - czyli ograniczenie zapotrzebowania na ciepło:
 - w budynkach istniejących - poprzez poprawę izolacji ścian i likwidację mostków cieplnych, wymianę stolarki okiennej itp.,
 - w nowobudowanych obiektach - poprzez realizację już na etapie projektowania standardów budynków o wysokim stopniu energooszczędności.

Inwestycja w oszczędność zużycia energii, w typowym budynku jednorodzinym, zwraca się w ciągu 3–5 lat.

- Stosowanie paliw dobrej jakości oraz dostosowanie kotłów (pieców) do rodzaju paliwa - zwraca się uwagę, że spalanie paliw pozaklasowych oraz współspalanie odpadów poza radykalnym wzrostem emisji wysokotoksycznych związków ma istotny wpływ na eksploatację kotła i wzrost jego awaryjności.
- Kontrola procesów spalania – zapewnienie optymalnych warunków pracy kotła, zwiększa sprawność kotła i zmniejsza koszty eksploatacji. Gdy produktami procesu spalania są jedynie ditlenek węgla oraz para wodna mamy do czynienia ze spalaniem czystym [2].
- Centralizacja źródeł ciepła - zastąpienie rozproszonych, indywidualnych źródeł ciepła kotłownią osiedlową. W dużych miastach polskich standardem jest obecnie zasilanie znacznych obszarów miasta z centralnych źródeł ciepła - ciepłowni lub elektrocie-

plowni. Nowe technologie układania sieci ciepłowniczych umożliwiają wprowadzanie sieci do obszarów gęstej zabudowy, co umożliwi likwidację wielu lokalnych źródeł spalania.

Centralizacja źródeł ciepła winna stanowić istotny kierunek działań w przypadku małych miejscowości oraz obszarów o zabudowie rozproszonej. Powinna być również obowiązkowym standardem w przypadku nowobudowanych osiedli o niskiej i średniej zabudowie, powstających na obrzeżach dużych miast. Centralna kotłownia osiedlowa o mocy do kilku MW, wyposażona w sprawne, dobrze eksploatowane jednostki kotłowe oraz (w przypadku konieczności) urządzenia do redukcji zanieczyszczeń, zastępuje wiele małych lokalnych palenisk o niekontrolowanym procesie spalania. Sieć ciepłownicza umożliwi zaopatrzenie w ciepło budynków jedno- i wielo-rodzinnych w zasięgu kilkuset metrów. Wysokość kominów ciepłowni jest uzależniona od ich mocy, rodzaju paliwa oraz lokalizacji względem zabudowy. Zasadniczo, wyniesienie szkodliwych substancji powyżej strefy cienia aerodynamicznego ogranicza radykalnie ich oddziaływanie na strefę przebywania ludzi.

Centralizacja źródeł ciepła eliminuje istotne źródło emisji niskiej, jakim są stacjonarne procesy spalania. Winna ona obejmować również osiedla z mieszkaniami, w których (w założeniu) instaluje się piece gazowe jako źródła ogrzewania. Spalanie gazu ziemnego stanowi również źródło emisji związków toksycznych (NO_x) i wprowadzanie ich do strefy przebywania ludzi, w następstwie emisji niskiej, ma istotny wpływ na jakość powietrza i zdrowie mieszkańców.

LITERATURA

- [1] ABRIL G.A., DIEZ S.C. PIGNATA M.L., BRITCH J., *Particulate matter concentrations originating from industrial and urban sources: Validation of atmospheric dispersion modeling results*, Atmospheric Pollution Research, 2016, Vol. 7, No. 1, 180–189.
- [2] BAGIEŃSKI Z., *System Ochrony Powietrza. Zagadnienia wybrane. Część I*, Fundacja na Rzecz Rozwoju Politechniki Poznańskiej, Poznań 2003.
- [3] BAGIEŃSKI Z., *Analysis of diffusion within cavity region of pollutants from short-point sources – wind tunnel experimental investigation*, Environment Protection Engineering, 2008, Vol. 34, No. 4, 43–50.
- [4] BAGIEŃSKI Z., *Wpływ struktury zużycia energii na jakość powietrza w aglomeracji miejskiej w klimacie umiarkowanym*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2010.
- [5] GŁÓWNY URZĄD STATYSTYCZNY, *Zużycie energii w gospodarstwach domowych w 2012 r.*, Warszawa 2014.
- [6] HARDY T., MUSIALIK-PIOTROWSKA A., CIOŁEK J., MOŚCICKI K., KORDYLEWSKI W., *Negatywne efekty związane ze spalaniem i współspalaniem biomasy w kottach*, [w]: Współczesne osiągnięcia w ochronie powietrza atmosferycznego, pod red. A. Musialik-Piotrowskiej i J.D. Rutkowskiego, Wrocław 2010, 145–151.
- [7] JONES J., KUBACKI M., KUBICA K., ROSS A.B., WILLIAMS A., *Devolatilisation characteristics of coal and biomass blends*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2005, Vol. 74, 502–511.

- [8] JUSZCZAK M., *Stężenia zanieczyszczeń z kotła o mocy 15kW zasilanego peletami z łusek słonecznika*, [w]: Współczesne osiągnięcia w ochronie powietrza atmosferycznego, pod red. A. Musialik-Piotrowskiej i J. D. Rutkowskiego, Wrocław 2010, 173–181.
- [9] KUBICA K., *Efektywne i przyjazne środowisku źródła ciepła – ograniczenie niskiej emisji. Poradnik*, Katowice 2010.
- [10] LOCHNO A. (red.), *Opracowanie eksperckie w zakresie wprowadzenia ograniczeń w stosowaniu paliw stałych na obszarach Krakowa. Inteligentne rozwiązania aby chronić środowisko*, ATMOTERM, Opole 2010.
- [11] ROSS A.B., JONES J.M., CHAIKLANGMUANG S. i in., *Measurement and prediction of the emission of pollutants from the combustion of coal and biomass in a fixed bed furnace*, Fuel, 2002, Vol. 81, 571–582.
- [12] XIA, Q., NIU, J., LIU, X., *Dispersion of air pollutants around buildings: A review of past studies and their methodologies*, Indoor and Built Environment, 2014, Vol. 23, No. 2, 201–224.

REDUCTION OF INFLUENCE OF THE HEAT SUPPLY SOURCES ON AIR QUALITY IN AREAS WITH INTENSIVE LOW DEVELOPMENT.

The reason of increasingly worsening air quality in an urban area is not electric plant, combined heat and power station or industrial plant but small boiler rooms, workshops and vehicle IE short-emission sources. Pollutants from short-point sources go directly to habitual residence zone and are the reason of such occurrence that are dangerous for human health.

The heating season is a period of increased emissions from sources of heating and the air quality depends on the kind of burned fuel, combustion conditions and the conditions of the emission. The problem concerns areas of cities with compact old buildings, the suburbs of intense low-rise detached and semidetached homes as well as small towns.

The objective of the work is to indicate the possibility of a significant reduction of pollutants in the processes of heat production, especially in areas of compact low buildings. This article conducts an analysis of typical heating sources for low buildings at the angle of pollutant emission and dispersion of these sources. An outline of ways to decrease the emission high and troublesome emission effects in technical and economical context was described.

Maciej K. BEŁCIK*, Katarzyna PIEKARSKA*,
Anna CZARNY**, Ewa ZACZYŃSKA**

TEST KOMETOWY JAKO METODA BADANIA GENOTOKSYCZNOŚCI PYŁOWYCH ZANIECZYSZCZEŃ POWIETRZA ATMOSFERYCZNEGO

W ciągu ostatnich kilku lat na terenie Polski obserwuje się coraz większe zanieczyszczenie powietrza atmosferycznego cząstkami stałymi. Cząstki te nazywane pyłem zawieszonym powodują coraz częstsze sytuacje smogowe. Wśród miast, dla których problem ten jest szczególnie widoczny, znajduje się między innymi Wrocław. Wdychanie pyłu zawieszonego wywołuje szkodliwe skutki dla populacji ludzkiej powodując między innymi: astmę, miażdżycę, przewlekłą obturacyjną chorobę płuc, choroby niedokrwienne serca.

Głównym źródłem zanieczyszczeń pyłowych w miastach są spaliny pochodzące z transportu samochodowego oraz indywidualne piece grzewcze. Według danych krakowskiego Instytutu Ekonomii Środowiska opublikowanych na stronach Gazety Wyborczej niemal 60% gospodarstw jednorodzinnych wyposażonych jest w niespełniające norm przestarzałe kotły węglowe [8]. Niemałym problemem jest też niska świadomość społeczeństwa, które do ogrzewania stosuje niskiej jakości węgiel, a nierzadko także odpady.

Intensyfikacja sytuacji smogowych oraz zwiększająca się świadomość wykształconej części społeczeństwa sprawia, że badania pyłu zawieszzonego nabierają coraz większego znaczenia. Poniższy artykuł przedstawia badania pyłowych zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego przy pomocy testu kometowego. Test ten pozwala na określenie stopnia uszkodzenia materiału genetycznego komórek poprzez obserwację komet powstających w wyniku elektroforezy. W artykule omówiono zasadę badania genotoksyczności przy pomocy testu kometowego oraz przedstawiono wyniki testu kometowego dla próbek powietrza pobranego na terenie aglomeracji wrocławskiej.

* Zakład Biologii Sanitarnej i Ekotechniki, Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Wroclawska, Wyb. S. Wyspiańskiego 27, 50–370 Wrocław, maciej.belcik@pwr.edu.pl.

** Instytut Immunologii i Terapii Doświadczalnej PAN, ul. Weigla 12, 53-114 Wrocław.

1. WSTĘP

W powietrzu atmosferycznym znajduje się ponad 2000 substancji chemicznych, wśród których część jest zaadsorbowana na powierzchni pyłu zawieszonego. Substancje znajdujące się w powietrzu mogą tworzyć skomplikowane mieszaniny o nieznanych właściwościach i działaniu. Wśród substancji adsorbowanych na powierzchni pyłu zawieszonego znaleźć można między innymi metale, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, węglowodory aromatyczne, fenole, związki organiczne zawierające chlor i inne [1].

Pyłowe zanieczyszczenia powietrza wywołują wiele problemów zdrowotnych, w tym także przedwczesne zgony, w szczególności z przyczyn sercowo-naczyniowych i oddechowych [4, 14, 17]. Badania przeprowadzone przez Burns i Lim w 2010 roku wykazały, że zanieczyszczenia powietrza są odpowiedzialne za przeszło 3,2 miliona przedwczesnych zgonów, co klasyfikuje je na drugiej pozycji wśród środowiskowych i dziewiątej wśród globalnych czynników ryzyka na świecie [4, 10]. Poza zgonami pyłowe zanieczyszczenia powietrza odpowiedzialne są także za zachorowania dróg oddechowych takich jak ataki astmy, zapalenie płuc, obniżenie czynności płuc oraz sercowo-naczyniowego jak zawał serca. Powyższe schorzenia, spowodowane pyłem, obserwuje się wśród grup narażonych na ryzyko środowiskowe (dzieci, osoby starsze) oraz u potencjalnie zdrowej części populacji [4, 14, 15].

W październiku 2013 roku 24 ekspertów z 11 krajów świata zrzeszonych przez Międzynarodową Agencję Badań nad Rakiem (International Agency for Research on Cancer - IARC) zaklasyfikowało, bazując na dostępnej wiedzy i dowodach wykazanych w badaniach, zanieczyszczenia powietrza zewnętrznego, w tym pył zawieszony, do 1 grupy związków genotoksycznych. Należy również pamiętać, że na wspomnianej liście znajdują się także substancje adsorbowane na powierzchni pyłu, takie jak: benzen, benzo[a]piren, formaldehyd, spaliny silników diesla, również klasyfikowane do pierwszej grupy oraz benzo[a]antracen, benzo[k]fluorantren, benzo[c]fenantren, dibenzo[a,h]piren, należące do grup 2A i 2B [2, 7, 13]. W tabeli 1 przedstawiono klasyfikację substancji kancerogennych według Międzynarodowej Agencji Badań nad Rakiem.

Tabela 1. Klasyfikacja substancji kancerogennych IARC, stan na 24 sierpnia 2015 [7]

Grupa	Opis	Ilość związków
1	Substancje kancerogenne dla ludzi	117
2A	Substancje prawdopodobnie kancerogenne dla ludzi	74
2B	Substancje potencjalnie kancerogenne dla ludzi	287
3	Substancje niemożliwe do zaklasyfikowania jako kancerogenne dla człowieka	503
4	Substancje prawdopodobnie niekancerogenne dla człowieka	1

Najczęściej wykorzystywanymi metodami oceny genotoksyczności pyłowych zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego są testy oparte na bakteriiach *Salmonella typhimurium*. Zmodyfikowane szczepy testowe pod wpływem substancji o działaniu genotoksycznym rewertują w formę posiadającą zdolność do syntezy histydy. Na tej podstawie opracowano szeroką gamę szczepów pozwalających na stwierdzenie z jakiego typu mutacjami mamy do czynienia oraz szczepów wrażliwych na konkretne badane substancje. Obecnie test *Salmonella* można wykonywać także jako test mikropłytkowy, co znacząco upraszcza i przyspiesza ocenę próbek [2, 13].

Stosunkowo nową metodą oceny genotoksyczności pyłowych zanieczyszczeń powietrza, używaną dotychczas do innego typu badań, jest test kometowy. Zwany także elektroforezą żelową pojedynczych komórek, test kometowy, jest metodą analizy stopnia fragmentacji materiału genetycznego, którego początki sięgają 1978 roku. Pierwsze wersje testu opracowane zostały przez Rydberga i Johanssona, którzy prowadzili pomiary pęknięć DNA w immobilizowanych żelom agarowym komórkach. Właściwy test kometowy został opracowany później przez Östlinga i Johanssona, którzy poprawili czułość tej metody. Najważniejszym etapem prowadzenia testu jest elektroforeza prowadzona przez krótki okres czasu na zliofilizowanych komórkach. Zabarwienie żelu przy pomocy barwnika pozwala na analizę wyników w postaci charakterystycznych komet. Głowa komety jest charakterystycznym miejscem, w którym znajduje się badana komórka przed przeprowadzeniem lizy, ogon pojawia się tylko w przypadku gdy na komórkę zadziała czynnik powodujący degradację DNA. Miarą ilości pęknięć uznano odległość pomiędzy fluorescencją środka głowy a centrum ogona komety, co okazało się być wprost proporcjonalne do dawki promieniowania użytej przez Östlinga i Johanssona [5, 6, 11, 16].

2. MATERIAŁY I METODY

2.1. POBÓR PRÓBEK PYŁU ZAWIESZONEGO

Materiał do badań stanowił pył zawieszony w powietrzu atmosferycznym frakcji PM_{2,5}, zebrany na terenie aglomeracji wrocławskiej (ok. 630 tys. mieszkańców; 2,1 tys. os./km²). Próbkę powietrza pobierano na terenie Wrocławia przy pomocy wysokoprzepływowych aspiratorów powietrza DHA-80 firmy Digital Enviro-sense na filtry wykonane z włókna szklanego, które wymieniane były co 24 godziny, dzięki czemu uzyskiwano próbkę z jednej doby.

Stanowisko badawcze zlokalizowane było na terenie miasta, w oddaleniu od centrum, bezpośrednio przy jednej z największych tras komunikacyjnych w południowej części Wrocławia, przy skrzyżowaniu ulic Powstańców Śląskich i Wiśniowej. W bliskiej okolicy miejsca poboru próbek znajdują się również zabudowania mieszkalne

jedno- i wielorodzinne, z których zdecydowana większość nie jest podłączona do miejskiej sieci grzewczej, a ogrzewanie tych budynków prowadzone jest poprzez indywidualne piece węglowe. Pobornik aspiratora znajdował się na wysokości ok. 4 m nad poziomem terenu. Próbkę pobierano w okresie zimowym, tj. od początku stycznia do końca marca, podczas gdy temperatura w większości okresu poboru kształtowała się poniżej 0 °C, przy jednoczesnym stosunkowo niskim ciśnieniu atmosferycznym wynoszącym ok. 982 hPa.

Aspiratory powietrza w trakcie poboru pracowały z zamontowanymi głowicami do poboru próbek pyłu zawieszonego frakcji PM_{2,5}, co oznacza, że zapewniały pobór dużych ilości powietrza i zatrzymywanie na powietrzni filtrów cząstek o wielkościach od 2,5 μm do 0,01 μm.

2.2. EKSTRAKCJA I PRZYGOTOWANIE PRÓBEK

Filtry bezpośrednio po poborze ważono w celu oznaczenia masy pyłów, a do czasu ekstrakcji przetrzymywano w temperaturze -18 °C. Uzyskane filtry cięto i umieszczano w aparacie Soxhleta. Ekstrakcja pyłów była prowadzona w 16-godzinnym cyklu, przy refluksie na poziomie 15 minut, bez dostępu światła. Jako rozpuszczalnika do ekstrakcji użyto dichlorometanu w ilości 350 cm³ na każdą próbkę. Po zakończeniu ekstrakcji próbki umieszczono na wyparce próżniowej w celu zagęszczenia i odparowania dichlorometanu. Po odparowaniu do sucha, pozostałość ważono w celu określenia masy substancji smołowych, a następnie zamrażano i przechowywano w temperaturze -18 °C, do momentu prowadzenia dalszych analiz [3, 13].

Ponadto, suche ekstrakty poddano frakcjonowaniu w celu uzyskania z nich poszczególnych frakcji zawierających odpowiednio: wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), nitrowe pochodne WWA (nitro-WWA), oraz ich dinitrowe pochodne (dinitro-WWA). Tak przygotowane frakcje, wraz z frakcją wyjściową zawierającą wszystkie wyekstrahowane zanieczyszczenia, poddawano dalszym badaniom [9, 12].

Przed przystąpieniem do badań suchą pozostałość pyłów zawieszonych frakcji PM_{2,5} rozpuszczano w sterylnym DMSO (dimetylosulfotlenek) w taki sposób, aby na 1 cm³ rozpuszczalnika przypadały zanieczyszczenia pochodzące z 1000 m³ przefiltrowanego powietrza atmosferycznego. Tak przygotowane próbki wyjściowe następnie rozcieńczano do wartości stężeń poddawanych testowi kometowemu określając najwyższe akceptowalne przez test stężenie, a następnie dalsze rozcieńczenia w ramach badań wykonywane były z postępem geometrycznym o ilorazie $q = 1/2$.

2.3. WYBÓR I HODOWLA KOMÓREK

Do badań biologicznych wykorzystano linię komórek A549. Linia komórkowa A549 jest linią adhezyjnych komórek nabłonkowych ludzkiego raka płuc (American Type Culture Collection, Cell Culture Line 185).

Wybór komórek A549 pozwala na symulowanie warunków najbliższych rzeczywistości dostawaniu się zanieczyszczeń pyłowych do organizmu człowieka. Przedstawianie się najdrobniejszych frakcji pyłu do obszaru płuc i pęcherzyków płucnych może być symulowane poprzez badania testem kometowym z wykorzystaniem rzeczywistych komórek znajdujących się w płucach ludzkich. Linia komórkowa A549 jest szeroko stosowana jako model *in vitro* w różnych badaniach, w tym także badaniach cytotoksyczności pyłowych zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego.

Hodowlę komórek linii A549 prowadzono w medium hodowlanym Dulbecco zawierającym dodatek 10% surowicy cielęcej (poddanej dezaktywacji w temperaturze 56 °C i czasie 30 min), 2 mM L-glutaminy, 100 j/cm³ penicyliny oraz 100 µg/cm³ streptomycyny. Hodowlę inkubowano w temperaturze 37 °C i atmosferze 5% ditlenku węgla (CO₂).

2.4. TEST KOMETOWY

Test kometowy pozwala na pomiar stopnia degradacji materiału genetycznego badanych komórek spowodowanego działaniem niekorzystnych czynników – ekstraktów pyłu zawieszonego w atmosferze frakcji PM_{2,5}. Test można podzielić na 3 etapy: ekspozycja komórek na badany materiał, usunięcie komórek badanych z naczynia hodowlanego i immobilizacja w żelu agarowym, elektroforeza i odczyt wyników.

Test kometowy wykonano przy użyciu zestawu OxiSelect™ Comet Assay Kit firmy Cell Biolabs, Inc.

Badania przeprowadzono metodą kontaktu bezpośredniego. Na 24-dołkowej płytce zakładano hodowlę komórek o gęstości $1 \cdot 10^6$ komórek/cm³ i inkubowano przez okres 24 godzin. Bezpośrednio przed dodaniem badanych ekstraktów z hodowli ściągano płyn hodowlany stosowany do inkubacji komórek, a na jego miejsce dodawano mieszaninę ekstraktów pyłów zawieszonych w powietrzu z płynem hodowlanym zawierającym 2% surowicy cielęcej. Objętość opisanej mieszaniny wynosiła 500 mm³ na każdy dołek 24-dołkowej płytki. Tak przygotowany materiał inkubowano w temperaturze 37 °C i atmosferze 5% ditlenku węgla przez 48 godzin. Badania wykonywano w 2 powtórzeniach dla każdego stężenia badanego pyłu. Ponadto, na płytkach przygotowano także kontrole pozytywne i negatywne oraz sprawdzono działanie rozpuszczalnika, jakim było DMSO.

Po czasie inkubacji badane hodowle komórek A549 zdrapywano z powierzchni 24-dołkowej płytki i wraz z supernatantem przenoszono do probówki eppendorfa o pojemności 1,5 cm³. Probówki z komórkami, mieszaniną badanych pyłów oraz

z płynem hodowlanym wirowano przez 3 minuty z przyspieszeniem odśrodkowym na poziomie 700g w celu osadzenia się komórek na dnie próbówki. Po wirowaniu usuwano supernatant, a komórki zalewano schłodzonym, zbuforowanym roztworem soli bez jonów wapnia i magnezu (PBS bez Mg^{2+} i Ca^{2+}) i mieszano do ujednoczenia zawartości. Wymieszaną próbkę poddawano badaniu gęstości komórek przy pomocy hemocytometru. Po ustaleniu gęstości próbkę po raz kolejny wirowano, usuwano supernatant i zalewano schłodzonym roztworem PBS bez jonów wapnia i magnezu w ilości koniecznej do otrzymania gęstości komórkowej na poziomie $1 \cdot 10^5$ komórek/cm³. Roztwory o wymaganej gęstości ujednoczono przez wymieszanie, a następnie pobierano z niego 10 mm³ i przenoszono do nowej próbówki. Do 10 mm³ pobranej próbki zawierającej komórki dodawano agarozę kometową w stosunku 1:10. Tak sporządzony roztwór mieszano przy pomocy pipetowania i natychmiast przenoszono 75 mm³ na szkiełka podstawowe pokrywając dokładnie całą powierzchnię oczka. Na jednym szkiełku podstawowym znajdowały się trzy oczka, co umożliwiło przebadanie na nim 3 stężeń pyłowych ekstraktów powietrza atmosferycznego. Szkiełka przenoszono do temperatury 4 °C w celu zastygnięcia agarozy.

Po zastygnięciu agarozy szkiełka inkubowano przez 60 min. w buforze lizującym oraz 30 min. w buforze alkalicznym. W celu przygotowania szkiełek do procesu elektroforezy zanurzono je także w schłodzonym roztworze TBE do elektroforezy na 5 minut. Elektroforezę prowadzono w poziomej komorze elektroforezy wypełnionej schłodzonym roztworem TBE przez okres 15 minut, przy napięciu wynoszącym 40 V. Po zakończeniu elektroforezy szkiełka przeniesiono do zbiornika zawierającego schłodzoną wodę destylowaną w celu odpłukania roztworu TBE, a następnie do 70% roztworu etanolu na czas 5 minut. Po wyschnięciu dodawano po 100 mm³ barwnika Vista Green DNA Dye do każdego oczka, a po 15 min. czasie inkubacji oglądano pod mikroskopem epifluorescencyjnym Eclipse 90i firmy Nikon, przy użyciu filtra FITC.

2.5. OPRAWIANIE WYNIKÓW

Wyniki testu kometowego pozwalają określić liczbę komet, zmierzyć ich długości oraz długość ich ogonów. Określa się, że miarodajny wynik uzyskać można poprzez analizę od 50 do 100 powstałych w trakcie testu komet. W tym celu wykonano zdjęcia komet przy pomocy kamery sprzężonej z mikroskopem, a obrazy skierowano do dalszej analizy.

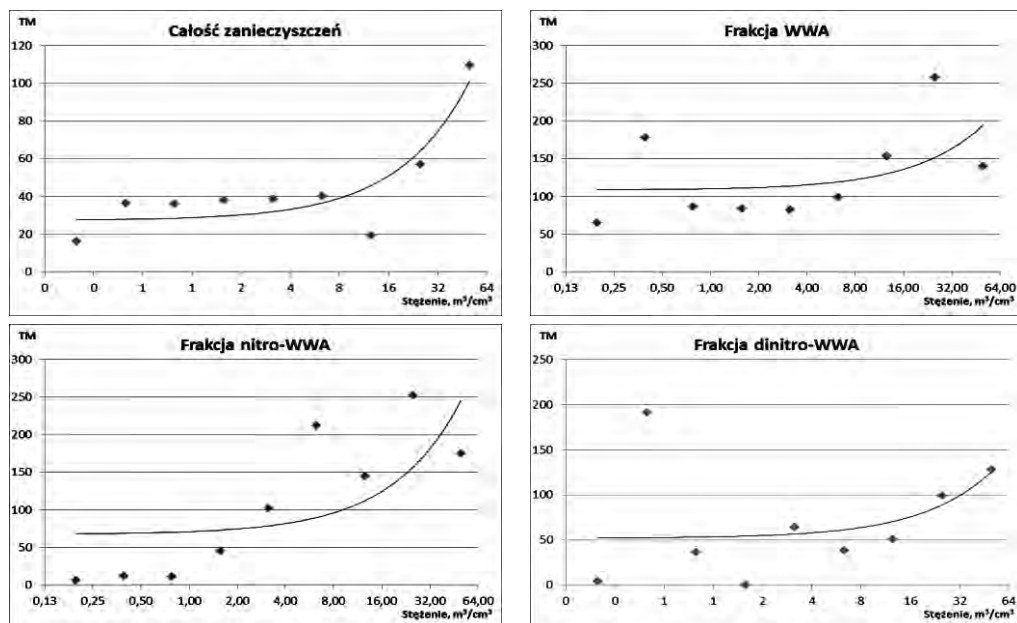
Do analizy wyników uzyskanych w trakcie badań wykorzystano program CASPLab, opracowany w Instytucie Fizyki Teoretycznej Politechniki Wrocławskiej, który jest narzędziem do analizy obrazu kometek. Program został zaprojektowany do analizy zdjęć kolorowych i czarno-białych zapisanych w formacie TIF. Program analizuje kometki zorientowane prawostronnie, to znaczy posiadające głowę po lewej oraz ogon komety po prawej stronie. Ramka pomiarowa jest wyrysowywana i dopa-

sowywana do wielkości komet na ekranie programu. Program poza pomiarem podstawowych parametrów takich jak średnica głowy, długość ogona, oblicza także Tail Moment – TM oraz Olive Tail Moment – OTM. Tail Moment określany jest jako odległość pomiędzy środkiem głowy komety oraz środkiem głowy ogona komety, natomiast Olive Tail Moment to iloczyn Tail Moment i procentowej ilości DNA zawartej w ogonie komety, mierzonej poprzez intensywność fluorescencji ogona.

Wyniki testu przedstawione zostały w postaci średniej długości Tail Moment oraz średniej Olive Tail Moment analizowanych komet.

3. WYNIKI

Próbki pyłu zawieszono pobierano w okresie zimowym od początku stycznia do końca marca. Po tym czasie, na podstawie uzyskanych mas filtrów, wybrano filtry reprezentatywne dla całego okresu poboru. Łączna objętość powietrza przefiltrowanego przez reprezentatywne filtry wyniosła 3574,8 m³, a masa zebranego pyłu wyniosła 164,3 mg. Stężenie pyłu w badanym okresie wyniosło zatem 45,961 µg/m³. W tabeli 2 zestawiono wyniki Tail Moment dla 4 frakcji pyłu oraz badanych stężeń, a na rysunku 1 przedstawiono wykresy zależności parametru Tail Moment od badanego stężenia.



Rys. 1. Wykresy zależności Tail Moment od stężenia

Na podstawie uzyskanych w trakcie badań kometek, przy pomocy programu CASPLab, obliczono parametr Tail Moment dla poszczególnych stężeń oceniając nie mniej niż 50 kometek dla każdej z próbek. Ponadto, wykonano kontrole pozytywne i negatywne. W trakcie badań wykazano, że próbki zawierające sam płyn hodowlany (kontrola pozytywna) wykazały Tail Moment o wartości od 0,121 do 0,145. Próbki zawierające DMSO, wykonywane w celu oceny genotoksyczności rozpuszczalnika, wykazały wartości Tail Moment od 0,033 do 0,059, natomiast fenol jako kontrola negatywna wykazał wartości Tail Moment na średnim poziomie 115,520.

Tabela 2. Średni Tail Moment oraz odchylenie standardowe próbek pyłu zawieszonego frakcji PM2,5

Stężenie [m ³ /cm ³]	Całość zanieczyszczeń		Fracja WWA	
	Tail Moment	Odchylenie standardowe	Tail Moment	Odchylenie standardowe
50,000	109,745	205,595	174,805	187,757
25,000	57,063	169,938	252,902	278,787
12,500	19,438	68,518	144,706	173,499
6,250	40,183	70,645	212,061	215,621
3,125	38,816	100,381	102,489	144,575
1,563	38,192	112,944	45,204	76,415
0,781	36,088	108,434	10,981	34,391
0,391	36,620	111,603	12,359	40,409
0,195	16,234	69,640	6,377	13,546
Stężenie [m ³ /cm ³]	Fracja nitro-WWA		Fracja dinitro-WWA	
	Tail Moment	Odchylenie standardowe	Tail Moment	Odchylenie standardowe
50,000	140,635	199,517	128,344	133,742
25,000	258,058	261,588	99,380	130,771
12,500	153,822	214,461	51,036	125,275
6,250	99,142	159,703	38,180	75,313
3,125	82,404	147,047	64,190	90,036
1,563	84,351	141,298	-	-
0,781	86,182	121,980	36,562	81,246
0,391	177,984	160,898	191,641	183,824
0,195	64,944	105,765	4,250	7,430

Uzyskane w trakcie badań wyniki wykazały najwyższą średnią wartość parametru Tail Moment dla stężenia 25 m³/cm³ frakcji nitro-WWA, natomiast najmniejsze wartości Tail Moment zaobserwowano w przypadku stężenia 0,195 m³/cm³ frakcji dinitro-WWA. Należy zauważyć, że średnie wartości Tail Moment były niższe dla wszystkich stężeń w próbce zawierającej całość zanieczyszczeń wyekstrahowanych z pyłu zawieszonego frakcji PM2,5 niż w ekstraktach zawierających jedynie WWA, oraz jedynie dinitro-WWA, pochodzących z tego samego pyłu zawieszonego.

W próbie frakcji nitro-WWA oraz dinitro-WWA stwierdzono ponadprzeciętnie wysokie wartości Tail Moment przy stężeniu $0,391 \text{ m}^3/\text{cm}^3$, w stosunku do pozostałych wyników doświadczenia. Dodatkowo, przy stężeniu $1,563 \text{ m}^3/\text{cm}^3$ frakcji dinitro-WWA, próbki nie wykazały obecności komórek, co prawdopodobnie wiązało się z błędem w trakcie wirowania próbki. W celu potwierdzenia lub wykluczenia tych wartości należałoby przeprowadzić powtórzenie procedury badawczej dla obu stężeń.

Na podstawie uzyskanych wyników można ułożyć szereg wzrastającej potencjalnej genotoksyczności próbek w zależności od frakcji. W tym przypadku szereg wygląda następująco: nitro-WWA \geq WWA > całość zanieczyszczeń > dinitro-WWA.

4. WNIOSKI

1. Wszystkie badane ekstrakty pyłowych zanieczyszczeń powietrza wykazały genotoksyczność w stosunku do komórek nabłonkopodobnych ludzkiego raka płuc A549.
2. Dla wszystkich badanych próbek wykazano zależność pomiędzy stężeniem pyłu zawieszonego a stopniem uszkodzenia materiału genetycznego badanych komórek testowych wyrażonych poprzez parametr Tail Moment.
3. Wykazano różnice pomiędzy genotoksycznością poszczególnych frakcji pyłu zawieszonego.
4. W prowadzonych badaniach wykazano większą genotoksyczność frakcji nitro-WWA oraz frakcji WWA w stosunku do całości zanieczyszczeń, co może sugerować znoszenie się działania genotoksycznego w mieszaninach wieloskładnikowych. Jednak potwierdzenie tego wymaga dalszych badań.
5. Potwierdzono skuteczność badań z zastosowaniem testu kometowego w badaniach zanieczyszczeń pyłowych powietrza atmosferycznego.

LITERATURA

- [1] ALVES D.K.M., KUMMROW F., CARDOSO A.A., MORALES, D.A., UMBUZEIRO, G.A., *Mutagenicity profile of atmospheric particulate matter in a small urban centre subjected to airborne emission from vehicle traffic and sugar cane burning*, Environmental and molecular mutagenesis, 2015, Vol. 57, No. 1, 41–50.
- [2] BEŁCIK M., TRUSZ-ZDYBEK A., GALAS E., PIEKARSKA K., *Mutagenicity of organic pollutants adsorbed on suspended particulate matter in the centre of Wrocław (Poland)*, Atmospheric Environment, 2014, Vol. 95, 620–628.
- [3] BINKOVÁ B. et al., *Biological activities of organic compounds adsorbed onto ambient air particles: comparison between the cities of Teplice and Prague during the summer and winter seasons 2000–2001*, Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis, 2003, Vol. 525, No. 1, 43–59.

- [4] BURNS J., BOOGAARD H., TURLEY R., PFADENHAUER L.M., VAN ERP A.M., ROHWER A.C., REHFUESS E. et al., *Interventions to reduce ambient particulate matter air pollution and their effect on health (Protocol)*, Cochrane Database of Systematic Reviews 2014, No. 1.
- [5] COLLINS A.R., *The comet assay: a heavenly method!*, *Mutagenesis*, 2015, Vol. 30, No. 1, 1–4.
- [6] CZUBASZEK M., SZOSTEK, M., WÓJCIK, E., ANDRASZEK, K., *Test kometowy jako metoda identyfikacji niestabilności chromosomów*. *Postepy Hig. Med. Dosw.*, 2014, Vol. 68, 695-700.
- [7] <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/> [dostęp: 8.10.2015].
- [8] http://wyborcza.biz/biznes/1,143682,17418853,Oddychac_po_ludzku__wyrzucmy_kopciuchy.html [dostęp: 21.02.2015].
- [9] LENÍČEK J. et al., *Fractionation and chemical analysis of urban air particulate extracts*, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2000, Vol. 77, No. 4, 269–288.
- [10] LIM S. S., VOS T., FLAXMAN A.D., DANAEI G., SHIBUYA K., ADAIR-ROHANI H., ARYEE M., et al. *A comparative risk assessment of burden of disease and injury attributable to 67 risk factors and risk factor clusters in 21 regions, 1990–2010: a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2010*, *The Lancet*, 2014, Vol. 380, No. 9859, 2224–2260.
- [11] OSTLING O., JOHANSON K.J., *Microelectrophoretic study of radiation-induced DNA damages in individual mammalian cells*, *Biochemical and biophysical research communications*, 1984, Vol. 123, No. 1, 291–298.
- [12] ØSTBY L. et al., *Mutagenicity testing of organic extracts of diesel exhaust particles after fractionation and recombination*, *Archives of Toxicology*, 1997, Vol. 71, No. 5, 314–319.
- [13] PIEKARSKA K., *Modyfikacje testu Salmonella do oceny mutagenności pyłowych zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego*, [w:] *Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej*, 2008, Nr 87, Seria: Monografie Nr 52.
- [14] POPE III C.A., DOCKERY D.W., *Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect*, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2006, Vol. 56, No. 6, 709–742.
- [15] RÜCKERL R., SCHNEIDER A., BREITNER S., CYRYS J., PETERS A., *Health effects of particulate air pollution: a review of epidemiological evidence*, *Inhalation toxicology*, 2011, Vol. 23, No. 10, 555–592.
- [16] RYDBERG B., JOHANSON K.J., *Estimation of DNA strand breaks in single mammalian cells*, [w:] *DNA repair mechanisms*, Acad. Press, New York San Francisco London 1978, 465-468.
- [17] STIEB D.M., JUDEK S., BURNETT R.T., *Meta-analysis of time-series studies of air pollution and mortality: effects of gases and particles and the influence of cause of death, age, and season*, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2002, Vol. 52, No. 4, 470–484.

COMET ASSAY AS A METHOD FOR ASSESSMENT GENOTOXICITY OF PARTICULATE MATTER

In the past few years in Poland is observed increasing quantity of solid particles in air pollution. These particles called particulate matter cause more frequent smog situations. Inhalation of particulate matter adverse effects on the human population, causing: asthma, atherosclerosis, chronic obstructive pulmonary disease, ischemic heart disease. The following article presents research of particulate air pollution using comet assay. This test allows to determine the degree of damage in genetic material of cells by observing comets formed.

Jarosław BIELEWSKI*, Joanna NAJMAN, Ireneusz ŚLIWKA

PORÓWNANIE STĘŻEŃ CFCs I SF₆ W POWIETRZU KRAKOWA Z DANymi ZE STACJI MACE HEAD (IRLANDIA)

Niniejsza praca przedstawia wyniki pochodzące z pomiaru stężenia gazów śladowych w atmosferze, będących katalizatorami w procesie rozpadu ozonu w stratosferze oraz bezpośrednio wpływających na nasilenie się efektu cieplarnianego, tj. CCl₃F (CFC-11), CCl₂FCClF₂ (CFC113), CHCl₃, CH₃CCl₃, CCl₄, CCl₂F₂ (CFC-12) i SF₆. Dane zawarte w pracy pochodzą zarówno ze stacji badawczej usytuowanej w Krakowie (Polska), jak i ze stacji Mace Head (Irlandia). Obie placówki współpracowały w ramach europejskiego projektu badawczego InGOS, w trakcie którego dokonano recalibracji wzorców gazowych krakowskiej stacji pomiarowej, a także wykonano między-laboratoryjną synchronizację prowadzonych pomiarów. Dzięki temu możliwe było zamieszczenie w pracy porównania średniomiesięcznych stężeń wymienionych związków, a także przedstawienie trendów narostu stężeń związków CFCs i SF₆ mierzonych w obu stacjach pomiarowych.

1. WPROWADZENIE

Razem z rozwojem cywilizacji człowiek w coraz większym stopniu wpływa na otaczające go środowisko naturalne. Pomimo pozytywnych jego aspektów, stan środowiska naturalnego sukcesywnie się pogarsza. Obecnie wszystkie państwa świata borykają się z problemem zanieczyszczenia środowiska przez związki chemiczne pochodzenia antropogenicznego [1]. Po raz pierwszy niepokój wywołało nadmierne zapylenie miast uprzemysłowionych w Europie i Północnej Ameryce i w konsekwencji występowanie smogu fotochemicznego, powstającego w obecności ditlenku siarki i zanieczyszczeń pyłowych, w warunkach wysokiej wilgotności powietrza i występującej mgły [2]. Szczególnie zwrócić należy uwagę na wytworzone przez człowieka, niszczące warstwę ozonową, związki CFCs (chlorofluorocarbons) – freony. Odgrywają one znaczącą rolę w fotochemii stratos-

* Instytut Fizyki Jądrowej im. Henryka Niewodniczańskiego Polskiej Akademii Nauk, ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków: Jaroslaw.Bielewski@ifj.edu.pl.

fery. Od lat 30 ubiegłego wieku związki te intensywnie były produkowane i emitowane do troposfery przez przemysł rozpuszczalników, czynników chłodniczych i klimatyzacyjnych oraz przez przemysł kosmetyczny dezodorantów [3]. Co jest istotne, brak reaktywności freonów w powiązaniu z ich dużą lotnością powoduje, że związki CFCs nie ulegają rozpadowi w troposferze, tylko dyfundują swobodnie do stratosfery, gdzie wystawione są na promieniowanie o długości fali z zakresu 180 – 210 nm, które absorbują intensywnie [4]. Wskutek dysocjacji fotochemicznej wzbudzonej cząsteczki, pęka wiązanie słabsze (C-Cl) i uwalniany jest atom chloru, będący katalizatorem rozpadu ozonu. To ozon jest jednym z ważniejszych składników powietrza atmosferycznego i pomimo tego, że występuje w stratosferze w bardzo niewielkim stężeniu, odgrywa kluczową rolę w utrzymaniu życia na Ziemi i ma ogromne znaczenie biologiczne. Z tego względu ważne jest prowadzenie pomiarów związków CFCs w atmosferze, zarówno w Polsce jak i na świecie. Dodatkowo pomiary te mają zastosowanie w hydrogeologii gdzie wybrane związki chlorowcowe stanowią znaczniki w datowaniu wód podziemnych. Metoda oparta na wspomnianych związkach została opracowana i rozwinięta w zakładzie Fizykochemii Ekosystemów Instytutu Fizyki Jądrowej PAN. Tu również prowadzone są ciągłe pomiary stężenia związków CFCs oraz SF₆ w powietrzu [5, 6].

W większości krajów istnieją akty prawne zawierające wykaz substancji zanieczyszczających oraz dopuszczalnych ich stężeń i czasu występowania w atmosferze. Ich celem jest zarówno ochrona zdrowia ludzi jak również szeroko pojętego środowiska przyrodniczego. Wśród tych substancji są grupy antropogenicznych związków chemicznych, m. in. halogenopochodne węglowodory (freony-CFCs). Na skutek ich negatywnego wpływu na stan ziemskiej warstwy ozonowej i na nasilanie się efektu cieplarnianego, zostały poddane szczegółowej kontroli. Porozumienia w postaci Konwencji Wiedeńskiej (1985) i Protokołu Montrealskiego (1987) w znaczący sposób uregulowały gospodarkę tymi związkami, redukując ich światową produkcję [7]. Działania te spowodowały, że atmosferyczne stężenia omawianych związków, wykazujące dotychczas tendencję wzrostową, zostały zahamowane, a nawet obserwuje się spadek stężenia atmosferycznego dla niektórych z nich. Polska ratyfikując w roku 1990 Protokół Montrealski oraz wprowadzając ustawę o postępowaniu z substancjami zubożającymi warstwę ozonową (Dz. U. z 2001 Nr 52 poz. 537) dołączyła do grona państw, których działania opierają się na zasadach zrównoważonego rozwoju.

1.1. OPIS KRAKOWSKIEJ STACJI POMIAROWEJ

Początkowo krakowska stacja pomiaru stężenia gazów śladowych w atmosferze ulokowana była na Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. W 1997 r. dostosowany do pomiarów został komercyjnie zakupiony chromatograf gazowy Fisons 8000 wraz z detektorem ECD (Electron Capture Detector). Rozpoczęto kwazi ciągłe pomiary stężenia związków freonu CFC-11, CFC-113, CHCl₃, CH₃CCl₃ oraz CCl₄. Następnie, w 1999 r., rozbudowano aparaturę pomiarową o drugi tor, również wyposażony w detektor ECD. Rozpoczęto wówczas pomiar stężenia kolejnych dwóch związków: freonu CFC-12 oraz

SF₆ [2]. W roku 2005 cały układ pomiarowy został przeniesiony do nowej lokalizacji, tj. do Instytutu Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie (50°05 N, 19°53 E, 233 m n.p.m.).

Z punktu widzenia położenia geograficznego Kraków ulokowany jest w dolinie rzeki Wisły, z przebiegiem zachód-wschód. Od strony południowej oraz północnej otoczony jest wzgórzami [8]. Charakterystyczną cechą Krakowa jest częste występowanie w ciągu roku ciszy wiatrowej (ok. 20-30 %), a także wiatru bardzo słabego, czyli o prędkości mniejszej niż 2 m/s (ok. 40 %). Róża wiatrów dla obszaru Krakowa pokazuje, że dominującym kierunkiem jest WSW (ok. 15%) oraz W (ok. 12%), a następnie ENE (ok. 11%) i NE (ok. 9%). Średnia prędkość wiatru ze wszystkich kierunków nie przekracza 3 m/s. Z położenia geograficznego Krakowa wynikają również sezonowe zmiany temperatury powietrza. Przez większość roku średnia temperatura w ciągu doby jest wyższa od 0°C [9], z maksimum dla okresu letniego (lipiec). Mrozy oraz lekko ujemne temperatury występują w sezonie zimowym (styczeń i luty) i wówczas zwiększa się liczba dni, w których obserwowane jest zjawisko inwersji temperatury [10]. To powoduje ograniczenie w transporcie turbulentnym zanieczyszczeń znad rejonu Krakowa, co może wpływać na pojawienie się epizodycznych wzrostów stężenia związków chlorowcowych i SF₆ [7].

1.2. OPIS STACJI POMIAROWEJ MACE HEAD

W latach 70 ubiegłego wieku, w ramach światowego programu ALE (Atmospheric Life Experiment), a obecnie AGAGE (Advanced Global Atmospheric Gas Experiment), powstało szereg stacji pomiarowych [11], zlokalizowanych w różnych punktach globu. Ich zadaniem było śledzenie zmian stężenia m. in. związków chlorowcowych [12]. Większość z nich położona jest na wybrzeżach lub na wyspach, aby w miarę możliwości odseparować je od wpływu potencjalnych źródeł emisji. Dzięki temu uzyskane pomiary reprezentują stężenie dla danej szerokości geograficznej. Z punktu widzenia niniejszej pracy najważniejszą z nich jest stacja Mace Head (Irlandia) [13]. Prowadzi ona pomiary w sposób ciągły od 1987 r. [14, 15] oraz w ramach europejskiego programu InGOS (Integrated non-CO₂ Greenhouse gas Observing System) w latach 2011–2015. Na stacji wykonywano pomiary przy użyciu chromatografu gazowego, wyposażonego m.in. w detektory wychwyty elektronów ECD [11]. W 2003 r. uruchomiony został układ pomiarowy, działający równolegle z poprzednim, którego podstawę stanowi chromatograf gazowy wyposażony w spektrometr masowy oraz urządzenie zwane MEDUSA (przystawka kriogenicznego do wzbogacania próbki powietrza) [2].

Stacja Mace Head usytuowana jest na zachodnim wybrzeżu Irlandii [16] (53°N, 10°W, 25 m n.p.m.). Wyekspozowana jest na północny Ocean Atlantycki, co czyni ją idealną z punktu widzenia pomiarów stężenia w atmosferze substancji, zarówno pochodzenia naturalnego, jak i wytworzonych przez człowieka. Wiatry docierają do stacji Mace Head, głównie znad oceanu, czyli zachodu (W–10,1%) oraz znad lądu (ESE–7,1%). Dla kierunku zachodniego i południowego notowane są największe średnie prędkości wiatru, odpowiednio 8,7 m/s i 7,7 m/s. Stacja Mace Head położona jest w strefie umiarkowanej nadmorskiej

i ze względu na to, średnie temperatury nie spadają tam przez cały rok poniżej 0°C. Podobnie jak dla Krakowa, miesiącem najchłodniejszym jest luty, a najcieplejszym lipiec.

2. WYNIKI BADAŃ

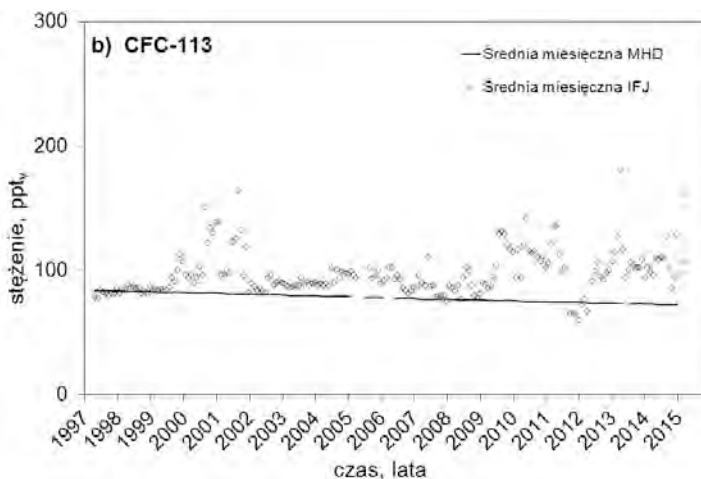
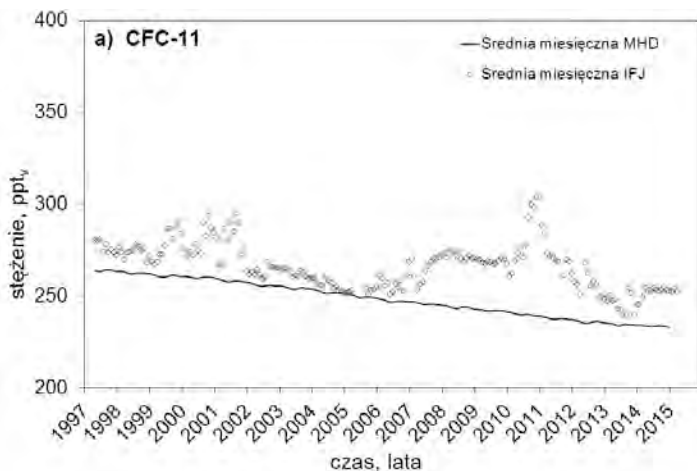
Dane pomiarowe ze stacji Mace Head porównano z danymi pochodzącymi z IFJ PAN w Krakowie głównie dlatego, że obie placówki pomiarowe współpracowały w ramach międzynarodowego europejskiego projektu badawczego InGOS. W ramach tego projektu zostały również uaktualnione posiadane przez IFJ gazowe wzorce związków CFCs, a w konsekwencji skorygowany został dotychczas zebrany materiał badawczy. Dodatkowym powodem wykonania tego typu analizy porównawczej jest położenie obu stacji pomiarowych (znajdują się one na podobnej szerokości geograficznej – rysunek 1). To powoduje, że pomimo większej liczby przekroczeń tła krakowskiego, ogólny charakter zmian w trendach linii bazowej poszczególnych związków CFCs oraz SF₆ powinien być zbliżony dla obu stacji pomiarowych.

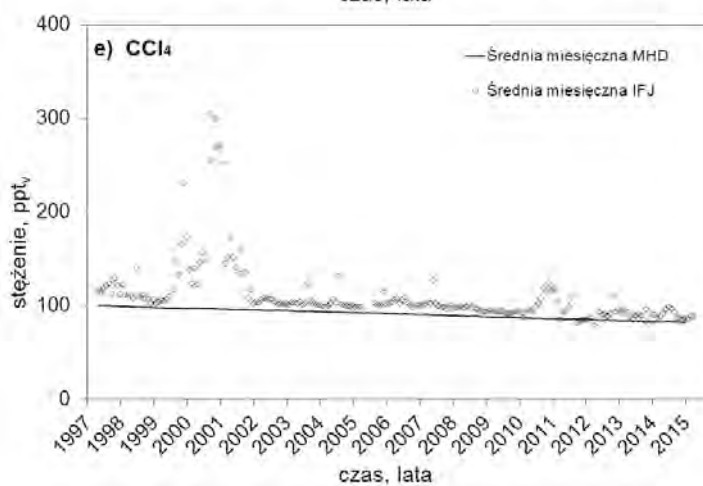
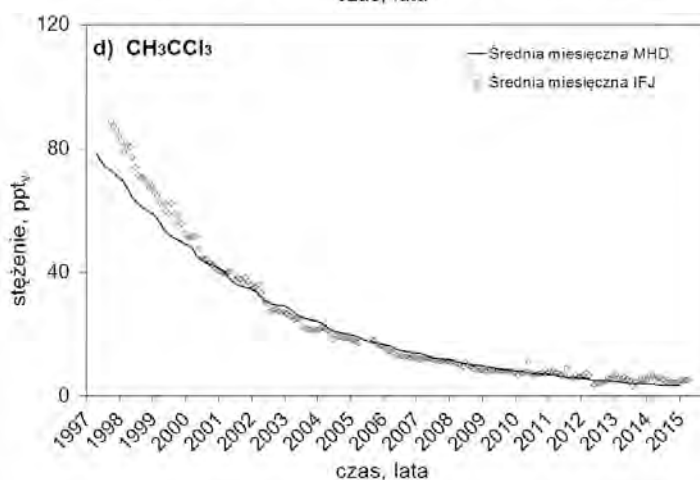
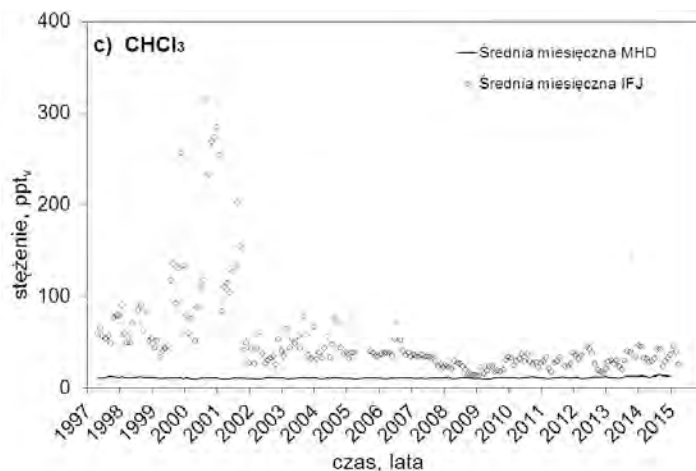


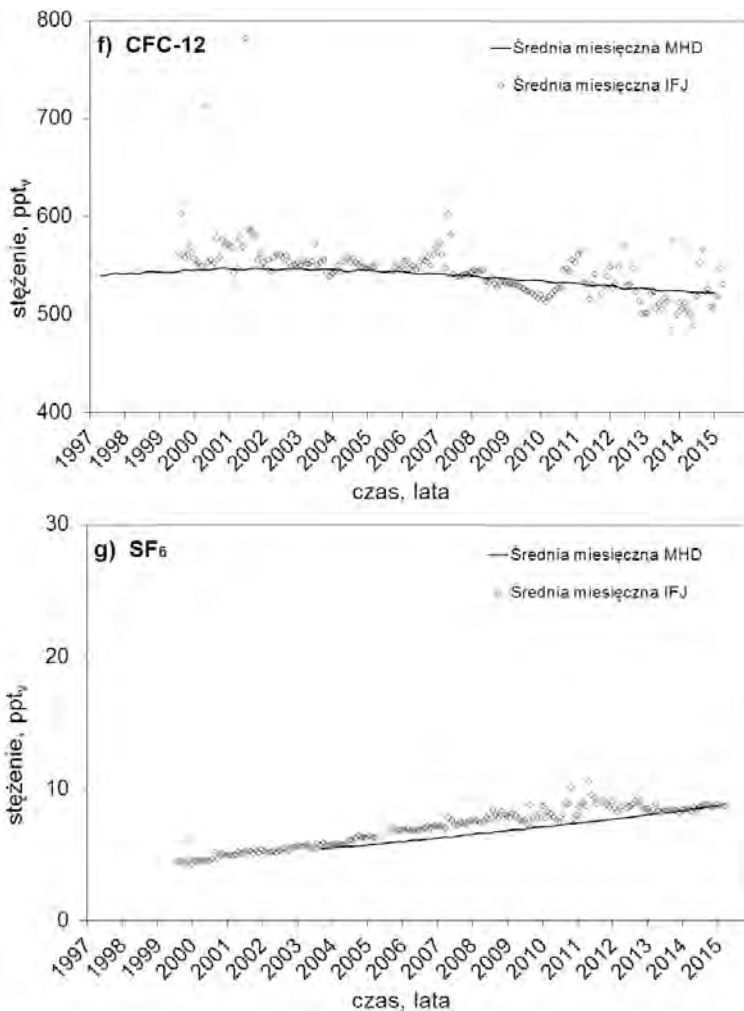
Rys. 1. Mapa Europy z naniesionym położeniem stacji pomiarowej w Krakowie (50°N, 19°E) oraz Mace Head (53°N, 10°W) [2].

Globalny system monitoringu AGAGE udostępnia dane godzinowe oraz miesięczne ze wszystkich stacji pomiarowych bezpłatnie. Umieszczone one są na stronie programu [17], jak również na stronie CDIAC (Carbon Dioxide Information Analysis Center) [18]. Pobrane dane pomiarowe zostały przekonwertowane z plików tekstowych do arkuszy kalkulacyjnych według daty. Zostały one również podzielone ze względu na typ, tzn. reprezentujące linię bazową oraz jako przekroczenia tej linii, czyli zanieczyszczenie. Dane

pomiarowe zostały zebrane i porównane na rysunku 2. a-g. Skrót MHD oznacza stację pomiarową Mace Head, IFJ to Instytut Fizyki Jądrowej Polskiej Akademii Nauk w Krakowie. Dane obejmują okres pomiarowy 1997–2015, za wyjątkiem freonu CFC-12 oraz SF₆, dla których pomiary atmosferycznego stężenia trwały odpowiednio: Kraków 1999–2015, Mace Head 2003–2015. Stężenia wszystkich analizowanych związków przedstawione są w ppt_v (ang. parts per trillion).







Rys. 2.a-g. Średnie miesięczne stężenia związków CFCs i SF₆ w krakowskiej stacji pomiarowej [1, 2] na tle stężeń dla stacji pomiarowej Mace Head [11, 17]

Dzięki porównaniu danych uzyskanych z pomiarów prowadzonych w Krakowie z wynikami uzyskanymi na podstawie danych ze stacji Mace Head, możliwe jest oszacowanie wpływu kontynentalnych źródeł emisji związków CFCs i SF₆ na skład niskiej troposfery dla środkowo-wschodniej Europy. Na podstawie rysunku 2 zaobserwować można, że dane z pomiarów krakowskich w większości ułożone są powyżej danych Mace Head. Krakowskie dane odznaczają się również większą zmiennością i występowaniem wysokich wartości stężenia, w odniesieniu do pomiarów programu AGAGE. Najprawdopodobniej jest to związane z występowaniem licznych lokalnych i/lub regionalnych źródeł emisji

wtórej, czy też napływem zanieczyszczonych mas powietrza z odległych rejonów. Jest to dobrze widoczne w odniesieniu do związku CFC11 (rysunek 2.a), gdzie od pierwszego kwartału 2007 r. do połowy 2008 r. stopniowo wzrastało jego stężenie, aby następnie zacząć opadać w czasie. Takie zachowanie atmosferycznego stężenia CFC11 może być powiązane ze składowaniem na terenie Krakowa dużej ilości styropianu, a to z kolei było konsekwencją przeprowadzanej często w tamtym czasie termomodernizacji budynków.

Analizując średnie miesięczne CFCs pomiarów długoterminowych ze stacji Mace Head, zaobserwować można, że narosty stężeń mają charakter spadkowy dla większości z nich (narosty dla okresu 2014–2015, wyznaczone na podstawie średnich miesięcznych). Wartości narostów odpowiednio dla stacji Mace Head i dla Krakowa, podane w ppt/rok, są następujące: CFC11 (-0,6/-0,8), CFC113 (-0,8/-2,7), CHCl₃ (+0,8/-0,3), CH₃CCl₃ (-0,8/-1,5), CCl₄ (-0,1/-0,1), CFC12 (-2,3/-0,5), SF₆ (+0,37/+0,44). Wyjątek stanowi SF₆, dla którego wciąż obserwowany jest wzrost stężenia w czasie. Podobna sytuacja ma miejsce dla pomiarów prowadzonych na terenie miasta Krakowa. Drugim wyjątkiem jest CHCl₃ (rysunek 2.c). Na stacji Mace Head obserwowany jest wzrost stężenia tej substancji w powietrzu w ostatnim czasie. Wiadome jest, że chloroform (CHCl₃) ma również pochodzenie naturalne (m. in. roślinność morską), zatem wzrost stężenia może być spowodowany położeniem stacji Mace Head (na wybrzeżu). Ciekawe jest również zachowanie CFC12 (rysunek 2.f). Pomimo tego, że dla obu stacji notuje się tendencję spadkową jego atmosferycznego stężenia, to szybkość tej zmiany dla Krakowa jest stosunkowo niewielka.

3. PODSUMOWANIE

Pomiary stężenia związków CFCs i SF₆ w powietrzu Krakowa prowadzone są od 1997 r. Dzięki temu możliwe jest śledzenie zmiany stężenia w czasie dla tych związków oraz ocena wpływu międzynarodowych porozumień na zmianę ich stężeń w obszarze silnie zurbanizowanym. Mierzone tutaj stężenia charakteryzują się występowaniem epizodycznych przekroczeń tła, co może być powiązane z napływem zanieczyszczeń z bardziej odległych rejonów i było omawiane w osobnych pracach. Jednak z przeprowadzonej analizy tendencji zmian atmosferycznego stężenia oznaczanych związków oraz porównania wyników badań z analogicznymi, pochodzącymi z pomiarów ze stacji Mace Head wynika, że na terytorium Krakowa i okolic w dużej mierze przestrzegane są zalecenia Protokołu Montrealskiego. Stężenia są nieco wyższe niż na Mace Head oraz charakteryzują się dużą liczbą incydentalnych przekroczeń tła (wynika to z usytuowania stacji pomiarowej), jednak obecnie kierunek zmian stężenia (tendencja spadkowa dla większości omawianych związków) jest bardzo zbliżony do tego, co obserwowane jest na stacji Mace Head. Wyjątek stanowi zachowanie stężenia CHCl₃ w okresie 2014–2015, dla którego tendencja dla stacji Mace Head jest wzrostowa.

PODZIĘKOWANIA

Autorzy dziękują prof. S. O'Doherty z University of Bristol (Wielka Brytania) za kalibrację standardu CFCs (SIO2005). Projekt był finansowany w latach 2011/2013 ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2011/01/N/ST10/07621, był częściowo wspierany przez europejski program badawczy InGOS. Projekt był także wykonywany w ramach projektu badawczego (NCBiR) numer SP/J/6/143339/11.

LITERATURA

- [1] BIELEWSKI J., ŚLIWKA I., *Variation of CFCs and SF₆ concentration in air of urban area, Krakow (Poland)*, Acta Phys. Pol. A, 2014, Vol. 125, No. 4, 895–897.
- [2] BIELEWSKI J., *Badanie wpływu parametrów meteorologicznych na czasowe charakterystyki stężenia wybranych związków chlorowcowych (CFCs) w powietrzu Krakowa w latach 1997-2012*. Praca doktorska, Kraków, listopad 2013. http://www.ifj.edu.pl/msd/rozprawy_dr/rozpr_Bielewski.pdf
- [3] LEE B.-S., CHIOU C.-B., *The relationship of meteorological and anthropogenic factors to time series measurements of CFC-11, CFC-12, and CH₃CCl₃ concentrations in the urban atmosphere*, Atmos. Environ., 2008, Vol 42, 7706–7717.
- [4] ŚLIWKA I., LASA J., BIELEWSKI J., GROMBIK I., LIMANÓWKA D., ROSIEK J., *Long-Term Measurements of CFCs and SF₆ Concentration in Air*, Polish J. of Environ. Stud., 2010, Vol. 19, No. 4, 811–815.
- [5] NAJMAN J., KOTOWSKI T., BIELEWSKI J., ŚLIWKA I., *Metody analityczne, stosowane w ocenie odporności systemów hydrogeologicznych na zanieczyszczenia antropogeniczne*, Przegląd Geologiczny, 2015, Vol. 63, No 10/2, 967–971.
- [6] KOTOWSKI T., NAJMAN J., *Results of the determination of He in Cenozoic aquifers using the GC method*. Ground Water, 2015, Vol 53, 47–59.
- [7] BIELEWSKI J., *Badanie tendencji zmian stężeń związków chlorowcowych typu CFCs w atmosferze Polski południowej*, Raport IFJ PAN, Kraków, 2014, No 2067/Ch.
- [8] OŚRÓDKA L., *Określenie warunków anemologicznych dla obszaru Krakowa na podstawie danych z sieci obserwacyjno pomiarowej IMGW*, raport do umowy nr OKk-342/U/2010 z dnia 19.01.2010.
- [9] BOKWA A., *Wieloletnie zmiany struktury mezoklimatu miasta na przykładzie Krakowa*, Instytut Geografii i Gospodarki Przestrzennej, Uniwersytet Jagielloński, 2010.
- [10] KŁYSIK K., WIBIG J., FORTUNIAK K., *Klimat i bioklimat miast*, Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, 2008.
- [11] PRINN R.G., WEISS R. F., FRASER P. J., SIMMONDS P.G., CUNNOLD D.M., ALYEA F. N., O'DOHERTY S., SALAMEH P., MILLER B.R., HUANG J., WANG R.H.J., HARTLEY D.E., HARTH C., STEELE L.P., STURROCK G., MIDGLEY P.M., MCCULLOCH A., *A history of chemically and radiatively important gases in air deduced from ALE/GAGE/AGAGE*. J.Geophys.Res., 2000, 105, (D14), 17751.
- [12] DERWENT R.G., SIMMONDS P.G., O'DOHERTY S., CIAIS P., RYALL D. B., *European source strengths and northern hemisphere baseline concentrations of radiatively active trace gases at Mace Head, Ireland*, Atmos. Environ., 1998, Vol 32, No 21, 3703–3715.
- [13] MANNING A. J., RYALL D. B., DERWENT R. G., *Estimating European emissions of ozone-depleting and greenhouse gases using observations and a modeling back-attribution technique*, J. of Environ. Res., 2003, 108, D14, 4405.

- [14] SIMMONDS P. G., DERWENT R. G., MCCULLOCH A., O'DOHERTY S., GAUDRY A., *Long-term trends in concentration of halocarbons and radiatively active trace gases in Atlantic and European air masses monitored at Mace Head, Ireland from 1987-1994*, Atmos. Environ., 1996, 30, 4041–4063.
- [15] SIMMONDS P. G., DERWENT R. G., MANNING A.J., O'DOHERTY S., SPAIN G., *Natural chloroform emissions from the blanket peat bogs in the vicinity of Mace Head, Ireland over a 14-year period*, Atmos. Environ., 2010, 44, 1284–1291.
- [16] MCGOVERN F. M., JENNINGS S. G., O'CONNOR T. C., *Aerosol and trace gas measurements during the Mace Head experiment*, Atmos. Environ., 1996, Vol 30, No 22, 3891–3902.
- [17] <https://agage.mit.edu/>
- [18] <http://cdiac.esd.ornl.gov/ndps/alegage.html>

COMPARISON OF CONCENTRATION OF CFCs AND SF₆ IN AIR OF KRAKOW WITH DATA FROM MACE HEAD STATION (IRELAND)

This study presents results from measurement of concentration of trace gases in the atmosphere, which are catalysts in process of ozone depletion in the stratosphere and directly affect intensification of the greenhouse effect, ie. CCl₃F (CFC-11), CCl₂FCClF₂ (CFC113), CHCl₃, CH₃CCl₃, CCl₄, CCl₂F₂ (CFC-12) and SF₆. The data contained in this paper, originate from the research station, located in Krakow (Poland), and on Mace Head (Ireland). Both institutions cooperated in the European research project InGOS, during which was made the recalibration of gaseous standards of Krakow station, and also was performed synchronization of measurements. As a result, it was possible to include in this paper the comparison of monthly averages from Krakow and Mace Head station and also was possible to provide growth rates of CFCs and SF₆ concentration in air, for both stations.

*benzen, zanieczyszczenie powietrza, pomiary stężeń,
metoda pasywna, stacja paliwowa, ekspozycja budynku*

Marek BOGACKI*, Robert OLENIACZ*, Adriana SZULECKA*

OCENA EKSPOZYCJI BUDYNKU WIELORODZINNEGO NA WPŁYW EMISJI BENZENU ZE STACJI PALIW ORAZ TRANSPORTU DROGOWEGO W OKRESIE LETNIM

Poziom stężenia benzenu w powietrzu miejskim w okresie letnim kształtowany jest głównie (z wyjątkiem obszarów uprzemysłowionych) przez emisję z pojazdów samochodowych oraz ze stacji paliw. Celem badań była ocena ekspozycji wielorodzinnego, pięciokondygnacyjnego budynku mieszkalnego zlokalizowanego w centrum Krakowa na oddziaływanie benzenu emitowanego z pobliskiej stacji paliw oraz z transportu drogowego. Określenie rozkładu przestrzennego stężeń benzenu w rejonie ocenianego budynku dokonano metodą pomiarową z użyciem 10 próbników pasywnych ekspozycyjnych przez okres 32 dni na przełomie maja i czerwca 2015 r. W pracy odniesiono się także do podobnych badań prowadzonych na świecie oraz wcześniejszej oceny ekspozycji przedmiotowego budynku na stężenia benzenu w powietrzu wykonanej metodą modelowania matematycznego.

1. WPROWADZENIE

Benzen (C_6H_6) należy do grupy węglowodorów aromatycznych. W temperaturze otoczenia jest cieczą bezbarwną, lotną, wonną, cięższą od wody i nierozpuszczającą się w niej [2]. Benzen emitowany jest do atmosfery w ponad 90% ze źródeł antropogenicznych, spośród których największy udział stanowią środki transportu (80–85%), przemysł naftowy i poszukiwawczy (do ok. 7,5%), przemysł chemiczny (do ok. 13%) i energetyka komunalna (do ok. 7%) [1, 7, 9, 16, 23]. Naturalnym źródłem emisji benzenu są m. in. pożary lasów, otwarte spalanie biomasy czy emisja biogeniczna [3, 9]. Źródła emisji benzenu znajdują się również wewnątrz budynków (mieszkania, biura, szkoły, restauracje, warsztaty rzemieślnicze, punkty usługowe itp.), przez co wpływa-

* AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geodezji Górniczej i Inżynierii Środowiska, Katedra Kształtowania i Ochrony Środowiska, al. A. Mickiewicza 30, 30 059 Kraków.

ją one w sposób bezpośredni i istotny na zdrowie człowieka, który spędza w pomieszczeniach zamkniętych ok. 70% czasu swego życia [6].

Poziom stężenia benzenu w powietrzu atmosferycznym kształtowany jest przede wszystkim poprzez pole jego emisji, ale też poprzez czynniki determinujące jego dyspersję w atmosferze takie jak: orografia, meteorologia i przemiany chemiczne. Benzen w atmosferze ulega utlenianiu, a tym samym zanikaniu w reakcjach z rodnikami, np. rodnikiem OH*. Produktami jego rozpadu mogą być: fenol, glioksal, heksa-2,4-dien, butanediol, tlenek benzenu czy oxepin [7]. Benzen jest prekursorem tworzenia się ozonu oraz azotanu nadtlenu acetylu (ang. PAN), jak również tworzy wtórne aerozole organiczne [3, 4]. Jego okres przebywania w atmosferze jest silnie zdeterminowany składem chemicznym atmosfery oraz panującymi warunkami meteorologicznymi. Przy średniej dobowej zawartości rodnika OH* na poziomie 10^6 mola/cm³ średni czas przebywania benzenu w troposferze wynosi 9 dni, natomiast w atmosferze silnie zanieczyszczonej, bogatej w rodniki (np. w obszarach miejsko-przemysłowych), średni czas przebywania benzenu w atmosferze może zostać skrócony do 1 doby lub nawet 1 godziny (przypadek kanionu ulicznego, małej prędkości wiatru, wysokiej temperatury powietrza i silnego nasłonecznienia) [7].

Liczne badania naukowe potwierdzają negatywny wpływ benzenu na zdrowie człowieka [5, 6, 8, 11–17, 26–28]. Dostaje się on do organizmu przede wszystkim poprzez układ oddechowy. Przykładowo średnio w ciągu doby Amerykanin przyjmuje dawkę 320 µg benzenu (zakres: 180–1300 µg). Dużym źródłem indywidualnej ekspozycji na pary benzenu jest palenie papierosów. Przeciętny palacz przyjmuje dziennie dawkę benzenu ok. 1800 µg, natomiast palacz bierny ok. 50 µg. Wysoka ekspozycja na pary benzenu ma miejsce również podczas jazdy samochodem (stężenia wewnątrz samochodu: 10–120 µg/m³), podczas tankowania samochodu (nalewak bez systemu odzysku par: 0,01–2,7 mg/m³; nalewak z systemem odzysku par – do 130 µg/m³) [7]. Długotrwała ekspozycja człowieka na działanie par benzenu i innych BTEX obecnych w powietrzu może prowadzić do zwiększenia ryzyka wystąpienia poważnych chorób układu sercowo-naczyniowego, oddechowego, nerwowego oraz może być przyczyną raka (np. białaczki). Badania czeskich uczonych [27] prowadzone na ciężarnych kobietach wskazują również na wpływ benzenu na masę ciała i obwód głowy niemowląt. Ekspozycja matek na zanieczyszczenia komunikacyjne, w tym benzen, może prowadzić do zmniejszenia masy i obwodu głowy urodzonych dzieci.

Świadomość niekorzystnego wpływu par benzenu w powietrzu na zdrowie ludzi doprowadziła do wprowadzenia regulacji w zakresie wartości dopuszczalnej stężenia benzenu w powietrzu. W państwach Unii Europejskiej wartość dopuszczalna stężenia benzenu w powietrzu uśredniona do okresu roku została ustalona na poziomie 5 µg/m³. Poziom ten jest zwykle dochowywany w obszarach wiejskich, niezurbanizowanych, natomiast w obszarach miejskich oraz przemysłowych zdarzają się przekroczenia wartości dopuszczalnej. Wynikać to może z nałożenia na siebie oddziaływania emisji z transportu drogowego i dystrybucji paliw silnikowych oraz emisji

z innych źródeł emisji (w tym emisji z przemysłu i palenisk domowych). Szczególnie interesujące wydaje się być rozgraniczenie udziału ww. źródeł w kształtowaniu stężeń benzenu w powietrzu, a w szczególności źródeł związanych z dystrybucją i spalaniem paliw stosowanych w transporcie drogowym. W niniejszej pracy podjęto się próby oceny czynników wpływających na zmienność stężeń benzenu w powietrzu oraz ekspozycji na jego stężenia przykładowego budynku wielorodzinnego zlokalizowanego w Krakowie w pobliżu stacji paliwowej i stosunkowo ruchliwego skrzyżowania.

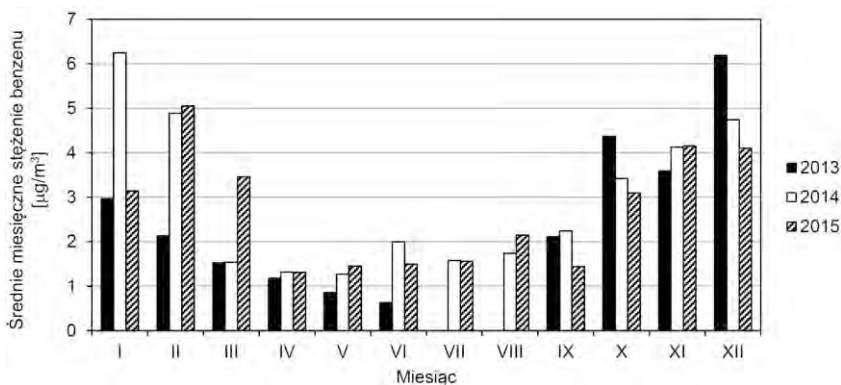
2. ZMIENNOŚĆ STĘŻEŃ BENZENU W POWIETRZU

Analiza źródeł literaturowych dotyczących badań poziomu stężenia benzenu w powietrzu wskazuje, że zależy ono w dużej mierze od lokalnego pola emisji benzenu, ale też od warunków meteorologicznych czy orografii determinującej lokalne warunki propagacji zanieczyszczeń w powietrzu. Na przykład w obszarach wiejskich (stacje tła/odniesienia) stężenia benzenu kształtują się na poziomie: Schwarzwald-Süd (Niemcy) – $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [7], Dylaki (woj. opolskie) – $2,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (wartość uśredniona dla okresu pomiaru: 15.01–14.02.2012 r.) [25]. Stosunkowo wysokie jak dla obszarów wiejskich stężenie benzenu w Dylakach jest rezultatem oddziaływania na tę wieś emisji z trasy komunikacyjnej o natężeniu 2,8 tys. poj./dobę oraz emisji z palenisk domowych (140 gospodarstw). Z kolei obserwowane w obszarach miejskich (wybrane miasta) stężenia średnioroczne benzenu w powietrzu kształtują się na poziomie: Kopenhaga (Dania) – $2,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Coruna (Hiszpania) – $3,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Rzym (Włochy) – $2,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Antwerpia (Belgia) – $1,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [18], Gdańsk – $0,75 \pm 0,67 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Gdynia – $0,66 \pm 0,51 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Sopot – $0,63 \pm 0,55 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [21].

Największe stężenia benzenu rejestrowane są w obszarach przemysłowych. Przykładowo w Dilovasi, przemysłowym mieście w północnej Turcji (wybrzeże morza Marmara) stężenia mierzone metodą pasywną, uśrednione dla okresu 4.05–27.07 kształtowały się na poziomie $3,8 \pm 0,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, a stężenia chwilowe (1-godzinne) mierzone metodą aktywną (pobór rurkami sorpcyjnymi a następnie analiza przy pomocy chromatografu gazowego) we wspomnianym okresie wynosiły $13,3 \pm 11,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, przy czym największe stężenia obserwowano rano i wieczorem, a najmniejsze w południe [10]. Podobne badania prowadzono również w rejonie przemysłowego miasta Aliaga (Turcja), leżącego nad Morzem Egejskim, gdzie pobrano metodą pasywną w okresie roku 152 próbki (po 38 w każdej porze roku) uzyskując średnioroczne stężenie benzenu na poziomie $2,7 \pm 4,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, przy zakresie mierzonych stężeń: $0,42$ – $30,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Największe stężenia rejestrowane były w lecie, a najniższe w zimie, co wskazuje na parowanie paliw ze zbiorników z zakładów petrochemicznych jako wiodący mechanizm emisji benzenu w analizowanym rejonie [9].

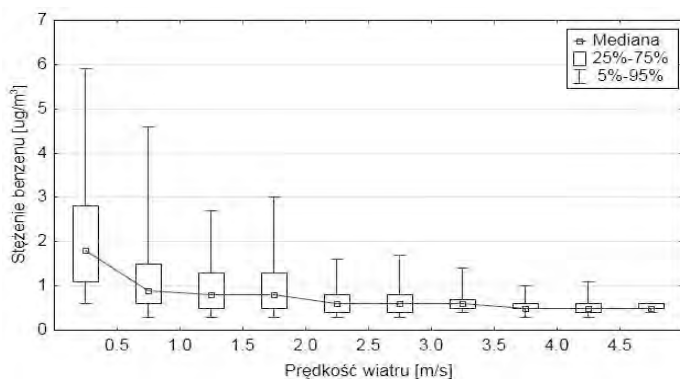
Prowadzone przez Karakitsiosa badania nad stężeniami benzenu w powietrzu kantonu ulicznego w miejscowości Joannina (północno-zachodnia Grecja) wykazały analogiczną, jak w przypadku badań tureckich, tendencję zmienności sezonowej stężeń w powietrzu, gdzie największe poziomy stężenie obserwowano w lecie (śr. $53,78 \mu\text{g}/\text{m}^3$), następnie w jesieni (śr. $51,49 \mu\text{g}/\text{m}^3$), na wiosnę (śr. $44,61 \mu\text{g}/\text{m}^3$) oraz w zimie (śr. $38,81 \mu\text{g}/\text{m}^3$) [18]. Z kolei badania Tecera prowadzone w prowincji Balikesir (północno-zachodnia Turcja) wskazują na istotny wpływ składu atmosfery na poziom benzenu w powietrzu w różnych porach roku. Szczególnie duże znaczenie ma zawartość ozonu w powietrzu, który w istotny sposób w okresie wysokiego nasłonecznienia przyczynia się do zmniejszania stężenia benzenu w powietrzu. Zarejestrowane przez Tecera stężenia w okresie zimowym i letnim w obszarze miejskim wynosiły odpowiednio $7,77$ i $1,14 \mu\text{g}/\text{m}^3$, a w obszarze wiejskim – $1,25$ i $0,73 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [29].

Pomiary stężeń benzenu w powietrzu poczynając od roku 2005 prowadzone są również na stacji automatycznego monitoringu powietrza Kraków-Nowa Huta (zlokalizowanej przy ul. Bulwarowej), początkowo metodą pasywną (lata 2005–2012), a następnie metodą automatyczną (od roku 2013). Wartości stężeń średniorocznych zmierzone na tej stacji w latach 2005–2015 wynosiły odpowiednio: $5,50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (2005), $5,91 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (2006), $4,46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (2007), $4,38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (2008), $3,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (2009), $3,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (2010 i 2011), $4,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (2012) i $2,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (2013–2015) [30], a więc utrzymywały się poniżej poziomu powiększonego o odpowiedni margines tolerancji. Miesięczną zmienność stężenia benzenu w powietrzu, zanotowaną na ww. stacji monitoringowej w latach 2013–2015, przedstawiono na rys. 1. Wynika z niej, że poziom stężenia benzenu w Krakowie w okresie zimowym jest zdecydowanie wyższy niż w okresie letnim, co jest efektem zarówno gorszych warunków dyspersji i utleniania benzenu w powietrzu w chłodnej porze roku, jak również zwiększonej emisji benzenu pochodzącej z palenisk domowych, energetyki zawodowej oraz pojazdów samochodowych (większy udział tzw. zimnej emisji z silników spalinyowych).

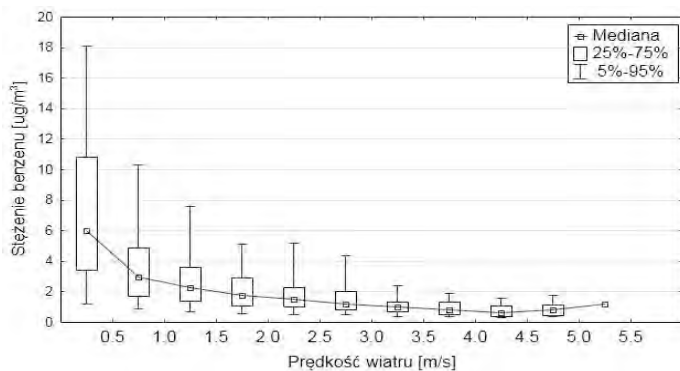


Rys. 1. Stężenia średniomiesięczne benzenu w powietrzu zmierzone na stacji monitoringu jakości powietrza Kraków-Nowa Huta w latach 2013–2015 (opracowanie własne na podstawie [30])

Na poziom stężeń benzenu w powietrzu w Krakowie istotny wpływ ma także wiele parametrów meteorologicznych, w tym insolacja, temperatura powietrza, głębokość warstwy mieszania i prędkość wiatru [24]. Na rys. 2 i 3 przedstawiono odpowiednio dla okresu letniego (sezonu pozagrzewczego) i zimowego (sezonu grzewczego) zależność pomiędzy zmierzonymi w roku 2015 1-godzinnymi wartościami stężeń benzenu na stacji monitoringu powietrza Kraków-Nowa Huta, a występującymi na tej stacji prędkościami wiatru. Wynika z nich, że zmienność prędkości wiatru w zakresie od 0 do 2,5 m/s w sposób istotny determinuje poziom stężeń benzenu w powietrzu. Przy wyższych prędkościach wiatru wpływ tego parametru nie jest już istotny.



Rys. 2. Rozkład stężeń 1-godzinnych benzenu w powietrzu w Krakowie (stacja Nowa Huta) w funkcji prędkości wiatru w sezonie pozagrzewczym (IV – IX 2015 r.)



Rys. 3. Rozkład stężeń 1-godzinnych benzenu w powietrzu w Krakowie (stacja Nowa Huta) w funkcji prędkości wiatru w sezonie grzewczym (I – III i X – XII 2015 r.)

Podobne badania prowadzone w obszarach o różnym typie zurbanizowania w kilkudziesięciu państwach europejskich wskazują, że w państwach Europy zachodniej, wschodniej i północnej stężenia benzenu w okresie zimowym są zwykle wyższe niż

w okresie letnim, co wynika przede wszystkim z większego udziału w chłodnym okresie roku warunków meteorologicznych, nie sprzyjających dobrej dyspersji zanieczyszczeń w powietrzu (duży udział cisz, duża częstość występowania stałego stanu równowagi atmosfery i niskich pułapów występowania warstwy inwersyjnej) [7, 18, 20–22, 31].

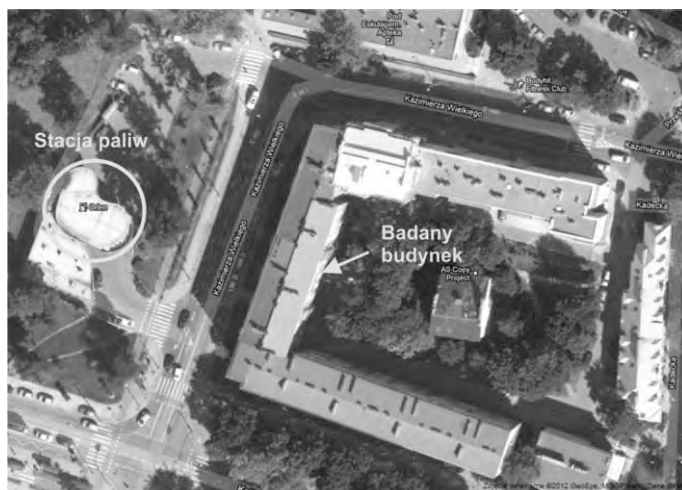
Ekspozycja ludności na oddziaływanie benzenu nie odbywa się jedynie poprzez powietrze zewnętrzne, ale w zdecydowanej większości czasu życia człowieka poprzez powietrze wewnętrzne. Wg badań prowadzonych przez Svecovą, poddani badaniom pracownicy biurowi z Ostrawy (Republika Czeska) deklarowali, że 75–87% czasu doby spędzają w pomieszczeniach zamkniętych, z czego 50% w domu. Ich ekspozycja dobową na benzen wynosiła $7,17 \pm 2,92 \mu\text{g}/\text{m}^3$ w okresie zimowym i $5,93 \pm 3,24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ w okresie letnim [28]. Istnieje wiele badań naukowych wskazujących jak ekspozycja na benzen badanej populacji ludzi koreluje ze stężeniami mierzonymi w pomieszczeniach, gdzie ludzie przebywają, oraz ze stężeniami w powietrzu zewnętrznym. Przykładem mogą być badania ekspozycji na benzen uczniów dwóch szkół podstawowych w mieście Eskişehir (Turcja), z których jedna szkoła znajdowała się w mieście a druga pod miastem. Uśredniony poziom ekspozycji na benzen dla obu populacji uczniów wynosił $1,68 \pm 1,18 \mu\text{g}/\text{m}^3$, przy czym stężenie benzenu wewnątrz pomieszczeń szkolnych wynosiło $2,29 \pm 2,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ natomiast na zewnątrz budynku $1,23 \pm 0,93 \mu\text{g}/\text{m}^3$, a więc było niższe niż w budynku szkolnym. Udział stężenia mierzonego w budynku szkolnym w stosunku do stężenia w powietrzu zewnętrznym dla pobranych próbek wahał się w granicach 0,4–2,39 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ i w większości przypadków stężenie benzenu w powietrzu wewnętrznym było większe niż w powietrzu zewnętrznym [8]. Podobne wyniki badań przedstawiają m.in. prace [6, 11, 13, 17].

3. CEL I METODYKA BADAŃ

Celem badań przedstawionych w pracy była ocena ekspozycji na stężenia benzenu w okresie letnim budynku wielorodzinnego, pozostającego pod wpływem bezpośredniego oddziaływania emisji niezorganizowanej z pobliskiej stacji paliw i ruchu samochodowego odbywającego się wzdłuż sąsiednich ulic.

Badaniami objęto budynek wielorodzinny, pięciokondygnacyjny, zlokalizowany przy ul. Kazimierza Wielkiego w Krakowie (dzielnica Krowodrza) oraz jego najbliższe sąsiedztwo. Na rys. 4 przedstawiono plan sytuacyjny obszaru badań z zaznaczeniem położenia stacji paliwowej oraz analizowanego budynku. Pomiar benzenu wykonano w 10 punktach pomiarowych (zaznaczonych na rys. 5 i 6) metodą pasywną, według *Metodyki pasywnej oznaczania benzenu z desorpcją disiarczkiem węgla* opracowanej w Zakładzie Chemii Analitycznej Instytutu Chemii i Technologii Nieorganicznej Politechniki Krakowskiej, pod kierunkiem dr inż. Andrzeja Kaliny. Próbniki

eksponowane były przez 32 doby począwszy od dnia 20.05.2015 r. W analizowanym okresie średnia temperatura powietrza wynosiła $17,22 \pm 4,16$ °C i zmieniała się w zakresie 11–26 °C. Dominowały wiatry z kierunku zachodniego i południowo-zachodniego (łącznie ponad 45% czasu). Wiały one ze średnią prędkością $1,80 \pm 0,52$ m/s i zmieniały się w zakresie 0,39–5,54 m/s. Epizody opadu atmosferycznego zanotowano w ciągu 15 dni. Wielkość opadu w ocenianym okresie wyniosła 53 mm.



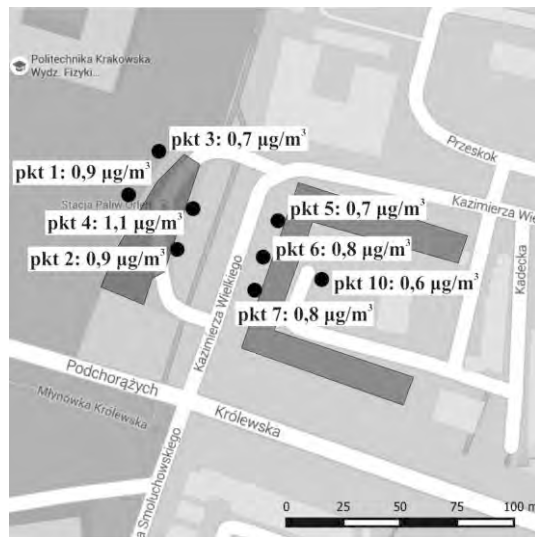
Rys. 4. Widok z góry badanego budynku oraz stacji paliwowej

4. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

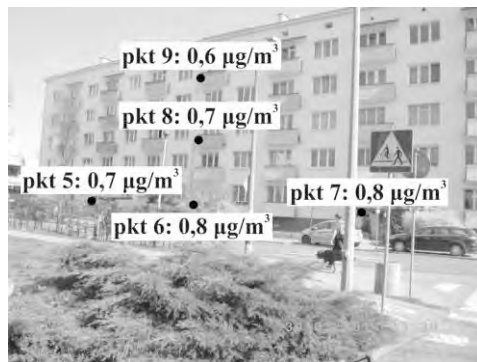
Na rys. 5 i 6 przedstawiono lokalizację punktów pomiarowych wraz informacją dotyczącą wartości zmierzonego stężenia benzenu w powietrzu, przy czym punkty nr 1–4 zlokalizowane były w najbliższym sąsiedztwie stacji benzynowej, punkty nr 5–9 na elewacji budynku poddawanego ocenie, natomiast punkt nr 10 znajdował się za budynkiem (od strony wschodniej). W punktach pomiarowych nr 1–7 oraz nr 10 próbniki zawieszono na wysokości 3 m n.p.t., natomiast próbniki nr 8 i 9 zawieszono odpowiednio na wysokości 10 i 16 m n.p.t.

Okres ekspozycji próbników cechował się dużą zmiennością temperatury powietrza (11–26 °C), wielkością opadów atmosferycznych poniżej średniej wieloletniej dla Krakowa wynoszącej 84 mm oraz średnimi prędkościami wiatru do 2 m/s. W okresie ekspozycji próbników średnia temperatura powietrza była wyższa od średniej wielo-

letniej temperatury dla Krakowa dla tego okresu, wynoszącej 14,8 °C. W czasie trwania badań panowały więc warunki w sposób umiarkowany sprzyjające procesom parowania paliw dystrybuowanych na stacji benzynowej, jak również sprzyjające parowaniu paliw z pojazdów poruszających się po drogach. Z drugiej strony wyższe niż średnie wieloletnie wartości temperatury powietrza czy większe nasłonecznienie to warunki sprzyjające fotochemicznemu utlenianiu benzenu, a więc jego zanikaniu.



Rys. 5. Lokalizacja punktów pomiarowych nr 1–7 i 10 z naniesionymi wartościami zmierzonych stężeń benzenu



Rys. 6. Lokalizacja punktów pomiarowych nr 5–9 z naniesionymi wartościami zmierzonych stężeń benzenu

Najwyższe wartości stężeń benzenu zarejestrowano w punktach: nr 1 (zlokalizowanym w odległości 6 m od dystrybutora paliw), nr 2 (zlokalizowanym w odległości

4 m od dystrybutora paliw) oraz nr 4 (zlokalizowanym w odległości 4 m od dystrybutora paliw oraz 2 m od odpowietrzników zbiorników podziemnych). Mieściły się one w zakresie $0,9\text{--}1,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (rys. 5). Pomimo, że analizowane próbki umieszczone były w bezpośrednim sąsiedztwie dystrybutorów paliw, a dodatkowo w pobliżu ruchliwej drogi, zmierzone stężenia były niższe niż średnie miesięczne stężenia zanotowane na stacji monitoringu jakości powietrza Kraków-Nowa Huta, które odpowiednio dla miesiąca maja i czerwca 2015 r. wynosiły $1,45$ i $1,49 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (rys. 1). Należy jednak dodać, że stacja ta także pozostaje pod oddziaływaniem stacji paliwowej położonej w jej pobliżu i ruchliwej drogi oraz dodatkowo emisji z kilku dużych zakładów przemysłowych, w tym huty stali. Nieco niższe, bo w zakresie $0,7\text{--}0,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ stężenia benzenu w powietrzu zarejestrowane zostały przy drodze dojazdowej do stacji paliw (punkt nr 3) oraz wzdłuż ul. Kazimierza Wielkiego (punkty nr 5–7 zlokalizowane przy wejściach do klatek schodowych w odległości $0,5$ m od elewacji ocenianego budynku na wysokości 3 m n.p.t., rys. 6). Punkty nr 6 i 7 cechowały stężenia o $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ wyższe niż w punktach nr 3 i 5, co prawdopodobnie wynikało z mniejszego oddziaływania na nie stacji paliw.

W ramach badań oceniano również zmienność stężenia benzenu przy elewacji budynku w funkcji wysokości n.p.t. Wyniki stężeń uzyskane na poziomie parteru (punkt nr 6), 2 piętra (punkt nr 8) i 4 piętra (punkt nr 9) wskazują na liniowy spadek stężenia o $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ w funkcji wysokości n.p.t. Badania prowadzone w 2010 r. w zakresie ekspozycji przedmiotowego budynku na oddziaływanie emisji komunikacyjnej z ul. Kazimierza Wielkiego oraz ze stacji paliw, opisane w pracy [2], wskazują na wykładniczy spadek stężenia benzenu w powietrzu w funkcji wysokości n.p.t. Oparta na modelowaniu matematycznym ocena zmienności stężenia w funkcji wysokości budynku dotyczyła stężeń maksymalnych 1-godzinnych, odniesionych dla potencjalnie najbardziej niekorzystnych warunków meteorologicznych i emisyjnych. Wyliczone skumulowane oddziaływanie drogi oraz stacji benzynowej pozwalało na określenie maksymalnych wartości stężenia benzenu na poziomie parteru, 2 piętra oraz 4 piętra analizowanego budynku odpowiednio na poziomie 30 , 10 i $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [2]. Opisane w pracy [2] badania modelowe wskazywały, że poziom stężeń benzenu w pobliżu budynku kształtowany jest głównie przez emisję z drogi. Obliczenia numeryczne wykazały wówczas, że udział stacji paliwowej w skumulowanym poziomie stężenia benzenu przy elewacji budynku nie przekracza kilku procent.

Pomiary stężenia metodą pasywną nie dały jednoznacznej odpowiedzi, które źródło emisji benzenu wywiera większą antropopresję na oceniany budynek. Wprawdzie większe stężenia benzenu były zmierzone w bezpośrednim otoczeniu stacji paliwowej, lecz nie można w oparciu o te fakty szacować udziałów poszczególnych źródeł w poziomach rejestrowanych w powietrzu stężeń.

W ramach przeprowadzonych pomiarów oceniono również ekspozycję wschodniej strony budynku na stężenia benzenu wykonując pomiar w punkcie nr 10 (rys. 5). W punkcie tym uzyskano stężenie benzenu na poziomie $0,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Pomiar ten miał

zweryfikować, czy kształt budynku (litera U), a tym samym utrudnione warunki przewietrzania dziedzińca budynku, będą skutkować większymi stężeniami zanieczyszczeń komunikacyjnych, które teoretycznie mogą się tam kumulować (zatręzać). Wprawdzie nie można wykluczyć zaistnienia takich sytuacji, jednak uzyskany najniższy ze wszystkich badanych punktów wynik stężenia benzenu sugeruje, że przy wiatrach zachodnich, północnych i południowych ściany budynku skutecznie rozpraszają zanieczyszczenia emitowane z drogi i stacji paliwowej (następuje wyniesienie i przetransportowanie zanieczyszczeń na dalszą odległość). Przy wiatrach wschodnich natomiast prawdopodobnie następuje intensywne przewietrzanie dziedzińca budynku, co skutkuje spadkiem stężeń zanieczyszczeń komunikacyjnych.

5. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone w mikroskali (10 punktów pomiarowych rozlokowanych w niewielkiej odległości od siebie) pomiary stężenia benzenu w powietrzu pozwoliły oszacować ekspozycję budynku wielorodzinnego na presję emisji z dróg oraz ze stacji paliwowej w okresie letnim. Średni miesięczny poziom stężenia benzenu w powietrzu w pobliżu elewacji budynku w analizowanym okresie (maj/czerwiec 2015) mieścił się w zakresie 0,6–0,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, co stanowiło 12–16% dopuszczalnego poziomu stężenia średniorocznego. Nieco większe stężenia benzenu (0,9–1,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) obserwowane były w bezpośrednim sąsiedztwie stacji paliwowej. Badania te wykazały także liniowy spadek stężenia benzenu w powietrzu w funkcji wysokości budynku.

Poziom stężeń benzenu zarejestrowanych w badanych punktach pomiarowych był niższy niż na stacji automatycznego monitoringu powietrza Kraków-Nowa Huta, zlokalizowanej w innej, bardziej uprzemysłowionej części Krakowa także w pobliżu stacji paliwowej. Badania te miały charakter pilotażowy. W przyszłości planuje się ocenę ekspozycji budynku na benzen w okresie całego roku wraz z badaniami powietrza wewnętrznego oraz oceną ekspozycji mieszkańców na oddziaływanie tego kancerogennego zanieczyszczenia.

PODZIĘKOWANIE

Autorzy pragną podziękować członkom Koła Naukowego Inżynierii Ochrony Powietrza działającego przy Wydziale Geodezji Górniczej i Inżynierii Środowiska AGH, a szczególnie Paniom Paulinie Bździuch oraz Angelice Zemełka za pomoc w realizacji badań, a także WIOŚ w Krakowie za udostępnienie danych meteorologicznych.

Praca powstała w ramach badań statutowych AGH nr 11.11.150.008.

LITERATURA

- [1] BOGACKI M., MACUDA J., *The influence of shale rock fracturing equipment operation on atmospheric air quality*, Archives of Mining Sciences, 2014, Vol. 59, No. 4, 897–912.
- [2] BOGACKI M., *Ocena ekspozycji budynku wielorodzinnego na zanieczyszczenia powietrza pochodzące z komunikacji i stacji paliwowej na przykładzie benzenu*, [w:] Ochrona powietrza atmosferycznego: wybrane zagadnienia, pod red. A. Musiałik-Piotrowskiej i J. D. Rutkowskiego, Wyd. PZITS, Wrocław 2012, 55–64.
- [3] BOGACKI M., SYGUŁA P., *Emisje biogeniczne lotnych związków organicznych do powietrza: wskaźniki emisji, metody modelowania*, Wydawnictwa AGH, Kraków, 2014.
- [4] BOGACKI M., SYGUŁA P., *The impact of biogenic volatile organic compounds emission on photochemical processes occurring in the troposphere*. Geomatics and Environmental Engineering, 2013, Vol. 7, No. 1, 37–46.
- [5] CHATZIS C. at al., *Indoor and outdoor personal exposure to benzene in Athens, Greece*, Science of the Total Environment, 2005, Vol. 349, 72–80.
- [6] COLMAN LERNER J.E. at al., *Characterization and health risk assessment of VOCs in occupational environments in Buenos Aires, Argentina*, Atmospheric Environment, 2012, Vol. 55, 440–447.
- [7] COMMISSION OF EUROPEAN COMMUNITIES, Council Directive on Ambient Air Quality Assessment and Management, Working Group on Benzene, *Benzene*, Instituto Inquinamento Atmosferico, 1998, 1–140.
- [8] DEMIREL G. at al., *Personal exposure of primary school children to BTEX, NO₂ and ozone in Eskişehir, Turkey: Relationship with indoor/outdoor concentrations and risk assessment*, Science of the Total Environment, 2014, Vol. 473–474, 537–548.
- [9] DUMANOGLU Y. at al., *Spatial and seasonal variation and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in a heavily industrialized region*, Atmospheric Environment, 2014, Vol. 98, 168–178.
- [10] ERGENEKON P. at al., *Environmental air levels of volatile organic compounds by thermal desorption-gas chromatography in an industrial region*, Fresenius Environmental Bulletin, 2009, Vol. 18, No. 11, 1999–2003.
- [11] FONDELLI C. at al., *Benzene exposure in a sample of population residing in a district of Florence, Italy*, Science of the Total Environment, 2008, Vol. 392, 41–49.
- [12] FRACASSO M.E. at al., *Low air levels of benzene: Correlation between biomarkers of exposure and genotoxic effects*, Toxicology Letters, 2010, Vol. 192, 22–28.
- [13] FRUIN S.A. at al., *Reductions in human benzene exposure in the California South Coast Air Basin*, Atmospheric Environment, 2001, Vol. 35, 1069–077.
- [14] GEISS O. at al., *The AIRMEX study - VOC measurements in public buildings and schools/ kindergartens in eleven European cities: Statistical analysis of the data*, Atmospheric Environment, 2011, Vol. 45, 3676–3684.
- [15] GODOI R.H.M. at al., *Healthy environment - indoor air quality of Brazilian elementary schools nearby petrochemical industry*, Science of the Total Environment 2013, Vol. 463–464, 639–646.
- [16] GORDIAN M.E. at al., *Evaporative Gasoline Emissions and Asthma Symptoms*, International Journal of Environmental Research and Public Health, 2010, Vol. 7, 3051–3062.
- [17] HINWOOD A.L. at al., *Risk factors for increased BTEX exposure in four Australian cities*, Chemosphere, 2007, Vol. 66, 533–541.
- [18] KARAKITSIOS S.P. at al., *Assessment and prediction of benzene concentrations in a street canyon using artificial neural networks and deterministic models. Their response to “what if” scenarios*, Ecological Modelling, 2010, Vol. 193, 253–270.
- [19] KRÓL S. at al., *Measurement of benzene concentration in urban air using passive sampling*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2012, Vol. 403, 1067–1082.

- [20] MARĆ M. at al., *Application of passive sampling technique in monitoring research on quality of atmospheric air in the area of Tczew, Poland*, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2013, 1–17.
- [21] MARĆ M. at al., *BTEX concentration levels in urban air in the area of the Tri-City agglomeration (Gdansk, Gdynia, Sopot), Poland*, Air Quality, Atmosphere & Health, 2014, Vol. 7, 489–504.
- [22] MARĆ M. at al., *The influence of meteorological conditions and anthropogenic activities on the seasonal fluctuations of BTEX in the urban air of the Hanseatic city of Gdansk, Poland*, Environmental Science and Pollution Research, 2015, Vol. 22, 11940–11954.
- [23] MARĆ M. at al., *The relationships between BTEX, NO_x, and O₃ concentrations in urban air in Gdansk and Gdynia, Poland*, CLEAN – Soil, Air, Water, 2014, Vol. 41 (9999), 1–11.
- [24] OLENIACZ R., BOGACKI M., RZESZUTEK M., KOT A., *Meteorologiczne determinanty jakości powietrza w Krakowie*, [w:] Ochrona powietrza w teorii i praktyce. T. 2, pod red. J. Koniecznyńskiego, Wyd. IPIŚ PAN w Zabrze, Zabrze 2014, 163–178.
- [25] OLSZOWSKI T., *Koncentracje i korelacje współwystępowania lotnych związków organicznych (BTEX) w powietrzu na obszarze wiejskim*, Proceedings of ECOpole, 2012, Vol. 6 (1), 375–381.
- [26] PROTANO C. at al., *Benzene exposure in childhood: Role of living environments and assessment of available tools*, Environment International, 2010, Vol. 36, 779–787.
- [27] SLAMA R. at al., *Maternal personal exposure to airborne benzene and intrauterine growth*, Environmental Health Perspectives, 2009, Vol. 117, No. 8, 1313–1321.
- [28] SVECOVA V. at al., *Personal exposure to volatile organic compounds in the Czech Republic*, Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology, 2012, Vol. 22, 455–460.
- [29] TECER L.H. at al., *Impact of Urbanization on Local Air Quality: Differences in Urban and Rural Areas of Balikesir, Turkey*, CLEAN – Soil, Air, Water, 2014, Vol. 42 (11), 1489–1499.
- [30] WIOŚ Kraków, System monitoring jakości powietrza, <http://monitoring.krakow.pios.gov.pl/>.
- [31] ZABIEGAŁA B. at al., *Application of passive sampling technique for monitoring of BTEX concentration in urban air: Field comparison of different types of passive samplers*, Journal of Chromatographic Science, 2010, Vol. 48, 167–175.

ASSESSMENT OF THE EXPOSURE OF A MULTIFAMILY BUILDING TO BENZENE EMISSIONS FROM FUEL STATION AND ROAD TRANSPORT IN THE SUMMER

Concentration level of benzene in urban air in the summer is determined primarily (excluding the industrial areas) by emissions originating from road vehicles and fuel stations. The aim of the study was to assess the exposure of a multifamily, five-storey residential building located in the Krakow city centre to the influence of benzene emitted from a nearby fuel station and road transport. Determination of the spatial distribution of benzene concentrations in the vicinity of evaluated building was conducted using measurement procedure with 10 passive samplers exposed over a period of 32 days at the turn of May and June 2015. In addition, the paper includes references to similar studies carried out throughout the world and to the previous exposure assessment of the subjected building to the benzene concentrations performed using mathematical modeling.

Ewa BRĄGOSZEWSKA, Józef S. PASTUSZKA*

BAKTERIOLOGICZNE ZANIECZYSZCZENIE POWIETRZA ATMOSFERYCZNEGO GLIWIC W OKRESIE LETNIM I ZIMOWYM

W pracy przedstawiono wyniki analizy jakościowej i ilościowej bakterii zawieszonych w powietrzu atmosferycznym w Gliwicach, w okresie letnim i zimowym. Równocześnie z poborem próbek aerozolu bakteryjnego prowadzono monitoring warunków meteorologicznych, takich jak: temperatura i wilgotność powietrza, ciśnienie atmosferyczne, prędkość wiatru. Próbki obecnych w powietrzu bakterii pobierane były przy użyciu 6-stopniowego impaktora kaskadowego Andersena, o średnicach odcięcia na poszczególnych stopniach wynoszących odpowiednio: 7,0; 4,7; 3,3; 2,1; 1,1; 0,65 μm (Tisch Environmental, USA). Wykazano, że średni poziom stężeń bakterii w okresie zimowym w powietrzu Gliwic (średnia geometryczna) wynosił 44 CFU/m³, a w okresie letnim poziom ten wzrastał ponad czterokrotnie. Otrzymano także rozkłady ziarnowe aerozolu bakteryjnego latem oraz w zimie. W okresie letnim główny pik stężeń rozkładu ziarnowego znajdował się w przedziale wielkości bakterii od 3,3 μm do 4,7 μm , a w okresie zimowym zaobserwowano wyraźny wzrost udziału bakterii o średnicy aerodynamicznej ($d_{ae} < 3,3 \mu\text{m}$). Dominującą grupą bakterii wyizolowanych z powietrza atmosferycznego w Gliwicach były pałeczki Gram-dodatnie tworzące endospory. W pracy oszacowano również wielkość dobowej dawki żywych bakterii wchłanianych z powietrza atmosferycznego przez tzw. statystyczną osobę dorosłą. Zimą dawka ta wynosiła ponad 60 CFU, a latem była pięciokrotnie wyższa i wynosiła ponad 300 CFU.

1. WSTĘP

Powietrze jest środowiskiem niesprzyjającym życiu drobnoustrojów, gdyż nie mogą się one w nim dzielić, ani też rosnąć. Jest ono jedynie miejscem ich okresowego przebywania i ośrodkiem umożliwiającym przemieszczanie się. Rezerwuarem mikroorganizmów występujących w powietrzu są woda, gleba, powierzchnia roślin i odpadów, a także ludzie oraz zwierzęta [3,6,8]. Ogromna większość cząstek biologicznych występujących w po-

* Katedra Ochrony Powietrza, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 22B, 44-100 Gliwice.

wietrze nie stanowi zagrożenia zdrowotnego, niektóre mogą jednak wykazywać właściwości chorobotwórcze, alergizujące lub toksyczne. Działania alergizujące i toksyczne mogą być efektem inhalacji zarówno żywych, jak i martwych komórek aerozolu biologicznego. Infekcje zaś powodowane są wyłącznie przez żywe mikroorganizmy. Intensywność skutku zdrowotnego zależy od wielu czynników, przede wszystkim jednak od wielkości wchłoniętej dawki bakterii oraz od składu gatunkowego flory bakteryjnej [2, 16].

W Polsce przeprowadzono dotychczas stosunkowo dużo badań dotyczących narażenia na aerozol bakteryjny w pomieszczeniach mieszkalnych, w biurach, w szkołach, czy w przedszkolach, a także w okolicach różnych obiektów komunalnych (oczyszczalnie ścieków, składowiska odpadów, kompostownie itp.). Jednak wciąż jest zbyt mało danych o poziomie stężeń aerozolu bakteryjnego w powietrzu atmosferycznym. Tymczasem informacja o stężeniu żywych cząstek bakteryjnych w przyziemnej warstwie powietrza, oraz o składzie gatunkowym aerozolu bakteryjnego, jest kluczowa w prognozowaniu skutków zdrowotnych ludzi oddychających tym powietrzem. Charakterystyka fizyczna (stężenie, rozkład ziarnowy, cechy morfologiczne) oraz biologiczna (skład gatunkowy, udział saprofitów i patogenów w całkowitej ilości bakterii w ustalonej objętości powietrza) silnie zależy od warunków meteorologicznych oraz od lokalnych źródeł emisji, a także od topografii terenu.

Celem pracy było otrzymanie informacji o aerozolu bakteryjnym występującym w powietrzu atmosferycznym Gliwic w dwóch sezonach: letnim oraz zimowym, w aspekcie narażenia ludzi w oparciu o przeprowadzenie analizy jakościowej i ilościowej aerozolu bakteryjnego oraz oszacowanie dobowej dawki żywych bakterii wchłanianych z powietrza atmosferycznego przez tzw. statystyczną osobę dorosłą.

2. MATERIAŁY I METODY

Pomiary zostały przeprowadzone w dwóch sezonach: letnim oraz zimowym, w latach 2011–2013. Za sezon letni przyjęto w poszczególnych latach badania miesiące od czerwca do września, z kolei za sezon zimowy przyjęto miesiące od grudnia do marca. Próbkę pobierane były średnio 1-2 razy w tygodniu, zarówno w okresie letnim, jak i zimowym. Pomiary prowadzono w centrum Gliwic, na terenie kampusu Politechniki Śląskiej (50°17'37.1"N18°40'54.9"E). Łącznie przeanalizowano 780 szalek Petriego z materiałem biologicznym.

Gliwice to miasto położone w południowej Polsce, w województwie śląskim. Miasto usytuowane jest na zachodnim krańcu Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego (rys. 1).



Rys. 1. Lokalizacja punktu pomiarowego [Map data: ©2015 Google, ORION-ME]

Podczas pomiarów rejestrowano parametry meteorologiczne, przy użyciu stacji pogody Oregon Scientific WMR200. Dane dotyczące wielkości promieniowania całkowitego udostępnił Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Katowicach (tab. 1).

Tabela 1. Warunki meteorologiczne zarejestrowane podczas pomiarów w okresie letnim i zimowym

Wybrany parametr meteorologiczny	Średnia		Min		Max	
	Lato	Zima	Lato	Zima	Lato	Zima
Temperatura powietrza [°C]	22,5	-4,31	16	-11	31	0
Ciśnienie atmosferyczne [hPa]	1001,9	1011,3	991,2	980	1019,9	1023,2
Prędkość wiatru [km/h]	13,2	15,2	3,75	4,7	17	27
Wilgotność powietrza [%]	72,4	78,8	60	57	90	94
Promieniowanie całkowite [W/m ²]	566,7	143,7	94	15	827	549

Do poboru próbek wykorzystano metodę zderzeniową, która polegała na zasysaniu przez aspirator znanej objętości powietrza uderzającego z dużą prędkością w powierzchnię pożywek agarowych. W badaniach wykorzystano sześciostopniowy impaktor Andersena (Tisch Environmental, USA), który składa się z sześciu połączonych szeregowo impaktorów (ze średnicami odcięcia: 7,0; 4,7; 3,3; 2,1; 1,1; 0,65 μm), posiadających coraz to mniejsze otwory wlotowe. W skład impaktora wchodzi także pompa, która zapewnia stałe natężenie przepływu w trakcie pomiarów wynoszące 28,3 dm^3/min . Pobór za pomocą impaktora Andersena trwał 10 minut. Jest to optymalny czas poboru, gdyż po dłuższym okresie czasu następuje utwardzanie powierzchni agaru na skutek wysychania jego powierzchni, a to z kolei powoduje zanieżenie wyznaczonego stężenia aerozolu bakteryjnego [13].

Mikroorganizmy pobierane były na powierzchnię pożywki agarowej rozlanej na szalkach Petriego. Podłożem odpowiednim dla wzrostu bakterii był agar odżywczy TSA, do którego dodawano cycloheksymid hamujący wzrost grzybów. Następnie obliczano stężenie, które dla *stricte* żywych bakterii jest niezwykle trudne do wyznaczenia. Jako substytut tego parametru stosuje się pomiar stężenia jednostek mikroorganizmów rozwijających się w kolonie na pożywkach stałych (Colony Forming Units), w skrócie CFU/ m^3 . Przeprowadzono także identyfikację wyizolowanych szczepów bakterii. Identyfikacja przebiegała w dwóch etapach. Pierwszy obejmował mikroskopową analizę morfologiczną kolonii i komórek bakterii barwionych metodą Grama. W drugim etapie przeprowadzono badanie szczepów bakterii różnicowanych na podstawie ich własności metabolicznych, przy pomocy testów biochemicznych API, wspomaganych komputerowym systemem analizy API web (bioMerieux, Marcy-l'Etoile, Francja).

3. ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ

3.1. STĘŻENIA I ROZKŁAD ZIARNOWY AEROZOLU BAKTERYJNEGO

Średnie stężenie bakterii w powietrzu atmosferycznym Gliwic w okresie letnim wynosiło 199 CFU/ m^3 (średnia geometryczna), wartość ta była ponad czterokrotnie większa od średniego stężenia aerozolu bakteryjnego uzyskanego w okresie zimowym (44 CFU/ m^3 - średnia geometryczna). Minimalne stężenie bakterii w okresie letnim wynosiło 54 CFU/ m^3 , natomiast maksymalne stężenie bakterii w tym sezonie osiągnęło wartość 1052 CFU/ m^3 . Minimalne stężenie bakterii w okresie zimowym wynosiło 4 CFU/ m^3 , natomiast maksymalne stężenie bakterii było równe 319 CFU/ m^3 . Dla analizowanych zmiennych wykonano również estymację przedziałową dla wartości średniej. Można stwierdzić, że 95% wyników stężeń w okresie letnim mieściło się

w przedziale od 171–243 CFU/m³, z kolei w zimie 95% wyników stężeń mieściło się w przedziale od 52–74 CFU/m³. Wyniki przedstawiono w tabeli nr 2.

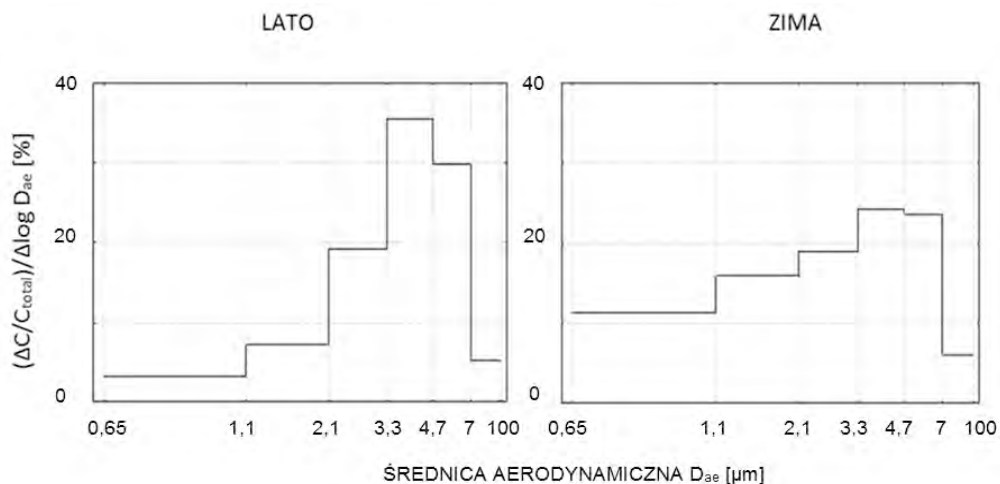
Tabela 2. Stężenia aerozolu bakteryjnego w powietrzu atmosferycznym Gliwic w sezonach letnim i zimowym

	Średnia geometryczna	Mediana	Minimum	Maximum	Odchylenie standardowe	Ufność -95%	Ufność +95%
LATO	199	184	54	1052	201	171	243
ZIMA	44	51	4	319	61	52	74

Pora roku, a także zróżnicowane warunki meteorologiczne mają ogromny wpływ na wielkość stężenia mikroorganizmów, a w konsekwencji na stopień zanieczyszczenia mikrobiologicznego powietrza [9].

Prowadzone dotychczas badania dowodzą, że wielkości stężeń bioaerozoli są różne w zależności od panującej pory roku. W Montrealu, Kanadzie najwyższe stężenia bioaerozoli odnotowywano w okresie letnim [7]. Podobne wyniki uzyskano w Szwajcarii [11] i w Irlandii [14]. Jednak tendencja ta jest odmienna w różnych środowiskach geograficznych, na co wskazują wyniki otrzymane w Chinach, gdzie najwyższe stężenia bakterii w środowisku zewnętrznym odnotowano na wiosnę, zaś najniższe jesienią [5]. Na Tajwanie średnie stężenie bakterii w okresie od maja do czerwca 2006 roku wynosiło 294 CFU/m³ [4].

Analizując wyniki stężeń aerozolu bakteryjnego występującego w powietrzu atmosferycznym Gliwic można uznać, że pod względem mikrobiologicznym powietrze atmosferyczne w okolicach punktu pomiarowego jest stosunkowo czyste. Dane te są porównywalne z wynikami otrzymanymi w Bydgoszczy w latach 2012–2013, gdzie średnie stężenie aerozolu bakteryjnego w powietrzu atmosferycznym mieściło się w zakresie od 20 do 460 CFU/m³ [10]. Bugajny i współpracownicy podczas podobnych badań przeprowadzonych w Poznaniu w latach 2002–2003 stwierdzili, że w okresie letnim stężenie bakterii osiągnęło wartość dużo wyższą od tej uzyskanej w Gliwicach i wynosiło 13000 CFU/m³ [1]. Z kolei w badaniach prowadzonych w latach 2003–2004 w Pekinie na obszarze o wysokim poziomie ruchu i działalności człowieka zaobserwowano stężenia aerozolu bakteryjnego rzędu 22000 CFU/m³ [5]. Na rysunku 2 przedstawiono rozkłady ziarnowe aerozolu bakteryjnego w powietrzu atmosferycznym Gliwic w sezonie letnim oraz zimowym. Rozkłady wielkości cząstek bakteryjnych wyznaczono dla średnich wartości stężeń odnotowanych w poszczególnych sezonach badawczych (lato i zima) w latach 2011–2013.



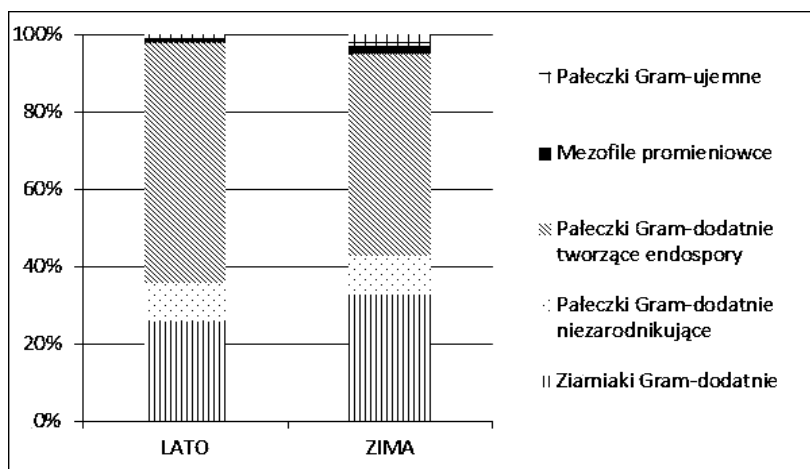
Rys. 2. Średni rozkład aerozolu bakteryjnego występującego w Gliwicach w sezonach letnim i zimowym, gdzie: D_{ae} – średnica aerodynamiczna, ΔC – stężenie bakterii na określonym stopniu impaktora Andersena, C_{total} – całkowite stężenie wyhodowanych mikroorganizmów, $\Delta \log D_{ae}$ – logarytm różnic średnic odcięcia dla poszczególnych stopni impaktora Andersena

Otrzymane rozkłady ziarnowe zarówno zimą, jak i w lecie były jednomodalne, z wyraźnym maksimum przypadającym na przedział cząstek bakteryjnych o średnicach aerodynamicznych w zakresie od 3,3 do 4,7 μm . Jednakże w okresie zimowym zaobserwowano wyraźny wzrost udziału frakcji drobnych w porównaniu do okresu letniego, który charakteryzował się małym udziałem cząstek drobnych, a stosunkowo dużym udziałem cząstek grubych. Taki przebieg zmian w charakterystyce ziarnowej/frakcyjnej może być wyjaśniony silnym współoddziaływaniem w lecie dwóch przeciwstawnych mechanizmów wzrostu i redukcji aerozolu bakteryjnego. Po pierwsze, w lecie występują bardzo dobre warunki do wzrostu cząstek bakteryjnych, przede wszystkim do tworzenia się dużych aglomeratów komórkowych. Z drugiej strony, znaczna część zawieszonych w powietrzu bakterii ginie na skutek silnego promieniowania ultrafioletowego (tab. 1). Wydaje się, że najbardziej wrażliwymi na promieniowanie UV są pojedyncze komórki bakteryjne, a więc drobne cząstki aerozolu bakteryjnego. Z kolei grube cząstki to w znacznej mierze aglomeraty komórek, z których nawet pozostanie tylko jednej żywej komórki umożliwia, po wychwycie i osadzeniu na agarze, utworzenie kolonii. Z tego względu w lecie te dwa mechanizmy, tj. szybki wzrost cząstek bakteryjnych (czyli pojawienie się dużych cząstek, na ogół agregatów/aglomeratów komórek), oraz relatywnie większa śmiertelność drobnych cząstek, będących z reguły pojedynczymi komórkami bakteryjnymi, powoduje obserwowany w tym sezonie rozkład ziarnowy.

W okresie zimowym promieniowanie UV stopniowo traci na znaczeniu, jako czynnik bakteriobójczy, a z drugiej strony wzrost mikroorganizmów, preferujący powstawanie aglomeratów komórkowych jest znacznie wolniejszy. W rezultacie wzrasta udział cząstek drobnych/respirabilnych, a równocześnie maleje udział grubszych frakcji.

3.2. IDENTYFIKACJA AEROZOLU BAKTERYJNEGO

Przeprowadzona identyfikacja aerozolu bakteryjnego występującego w powietrzu atmosferycznym Gliwic, wskazuje, że w okresie letnim i zimowym najpowszechniejszą grupę bakterii stanowiły pałeczki Gram-dodatnie tworzące endospory (rys. 3, tabela 3). Ich udział wynosił aż 62% w stosunku do całości wyizolowanej mikroflory powietrza w okresie letnim oraz 52% w okresie zimowym. Ta grupa mikroorganizmów reprezentowana była głównie przez bakterie tlenowe z rodzaju *Bacillus*, czego należało się spodziewać ze względu na powszechne występowanie w przyrodzie ich wysokoopornych na zewnętrzne czynniki fizykochemiczne przetrwalników. Drugą najliczniejszą grupą wyizolowanych bakterii w analizowanych sezonach były ziarniaki Gram-dodatnie. Stanowiły one 26% w stosunku do całości mikroflory latem oraz 33% w okresie zimowym. Głównym przedstawicielem tej grupy mikroorganizmów były bakterie z rodzaju *Micrococcus*.



Rys. 3. Udziały procentowe grup mikroorganizmów w stosunku do całości mikroflory powietrza

Tabela 3. Jakościowa charakterystyka aerozolu bakteryjnego w sezonach letnim i zimowym

BAKTERIE	Udział procentowy (%) w stosunku do całości flory bakteryjnej	
	LATO	ZIMA
Ziarniaki Gram-dodatnie, w tym:	26	33
<i>Micrococcus spp.</i>	14	16
<i>Staphylococcus sciuri</i>	4	8
<i>Staphylococcus lentus</i>	7	9
<i>Kocuria rosea</i>	1	-
Palczki Gram-dodatnie niezarodnikujące, w tym:	10	10
<i>Brevibacterium spp.</i>	2	10
<i>Corynebacterium auris</i>	8	-
Palczki Gram-dodatnie tworzące endospory, w tym:	62	52
<i>Bacillus subtilis</i>	23	15
<i>Bacillus cereus</i>	16	18
<i>Bacillus pumilus</i>	19	16
<i>Bacillus circulans</i>	4	-
<i>Bacillus mycoides</i>	-	3
Mezofile promieniowce, w tym:	1	2
<i>Rhodococcus spp.</i>	1	-
<i>Streptomyces spp.</i>	-	2
Palczki Gram-ujemne, w tym:	1	3
<i>Pseudomonas spp.</i>	1	3
RAZEM	100	100

3.3. WYZNACZENIE DAWKI BAKTERII WCHŁANIANEJ DO ORGANIZMU

Istotnym parametrem oceny narażenia organizmu na działanie substancji lub czynnika szkodliwego nie jest jego stężenie w środowisku, lecz dawka, czyli jego ilość lub

masa wchłonięta do organizmu. Dawkę całkowitą definiuje się jako sumę dawek otrzymanych przez daną osobę narażoną na substancję zanieczyszczającą w określonym przedziale czasu poprzez oddziaływanie wszystkich zawierających ją środowisk (powietrze, wodę, glebę) oraz przez żywność. W odniesieniu do substancji nie wnikających do organizmu z żywnością, najbardziej istotna jest absorpcja zanieczyszczeń z powietrza. Dawkę można wtedy obliczyć mnożąc stężenie danej substancji w powietrzu przez współczynnik pochłaniania oraz czas przebywania w danym środowisku, w którym ta substancja występuje w określonym stężeniu [2].

W roku 1996 przeprowadzono badania rozkładu czasu wśród wybranych losowo mieszkańców GOP-u. W badaniach tych posłużono się metodą dzienników aktywności, w których każdy uczestnik badań wpisywał miejsce pobytu i wykonywane czynności w ciągu każdej połowy godziny. Wzór dzienników został przygotowany przez Uniwersytet Harwarda w Bostonie w ramach Harvard International Exposure Study. Do badań rozkładu czasu wybrano osoby dorosłe, w różnym wieku, o różnym poziomie wykształcenia, zatrudnione w różnych zakładach pracy oraz na różnych stanowiskach. Osoby badane przebywały w różnego rodzaju pomieszczeniach aż 87% czasu, natomiast w środowisku zewnętrznym tylko 7% [15]. W badaniach prowadzonych na świecie szacuje się, że statystyczny dorosły człowiek przebywa ok. 10% czasu na dobę w środowisku zewnętrznym [17, 18].

W oparciu o zmierzone poziomy stężenie aerozolu bakteryjnego i oszacowany rozkład czasu dla środowiska zewnętrznego wynoszący 7%, wyznaczono dawkę aerozolu bakteryjnego wchłanianą przez osobę dorosłą dla sezonów: letniego oraz zimowego w środowisku zewnętrznym Gliwic. W obliczeniach przyjęto objętość powietrza wdychanego przez osobę w wieku powyżej 19 lat równą 22 m³/dobę, czyli wartość współczynnika wchłaniania wynosiła 0,916 m³/godzinę [12].

Obliczeń dokonano w oparciu o poniższy wzór:

$$D = C \cdot t \cdot w \quad (1)$$

D – dawka dla środowiska zewnętrznego,

C – stężenie aerozolu bakteryjnego [CFU/m³],

t – czas przebywania w środowisku zewnętrznym [godz.],

w – współczynnik wchłaniania [m³/godz.].

Wielkość dawki dobowej pobranej z powietrza atmosferycznego Gliwic w okresie letnim wynosiła 311 CFU, z kolei w okresie zimowym 68 CFU. Wyznaczono także wielkość dawki dobowej dla poszczególnych grup bakterii wyizolowanych z powietrza atmosferycznego Gliwic. Wyniki przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Dawki dobowe cząstek bakteryjnych (wyrażone w [CFU]) pobranych z powietrza atmosferycznego Gliwic w sezonach letnim i zimowym

GRUPY BAKTERII	Dawki dobowe [CFU]	
	LATO	ZIMA
Pałeczki Gram-ujemne	3	2
Pałeczki Gram-dodatnie niezarodnikujące	9	7
Pałeczki Gram-dodatnie tworzące endospory	193	35
Ziarniaki Gram-dodatnie	81	22
Mezofile promieniowce	3	3

Jak widać, największą wartość dawki dobowej wśród wszystkich grup bakterii wchłanianych z powietrza atmosferycznego, zarówno latem, jak i zimą stanowiły pałeczki Gram-dodatnie, tworzące endospory. Analizując wyniki można zaobserwować, że wchłaniana dawka tej grupy bakterii była ponad pięciokrotnie większa w okresie letnim.

4. PODSUMOWANIE

Średni poziom stężeń bakterii w okresie zimowym w powietrzu Gliwic (średnia geometryczna) wynosił 44 CFU/m³, a w okresie letnim poziom ten wzrastał ponad czterokrotnie (199 CFU/m³). W okresie letnim główny pik stężeń rozkładu ziarnowego znajdował się w przedziale wielkości bakterii od 3,3 μm do 4,7 μm (frakcja ta wnika do tchawicy i oskrzeli głównych), z kolei w okresie zimowym zaobserwowano wyraźny wzrost udziału bakterii o średnicy aerodynamicznej ($d_{ae} < 3,3\mu\text{m}$). Dominującą grupą bakterii wyizolowanych z powietrza atmosferycznego w Gliwicach, zarówno latem jak i zimą, były pałeczki Gram-dodatnie tworzące endospory. Są to bakterie, których głównym rezerwuarem jest gleba oraz woda.

W pracy oszacowano również wielkość dobowej dawki żywych bakterii wchłanianych z powietrza atmosferycznego przez tzw. statystyczną osobę dorosłą. Zimą dawka ta wynosiła ponad 60 CFU, a latem była pięciokrotnie wyższa i wynosiła ponad 300 CFU.

LITERATURA

- [1] BUGAJNY A., SNOPIEWICZ M., PIETRASZEWSKA-PAJĄK M., STACH A., FILIPIAK M., *On the Microbiological Quality of the Outdoor Air in Poznań, Poland*, Polish Journal of Environmental Studies 2005, Vol. 14, No. 3, 28–293.
- [2] BURGE H., *Bioaerosols: prevalence and health effects in the indoor environment*, Journal of Allergy and Clinical Immunology, 1990, Vol. 86, No. 5, 687–701.
- [3] CHARKOWSKA A., *Problemy jakości powietrza w szpitalach*, Problemy jakości powietrza wewnątrz w Polsce 2007, pod red. J. Sowy i M. Mijakowskiego, Warszawa 2008.
- [4] CHI M.CH., LI CH.SH., *Fluorochrome in monitoring atmospheric bioaerosol and correlations with meteorological factors and air pollutants*, Aerosol Science and Technology, 2007, Vol. 41, 672–678.
- [5] FANG Z., QUYANG Z., ZHENG H., WANG X. *Concentration and size distribution of culturable airborne microorganisms in outdoor environment in Beijing, China*. Aerosol Science and Technology, 2008, Vol. 42, No. 4, 325–334.
- [6] KARRA S., KATSIVELA E. *Microorganisms in bioaerosol emissions from wastewater treatment plants during summer at a Mediterranean site* Water Research, 2007, Vol. 41, No. 6, 1355–1365.
- [7] KELLY C.D., PADY S.M. *Microbiological studies of air masses over Montreal during 1950 and 1951*. Can. J. Bot. 1954, Vol. 32, 591–600.
- [8] KOŁWZAN B., ADAMIAK W., GRABAS K., PAWEŁCZYK A. *Podstawy mikrobiologii w ochronie środowiska*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2006.
- [9] KORZENIOWSKA E., FILIPKOWSKA Z., GOTKOWSKA-PLACHTA A., JANCZUKOWICZ W., RUTKOWSKI B. *Bacteriological pollution of the atmospheric air at the municipal and dairy wastewater treatment plant area and in its surroundings*, Archives of Environmental Protection 2008, Vol. 34, No. 4, 13–23.
- [10] KUBERA Ł., STUDZIŃSKA J., DOKŁADNA W., MAŁECKA-ADAMOWICZ M., DONDERSKI W., *Mikrobiologiczna jakość powietrza w wybranych przedszkolach oraz antybiotykooporność bakterii z rodzaju Staphylococcus spp.*, Medycyna Pracy 2015, Vol. 66, No. 1, 49–56.
- [11] MATTHIAS-MASER S., JAENICKE R. *The size distribution of primary biological aerosol particles in the multiphase atmosphere*, Aerobiologia 2008, Vol. 16, 207–210.
- [12] MEEK M.E., NEWHOOK R., LITEPLO R.G., ARMSTRONG V.C. *Hazard and risk assessment for inhaled pollutants* Respiratory Toxicology and Risk Assessment, pod red. P.G. Jenkins, D. Kayser, H. Muhle, G. Rosner, E.M. Smith, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, Niemcy, 1994, 365–378.
- [13] NEVALAINEN A., WILLEKE K., LIEBHABER F., PASTUSZKA J., BURGE H., HENNINGSON E., *Bioaerosol sampling*. [w:] *Aerosol Measurement: Principles, Techniques and Applications* (Editors: K. Willeke and P. Baron), Van Nostrand Reinhold, New York, 1993.
- [14] O’GORMAN, C. M., FULLER H.T., *Prevalence of culturable airborne spores of selected allergic and pathogenic fungi in outdoor air* Atmospheric Environment, 2008, Vol. 42, 4355–4368.
- [15] PASTUSZKA J.S., *Inertial impaction. Advances in Aerosol Filtratio*: (Editor: K.R. Spurny). CRC Press/Lewis Publishers, BocaRaton, 1998, 437–452.
- [16] PASTUSZKA J.S., *Narażenie na aerozole ziarniste, włókniste i biologiczne (bakterie i grzyby mikroskopijne) populacji generalnej Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego* Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2001.
- [17] SCHWEIZER C., EDWARDS R.D., BAYER-OGLESBY L., GAUDERMAN W.J., ILACQUA V., JANTUNEN M.J., et al. *Indoor time-microenvironment-activity patterns in seven regions of Europe* Journal of Exposure. Science and Environmental Epidemiology, 2007, Vol. 17, No. 2, 170–181.

- [18] U.S. EPA., EXPOSURE FACTORS HANDBOOK : 2011 EDITION National Center for Environmental Assessment Office of Research and Development U.S . Environmental Protection Agency Washington, 2011, DC 20460 Exposure Factors Handbook. Exposure.

BACTERIOLOGICAL AIR POLLUTION IN GLIWICE ON SUMMER AND WINTER SEASON

The paper presents the results of qualitative and quantitative analysis of bacteria present in atmospheric air in Gliwice, in summer and winter season, simultaneously monitoring the meteorological conditions, such as temperature and humidity, atmospheric pressure, wind speed. The samples of airborne bacteria were collected using 6-stage Andersen cascade impactor with aerodynamic cutoff diameters: 7.0; 4.7; 3.3; 2.1; 1.1; 0.65 μm (Tisch Environmental, USA). It has been shown that the average concentration of bacteria in the winter in the air of Gliwice (geometric mean) was 44 CFU/m³, and in the summer, this level was four times higher. In summer, the main peak concentrations of particle size distribution was in the size range of bacteria from 3.3 μm to 4.7 μm , and in the winter season was an increase in the share of $d_{ac} < 3.3 \mu\text{m}$. It was also carried out to identify of the species of selected samples, which showed that the dominant group of bacteria present in the outdoor air of Gliwice in the summer and winter season were Gram-positive forming endospores. The study also estimated the size of the daily dose of viable bacteria absorbed from atmospheric air by statistical adult and determination of the size of the daily dose for different groups of bacteria isolated from atmospheric air Gliwice in the summer and winter season.

*jakość powietrza, chromatografia gazowa, uciążliwość zapachowa,
olfaktometria terenowa, zanieczyszczenia powietrza*

Hubert BYLIŃSKI*, Paulina LEWKOWSKA*, Jacek GĘBICKI**,
Tomasz DYMERSKI*, Jacek NAMIEŚNIK*

WYKORZYSTANIE NOWOCZESNYCH TECHNIK INSTUMENTALNYCH I SENSORYCZNYCH DO OCENY JAKOŚCI POWIETRZA ATMOSFERYCZNEGO NA TERENACH PRZYLEGLYCH DO RAFINERII GRUPY LOTOS S.A. W GDAŃSKU

Dynamicznie postępujący rozwój gospodarczy i ekonomiczny wielu krajów przyczynia się do wzrostu emisji zanieczyszczeń do powietrza atmosferycznego. Większość z nich wpływa negatywnie na zdrowie i życie człowieka, oraz przyczynia się do pogorszenia stanu środowiska naturalnego. Na szczególną uwagę zasługują gazy złownone określane także mianem odorów. Zdecydowaną większość emitatorów, których funkcjonowanie wiąże się z uwalnianiem do otoczenia wielu szkodliwych związków chemicznych, stanowią obiekty gospodarki komunalnej (składowiska odpadów, oczyszczalnie ścieków) oraz różnego rodzaju zakłady przemysłowe, do których należą m.in. browary, gorzelnie, zakłady mięsne, ферmy trzody chlewnej. Obiekty te najczęściej znajdują się w bezpośrednim sąsiedztwie dużych skupisk ludności, takich jak osiedla mieszkalne, toteż problem uciążliwości zapachowej jest szczególnie ważnym aspektem środowiskowym i społecznym [9,12].

W celu opracowania skutecznych metod ograniczających poziom emisji zanieczyszczeń konieczne jest dysponowanie odpowiednimi narzędziami analitycznymi, umożliwiającymi ich identyfikację i ilościowe oznaczenie. Wśród powszechnie stosowanych rozwiązań, ważną rolę odgrywa technika chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas. Rozwiązanie to pozwala na kompleksowe scharakteryzowanie większości związków chemicznych obecnych w powietrzu. Określenie indywidualnych wrażeń sensorycznych możliwe jest dzięki wykorzystaniu olfaktometrów terenowych. Oba te rozwiązania zostały wykorzystane podczas badań prowadzonych na terenach przyległych do Rafinerii Grupy Lotos S.A. w Gdańsku, celem wstępnego określenia stopnia uciążliwości zapachowej tych terenów.

* Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Analitycznej, Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Polska.

** Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Polska.

1. WPROWADZENIE

Informacje o stanie środowiska naturalnego, którego jesteśmy kluczowym elementem, są niezwykle istotne z punktu widzenia umiejętnego planowania działań nastawionych na ochronę jego unikatowego charakteru. Dlatego też niezwykle ważny jest jego stały monitoring, dotyczący każdej ze stref narażonej na negatywne oddziaływania człowieka i wszelkich przejawów jego działalności [3]. W tym celu następuje rozwój w zakresie opracowywania nowych rozwiązań aparaturowych i metodycznych, umożliwiających w sposób kompleksowy wiarygodną i miarodajną ocenę jakości wybranych sfer otaczającej nas przyrody. Dzięki nim możliwe jest gromadzenie wielu cennych informacji o zmianach zachodzących w środowisku.

Zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego to niewątpliwie szeroka grupa związków chemicznych, wykazujących znaczny wpływ na pogorszenie jakości życia [2,10]. Substancje te powstają podczas wszelkiego rodzaju operacji i procesów zachodzących w zakładach przemysłowych, rolniczych, obiektach działalności komunalnej czy też innych przejawach aktywności człowieka [5,6]. Do tej grupy związków zaliczane są także te, odznaczające się charakterystycznym, a przy tym bardzo często nieprzyjemnym zapachem – odory. Ich szkodliwość ma dwojaką naturę – z jednej strony przedostając się do organizmu wpływają na nieprawidłowe funkcjonowanie wielu organów. Ponadto, zwiększone stężenie odorów w powietrzu przyczynia się do występowania uciążliwości zapachowej, w wyniku której obserwuje się takie objawy jak bóle i zawroty głowy, mdłości oraz złe samopoczucie.

Celem pracy było wykorzystanie wybranych rozwiązań z zakresu technik instrumentalnych i sensorycznych, w celu określenia stopnia uciążliwości zapachowej obszarów znajdujących się z bezpośrednim sąsiedztwie Rafinerii Grupy Lotos S.A, zlokalizowanej w południowo – wschodniej części Gdańska. Do oceny jakości powietrza wykorzystano chromatografię gazową (GC-GC/TOF/MS oraz FAST – GC), jako technikę powszechnie stosowaną w celu identyfikacji oraz klasyfikacji związków chemicznych obecnych w powietrzu. Dodatkowo przeprowadzono analizę sensoryczną przy użyciu olfaktometrów terenowych *Nasal Ranger* [4,7,8].

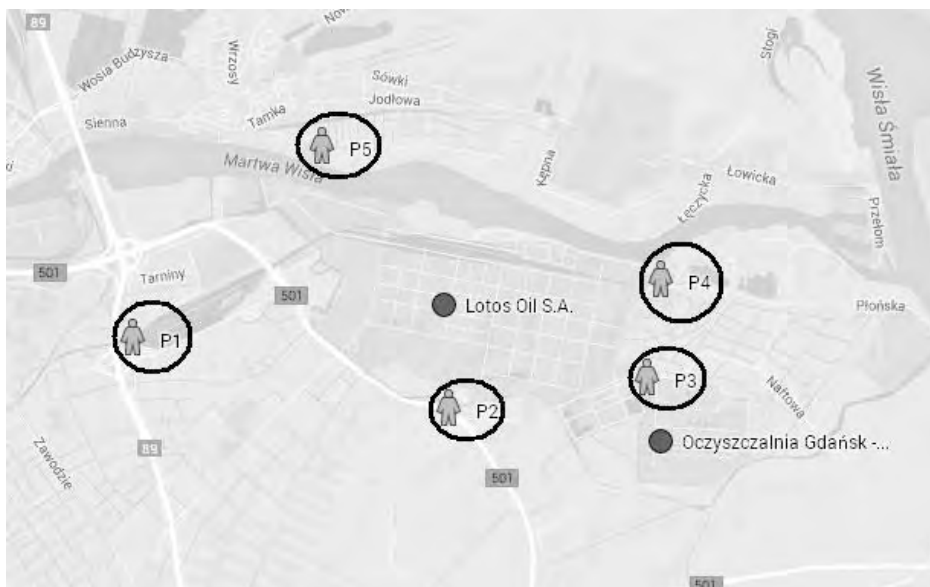
2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. POBIERANIE PRÓBEK DO BADAŃ

Na rysunku 1 przedstawiono lokalizację poszczególnych punktów, w których pobierano próbki do badań oraz przeprowadzono oceny sensoryczne. Na mapie zaznaczono także umiejscowienie głównych emitorów zanieczyszczeń powietrza, jakimi są oczyszczalnia ścieków Gdańsk-Wschód oraz Rafineria należąca do Grupy Lotos S.A.

Oba te obiekty są odpowiedzialne za powstawanie wielu szkodliwych związków chemicznych, mogących oddziaływać negatywnie na środowisko. Badania przeprowadzono w okresie zimowym b.r. Średnie warunki meteorologiczne w okresie pobierania próbek były następujące: temperatura powietrza atmosferycznego 3°C, względna wilgotność powietrza 70%, kierunek wiatru południowo-wschodni, prędkość wiatru 3,3 m/s.

Próbki powietrza pobierano do worków tedlarowych z wykorzystaniem prototypowych urządzeń, wykorzystujących „zasadę płuca”. Dodatkowo, dzięki zastosowaniu urządzenia *Gas Sampling System (GSS)* firmy GERSTEL możliwe było zaadsorbowanie zanieczyszczeń obecnych w powietrzu w każdym z punktów pomiarowych. Stosowanym sorbentem był TENAX TA (poly(2,6-diphenyl-p-phenylene oxide), powszechnie stosowany podczas oznaczania zawartości lotnych zanieczyszczeń organicznych w próbkach gazowych.



Rys. 1. Lokalizacja punktów pomiarowych

2.2. ANALIZA CHROMATOGRAFICZNA

Analiza próbek powietrza, zebranych w trakcie badań została przeprowadzona z wykorzystaniem techniki ultraszybkiej chromatografii gazowej (FAST – GC) oraz dwuwymiarowej chromatografii gazowej (GC-GC/TOF/MS). Na rysunku 2 przedstawiono wykorzystaną do badań aparaturę.



Rys. 2. Urządzenia wykorzystywane w analizie chromatograficznej; po lewej - elektroniczny nos (HERACLES II) typu fast GC, po prawej - chromatograf gazowy GC/GC-TOF-MS

2.3. ANALIZA SENSORYCZNA

W celu określenia wartości stężeń zapachowych odorantów w powietrzu wokół badanego obiektu, wykorzystano metodę rozcieńczeń do progu wyczuwalności zapachowej wykonywanych z użyciem olfaktometrów terenowych *Nasal Ranger* (rys. 3). Zespół osób oceniający zapach, złożony z 4 osób, miał za zadanie wskazać, wartość D/T (odpowiadającej stosunkowi strumienia gazu oczyszczonego na filtrach, do nieoczyszczonego), przy której wyczuwa zapach. Podczas pomiarów każdy z członków zespołu ma możliwość monitorowania prędkości przepływu wdychanego powietrza dzięki zainstalowanemu w olfaktometrze czujnikowi prędkości. Zalecana wartość wynosi 16-20 dm³/min. W każdym punkcie pomiarowym przeprowadzono po 3 powtórzenia.



Rys. 3. Analiza sensoryczna z wykorzystaniem olfaktometru terenowego

3. OMÓWIENIE UZYSKANYCH WYNIKÓW

3.1. ANALIZA CHROMATOGRAFICZNA

Zastosowanie dwuwymiarowej chromatografii gazowej umożliwiło identyfikację wybranych zanieczyszczeń obecnych w powietrzu atmosferycznym wokół badanego obiektu. W tabeli 1 zestawiono przykładowe związki chemiczne zidentyfikowane w punkcie pomiarowym P4.

Tabela 1. Związki chemiczne zidentyfikowane w punkcie pomiarowym P4

Nazwa	Względna powierzchnia pików	Stosunek sygnału do szumu
pentan	1	12422
toluen	0,807	28868
benzaldehyd	0,498	18520
heksan	0,410	18718
d-limonen	0,259	13391
α -pinen	0,227	20481
o-ksylen	0,167	6733
sabinen	0,108	13025
heptan	0,101	3281
nonanal	0,052	1160
tridekan	0,048	1899
nonan	0,047	1918
tetradekan	0,046	1794
2-metyloheptan	0,041	1805
ceten	0,040	2188
dekanal	0,038	1554
pentadekan	0,036	2275
propylobenzen	0,030	897
nonadekan	0,026	1520
2-pentadekanon	0,019	1308
α -terpinen	0,018	729
heksadekanal	0,012	606
undekanal	0,010	196
kamfen	0,008	563

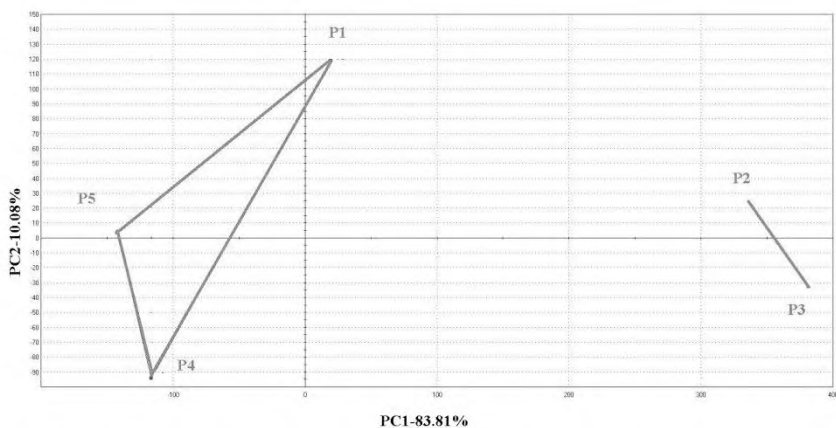
W celu oszacowania, które ze związków występujących w danych lokalizacjach mogą w znacznym stopniu wpływać na poziom uciążliwości zapachowej, konieczne jest porównanie ich progów węchowej wyczuwalności ($c_{od,th}$). W tabeli 2 zestawiono po 5 związków chemicznych, odznaczających się największymi wartościami stosunku sygnału do szumu, z każdej lokalizacji, umieszczając zarazem ich indywidualne $c_{od,th}$.

Tabela 2. Zestawienie progów wyczuwalności węchowej dla wybranych związków zapachowych występujących wokół terenach przyległych do Rafinerii Grupy Lotos S.A. w Gdańsku [1,10,11]

Lokalizacja	Nazwa związku	$c_{od,th}$ [ppm]
P1	pentan	2,20
	heksan	130
	2-metylopentan	0,08
	oktan	48
	benzaldehyd	0,05
P2	benzen	4,68
	toluen	2,14
	p-ksylen	0,18
	benzaldehyd	0,05
	etylobenzen	140
P3	benzen	4,68
	etylobenzen	140
	heksan	130
	d-limonen	40
	pentan	2,20
P4	toluen	2,14
	α -pinen	1
	heksan	130
	benzaldehyd	0,05
	d-limonen	40
P5	benzaldehyd	0,05
	pentan	2,20
	benzen	4,68
	nonan	6500
	heksan	130

Wśród związków, które najczęściej występowały w powietrzu w różnych lokalizacjach, dominują alkanany krótko łańcuchowe (pentan, heksan, oktan, nonan), ich pochodne, proste związki aromatyczne (benzen, toluen, p-ksylen, etylobenzen) oraz aldehydy (benzaldehyd, dekanal). Najniższymi wartościami progów wyczuwalności węchowej charakteryzują się spośród nich benzaldehyd (0,05 ppm), 2-metylopentan (0,08 ppm) oraz p-ksylen (0,18 ppm). Związki te odznaczają się charakterystycznym zapachem, toteż wysoce prawdopodobne jest, iż są one w dużej mierze odpowiedzialne za nieprzyjemny zapach powietrza wokół badanego obiektu. Celem weryfikacji tej hipotezy, należałoby określić stężenia poszczególnych odorantów i zestawic je z wartościami $c_{od.th.}$, aby określić potencjał odorotwórczy poszczególnych odorantów.

Wykorzystanie ultraszybkiej chromatografii gazowej miało na celu zweryfikowanie, czy możliwe jest rozróżnienie próbek powietrza zawierających związki zapachowe od próbek pochodzących z lokalizacji, w których nieprzyjemny zapach nie był wyczuwalny. Na rysunku 4 przedstawiono przykładowy wykres uzyskany w wyniku zastosowania analizy głównych składowych (PCA), stosowanej powszechnie w celu rozróżnienia próbek.



Rys. 4. Wykres PCA dla próbek powietrza dla wybranej serii pomiarowej

Próbki powietrza pochodzące z lokalizacji P2 i P3 znacznie różnią się składem chemicznym od próbek pochodzących z pozostałych lokalizacji, co może świadczyć o obecności tych związków, które potencjalnie mogą być odpowiedzialne za nieprzyjemny zapach.

3.2. ANALIZA SENSORYCZNA

Na podstawie zebranych wartości D/T przez osoby oceniające jakość powietrza atmosferycznego za pomocą olfaktometrów terenowych, możliwe było oszacowanie indywidualnych wartości stężeń zapachowych Z_{ITE} , wykorzystując równanie (1):

$$Z_{ITE} = \sqrt{Z_{TAK} \cdot Z_{NIE}} \quad (1)$$

gdzie:

Z_{ITE} – ocena progu indywidualnego

Z_{TAK} – stopień rozcieńczenia zwiększony o 1, przy którym zapach był wyczuwalny

Z_{NIE} – stopień rozcieńczenia zwiększony o 1, przy którym zapach nie był wyczuwalny, a bezpośrednio po nim następował Z_{TAK}

Znajomość wartości Z_{ITE} , umożliwiła obliczenie średnich wartości stężeń odorantów w powietrzu c_{od} wyrażonych w jednostkach zapachowych [ou/m³] dla każdej z przyjętych lokalizacji. W tabeli 3 zestawiono wartości stężeń odorantów w poszczególnych punktach pomiarowych.

Tabela 3. Stężenia odorantów w poszczególnych lokalizacjach pomiarowych

Lokalizacja	P1	P2	P3	P4	P5
Stężenie odorantów [ouE/m ³]	1,7	3,8	9,7	1,7	1,7

Największe stężenia odorantów w powietrzu zaobserwowano w lokalizacjach P2 oraz P3, co uwarunkowane było wieloma czynnikami. Jednym z nich są z pewnością warunki meteorologiczne, w tym w szczególności kierunek wiatru. Ponadto punkt P2 znajduje się w pobliżu drogi, po której porusza się duża liczba pojazdów, generujących zanieczyszczenia ze źródła liniowego, natomiast punkt P3 znajduje się z kolei w bezpośrednim sąsiedztwie oczyszczalni ścieków, która również może być odpowiedzialna za dodatkową emisję do powietrza atmosferycznego wielu odorantów.

Analizując zestawione w tabeli 3 wartości stężeń odorantów w poszczególnych lokalizacjach pomiarowych z informacjami zawartymi na rysunku 4 można zaobserwować, że technika ultraszybką chromatografią gazową umożliwia rozróżnianie próbek gazowych różniących się stężeniem odorantów w powietrzu atmosferycznym.

3. WNIOSKI

Zaprezentowane w pracy badania powietrza atmosferycznego pod kątem występowania odorantów na terenach przyległych do Rafinerii Grupy Lotos S.A. pozwoliły zidentyfikować grupy związków chemicznych które mogą potencjalnie odpowiadać za występowanie uciążliwości zapachowej. Wykorzystując dodatkowo w badaniach olfaktometrii terenowe możliwe było określenie średnich wartości stężeń odorantów na tych terenach. W przeprowadzonych badaniach udało się zidentyfikować za pomocą dwuwymiarowej chromatografii gazowej z detektorem TOF/MS wiele związków chemicznych, charakteryzujących się różnym indywidualnym progiem wyczuwalności zapachowej. Wytypowano spośród nich trzy związki (benzaldehyd, 2-metylopentan, p-ksylen) posiadające najniższy próg wyczuwalności zapachowej, które mogą w największym stopniu odpowiadać za nieprzyjemny zapach na danym obszarze. Dodatkowo, w okresie prowadzenia badań dominującym kierunkiem wiatrów był kierunek południowo-wschodni, który przemieszczał masy powietrza z terenów przyległych do rafinerii i oczyszczalni ścieków w kierunku punktów pomiarowych P2 i P3, gdzie zaobserwowano wyższe stężenia odorantów w porównaniu do innych punktów pomiarowych. Przedstawione w tej pracy wyniki mogą stanowić punkt wyjściowy do dalszych badań nad określeniem stopnia uciążliwości zapachowej wokół terenów rafinerii gdańskiej, co może z kolei w przyszłości przyczynić się do zwiększonej intensywności działań na rzecz poprawy obecnego stanu jakości powietrza atmosferycznego na tym terenie.

Badania finansowane z Grantu NCBiR Nr PBSII/B9/24/2013

LITERATURA

- [1] CZERNY M., CHRISTLBAUER M., CHRISTLBAUER M., FISCHER A., GRANVOGL M., HAMMER M., et al., *Re-investigation on odour thresholds of key food aroma compounds and development of an aroma language based on odour qualities of defined aqueous odorant solutions*, Eur. Food Res. Technol., 2008, Vol. 228, 265–273.
- [2] DENTONI L., CAPELLI L., SIRONI S., DEL ROSSO R., ZANETTI S., DELLA TORRE M., *Development of an electronic nose for environmental odour monitoring*, Sensors, 2012, Vol. 12, 14363–14381
- [3] GEBICKI J., BYLIŃSKI H., NAMIEŚNIK J., *Measurement techniques for assessing the olfactory impact of municipal sewage treatment plants*, Environ. Monit. Assess., 2016, Vol. 188, 32.
- [4] GEBICKI J., DYMERSKI T., RUTKOWSKI S., *Identification of Odor of Volatile Organic Compounds Using Classical Sensory Analysis and Electronic Nose Technique*, Environ. Prot. Eng., 2014, Vol. 40, 103–116.
- [5] GOSTELOW P., PARSONS S.A., STUETZ R.M., *Odour measurements for sewage treatment works*, Water Res., 2001, Vol. 35, 579–597.
- [6] GRIFFITHS K.D., *Disentangling the frequency and intensity dimensions of nuisance odour, and implications for jurisdictional odour impact criteria*, Atmos. Environ., 2014, Vol. 90, 125–132.

- [7] KOŚMIDER J., KRAJEWSKA B., *Determining temporary odour concentration under field conditions - Comparison of methods*, Polish J. Environ. Stud., 2007, Vol. 16, 215–225.
- [8] LEWKOWSKA P., DYMERSKI T., NAMIEŚNIK J., *Use of sensory analysis methods to evaluate the odour of food and outside air*, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., 2015, Vol. 45, 2208–2244.
- [9] NICELL J.A., *Assessment and regulation of odour impacts*, Atmos. Environ., 2009, Vol. 43, 196–206.
- [10] SÓWKA I., SKRĘTOWICZ M., SZKLARCZYK M., ZWOŹDZIAK J., *Evaluation of Nuisance of Odour*, Environ. Prot. Eng., 2011, Vol. 37, 5–12.
- [11] TAYLOR P., LEONARDOS G., KENDALL D., BARNARD N., *Odor Threshold Determinations of 53 Odorant Chemicals*, J. Air Pollut. Control Assoc., 1969, Vol. 19, 91–95.
- [12] WOLKOFF P., WILKINS C.K., CLAUSEN P.A., NIELSEN G.D., *Organic compounds in office environments - Sensory irritation, odor, measurements and the role of reactive chemistry*, Indoor Air., 2005, Vol. 16, 1–13.
- [13] ZHAO Y., LU W., WANG H., *Volatile trace compounds released from municipal solid waste at the transfer stage: Evaluation of environmental impacts and odour pollution*, J. Hazard. Mater., 2015, Vol. 300, 695–701.

USING SENSORY ANALYSIS AND INSTRUMENTAL TECHNIQUES TO AIR QUALITY CONTROL IN THE AREA ADJACENT TO LOTOS S.A. OIL REFINERY IN GDAŃSK

In this paper, present a various measurement techniques such a gas chromatography and sensory analysis to characterize odour nuisance level near the one of the biggest industrial plant in Tricity Agglomeration – Oil Refinery LOTOS S.A. in Gdańsk. The application of two-dimensional gas chromatography facilitated the identification of the substances and ultrafast gas chromatography can possible to preliminary classification of air samples including malodorous substances. Total odours concentration in air in each measurement point was estimated with *Nasal Ranger* Field Olfactometer. This combination can allow to complete characterization of odour nuisance problem.

Tadeusz CZECH* Artur MARCHEWICZ*, Arkadiusz Tomasz SOBCZYK*,
Anatol JAWOREK*

WŁAŚCIWOŚCI POPIOŁÓW LOTNYCH POWSTAŁYCH W SPALARNIACH ODPADÓW PRZEMYSŁOWYCH

Wśród wielu odpadów, które poddawane są spalaniu, specyficznymi odpadami są odpady medyczne i elektroniczne. Wymagają one odrębnego traktowania ze względu na ich skład chemiczny inny niż odpadów komunalnych. Jakkolwiek metody termicznej utylizacji odpadów specyficznych należą do metod bezpiecznych i przyjaznych dla środowiska, pozostaje jednak problem zarówno składowania uzyskanych popiołów, jak i odzyskiwania z nich deficytowych składników, np. złota, miedzi czy też metali ciężkich i ziem rzadkich. Obecność tworzyw sztucznych pochodzących np. z opakowań powoduje, że w czasie spalania do atmosfery przedostają się dodatkowo związki chloru, dioksyny, furany oraz związki metali ciężkich, dodawanych w postaci barwników i składników PCV. W pracy porównano właściwości popiołów lotnych pobranych z urządzeń odpylających zainstalowanych w spalarni odpadów medycznych, spalarni odpadów elektronicznych oraz za instalacją utylizacji niebezpiecznych odpadów w piecach bębnowych (dotyczy ziemi skażonej HCB).

1. WSTĘP

Składowanie odpadów zarówno przemysłowych, jak i medycznych staje się coraz większym problemem ze względu na ograniczanie powierzchni składowisk, zanieczyszczenie wód gruntowych produktami wylugowanymi ze składowisk (odciekami) oraz emisje odorów (głównie węglowodorów aromatycznych). Źródłami odpadów są zarówno gospodarstwa domowe, ośrodki komunalne, jak i zakłady przemysłowe. Odpady medyczne są szczególnie niebezpieczne, gdyż oprócz substancji toksycznych mogą zawierać zanieczyszczenia bakteryjne. Ilość odpadów medycznych wzrasta z roku na rok. Zagospodarowanie odpadów staje się obecnie problemem zarówno ze względu na ilość odpadów, jak i jego różnorodność. Większość z tych zanieczyszczeń

* Instytut Maszyn Przepływowych im. Roberta Szwalskiego Polskiej Akademii Nauk, ul. Fiszer 14, 80-231 Gdańsk.

zostaje spopielana [1]. Alternatywną metodą jest ich piroliza [3]. Istotnym elementem staje się również wstępna segregacja odpadów przeznaczonych do spopielania. W procesie spopielania odpadów komunalnych lub szpitalnych następuje prawie 70% zmniejszenie masy odpadów przeznaczonych do składowania. Odpady szpitalne, obok tkanki organicznej, zawierają tworzywa sztuczne, odpady bawełniane i elementy metalowe (igły do iniekcji). W procesie spopielania odpadów szpitalnych ważnym elementem jest anihilacja żywych organizmów zakaźnych. Dlatego proces powinien zachodzić w temperaturach w zakresie od 1100 do 1200 °C, tak by popioły denne powstałe po spopieleniu odpadów, pozbawione związków toksycznych, mogły być wykorzystane w budownictwie. Odpady elektroniczne zawierają w swym składzie chemicznym metale ciężkie, które w procesie spopielania zostają wyemitowane do atmosfery, przez co są szczególnie niebezpieczne. Zawartość metali ciężkich jest zdecydowanie większa w przypadku spalania odpadów medycznych niż innych typów odpadów [4].

W pracy poddano analizie popioły zatrzymane w urządzeniach odpylających zainstalowanych w instalacjach utylizacji odpadów medycznych, odpadów elektronicznych oraz po procesie utylizacji w piecach bębnowych niebezpiecznych odpadów (ziemi skażonej HCB).

2. METODY BADAWCZE

Kształt i wielkość cząstek popiołu lotnego określono na podstawie zdjęć mikroskopowych, używając skaningowego mikroskopu elektronowego SEM EVO-40 (Zeiss), działającego w trybie wysokiej próżni, dla ogniskowej 17 mm i napięcia przyspieszającego 20 kV. Dla celów jakościowej i ilościowej analizy składu pierwiastkowego zebranego popiołu zastosowano mikroanalizator EDX-Bruker QUANTAX 400.

2.1. MATERIAŁ BADAWCZY

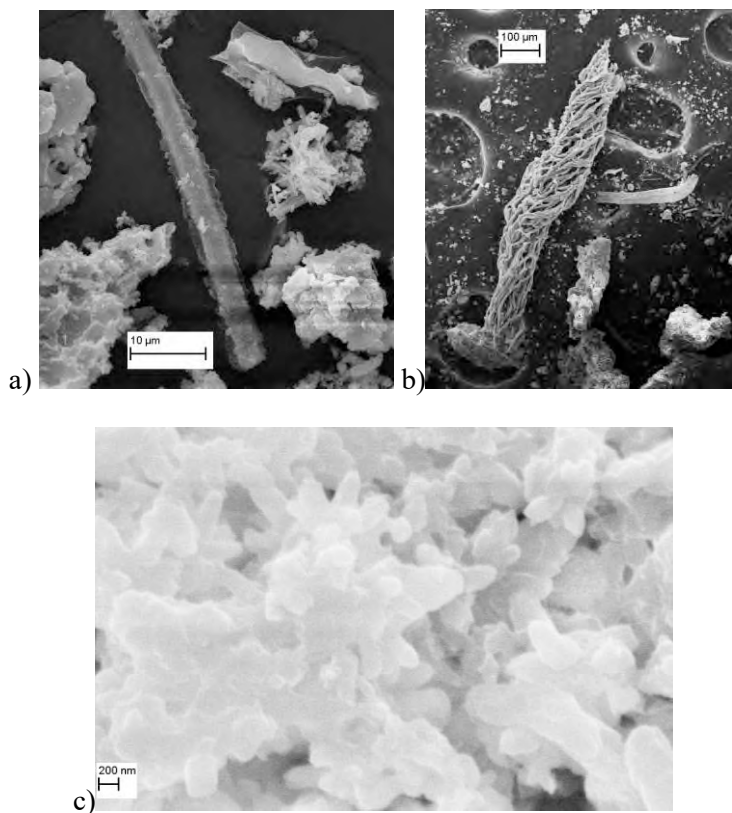
Próbki popiołów zostały pobrane z następujących zakładów przemysłowych znajdujących się w różnych miastach na północy Polski:

- spalarni odpadów medycznych,
- spalarni odpadów niebezpiecznych,
- zakładu spopielania materiału elektronicznego.

3. REZULTATY

3.1. ANALIZA POPIOŁÓW PO SPOPIENIENIU ODPADÓW SZPITALNYCH

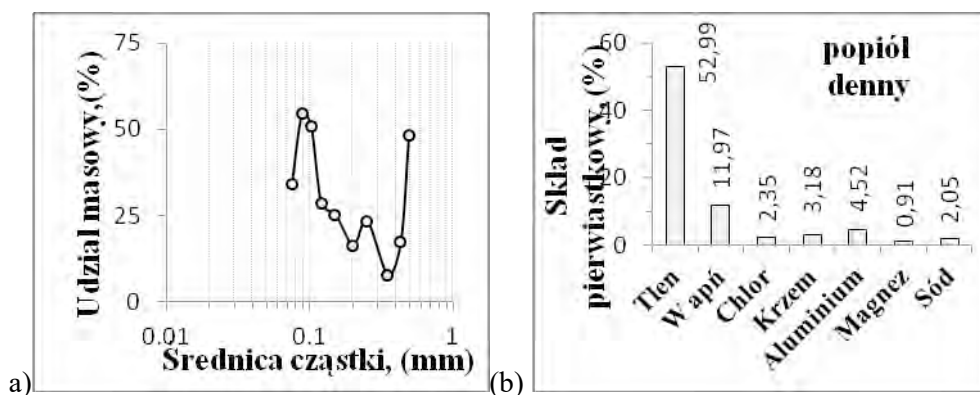
Odpady szpitalne spopieliano w palenisku komorowym przepychowym. W komorze tego typu następuje termiczny rozkład i spopielenie wsadu, a spaliny kierowane są do komory dopalającej, gdzie następuje usunięcie niepożądanych produktów spalania. W celu całkowitego spopielenia, komora wyposażona została w boczne palniki gazowe. Proces powinien zachodzić w temperaturach od 1100 do 1200 °C.



Rys. 1. Cząstki popiołu dennego pozostałego po spopieleniu odpadów medycznych, powiększenie: $\times 1\,000$ (a), $\times 5\,000$ (b), $\times 50\,000$ (c)

Wadą tego typu komory jest jej mała wydajność, niski stopień mechanizacji napelniania komory oraz usuwania powstałego popiołu. Zaletą są małe koszty eksploatacji. Na rys. 1 przedstawiono zdjęcia SEM popiołu dennego. Znaczna większość cząstek ma rozmiar ponad 1 mm, ale obserwuje się też cząstki znacząco mniejsze ($\leq 100\ \mu\text{m}$).

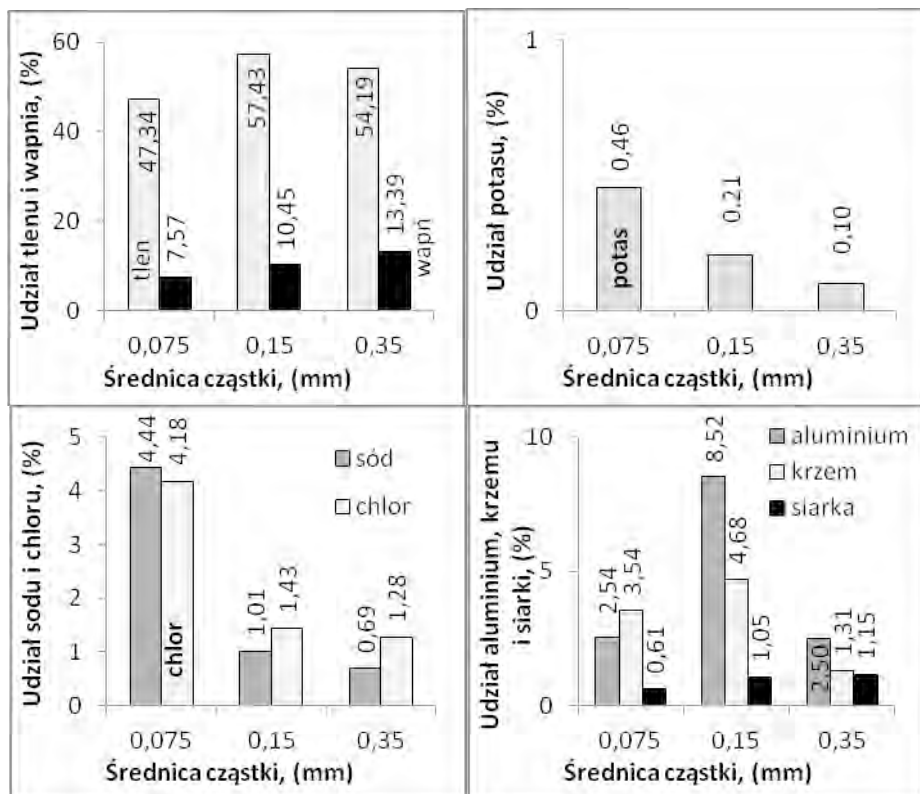
Obok cząstek globularnych, obserwuje się też kuliste cząstki nanometrowe (rys. 1c). Stwierdzono, że popioły denne (pozostałości w komorze spalania) zawierają również niespalone elementy o znacznych wymiarach, np. szklane butelki czy metalowe elementy. Analiza sitowa wskazuje, że udział niespalonych elementów w postaci dużych cząstek stałych zawartych w popiołach dennych jest znaczny, wynoszący około 50% (rys. 2). Przyczyn obecności tych niedopalonych elementów może być wiele: zbyt krótki czas spopielenia, niewystarczający dopływ powietrza, brak mieszania w procesie spopielenia lub wysoki stopień wilgotności odpadów obniżający temperaturę spopielenia do zakresu 650 do 800 °C.



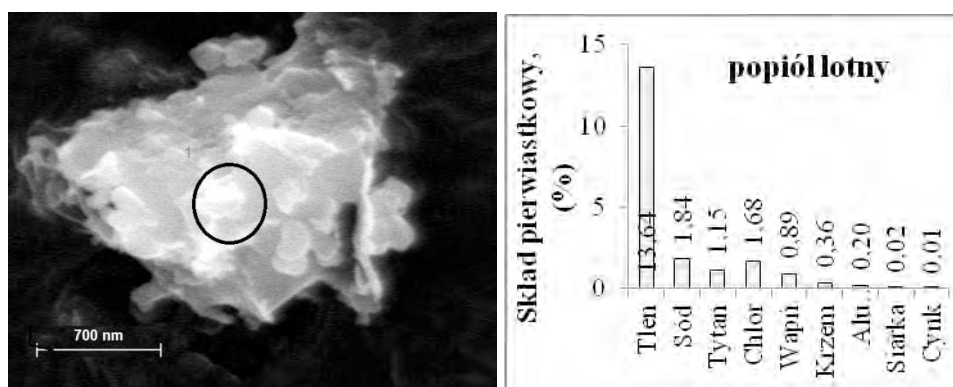
Rys. 2. Analiza sitowa (a) i analiza EDX składu pierwiastkowego (b) popiołu dennego pozostałego po spopieleniu odpadów medycznych

Na rys. 3 przedstawiono wyniki analizy EDX składu pierwiastkowego różnych frakcji popiołu dennego. Analiza sitowa oraz udział pierwiastków (%) w popiele dennym dla różnych frakcji wielkości cząstek ujawnia, że głównymi elementami popiołu dennego są: CaO, SiO₂ i Al₂O₃, które stanowią razem prawie 75% składu pierwiastkowego (rys. 2). Prezentowane wyniki są w zgodzie z wynikami otrzymanymi przez Gidarakosa i in. [3]. Zawartość tlenu zmienia się wraz z wielkością cząstek (rys. 3). Zawartość sodu i chloru zmienia się odwrotnie proporcjonalnie do wielkości cząstek. Im większa jest średnica cząstki tym mniej jest potasu, pierwiastkowy chlor i sód zawiera się głównie w cząstkach o najmniejszych średnicach. Udział związków wapnia rośnie nieznacznie ze wzrostem średnicy cząstki. Natomiast zawartości związków krzemu, aluminium i siarki nie wykazują tak prostej zależności (rys. 3).

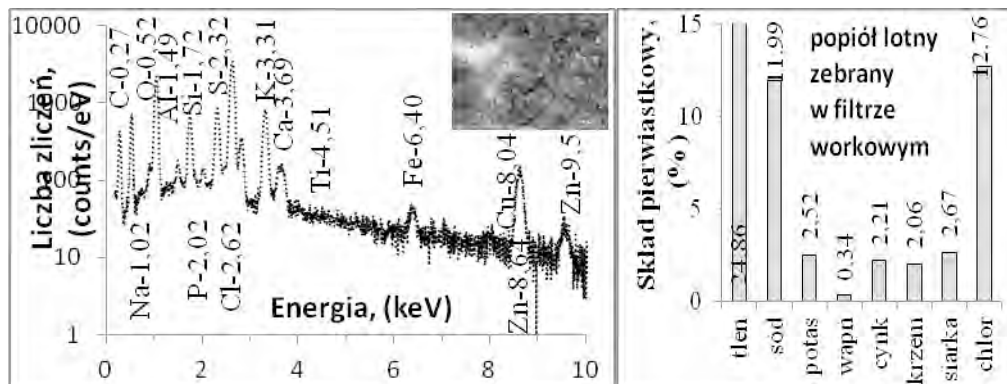
Instalacja spopielenia odpadów medycznych wyposażona jest w system oczyszczania gazów odlotowych złożony ze skrubera oraz z filtra workowego. W próbkach pobranych z kanału gazów odlotowych za komorą dopalającą występują cząstki nanometrowe (rys. 4). Ich kształt sugeruje, że są to nieregularne aglomeraty złożone z kulistych cząstek o średnicy paru dziesiątek nanometrów.



Rys. 3. Analiza EDX składu pierwiastkowego dla różnych frakcji popiołu dennego pozostającego po spaleniu odpadów medycznych



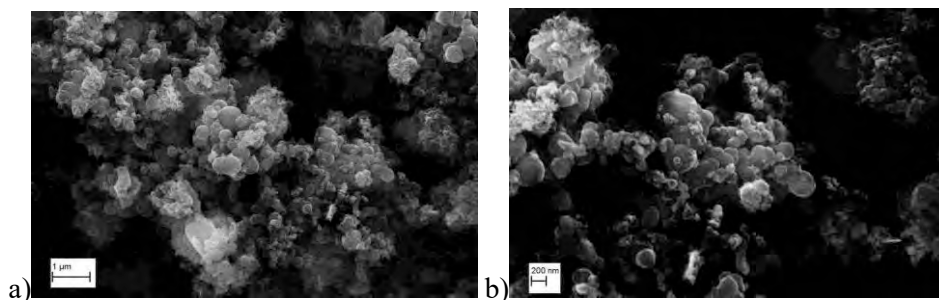
Rys. 4. Cząstki popiołu lotnego zebrane w ciągu kominowym po spalaniu odpadów medycznych. Kółkiem zaznaczono obszar analizy EDX, powiększenie $\times 50\,000$.



Rys. 5. Zdjęcie SEM oraz widmo EDX próbek popiołu lotnego powstałego ze spalania odpadów medycznych zatrzymanego w filtrze workowym

3.2. POPIÓŁ LOTNY PO SPOPIELENIU ODPADÓW ZIEMI ZAWIERAJĄCEJ PESTYCYDY

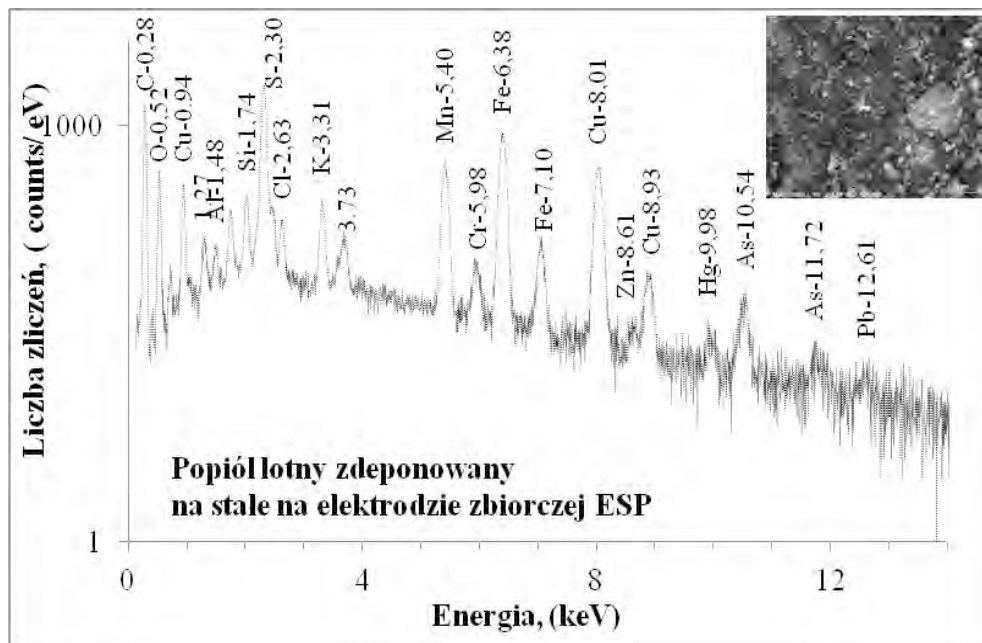
W piecu obrotowym, w temperaturze od 1100 do 1200 °C, spalano ziemię zawierającą pestycydy. Gazy wylotowe były oczyszczane w mokrym elektrofiltrze typu „plaster miodu”, w którym stosowano elektrody prętowe o średnicy 10 mm. Popiół lotny zebrano z suchych elektrod zbiorczych. Analizie poddano również zdegradowane elektrody prętowe. W odpyłaniu spalin pochodzących ze spalania heksachlorobenzenu w kotłach obrotowych powstają pyły polidispersyjne (rys. 6). Widoczne są cząstki drobne o średnicy około 100 μm, jak i cząstki o średnicy 1 μm.



Rys. 6. Zdjęcia SEM cząstek popiołu lotnego zatrzymanego w elektrofiltrze po spoieleniu ziemi zawierającej pestycydy; powiększenie: $\times 5\,000$ oraz $\times 50\,000$

Wyniki analizy pierwiastkowej popiołu lotnego pochodzącego ze spalania heksachlorobenzenu przedstawiono na rys. 7. W pyle występuje duża zawartość niespalonego węgla (prawdopodobnie w postaci łańcuchów węglowodorowych). Zawartość

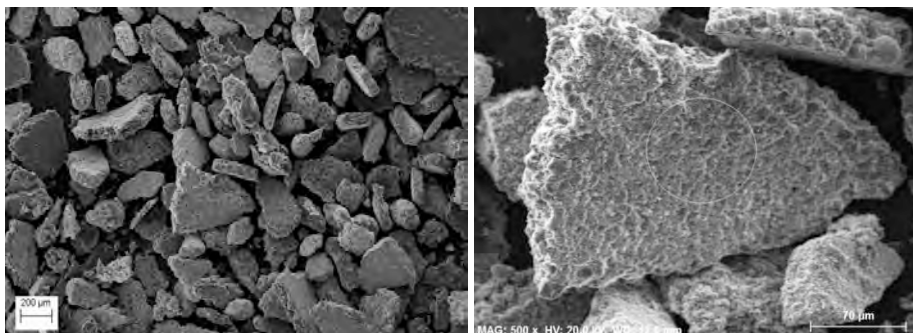
siarki wynosi 3,5%, chloru 0,25% a suma metali alkalicznych (sodu, fosforu, magnezu, wapnia) około 2%. Częstki powstają w dwóch różnych procesach: niekompletnego spalania (cząstki sadzy, skondensowane związki organiczne, smoły, cząstki węgla drzewnego) oraz materiału nieorganicznego zawartego w paliwie. Duże cząstki powstają w wyniku aglomeracji, drobne są produkowane w wyniku zawiązywania się ziaren i kondensacji lotnych związków na niespalonych częściach węgla drzewnego lub sadzy. Popiół ten zawiera metale ciężkie (ołów: 0,02%, chrom: 1,22%, śladowe ilości cynku: $\leq 0,01\%$, miedź: 1,33%,) oraz związki kwaśne: siarka: 3,33% i chlor: 0,28%.



Rys. 7. Widmo EDX popiołu lotnego po spopieleniu ziemi zawierającej pestycydy

3.3. ANALIZA POPIOŁÓW PO SPOPIELANIU MATERIAŁU ELEKTRONICZNEGO (BATERII)

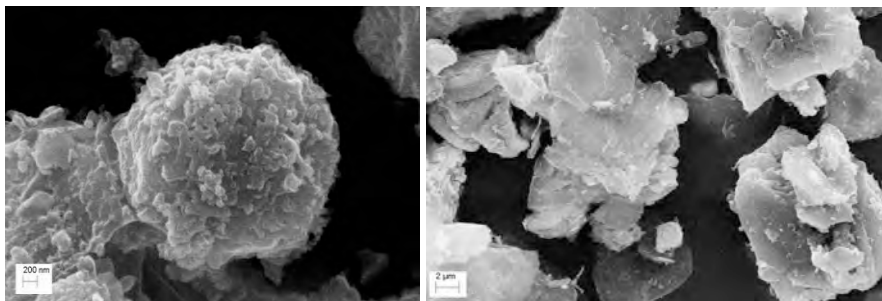
Struktura popiołów powstałych w piecu obrotowym po spopieleniu baterii przedstawiona została na rys. 8 i 9. Proces spopielenia przeprowadzono w temperaturze ok. 800 °C.



Rys. 8. Zdjęcia SEM frakcji grubej popiołów powstałych po spalaniu baterii (cząstki $\leq 10 \mu\text{m}$)

Analizując obrazy popiołów zauważa się ich dwumodalną strukturę: cząstki zwarte duże o wymiarach dziesiątek, a nawet setek mikrometrów (rys. 8) oraz drobne o wymiarach nanometrowych i regularnych kształtach kulistych lub elipsoidalnych.

Analiza składu pierwiastkowego cząstek dużych wskazuje, że mogą to być ułamki metali (żelaza) pochodzące z obudowy baterii pokryte warstwą fosforu i manganu (tabela 1). Inny jest natomiast skład pierwiastkowy cząstek drobnych (rys. 9), które zawierają domieszki w postaci tlenków metali. Obecny jest tu zarówno mangan jak i kobalt, wykorzystywany w niektórych krajach w produkcji baterii litowo-jonowych lub stosowany w przemyśle elektronicznym.



Rys. 9. Zdjęcia SEM frakcji drobnej (cząstki $\leq 1 \mu\text{m}$) popiołów powstałych po spalaniu baterii

Tabela 1. Analiza ilościowa głównych składników popiołu lotnego po spaleniu baterii

Składnik (w % at.)	C	O	Fe	P	Co	Ni	Mn
frakcja gruba (cząstki $\leq 10\mu\text{m}$)	64,5	17,0	10,9	3,07	0,85	0,52	0,50
frakcja drobna (cząstki $\leq 1\mu\text{m}$)	37,24	29,11	0,07	0,37	1,61	7,52	2,26

4. WNIOSKI

Na podstawie analizy kształtu i składu pierwiastkowego popiołów dennych oraz popiołów lotnych, należy stwierdzić, że:

- popiół denny po spaleniu odpadów medycznych zawiera głównie związki wapnia, chloru, krzemu i aluminium w postaci tlenków lub soli,
- popiół lotny charakteryzuje się dużą zawartością chloru i metali ciężkich,
- obecność chloru w popiołach lotnych z równoczesną obecnością węgla w postaci sadzy może wskazywać na tworzenie się dioksyn i furanów w procesie spopielenia,
- podczas spopielenia wszelkich odpadów należy się liczyć z możliwością emisji cząstek submikronowych, które nie są wychwytywane przez urządzenia odpylające.

PODZIĘKOWANIA

Praca została wykonana w Instytucie Maszyn Przepływowych PAN w ramach prac statutowych O1/T3/Z4. Autorzy artykułu dziękują zakładom utylizacji odpadów za możliwość pobrania próbek do badań.

LITERATURA

- [1] BROWN S., MILKE M., Seville E., *Disaster waste management: A review article*, Waste Management, 2011, Vol. 31, 1085–1098.
- [2] CHEN D., WANG H., HE P., *Pyrolysis technologies for municipal solid waste: A review*”, Waste Management, 2014, Vol. 34, 2466–2486.

- [3] GIDARAKOS E., PETRANTONAKI M., ANASTASIADOU K., WERNER-SCHRAMM, *Characterization and hazard evolution of bottom ash produced from incinerated hospital waste*, Journal of Hazardous Materials, 2009, Vol. 172, 935–942.
- [4] YIJUN XIE, ZHU J., *Leaching toxicity and heavy metal bioavailability of medical waste incineration fly ash*, Waste Management, 2013, Vol. 15, 440–448.

PROPERTIES OF FLY ASHES FROM INDUSTRIAL SOLID WASTE INCINERATORS

Specific, with respect to their treatment during incineration, are the medical and electronic solid wastes because of their chemical composition different from the municipal solid wastes. Although existing methods of thermal incineration of those specific wastes are safe and environmental-friendly, the problem of disposals of those fly ashes and recovery of deficit elements such as gold, copper, heavy metals or rare elements from them is still unsolved. Plastics, derived, for example, from packages, cause additional emission of chlorine compounds, dioxins, furans, or heavy metal compounds, which are added as colorants or PVC additives. Properties of fly ashes collected from dust removal devices installed in a medical waste incinerator, electronic waste incinerator, and after an installation for dangerous wastes utilization (HCB contaminated soil) in rotary drum furnace have been compared in this paper.

Kazimierz GAJ*

HALOIZYT JAKO PERSPEKTYWICZNY SORBENT DO USUWANIA SILOKSANÓW Z BIOGAZU W ASPEKCIE JEGO KOMPLEKSOWEGO OCZYSZCZANIA

Przeanalizowano i usystematyzowano wdrożone i perspektywiczne metody usuwania lotnych związków krzemio-organicznych z biogazu w aspekcie jego kompleksowego oczyszczania przed spalaniem w gazowych silnikach agregatów prądotwórczych. Efektem analiz jest zaproponowanie haloizytu jako przyszłościowego, regenerowalnego, uniwersalnego i konkurencyjnego w warunkach polskich sorbentu, który, po obróbce fizykochemicznej, może być wykorzystany do równoczesnego usuwania siloksanów, siarkowodoru, amoniaku, NMLZO i in. zanieczyszczeń zawartych w biogazie. Określono kierunki niezbędnych badań oraz potencjalne możliwości bezpiecznej utylizacji zużytego sorbentu.

1. WPROWADZENIE

Lotne metylosiloksany, będące produktami hydrolitycznej depolimeryzacji silikonów, oraz produkty ich rozkładu – silany i silanole, należą do najbardziej problematycznych związków śladowych obecnych w biogazie. W wyniku spalania przekształcają się w krzemionkę krystaliczną, co powoduje szereg problemów technologicznych oraz może zagrażać środowisku i zdrowiu ludzi.

Tematyka związana z obecnością siloksanów w biogazie jest nadal słabo rozpoznana. Do zagadnień wymagających podjęcia lub kontynuacji prac badawczych należą: metody poboru i oznaczania, mechanizmy przemian i migracji siloksanów w środowisku, biodegradowalność, toksyczność, metody oczyszczania biogazu. W latach 2012–2013 w Instytucie Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej realizowany był projekt „Wpływ metody i warunków poboru próbki biogazu na wyniki analizy chromatograficznej siloksanów”. Przesłanką podjęcia tej tematyki były

* Politechnika Wrocławska, Wydział Inżynierii Środowiska, Katedra Klimatyzacji, Ogrzewnictwa, Gazownictwa i Ochrony Powietrza, 50-370 Wrocław, Wybrzeże Wyspiańskiego 27.

doniesienia literaturowe o problemach związanych z poborem próbek siloksanów oraz brak ujednoliconych, standardowych metodyk [6, 26, 27]. W jego wyniku zaproponowana została metoda absorpcji w schłodzonym metanolu, jako najbardziej adekwatna do badań biogazu, oraz określone zostały warunki aspiracji próbki [20]. Metoda nadaje się zwłaszcza do cięższych, cyklicznych siloksanów D4, D5, D6, które dominują w biogazie z osadów ściekowych. Kolejna praca własna [21] zawiera analizę nowych problemów, jakie pojawiły się w toksykologii i ochronie atmosfery w związku ze wzrastającymi emisjami siloksanów i produktów ich spalania. Przedyskutowane zostały kwestie toksyczności, migracji i bioakumulacji siloksanów oraz potencjalnych zagrożeń środowiskowych. Przedstawiono wyniki własnych badań skuteczności usuwania siloksanów z biogazu na złożu węgla aktywnego we wrocławskiej oczyszczalni ścieków na tle doniesień literaturowych. W konkluzji została podkreślona potrzeba uwzględnienia siloksanów w polskich unormowaniach prawnych dotyczących jakości powietrza oraz zakres dalszych niezbędnych badań. Nieznany jest np. wpływ włóknistej, submikronowej krzemionki powstającej w wyniku spalania biogazu na zdrowie ludzi – ze względu na rozmiary emitowanych cząstek (< 100 nm), podejrzewać można ich łatwe wchłanianie do płuc i krwiobiegu. Nie są również dostępne kompleksowe, regeneracyjne metody oczyszczania biogazu, uwzględniające usuwanie siloksanów. Niniejszy artykuł stanowi kontynuację tej tematyki. Jego celem było zaproponowanie przyszłościowej, konkurencyjnej w warunkach polskich, nisko-odpadowej metody, pozwalającej na równoczesne usuwanie siloksanów wraz z innymi zanieczyszczeniami biogazu, na tle innych wdrożonych i będących w fazie badań metod.

2. CELE OCZYSZCZANIA BIOGAZU I WYMAGANIA CO DO JAKOŚCI

Główną przesłanką oczyszczania biogazu są względy techniczne, tj. zapobieganie korozji, erozji i blokowaniu aparatury, zalewaniu i blokowaniu przewodów, zakwaszeniu i pogorszeniu własności smarnych olejów silnikowych, dezaktywacji katalizatorów spalin. Powodem oczyszczania może być też ochrona powietrza atmosferycznego przed emisjami produktów spalania biogazu, czy też wymogi odbiorcy, w przypadku wprowadzania gazu do sieci bądź wykorzystywania w pojazdach silnikowych. Zakres oczyszczania jest ściśle uzależniony od przeznaczenia biogazu. W Polsce jest on wykorzystywany głównie jako paliwo w gazowych silnikach agregatów prądotwórczych i tego właśnie aspektu dotyczy niniejszy artykuł. Wymagania co do jakości biogazu istotnie różnią się, zależnie od producenta agregatu. W oparciu o dane Electric Power Research Institute [15] i Environment Agency [14] można określić zakres dopuszczalnych stężeń siloksanów (jako Si) w biogazie zasilającym gazowe silniki tłokowe na poziomie 9–44 ppm_v w przeliczeniu na zawartość metanu, co odpowiada

stężeniu masowemu w temperaturze 20 °C: 10,5–51,2 mgSi/m³CH₄. Dopuszczalne stężenia siloksanów w biogazie zasilającym silniki gazowe agregatów prądotwórczych i turbiny wg różnych producentów zestawiono w tabeli 1. Wymogi jakościowe dla pozostałych zanieczyszczeń biogazu zostały przedstawione w [36].

Tabela 1. Dopuszczalne stężenia siloksanów w biogazie wg wybranych producentów agregatów

Rodzaj urządzenia	Producent	Dopuszczalne stężenie, mgSi/m ³
Silniki	Caterpillar	28
	Jenbacher	10
	Waukesha	25
	Deutz	5
Turbiny	Solar Turbines	0,1
Mikroturbiny	Ingersoll-Rand	0,06
	Capstone	0,03

Dotrzymanie rekomendowanych wartości wymaga zastosowania wieloetapowego systemu uzdatniania biogazu. Etapy wstępne obejmują usunięcie aerozoli i kondensatu, olejów oraz osuszenie. Wykorzystuje się w nich proste metody fizyczne w postaci separatorów skroplin zaopatrzonych w systemy studzienek odwadnianych grawitacyjne lub mechaniczne, filtrów siatkowych lub z gruboziarnistym złożem oraz wymienników ciepła. Wraz z kondensatem usuwana jest część zanieczyszczeń stałych, ciekłych oraz gazów rozpuszczalnych w wodzie, w tym część siloksanów i silanoli. Zasadnicze oczyszczanie obejmuje odsiarczanie, usuwanie lotnych organicznych związków krzemu (metylosiloksany, silany, silanole), halogenków i amoniaku oraz końcowe odpylenie.

3. ANALIZA KRYTYCZNA METOD OCZYSZCZANIA BIOGAZU Z SILOKSANÓW

Standardowe metody usuwania siloksanów oparte są na absorpcji fizycznej w cieczach organicznych, kondensacji i adsorpcji na węglu aktywnym. Stwierdzono również częściowe (31–75%) usuwanie siloksanów na rudzie darniowej [31], powszechnie stosowanej do odsiarczania biogazu w Polsce [18,19].

W fazie badań są metody absorpcyjne z wykorzystaniem wysokowrzących cieczy organicznych i olei mineralnych oraz absorpcja chemiczna z wykorzystaniem silnych kwasów i zasad, metody biologiczne, membranowe oraz adsorpcyjne – z wykorzystaniem zeolitów (w tym haloizytu) i adsorbentów polimerowych.

3.1. METODY ABSORPCYJNE

Jako absorbenty organiczne stosowane mogą być etery glikolowe, alkohole, łańcuchowe węglowodory nasycone, np. alkany: dekan, tetradekan, heksan. Najpopularniejszym absorbentem z tej grupy jest Selexol (eter dimetylowy polietylenoglikolu). Wysokoskuteczna (99% wg [34]) absorpcja z jego wykorzystaniem, z ciągłą regeneracją, może stanowić pierwszy stopień oczyszczania, poprzedzający odsiarczanie biogazu na węglu aktywnym. Selexol jest szczególnie popularny w USA, gdzie służy do uzdatniania biogazu składowiskowego do biometanu, przed wprowadzeniem do sieci. Jako absorbent organiczny siloksanów z dobrym skutkiem (skuteczność 97%) stosowany był też tetradekan [22]. Wadą ww. rozpuszczalników organicznych jako absorbentów jest konieczność chłodzenia, celem zapobieżenia stratom i emisji ich par do powietrza. Przy dużych wahaniami stężeń siloksanów i temperatury biogazu, co ma miejsce w przypadku gazu składowiskowego, istnieje też podwyższone ryzyko desorpcji, zwłaszcza tych bardziej lotnych siloksanów, jak L2. Podejmowano również próby wykorzystania olejów mineralnych, jednak z miernym skutkiem [33]. W tym kontekście przewagę ma absorpcja chemiczna za pomocą mocnych kwasów i zasad mineralnych [31], w wyniku której destrukcji ulegają wiązania krzem-tlen i powstaje mniej lotny produkt. Zastosowanie stężonych kwasów (siarkowego i azotowego) w temperaturze powyżej 60 °C pozwoliło na 65-95% redukcję siloksanów D5 i L2. Ze względu na ich korozyjne właściwości i ryzyka środowiskowe metody te nie znalazły szerszego zastosowania. Podobnie było z wykorzystaniem NaOH [22] – problemy eksploatacyjne związane z wytrącaniem węglanów (w kontakcie z CO₂) zdecydowały o porzuceniu tej metody. Jako absorbenty siloksanów badano również chelaty, kwasy organiczne, oleje napędowe i opałowe, jednak bez sukcesu aplikacyjnego.

3.2. METODY KONDENSACYJNE I KRIOGENICZNE

Schładzanie biogazu może być jedną z metod wstępnego usuwania zanieczyszczeń, jednak jego głównym zadaniem, oprócz redukcji wilgoci, jest kondycjonowanie biogazu, wspomagające adsorpcyjne i absorpcyjne metody jego oczyszczania. Stosuje się tzw. płytkie schładzanie, do temperatury ok. 5 °C, połączone z odprowadzeniem kondensatu i późniejszym podgrzaniem biogazu, co zapewnia z reguły wymaganą w procesach adsorpcyjnych wilgotność względną poniżej 50%. Wraz z kondensatem usuwana jest część siloksanów ze skutecznością rzędu 12–50%, zależnie od rodzaju siloksanu, temperatury i ciśnienia [15,31,34]. Najwyższe skuteczności odnotowano w przypadku D4, którego udział w biogazie składowiskowym i w biogazie z osadów ściekowych wynosi odpowiednio: 24–72% i 21–45% [28,29]. Osiągnięcie większych skuteczności wymaga głębszego schłodzenia. Przykładowo Dewil [11] wykazał, że przy temperaturze -25 °C możliwe jest usunięcie 25,9% lotnych metylosiloksanów,

a przy $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ – ok. 99%. Szczególnie trudne do usunięcia tą drogą są bardziej lotne metylosiloksany (L2,D3,L3). W przypadku D5, który dominuje w biogazie z osadów ściekowych, oraz L4 i D4, aby uzyskać stężenie poniżej 1 mg/m_n^3 , schłodzenie powinno sięgać od -55 do $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ [3]. Metody kriogeniczne są jednak energochłonne. Mogą być opłacalne jedynie w przypadku ich kombinacji z adsorpcją na węglu aktywnym, przy dużych stężeniach siloksanów, rzędu 200 mg/m_n^3 , lub w przypadku konieczności usuwania CO_2 – w temperaturze poniżej $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ następuje łączne oczyszczanie biogazu z siloksanów, CO_2 i in. zanieczyszczeń. Dodatkowym ryzykiem głębokiego schładzania jest możliwość powstawania klatratów metanu w kontakcie z wodą obecną w biogazie i blokowania instalacji.

3.3. METODY MEMBRANOWE

Metody usuwania siloksanów z biogazu wykorzystujące membrany o selektywnej przepuszczalności nadal są w fazie badań [32]. Interesującym aspektem ich aplikacji może być równoczesne osuszanie biogazu, usuwanie NMLZO i/lub usuwanie CO_2 (w tym ostatnim przypadku już są stosowane). Dobrą przepuszczalność wody i siloksanu D4 wykazuje np. membrana polimerowa (PDMS) [2], wykorzystywana wcześniej do odzysku par benzyny. Nadaje się również do usuwania z biogazu węglowodorów chlorowanych, które powszechnie występują w biogazach składowiskowych [17]. Jednak ze względu na zróżnicowane objętości molekuł siloksanów i ich duży potencjał adsorpcyjny, konieczność dokładnego usunięcia aerozoli, olei i zanieczyszczeń kwaśnych (w tym H_2S), które mogą blokować pory, bądź zmienić ich strukturę, ryzyko strat metanu oraz stosunkowo wysokie koszty, pełno-przemysłowe zastosowanie tej metody jest mało realne.

3.4. METODY BIOLOGICZNE

Biologiczne metody oczyszczania biogazu polegają na jego filtracji przez porowate, wilgotne złożo materiału organicznego (kora, torf, trociny i in.), zasiedlonego przez odpowiednie szczepy mikroorganizmów, filtracji na złożach ociekających, wypełnionych kształtkami ceramicznymi lub z tworzyw sztucznych, zasilanych zawiesiną osadu czynnego lub absorpcji w bioskruberach i oddzielnej biodegradacji. Jako metody niezbyt drogie i przyjazne środowisku, coraz częściej są stosowane do usuwania siarkowodoru z biogazu, przy wykorzystaniu chemotroficznych bakterii *Thiobacillus*, zdolnych do życia zarówno w warunkach tlenowych, jak i beztlenowych. Efektem odsiarczania jest siarka elementarna a CO_2 stanowi jedno ze źródeł węgla. Badania biodegradacji siloksanów D4 i D3 przy użyciu laboratoryjnego biofiltru [1,25] wykazały, że mogą one stanowić jedyne źródło węgla dla bakterii *Pseudomonas* wyizolowanych z zawiesiny osadu pochodzącej z oczyszczalni ścieków miejskich. Istnieje

również wiele doniesień literaturowych wskazujących na możliwość rozkładu D4, dimetylosilanodiolu (produkt pośredni biodegradacji cyklicznych siloksanów) i in. lotnych związków krzemu przez szczepy *Agrobacterium*, *Arthrobacter* i grzyby *Fusarium oxysporium*. Niektóre z nich dobrze sobie radzą w warunkach beztlenowych, co może być szczególnie przydatną cechą w przypadku biogazu. Końcowymi produktami biodegradacji siloksanów są kwasy krzemowe, CO₂ i woda. Jednak wśród produktów pośrednich może pojawić się formaldehyd [32]. Stosowanie biologicznych metod usuwania siloksanów jest również problematyczne ze względu na ich słabą rozpuszczalność w wodzie. Z tego powodu powinien zostać zapewniony odpowiednio długi czas kontaktu, co wiąże się z wysokimi kosztami inwestycyjnymi. Pewne nadzieje stwarzają badania nad wyizolowaniem mikroorganizmów wytwarzających biosurfaktanty (potrafią to m.in. bakterie z rodzaju *Pseudomonas*), które zwiększają rozpuszczalność siloksanów. Możliwe też jest zastosowanie specyficznych enzymów w tym celu [32]. Przyszłościowym rozwiązaniem mogłoby być równoczesne biologiczne usuwanie siloksanów i siarkowodoru, w warunkach beztlenowych lub z niewielkim dodatkiem tlenu.

3.5. METODY ADSORPCYJNE

Do adsorpcyjnego usuwania siloksanów z biogazu komercyjnie zastosowanie znalazły węgle aktywne, silikażele i tlenek glinu. Podejmowano również próby wykorzystania zeolitów, minerałów glinokrzemianowych i adsorbentów polimerowych. Ze względu na prostotę procesu, wysoką skuteczność, umiarkowane koszty i równoczesne usuwanie związków siarki, chloru, fluoru, lotnych związków krzemu i NMLZO, najczęściej stosowana jest adsorpcja z wykorzystaniem węgla aktywnego. Jego dodatkowa aktywacja uzyskiwana jest np. przez impregnację jodkiem potasu i dodatek zeolitów mineralnych, jak to ma miejsce w metodzie Bicabox. Wdrożony tego typu system oczyszczania we wrocławskiej oczyszczalni ścieków składa się z czterech kolumn adsorpcyjnych mogących pracować szeregowo lub równoległe, współpracujących z wymiennikowym systemem osuszania typu Draxel – firmy Siga-Tech. Złoże po nasyceniu wymieniane jest na nowe a okres jego żywotności wynosi ok. 1 roku. Jak wykazały wyniki badań własnych [20,21], skuteczność oczyszczania istotnie różni się dla różnych siloksanów. W przypadku D4 i D5 wynosiła odpowiednio: 63 i 96%. Tak duża różnica wynikała prawdopodobnie z niżej wspomnianego wypierania tego pierwszego przez drugi. Oprócz KJ do impregnacji znajdują zastosowanie sole Cu i Cr a także alkalia (np. KOH). Wg [16] impregnacja alkaliczna, wspomagająca odsiarczanie, nie powoduje zwiększenia zdolności sorpcyjnej względem siloksanów. Zwiększyć ją może impregnacja solami Cu i Cr, jednak skutkować to może problemami z bezpiecznym zagospodarowaniem lub składowaniem zużytego sorbentu. Metoda wymaga dokładnego odpylenia i osuszenia biogazu do wilgotności względnej poniżej 50%. Istotną wadą węgli aktywnych w aspekcie oczyszczania biogazu jest mała selektyw-

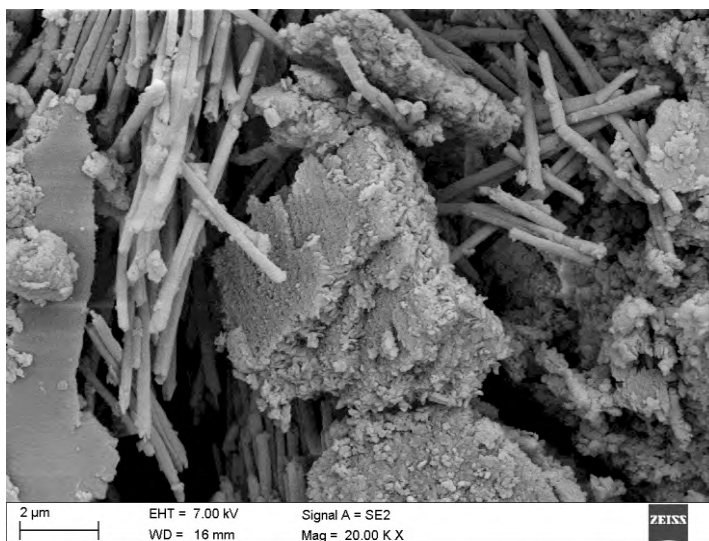
ność. Obecność związków siarki i chloru może istotnie ograniczyć zdolność sorpcyjną względem siloksanów. Problemem jest też konkurująca adsorpcja, czyli możliwość wypierania wcześniej zaadsorbowanych siloksanów przez LZO i wilgoć [4], a także lżejszych siloksanów przez cięższe (np. D4 przez D5 [22,24]). Generalnie, siloksany o mniejszej masie i strukturze łańcuchowej szybciej przebijają złożę niż cięższe związki cykliczne. Największą wadą węgla aktywnego, przekładającą się bezpośrednio na koszty oczyszczania, jest polimeryzacja niektórych siloksanów w jego porach. Powoduje to dezaktywację sorbentu i uniemożliwia regenerację, w efekcie czego zużyty sorbent staje się uciążliwym odpadem. Efektu tego nie obserwuje się w przypadku takich sorbentów jak silikażele i zeolity. Inną przewagą tych dwóch ostatnich jest kilkukrotnie mniejsza zdolność pochłaniania metanu w temperaturze 25 °C [35]. Wg [31], zdolność sorpcyjna silikażelu względem siloksanów wynosi ponad 100 mg/g, tj. ok. 10 razy więcej niż w przypadku węgla aktywnego. Warunkiem jest jednak osuszenie biogazu do wilgotności względnej poniżej 10% (ze wzrostem wilgotności gwałtownie spada). W przeciwieństwie do węgla aktywnego, termiczna regeneracja silikażelu za pomocą strumienia gorącego powietrza jest bezproblemowa. Silikażele nie nadają się jednak do kompleksowego oczyszczania biogazu, gdyż nie są aktywne względem związków siarki. Wyniki badań [23] wykazały, że spośród adsorbentów: węgiel aktywny, zeolit 13X i tlenek glinu, największą zdolność pochłaniania D4 ma ten ostatni a najmniejszą zeolit. Tlenek glinu podlegał regeneracji, jednak autorzy nie podają jej warunków ani skuteczności. Spośród zeolitów syntetycznych 13X i 8A, większą zdolność sorpcyjną D4 wykazuje 8A [24]. Oba zeolity mają bardzo dobre właściwości użytkowe (wytrzymałość mechaniczna, odporność na wysokie temperatury i kwasy) i dobrą selektywność. Zdolność pochłaniania siloksanów (ale mniejszą niż silikażel i węgiel aktywny) posiadają również adsorbenty polimerowe Tenax i XAD II.

Na tle przedstawionej analizy przydatności popularnych adsorbentów do usuwania siloksanów i innych zanieczyszczeń, konkurencyjnym, zwłaszcza w aspekcie kompleksowego oczyszczania biogazu, wydaje się być opisany niżej haloizyt.

4. HALOIZYT JAKO POTENCJALNY SORBENT SILOKSANÓW I INNYCH ZANIECZYSZCZEŃ ZAWARTYCH W BIOGAZIE

Haloizyt ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) jest naturalnym minerałem glinokrzemianowym pochodzenia wulkanicznego, który powstał w wyniku dehydratacji hydrohaloizytu, czyli uwodnionego krzemianu warstwowego $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Należy do grupy kopalin kaolinitowych. Składa się z dwóch warstw – tetraedrycznej (krzemowa) i oktaedrycznej (glinowa), wewnątrz której znajduje się atom glinu połączony z grupami hydroksylowymi. W składzie kopaliny znajdują się również metale (Fe, Ti, Mg,

Cr, Ni, Cu), mające prawdopodobnie istotny wpływ na jej właściwości sorpcyjne. Modele struktur kryształu haloizytu przedstawiono graficznie i scharakteryzowano w pracach [9,12,30]. Haloizyt jest zbudowany z nanopłytek, między którymi są puste przestrzenie o szerokości rzędu 1 nm, i nanorurek powstałych ze zwiniętych płytek o średnicy ok. kilkudziesięciu nm i długości do kilku μm (rys. 1), zależnie od warunków krystalizacji. Dzięki takiej budowie posiada liczne micro-, mezo- i makropory, zapewniające względnie dużą powierzchnię właściwą. W przypadku surowej kopaliny wynosi ona 65–80 m^2/g , a po obróbce fizykochemicznej – sięga 500 m^2/g . Obróbka polega na mechanicznym kruszeniu, aktywacji kwasem siarkowym i kalcynacji wysokotemperaturowej [5,13]. Istotną właściwością, z punktu widzenia kosztów eksploatacyjnych instalacji, jest duża porowatość sorbentu (do 85%), zapewniająca małe opory przepływu biogazu.



Rys. 1. Obraz mikroskopowy struktury haloizytu z kopalni Dunino [9]

W Polsce występuje jedno z największych złóż haloizytu na świecie (wydobywany jest też w USA i Nowej Zelandii). Zasoby złoża „Dunino” k. Legnicy szacowane są na ok. 12 mln Mg [10]. Jest to jednorodne złożo o małej grubości nadkładu (0,5–1 m), dzięki czemu koszty jego wydobywania metodą odkrywkową są niskie. Cechą, która szczególnie predysponuje go do zastosowań biogazowych jest zdolność do równoczesnego usuwania siloksanów, siarkowodoru, amoniaku i NMLZO. Nadaje się również do dezodoryzacji powietrza wentylacyjnego, np. z pomieszczeń magazynowych substratów. Perspektywnym sposobem wykorzystania haloizytu w procesie oczyszczania biogazu może być połączenie adsorpcji siloksanów z biologicznym usuwaniem siarkowodoru w biofiltrze z wypełnieniem haloizytowym [30].

Haloizyt jest obojętny dla środowiska, wytrzymały mechanicznie (niezależnie od swojej wilgotności), odporny termicznie i chemicznie [7] oraz relatywnie tani. Polskim producentem sorbentu na bazie haloizytu jest PT-H INTERMARK w Gliwicach. Zależnie od granulacji i przeznaczenia jego cena wynosi od 2,5 do 5 zł/kg, tj. od 0,7 do 1,3 USD/kg i jest konkurencyjna do ceny węgla aktywnego (2–5 USD/kg), silikażu (1–2 USD/kg) i sit molekularnych (> 1 USD/kg).

Jak wynika z badań przeprowadzonych na oczyszczalni ścieków Aquanet w Poznaniu [30], skuteczność sorpcji siloksanów wahała się w zakresie 78–99%, niezależnie od stężenia H_2S . Stężenia siloksanów ($<5,5 \text{ mg/m}_n^3$) i siarkowodoru ($<60 \text{ mg/m}_n^3$) na wyjściu adsorbera ze złożem spreparowanym na bazie haloizytu były na akceptowalnym poziomie dla silników wykorzystywanych w agregatach prądotwórczych. Wg [8] możliwe jest nawet głębsze odsiarczenie biogazu na złożu haloizytowym, do poziomu poniżej 3 mg/m_n^3 . Jak podali Autorzy [30], sorbent może być poddawany wielokrotnej regeneracji, a po jego zużyciu, wykorzystany jako komponent nawozów. Nie potwierdziły tego jednak badania [13], które wykazały, że przekompostowany wraz z materiałem organicznym (pomiót kurzy, słoma i torf), wykorzystany sorbent haloizytowy, po zmieszaniu z glebą, obniżał plonowanie roślin i wpływał negatywnie na bezkręgowce glebowe. Powody i mechanizmy takiego działania nie zostały wyjaśnione, poza sugestią, że przyczynić się do tego mógł nie do końca wypłukany przed procesem prażenia kwas siarkowy, użyty do aktywacji sorbentu. Problem ten wymaga dalszych badań. Skutecznymi i bezpiecznymi sposobami utylizacji zużytego sorbentu mogą być: wykorzystanie w procesie wypalania klinkieru w piecu cementowym (ze względu na wysoką temperaturę i długi czas kontaktu), w hutnictwie aluminium (źródło Al) oraz w produkcji materiałów budowlanych (dobra izolacyjność i wytrzymałość mechaniczna).

5. PODSUMOWANIE

Pomimo braku możliwości regeneracji, zróżnicowanej zdolności sorpcyjnej w stosunku do różnych siloksanów, problemów z utylizacją zużytego sorbentu, konieczności częstej wymiany złoża, małej selektywności, adsorpcji konkurującej i konieczności wstępnego osuszenia biogazu, metody adsorpcyjne z wykorzystaniem węgla aktywnego są nadal najpowszechniej stosowane do kompleksowego oczyszczania biogazu. Jednak, jak wynika z przedstawionych w niniejszym artykule wyników badań, do usuwania siloksanów bardziej nadają się silikażele i tlenek glinu, a do kompleksowego oczyszczania biogazu, w polskich warunkach, konkurencyjny może stać się adsorbent na bazie haloizytu – glinokrzemianowego minerału rodzimego, należącego do grupy kopaliny kaolinitowych, którego jedne z największych złóż znajdują się w Polsce. Ze względu na swą unikatową budowę i właściwości (duża porowatość i powierzchnia

właściwa, wytrzymałość mechaniczna, odporność termiczna i chemiczna, niewrażliwość na wilgoć), sorbent wytwarzany na jego bazie nadaje się szczególnie jako uniwersalne złożo adsorpcyjne do równoczesnego usuwania różnych zanieczyszczeń zawartych w biogazie. Jest ponadto konkurencyjny cenowo oraz podatny na wielokrotną regenerację. Oprócz oczyszczania biogazu, może być wykorzystany w biogazowni do dezodoryzacji powietrza wentylacyjnego. Przedstawione wyniki badań potwierdziły wysoką skuteczność sorbentu haloizytowego w stosunku do siloksanów i siarkowodoru, zapewniającą dotrzymanie wymogów jakościowych w przypadku spalania biogazu w silnikach agregatów prądotwórczych, co jest dominującym sposobem jego wykorzystania w Polsce. Przy okazji mogą być usuwane NMLZO, w tym halogenki, oraz amoniak, pary rtęci i in. Aby zapewnić głębsze oczyszczanie i dłuższą żywotność sorbentu metoda powinna być uzupełniona o stopień wstępnego osuszania biogazu metodą kondensacyjną i odpylania. Interesująca byłaby też próba połączenia metody adsorpcji na haloizycie z biofiltracją w tym samym urządzeniu.

O ostatecznej przydatności haloizytu jako sorbentu przemysłowego zdecydują dalsze badania nad metodami jego obróbki fizykochemicznej oraz optymalnym składem i uziarnieniem, pojemnością sorpcyjną, podatnością na regenerację i sposobami jej realizacji oraz nad bezpiecznymi dla środowiska sposobami utylizacji zużytego sorbentu.

LITERATURA

- [1] ACCETTOLA F., GUEBITZ G.M., SCHOEFTNER R., *Siloxane removal from biogas by biofiltration: biodegradation studies*. Clean Techn. Environmetal Policy, 2008, Vol. 10, No. 2, 211–218 .
- [2] Ajhar M., Melin T., *Siloxane removal with gas permeation membranes*, Desalination, 2006, Vol. 200, 234–235.
- [3] AJHAR M., TRAVESSET M., YUCE S., MELIN T., *Siloxane removal from landfill and digester gas – A technology overview*, Bioresource Technology, 2010, Vol. 101, 2913–2923.
- [4] ARNOLD M., KAJOLINNA T., *Development of on-line measurement techniques for siloxanes and other trace compounds in biogas*, Waste Management, 2010, Vol. 30, No. 6, 1011–1017.
- [5] BOHDZIEWICZ J., CEBULA J., MROWIEC B., PIOTROWSKI K., PROKOPENKO O., SAKIEWICZ P., SOŁTYS J., *Application of the halloysite-based sorbent for agricultural biogas purification and elongation of the internal combustion engine life*, Науковий вісник Національного університету біоресурсів і природокористування України. Серія: Техніка та енергетика АПК., 2015, Vol. 209, No. 1, 25–31.
- [6] CHOTTIER C., CHATAIN V., JULIEN J., DUMONT N., LÉBOUIL D., GERMAIN P., *Volatile organic silicon compounds in biogases: development of sampling and analytical methods for total silicon quantification by ICP-OES*, The Scientific World Journal, Hindawi Publ. Corp., 2014, Article ID 537080, 1–7.
- [7] CEBULA J., SOŁTYS J., *Usuwanie lotnych związków siarki z biogazu wytwarzanego w mikrobiogazowni rolniczej z wykorzystaniem sorbentu haloizytowego*, Bałtyckie Forum Biogazu, Gdańsk-Wrzeszcz, 2012. www.imp.gda.pl/bf2016/BF2012/prezentacje/p254.pdf (22.04.2016).
- [8] CEBULA J., SOŁTYS J., *Usuwanie lotnych związków siarki z biogazu wytwarzanego w mikrobiogazowni rolniczej z wykorzystaniem nowego sorbentu*, EKOENERGETYKA – BIOGAZ. Wyniki badań, technologie, prawo i ekonomika w rejonie Morza Bałtyckiego, red.: A. Cenian, J. Gołaszewski, T. Noch, Bałtyckie Forum Biogazu, Gdańsk 2012.

- [9] CEBULA J., SAKIEWICZ P., PIOTROWSKI K., SOŁTYS J., WILK R., NOWICKI M., *Zastosowanie wielofunkcyjnego sorbentu haloizytowego HALOFILL™ do oczyszczania złożonych mieszanin gazów odlotowych wytwarzanych w wybranych procesach biotechnologicznych*, Materiały konferencyjne „Sorbenty Mineralne”, Kraków 2015.
- [10] Centrum Informacji Ekologicznej, <http://ekologia-info.enginepro.pl/>, (16.04.2016).
- [11] DEWIL R., APPELS L., BAEYENS J., *Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes*, Energy Conversion and Management, 2006, Vol. 47, No. 13–14, 1711–1722.
- [12] DUARTE H.A., LOURENÇO M.P., HEINE T., GUIMARÃES L., *Clay Mineral Nanotubes: Stability, Structure and Properties*, Stoichiometry and Materials Science - When Numbers Matter, Alessio Innocenti (Ed.), InTech, 2012, <http://www.intechopen.com/books/stoichiometry-and-materials-science-when-numbers-matter/clay-mineral-nanotubes-stability-structure-and-properties-> (22.04.2016).
- [13] DURKALEC M., OPALIŃSKI S., SPIAK Z., KORCZYŃSKI M., CHOJNACKA K., *Ocena toksyczności przekompostowanych sorbentów glinokrzemianowych stosowanych do filtracji powietrza*, Przemysł Chemiczny, 2011, Vol. 90, No. 5, 742–746.
- [14] EA, *Guidance on gas treatment technologies for landfill gas engines*, LFTGN06 v2, Environment Agency, Bristol BS32 4UD, UK, 2010, www.environment-agency.gov.uk (22.04.2016).
- [15] EPRI, *Assessment of Fuel Gas Cleanup Systems for Waste Gas Fueled Power Generation*. Electric Power Research Institute, 1012763, Technical Update, California 2006.
- [16] FINOCCHIO E., MONTANARI T., GARUTI G., PISTARINO CH., FEDERICI F., CUGINO M., BUSCA G., *Purification of biogases from siloxanes by adsorption: on the regenerability of activated carbon sorbents*, Energy&Fuels, 2009, Vol. 23, No. 8, 4156–4159.
- [17] GAJ K., CYBULSKA-SZULC H., KNOP F., MECH J., MENDYKA B., ROBASZKIEWICZ J., *Składowiska odpadów komunalnych jako źródła emisji zanieczyszczeń powietrza*, Chemia i Inżynieria Ekologiczna, 1999, Vol. 6, No. 4, 337–344.
- [18] GAJ K., CYBULSKA-SZULC H., KNOP F., STEININGER M., *Examination of biogas hydrogen sulphide sorption on a layer of activated bog ore*, Environ. Prot. Eng., 2008, Vol. 34, No. 4, 33–41.
- [19] GAJ K., CYBULSKA-SZULC H., *Time changeability model of the bog ore sorption ability*, Ecol. Chem. Eng. S, 2014, Vol. 21, No. 1, 113–123.
- [20] GAJ K., CIOŁEK J., PAKULUK A., STEININGER M., *Siloksany w biogazie – geneza, zagrożenia, problemy analityczne*, GWiTS, 2014, Vol. 88, No. 10, 394–397.
- [21] GAJ K., PAKULUK A., *Volatile methyl siloxanes as a potential hazardous air pollutants*, Pol. J. Environ. Stud., 2015, Vol. 24, No. 3, 937–943.
- [22] HUPPMANN R., LOHOFF H.W., SCHRÖDER H.F., *Cyclic siloxanes in the biological waste water treatment process – Determination, quantification and possibilities of elimination*, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 1996, Vol. 354, No. 1, 66–71.
- [23] LEE S.H., CHO W., SONG T.Y., KIM H., LEE W.J., LEE Y.CH., BAEK Y., *Removal process of octamethylcyclotetrasiloxane from biogas in sewage treatment plant*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2001, Vol. 7, No. 5, 276–280.
- [24] MATSUI T., IMAMURA S., *Removal of siloxane from digestion gas of sewage sludge*, Bioresource Technology, 2010, Vol. 101, No. 1, S29–S32.
- [25] MUNOZ. R., JEISON D., *A review on the state-of-the-art of physical/chemical and biological technologies for biogas upgrading*, Rev Environ Sci Biotechnol, 2015, Vol. 14, No. 4, 727–759.
- [26] PIECHOTA G., IGLIŃSKI B., BUCZKOWSKI R., *An experimental approach for the development of direct-absorption sampling method for determination of trimethylsilanol and volatile methylsiloxanes by the GC-MS technique in landfill gas*, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2015, Vol. 95, No. 9, 867–877.
- [27] RAICH-MONTIU J., RIBAS-FONT C., DE ARESPOCHAGA N., ROIG-TORRES E., BROTO-PUIG F., CREST M., BOUCHY L., CORTINA J.L., *Analytical methodology for sampling and*

- analysing eight siloxanes and trimethylsilanol in biogas from different wastewater treatment plants in Europe*, *Analytica Chimica Acta*, 2014, Vol. 812, 83–91.
- [28] RASI S., LEHTINEN J., RINTALA J., *Determination of organic silicon compounds in biogas from wastewater treatments plants, landfills, and co-digestion plants*, *Renewable Energy*, 2010, Vol. 35, No. 12, 2666–2673.
- [29] RASI S., LÄNTELÄ J., RINTALA J., *Trace compounds affecting biogas energy utilisation – A review*, *Energy Conversion and Management*, 2011, Vol. 52, No. 12, 3369–3375.
- [30] SAKIEWICZ P., CEBULA J., PIOTROWSKI K., NOWOSIELSKI R., WILK R., NOWICKI M., *Application of micro- and nanostructural multifunctional halloysite-based sorbents from DUNINO deposit in selected biotechnological processes*, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 2015, Vol. 69, No. 2, 69–78.
- [31] SCHWEIGKOFER M., NIESSNER R., *Removal of siloxanes in biogases*, *Journal of Hazardous Materials*, 2001, Vol. 83, No. 3, 183–196.
- [32] SOREANU G., BELAND M., FALLETTA P., EDMONSON K., SVOBODA L., AL-JAMAL M., SETO P., *Approaches concerning siloxane removal from biogas - A review*, *Canadian Biosystems Engineering*, 2011, Vol. 53, 8.1–8.18.
- [33] STODDART J., ZHU M., STAINES J., ROTHERY E., AND LEWICKI R., *Experience with halogenated hydrocarbons removal from landfill gas*, [w:] *Proceedings of the Sardinia 1999, 7th Sardinia International Waste Management and Landfill Symposium*, Cagliari, Italy, 1999.
- [34] WHELESS E., PIERCE J., *Siloxanes in landfill and digester gas update*, SWANA 27th LFG Conference, SCS Energy, San Antonio, California 2004.
- [35] YANG R.T., *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey 2003.
- [36] ZAMORSKA-WOJDYŁA D., GAJ K., HOŁTRA A., SITARSKA M., *Quality evaluation of biogas and selected methods of its analysis*, *Ecological Chemistry and Engineering S*, 2012, Vol. 19, No. 1, 77–87.

HALLOYSITE AS A PERSPECTIVE SORBENT FOR SILOXANES REMOVAL FROM BIOGAS IN TERMS OF ITS COMPREHENSIVE PURIFICATION

The article analyzed and systematized implemented and prospective methods for removing volatile organic-silicon compounds in terms of its comprehensive treatment before burning in gas engines of power generators. The result of the analysis is to propose halloysite as a future-proof, regenerable, versatile and competitive in the Polish conditions sorbent, which after physico-chemical treatment, can be used for the simultaneous removal of siloxanes, hydrogen sulphide, ammonia, NMVOCs et al. impurities contained in the biogas. The directions for necessary research and potential safe disposal of waste sorbent were identified.

*absorber, kolumna natryskowa, półka sitowo-komórkowa,
skuteczność odsiarczania, straty ciśnienia fazy gazowej,
modelowanie*

Michał GŁOMBA* Jerzy MAZUREK**

STRATY CIŚNIENIA FAZY GAZOWEJ I SKUTECZNOŚĆ JEJ ODSIARCZANIA W KOLUMNIE ABSORPCYJNEJ Z WBUDOWANĄ PÓLKĄ SITOWO-KOMÓRKOWĄ

W pracy przedstawiono nową konstrukcję perforowanej półki, którą nazwano półką sitowo-komórkową. Uzasadniono motywację do nadania jej takiej nazwy. Półkę tę wykonano warsztatowo, a następnie po wbudowaniu jej do wnętrza pionowego absorbera natryskowego, poddano ją badaniom pod względem strat ciśnienia fazy gazowej i skuteczności odsiarczania tej fazy w pionowym absorberze natryskowym. Wewnątrz absorbera zainstalowano 4 poziomy zraszania, a ciecz rozpylano 4 rozpylaczami strumieniowo-wirowymi. Uzyskane wyniki badań poddano analizie, która doprowadziła do opracowania 2 równań korelacyjnych. Jedno z nich opisuje straty ciśnienia fazy gazowej w funkcji zadanych podczas badań parametrów pracy absorbera z półką sitowo-komórkową, a drugie równanie przedstawia zależność skuteczności odsiarczania fazy gazowej w absorberze natryskowym z tą półką.

1. WSTĘP

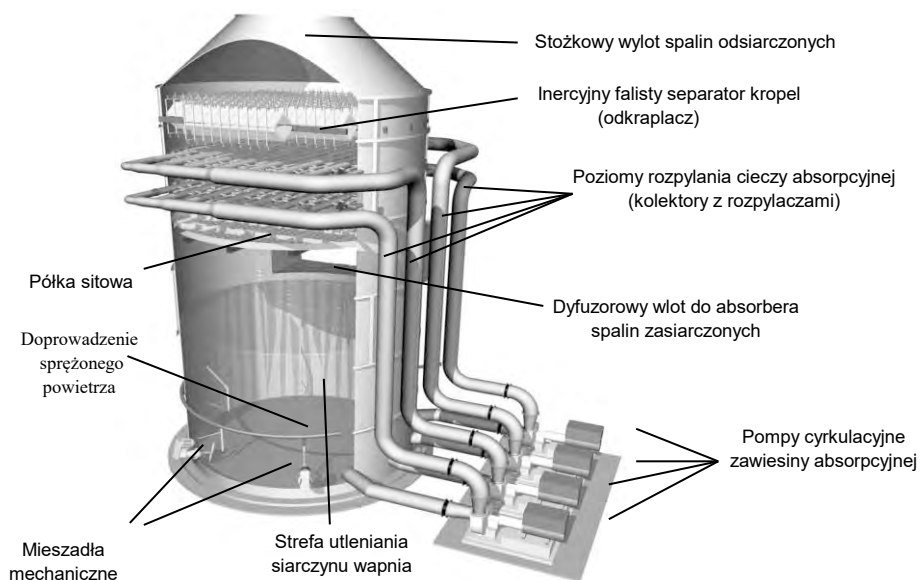
W procesach oczyszczania gazów odlotowych z zanieczyszczeń gazowych i pyłowych stosuje się m.in. aparaty natryskowe (skrubery natryskowe) i barbotażowe aparaty półkowe, które są tworem powstałym ze skojarzenia typowego absorbera natryskowego z typowym aparatem półkowym. W procesach odsiarczania gazów odlotowych według metod mokrych najwcześniej z uwagi na wiele korzystnych cech zastosowano przede wszystkim pionowe aparaty natryskowe. Rzadziej znajduje się poziome absorbery natryskowe, chociaż i takie w praktyce można spotkać. Przykład skrubera natryskowego z wbudowaną półką sitową nad wlotem spalin zsiarczonych do skrubera przedstawiono na rys. 1.

* Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Katedra W7/K3, ul. Norwida 4/6, bud. C-6, 50-373 Wrocław.

** RAFAKO S.A. Zakład Instalacji Odsiarczania Spalin, ul. Łąkowa 33, 47-400 Racibórz.

Stosowanie w absorberach natryskowych przegród sitowych (lub przegród inaczej sferforowanych) generuje następujące korzyści:

- zmniejszenie stosunku L/G ,
- zdecydowana poprawa dystrybucji fazy gazowej w przekroju absorbera,
- dłuższy czas przetrzymania cieczy absorpcyjnej w strefie absorpcji, przyczyniający się do zaabsorbowania większego strumienia masy SO_2 , czyli do zwiększenia skuteczności odsiarczania spalin,
- zwiększenie skuteczności usuwania ze spalin pyłu i SO_2 oraz HCl i HF ,
- zmniejszenie wydajności pomp recykulacyjnych zawiesziny absorpcyjnej i wysokości poziomów zraszania w absorberze,
- mniejszy pobór energii elektrycznej dla systemu IOS,
- zmniejszenie kosztów fundamentowania, rurociągów i wyposażenia elektrycznego,
- równoczesna kontrola rozpylaczy i kolektorów doprowadzających ciecz do rozpylaczy.



Rys. 1. Schemat skrubera natryskowego z półką sitową (pobrano z [1])

Stosowanie w absorberach natryskowych przegród sitowych (lub przegród inaczej sferforowanych) generuje następujące korzyści, jak:

- zmniejszenie stosunku L/G ,
- zdecydowana poprawa dystrybucji fazy gazowej w przekroju absorbera,
- dłuższy czas przetrzymania cieczy absorpcyjnej w strefie absorpcji, przyczynia-

jący się do zaabsorbowania większego strumienia masy SO_2 , czyli do zwiększenia skuteczności odsiarczania spalin,

- zwiększenie skuteczności usuwania ze spalin pyłu i SO_2 oraz HCl i HF ,
- zmniejszenie wydajności pomp recyrkulacyjnych zawiesiny absorpcyjnej i wysokości poziomów zraszania w absorberze,
- mniejszy pobór energii elektrycznej dla systemu IOS,
- zmniejszenie kosztów fundamentowania, rurociągów i wyposażenia elektrycznego,
- równoczesna kontrola rozpylaczy i kolektorów doprowadzających ciecz do rozpylaczy.

1.1. ZALETY STOSOWANIA PERFOROWANYCH PÓLEK W APARATACH DO REALIZACJI PROCESÓW WYMIANY MASY I ODPYLANIA GAZÓW

Stosowanie przegród sitowych ma również następujące zalety:

- zmniejszenie wysokości absorbera, zmniejszenie wysokości tłoczenia pomp zawiesiny absorpcyjnej,
- poprawa rozdziału (dystrybucji) strumienia gazów w przekroju poprzecznym absorbera,
- stworzenie rezerwy wydajności poziomów zraszania i zwiększenie ich dyspozycyjności,
- zmniejszenie ryzyka niedrożności rurociągów cieczowych.

Przegrodę sitową można zmontować w absorberze z elementów w postaci perforowanych korytek wykonanych z odpornej na agresywne właściwości środowiska ich pracy z odpowiednich stali, polietylenu lub z polipropylenu.

1.2. PODSTAWY PROJEKTOWANIA PERFOROWANYCH PÓLEK WBUDOWANYCH DO SKRUBERÓW NATRYSKOWYCH.

Projektując półkę sitową należy mieć na uwadze 2 zasadnicze cele. Są to:

- dążenia do uzyskania jak najmniejszych strat ciśnienia fazy gazowej w aparacie z półką sitową,
- uzyskanie możliwie największej skuteczności prowadzonego w takim aparacie procesu,
- oczyszczania gazów odlotowych (spalin kotłowych) z zanieczyszczeń gazowych, przede wszystkim z SO_2 , a przy okazji również z HCl i HF oraz popiołu lotnego, który niekiedy, nawet za elektrofiltrem, występuje w spalinach w stężeniach prowadzących do przekroczenia dozwolonej emisji pyłów do atmosfery.

Jak z powyższych konkluzji wynika, występują tutaj dwa problemy do jednoczesnego rozwiązania:

- pierwszy z nich jest natury hydraulicznej, ponieważ dotyczy określenia strat ciśnienia fazy gazowej, wynikających z oporów przepływu tej fazy przede wszystkim przez perforowaną półkę sitową, na której tworzy się warstwa cieczy i powstającej z niej piany,
- drugi polega na przeprowadzeniu obliczeń wymiany masy między fazą ciekłą i gazową, która zachodzi na powierzchni kontaktu tych faz; przede wszystkim w pęcherzykach piany.

Obydwa te procesy zależą od wielkości (średnicy) i liczby otworów perforacji w półce. Należy zwrócić uwagę na to, że przez te otwory przepływają w przeciwnych kierunkach (przeciwprądowo) obie fazy. Od stopnia obciążenia półki strumieniami gazu i cieczy zależą straty ciśnienia fazy gazowej na półce i efekt oczyszczania spalin. na półkach bezprzelewowych (przewalowych).

Z praktyki wiadomo, że na półkach zachodzi stosunkowo małe spiętrzenie cieczy i dlatego nadają się one szczególnie wtedy, kiedy występuje duży strumień cieczy w stosunku do strumienia gazu (stosunek L/G), a z takim przypadkiem mamy do czynienia podczas odsiarczania spalin kotłowych. To dowodzi, że średnica otworów półki i ich liczba mają zasadniczy wpływ na prawidłową pracę takich aparatów.

Przy okazji należy zwrócić uwagę na fakt, że półki wymagają bardzo starannego zamontowania w aparacie w poziomie, ponieważ w przeciwnym razie występuje kanalikowanie faz przez warstwę gazowo ciekłą na półce i ona nie pracuje w optymalnych warunkach hydrodynamicznych.

Minimalna ilość spiętrzającej się cieczy na półce, wpływająca na równomierność jej rozdziału w otworach (minimalne spiętrzenie) wynosi ok. 12 mm. Maksymalny przepływ gazu przez otwory półki obserwuje się wtedy, gdy ciecz przestaje przepływać otworami przez półkę w dół, a półka jest zalewana cieczą. Prędkość maksymalna fazy gazowej w otworach jest funkcją gęstości gazu i cieczy, średnicy otworków w półce, wyjściowej wysokości warstwy cieczy na półce (bez udziału pęcherzyków gazu) oraz napięcia powierzchniowego cieczy.

Aby wyznaczyć prędkość maksymalną w otworach półki, można zastosować uproszczone równanie Edulgiego (1) [2] w postaci

$$w_{go\ kr} \cdot \rho_g^{0,5} = K - 22,9(1 - 39,4 \cdot d_o) \quad (1)$$

gdzie: $w_{go\ kr}$ – maksymalna prędkość gazu w otworze,

ρ_g – gęstość fazy gazowej, kg/m^3 ,

K – stała zależna od geometrii otworu, stanu jego krawędzi od strony wlotu i wylotu fazy gazowej i rodzaju materiału, z którego półka jest wykonana,

d_o – rzeczywista lub równoważna średnica otworu perforacji półki, m.

Wartość stałej K występującej w równaniu (1) można obliczyć wg równania (2) [1]

$$K = 2,122 \ln h_o + 36,407 \quad (2)$$

gdzie: h_o – wysokość warstwy cieczy na półce sitowej, m.

Dolny i górny zakres zalecanej prędkości przepływu spalin w absorberze wyposażonym w półkę sitową można wyznaczyć wg równania (3) [3].

Ma ono postać

$$w_{kr} = k(1 - \tau)\omega \sqrt{\frac{\rho_c}{\rho_g}} \quad (3)$$

gdzie: k – współczynnik,

ω – udział powierzchni otworów w całkowitej powierzchni półki sitowej,

τ – udział powierzchni przekroju otworu zajętego przeciekającą nim cieczą.

Wartość udziału τ określono równaniem (4)

$$\tau = \frac{\left[\left(\frac{\bar{L}}{\bar{G}} \right)^2 \left(\frac{\rho_g}{\rho_c} \zeta \alpha^2 \right) \right]^{0,33}}{1 + \left[\left(\frac{\bar{L}}{\bar{G}} \right)^2 \left(\frac{\rho_g}{\rho_c} \zeta \alpha^2 \right) \right]^{0,33}} \quad (4)$$

w którym: \bar{L} i \bar{G} – masowe strumienie cieczy i gazu, kg/s,

$\alpha = 0,62$ (wsp. wypływu cieczy z otworu w półce),

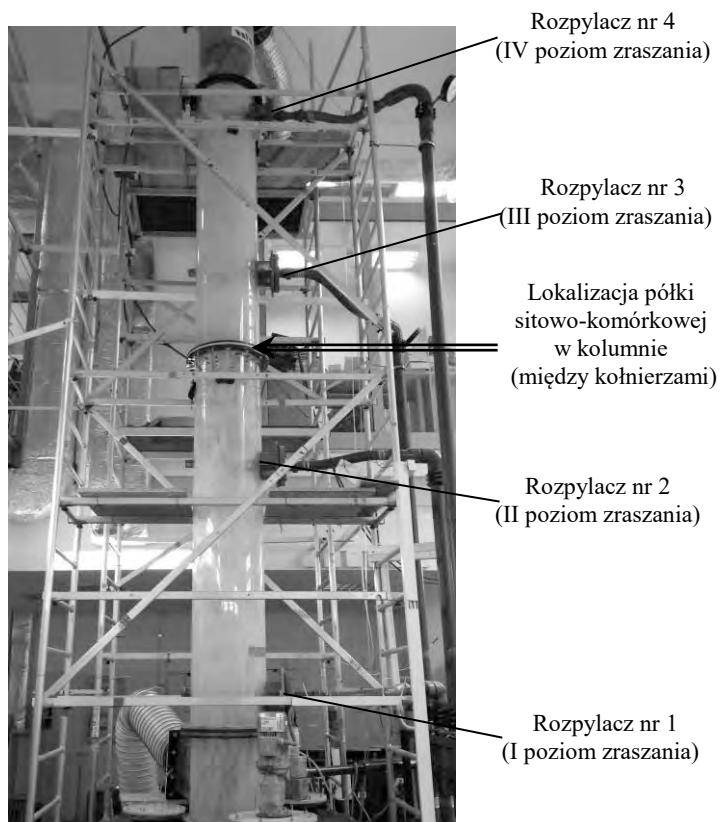
ζ – wsp. oporu suchej półki.

2. LABORATORYJNE STANOWISKO BADAWCZE

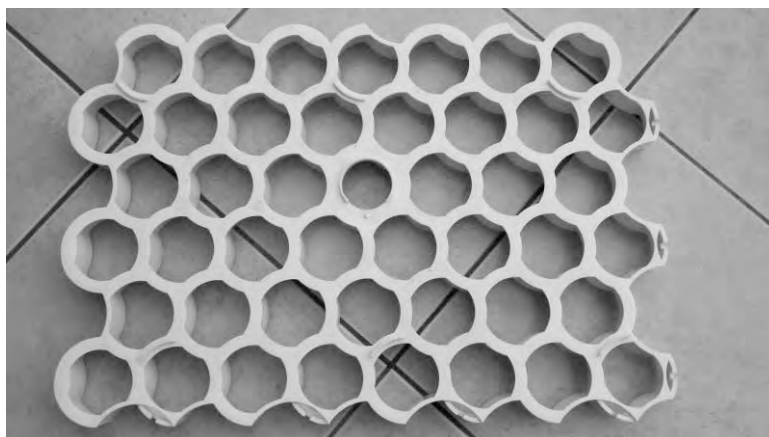
Przedstawione w pracy badania przeprowadzono na stanowisku laboratoryjnym w hali technologicznej należącej do Wydziału W-7 Politechniki Wrocławskiej. Obiektem badanym była pionowa kolumna natryskowa o średnicy wewnętrznej 384 mm, zmontowana z kilku połączonych kołnierzowo segmentów (rys. 2).

Zawieszoną absorpcyjną w kolumnie rozpylano rozpylaczami strumieniowo wirowymi. Konstrukcja kolumny umożliwia dokonywanie zmiany kierunku rozpylania zawiesiny pionowo w dół kolumny lub w górę. Podczas eksperymentów ciecz można rozpylać równocześnie jednym lub nawet 4 rozpylaczami. Do skonstruowania półki sitowo-komórkowej wykorzystano dostępną w handlu (dział materiałów budowlanych) tzw. kratę chodnikową wykonaną z polietylenu.

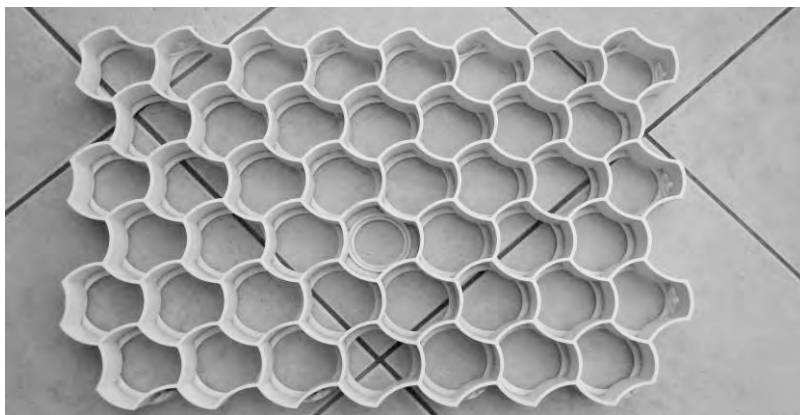
Na rys. 3 pokazano widok kraty od strony napływu na nią fazy gazowej, a widok po stronie wypływu fazy gazowej z otworów półki na rys. 4. Można na nim zauważyć, że każdy otwór jest otoczony ścianką o wysokości 35 mm, co sprawia wrażenie, że powierzchnia perforacji półki jest podzielona na szereg komórek, które indywidualnie ustalają kierunek przepływu fazy gazowej w przekroju półki i równomierne obciążają otwory perforacji cieczą oraz tworzącą się pianą na półce. To rozwiązanie konstrukcyjne dla odróżnienia od innych opracowanych rozwiązań nazwano półką wg Modelu D. Wymiary otworu (oczka - komórki) kraty podano na rys. 5.



Rys. 2. Laboracyjne stanowisko badawcze



Rys. 3. Krata chodnikowa wykorzystana do przygotowania konstrukcji półki sitowo-komórkowej
- widok od strony dopływu do niej fazy gazowej



Rys. 4. Krata chodnikowa wykorzystana do przygotowania konstrukcji półki sitowo-komórkowej - widok od strony wypływu fazy gazowej z półki.

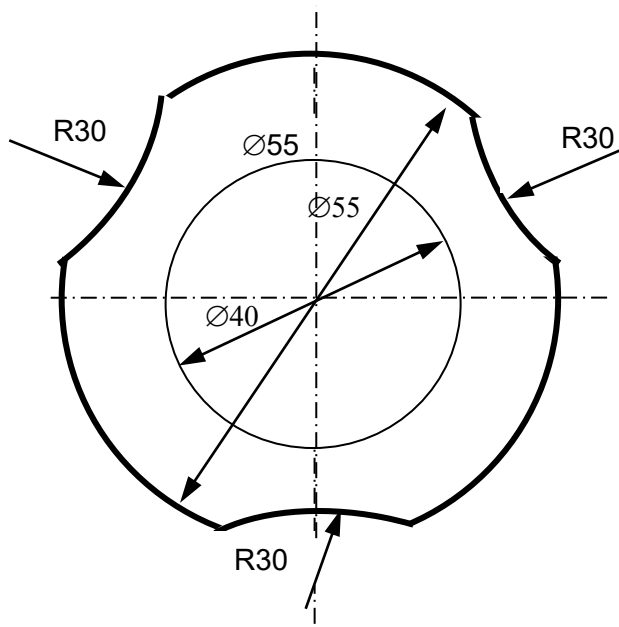
Pozostałe wymiary i charakterystyczne parametry kraty jako półki sitowej są następujące:

- podziałka rozmieszczenia oczek (otworów) w półce $t = 65$ mm,
- wysokość półki wraz ze ścianką otaczającą otwór $h_p = 35$ mm,
- powierzchnia handlowego elementu kraty (1 szt.) brutto $0,2$ m²,
- średnica półki objęta perforacją $d_p = 360$ mm,
- średnica zewnętrzna oczka kraty sitowej $d_{ok} = 55$ mm,
- liczba otworów sitowych w półce $n = 28$ szt.,
- powierzchnia oczek w półce sitowej $S = 0,0665$ m²,
- powierzchnia półki $S_{brutto} = 0,102$ m²,
- udział przekroju swobodnego w półce sitowej $\varepsilon = S/S_{brutto} = 0,652$ m²/m²,
- prędkość gazów w otworach półki sitowej: dla $w_g = 2,0$ m/s $w_{gp} = 3,067$ m/s,
a dla $w_g = 4,0$ m/s prędkość fazy gazowej w otworach półki $w_{gp} = 6,135$ m/s.

Kompletną półkę, przygotowaną do wbudowania w kolumnę natryskową, pokazano na rys. 6.

Należy przypuszczać (i jak wykazały próby ważenia tak zbudowanej półki) jest ona nadzwyczaj lekka, co jest jej immanentną cechą dodatnią. Masa półki może niekorzystnie wpływać na masę całego skrubera, ale zastosowana tutaj konstrukcja przesądza o jej lekkości.

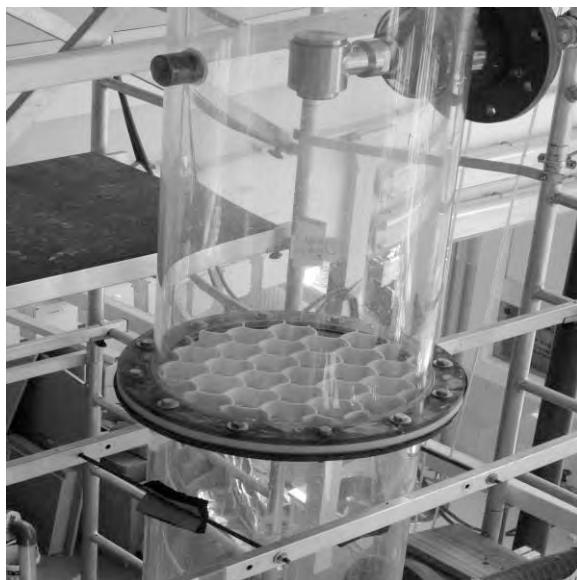
Widok zmontowanej pionowej kolumny natryskowej z wbudowaną do jej wnętrza półki sitowo-komórkowej (średnica nominalna kolumny 400 mm) przedstawiono na rys. 7.



Rys. 5. Wymiary oczka (komórki) kraty półkowej wraz z wymienną wkładką (z otworem o średnicy 40 mm) widzianej z góry



Rys. 6. Widok półki sitowo-komórkowej (wewnątrz montażowego pierścienia kołnierzonego o średnicy 380 mm widoczny jest zespół otworów nazwanych w tej pracy komórkami)



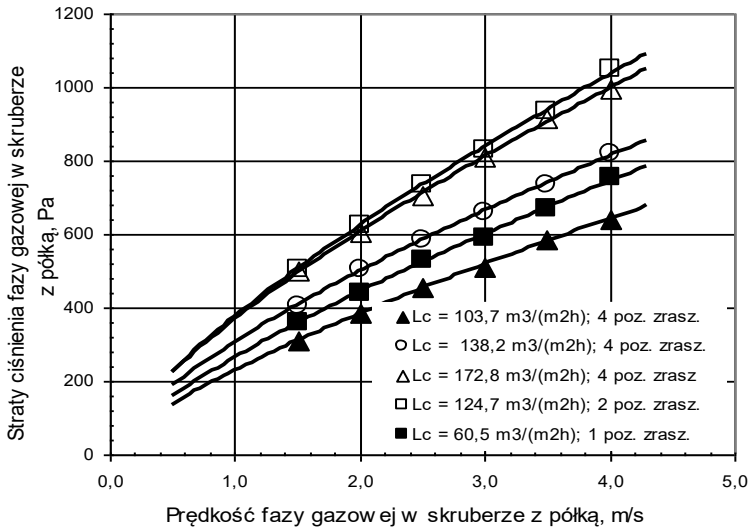
Rys. 7. Fragment kolumny natryskowej z wbudowaną półką sitowo-komórkową

3. PRZEBIEG BADAŃ ABSORBERA Z PÓŁKĄ SITOWO-KOMÓRKOWĄ

3.1. STRATY CIŚNIENIA FAZY GAZOWEJ W ABSORBERZE Z PÓŁKĄ SITOWĄ

Po zamontowaniu (wbudowaniu) półki do absorbera między dwoma kołnierzami (na wysokości skrubera między trzecim, a czwartym rozpylaczem) i tłoczeniu zawiesiny wapienia pompą do rozpylaczy, w absorberze pojawiała się opadająca w dół struga kropeł, a po uruchomieniu wentylatora w skruberze występował przepływ fazy gazowej. Prędkość jej przepływu zadawano przy pomocy falownika, zmieniającego obroty silnika napędzającego wentylator. W taki sam sposób zmieniano ilość zawiesiny tłoczonyj do rozpylaczy. W otworach perforacji półki następował burzliwy kontakt obu faz, a na półce pojawiała się piana powstająca z napływającej do otworów półki zawiesiny. Wraz ze zmianą prędkości fazy gazowej i ilości rozpylanej nad półką cieczy w skruberze, obserwowano w nim straty ciśnienia fazy gazowej. Mierzona wartość tych strat zależna była od stopnia obciążenia półki fazą gazową i cieczą.

Wyniki przeprowadzonych pomiarów strat ciśnienia i wartości zadawanych prędkości przepływu fazy gazowej oraz strumienia objętości rozpylanej zawiesiny przeliczonego na gęstość zraszania w skruberze L_c ($\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$) przedstawiono na rys. 8.



Rys. 8. Straty ciśnienia fazy gazowej w skrubierze z półką sitowo-komórkową

Na tle rys. 8 podano informację, że w serii pomiarowej 1., 2. i 3. włączone w skrubierze były wszystkie 4 poziomy zraszania, a w serii pomiarowej 4. włączone były 2 górne poziomy, natomiast w serii pomiarowej 5. tylko 1 poziom zraszania (najwyżej zainstalowany w kolumnie).

Dla potrzeb obróbki statystycznej wyników pracy skrubiera z półką sitowo-komórkową wyznaczono również wartość stosunku (L/G).

Na podstawie zadawanych parametrów ruchowych podczas pracy skrubiera i otrzymanych wyników strat ciśnienia fazy gazowej opracowano zależność strat ciśnienia od: prędkości fazy gazowej, wartości stosunku (L/G), gęstości zraszania w skrubierze i liczby zastosowanych w nim poziomów zraszania (rozpylania cieczy) w postaci równania regresji (5)

$$\Delta P = w_g^{-0,7781} (L/G)^{-1,50411} L_c^{2,39955} n_r^{-0,45712} \quad (5)$$

gdzie: w_g – prędkość fazy gazowej w przekroju absorbera, m/s,

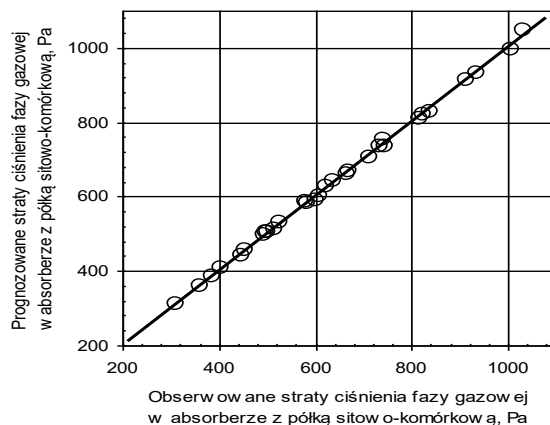
(L/G) – stosunek strumienia objętości rozpylanej cieczy do strumienia objętości fazy gazowej w skrubierze, dm^3/m^3 ,

L_c – gęstość zraszania skrubiera, $\text{m}^3/(\text{m}^2\text{h})$,

n_r – ilość rozpylaczy pracujących w skrubierze, szt.

Średnie odchylenia prognozowanych strat ciśnienia fazy gazowej w absorberze od strat obserwowanych wynoszą: $-0,821$ i $+0,813\%$.

Zależność prognozowanych od obserwowanych wartości strat ciśnienia fazy gazowej w absorberze z półką sitowo-komórkową (wykonaną wg modelu D) przedstawiono na rys. 9.



Rys. 9. Zależność prognozowanych od obserwowanych wartości strat ciśnienia fazy gazowej w absorberze z półką sitowo-komórkową wg modelu D

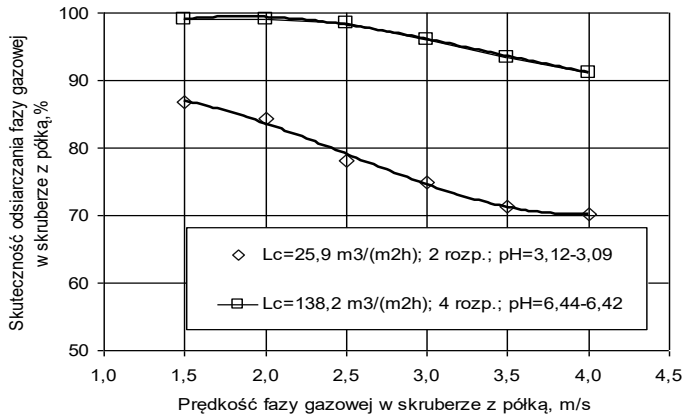
W równaniu doświadczalnym (5) ujemny wykładnik potęgowy występuje przy zmiennych (w_g) i (L/G). Może to świadczyć o tym, że wraz ze zwiększaniem prędkości fazy gazowej w skruberze (w_g) i wartości stosunku (L/G) powstają warunki do bardziej wyrównanego w przekroju skrubera przepływu fazy gazowej, a zwłaszcza w otworach i komórkach półki.

Zwiększanie gęstości zraszania (L_c) w skruberze generuje większe straty ciśnienia fazy gazowej w skruberze.

3.2. SKUTECZNOŚĆ ODSIARCZANIA FAZY GAZOWEJ W ABSORBERZE Z PÓLKĄ SITOWO-KOMÓRKOWĄ

Badania skuteczności odsiarczania fazy gazowej w skruberze z półką sitowo-komórkową, zraszanym wodną zawiesiną zmielonego wapienia, przeprowadzono na tym samym stanowisku laboratoryjnym, które posłużyło również do badań na nim strat ciśnienia fazy gazowej. Podczas badań brano pod uwagę: prędkość fazy gazowej w absorberze (w_g), wartość stosunku (L/G), gęstość zraszania w skruberze (L_c), wartość pH wodnej zawiesiny zmielonego wapienia (pH), liczbę czynnych poziomów rozpylania zawiesiny w skruberze (n_r) i stężenie SO_2 na wlocie do skrubera (C_{ISO_2}).

Wybrane fragmenty wyników pomiarów skuteczności odsiarczania w absorberze przedstawiono na rys. 10. Pokazano na nim wyniki z 2 serii pomiarów wykonanych w różniących się warunkach pracy absorbera.



Rys. 10. Zależność skuteczności odsiarczania fazy gazowej od jej prędkości w skruberze natryskowym z wbudowaną półką sitowo-komórkową (2 wybrane serie pomiarów)

W serii I wykorzystano $n_r=2$ poziomy zraszania (3. i 4. rozpylacz), zadano gęstość zraszania $L_c=25,9 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{h})$ i wartość pH zawiesiny absorpcyjnej 3,12-3,09. W II serii stosowano $n_r=4$ poziomy zraszania (uruchomiono wszystkie 4 rozpylacze) i zadano $L_c=138,2 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{h})$ oraz $\text{pH}=6,44-6,42$. W obu seriach zadawano takie same prędkości fazy gazowej w absorberze $w_g=1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5$ oraz $4,0 \text{ m/s}$.

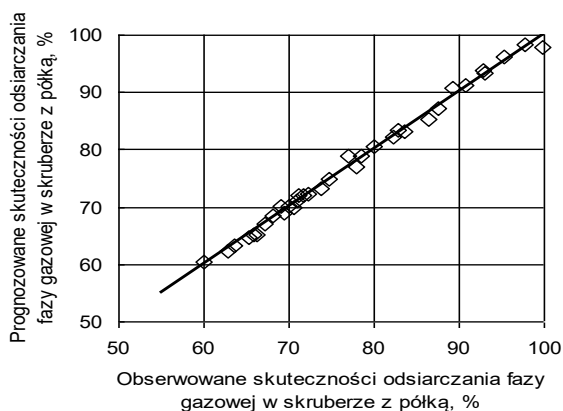
Zależność skuteczności odsiarczania fazy gazowej w absorberze z wbudowaną półką sitowo-komórkową (model D) od zmiennych: w_g , (L/G) , L_c , pH , n_r i C_{ISO_2} ma postać równania regresji (6):

$$\eta_{\text{SO}_2} = w_g^{0,33834} (L/G)^{-0,16748} L_c^{0,04272} \text{pH}^{0,27572} n_r^{0,18688} C_{\text{ISO}_2}^{0,70714} \quad (6)$$

Zależność prognozowanej skuteczności odsiarczania gazów od obserwowanej w absorberze z półką sitowo-komórkową (wykonaną wg modelu D) przedstawiono na rys. 11. W równaniu doświadczalnym (6) ujemny wykładnik potęgowy występuje tylko przy jednej zmiennej niezależnej (L/G). To znaczy, że zwiększaniu wartości zmiennej (L/G) towarzyszy zmniejszanie skuteczności odsiarczania fazy gazowej w skruberze z półką sitowo-komórkową.

Zwiększanie wartości pozostałych zmiennych niezależnych (w_g , L_c , pH , n_r , i C_{ISO_2}), zwiększa skuteczność odsiarczania gazów w skruberze.

Z równania (6) wynika również to, że wraz ze zwiększaniem prędkości fazy gazowej w skruberze zwiększa się skuteczność odsiarczania. Zatem należałoby tłumaczyć ten efekt tym, iż wraz z prędkością fazy gazowej w skruberze zwiększa się w nim szybkość przenikania masy z fazy gazowej do zawiesiny absorpcyjnej. Duży wpływ na skuteczność odsiarczania ma stężenie. SO_2 w fazie gazowej na wlocie do skrubera -



Rys. 11. Zależność przewidywanych skuteczności odsiarczania gazów od obserwowanych w absorberze z półką sitowo-komórkową wykonaną wg modelu D

im większe jest stężenie SO_2 na wlocie do absorbera tym większa jest w nim skuteczność odsiarczania fazy gazowej.

Średnie odchylenia prognozowanych skuteczności odsiarczania w absorberze z półką sitowo-komórkowym od obserwowanych wynoszą: $-0,804$ i $+0,888\%$.

4. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań wynika, że wbudowana do skrubera natryskowego opracowana konstrukcja półki strumieniowo-komórkowej:

- w małym stopniu wpływa na zwiększenie strat ciśnienia fazy gazowej w absorberze natryskowym,
- jak wynika z równania (5) na straty ciśnienia fazy gazowej w absorberze wpływają takie parametry, jak: prędkość fazy gazowej (w_g), stosunek strumienia objętości rozpylanej w absorberze zawiesziny absorpcyjnej do strumienia objętości przepływającej fazy gazowej (L/G) wyrażony w dm^3/m^3 , zadana w skruberze gęstość zraszania (L_c) oraz liczba pracujących jednocześnie w skruberze poziomów zraszania (n_r).

Skuteczność odsiarczania fazy gazowej w skruberze z wbudowaną półką sitowo-komórkową, jak wynika z równania (6), zależy od:

- prędkości fazy gazowej w absorberze (w_g),
- wartości stosunku strumienia objętości rozpylanej w absorberze zawiesziny absorpcyjnej do strumienia objętości przepływającej fazy gazowej (L/G) wyrażonego w dm^3/m^3 ,
- gęstości zraszania (L_c) wyrażonej w $\text{m}^3/(\text{m}^2\text{h})$,

- wartości pH rozpylanej zawiesiny absorpcyjnej,
- liczby poziomów zraszania w absorberze,
- wartości stężenia SO₂ w fazie gazowej na jej wlocie do absorbera (w badaniach stężenie SO₂ wyrażano w ppm),
- stosując nawet mały strumień rozpylanej w absorberze cieczy i o małej wartości pH rozpylanej zawiesiny w absorberze, uzyskuje się skuteczność odsiarczania zdecydowanie przekraczającą 50%.

Istota przeprowadzonych badań polegała na sprawdzeniu przydatności opracowanego modelu półki sitowo-komórkowej do intensyfikowania procesu absorpcji w absorberach.

LITERATURA

- [1] SCHMIDT K.-H., KARL W., *Operating results for the tray-absorber installed by Babcock Noell GmbH at the oxyfuel pilot plant at the site of schwarze pumpe and tray retrofitting in existing plants*, VGB Betriebsergebnisse - Conference Power Plants 2010.
- [2] Praca zbiorowa pod red. Zdzisława Ziółkowskiego, *Procesy dyfuzyjne i termodynamiczne*, część I, Wyd. PWr, Wrocław 1977.
- [3] SUM-SZIKŁ.E., POZIN Ł.S. i in.: *Chim. Prom.* Nr 2, 1968, 146-148.

LOSS OF PHASE GAS PRESSURE AND ITS DESULPHURIZATION EFFECTIVENESS IN ABSORPTION COLUMN WITH BUILT-IN SIEVE-CELL SHELF

The paper presents a new design of the perforated shelf, which was called sieve-cell shelf. Justified motivation for such a name was given. This shelf was made in a workshop and then embedded into the inside of the vertical spray absorber, it was further tested for the pressure loss of a gas phase and the desulphurization efficiency of a gas phase in the vertical spray absorber. Four levels of spray were installed inside of the absorber and a liquid was sprayed by four stream-vortex sprayers. The obtained results were analyzed, which led to the development of two correlation equations.

First one describes the pressure loss of a gas phase as a function of the operating parameters preset during research of the absorber with sieve-cell shelf, and the second equation shows the dependence of the desulphurization efficiency of a gas phase in the spray absorber with sieve-cell shelf.

*jakość powietrza, epizody wysokich stężeń, pył PM10,
okres grzewczy, warunki meteorologiczne*

Stanisław HŁAWICZKA*, Marian CENOWSKI**, Janina FUDAŁA**

PARAMETRYZACJA EPIZODÓW WYSOKICH STĘŻEŃ ZANIECZYSZCZEŃ POWIETRZA NA PRZYKŁADZIE PYŁU PM10

Analizowano przebiegi zmienności stężeń kilku zanieczyszczeń podczas epizodów wysokich stężeń zanieczyszczeń powietrza (EWS). Stwierdzono, że zjawiska te mają uporządkowany charakter, pozwalający na ich sparаметryzowanie i skwantyfikowanie, co umożliwi ilościowe porównania pomiędzy EWS. Analizowano wyniki pomiarów 1-godz. stężeń zanieczyszczeń powietrza oraz dane meteorologiczne z 9 stacji Śląskiego Monitoringu Powietrza. Stwierdzono, że problem EWS dotyczy głównie pyłu PM10. Poszczególne obszary objęte monitoringiem zostały scharakteryzowane poprzez określenie: liczby EWS w sezonie grzewczym, czas trwania poszczególnych epizodów i osiągnięte poziomy stężeń. Wykazano wysokie wzajemne korelacje stężeń analizowanych zanieczyszczeń podczas EWS. Zaproponowana parametryzacja EWS może uzupełnić stosowane procedury zarządzania jakością powietrza na obszarach objętym monitoringiem jakości powietrza oraz dokonać porównania różnych obszarów pod kątem podatności do występowania niebezpiecznych stanów jakości powietrza.

1. WSTĘP

Częste przekroczenia dopuszczalnych stężeń PM10 występują głównie w trakcie tzw. sezonu grzewczego i są zauważalne nie tylko przez specjalistów ochrony środowiska ale i przez mieszkańców; są też powszechnie komentowane w środkach masowego przekazu. Jeżeli stan podwyższonych stężeń utrzymuje się co najmniej przez kilka godzin to na ogół stosuje się do niego określenia smog. Użycie takiego określenia może być właściwe ale niekoniecznie. Właściwe będzie wtedy, kiedy przyczyną

* Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Środowiska i Biotechnologii, Częstochowa, ul. Dąbrowskiego 73.

** Instytut Ekologii Terenów Uprzemysłowionych, Katowice, ul. Kossutha 6.

nagłych wzrostów stężeń zanieczyszczeń powietrza jest zaistnienie warunków meteorologicznych niekorzystnych dla ich rozprzestrzeniania i rozcieńczania w atmosferze [4,8]. W przypadku tzw. smogu zimowego substancje zanieczyszczające to pył zawieszony (w tym sadza), SO_2 , tlenki azotu, tlenek węgla oraz kwaśne aerozole. Stany smogowe mają charakter epizodów, a ich przebieg jest uwarunkowany parametrami meteorologicznymi. Definicje smogu nie precyzują konkretnych parametrów granicznych, przy których możemy uznać, że mamy do czynienia ze smogiem. Z przeglądu danych dotyczących występowania smogów wynika, że w czasie ich trwania były osiąganę nawet 30-krotne przekroczenia wartości stężeń pyłu zawieszzonego i SO_2 w stosunku do wartości przeciętnych dla obszaru występowania takich epizodów [1]. Czas trwania smogu może wynosić od kilku godzin do kilkunastu dni, powodując wzrost zachorowalności i wzrost liczby zgonów.

Podstawowe przyczyny występowania smogów to wysoka emisja zanieczyszczeń (głównie ze spalania paliw stałych), występowanie niekorzystnych warunków meteorologicznych, takich jak inwersja termiczna i brak wiatru, a także niekorzystne warunki topograficzne, utrudniające wymianę powietrza - tereny zurbanizowane, wzgórza, zagłębienia terenu [6,7]. Biorąc pod uwagę wymienione przyczyny smogu okazuje się, że w wielu publikacjach i wypowiedziach termin smogu jest nadużywany, stosowany w każdej sytuacji kiedy wystąpiły ponadnormatywne poziomy zanieczyszczenia powietrza, bez wnikania w przyczyny takich sytuacji.

Celem pracy było przeanalizowanie epizodów wysokich stężeń zanieczyszczeń powietrza (EWS) zarejestrowanych na obszarze woj. śląskiego, mających charakter zdarzeń smogowych oraz zaproponowanie sparametryzowania tego rodzaju epizodów. Brak kwantyfikatorów opisujących takie epizody wysokich stężeń powoduje, że trudne jest dokonanie porównań ilościowych pomiędzy takimi epizodami oraz porównań podatności różnych obszarów do tworzenia się niebezpiecznych zdarzeń wynikających ze złej jakości powietrza.

2. ANALIZA DANYCH MONITORINGOWYCH POD KĄTEM WYBORU EPIZODÓW WYSOKICH STĘŻEŃ PYŁU PM_{10}

W Instytucie Ekologii Terenów Uprzemysłowionych w Katowicach, na potrzeby systemu informatycznego SINZAP2 (wykorzystywanego m. in. do prognozowania stanu jakości powietrza) istnieje dostęp do danych pomiarowych z regionalnej sieci monitoringu powietrza w woj. śląskim, administrowanej przez WIOŚ. Dane te obejmują wyniki pomiarów stężeń oraz szeregu parametrów meteorologicznych, co umożliwia wyodrębnienie epizodów EWS. Dla potrzeb niniejszej pracy analizą objęto ok. 100 000 wyników pomiarów stężeń 1-godz. oraz podobną ilość danych meteorologicznych, uzyskanych w 9 automatycznych stacjach Śląskiego Monitoringu Powie-

trza, w dwóch sezonach grzewczych - 2013/14 oraz 2014/15. Uwzględniono zanieczyszczenia będące produktami spalania paliw: pył PM₁₀, SO₂, tlenki azotu oraz tlenek węgla.

Stwierdzono, że problem ponadnormatywnych stężeń, przekraczających tzw. poziom informowania, występuje głównie w odniesieniu do pyłu PM₁₀. Stężenia pozostałych zanieczyszczeń typowych dla smogu zimowego także ulegają podwyższeniu, lecz nie osiągają tak wysokich przekroczeń stężeń normatywnych, jak ma to miejsce w przypadku PM₁₀. Analizy dotyczyły danych monitoringowych pochodzących ze stacji stanowiących tzw. stacje tła miejskiego, które nie są narażone na bezpośrednie oddziaływanie źródeł emisji. Można więc domniemywać, że na obszarach skupisk źródeł tzw. emisji niskiej, poziomy stężeń zanieczyszczeń gazowych, szczególnie SO₂, także mogą osiągać poziomy znacznie przekraczające stężenia normatywne.

Kryterium kwalifikacji stanu zanieczyszczenia powietrza pyłem uznanym przez nas jako epizod wysokich stężeń pyłu zawieszonego (EWS_{PM10}) przyjęto: poziom 1-godz. stężenia PM₁₀ $\geq 200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (co odpowiada tzw. poziomowi informowania), występujący co najmniej trzykrotnie w okresie 24 godzin.

3. CHARAKTERYSTYKA EPIZODÓW WYSOKICH STĘŻEŃ PYŁU PM₁₀

Charakterystyka poszczególnych epizodów EWS_{PM10} dokonana została poprzez parametry określające: czas trwania epizodu i osiągnięte poziomy stężeń. Zbiorcze wyniki charakteryzujące zidentyfikowane epizody zarejestrowane w 9 stacjach monitoringu zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Epizody wysokich stężeń PM₁₀ (EWS_{PM10}) na obszarze województwa śląskiego w sezonach grzewczych 2013/14 i 2014/15

Lokalizacja stacji monitoringu	Okres grzewczy	Liczba dni objętych EWS _{PM10}	Maks. 1-godz. stężenie PM ₁₀ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Liczba epizodów	Średnia liczba dni/epizod
Dąbrowa Górnicza	2013/14	16	335	6	3
Dąbrowa Górnicza	2014/15	5	270	3	2
Gliwice	2013/14	26	382	9	3
Gliwice	2014/15	35	391	15	2
Katowice	2013/14	15	437	8	2
Katowice	2014/15	10	304	6	2
Rybnik	2013/14	53	678	12	4
Rybnik	2014/15	69	866	20	3
Sosnowiec	2013/14	4	377	2	2
Sosnowiec	2014/15	4	283	2	2

Tychy	2013/14	8	345	4	2
Tychy	2014/15	5	275	3	2
Ustroń	2013/14	8	345	4	2
Ustroń	2014/15	6	305	2	3
Wodzisław	2013/14	60	620	15	4
Wodzisław	2014/15	44	886	12	4
Zabrze	2013/14	33	699	14	2
Zabrze	2014/15	45	691	14	3

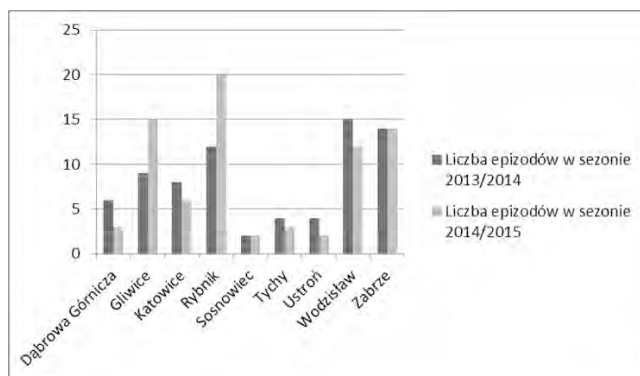
Poniżej omówiono poszczególne parametry charakteryzujące EWS_{PM10} zestawione w tabeli 1. Pierwszym z analizowanych parametrów było stężenie pyłu PM10 - poziom maksymalny tego zanieczyszczenia.

Najwyższe stężenia PM10 zarejestrowano w Wodzisławiu i Rybniku, gdzie stężenie osiągało blisko 900 µg/m³. Nieco niższe stężenia maksymalne występowały w Zabrzu, tj. około 700 µg/m³. Na pozostałych stacjach w województwie śląskim maksymalna wartość stężenia mieściła się w przedziale 300–400 µg/m³. Jak wynika z wcześniejszych badań nad problemem występowania epizodów podwyższonych stężeń w woj. śląskim, zarejestrowane w latach 1994–2007 maksymalne stężenia pyłu PM10, w zależności od lokalizacji stacji pomiarowej, wynosiły od 516 µg/m³ (Dąbrowa Górnicza, styczeń 2002 r.) do 1133 µg/m³ (Wodzisław Śląski, luty 2006 r.) [1-3]. Porównując to z danymi w tabeli 1 może to świadczyć o nieznacznym obniżeniu stale istniejących zagrożeń.

Kolejny z parametrów opisujących jakość powietrza podczas EWS_{PM10} (tab. 1) to liczba dni, w których wystąpiły stężenia 1-godz. PM10 przekraczające poziom informowania (200 µg/m³). Liczba dni występowania EWS_{PM10} w analizowanych sezonach grzewczych była bardzo zróżnicowana. W Rybniku była to ilość od 50 do 70 dni, a w Sosnowcu, Tychach i Ustroniu ich liczba nie przekraczała dziesięciu. Podobnie jak w przypadku stężenia maksymalnego, w czołówce rankingu stacji pod względem ilości dni z przekroczeniami, poza Rybnikiem, znalazły się Wodzisław i Zabrze.

Podstawowym parametrem charakteryzującym poszczególne obszary pod względem zagrożenia ponadnormatywnymi stężeniami pyłu PM10 wydaje się być liczba epizodów EWS_{PM10}, a właściwie częstotliwość ich występowania. Jak wyjaśniono to już wcześniej, dla potrzeb pracy przyjęto, że jeden EWS_{PM10} to sytuacja kiedy w okresie 24 godzin zarejestrowane zostaną co najmniej trzy 1-godz. stężenia PM10, o wartości powyżej 200 µg/m³. Wyznaczoną, zgodnie z tą definicją liczbę epizodów, w analizowanych sezonach grzewczych przedstawiono na rysunku 1.

Analizując liczbę epizodów na poszczególnych stacjach możemy zauważyć (rys. 1), że istnieje podział na stacje o większej liczbie epizodów, na których notuje



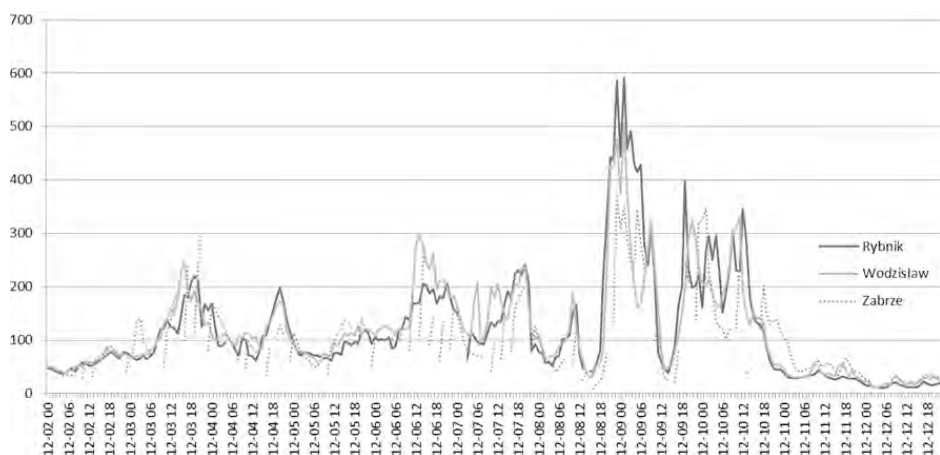
Rys. 1. Liczba epizodów EWS_{PM10} w badanych sezonach grzewczych

się w sezonie grzewczym 10 i więcej przypadków, oraz stacje o mniejszej liczbie epizodów, wynoszącej maksymalnie kilka na sezon. Do pierwszej kategorii należy zaliczyć Rybnik, Wodzisław, Zabrze i Gliwice. Maksymalna liczba epizodów wyniosła 20 i miała miejsce na stacji w Rybniku, w sezonie grzewczym 2014/2015, podczas gdy na stacji w Sosnowcu, w obu analizowanych sezonach, wystąpiły zaledwie po 2 epizody.

Kolejnym z analizowanych parametrów opisujących epizody wysokich stężeń pyłu był średni czas trwania epizodu. W badanych sezonach grzewczych zmieniał się w znacznym zakresie - od kilku godzin do kilku dni. Jak wynika z wcześniejszych badań nad problemem występowania epizodów podwyższonych stężeń w woj. śląskim, w latach 1994–2007, czasy trwania epizodów wynosiły 5–166 godzin (czyli prawie 7 dób) [1–3]. W naszych badaniach można było zauważyć następującą regułę: obszary wyróżniające się występowaniem długich epizodów EWS_{PM10} wyróżniały się też wysoką liczbą takich epizodów. Sytuacja taka dotyczyła Rybnika i Wodzisławia.

W badanym przez nas zbiorze danych dotyczących okresu lat 2013–2015, zarejestrowanych w 9 stacjach Śląskiego Monitoringu Powietrza, wyróżniający się epizod EWS_{PM10} wystąpił w okresie od 3 do 11 grudnia 2014 roku, a zarejestrowany został w stacjach monitoringowych w Rybniku, Wodzisławiu i Zabrze. Ten właśnie epizod poddano szczegółowej analizie pod kątem zmienności stężeń kilku zanieczyszczeń powietrza oraz zależności zmian tych stężeń od następujących parametrów meteorologicznych: temperatura, prędkość wiatru, ciśnienie oraz wilgotność. Dla danych monitoringowych z tego okresu wykonano też analizę korelacji mierzonych stężeń zanieczyszczeń oraz parametrów meteorologicznych, takich jak: prędkość wiatru, temperatura, ciśnienie atmosferyczne, wilgotność względna powietrza oraz wysokość warstwy mieszania. Celem tej analizy było dokonanie porównania obszarów reprezentowanych przez poszczególne stacje monitoringowe pod kątem podatności do występowania na tych obszarach niebezpiecznie wysokich stężeń zanieczyszczeń powietrza.

Z analizy przebiegu stężeń pyłu PM10 na trzech różnych stacjach (rys. 2) wynika, że przebieg krzywych stężeń był w przypadku tych 3 różnych lokalizacji bardzo podobny, z niewielkim zróżnicowaniem wartości stężeń. Również maksymalna wartość godzinowego stężenia PM10 wystąpiła w tym samym czasie - 9 grudnia 2014, w godzinach popołudniowych. Silne podobieństwo przebiegu zmian stężeń świadczy niewątpliwie o tym, że przyczyna zmian stężeń zarejestrowana w stacjach zlokalizowanych w tych 3 różnych miastach była wspólna, a były to warunki meteorologiczne. Uwzględniając dodatkowo fakt, że odległość pomiędzy Zabrzem a Rybnikiem to dystans prawie 50 km, można więc stwierdzić, że w okresie którego dotyczy wynik analizy pokazanej na rys. 2, zaistniałe niekorzystne (stagnacyjne) warunki meteorologiczne miały zasięg ponadlokalny.



Rys. 2. Zmienność stężenia PM10 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] w okresie 02-12 grudnia 2014 w Rybniku, Wodzisławiu i Zabrzu

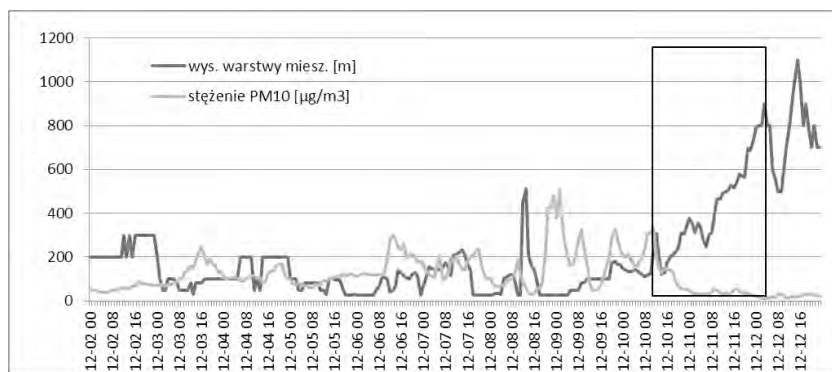
Kolejnym krokiem analizy specyfiki epizodów $\text{EWS}_{\text{PM}_{10}}$ była próba wyjaśnienia w jakim stopniu poszczególne parametry meteorologiczne wpływają na kształtowanie stężeń podczas tego typu zdarzeń. W analizie uwzględniono te parametry, które podlegają pomiarom w stacjach monitoringowych: temperatura, prędkość wiatru, ciśnienie atmosferyczne i wilgotność oraz, dodatkowo, wysokość warstwy mieszania, określoną w wyniku modelowania wartości tego parametru. Ponadto, wyznaczono wzajemną korelację wartości stężenia pyłu PM10 i parametrów meteorologicznych.

W pierwszej kolejności sprawdzono zależność stężenia pyłu PM10 od temperatury i prędkości wiatru. Analiza statystyczna danych charakteryzujących wartości stężenia pyłu PM10 i prędkości wiatru w Wodzisławiu, w okresie obejmującym epizod przedstawiony na rys. 2 wykazała, że zmiany stężeń pyłu były skorelowane ujemnie z prędkością wiatru (współczynnik korelacji: $-0,638$). Jednocześnie stwierdzono brak wyraźnej korelacji między stężeniami pyłu a temperaturą (współczynnik korelacji: $-0,235$). Dane te wskazują, że wysokie stężenia pyłu podczas tego epizodu były wyni-

kiem przede wszystkim słabego przewietrzania, a nie niskich temperatur, wymuszających większe zużycie paliw na cele grzewcze, dających w efekcie większe emisje produktów spalania paliw do atmosfery.

Dla tego samego epizodu sprawdzono też zależność stężenia pyłu PM10 od ciśnienia atmosferycznego i wilgotności powietrza. Z przeprowadzonej analizy statystycznej wynika, że stężenie pyłu PM10 w trakcie analizowanego epizodu było skorelowane dodatnio z wartością ciśnienia atmosferycznego (współczynnik korelacji: 0,583) oraz w znacznie mniejszym stopniu z wilgotnością (współczynnik korelacji: 0,396). Okres, w którym wystąpił epizod, charakteryzował się ustabilizowanym poziomem ciśnienia (980–990 hPa), a wilgotność powietrza była bliska poziomowi nasycenia, natomiast wyraźnie się zmniejszyła po zakończeniu tego epizodu.

Parametrem meteorologicznym, który ma istotny wpływ na poziomy stężenie zanieczyszczeń w powietrzu, jest wysokość warstwy mieszania (HM) [4,8]. Wysokość ta zmienia się w ciągu doby, wahając się od kilkudziesięciu metrów, zwykle nocą, do kilkuset, a w sprzyjających warunkach, nawet kilku tysięcy metrów w porze dziennej. Mała wysokość warstwy mieszania jest spowodowana głównie wystąpieniem zjawiska inwersji temperatury w pionowym przekroju atmosfery, w małej odległości od powierzchni ziemi. Parametr HM nie jest objęty ciągłym systemem monitorowania, a jego teoretyczne określenie nie jest proste. Do obliczeń parametru HM można wykorzystać modele matematyczne, takie jak CALMET, bazujące na danych z naziemnych stacji meteorologicznych oraz na informacjach o pionowym profilu temperatury. Dla potrzeb naszych analiz skorzystano z danych systemu informatycznego SINZAP2 (<http://gp.sinzap2.ietu.katowice.pl/>) działającego w IETU. Na rys. 3 przedstawiono zależność stężenia pyłu PM10 od wysokości warstwy mieszania, w okresie obejmującym epizod w Wodzisławiu, przedstawiony na rys. 2.

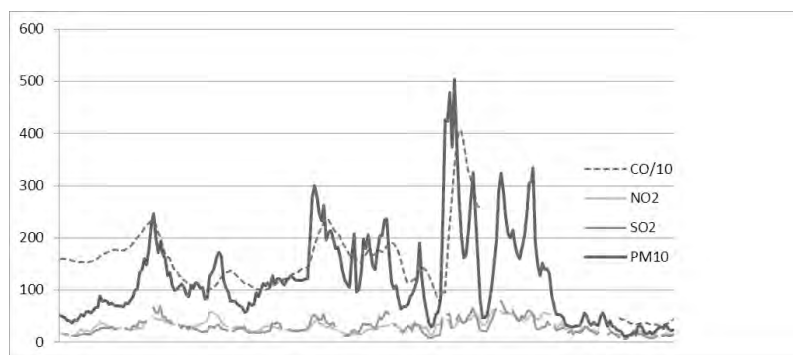


Rys. 3. Zależność stężenia PM10 od wysokości warstwy mieszania; Wodzisław, okres: od 02.12.2014 godz.00 do 12.12.2014 godz.12.00

Na rysunku 3 widoczne jest dobre skorelowanie pomiędzy wartościami stężenia a parametrem MH. Określony dla analizowanego okresu współczynnik korelacji

(-0,51) potwierdza istotny wpływ tego parametru na poziomy stężenie. Analizując oddzielnie wybrany fragment ciągu danych, zaznaczony na rys. 3, kiedy wartość HM ulegała wyraźnym zmianom, stwierdzono że współczynnik korelacji jest znacznie wyższy i wynosi -0,66.

Problem epizodów wysokich stężeń najwyraźniej występuje w przypadku pyłu PM10, ponieważ dochodzi nawet do przekraczania poziomów alarmowych. W tym samym czasie następuje wzrost stężeń innych zanieczyszczeń (SO_2 , NO_x , CO), które osiągają poziomy znacznie wyższe od notowanych w normalnych warunkach. Zachodzi pytanie czy i jak bardzo te zmiany stężeń są wzajemnie skorelowane między sobą. Aby to stwierdzić poddano analizie rozważany wcześniej epizod w Wodzisławiu (rys. 2), wyznaczając współczynniki korelacji dla stężenia pyłu PM10 oraz stężeń dwutlenku siarki, dwutlenku azotu oraz tlenku węgla. Zmienność stężeń analizowanych zanieczyszczeń w trakcie trwania epizodu oraz bezpośrednio przed i po jego wystąpieniu przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Zmienność stężeń CO, NO_2 , SO_2 oraz PM_{10} [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] w Wodzisławiu podczas $\text{EWS}_{\text{PM}_{10}}$ w okresie 02-12 grudnia 2014

Na rys. 4 widoczny jest równoległy, wyraźnie wzajemnie harmoniczny przebieg stężeń pyłu i 3 zanieczyszczeń gazowych w trakcie analizowanego epizodu. To duże podobieństwo przebiegu zmian stężeń zachodzi, pomimo, że stężenia zanieczyszczeń gazowych nie osiągają nawet poziomu normowego 1-godz., podczas gdy stężenia PM_{10} , w niektórych godzinach, przekraczają poziom $200\mu\text{g}/\text{m}^3$ prawie 3-krotnie.

O silnej wzajemnej zależności stężeń podczas EWS wszystkich analizowanych zanieczyszczeń świadczą wysokie wartości współczynników korelacji, wynoszące:

badana zależność: $\text{PM}_{10}/\text{SO}_2$ – wartość współczynnika korelacji = 0,817,
 $\text{PM}_{10}/\text{NO}_2$ – 0,558,
 PM_{10}/CO – 0,620.

Najwyższą korelacją w stosunku do stężenia PM_{10} charakteryzują się stężenia SO_2 , niższą – stężenia tlenku węgla, a najniższą, choć wyraźną, stężenia NO_2 .

4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Analiza wyników pomiarów stężeń na stacjach monitoringu jakości powietrza w woj. śląskim w sezonach grzewczych 2013/14 oraz 2014/15 wykazała, że w tym okresie wystąpiły liczne epizody wysokich stężeń pyłu zawieszonego PM₁₀, przekraczające 200 µg/m³. W tym samym czasie stężenia zanieczyszczeń gazowych także były podwyższone, lecz nie osiągały tak wysokiego poziomu. Fakt ten wskazuje, że charakteryzowanie w badanym obszarze jakości powietrza podczas EWS powinno opierać się zwłaszcza na analizie poziomów stężeń pyłu.

Przedstawione w pracy sposoby parametryzowania epizodów wysokich stężeń zanieczyszczeń powietrza pozwalają w sposób ilościowy dokonywać porównań pomiędzy obszarami z punktu widzenia podatności na występowanie warunków stagnacyjnych mas powietrza, doprowadzających do silnie niekorzystnej jakości powietrza. Czynniki kryterialnymi charakteryzującymi epizody o jakich mowa są zwłaszcza: liczba dni występowania EWS, wartość występującego wtedy stężenia maksymalnego, liczba EWS w sezonie, średnia liczba dni występowania EWS przypadająca na pojedynczy epizod.

W przypadku analizowanych w pracy danych liczba epizodów, czasy ich trwania oraz osiągnięte poziomy stężenia były znacznie zróżnicowane w zależności od lokalizacji stacji pomiarowej, zaś dosyć podobne w rozpatrywanych sezonach grzewczych. EWS_{PM₁₀} najczęściej wystąpiły na obszarach reprezentowanych przez stacje monitoringowe w Rybniku, Wodzisławiu i Zabrze. Na pozostałych obszarach niższa była liczba epizodów, czas ich trwania oraz osiągnięte poziomy stężenia PM₁₀.

Stwierdzono silną zależność pomiędzy poziomem stężenia badanych zanieczyszczeń, a prędkością wiatru oraz zwłaszcza wysokością warstwy mieszania. Silne podobieństwo (wysokie współczynniki korelacji) przebiegu zmian stężeń kilku zanieczyszczeń w 3 różnych stacjach monitoringowych świadczy niewątpliwie o tym, że przyczyna zmian stężeń zarejestrowana w stacjach zlokalizowanych w różnych miastach była wspólna, a były to w/w warunki meteorologiczne.

Wyniki wcześniejszych prac autorów dotyczące EWS na obszarze woj. śląskiego wskazują, że osiągnięte w latach 2013–2015 maksymalne stężenia pyłu PM₁₀ były nieco niższe (nie przekraczając poziomu 1000 µg/m³, co zdarzało się we wcześniejszych latach). Na obszarze woj. śląskiego, na występowanie EWS ciągle najbardziej narażone są obszary reprezentowane przez stacje pomiarowe w Rybniku, Wodzisławiu i Zabrze (dominuje liczba epizodów, czas ich trwania oraz osiągnięte poziomy stężeń). To może mieć związek ze specyfiką systemów ogrzewania mieszkań na tych obszarach, czyli wyjątkowo dużym udziałem indywidualnych źródeł ciepła opalanych paliwem stałym [5].

Wnioski o charakterze ogólnym, wynikające z przeprowadzonej analizy danych pomiarowych a odnoszące się do epizodów EWS, są następujące:

- dominującym zanieczyszczeniem podczas EWS w woj. śląskim jest pył;
- przy ustabilizowanej w okresach grzewczych emisji zanieczyszczeń z procesów spalania paliw, w kształtowaniu wartości stężeń zanieczyszczeń powietrza największy udział ma wysokość warstwy mieszania oraz prędkość wiatru;
- czynnikami kryterialnymi charakteryzującymi epizody EWS, przydatnymi w procesach decyzyjnych dotyczących działań naprawczych jakości powietrza, mogą być zwłaszcza: liczba dni występowania EWS, wartość występującego wtedy stężenia maksymalnego, liczba EWS w sezonie oraz średnia liczba dni występowania EWS przypadająca na pojedynczy epizod.

LITERATURA

- [1] CICHÓN D., *Identyfikacja i kwantyfikacja zimowych epizodów wysokich stężeń w powietrzu atmosferycznym*, Rozprawa doktorska, Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii i Ochrony Środowiska, Częstochowa 2008.
- [2] CICHÓN D., HŁAWICZKA S., *Epizody wysokich stężeń dwutlenku siarki, pyłu i tlenku węgla w powietrzu Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego w latach 1994-2007*, Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów, 2010, No. 4, 133-142.
- [3] CICHÓN D., HŁAWICZKA S., KLIŚ CZ., 2009, *Podobieństwo zmienności stężeń zanieczyszczeń powietrza jako identyfikator epizodów smogu zimowego*, Ochrona Powietrza i problemy Odpadów, 2009, No. 3, 80-94.
- [4] GODZIK S., HŁAWICZKA S., POBORSKI P., *Smog-Przyczyny-Skutki-Przeciwdziałania*; Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 1995.
- [5] HŁAWICZKA S., KLIŚ CZ., CENOWSKI M., STRZELECKA-JASTRZĄB E., DŁUGOSZ J., BRONDER J., *Nowe podejście do oceny niskiej emisji z ogrzewania mieszkań w kształtowaniu stężeń pyłu na obszarze gminy. I. Inwentaryzacja źródeł emisji i modelowanie emisji*, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, 2011, No. 47, 22-46.
- [6] JUDA-REZLER K., 2006. *Oddziaływanie zanieczyszczeń powietrza na środowisko*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa.
- [7] ZARZYCKI R., IMBIEROWICZ M., STELMACHOWSKI M., *Wprowadzenie do inżynierii i ochrony środowiska*, Wydawnictwa Naukowo Techniczne NT, Warszawa 2007.
- [8] ZWOŹDZIAK J., ZWOŹDZIAK A., SZCZUREK A., *Meteorologia w ochronie atmosfery*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1998.

PARAMETERIZATION OF EPISODES OF AIR POLLUTANT HIGH CONCENTRATIONS FOR PM10 AS AN EXAMPLE

PM10 concentration variability during episodes of the pollutant high concentrations (EWS) -above 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ - were analyzed. Parameterization and quantification of EWS were proposed which allowed to make quantitative comparisons between the episodes of air quality dangerous states. The following criterial indicators were used to make such comparisons: number of EWS in a heating season, duration of individual episode and the reached PM10 concentration levels. It was demonstrated that the proposed EWS parameterization can complement the practical procedures for air quality management.

Marek JUSZCZAK*, Katarzyna PAŁASZYŃSKA, Wojciech CICHY**,
Wojciech RZEŹNIK***

STĘŻENIA TLENKU WĘGLA I TLENKU AZOTU W SPALINACH ZE SPALANIA AGROBIOMASY W KOTLE O MOCY 50 kW Z PALENISKIEM SCHODKOWYM RUCHOMYM

Przedstawiono wyniki badań stężeń tlenku węgla i tlenku azotu ze spalania pozostałości po produkcji rolnej, nie suszonych w suszarni, w postaci pestek wiśni, brykietów słomy żytniej, siana, miskantusa, mieszaniny brykietów ze słomy żytniej z peletami z łusek kawy, w palenisku schodkowym, ruchomym, żeliwnym kotła o mocy 50 kW. Średnie wartości stężenia tlenku węgla w spalinach z kilkunastogodzinnych testów wynosiły dla w/w biomasy odpowiednio ok.: 3600, 2200, 1600, 5100 i 1200 mg/m³ (w przeliczeniu na 10% stężenie tlenu), przy średniej mocy cieplnej kotła, wynoszącej odpowiednio ok.: 29, 24, 22, 28 i 27 kW. Temperatura w palenisku wynosiła 650–780 °C a powstający żużel był kruchy i ulegał destrukcji podczas ruchu paleniska. Po usunięciu pojawiających się problemów z podawaniem paliwa do paleniska i odprowadzaniem popiołu, spalanie jeszcze się poprawiło i stężenie tlenku węgla w spalinach ze spalania np. brykietów ze słomy żytniej zmniejszyło się do 300-1000 mg/m³ (w przeliczeniu na 10% stężenie tlenu).

1. WPROWADZENIE

Spalanie pozostałości po produkcji rolnej na ruszcie w kotłach grzewczych jest znacznie trudniejsze [4, 6, 8, 10, 11] niż stosowanych powszechnie paliw stałych, takich jak węgiel kamienny, brunatny czy drewno. Popiół z tej biomasy spieka się często już w temperaturze poniżej 800 °C, tworząc żużel. Utrudnione jest wtedy działanie paleniska i dostęp powietrza do paliwa. Powstają duże ilości produktów niepełnego spalania: tlenku węgla i węglowodorów.

* Politechnika Poznańska, Instytut Inżynierii Środowiska, Zakład Ogrzewnictwa, Klimatyzacji i Ochrony Powietrza.

** Instytut Technologii Drewna Poznań.

*** Instytut Technologiczno-Przyrodniczy Oddział w Poznaniu.

W celu uniknięcia tworzenia się żużla w palenisku można, np. podczas produkcji peletów z biomasy, dosypać środki podnoszące temperaturę topienia się popiołu.

Niektóre takie działania przyniosły pozytywny efekt w kotłach energetyki zawodowej [7]. Wstępne eksperymenty przeprowadzone w 2015 r. w kotłowni Politechniki Poznańskiej, z udziałem specjalistów z poza Politechniki, na kotle grzewczym typu Biomax 20 kW firmy Lumo (3-ciągowym o pionowej płomienicy i płomieniówkach), podczas spalania w szwedzkim palniku retortowym typu Bioline firmy Eco Tech peletów ze słomy z dodatkami podnoszącymi temperaturę mięknięcia popiołu, pokazały że znaczna ilość tych dodatków (miedzy innymi halozytu i zeolitu, czy kaolinu) osadza się w płomieniówkach, pogarszając proces wymiany ciepła i zmuszając użytkownika do czyszczenia kotła codziennie. Można stwierdzić, że proces spalania pozostałości po produkcji rolnej na ruszcie kotłów małej mocy (do ok. 0,5 MW) trzeba prowadzić w temperaturze zbliżonej do temperatury spiekania popiołu, aby nie powstawał żużel lub był on kruchy i łatwy do destrukcji. Wydaje się, że dla w/w celów najlepiej jest utrzymywać temperaturę w palenisku w granicach 650–780 °C.

Dla osiągnięcia przez kocioł znacznej sprawności cieplnej, pozostałości po produkcji rolnej należałoby przed spaleniem suszyć, np. w suszarniach, bowiem pozostałości te po suszeniu na polu zawierają znaczne ilości wilgoci - 25–35% (masa wody w stosunku do masy wilgotnego paliwa). Z energetycznego punktu widzenia wydaje się być jednak bez znaczenia, czy zużyjemy energię na suszenie pozostałości rolnych w suszarniach, czy pobierzemy energię na odparowanie wody z procesu spalania. Dla rolnika wygodniej i taniej jest oczywiście spalać pozostałości po produkcji rolnej wysuszone tylko na polu, nie w suszarni.

Powstał pomysł spalania pozostałości po produkcji rolnej o znacznej wilgotności, (suszonych tylko na polu). Znalaziono odpowiednie palenisko i kocioł oraz przeprowadzono eksperymenty spalania w kotłowni badawczej Zakładu Ogrzewnictwa, Klimatyzacji i Ochrony Powietrza Instytutu Inżynierii Środowiska Politechniki Poznańskiej. Kotłownia w pełnej skali technicznej współpracuje z siecią ciepłą, węzłem cieplnym i odbiornikami ciepła (grzejniki i zasobniki ciepła w budynku), a więc funkcjonuje w warunkach zbliżonych do tych, jakie uzyskuje się w rzeczywistości u użytkownika.

2. STANOWISKO DO BADAŃ, APARATURA

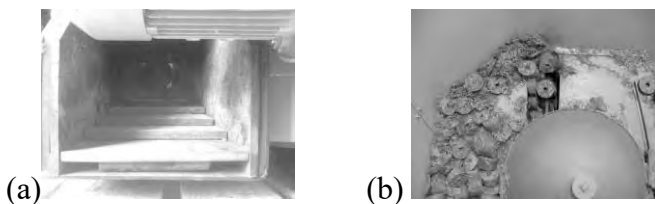
Do badań wykorzystano 3-ciągowy kocioł wodny typu Biowarmer produkcji CWD Cichewicz o mocy 50 kW (rys.1), z pionowymi płomienicą i płomieniówkami.

Ruch posuwisto-zwrotny paleniska pozwala na destrukcję kruchego żużla. Brykiety z zasobnika (rys. 2) transportowane są podajnikiem ślimakowym (rys. 1) do komory przejściowej, gdzie trafiają w strefę działania drugiego podajnika ślimakowego, stanowiącego część paleniska i zostają wypchnięte na ruszt schodkowy (rys. 2). Prędkość

obrotowa obu przenośników (ustalana ręcznie) powinna być skorelowana tak, aby umożliwić płynne przenoszenie paliwa do paleniska i zapewniać właściwą wielkość strumienia paliwa, dla założonej mocy cieplnej kotła. Powietrze do spalania dostarcza wentylator o obrotach ustalanych ręcznie dla danego eksperymentu. Kocioł typu Bio-warmer nie posiada wentylatora wyciągu spalin.



Rys. 1. Kocioł typu Bio-warmer firmy CWD Cichewicz o mocy 50 kW z zasobnikiem na biomasę i podajnikami ślimakowymi, z żeliwnym rusztem schodkowym, ruchomym



Rys. 2. Palenisko schodkowe ruchome żeliwne o mocy 50 kW produkcji CWD Cichewicz (a); zasobnik z brykietami ze słomy żytniej, widok z góry (b)

Stężenia tlenu, tlenku węgla, tlenku azotu, dwutlenku azotu i węglowodorów mierzono analizatorem gazu typu Vario Plus firmy MRU (pomiar stężenia tlenu i tlenku azotu metodą elektrochemiczną, węglowodorów i tlenku węgla w podczerwieni). Stężenie NO_x obliczał analizator jako sumę stężenia NO (w przeliczeniu na NO_2) i NO_2 . Mierzono także stężenie węglowodorów sumarycznie, w przeliczeniu na metan. Analizator mierzył także temperaturę spalin za kotłem, obliczał stratę wylotową i współczynnik nadmiaru powietrza. Strumień ciepła przekazywany do wody kotłowej i moc cieplną kotła mierzono ultradźwiękowym licznikiem ciepła firmy Kamstrup. Temperaturę w komorze spalania mierzono termoparą PtRhPt, w osłonie ceramicznej, dla zmniejszenia wpływu promieniowania. Pomierzone wartości były przekazywane co 5 s bezpośrednio do komputera i tam archiwizowane. Sprawność cieplną kotła obliczano metodą bezpośrednią, jako stosunek ilości ciepła przekazanego wodzie kotłowej do iloczynu masy spalanego paliwa i jego wartości opałowej. Strumień masy paliwa określano metodą wagową za pomocą wagi Sartoriusa. Wilgotność paliwa określano metodą wagową z wykorzystaniem suszarki, a ciepło spalania i wartość opałową - metodą kalorymetryczną [12]. Stężenie pyłu mierzono pyłomierzem grawimetrycznym typu PZA produkcji ZAM Kęty.

3. MATERIAŁ DO BADAŃ

Do procesu spalania użyto brykietów ze słomy żytniej, siana, a także z miskantusa, wykonywanych w technologii Biomasser, w urządzeniach firmy Asket. Mogą one być wykonywane bezpośrednio u rolnika lub w grupie producenckiej.

Brykiety te mają kształt walca o średnicy ok. 80 mm i różnej wysokości, najczęściej także ok. 80 mm. W osi mają otwór technologiczny o średnicy ok. 10 mm, umożliwiający dostęp powietrza do środka brykietu. Słoma, siano i miskantus przed procesem tworzenia brykietów nie były mielone, jedynie pocięte na włókna o długości rzędu 60–70 mm, co zapobiegało ich szybkiemu rozpadaniu się w trakcie spalania (rys. 4). Materiał brykietów nie był suszony w suszarniach i jego wilgotność była duża, w granicach 25–35%.



Rys. 3. Brykiety kolejno: z siana, słomy żytniej z peletami z łusek kawy, miskantusa oraz pestki wiśni

Skład elementarny biomasy wykorzystanej w badaniach przyjęto wg [1, 2, 3, 5, 13] a wartość opałową wyznaczono zgodnie z [12]. Wyniki przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Skład elementarny i wartość opałowa biomasy wykorzystanej w badaniach wg [8–11]

Parametr	Jednostka	Słoma żytnia	Siano	Miskantus	Łuski kawy	Pestki wiśni	Słoma żytnia i łuski kawy 1:1 (masowo)
Węgiel C	% mas.	42,54	45,69	48,15	46,8	51,58	44,67
Wodór H	% mas.	6,12	6,44	6,09	4,9	6,45	5,51
Azot N	% mas.	0,69	1,00	0,23	0,6	1,40	0,65
Siarka S	% mas.	0,10	0,39	0	0,6	Nie wykryto	0,35
Popiół	% mas.	3,5	7	5	4,5	0,7	ok. 4
Wartość opałowa	kJ/kg	16500	16900	16600	18406	22815	17453

4. PRZEBIEG BADAŃ

Przeprowadzono kilkugodzinne testy spalania pestek wiśni, brykietów ze słomy żytniej, siana, miskantusa, oraz mieszaniny brykietów słomy żytniej z peletami z łusek kawy w stosunku masowym 1:1. W czasie każdego testu strumień powietrza do spalania nie zmieniał się i był ustalany na początku testu tak, aby stężenie tlenku węgla

w spalinach za kotłem osiągało jak najmniejsze wartości i aby temperatura w komorze spalania utrzymywała się w zakresie 650–750 °C.

W czasie badań wystąpiły problemy z podawaniem paliwa do paleniska, gdyż praca obu podajników nie była wystarczająco dobrze skorelowana. Dodatkowo podajnik paleniska schodkowego okazał się zbyt krótki, co również przyczyniło się do niepoprawnej pracy paleniska. Po korekcie kolejne próbne testy wykazały znaczne obniżenie wartości stężenia tlenu węgla w spalinach w stosunku do uzyskiwanych w wielogodzinnych testach, przedstawionych w tabeli 2.

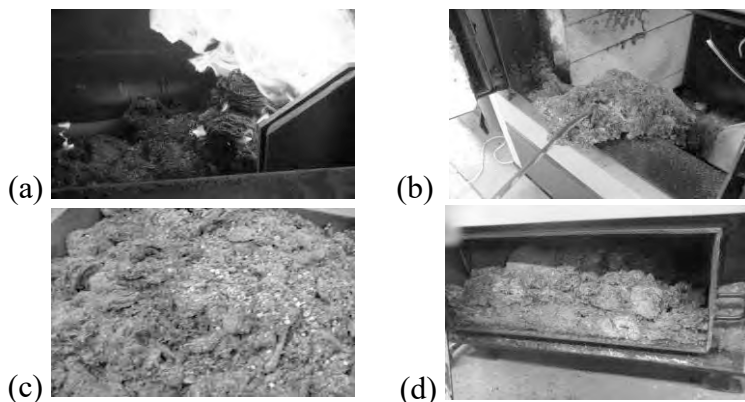
5. WYNIKI BADAŃ

Obliczono średnie wartości pomierzonych parametrów i zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Wartości średnie parametrów z kilkogodzinnych badań spalania brykietów z biomasy w palenisku schodkowym ruchomym żeliwnym kotła typu Biowarmer CWD Cichewicz o mocy nominalnej 50 kW

Parametry	Jednostka	Słoma żytnia	Siano	Miskan-tus	Pestki wiśni	Słoma żytnia i łuski kawy 1:1(masowo)
Moc cieplna	kW	29	24	22	27	28
Strata kominowa	%	13	13	12	16	14
Sprawność cieplna kotła	%	74	78	81	80	76
Temp. w kom. spalania	C	690	720	750	760	650
Temp. spalin za kotłem	C	156	148	144	171	180
Stężenie O ₂	%	12,2	13,7	13,4	14,1	12,8
Stężenie CO ₂	%	9,5	8,0	8,6	7,6	8,5
Stężenie CO	mg/m ³ (10%O ₂)	3610	2190	1610	1160	5080
Stężenie NO	mg/m ³ (10%O ₂)	250	470	230	470	375
Stężenie NO _x	mg/m ³ (10%O ₂)	390	790	390	730	590
Stężenie pyłu	mg/m ³ (10%O ₂)	105	140	130	60	170
Współ. nadm. powietrza	-----	2,3	2,8	2,6	2,9	2,7

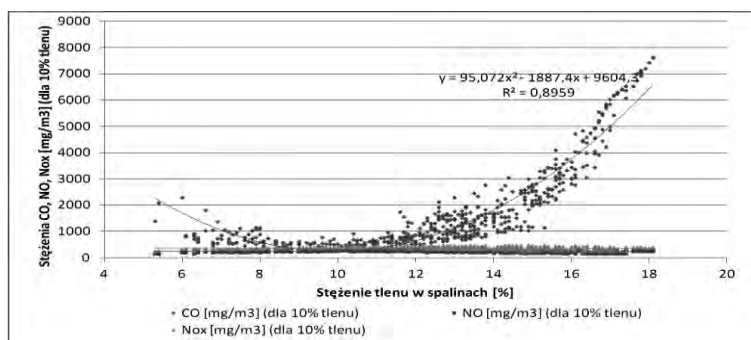
W temperaturze w palenisku zbliżonej do temperatury spiekania popiołu zaobserwowano kruchy żużel powstający w palenisku, ale ulegał on destrukcji podczas posuwisto-zwrotnego ruchu rusztu. Popiół nie rozsypywał się całkowicie, utrzymując często kształt walcowy brykietu i zajmował dużą objętość w popielniku (rys. 4), co spowodowało konieczność bardzo częstego opróżniania popielnika (kocioł w badanej wersji nie posiadał układu automatycznego usuwania popiołu).



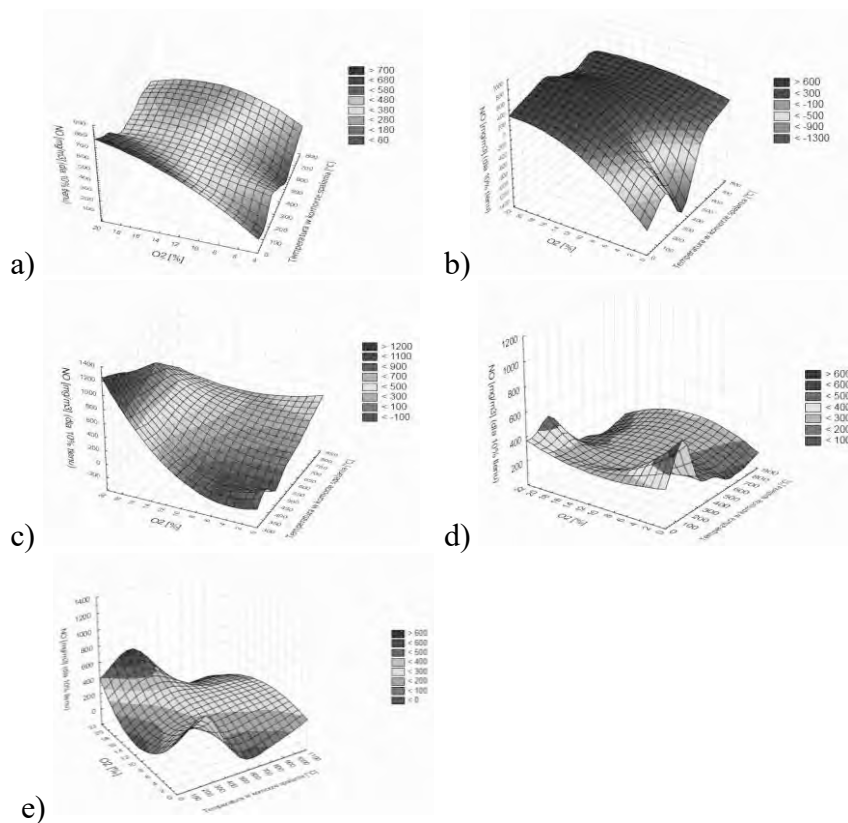
Rys. 4. Brykiety z siana w ostatniej fazie spalania na ruszcie (a); żużel ze spalania brykiety ze słomy żytniej (b); popiół ze spalania mieszanki słomy i peletów z łusek kawy (c); popiół ze spalania miskantusa (d) - widać utrzymujący się kształt brykiety

Tylko w małych okresach czasu analizator rejestrował stężenie węglowodorów, ale wartość tego stężenia była bardzo mała i nie została ujęta w tabeli 2. Po usunięciu problemów z układem podawania paliwa i z pracą paleniska (wskazanych w punkcie 4), stężenie tlenu węgla w spalinach w czasie kilkugodzinnego testu spalania brykietów słomy żytniej zmniejszyło się znacznie w stosunku do wartości 3610 mg/m^3 (dla 10% stężenia tlenu) podanej w tabeli 2 i wahało się w granicach $300\text{--}1000 \text{ mg/m}^3$ (dla 10 % stężenia tlenu). Na rys. 5 przedstawiono zależność stężenia tlenu węgla w spalinach od stężenia tlenu. Dla pozostałych typów badanej biomasy zależność była podobna, dla brykietów ze słomy żytniej. W czasie badań próbowano ustalić w ten sposób optymalną wielkość strumienia powietrza do spalania określonego rodzaju biomasy, przy zadanej mocy cieplnej kotła.

Na rys. 6 i 7 przedstawiono zależności stężenia tlenu azotu oraz tlenu węgla w zależności od stężenia tlenu i temperatury w komorze spalania, dla stałego strumienia powietrza do spalania i stałego w założeniu strumienia biomasy.



Rys. 5. Zależność stężenia tlenu węgla w spalinach od stężenia tlenu dla brykietów ze słomy żytniej



Rys. 6. Zależność stężenia tlenu azotu w spalinach od temperatury w komorze spalania i stężenia tlenu dla: siana (a), mieszaniny brykietów słomy żytniej i peletów z łusek kawy (b), pestek wiśni (c), brykietów miskantusa (d) oraz brykietów ze słomy żytniej (e)

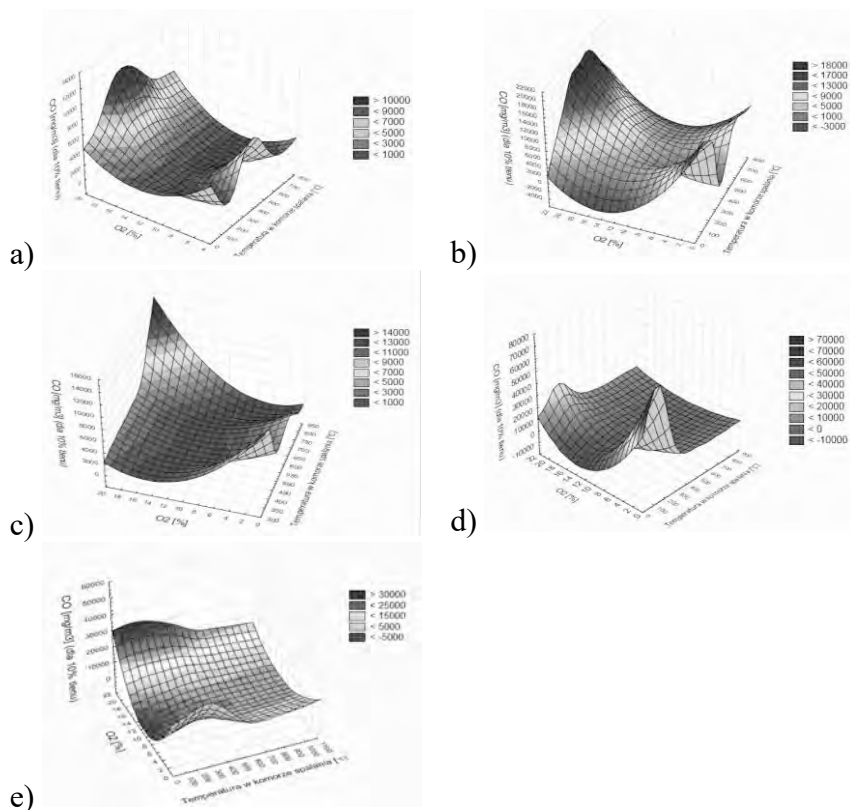
6. DYSKUSJA WYNIKÓW

Z wyjątkiem mieszaniny słomy żytniej i łusek kawy, w spalinach uzyskano niezbyt duże wartości stężenia tlenu węgla (tabela 2) biorąc pod uwagę fakt występujących problemów z pracą układu podawania brykietów do paleniska (opisanych w punkcie 4). Po usunięciu w/w problemów, stężenie tlenu węgla w spalinach czasie kilkugodzinnego testu spalania brykietów słomy żytniej zmniejszyło się znacznie. Wartość

dopuszczalna stężenia tlenu węgla w spalinach dla kotłów o mocy do 0,5 MW dla automatycznego podawania paliwa wg obowiązującej normy [14] wynosi 3000 mg/m^3 (dla 10 % stężenia tlenu). Stężenie pyłu utrzymywało się w większości przypadków poniżej wartości dopuszczalnej 150 mg/m^3 (dla 10 % stężenia tlenu) [13], bowiem kocioł 3-ciągowy, o pionowych płomieniówkach działa jak wstępny odpyłacz bezwładnościowy. Dla kotłów o mocy 25–60 kW i kominków o małych gabarytach (nie wiele większych od wymiarów czopucha) produkowane są już elektrofiltry i warto zastanowić się nad stosowaniem tych urządzeń [9].

Mała sprawność cieplna kotła wynika z konieczności odparowania wody z paliwa oraz dużej straty niecałkowitego spalania (rys. 4). Z badań wynika, że palenisko z żeliwnym rusztem schodkowym-ruchomym nadaje się do spalania brykietów ze słomy żytniej, siana i miskantusa o dużej wilgotności, bowiem temperaturę w komorze spalania można utrzymać się w zakresie 650–780°C i powstający w małych ilościach żużel jest kruchy.

Stężenie tlenu węgla i tlenków azotu w spalinach zależą od stężenia tlenu i temperatury w palenisku oraz komorze spalania. Na rys. 5 pokazano, że stężenie tlenu węgla zależy w dużym stopniu od stężenia tlenu w komorze spalania. Okazuje się że minimum stężenia tlenu węgla występuje dla stężenia tlenu rzędu 9–10% (współczynnik nadmiaru powietrza ok. 1,8). Ta wartość wskazuje na jakość paleniska i jego przystosowanie do spalania danego paliwa. Im mniejsza jest wartość stężenia tlenu (współczynnika nadmiaru powietrza), przy którym osiąga się minimum stężenia tlenu węgla, tym palenisko jest lepsze. Stężenie tlenu węgla maleje ze wzrostem temperatury w palenisku i komorze spalania (rys. 6). Przy stałym strumieniu powietrza do spalania i względnie stałym strumieniu paliwa, gdy spalanie staje się okresowo bardziej intensywne, wzrasta temperatura w palenisku i komorze spalania, ale jednocześnie maleje stężenie tlenu. Strumień paliwa, z założenia stały dla danego testu, ulega jednak wahaniom w czasie pracy paleniska, mimo stałych w czasie testu obrotów podajników śrubowych, bowiem brykiety nie są jednorodną masą – podajnik zagarnia z zasobnika raz większą dawkę brykiety, raz mniejszą. Także z tego powodu zmienia się intensywność procesu spalania i temperatura w palenisku oraz stężenie tlenu. Stąd pojawiają się takie różniące się kształtem powierzchnie (rys. 6 i 7). Stężenie tlenu azotu, w temperaturach w palenisku poniżej 1000°C, zależy głównie od zawartości azotu w paliwie. Przy względnie stałym dla danego testu strumieniu powietrza do spalania, na wielkość stężenia tlenu azotu działają dwa przeciwstawne czynniki – temperatura w komorze spalania i stężenie tlenu, które znacząco wpływają na kształt powierzchni pokazanej na rys. 6.



Rys. 7. Zależność stężenia tlenku węgla w spalinach od temperatury w komorze spalania i stężenia tlenu dla siana (a), mieszanki brykietów słomy żytniej i peletów z łuski kawy (b), pestek wiśni (c), brykietów mискantusa (d) oraz słomy żytniej (e)

7. PODSUMOWANIE

Spalanie brykietów z biomasy o dużej wilgotności (bez dodatkowego suszenia w suszarniach) na ruszcie schodkowym żeliwnym w odpowiednio dobranym kotle, wydaje się być atrakcyjne w miejscach, w których ta biomasa powstaje, tzn. u rolników. Problem uzyskiwania w kotłach mniejszej sprawności cieplnej (ze względu na odparowanie większej ilości wody w kotle i znaczną stratę niecałkowitego spalania), nie wydaje się być dla rolników bardzo ważny, bowiem posiadają tę biomasę za darmo w dużych ilościach. Chodzi o to, aby przeprowadzić cieplne przekształcanie pozostałości po produkcji rolnej z małą emisją produktów niezupełnego spalania, co wydaje się być możliwe w omawianym przypadku.

LITERATURA

- [1] CICHY W., KOMOROWICZ M., *Sprawozdanie z badań nr 25/2009. Analiza elementarna trzech próbek biomasy*. Instytut Technologii Drewna. Poznań 2009.
- [2] HARTGE E.U., OGADA T., SAENGER M., SIAGI Z., WERTHER J.: *Combustion of agricultural residues*. Progress in Energy and Combustion Science, 2000, Vol. 26, 1–27.
- [3] HARTMANN H., REISINGER K., TUROWSKI P., ROSSMANN P., *Handbuch Bioenergie-Kleinanlagen, Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.v (FNR), Gulzow-Prutzen, 2013, http://www.tfz.bayern.de/mam/cms08/testbrennstoffe/dateien/handbuch_bioenergie_kleinanlagen_komplet.pdf*
- [4] JUSZCZAK M., LOSSY K. *Pollutant emission from a heat station supplied with agriculture biomass and wood pellet mixture*, Chemical and Process Engineering, 2012, Vol. 33, 231–242.
- [5] KOMOROWICZ M., WRÓBLEWSKA H., PAWŁOWSKI J.: *Skład chemiczny i właściwości energetyczne biomasy z wybranych surowców odnawialnych*. Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, 2009, Vol. 40.
- [6] KORDYLEWSKI W., *Spalanie i paliwa*, Ofic. Wyd. Politechniki Wroc., Wrocław 2008,
- [7] MROCZEK K., KALISZ S., PRONOBIS M., SOŁTYS J., *The effect of halloysite additive on operation of boilers firing agricultural biomass*, Fuel Processing Technology, 2011, Vol. 92.
- [8] MUSIALIK-PIOTROWSKA A., KORDYLEWSKI W., CIOŁEK J., MOŚCICKI K., *Characteristic of air pollutants emitted from biomass combustion in small retort boiler*, Environment Protection Engineering 2010, Vol. 36, 123–131.
- [9] RAZNATOVIC M., *Redukcja emisji cząstek stałych w kominkach na biomasę*, Bioenergy International Polska, 2010, Vol. 19 No. 1, www.bioenergyinternational.com.pl
- [10] RYBAK W., *Spalanie i współspalanie biopaliw stałych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2006.
- [11] WIELGOSIŃSKI G., ŁECHTAŃSKA P., *Emisja zanieczyszczeń z procesu spalania biomasy, Współczesne osiągnięcia w ochronie powietrza atmosferycznego*, praca zbiorowa pod redakcją A. Musialik-Piotrowskiej i J. D. Rutkowskiego, Politechnika Wrocławska, Wrocław 2010.
- [12] PN-81/G-04513 *Paliwa stałe. Oznaczanie ciepła spalania i obliczanie wartości opałowej*.
- [13] PN-EN 1496, *Biopaliwa stałe. Specyfikacja paliw i klasy. Część 1: Wymagania ogólne*, 2010.
- [14] PN-EN-305-5, *Kotły grzewcze na paliwa stałe z ręcznym i automatycznym zasypem paliwa o mocy nominalnej do 500 kW. Terminologia, wymagania, badania i oznakowanie*, 2012.

CONCENTRATIONS OF CARBON OXIDE AND NITRIC OXIDE FROM AGROBIOMASS
COMBUSTION IN A 50 kW BOILER WITH RECIPROCATING STEP GRATE

Results of measurements of carbon monoxide and nitric oxide concentrations while firing non-kiln-dried agricultural residues (in form of cherry stones, rye straw briquettes, hay, miscanthus, a mixture of rye straw briquettes and coffee husk pellets) in a 50 kW boiler with cast iron reciprocating step grate. The average values of carbon monoxide concentration in the flue gas derived from several hour-long tests for the types of biomass mentioned above were approx.: 3600, 2200, 1600, 5100 and 1200 mg/m³, respectively (corrected to a reference oxygen level of 10 vol %), with an average boiler heat output of approx.: 29, 24, 22, 28 and 27 kW, respectively. The temperature in the furnace varied between 650 and 780°C and the forming slag was brittle and easily crushed during furnace movement. Once the problems with fuel supply and ash evacuation had been resolved, the combustion process was even more efficient and carbon monoxide concentration in the flue gas during rye straw briquette combustion decreased and varied between 300 and 1000 mg/m³ (corrected to a reference oxygen level of 10 vol-%).

Mariola KOBYLAŃSKA-PAWLISZ*, Maria JĘDRUSIK**,
Arkadiusz ŚWIERCZOK **

WPŁYW WYBRANYCH ADDYTYWÓW NA PROCES USUWANIA RTĘCI W INSTALACJACH OCZYSZCZANIA SPALIN

W związku z przedstawieniem przez Komisję Europejską roboczej wersji dokumentu konkluzji BAT, jednym z kluczowych stało się zagadnienie redukcji emisji rtęci dla obiektów energetycznych spalających paliwa do produkcji energii elektrycznej bądź ciepła. Pozytywne wyniki badań laboratoryjnych nad związkami utleniającymi rtęć występującą w formie gazowej stały się przesłanką do rozpoczęcia testów w warunkach przemysłowych na spalinach pochodzących z kotłów opalanych węglem, zarówno kamiennym jak i brunatnym. W tym celu zaprojektowano i wybudowano autonomiczną instalację przygotowania i dozowania addytywów, co pozwoliło na wykonanie serii badań przy użyciu dwóch wybranych addytywów: Addytyw^{Mn} i Addytyw^{Cl}. W pierwszym etapie badania przeprowadzono na węglu kamiennym wykorzystując możliwość usuwania utlenionej rtęci wraz z cząsteczkami pyłu w elektrofiltrze. Dalszy etap badań prowadzony jest dla kotła opalanego węglem brunatnym, tym razem wykorzystując możliwości usuwania rtęci utlenionej w instalacji mokrego odsiarczania spalin. W referacie przedstawiono podsumowanie badań nad możliwością ograniczenia emisji rtęci w formie utlenionej w elektrofiltrze, dla dużych bloków energetycznych opalanych węglem kamiennym. Badania w tym kierunku prowadzone były we współpracy z Katedrą Termodynamiki, Teorii Maszyn i Urządzeń Ciepłych Wydziału Mechaniczno-Energetycznego Politechniki Wrocławskiej.

1. WSTĘP

Zarówno węgiel kamienny jak i brunatny stanowią podstawowe paliwa służące do produkcji energii elektrycznej w Polsce. Obiekty energetyczne opalane węglem stanowią jednak duże źródło emisji składników kwaśnych oraz innych zanieczyszczeń do atmosfery w tym rtęci.

* RAFAKO Spółka Akcyjna, Zakład Instalacji Odsiarczania Spalin, ul. Łąkowa 33, 47-400 Racibórz.

** POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wydział Mechaniczno-Energetyczny, Katedra Termodynamiki, Teorii Maszyn i Urządzeń Ciepłych, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

W październiku 2011 roku Komisja Europejska rozpoczęła prace nad aktualizacją dokumentów referencyjnych BAT (tzw. BREF) dla dużych jednostek spalania węgla, w których opisane zostały najlepsze dostępne techniki BAT. Zgodnie z Dyrektywą IED w ramach BREF zostaną opracowane tzw. konkluzje BAT, które będą określać wymagania związane z najlepszymi dostępnymi technikami BAT na terenie całej Unii Europejskiej i nie muszą być oddzielnie transponowane do prawa krajowego. Konkluzje BAT dla przemysłu energetycznego będą każdorazowo podstawą do wydania pozwolenia zintegrowanego. Z dokumentów referencyjnych przedstawionych w październiku 2015 r. wynika, iż oprócz do tej pory limitowanych Dyrektywą IED składników, wprowadzone zostaną limity emisji dla składników takich jak: HCl, HF, NH₃ i Hg.

Zgodnie z założeniami Komisji Europejskiej publikacja konkluzji BAT w Dzienniku Urzędowym UE planowana jest w I kwartale 2017 r.. Po publikacji następuje czteroletni okres dostosowawczy instalacji do wymagań określonych w konkluzjach BAT, w którym obiekty spalające węgiel zobowiązane będą do złożenia wniosków o zmianę pozwoleń zintegrowanych, w tym uzasadnienia ewentualnych odstępstw - I kwartał 2018 roku. I kwartał 2021 roku to termin rozpoczęcia obowiązywania wymagań przedstawionych w konkluzjach BAT. Przemysł energetyczny w najbliższym czasie będzie musiał zmierzyć się z decyzjami takimi jak ustalenie możliwych działań nie inwestycyjnych, tj. zakup paliw w kontekście zawartości S, Cl, F, Hg oraz możliwych działań modernizacyjno-inwestycyjnych, czyli wybór najbardziej optymalnego wariantu oczyszczania spalin.

1.1. WYMAGANIA ODNOŚNIE EMISJI RTĘCI DO ATMOSFERY WEDŁUG KONKLUZJI BAT DLA DUŻYCH JEDNOSTEK SPALANIA (BREF DLA LCP)

Rtęć jest jednym z nowo wprowadzonych składników, którego emisje będą nadzorowane zgodnie z konkluzjami BAT. Opublikowany w październiku 2015 r. dokument roboczy o nazwie „UPDATED DRAFT” konkluzji BAT (YL/JFF/FN/EIPPCB/ Updated draft LCP BATc) podaje obowiązujące nas limity emisji dla rtęci (tabela 1).

Tabela 1. BAT- limity emisji (BAT-AELs) rtęci do powietrza [8]

Bloki o łącznej nominalnej mocy cieplnej MW _t	Graniczne emisje Hg [$\mu\text{g Hg}/\text{Nm}^3$]				
	Średnia roczna		Średnia dobową		CZESTOTLIWOŚĆ POMIARU
	Nowa	Istniejąca	Nowa	Istniejąca	
< 300 Kamienny	< 1 – 3	< 1 – 9 ^(a)	–	–	Okresowy 4 razy/rok
≥ 300 Kamienny	< 1 – 2	< 1 – 4 ^(a)	–	–	Okresowy 4 razy/rok
< 300 Brunatny	< 1 – 5	< 1 – 10 ^(a)	–	–	Ciągły
≥ 300 Brunatny	< 1 – 4	< 1 – 7 ^(a)	–	–	Ciągły

2. PRZEMIANY I METODY REDUKCJI RTĘCI W INSTALACJACH OCZYSZCZANIA SPALIN

Obiekty energetyczne spalające paliwa kopalne stanowią źródło emisji rtęci do atmosfery. W procesie spalania w kotłach węglowych, ze względu na występującą tam temperaturę, powstaje głównie rtęć w formie par rtęci pierwiastkowej Hg^0 . W trakcie przepływu spalin przez kocioł, na skutek procesów fizycznych (obniżanie temperatury) oraz chemicznych (reakcje z innymi składnikami spalin np. HCl, HBr, SO_2 , O_2 , H_2O , NO_2 oraz popiołem lotnym) część rtęci elementarnej przechodzi w formę gazową utlenioną Hg^{2+} oraz w formę rtęci utlenioną związaną z cząstkami lotnego popiołu $Hg_{(p)}$. Główne związki rtęci utlenionej to: $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgO , $HgSO_4$.

Poziom emisji rtęci z procesu spalania jest zależny od typu paliwa, jego składu, właściwości cząstek popiołu lotnego, konstrukcji i warunków pracy jednostek kotłowych oraz w szczególności rodzaju stosowanych urządzeń do ograniczania emisji zanieczyszczeń do atmosfery. Biorąc pod uwagę typ stosowanych paliw (węgiel kamienny oraz brunatny), mniejsza końcowa emisja rtęci obserwowana jest podczas spalania węgla kamiennego. Związane jest to po części z zawartością tego pierwiastka w węglu: w polskich węglach kamiennych zawartość rtęci wynosi od 50–150 ppb, natomiast w węglu brunatnym od 120–370 ppb [1], jednak w głównej mierze z zawartością chloru w paliwie. W węglach kamiennych zawartość chloru jest dużo większa niż w węglu brunatnym, stąd też stopień przemiany rtęci elementarnej w formę utlenioną jest o wiele większy.

Skuteczność usuwania rtęci z procesu spalania w instalacjach oczyszczania spalin jest zależna od stopnia przejścia rtęci metalicznej do rtęci utlenionej. Na proces utleniania rtęci wpływają następujące czynniki: rodzaj węgla (zawartość siarki, chloru, wapnia i części mineralnych), przebieg procesu spalania i zawartość niespalonego węgla w popiele, temperatura i skład chemiczny spalin (zawartość SO_2 , SO_3 , NO_x), wskaźnik pH, własności fizykochemiczne popiołu lotnego, technologie oczyszczania spalin (SCR), stosowanie selektywnych utleniaczy [5].

Rtęć w postaci metalicznej Hg^0 charakteryzuje się wysoką prężnością par, dodatkowo jest słabo rozpuszczalna w wodzie, więc jeżeli nie ma kontaktu z czynnikiem utleniającym, opuszcza instalacje oczyszczania spalin w postaci niezmienionej. W instalacjach oczyszczania spalin usuwana jest głównie rtęć w formie utlenionej, a jej główny składnik to $HgCl_2$, który charakteryzuje się dobrą rozpuszczalnością w wodzie [3].

Metody ograniczania emisji rtęci możemy podzielić na metody pasywne oraz metody aktywne, które po krótkce zostały opisane w dalszej części.

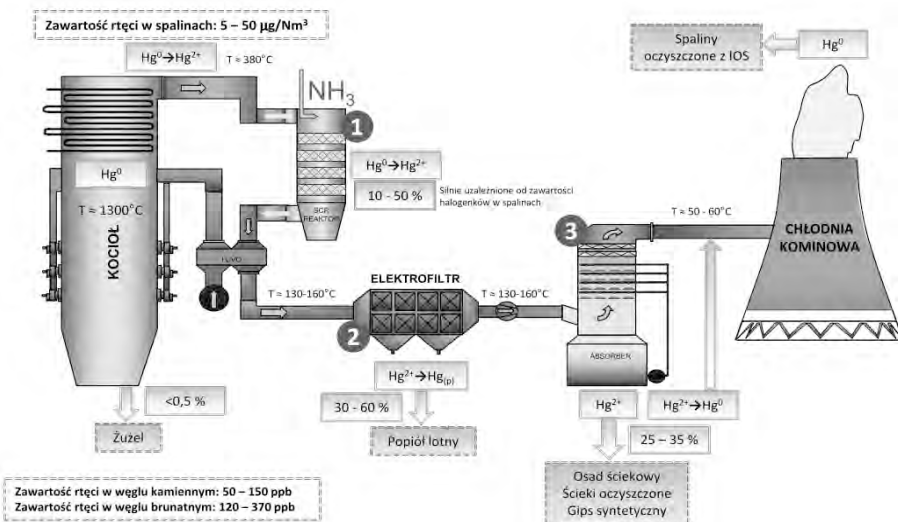
2.1. METODY PASYWNE REDUKCJI RTĘCI W INSTALACJACH OCZYSZCZANIA SPALIN

Metody pasywne to metody, dzięki którym rtęć usuwana jest przy okazji innych procesów oczyszczania spalin. Do metod pasywnych zaliczamy wszystkie technologie oczyszczania gazów spalinowych, tj. katalityczna selektywna redukcja tlenków azotu (SCR), wydzielanie pyłu w elektrofiltrach i filtrach tkaninowych oraz instalacje półsuchego oraz mokrego odsiarczania spalin (rysunek 1).

Na katalizatorze SCR, którego głównym celem jest redukcja tlenków azotu do azotu atmosferycznego, występuje również konwersja H^0 do Hg^{2+} . Utlenianie rtęci na katalizatorze SCR zachodzi przy obecności związków utleniających, np. związki chloru i bromu, oraz przy stosunkowo niskim nadmiarze NH_3 . Istotny dla tego procesu jest fakt, że reakcje odazotowania oraz utleniania rtęci nie mogą zachodzić równocześnie, ponieważ zależą od tych samych centrów aktywnych, a więc utlenianie rtęci rośnie wraz ze spadkiem zawartości NO_x oraz amoniaku NH_3 (silne właściwości redukujące) [7]. Z badań własnych RAFAKO wynika, iż na katalizatorze SCR stopień utleniania rtęci wynosi 10–50%. Dodatkowo instalacja SCR poprzez wydłużony czas kontaktu spalin z pyłem lotnym wpływa na przechodzenie utlenionej rtęci z fazy gazowej do popiołu lotnego unoszonego z kotła.

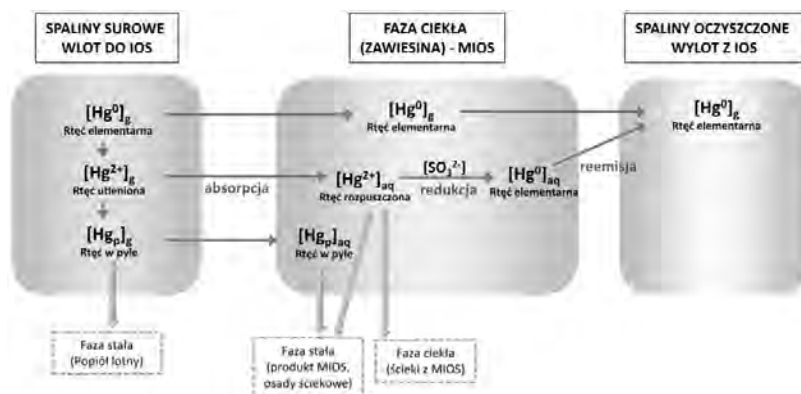
Instalacje odpylające (elektrofiltry oraz filtry workowe) mają za zadanie usunąć z gazów spalinowych cząstki pyłu. Wraz z nimi usuwana jest zaadsorbowana na ich powierzchni rtęć $Hg_{(p)}$. Filtry workowe ze względu na dłuższy czas kontaktu cząstek pyłu ze spalinami, wyższą skuteczność usuwania pyłu oraz niższą temperaturę spalin stanowią skuteczniejszy system redukcji rtęci $Hg_{(p)}$ niż elektrofiltry. Badając skuteczność wytrącania związków rtęci w elektrofiltrach zauważono, że adsorpcja rtęci na cząsteczkach popiołu lotnego zależna jest od zawartości niespalonego węgla. Wzrost zawartości niespalonego węgla w popiele przyczynia się do lepszego wiązania rtęci na cząstkach popiołu lotnego. Adsorpcji rtęci na cząstkach popiołu lotnego sprzyja również rozmiar cząstek popiołu. Większe rozdrobnienie cząstek stałych przyczynia się do wzrostu ich powierzchni właściwej, a przez to wzrostu ilości zaadsorbowanej rtęci [2].

W instalacjach mokrego odsiarczania spalin zatrzymywana jest rtęć utleniona Hg^{2+} w postaci gazowej, która charakteryzuje się dobrą rozpuszczalnością w wodzie. Rtcę opuszcza system mokrego odsiarczania spalin w formie rozpuszczonej w ściekach lub w gipsie. Ze względu na warunki panujące w zawieszynie absorpcyjnej może zachodzić zjawisko reemisji rtęci do spalin. Reemisja rtęci polega na redukcji utlenionej rtęci do rtęci metalicznej (rysunek 2).



Rys. 1. Metody pasywne redukcji emisji rtęci w instalacjach oczyszczania spalin

W zawieszinie absorbera siarka na czwartym poziomie utlenienia reprezentowana przez siarczyn (SO_3^{2-}) i dwusiarczyn (HSO_3^-) jest głównym czynnikiem redukcji rtęci utlenionej do rtęci metalicznej. Siarczyn rtęci ($HgSO_3$)_{aq}, powstający w zawieszinie absorbera, rozkłada się na rtęć metaliczną (Hg^0)_{aq} i jony siarczanowe.



Rys. 2. Formy występowania rtęci w mediach IOS

Zjawisko reemisji może być kontrolowane poprzez parametry pracy MIOS (tabela 2). Jednym z takich parametrów przy prawidłowym prowadzeniu procesu odsiarczania spalin jest kontrola potencjału ORP zawiesiny absorbera. Potencjał oksydacyjno-redukujący zawiesiny absorbera jest relatywną miarą skłonności tego medium do chemicznego utleniania (przyjmowania elektronów) lub redukcji (oddawania elektro-

nów). Ważne jest utrzymywanie stabilnej wartości potencjału ORP w zakresie 200–400 mV, ponieważ nagłe zmiany tego potencjału mogą powodować reemisję rtęci z roztworu do spalin [6].

Tabela 2. Parametry mające wpływ na zjawisko reemisji w mokrych absorberach odsiarczania spalin [6]

PARAMETR	WARTOŚĆ	KOMENTARZ
pH	< 6,0	Obniżenie stężenia jonów siarczynowych – powstaje mniej siarczyny rtęci ulegającej redukcji
Cl	> 10 000 ppm	Halogenki reagują z rtęcią w roztworze
ORP	Stabilna 200 - 400 mV	Wartość potencjału REDOX <250mV Powoduje wzrost zawartości rtęci związanej z ciałem stałym – spada reemisja
SO ₃ ²⁻ , HSO ₃ ³⁻	↓	Duża zawartość siarczynów w zawieszinie absorbera sprzyja reemisji rtęci ponieważ posiada własności redukujące $Hg^{2+} + SO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow Hg^0 + SO_4^{2-} + 2H^+$ $HgCl_2 + H_2SO_3 + H_2O \leftrightarrow Hg^0 + H_2SO_4 + 2HCl$
Kwas mrówkowy, adypinowy	↓	Zjawisko reemisji nasila się pod wpływem obecności kwasu mrówkowego HCOOH (własności redukujące) oraz kwasu adypinowego. $Hg^{2+} + HCOOH + 4H_2O \leftrightarrow Hg^0 + HCO^+ + 3H_3O^+$
Powietrze natleniające	↑↓	Stabilna wartość powietrza dozowanego do absorbera
Temperatura zawiesiny	↓	Wzrost temperatury zawiesiny gipsu sprzyja reemisji rtęci przy dodatku kwasów organicznych

2.2. METODY AKTYWNE REDUKCJI RTĘCI W INSTALACJACH OCZYSZCZANIA SPALIN

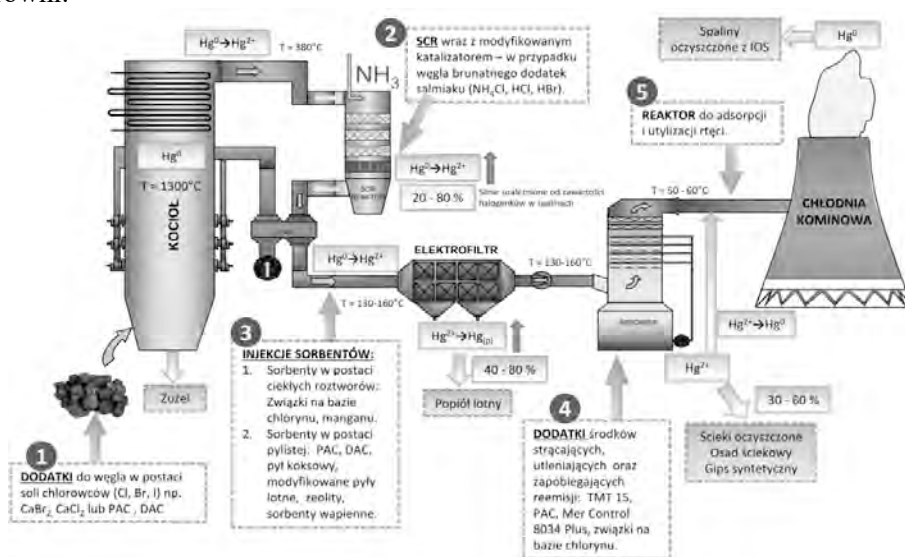
Metody aktywne to metody dedykowane do ograniczania emisji rtęci do atmosfery (rysunek 3). Do metod aktywnych zaliczamy komponowanie mieszanek węglowych poprzez wzbogacanie węgla (np. usuwanie pirytu) oraz dodatek do węgla soli chlorowców oraz węgla aktywnych. Kolejną z metod aktywnych jest stosowanie w instalacjach katalitycznego odazotowania spalin modyfikowanych katalizatorów. Katalizatory SCR dedykowane do zintensyfikowania utleniania rtęci cechują się bardzo dobrym utlenianiem formy elementarnej przy zachowaniu tej samej skuteczności redukcji NO_x i stopnia konwersji SO₂ – SO₃. Zazwyczaj stosuje się następującą konfigurację: dwie lub trzy warstwy (od strony napływu) jako warstwy katalizatora konwencjonalnego, natomiast ostatnia warstwa od strony odpływu spalin jest warstwą katalizatora dedykowanego do utleniania rtęci. Koszt zabudowy katalizatora modyfikowanego jest 10–15% większy od kosztu zabudowy katalizatora standardowego. W przypadku węgla brunatnego brak chloru w spalinach powoduje, iż nie zachodzą reakcje utleniania, mimo stosowania technologii SCR. W takim wypadku, w celu umożliwienia utleniania rtęci, stosuje się np. wtrysk salmiaku NH₄Cl przed katalizatorem SCR [7].

Jedną z metod aktywnych jest iniekcja sorbentów do spalin przed elektrofiltrem w postaci pylistej lub w postaci wodnych roztworów związków na bazie chlorynu

i/lub manganu. W postaci pylistej stosowane są np.: PAC, DAC, pył koksowy, modyfikowane pyły lotne, zeolity oraz sorbenty wapienne. Należy pamiętać iż istotną wadą technologii wtrysku sorbentów pylistych w postaci węgla aktywnych jest wzrost zawartości węgla (części palnych) w popiele (dane ENERGOPOMIAR: ~5%), co ogranicza w znaczny sposób możliwość komercyjnego wykorzystania popiołu. Wtrysk sorbentów pylistych może powodować również obniżenie skuteczności odpylania w obszarze submikronowych cząstek, co w świetle ograniczeń emisji pyłu do atmosfery wynikających z konkluzji BAT może stanowić znaczący problem.

Zastosowanie w instalacji mokrego odsiarczania spalin dodatków specjalizowanych w postaci środków adsorbujących lub strącających jony rtęci, zapobiegających jej reemisji, oraz substancji utleniających to kolejna z metod aktywnej redukcji emisji rtęci.

W fazie testów jest metoda wykorzystania adsorpcji rtęci na wielowarstwowym kompozycie sorbującym oraz jej desorpcja i utylizacja. Instalacja w wersji demonstracyjnej zabudowana jest za mokrą instalacją odsiarczania spalin w jednej z polskich Elektrowni.



Rys. 3. Metody aktywne redukcji emisji rtęci w instalacjach oczyszczania spalin

3. REDUKCJA EMISJI RTĘCI PRZY UŻYCIU CIEKWYCH ADDYTYWÓW

Metoda ta polega na wtrysku wodnych roztworów addytywów na bazie chlorynu i/lub nadmanganianu potasu do kanału spalin przed elektrofiltrem i wykorzystaniu popiołu lotnego jako adsorbentu. Rtęć zaadsorbowana na cząstkach popiołu lotnego

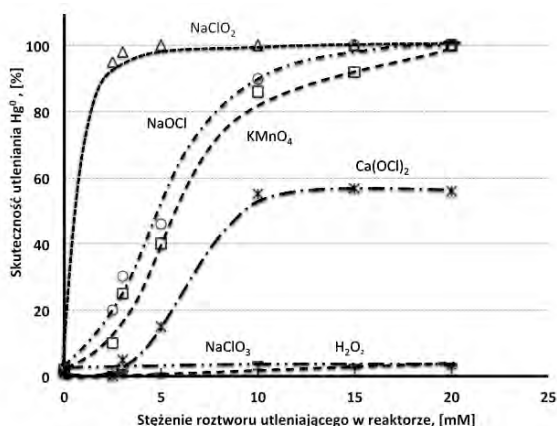
jest usuwana w elektrofiltrze w formie bezpiecznej (trwale związki chemiczne), możliwe do składowania z pozostałymi odpadami paleniskowymi.

Stopień utleniania rtęci w tej technologii zależy jest od wielu parametrów, tj. temperatura spalin, skład spalin w tym stężenie SO_2 , SO_3 , NO_x , pH i składu popiołów lotnych. Główne związki rtęci utlenionej to HgO i $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Część rtęci utlenionej jest adsorbowana na cząsteczkach popiołu lotnego i jako $\text{Hg}_{(p)}$ jest z pyłem wytracana w elektrofiltrze. Pozostała rtęć Hg^{2+} w postaci gazowej jest zatrzymywana w mokrym absorberze IOS i usuwana wraz ze ściekami [3].

3.1. BADANIA LABORATORYJNE REDUKCJI EMISJI RTĘCI PRZY UŻYCIU CIEKŁYCH ADDYTYWÓW

Rafako w 2009 r. rozpoczęło współpracę z Politechniką Wrocławską nad projektem związanym z utlenianiem rtęci z wykorzystaniem wtrysku addytywów do kanału spalin przed elektrofiltrem, którego celem jest uzyskanie technologii o charakterze komercyjnym.

Badania wstępne zostały przeprowadzone w skali laboratoryjnej wykorzystując gazy, których skład był zbliżony do spalin rzeczywistych, pochodzących ze spalania węgla kamiennego. Gaz modelowy zawierał 81% N_2 , 1500 ppm SO_2 , 200 ppm NO , 11% CO_2 , 8% O_2 i $206 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Hg . Gaz modelowy nie zawierał popiołów lotnych. Stężenie rtęci było kilkukrotnie większe od rzeczywistego (co związane było z wrażliwością stosowanego analizatora rtęci – BUCK model 400A). Badaniom podlegały wyłącznie substancje utleniające, które wykazywały potencjał utleniania rtęci. Badanymi substancjami utleniającymi były wodne roztwory: nadmanganianu potasu (KMnO_4), chlorynu sodu (NaClO_2), podchlorynu sodu (NaOCl), chloranu sodu (NaClO_3), nadtlenku wodoru (H_2O_2) oraz podchlorynu wapnia $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ (rysunek 4) [5].

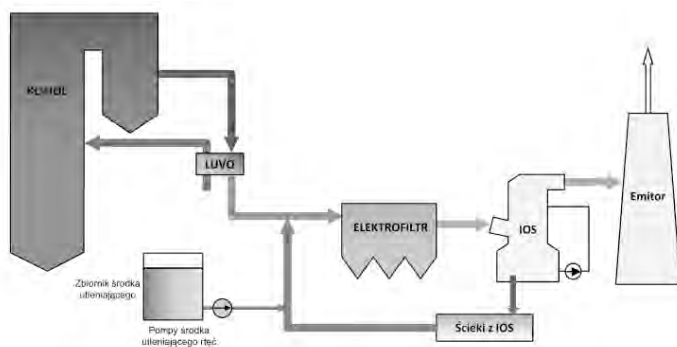


Rys. 4. Skuteczność utleniania rtęci w zależności od stężenia roztworu utleniającego [5]

Stężenia utleniaczy były wielokrotnie wyższe aniżeli wynikało to ze stechiometrii, gdyż w gazach spalinowych znajdowały się również tlenki azotu, które mogły konkurować z rtęcią. Najwyższe stosowane stężenie wynosiło 1 mM i zwiększono je do momentu uzyskania najwyższej skuteczności utleniania rtęci [5].

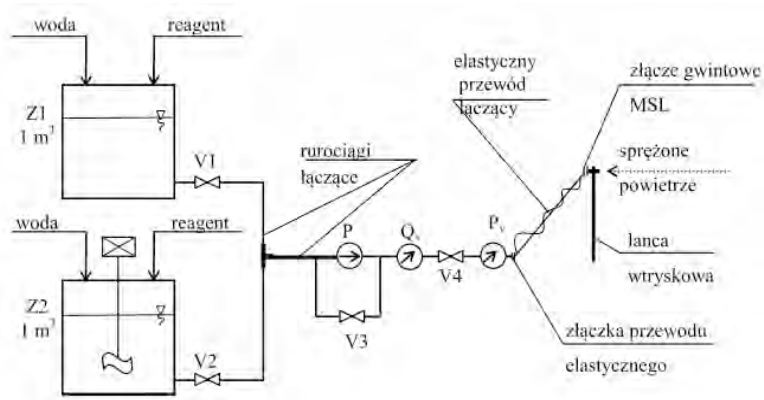
3.2. BADANIA PRZEMYSŁOWE REDUKCJI EMISJI RTĘCI PRZY UZYCIU CIEKŁYCH ADDYTYWÓW

Pozytywne wyniki badań laboratoryjnych nad związkami utleniającymi rtęć występującą w formie gazowej, stały się przesłanką do rozpoczęcia testów w warunkach przemysłowych. Za instalację badawczą posłużyła istniejąca już instalacja do badania wtrysku ścieków do kanału spalin przed elektrofiltrem K2 w Elektrowni Ostrołęka. Instalacja ta służy do utylizacji oczyszczonych ścieków z IOS, w sytuacji przekroczenia dopuszczalnej zawartości chlorków i siarczanów (rysunek 5).



Rys. 5. Schemat instalacji wtrysku ścieków do spalin przed elektrofiltrem

Instalacja testowa (rysunek 6) składa się z dwóch zbiorników (Z1, Z2) o pojemności 1 m³ każdy, z możliwością napełniania utleniaczem i wodą w ustalonych proporcjach. Układ rurociągów łączących oba zbiorniki i wyposażonych w niezbędne zawory (V1 i V2), łączy się w jeden rurociąg z zamontowaną pompą ługoodporną (P) o wydajności regulowanej poprzez rurociąg obejściowy z zaworem regulacyjnym (V3). Za pompą zamontowany jest przepływomierz (Qv) i zawór odcinająco-dławiący (V4). Końcówka rurociągu umożliwia przyłączenie węża elastycznego z króćcem przyłączeniowym dla ścieków na lancy wtryskowej, zamontowanej na kanale spalin (rysunek 7) [4].

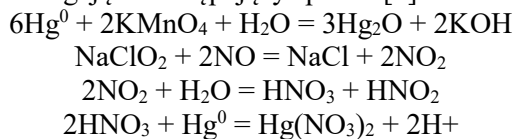


Rys. 6. Schemat technologiczny instalacji przygotowania i dozowania addytywów do kanału spalin przed elektrofiltrem do kotła nr 2



Rys. 7. Lanca z dyszami dwuczynnowymi. Instalacja przygotowania i dozowania addytywów

W ramach badań w warunkach przemysłowych przeprowadzonych w maju 2015 roku w ciągu trzech dni pomiarowych, przetestowano dwa związki chemiczne: nadmanganian potasu (KMnO_4) i chloryn sodu (NaClO_2) – wodne roztwory. Pomiarzy miały na celu potwierdzenie, że wtrysk odpowiednio dobranych addytywów powoduje utlenienie obecnej w spalinach rtęci metalicznej Hg^0 do postaci Hg^{2+} , która zostaje związana na powierzchni popiołu lotnego, a następnie jest wytrącana w elektrofiltrze. Podstawowe reakcje przebiegają w następujący sposób [4]:



Podczas testów wykonano następujące pomiary:

- 1) Pomiar $Hg_{(g)}$ rtęci całkowitej występującej w formie gazowej w spalinach (Hg^0 i Hg^{2+}) oraz $Hg_{(p)}$ rtęci całkowitej zaadsorbowanej w popiele lotnym w przekroju pomiarowym przed elektrofiltrem, metodą Ontario-Hydro.
- 2) Pomiar $Hg_{(g)}$ rtęci całkowitej występującej w formie gazowej w spalinach (Hg^0 i Hg^{2+}) oraz $Hg_{(p)}$ rtęci całkowitej zaadsorbowanej w popiele lotnym w przekroju pomiarowym za elektrofiltrem, metodą Ontario-Hydro.
- 3) Pomiar $Hg_{(c)}$ poprzez ciągły pomiar rtęci analizatorem GASMET CVAF w przekroju pomiarowym za elektrofiltrem.

Ponadto, w ustalonych odstępach czasu, pobierane były próbki węgla i współspalanej biomasy w celu określenia zawartości rtęci doprowadzanej do badanego układu oraz próbki popiołu lotnego spod elektrofiltru.

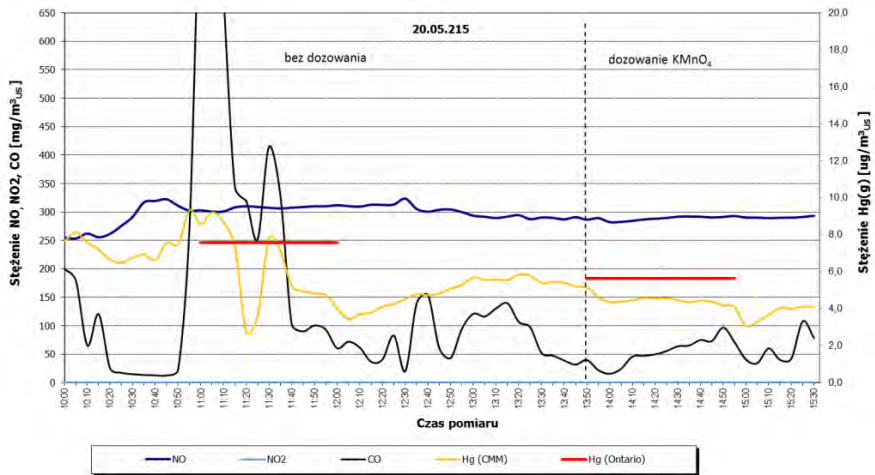
Zestawienie wyników pomiarów znajduje się w tabeli (tabela 3).

Tabela 3. Średnie parametry pracy kotła i instalacji wtrysku addytywów, wyniki pomiarów stężenia rtęci na wlocie i wylocie z elektrofiltru, wtrysk roztworu $KMnO_4$ oraz $NaClO_2$ [4]

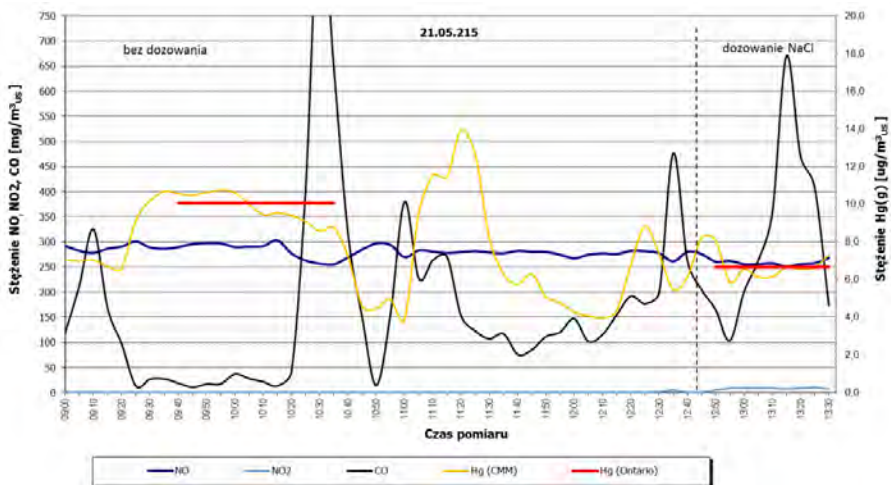
	PARAMETR	JEDNO STKA	Wtrysk $KMnO_4$				Wtrysk $NaClO_2$			
			Pomiar tła		Pomiar przy wtrysku		Pomiar tła		Pomiar przy wtrysku	
			Przed EF	Za EF	Przed EF	Za EF	Przed EF	Za EF	Przed EF	Za EF
KOCIOL	Moc kotła	MW _t	183		182		150		147	
	Temperatura spalin przed EF	°C	152		152		137		137	
	Temperatura spalin za EF	°C	143		143		128		126	
INSTALACJA	Strumień objętości addytywu	m ³ /h	-		0,95		-		1,23	
	Ciśnienie tłoczenia addytywu	bar	-		0,7		-		0,25	
PRZEKROJ POMIAROWY	Temperatura spalin	°C	127	129	140	140	132	130		
	Przekrój kanału	m ²	13,5	17,0	13,5	17,0	13,5	17,0	13,5	
	Strumień objętości spalin	m ³ /h	276 963	289 511	334 802	343 923	262 738	277 408	214 721	
	Strumień rtęci $Hg_{(p)}$	g/h	2,675	0,005	3,895	0,002	3,369	0,002	2,637	
	Strumień rtęci $Hg_{(c)}$	g/h	4,946	2,376	5,670	2,154	6,343	3,053	4,257	
	Skuteczność usuwania $Hg_{(p)}$	%		99,8		99,95		99,95		
Skuteczność usuwania $Hg_{(c)}$	%		51,96		62,01		51,87			

Analizując uzyskane dane pomiarowe można stwierdzić, że wtrysk addytywów do kanału spalin przed elektrofiltrem przyczynił się do wzrostu skuteczności usuwania rtęci w elektrofiltrze dla obu użytych substancji utleniających. Wyznaczone, na podstawie pomiarów zawartości rtęci w spalinach metodą Ontario-Hydro, skuteczności

usuwania rtęci całkowitej Hg(C) wzrosły dla KMnO_4 z 51,9% - bez wtrysku do 62,0% - podczas wtrysku, natomiast dla NaClO_2 z 51,9% - bez wtrysku do 61,9% - podczas wtrysku, a więc każdorazowo o około 10%. Na rysunkach 8 i 9, zaprezentowano przebieg zmian stężeń Hg, CO, NO, NO_x w spalinach za elektrofiltrem podczas wtrysku roztworu nadmanganianu potasu i chlorynu sodu. Po zadozowaniu utleniaczy (czarna, pionowa, przerywana linia na wykresie) wyraźnie widać zmniejszenie stężenia rtęci gazowej (czerwona pozioma linia na wykresie) w obu przypadkach [5].



Rys. 8. Przebieg zmian stężeń Hg, CO, NO, NO_x w spalinach za elektrofiltrem w dniu pomiarów, wtrysk roztworu KMnO_4 [4]



Rys. 9. Przebieg zmian stężeń Hg, CO, NO, NO_x w spalinach za elektrofiltrem w dniu pomiarów, wtrysk roztworu NaClO_2 [4]

Dalszy etap badań nad wpływem dodatków specjalizowanych w postaci utleniaczy na proces usuwania rtęci prowadzony jest obecnie na instalacji mokrego odsiarczania spalin w Elektrowni Bełchatów dla bloku nr 6 opalanego węglem brunatnym. Badania będą dotyczyć dodatku środka utleniającego przed wentylatorem wspomagającym IOS, celem zaabsorbowania rtęci w absorberze odsiarczania spalin. Planowany termin zakończenia testów to czerwiec 2016 rok.

4. PODSUMOWANIE

Konkluzje BAT są dla jednostek energetycznych opalanych paliwami kopalnymi dużym wyzwaniem ponieważ oprócz zaostrzenia obowiązujących przepisów dotyczą redukcji substancji dotychczas nienormowanych, takich jak NH_3 , HCl , HF oraz co najważniejsze emisji rtęci. W związku ze zbliżającym się terminem wejścia nowych przepisów w życie niezbędne jest rozpoczęcie przygotowań zmierzających do oceny możliwości spełnienia nowych wymagań. Dostosowanie instalacji do wymagań konkluzji BAT, w przypadku ich niespełnienia, będzie wymagało podjęcia właściwych decyzji o zmianach technologicznych i modernizacyjnych instalacji.

Testy ze stosowaniem addytywów w postaci roztworów wodnych utleniaczy wykazały, że skuteczność utleniania jest zależna od właściwego doboru zarówno stężenia jak i czasu kontaktu w określonych warunkach eksploatacyjnych. Uzyskane wyniki mają charakter jakościowy głównie ze względu na zmienność zawartości rtęci w węglu i parametrów pracy kotła w trakcie pomiarów, co nie pozwalało jednoznacznie oceniać działania obu utleniaczy. Czas kontaktu spalin z addytywem w badaniach wynosił około 1–2 sekund, optymalny czas kontaktu z danych literaturowych to 5–9,5 sekund. W związku z tym można przyjąć, że przy uwzględnieniu tego czasu w nowo-projektowanej instalacji będzie można uzyskiwać skuteczności usuwania rtęci rzędu 50–90%.

Technologia usuwania rtęci ze spalin powinna zostać dobrana indywidualnie do każdego obiektu. Nie ma jednej uniwersalnej i opłacającej się kosztowo technologii. Jest bardzo wiele czynników, od których zależy opłacalność procesu, takich jak: rodzaj spalanej paliwa, obecność innych instalacji oczyszczania spalin (elektrofiltr, SCR, IOS), miejsce do zabudowy potrzebnych urządzeń na już istniejących obiektach.

LITERATURA

- [1] GOŁAŚ J., STRUGAŁA A., BURMISTRZ P., DZIOK T., Rozwadowski A., *Zawartość rtęci w polskich węglach i produktach ich wzbogacania*, Konferencja Rzęciowa, Kraków 2015.
- [2] GOSTOMCZYK M., JEDRUSIK M., ŚWIERCZOK A., *Ograniczenie emisji rtęci z procesów spalania węgla*, [w:] Współczesne osiągnięcia w ochronie powietrza atmosferycznego, Praca zbiorowa, PZHiTS, Wrocław 2010.
- [3] JEDRUSIK M., ŚWIERCZOK A., KRZYŻYŃSKA R., *Usuwanie rtęci w elektrofiltrach*, Przemysł Chemiczny, 2014, Vol. 99, No. 11.
- [4] JĘDRUSIK M., ŚWIERCZOK A., GOSTOMCZYK M., KRZYŻYŃSKA R., TULEJ M., *Badania nad utlenianiem rtęci z wykorzystaniem wtrysku spalin do kanału spalin przed elektrofiltrem. Etap I-III: Rozruch instalacji, opracowanie programu badań i wykonanie badań w warunkach przemysłowych.*, raport PWr seria SPR 37/2015.
- [5] JĘDRUSIK M., KOBYLAŃSKA-PAWLISZ M., KRZYŻYŃSKA R., ŚWIERCZOK A., *Redukcja emisji rtęci przy użyciu ciekłych addytywów*, Konferencja NTKM, Opole 2015.
- [6] KEISER B., GLESMANN S., TAFF B., SENIOR C., GHORISHI B., MILLER J., MIMMA R., BYRNE H., *Improving capture of mercury efficiency of WFGD's by reducing mercury reemissions*, Institute of Clean Air Companies, June 2014.
- [7] SCHWÄMMLE T., HEIDEL B., HARTUNG A., HILBER M., BRANDENSTEIN J., TEMBRINK J., PORBATZKI B., DIBLASI M., LAMARCA C., HAN X., RISIO B., *Development of high performance SCR-catalyst related to different fuel types*, Research Programme of the Research Fund for Coal and Steel, TGC 3, 01 July 2010 to 30 June 2013, Final Report.
- [8] „UPDATED DRAFT” *konkluzja BAT* (dokument o oznaczeniu YL/JFF/FN/EIPPCB/Updated draft LCP BATc).

THE IMPACT OF SPECIALIZED ADDITIVES ON MERCURY CAPTURE PROCESS
IN THE FLUE GAS CLEANING PLANTS

The paper presents the summary of research regarding the possibility of mercury emission reduction in oxidized form in the electrostatic precipitator for large bituminous coal combustion units. The paper also includes the information regarding possible methods of mercury emission reduction: active and passive and also the technical solutions of the mercury emission reduction installation.

The positive results of the laboratory research on the compounds that oxidize the mercury in gaseous form became the reason to start tests in industrial conditions on the flue gases that comes from coal-fired boilers both bituminous and lignite. The results obtained on the self-contained installation for preparation and dosing of additives were presented. The installation allowed to perform the series of tests using two chosen additives: AdditiveMn and AdditiveCl. In the first stage, the research was carried out on bituminous coal by using the possibility of oxidized mercury capture with the dust molecule in the electrostatic precipitator.

Włodzimierz KORDYLEWSKI*, Józef MICHALSKI, Mirosław OCIEPA,
Mateusz WNUKOWSKI

USUWANIE SMÓŁ Z GAZU ZE ZGAZOWANIA OSADU ŚCIEKOWEGO Z ZASTOSOWANIEM PLAZMY MIKROFALOWEJ

W pracy przedstawiono problem zanieczyszczenia gazu procesowego ze zgazowanie osadów ściekowych smołami, charakteryzując zagrożenia powodowane nim i wskazując metody ograniczenia udziału smół w gazie. W części badawczej praca poświęcona jest zagadnieniu usuwania węglowodorów pierścieniowych z gazu procesowego z zastosowaniem plazmy mikrofalowej. Przedstawiono zasadę działania mikrofalowych generatorów plazmy i mechanizmy jej oddziaływania na prekursorzy smół. Badania zrealizowano w skali laboratoryjnej. Główne składniki stanowiska badawczego stanowiły: wsadowy reaktor zgazowujący o wydajności ok. 1,5 m³/h gazu procesowego oraz mikrofalowy reaktor plazmowy zasilany przez magnetron o mocy 2 kW. Materiałem wsadowym do reaktora był suszony osad ściekowy. Oznaczano skład gazu procesowego za reaktorem plazmowym przed zasilaniem reaktora mikrofalami i po działaniu plazmy mikrofalowej. W wyniku oddziaływania plazmy mikrofalowej na gaz procesowy obserwowano znaczny ubytek węglowodorów oraz wzrost stężenia CO i H₂. Do identyfikacji składników w gazie procesowym użyto techniki pomiarowej NDIR i GC. Efektywność usuwania prekursorów smół była w zakresie 80–90%, zależnie od czasu przebywania w strefie plazmy.

1. WSTĘP

Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych, wdrażające dyrektywę Rady 86/278/EWG z dnia 12 czerwca 1986 r. w sprawie ochrony środowiska, w szczególności gleby, w przypadku wykorzystywania osadów ściekowych w rolnictwie, szczegółowo określa warunki wykorzystywania osadów ściekowych, czym ogranicza ich dotychczasowe sposoby wykorzystania i składowania [8]. Znaczenia nabierają metody termicznej utylizacji osadów ściekowych, a także techniki ich suszenia [9].

* Politechnika Wrocławska, Wydział Mechaniczno-Energetyczny, Wrocław, Wyb. Wyspiańskiego 27.

Suszony osad ściekowy ma wartość opałową ok. 12 MJ/m³, ale jego termiczna utylizacja sprawia problemy, ponieważ spalanie odpadów wiąże się z wymogami kontroli emisji i składowania popiołów [10]. Z tego powodu energetyka zawodowa nie jest zainteresowana utylizacją osadów. Cementownie są przygotowane na spalanie osadów ściekowych, ale ich możliwości są ograniczone do kilkunastu procent zapotrzebowania energii, ze względu na zbyt niską dla nich kaloryczność osadu ściekowego.

Ze względu na ekonomikę transportu, interesującym rozwiązaniem może być zgazowanie osadu ściekowego w miejscu wytworzenia z użyciem gazu do pozyskiwania ciepła i energii elektrycznej. W tym drugim przypadku należy brać pod uwagę agregaty prądotwórcze z tłokowym silnikiem spalinowym. Problemem jest jednak jakość otrzymywanego gazu, o niskiej kaloryczności (2–5 MJ/m³), mocno zanieczyszczonego smołami [5]. W zależności od metody zgazowania zawartość smoły w gazie może sięgać 100 g/m³, a tymczasem udział zanieczyszczeń stałych w gazie do tłokowych silników spalinowych jest ograniczony do 10–50 mg/m³, zależnie od typu silnika [1].

Problem usuwania smół z gazu ze zgazowania biomasy jest znany co najmniej od dwóch dekad, więc podejmowano liczne próby jego rozwiązania, między innymi przez zastosowanie metod plazmowych [2, 6]. W pracy przedstawiono wyniki wstępnych badań laboratoryjnych nad zastosowaniem plazmy mikrofalowej do rozkładu smół w gazie ze zgazowania osadu ściekowego.

2. CHEMIA PLAZMY MIKROFALOWEJ

Wyładowania mikrofalowe (*MW*) są wywoływane przez fale elektromagnetyczne o częstotliwości ponad 300 MHz. Do celów przemysłowych dopuszczone są częstotliwości: 0,915 i 2,45 GHz. Plazma mikrofalowa (*MIP* od *microwave induced plasma*) ma wiele zastosowań w nauce i technice dzięki swoim zaletom: może być generowana w szerokim zakresie mocy i ciśnienia, ma charakter „objętościowy”, nie zanieczyszcza traktowanych nią materiałów, ponieważ jest bezelektrodowa. Energia pola elektromagnetycznego jest przekazywana do plazmy przez elektrony, które mając małą masę są bardzo mobilne [7]. Elektrony przekazują energię do cząstek neutralnych wywołując ich jonizację, wzbudzenie i dysocjację. Plazma *MW* ma silnie nierównowagowy charakter; temperatura elektronów wynosi ok. 10 eV, natomiast temperatura wibracyjna gazu tylko 0,18–0,22 eV [12]. Stopień jonizacji plazmy *MW* jest słaby (10^{-7} – 10^{-4}), ale jest ona bardzo reaktywna, ponieważ ma duży udział cząstek wzbudzonych.

Istotną cechą plazmy mikrofalowej jest selektywność ze względu na rodzaj czynnika plazmotwórczego, co jest wynikiem złożonych procesów kolizyjnego rozdziału energii między molekule. Łatwo inicjuje się *MIP* w argonie, azocie i dwutlenku węgla, natomiast dodatek do nich wodoru lub węglowodorów ogranicza stabilność pla-

zmy. Mechanizmy chemicznego reagowania w plazmie istotnie różnią od tych w gazie neutralnym, które zwykle wymagają dość wysokiej temperatury dla pokonania energii aktywacji. W plazmie reakcje chemiczne mogą zachodzić nawet w pokojowej temperaturze, ponieważ są wynikiem wielu oddziaływań między jonami oraz jonami i cząsteczkami neutralnymi mających niskie lub zerowe energie aktywacji.

3. USUWANIE SMOŁY Z GAZU PROCESOWEGO

Smoła jest najgorszym zanieczyszczeniem gazu ze zgazowania biomasy, ponieważ kondensując blokuje rurociągi oraz uszkadza silniki tłokowe i turbiny gazowe. Termin smoła odnosi się do wielu substancji i można spotkać wiele jej definicji. Wiadomo, że powstaje z ciężkich węglowodorów aromatycznych pochodzenia organicznego, których usunięcie z gazu sprawia trudności.

Metody usuwania smoły z gazu ze zgazowania biomasy dzielą się na pierwotne i wtórne. Te pierwsze realizowane są w gazogeneratorze i obejmują takie działania jak: dobór typu reaktora i czynnika zgazowującego, optymalizację warunków zgazowania (głównie podnoszenie temperatury i wydłużanie czasu przebywania w strefie wysokotemperaturowej) oraz stosowanie w gazogeneratorze mineralnych katalizatorów (jak kalcyt, magnezyt i dolomit) [4]. Druga grupa obejmuje bardziej wyrafinowane metody: mechaniczne, termiczne, katalityczne i plazmowe.

Ze względu na zużycie energii elektrycznej, te ostatnie uważane są za kosztowne, jeżeli jednak gaz ma zasilać tłokowy silnik spalinowy, to metody plazmowe są atrakcyjne. Wynika to z wymagania czystości gazu oraz z faktu, że smoła ma dużą wartość opałową (ok. 40 MJ/kg), więc usuwanie smół zubaża energetycznie gaz. Tymczasem działanie metod plazmowych nie polega na usuwaniu smół, lecz na ich rozkładzie na lżejsze, niekondensowalne składniki. Szczególnie obiecująca jest plazma mikrofalowa, ze względu na jej wielorakie oddziaływania na smołę. Wśród zidentyfikowanych mechanizmów oddziaływania plazmy na węglowodory wymienia się [6]:

- kraking smół: $C_nH_x \rightarrow qC_mH_y + rH_2$
- reforming parą wodną: $C_nH_x + nH_2O \rightarrow nCO + (n + x/2)H_2$
- reforming suchy: $C_nH_x + nCO_2 \rightarrow (x/2)H_2 + 2nCO$
- formowanie sadzy: $C_nH_x \rightarrow nC + (x/2)H_2$

gdzie C_nH_x reprezentują smołę, natomiast C_mH_y lekkie węglowodory.

Szczególnie ważny jest reforming, ponieważ pomaga przekształcić węglowodory w mieszaninę tlenu węgla i wodoru [3]. Rozkład termiczny węglowodorów jest mniej korzystny, ponieważ obok wodoru powstaje sadza, która odkłada się na ścianach reaktora, co skutkuje niestabilnością plazmy i jej „zgaśnięciem”.

4. STANOWISKO BADAWCZE I METODYKA BADAŃ

4.1. MATERIAŁY UŻYTE W BADANIACH

W badaniach użyto suszony osad ściekowy otrzymany z jednej z krajowych oczyszczalni ścieków komunalnych wyposażonej w suszarnię solarną. Wyniki analizy technicznej i elementarnej osadu podano w tabeli 1.

Tabela 1. Wyniki analizy technicznej i elementarnej osadu ściekowego

Analiza techniczna		Analiza elementarna (mas.)	
Wilgość W, %	7,1	C ^d , %	35,6
Części lotne V _d , %	60,7	H ^d , %	5,08
Popiół A _d , %	34,9	N ^d , %	5,39
Wartość opałowa Q _{p, net, d} , MJ/kg	13,597	O ^d , %	17,10
-	-	S ^d , %	1,93

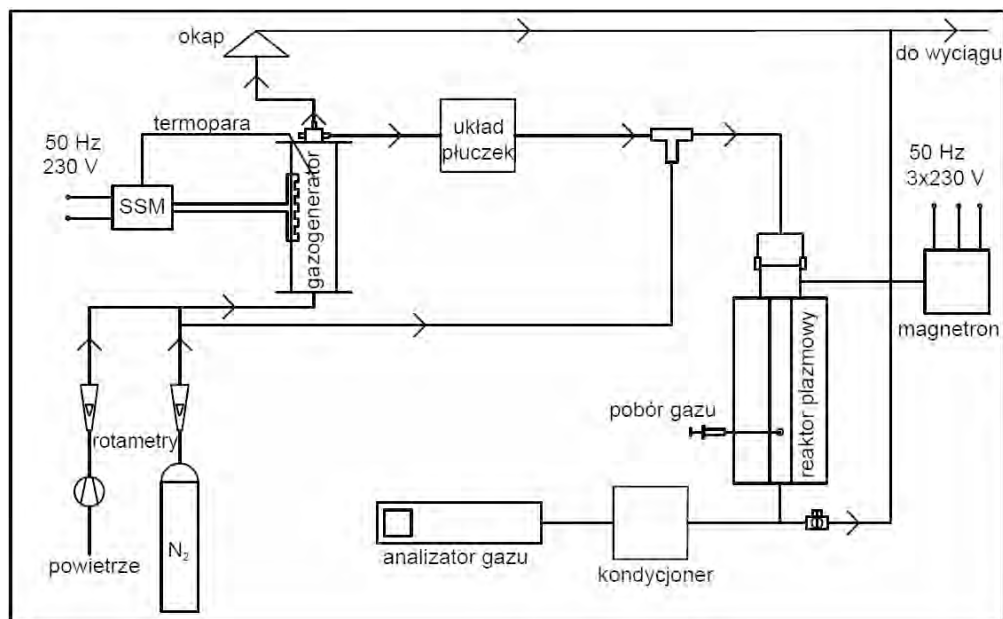
Gaz procesowy do badań otrzymywano we wsadowym, elektrycznie ogrzewanym gazogeneratorze laboratoryjnym typu złoża stałe, przez które powietrze przepływało od spodu ku górze. Warunki zgazowania kontrolowano określając skład gazu i mierząc temperaturę w złożu. Szybkość zgazowania w temperaturze 700 °C była ok. 1,0 kg_{osad}/h, co dawało ok. 1,5 m³/h gazu. Charakterystykę gazu procesowego ze zgazowania osadu strumieniem powietrza 800 dm³/h przestawiono w tabeli 2. Otrzymany gaz zawierał ponadto 119 g/m³ smoły oraz 872 g/m³ wody.

Tabela 2. Skład gazu procesowego ze zgazowania osadu ściekowego

Składniki gazowe		LZO		WWA	
Związek	% obj.	Wybrane związki	mg/m ³	Związek	mg/m ³
H ₂	4,4	benzen	6162	fluoren	18
N ₂	66	toluen	10636	fenantren	62
CO	2,4	etylobenzen	2216	antracen	56
CH ₄	2,2	pirol	4354	piren	60
CO ₂	17,5	fenol	2163	b[a]antracen	3,9
C ₂ H ₄	1,3	4-metylo fenol	1740	chryzen	16
C ₂ H ₆	0,46	metanol	5935	benzo[c]piren	1,7
C ₃ H ₈	0,13	aceton	1100	benzo[a]piren	5,2
C ₃ H ₆	1,0	Zidentyfikowane	52 809	perylene	4,1
C ₄ H ₁₀	0,02	Niezidentyfikowane	39 192	indeno[1,2,3-c,d]piren	4,8
C ₅ H ₁₂	< 0,005	Suma LZO	92 001	benzo[g,h,i]perylene	2,6

4.2. STANOWISKO LABORATORYJNE I METODYKA BADAŃ

Instalacja badawcza składała się z gazogeneratora zasilanego powietrzem ze sprężarki i mikrofalowego reaktora plazmowego, z którego gazy były odprowadzane odciąganiem (rys. 1). Reaktor plazmowy stanowiła rura kwarcowa o średnicy wewnętrznej 21 mm, w której plazma była wzbudzana promieniowaniem mikrofalowym 2,45 GHz doprowadzanym do reaktora falowodem z magnetronu o mocy 2 kW.



Rys. 1. Schemat laboratoryjnego stanowiska badawczego

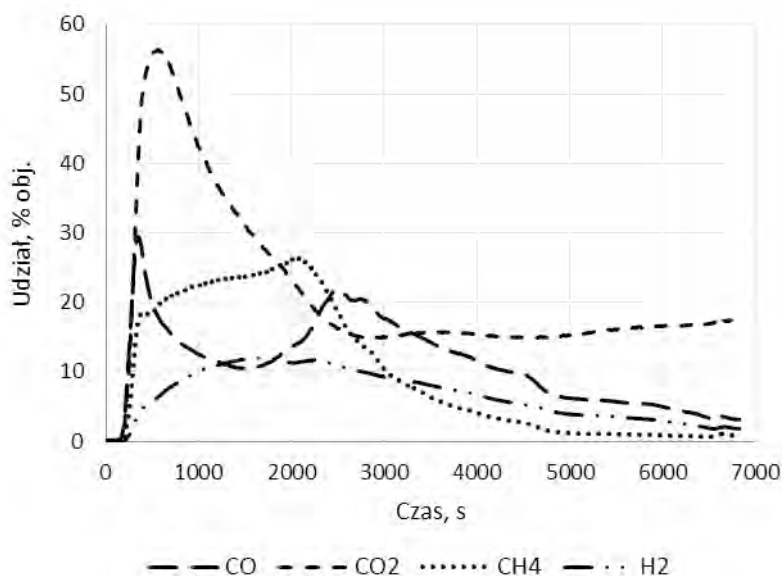
Strumień gazu procesowego z gazogeneratora (600–1000 dm³/h) przepływał przez dwie płuczki, z których pierwsza była wypełniona wodą, a druga była pusta, celem schłodzenia gazu i jego wstępnego oczyszczenia z zanieczyszczeń stałych. Dalej gaz był mieszany ze strumieniem azotu (600–800 dm³/h) i razem były podawane do reaktora plazmowego. Azot dodawano do strumienia gazu procesowego dla zapewnienia stabilności plazmy mikrofalowej.

W celu oceny efektywności oczyszczania gazu procesowego w plazmie rejestrowano bezpośrednio udziały typowych składników gazu ze zgasowania biomasy: CO, CO₂, CH₄, H₂ mierzonych analizatorem GAS 3000 (NDIR) w gazie za reaktorem plazmowym w warunkach z wyładowaniem i bez wyładowania plazmowego. Pobierano także próbki gazu za pomocą strzykawki (100 cm³) celem analizy chromatograficznej (chromatograf HP 6890) składników niekondensowalnych oraz do worka typu Tedlar dla dokonania oznaczenia pozostałych składników metodą GC-MS.

5. WYNIKI BADAŃ

5.1. ZMIANY UDZIAŁU SKŁADNIKÓW CO, CO₂, CH₄, H₂ W GAZIE PROCESOWYM

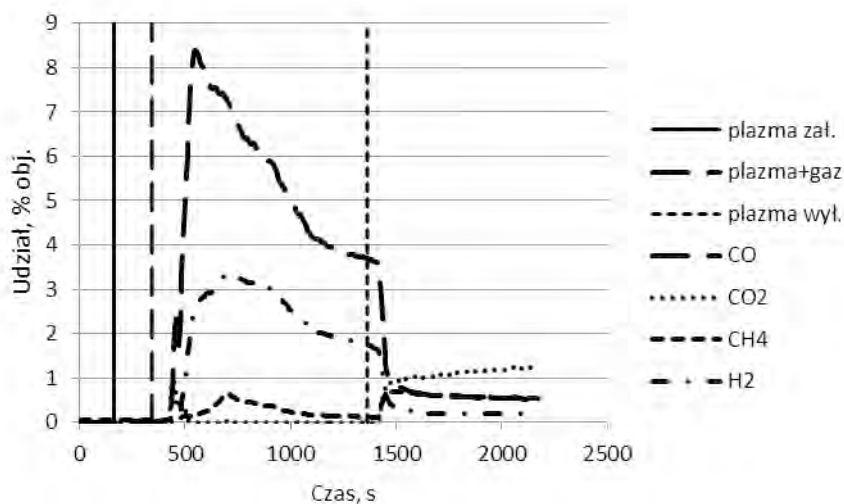
Charakter działania gazogeneratora był niestacjonarny, zmieniał się skład gazu i jego kaloryczność. Zgazowywano ładunki ok. 650 g osadu podając do reaktora strumień powietrza: 300, 500 lub 800 dm³/h. Na rys. 2 pokazano zarejestrowane, przykładowe zmiany udziału składników gazu procesowego CO, CO₂, CH₄ i H₂ w czasie. Wartość opałowa gazu w okresie 500–2000 s od momentu rozpoczęcia podawania powietrza do reaktora zmieniała się w zakresie 9,8–12,3 MJ/m³.



Rys. 2. Przykładowe zmiany udziałów składników gazu procesowego podczas zgazowania osadu

Zarejestrowane udziały składników CO, CO₂, CH₄ i H₂ gazu procesowego po przejściu przez reaktor plazmowy przedstawiono na rysunku 3. W okresie „działania” plazmy obserwowano duży udział tlenku węgla i wodoru, przy niskim udziale dwutlenku węgla i metanu. Po „wyłączeniu” plazmy skład gazu wracał do stanu jak na rys. 2, czyli był metan i dużo CO₂, natomiast ubyło H₂ i CO.

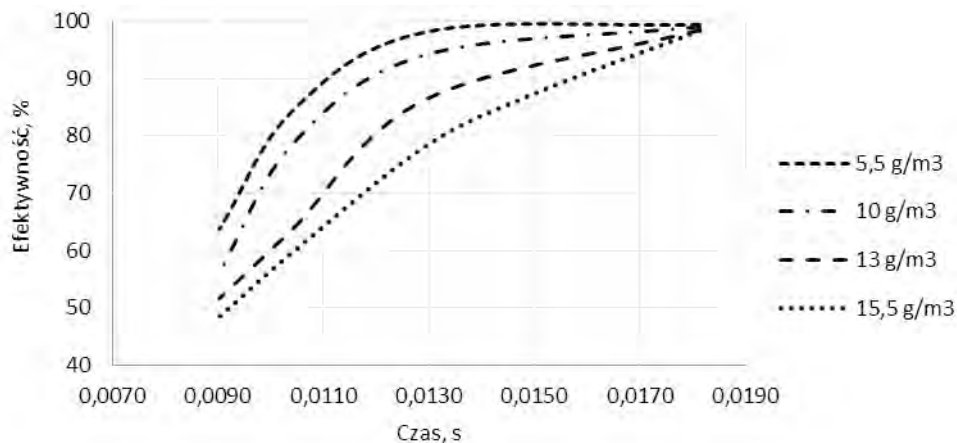
Prawdopodobną przyczyną ubywania metanu i pojawiania się wodoru w obecności plazmy był proces reformowania metanu (parą wodną lub CO₂). Gwałtowny przyrost udziału CO i praktyczne zniknięcie CO₂ można tłumaczyć redukcją CO₂ na sadzy (obserwowanej na ścianach reaktora) lub plazmową dysocjacją dwutlenku węgla [7].



Rys. 3. Zmiany udziałów CO, CO₂, CH₄ i H₂ w gazie procesowym pod działaniem plazmy

5.2. EFEKTYWNOŚĆ USUWANIA WĘGLOWODORÓW

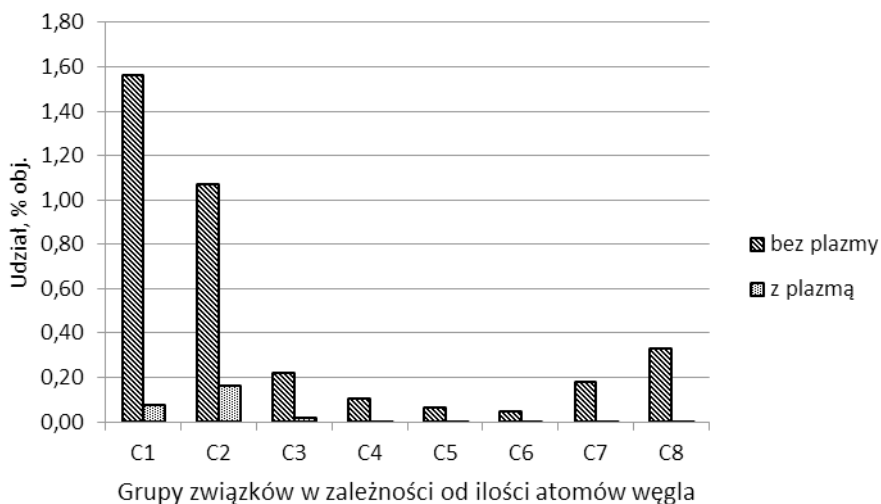
W tabeli 2 pokazano, że gaz procesowy zawierał 1-, 2- i 3-pierścieniowe węglowodory, wśród których dominował toluen i benzen. Z tego powodu dla nich wykonano wstępne próby oddziaływania plazmy na węglowodory, podając je do reaktora plazmowego w strumieniu azotu o początkowym stężeniu 3–12 g/m³.



Rys. 4. Wpływ czasu przebywania w plazmie t i stężenia toluenu w azocie na efektywność jego rozkładu

Stwierdzono wysoką skuteczność rozkładu tych prekursorów smoły w plazmie sięgającą 90% dla czasu przebywania w strefie plazmy ok. 0,02 s [11]. Na rys. 4 pokazano efektywności rozkładu toluenu w plazmie w funkcji czasu przebywania, zależnie także od jego koncentracji w azocie.

Dalsze badania wykonano wprowadzając do reaktora plazmowego gaz procesowy ze zgazowania osadów ściekowych; próbki gazu pobierano do strzykawki za reaktorem plazmowym i dokonywano analizy GC (FID i TCD) składu gazu. Na rys. 5 porównano szacunkowy udział objętościowy różnych grup węglowodorów w gazie przed i po "zadziałaniu" plazmy.



Rys. 5. Wpływ działania plazmy na udział objętościowy wybranych grup węglowodorów w gazie

Bardziej szczegółowe informacje dotyczące skuteczności oddziaływania plazmy na węglowodory w gazie procesowym przedstawiono dla wybranych związków i grup węglowodorów w tabeli 3.

Tabela 3. Skuteczność działania plazmy na poszczególne węglowodory i ich grupy

Związek	Gaz surowy $\mu\text{V}\cdot\text{s}$	Gaz „po plazmie” $\mu\text{V}\cdot\text{s}$	Skuteczność usuwania, %
Benzen	319603,22	40127,93	87,44
Toluen	275142,83	2261,32	99,18
Styren	30318,15	6508,74	78,53
Suma C7 (+benzen)	350932,30	40770,46	88,38
Suma C7+	748317,00	13403,09	98,21

Podczas badań z użyciem węglowodorów zauważono wydzielanie się sadzy na ściankach reaktora pod działaniem plazmy, co świadczy o ich rozkładzie termicznym (krakingu).

6. WNIOSKI I PODSUMOWANIE

Zrealizowane w laboratoryjnej skali badania doświadczalne dostarczyły wyniki, które pozwalają na wstępną ocenę przydatności metody do kondycjonowania gazu procesowego ze zgazowania materiałów pochodzenia organicznego. Wnioski dotyczące oddziaływania plazmy na prekursorzy smoły są następujące:

1. Traktowanie węglowodorów wielopierścieniowych plazmą mikrofalową powoduje ich rozkład z ok. 90% skutecznością.
2. Rezultatem działania plazmy mikrofalowej na węglowodory jest zwiększenie udziału tlenu węgla i wodoru w gazie procesowym.
3. Innym rezultatem działania plazmy mikrofalowej jest wyraźne zmniejszenie udziału dwutlenku węgla w gazie procesowym.

Podsumowując można stwierdzić, że zastosowanie plamy mikrofalowej ma duży potencjał do kondycjonowania gazu procesowego ze zgazowania materiałów organicznego pochodzenia, jednak obserwowane negatywne oddziaływanie niektórych składników gazu procesowego na stabilność plazmy mikrofalowej będzie wymagało zmian konstrukcyjnych w reaktorze plazmowym i w układzie jego zasilania.

Przedstawione w artykule wyniki zostały uzyskane podczas wykonywania projektu realizowanego w ramach programu GEKON – Generator Koncepcji Ekologicznych współfinansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju oraz Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej wg umowy nr GEKON1/04/213768/32/2015 - pt. „Kogeneracyjny układ zgazowania osadów ściekowych z plazmowym doczyszczaniem gazu”.

LITERATURA

- [1] CHANDRA R., VIJAY V.K., SUBBARAO P.M.V., KHURA T.K., *Performance evaluation of a constant speed IC engine on CNG, methane enriched biogas and biogas*, Applied Energy, 2011, Vol. 88, 3969–3977.
- [2] CHUN Y. N., KIM S. C., YOSHIKAWA K., *Decomposition of Benzene as a Surrogate Tar in a Gliding Arc Plasma*. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2012, Vol. 32, 837–845.
- [3] CZYŁKOWSKI D., HRYCAK B., MIOTK R., JASIŃSKI M., DORS M., MIZERACZYK J., *Hydrogen production by conversion of ethanol using atmospheric pressure microwave plasmas*, Int. J. Hydrogen Energy, 2015, Vol. 30, 1–6.

- [4] DEVI L., PTASINSKI K. J., JANSSEN F. J. J. G., *A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes*. Biomass and Bioenergy, 2003, Vol. 24, 125–140.
- [5] DOGRU M., MIDILLI A., HOWARTH C.R., *Gasification of sewage sludge using a throated downdraft gasifier and uncertainty analysis*, Fuel Proc. Techn., 2002, Vol. 75, 55–82.
- [6] ELIOTT R. M., NOGUEIRA M. F. M., SOBRINHO A. S. S., COUTO B. A. P., MACIEL H. S., LACAVALA P. T., *Tar Reforming under a Microwave Plasma Torch*. Energy&Fuels, 2013, Vol. 27, 1174–1181.
- [7] FRIDMAN A., *Plasma Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, 2008.
- [8] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych, Dz. U. z 2015 r., poz. 257.
- [9] ŚRODA K., KIJÓ-KLECZKOWSKA A., OTWINOWSKI H., *Termiczne unieszkodliwianie osadów ściekowych*, Inżynieria Ekologiczna, 2012, nr 28, 67–81.
- [10] WIELGOSIŃSKI G., WASIAK D., ZAWADZKA A., *Wykorzystanie ekstrakcji sekwencyjnej do oceny zagrożeń dla środowiska powodowanych przez żużle i popioły z procesu termicznego przekształcania odpadów*, Ecol. Chem. Eng. S., 2014, Vol. 21, No. 3, 413–423.
- [11] WNUKOWSKI M., *Microwave plasma application in decomposition of toluene as a tar model compound*, XXII International Symposium of Combustion Processes, Polish Jurassci Highland, 22–25 September 2015.
- [12] YUJI T., FUJIOKA K., FUJII S., AKATSUKA H., *Basic characteristics of Ar/N₂ atmospheric pressure nonequilibrium microwave discharge plasma jets*, IEEJ Trans., 2007; Vol. 2, 473–475.

TAR REMOVAL FROM GAS IN SEWAGE SLUDGE GASIFICATION PROCESS APPLYING MICROWAVE PLASMA

The problem of the gas contamination with tar in the process of sewage sludge gasification has been presented in the paper. Threats caused by tar were characterized and it was pointed out ways to reduce tar content in the gas. The paper's research part is focused on removing aromatic hydrocarbons from the process gas using microwave plasma. It presents the principle of operation of microwave plasma generators and mechanisms of plasma's influence on precursors for tar. The research were carried out on a laboratory scale. The main components of the laboratory apparatus were: a bed type gasification reactor with an output of the process gas being approx. 1.5 m³/h and the microwave plasma reactor powered by a magnetron 2 kW. Batch material to the reactor was dried sewage sludge in these studies. The composition of the process gas was estimated in two cases: with and without plasma conditioning. As a result of microwave plasma impact on the process gas a significant loss of hydrocarbons and an increase in the concentration of CO and H₂ was observed. For the identification of process gas components a NDIR measurement technique and GC were used. The conversion efficiency of tar precursors was in the range of 80-90%, depending on the residence time in the plasma zone.

Michał KOWALSKI*, Józef S. PASTUSZKA*

WPLYW PROMIENIOWANIA SŁONECZNEGO NA STĘŻENIE BIOAEROZOLU BAKTERYJNEGO I GRZYBOWEGO W POWIETRZU ATMOSFERYCZNYM

Bioaerozole stanowią specyficzny rodzaj zanieczyszczeń powietrza. Na poziom ich stężeń w dolnej atmosferze wpływa szereg różnych czynników meteorologicznych. W niniejszej pracy przedstawiono ocenę wpływu promieniowania słonecznego na przeżywalność grzybów i bakterii w powietrzu atmosferycznym środowiska miejskiego. Zaprezentowano wyniki pomiarów przeprowadzonych w okresie kwiecień-grudzień 2015r., na terenie kampusu Politechniki Śląskiej w Gliwicach.

Do poboru próbek bakteryjnych i grzybowych w powietrzu użyto 6-stopniowego impaktora typu Andersena, wykorzystując szalki Petriego z podłożem odpowiednim do hodowli wybranych mikroorganizmów. Równolegle wykonywano pomiary parametrów meteorologicznych. Natężenie promieniowania UV wyrażono w postaci indeksu. Analizę statystyczną otrzymanych wyników przeprowadzono z wykorzystaniem programu Statistica 12. Oceniono zależność pomiędzy stężeniami bioaerozoli a wybranymi parametrami meteorologicznymi za pomocą korelacji Spearmana. Do oceny zróżnicowania stężenia bioaerozolu wykonano test ANOVA Kruskala Wallisa.

Uzyskane w trakcie badania mediany stężenia mikroorganizmów kształtowały się na poziomie: 1100 CFU/m³ (IQR=3125) dla grzybów oraz 320 CFU/m³ (IQR=290) dla bakterii. Do ostatecznej analizy wpływu promieniowania słonecznego na poziom stężeń aerozoli biologicznych wybrano sezon letni, który charakteryzował się w miarę stabilną sytuacją synoptyczną. Stwierdzono, iż najwyższe stężenia bakterii występują w dniach o niskich wartościach indeksu UV. Różnica otrzymywanych poziomów stężeń mikroorganizmów była istotna statystycznie ($H=13,05$; $p=0,02$). W przypadku grzybów wpływ UVI nie był tak widoczny, a różnica nie była istotna ($H=4,65$; $p=0,4$).

1. WPROWADZENIE

Pojęciem bioaerozoli definiujemy mieszaninę zarówno żywych jak i martwych komórek mikroorganizmów (bakterii i grzybów), ich fragmentów oraz związków przez nie

* Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Katedra Ochrony Powietrza, ul. Konarskiego 22B, 44-100 Gliwice.

wytwarzanych (endotoksyn, mykotoksyn, enzymów itd.) [2, 4, 10]. Efekty zdrowotne wywoływane przez ten typ zanieczyszczeń zależne są od takich cech, jak: skład gatunkowy mikroorganizmów, ich przeżywalność oraz zdolność do tworzenia kolonii [3, 15]. Z tego względu aerozole biologiczne stanowią specyficzny rodzaj zanieczyszczeń powietrza. Mikroorganizmy nie mogą rosnąć ani tworzyć kolonii w formie aerozolowej, dlatego też powietrze jest tylko tymczasowym środowiskiem, w którym mogą one przebywać lub być przenoszone do innych środowisk sprzyjających wzrostowi [9, 12]. Ponadto, poziomy stężenia bioaerozoli w dolnej atmosferze są silnie zależne od szeregu różnych czynników, w tym meteorologicznych. Wśród nich szczególne znaczenie posiadają temperatura i wilgotność powietrza, które zapewniają odpowiednie warunki przeżyciowe, warunkując zdolność mikroorganizmów do rozwoju w kolonie [16, 17]. Mając na uwadze, iż cząstki bioaerozolu są zawieszone w powietrzu, opady deszczu i śniegu oraz ruchy powietrza przyczyniają się do obniżenia poziomów stężeń [14]. O ile zależność stężenia aerozoli biologicznych od czterech pierwszych, wymienionych powyżej czynników, została już dość dobrze rozpoznana i opisana, to nadal brak jest ilościowej oceny wpływu promieniowania słonecznego na stężenie w atmosferze żywych cząstek bakteryjnych i grzybowych [1]. Promieniowanie ultrafioletowe ma właściwości dezynfekcyjne, co jest szeroko stosowane w różnych dziedzinach przemysłu oraz praktyce laboratoryjnej [13]. Promieniowanie słoneczne docierające do powierzchni ziemi także zawiera w swoim widmie fale w zakresie promieniowania UV, zatem może mieć znaczący wpływ na obniżanie poziomów stężeń aerozoli biologicznych.

W niniejszej pracy przedstawiono pierwszy etap badań, których celem była ilościowa ocena wpływu promieniowania słonecznego na przeżywalność grzybów i bakterii w powietrzu atmosferycznym środowiska miejskiego.

2. METODYKA BADAŃ

2.1. LOKALIZACJA I POBÓR PRÓBEK

Badania przeprowadzono na terenie kampusu Politechniki Śląskiej w Gliwicach, w okresie kwiecień-grudzień 2015r. Do oceny przeżywalności bioaerozoli wykorzystano metodę hodowlaną, pobierając aspiracyjnie próbki powietrza na podłoża stałe. Do poboru próbek bakteryjnych i grzybowych w powietrzu użyto 6-stopniowego kaskadowego impaktora typu Andersena (Tisch Environmental, USA), wykorzystując szalki Petriego z podłożem odpowiednim do hodowli bakterii (Trypticasein Soy-Agar z dodatkiem cykloheximidu) oraz grzybów (Malt-Extract Agar z dodatkiem chloramfenikolu). Równolegle wykonywano pomiary parametrów meteorologicznych (temperatura i wilgotność względna powietrza, prędkość i kierunek wiatru, opad oraz natężenie promieniowania UV) z użyciem przenośnej stacji pogody (Oregon Scientific, USA). Po poborze szalki Petriego zostały umieszczone w inkubatorze (w temperaturze 22°C,

4-6 dni) celem hodowli i późniejszego zliczenia wyrosłych kolonii. Jako wyróżnik stężenia bioaerozolu przyjęto ilość wyrosłych kolonii na podłożach stałych, odniesioną do jednostki objętości powietrza, CFU/m³ (ang. *Colony Forming Units a cubic meter*). W badaniach własnych jako miarę natężenia promieniowania ultrafioletowego przyjęto indeks UV, który jest definiowany jako efektywny strumień promieniowania ultrafioletowego otrzymany w wyniku całkowania strumienia spektralnego przez spektralną funkcję czułości do 400 nm włącznie, znormalizowany do wartości 1,0 dla 297 nm. Wartość indeksu określono mnożąc uśredniony w czasie efektywny strumień promieniowania (wyrażany w W/m²) przez 40 [6, 7]. Dokładne wartości liczbowe opisujące całkowite natężenie promieniowania słonecznego (wyrażone w W/m²) uzyskano z bazy pomiarowej Śląskiego Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska mierzone w stacji w Zabrze, oddalonej o 5 km od punktu poboru próbek.

2.2. ANALIZA STATYSTYCZNA

Analizę statystyczną otrzymanych wyników przeprowadzono z wykorzystaniem programu Statistica 12 (StatSoft). Pierwszym etapem analizy statystycznej było sprawdzenie rozkładów mierzonych zmiennych. Odstępstwa od rozkładów normalnych zostały zbadane testem Shapiro-Wilka. Z uwagi na skośność rozkładów zmiennych zależnych opisujących stężenia aerozolu bakteryjnego (Shapiro-Wilk $W=0,77$, $p=0,00001$), jak i grzybowego (Shapiro-Wilk $W=0,82$, $p=0,00003$), w dalszych analizach zastosowano testy nieparametryczne. Wstępnie oceniono zależność pomiędzy stężeniami bioaerozoli a wybranymi parametrami meteorologicznymi za pomocą korelacji Spearmana. Następnie wykonano test ANOVA Kruskala Wallisa dla oceny zróżnicowania stężenia bioaerozolu w różnych grupach zdefiniowanych przez indeks UV. Za kryterium istotności przyjęto poziom $\alpha < 0,05$.

3. WYNIKI

Uzyskane w trakcie badania mediany stężenia mikroorganizmów kształtowały się na poziomie: 1100 CFU/m³ (zakres międzykwartyłowy IQR=3125) dla grzybów oraz 320 CFU/m³ (IQR=290) dla bakterii. Wykonano analizy zależności i różnic w całej grupie pomiarów. Z uwagi na duże zróżnicowanie warunków meteorologicznych w różnych sezonach do ostatecznej analizy wpływu promieniowania słonecznego na poziom stężeń aerozoli biologicznych wybrano sezon letni, który charakteryzował się w miarę stabilną sytuacją synoptyczną. W tabeli 1 zamieszczono wartości mierzonych parametrów meteorologicznych w zależności od sezonu, zamieszczając dodatkowo wartość całkowitego natężenia promieniowania mierzonego dla stacji w Zabrze, dla zobrazowania zmienności w poszczególnych sezonach. Z uwagi na konieczność stosowania testów nieparametrycznych, a co za tym idzie przyjęcie kryterium kategory-

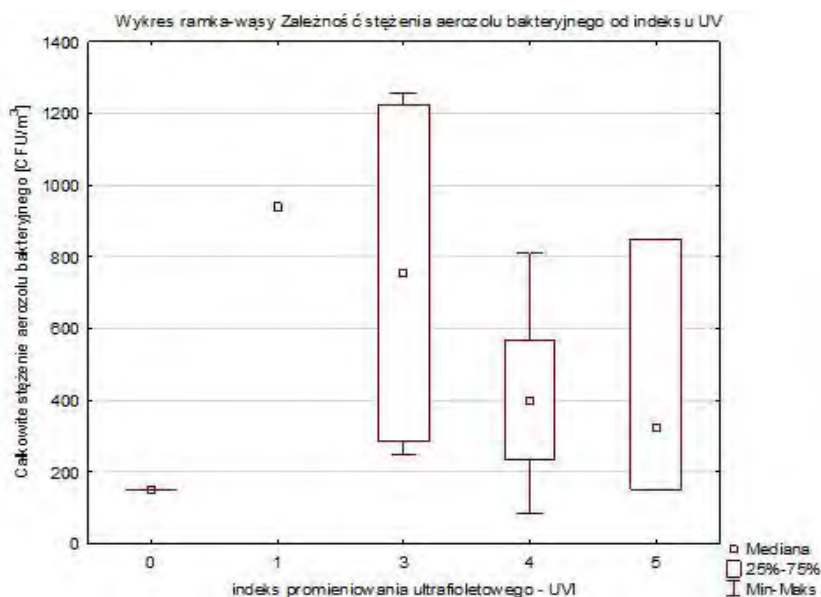
zacji parametru opisującego intensywność promieniowania UV, w dalszych analizach posłużono się indeksem UV, traktując ten parametr jako jakościową zmienną grupującą.

Tabela 1. Parametry meteorologiczne mierzone w trakcie poboru próbek powietrza

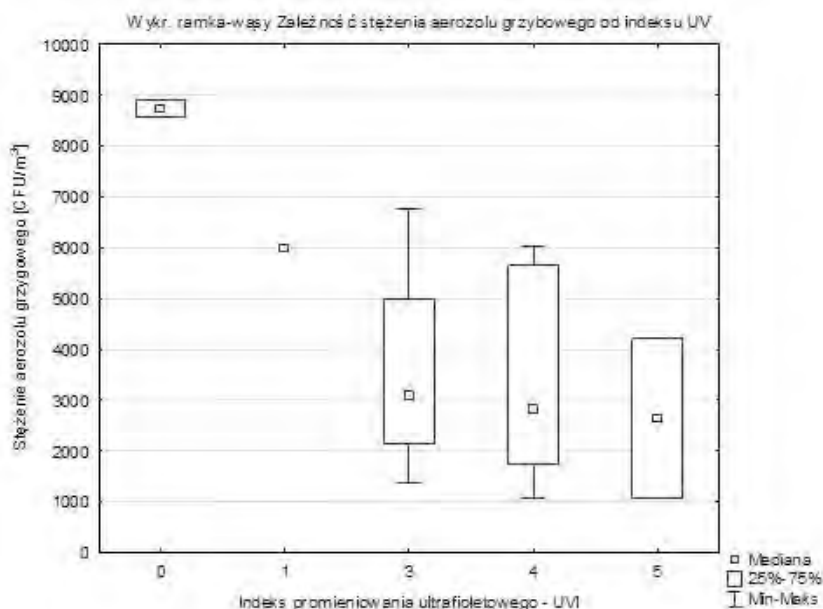
sezon	Temperatura powietrza [°C]		Wilgotność względna [%]		Ciśnienie atmosferyczne [hPa]		Całkowite natężenie promieniowania [W/m ²]	
	średnia	odch.std	średnia	odch.std	średnia	odch.std	średnia	odch.std
Wiosna*	18,8	3,30	28,7	12,16	998,5	2,34	508,5	192,51
Lato*	29,2	5,85	34,1	7,90	994,8	3,78	539	206,21
Jesień*	14,6	5,15	45,6	17,79	1000,8	4,83	212,8	172,55
Zima*	5,8	0,79	59,3	6,076	1000,5	7,55	53	46,74

*wiosna: kwiecień-czerwiec, próbkowanie co 2 tyg.; lato: lipiec-sierpień, próbkowanie 1-2 w tyg.; jesień: wrzesień-listopad, próbkowanie 1 raz w tyg.; zima: grudzień, próbkowanie co 2 tyg.

Stwierdzono, iż najwyższe stężenia bakterii dotyczą dni o niskich wartościach indeksu UV (największe stężenia odnotowano przy UVI=1). Różnica otrzymywanych poziomów stężeń mikroorganizmów była istotna statystycznie ($H=13,05$; $p=0,02$). W przypadku grzybów wpływ UVI nie był tak widoczny, a różnica nie była istotna ($H=4,65$; $p=0,4$). Wykresy pudełkowe obrazują zależność otrzymywanych poziomów stężeń poszczególnych typów aerozoli (rys. 1 - dla bakterii, rys. 2 - dla grzybów).



Rys. 1. Zależność poziomu stężenia aerozolu bakteryjnego od natężenia promieniowania UV w układzie mediana-kwartyle-rozstęp



Rys. 2. Zależność poziomu stężenia aerozolu grzybowego od natężenia promieniowania UV w układzie mediana-kwartyle-rozstęp

Podsumowując, otrzymane wyniki dla rozpatrywanego sezonu letniego, kiedy notowano bardzo zbliżone wartości parametrów meteorologicznych, można zakwalifikować jako wiarygodny okres do oceny wpływu promieniowania słonecznego na liczebność bioaerozoli. W całym okresie notowano wysokie temperatury i podobny poziom wilgotności. Istotne jest również to, iż praktycznie nie zaobserwowano występowania opadów atmosferycznych w trakcie poboru próbek ani w dniach poprzedzających pomiar. Jedynie w trakcie ostatniej serii pomiarowej aerozolu bakteryjnego dnia 14 lipca sytuacja pogodowa uległa znacznemu pogorszeniu, zwiększyło się zachmurzenie (UVI na poziomie 0) i wystąpiła mżawka, która w znacznym stopniu przyczyniła się do obniżenia liczebności mikroorganizmów w powietrzu atmosferycznym.

Badania przeprowadzone w Japonii miały na celu porównanie wrażliwości bioaerozoli na promieniowanie UV w zależności od ich pochodzenia. Wyniki eksperymentu wykazały, że aerozol biologiczny zawarty w chmurze azjatyckiego pyłu pustynnego (KOSA) jest znacznie bardziej odporny na sterylizujące właściwości promieniowania ultrafioletowego w porównaniu do lokalnego bioaerozolu pochodzenia glebowego. Wyjaśnieniem tego zjawiska może być fakt przenoszenia bioaerozolu w pyłe pustynnym w formie przetrwalników [8]. Badania laboratoryjne dotyczące wpływu promieniowania UV na efektywność sterylizacji wskazują na wysoką przydatność tej techniki, jednak wykazano również, że bakterie przetrwalnikujące wykazują oporność na

działanie tego typu promieniowania [11, 18]. Postuluje się także, aby stosować hybrydowe metody sterylizacji, łączące technikę naświetlania promieniami UV ze sterylizacją termiczną. Autorzy stwierdzili wysoką wydajność tej metody, wskazując dodatkowe zalety w postaci zmniejszenia zapotrzebowania energetycznego w stosunku do stosowania tych metod osobno, jak również znaczne obniżenie wytwarzania ozonu, w wyniku krótkotrwałego naświetlania próbek światłem UV [5].

Istotnym staje się dalsze prowadzenie badań nad wpływem promieniowania słonecznego na zmianę poziomów stężeń bioaerozoli biologicznych, dla poznania ilościowej skuteczności przy wyeliminowaniu wpływu pozostałych czynników meteorologicznych.

4. WNIOSKI

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, iż promieniowanie słoneczne ma istotny wpływ na otrzymywane poziomy stężenie bioaerozoli bakteryjnych (istotność na poziomie $p=0,02$). W dniach o niskim nasłonecznieniu (niski indeks UV, <3) notowano wyższe stężenia aerozolu bakteryjnego niż w dni o dużym nasłonecznieniu (UVI 4-5). Promieniowanie słoneczne ma także wpływ na poziomy stężenie aerozolu grzybowego, jednak różnice nie są tak wyraźne (istotność $p=0,4$). Może być to związane z wyższą odpornością grzybów na promieniowanie UV.

Praca została wykonana w ramach grantu BKM/510/RIE-2/2015 finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

LITERATURA

- [1] BRĄGOSZEWSKA E., *Aerozol bakteryjny w powietrzu atmosferycznym Gliwic i jego udział w całkowitym narażeniu ludzi na bakterie wchłaniane drogą inhalacyjną*, Rozprawa Doktorska, Politechnika Śląska, 2014.
- [2] DI GIULIO M., GRANDE R., DI CAMPLI E., DI BARTOLOMEO S., CELLINI L., *Indoor air quality in university environments*, Environmental Monitoring Assessment, 2010, Vol. 170, No. 1-4, 509-517.
- [3] DOUWES J., *Bioaerosol Health Effects and Exposure Assessment: Progress and Prospects*, The Annals of Occupational Hygiene, 2003, Vol. 47, No. 3, 187-200.
- [4] HAAS D., UNTEREGGER M., HABIB J., GALLER H., MARTH E., REINTHALER F. F., *Exposure to bioaerosol from sewage systems*, Water, Air and Soil Pollution., 2010, Vol. 207, No. 1-4, 49-56.

- [5] HWANG G. B., JUNG J. H., JEONG T. G., LEE B. U., *Effect of hybrid UV-thermal energy stimuli on inactivation of S. epidermidis and B. subtilis bacterial bioaerosols*, Science of the Total Environment, 2010, Vol. 408, No. 23, 5903–5909.
- [6] IMGW, http://www.imgw.pl/index.php?option=com_content&view=article&id=146&Itemid=179. (dostęp: 28-Mar-2016).
- [7] INTERNATIONAL COMMISSION ON ILLUMINATION, *International Lighting Vocabulary*, Vienna, 1987.
- [8] KOBAYASHI F., MAKI T., KAKIKAWA M., YAMADA M., PUSPITASARI F., IWASAKA Y., *Bioprocess of Kosa bioaerosols: effect of ultraviolet radiation on airborne bacteria within Kosa (Asian dust)*, Journal of Bioscience and Bioengineering, 2015, Vol. 119, No. 5, 570–579.
- [9] KOŁWZAN B., ADAMIAK W., GRABAS K., PAWEŁCZYK A., *Podstawy mikrobiologii w ochronie środowiska*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2006.
- [10] NEVALAINEN A., WILLEKE K., LIEBHABER F., PASTUSZKA J. S., BURGE H., HENNINGSON E., *Bioaerosol sampling*. [w:] *Aerosol Measurement: Principles, Techniques and Applications* Van Nostrand Reinhold, New York 1993.
- [11] NICHOLSON W. L., SCHUERGER A. C., SETLOW P., *The solar UV environment and bacterial spore UV resistance: considerations for Earth-to-Mars transport by natural processes and human spaceflight*, Mutation Research, 2005, Vol. 571, No. 1–2, 249–264.
- [12] PASTUSZKA J. S., *Narażenie na aerozole ziarniste, włókniste i biologiczne (bakterie i grzyby mikroskopijne) populacji generalnej Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2001.
- [13] PECCIA J. L., WERTH H. M., HERNANDEZ M. T., *Effects of relative humidity on the UV-induced inactivation of bacterial bioaerosols*, Journal of Aerosol Science, 2000, Vol. 31, 959–960.
- [14] TAHA M. P. M., POLLARD S. J. T., SARKAR U., LONGHURST P., *Estimating fugitive bioaerosol releases from static compost windrows: Feasibility of a portable wind tunnel approach*, Waste Management, 2005, Vol. 25, No. 4 SPEC. ISS., 445–450.
- [15] THORN J., KEREKES E., *Health effects among employees in sewage treatment plants: A literature survey*, American Journal of Industrial Medicine, 2001, Vol. 40, No. 2, 170–179.
- [16] UK LEE B., LEE G., JOON HEO K., *Concentration of culturable bioaerosols during winter*, Journal of Aerosol Science, 2016, Vol. 94, 1–8.
- [17] WEI K., ZOU Z., ZHENG Y., LI J., SHEN F., WU C., WU Y., HU M., YAO M., *Ambient bioaerosol particle dynamics observed during haze and sunny days in Beijing*, Science of the Total Environment, 2016, Vol. 550, 751–759.
- [18] ZHANG Q., DAMIT B., WELCH J., PARK H., WU C.-Y., SIGMUND W., *Microwave assisted nanofibrous air filtration for disinfection of bioaerosols*, Journal of Aerosol Science, 2010, Vol. 41, No. 9, 880–888.

THE INFLUENCE OF SOLAR RADIATION ON BACTERIAL AND FUNGAL BIOAEROSOL IN AMBIENT AIR

Bioaerosols are specific kind of atmospheric pollutants. Concentration level of airborne microorganisms is strongly affected with a variety of meteorological factors. Among them, of particular importance are: temperature, humidity as well precipitation, wind speed or solar radiation. While the influence of first four mentioned above parameters on concentration of bioaerosols is already fairly understood and described, there is still no quantitative assessment of the impact of solar radiation on the concentration of viable bacterial and fungal particles in the atmosphere.

In this paper the results of first stage of study are presented. The aim of this experiment was to determine the impact of solar radiation on the survival rate of bacterial and fungal aerosol in the atmospheric

environment, in urban area. First measurement series were performed in period April-December 2015, on the campus of Silesian University of Technology in Gliwice, Silesian voivodship, Poland.

Sampling of bacterial and fungal aerosols was conducted using six-stage cascade Andersen type impactor, using Petri dishes with specific grow media, for culturing collected bacteria and fungi. Simultaneously, the meteorological parameters (temperature, relative humidity, wind speed and direction, precipitation and solar radiation, expressed as an UV index) were measured. The statistical analysis were performed using Statistica 12 utility. Due to skewness of the variables describing concentration levels of bioaerosols, the use of non-parametric statistical tests was required. Kruskal-Wallis ANOVA test for the evaluation of differentiation of concentration levels regarding to UV radiation was used. As the statistical significance criterion assumed level $\alpha < 0.05$.

Obtained results shown that median concentration of microorganisms were at level 1100 CFU/m³ (IQR=3125) for fungi and 320 CFU/m³ (IQR=290) for bacteria. Initially, analyzes were performed for the entire experimental period, but due to wide variety of meteorological conditions during seasons, to assess the impact of solar radiation on decreasing bioaerosols concentration selected summer season. In this case, the synoptic situation was relatively stable, so the disturbing factor regarding other parameters was not so relevant. It was found that the highest concentration of bacteria was during days with low values of UV index (UVI 0-2). In addition, this difference was statistically significant ($H=13.05$; $p=0.02$). In case of airborne fungi the influence of solar radiation was not as evident, as the difference was not significant ($H=4.65$; $p=0.4$).

Andrzej KRUPA*, Anatol JAWOREK*, Andrzej MARCHEWICZ*,
Arkadiusz T. SOBCZYK*, Tadeusz CZECH*, Teresa ANTES**,
Łukasz ŚLIWIŃSKI**, Mirosław KURZ**, Michał SZUDYGA**,
Andrzej OTTAWA**

ZMNIĘSZENIE EMISJI CZĄSTEK STAŁYCH I SO₂ PRZEZ TRANSPORT MORSKI

W pracy dyskutowane są różne możliwości techniczne stosowane w celu spełnienia wymagań odnośnie dopuszczalnych poziomów emisji cząstek stałych i SO₂ przez transport morski. W szczególności omówiono metodę skrubowania elektrostatycznego jako techniki, która z dużą skutecznością pozwala na jednoczesne usunięcie ze spalin tlenków siarki (>98%) oraz cząstek submikronowych i nanocząstek (>90% ilościowo). W skruberze elektrostatycznym wykorzystuje się wzajemne oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy przeciwnie naładowanymi cząstkami stałymi i naładowanymi kroplami wody. Skrubier tego typu może być zasilany wodą morską, co znacznie obniża koszty jego eksploatacji.

1. WSTĘP

Transport morski, po energetyce, jest jednym z największych źródeł zanieczyszczenia atmosfery. Jednostki pływające „produkują” ok. 15% całkowitej emisji NO_x [5, 12] (więcej niż cały transport drogowy), 3–7% SO_x [5, 2], 2,5–4% gazów cieplarnianych i 3–8% cząstek stałych (sadzy) [4, 13]. O skali problemu może świadczyć fakt, że 85–90% handlu międzynarodowego przebiega drogą morską [6]. Zużycie paliwa (najczęściej oleju ciężkiego) we współczesnych okrętowych silnikach Diesla wynosi ok. 160–180 g/kWh i jest mniejsze niż w turbinach gazowych (200–220 g/kWh) i parowych (300 g/kWh). Jednak jest to paliwo niskiej jakości, zawierające ciężkie węglowodory i dużo, nawet do 3,5% masowo siarki. W spalinach typowego dwusuwowego okrętowego silnika Diesla zasilanego paliwem ciężkim znajdują się następujące składniki gazowe: 5,2% CO₂, 1500 ppm NO_x, 600 ppm SO_x, 60 ppm CO, 180 ppm

* Instytut Maszyn Przepływowych PAN, Fiszera 14, 80-231 Gdańsk.

** RAFAKO S.A., Zakład Elektrofiltrów, ul. Górnośląska 3a, 43-200 Pszczyna.

lotnych związków organicznych (ang. VOC), 5,35% pary wodnej, 13% O₂ i 75,8% N₂ oraz do 120 mg/m³ cząstek stałych [2,4]. Średnia wartość natężenia przepływu spalin z takich silników wynosi ok. 2,5 kg/(s MW). Choć transport morski jest znacznie rozproszonym źródłem zanieczyszczeń a jego uciążliwość odczuwana jest tylko w otoczeniu portów morskich, to konieczność ograniczenia emisji zanieczyszczeń pochodzących z okrętowych silników Diesla doprowadziła do utworzenia wyspecjalizowanej agencji ONZ International Maritime Organization (IMO) skupiającej 169 państw członkowskich, która w 1959 r. opracowała długofalowy program zmniejszenia emisji do atmosfery zanieczyszczeń generowanych przez transport morski oraz zanieczyszczeń zawartych w wodach zrzutowych. W celu zapobieżenia dalszemu zanieczyszczeniu środowiska przez statki, w 1973 r. podpisano międzynarodową konwencję „International Convention for the Prevention of Pollution from Ships”, która została znowelizowana w 1978 r. i znana jest pod nazwą MARPOL Convention lub MARPOL 73/78. Konwencja ta została zaktualizowana w 1997 r. w Załączniku VI „Annex VI - Regulations for the Prevention of Air Pollution from Ships”, który wszedł w życie 19.05.2005 r. Zgodnie z tymi przepisami, wszyscy armatorzy i przewoźnicy morscy zobowiązani zostali do zmniejszenia poziomu emitowanych zanieczyszczeń, m.in. tlenków siarki i tlenków azotu, zgodnie z harmonogramem sięgającym roku 2020. Ponadto, w wyznaczonych obszarach, w tzw. Emission Control Area (ECA) [7], w których nasilenie ruchu statków jest szczególnie duże, wprowadzono dodatkowe restrykcje i prowadzona jest kontrola emisji zanieczyszczeń. Obszary te obejmują obecnie morza Bałtyckie i Północne z Kanałem La Manche, wybrzeże wokół Stanów Zjednoczonych i Kanady oraz Puerto Rico i US Virgin Islands. Od 2020 r. planowane jest utworzenie nowych obszarów kontrolnych obejmujących całe Morze Śródziemne, wybrzeża wokół Japonii, Korei i Singapuru, a od roku 2025 całą linię wybrzeża w odległości 200 mil morskich. W październiku 2008 r. Komitet Ochrony Środowiska Morskiego (The Marine Environment Protection Committee) wprowadził nowe zmiany w postaci rezolucji MEPC.176(58), która wprowadzała ograniczenie zawartości siarki w paliwie do 3,5% od stycznia 2012 roku i do poziomu 0,5% od 2020 r. na całym obszarze żegludowym i do poziomu 0,1% w obszarach ECA. Przepisy dopuszczają stosowanie paliwa o większej zawartości siarki pod warunkiem zastosowania urządzeń oczyszczających spaliny, do poziomu odpowiadającego 0,1% siarki w paliwie, na obszarach ECA i do 0,5% na pozostałych obszarach. Zgodnie z tą rezolucją, każde rozwiązanie techniczne, stosowane w celu ograniczenia emisji tlenków siarki, musi uzyskać zgodę i świadectwo zgodności z regulacjami IMO wystawione przez organy administracji państwowej.

Dyrektywy dopuszczają skrubery z zamkniętym obiegiem, jako urządzenia do oczyszczania spalin, pod warunkiem ciągłej kontroli emisji i parametrów wód zrzutowych. Wody zrzutowe podlegają również ciągłemu monitorowaniu, obejmujące: pomiary pH (nie powinno być niższe niż 6,5), stężenia wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (ang. PAH), pomiary mętności i pomiary stężenia azotanów.

2. ŚRODKI TECHNICZNE

Istnieją różne sposoby techniczne na spełnienie wymagań MARPOL'u odnośnie emisji związków siarki i cząstek stałych [10,14]:

- zasilanie silników przez drogie paliwo o niskiej zawartości siarki 0,1% MGO (Marine Gas Oil),
- zastąpienie drogiego paliwa niskosiarkowego przez gaz ziemny,
- stosowanie dwóch rodzajów paliw i przełączanie zasilania z drogiego paliwa 0,1% MGO, używanego w obszarze kontroli emisji ECA, na paliwo ciężkie HFO (Heavy Fuel Oil) poza tym obszarem,
- zainstalowanie na statku systemu oczyszczania spalin EGCS (Exhaust Gas Cleaning Systems) pochodzących z paliwa ciężkiego HFO.

Zainstalowanie urządzeń do oczyszczania spalin wymaga poniesienia znaczących nakładów inwestycyjnych, dlatego jest ono opłacalne tylko dla dużych jednostek, zużywających średnio powyżej 4000 Mg paliwa rocznie w obszarze kontroli zanieczyszczeń.

Najczęściej stosowanymi urządzeniami do oczyszczania spalin w celu ograniczenia emisji tlenków siarki przez silniki Diesla są absorbery (skrubery) zasilane wodą morską lub słodką. Stosowane są cztery typy instalacji skrubarów do usuwania tlenków siarki: (1) pracujące w obiegu otwartym, zasilane wodą morską; (2) pracujące w obiegu zamkniętym, zasilane czystą wodą (np. z obiegu chłodzącego silnika) z dodatkiem związków alkalicznych, (3) skrubery hybrydowe będące połączeniem układów z obiegiem zamkniętym i otwartym oraz (4) skrubery suche. Zaletą stosowania skrubarów mokrych jest możliwość jednoczesnego usuwania tlenków siarki i cząstek stałych, chociaż obecne przepisy nie regulują dopuszczalnej zawartości cząstek stałych w spalinach.

Rozwiązanie pierwsze wykorzystuje naturalną alkaliczność wody morskiej (~2300 $\mu\text{mol/kg}$), pozwalającą na zwiększenie rozpuszczalności ditlenku siarki w kroplach rozpylonej cieczy w stosunku do wody słodkiej (~1500 $\mu\text{mol/kg}$). Jednak, rozpuszczalność ditlenku siarki w wodzie morskiej jest stosunkowo niska i szybko maleje wraz ze wzrostem temperatury, przez co wymagane jest rozpylenie znacznych ilości wody w celu osiągnięcia wymaganej skuteczności oczyszczania. Przykładowo, aby uzyskać czystość spalin z paliwa zawierającego 3,5% siarki równoważną spalaniu paliwa z zawartością 0,1% siarki, wymagana jest skuteczność usuwania SO_2 na poziomie 97,1%. Zastosowanie dodatków alkalicznych, głównie $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ lub NaOH w celu poprawy skuteczności oczyszczania i zmniejszenia zużycie wody, zwiększa jednak koszty inwestycyjne i eksploatacyjne skrubera (dodatkowe mieszalniki, koszt zakupu i transportu dodatków oraz odzysk produktów reakcji). Skrubery, w których zastosowano dodatki alkaliczne pracują zwykle w obiegu zamkniętym lub hybrydowym. Na obecnie eksploatowanych statkach zainstalowano dotychczas nie-

wiele takich urządzeń. Głównymi dostawcami na rynku światowym są Wärtsilä, Alfa Laval, Clean Marine i GreenTech.

Zaletą stosowania skrubera mokrego jest mały spadek ciśnienia na urządzeniu czyszczącym. Z wód zrzutowych (poprocesowych) pochodzących ze skrubera należy oddzielić cząstki stałe i krople oleju niesione ze spalinami. Woda ze skrubera oczyszczana jest przeważnie za pomocą hydrocyklonu, który usuwa cząstki większe od 30-40 µm. W celu usunięcia mniejszych cząstek stosuje się filtry lub poddaje cząstki procesom koagulacji lub flokulacji [15]. Cząstki odseparowane z wody przetrzymywane są w zbiornikach i następnie w porcie przekazane do utylizacji. Woda po oczyszczeniu z cząstek stałych jest następnie mieszana z czystą wodą morską (np. pochodzącą z chłodzenia silnika) w celu neutralizacji niskiego pH i zrzucana za burtę [15, 3].

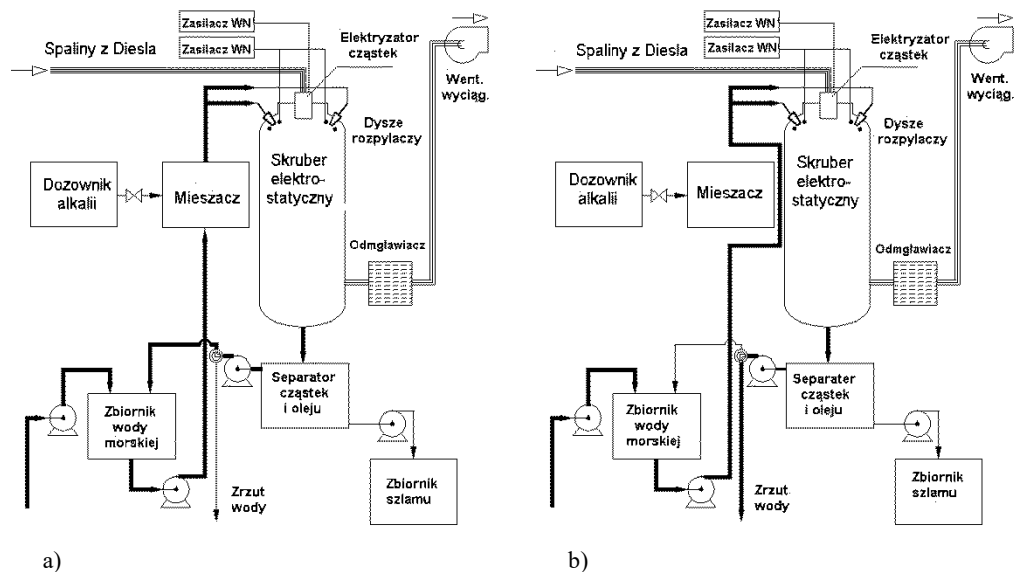
Pomimo braku regulacji prawnych, od wielu lat przeprowadzane są również próby zastosowania różnych metod do usuwania cząstek stałych ze spalin z okrętowych silników Diesla. Rozwiązania te bazowały na urządzeniach stosowanych w energetyce i przemyśle. Należą do nich elektrofiltry suche, cyklony i filtry workowe do usuwania cząstek pyłu. Jednak większość tych rozwiązań nie spełniła swojego zadania ze względu na specyficzne właściwości spalin z silników Diesla napędzanego paliwem ciężkim. Najważniejszą różnicą między spalinami z silnika Diesla a popiołami lotnymi pochodzącymi ze spalania węgla kamiennego jest duża zawartość niespalonych węglowodorów i oleju z silnika, które powodują szybkie zarastanie trudno usuwalnymi substancjami olejowymi i smolistymi elektrod ulotowych i zbiorczych w elektrofiltrach suchych, zapychanie się porów w filtrach workowych i zarastanie ścian w cyklonach. Metody suche wymagają ponadto niezależnego usuwania cząstek stałych i tlenków siarki, co wiąże się ze znacznie rozbudowaną instalacją. Największą przydatność wykazały metody mokre oczyszczania spalin, głównie skrubery.

Zaletą skrubera mokrego jest możliwość usuwania oprócz tlenków siarki także cząstek stałych. Jednak wszystkie dotychczas stosowane urządzenia bazujące na inercyjnym osadzaniu cząstek stałych na kroplach cieczy, charakteryzuje niska skuteczność odpylania cząstek submikronowych i nanocząstek.

Znaczną poprawę skuteczności usuwania cząstek stałych z zakresu submikronowego i nanocząstek przy jednoczesnym zwiększeniu skuteczności odsiarczania osiąga się w skruberach elektrostatycznych. W skruberze elektrostatycznym, krople rozpylanej wody morskiej poddawane są procesowi elektryzacji w momencie rozpylania i wykorzystuje się wzajemne oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy przeciwnie naładowanymi cząstkami stałymi i naładowanymi kroplami wody.

3. ROZWIĄZANIA TECHNICZNE SKRUBERÓW ELEKTROSTATYCZNYCH

Na rys. 1 przedstawiono schemat instalacji skrubera elektrostatycznego współbieżnego z zaznaczeniem obiegu wody w skruberze z otwartą (a) i zamkniętą (b) pętlą.

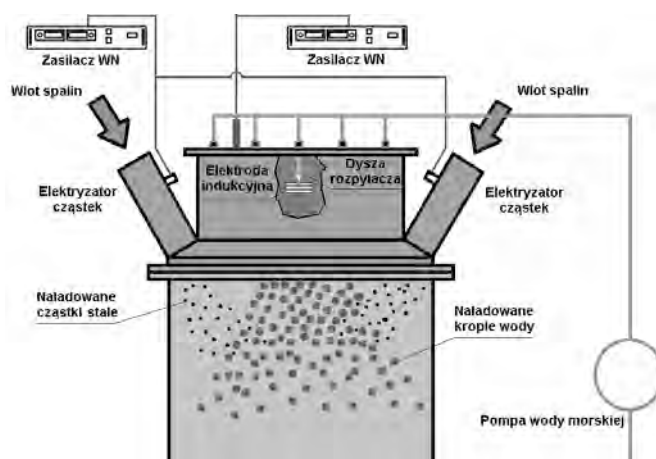


Rys. 1. Schemat skrubera elektrostatycznego współbieżnego z zaznaczeniem obiegu wody w skruberze z otwartą (a) i zamkniętą (b) pętlą

Skruber elektrostatyczny usuwa cząstki stałe i ditlenek siarki ze spalin z dużą skutecznością i może być zasilany wodą morską. Mokre oczyszczanie elektrostatyczne obejmuje trzy główne procesy: elektryzowanie cząstek submikronowych znajdujących się w spalinach, wytwarzanie strugi naładowanych kropli cieczy i mieszanie obu tych strug. Jedno z możliwych rozwiązań technicznych realizacji tego procesu przedstawiono schematycznie na rys. 2. Elektryzatory cząstek stałych i kropli cieczy umieszczone są w górnej części kolumny skrubera współbieżnego.

W skruberze elektrostatycznym zastosowano ładowanie cząstek stałych prądem jonowym generowanym przez wyładowanie koronowe z elektrod zasilanych wysokim napięciem, ponieważ jest to praktycznie najbardziej efektywny proces ładowania [8]. Elektryzatory cząstek stałych umieszczone są w kanałach wlotowych spalin. Naładowana struga kropli jest wytwarzana za pomocą dyszy hydrodynamicznej z jednoczesnym ładowaniem indukcyjnym w polu elektrycznym wytwarzanym przez elektrodę pierścieniową podłączoną do zasilacza wysokiego napięcia [9]. Metoda ładowania indukcyjnego pozwala na uzyskanie ładunku elektrycznego na kroplach - ok. 1/10

limitu Rayleigha, przy dowolnie dużym natężeniu przepływu rozpylanej cieczy. Mieszanie spalin z silnika Diesla z kroplami wody procesowej następuje w kolumnie skrubera wykonanego w formie cylindrycznego zbiornika. Ze względu na dominującą rolę sił foretycznych i elektrostatycznych w osadzaniu cząstek o rozmiarach submikronowych na kroplach, mieszanie strug powinno przebiegać przy współprądowym przepływie kropli i cząstek naładowanych ładunkami o przeciwnych polaryzacjach.



Rys. 2. Schemat skrubera elektrostatycznego

3.1. USUWANIE CZĄSTEK STAŁYCH

Cząstki stałe w spalinach silnika okrętowego Diesla składają się z pierwotnych cząstek o wymiarach 10–40 nm oraz aglomeratów o wymiarach 100–300 nm [11]. Przeprowadzone badania dla silnika o mocy 100 KM, zasilanego mieszaniną 50% HFO i 50% LFO o zawartości siarki 0,67%, przy obciążeniu od 20% do 50%, wykazały [11], że ilościowa skuteczność usuwania nanocząstek stałych jest większa od 99%, a stężenie cząstek na wyjściu ze skrubera zmniejszyło się z $1,5 \times 10^7 / \text{cm}^3$ do wartości poniżej $10^5 / \text{cm}^3$. Skrubier pracował w układzie z otwartą pętlą. Zależność skuteczności odpylania za pomocą skrubera elektrostatycznego od natężenia przepływu spalin, dla dwóch obciążeń silnika - 30% i 50%, przedstawiono na rys. 3 [11].

3.2. USUWANIE TLENKÓW SIARKI

Chociaż ładunek elektryczny nie wpływa na sam proces absorpcji gazów przez krople cieczy, to dzięki odpychającym siłom Coulomba umożliwia on bardziej równomierny rozkład przestrzenny kropli cieczy wewnątrz kolumny skrubera, eliminuje zjawisko koagulacji kropli, co sprzyja zwiększeniu prawdopodobieństwa dyfuzji czą-

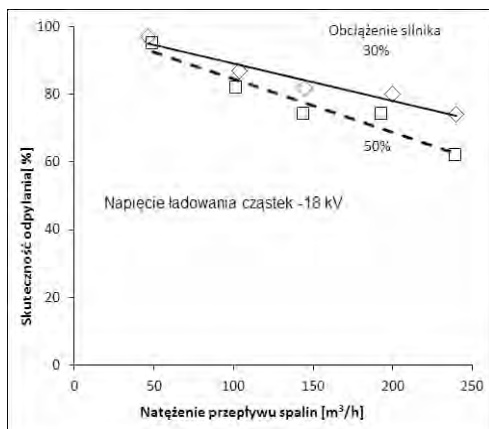
stek SO_2 do kropli i zwiększa całkowitą powierzchnią kontaktu między fazą ciągłą gazową a fazą rozproszoną (kroplami cieczy). Skrubler pracujący w układzie z zamkniętą pętlą obiegu wody czyszczącej (rys. 1b) posiada układ do regenerowania wody za pomocą roztworu NaOH . Podukład uzdatniania wody procesowej składa się z dozownika roztworu wodnego NaOH (zazwyczaj 50% mas.) i mieszacza, w którym mieszany jest wodny roztwór zasady sodowej z wodą procesową przed jej skierowaniem do rozpylaczy w głowicy skrubera. W wyniku reakcji chemicznej zasady sodowej z tlenkami siarki powstaje siarczan sodowy. Aby uniknąć nadmiernego stężenia siarczanu sodowego obieg wody czyszczącej uzupełniony jest o strumień masy wody świeżej dopływającej do skrubera i usuwana jest część wody czyszczącej z obiegu. W tabeli 1 przedstawiono podstawowe reakcje chemiczne, jakie zachodzą w skrublerze elektrostatycznym zasilanym wodą morską.

Tabela 1. Reakcje procesowe w wodzie w układzie skrubera

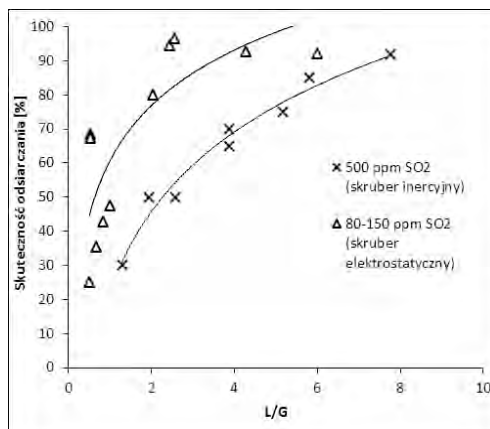
<p>Po rozpuszczeniu w wodzie, SO_2 tworzy hydrat $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ lub kwas siarkawy H_2SO_3, który dysocjuje z wytworzeniem jonów wodorosiarczynu HSO_3^- i po oddaniu protonu zostaje utleniony do siarczanu. Proces utleniania zależy od pH. W wodzie morskiej ditlenek siarki tworzy w 80% jony siarczynu SO_3^{2-} i w 20% jony wodorosiarczynu HSO_3^-.</p> $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3, \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-, \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}, \text{SO}_3^{2-} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$	
Skruber z otwartą pętlą (rys. 1a)	Skruber z zamkniętą pętlą (rys.1b)
<p>Jako medium do przepłukiwania spalin wykorzystuje się wodę morską. CO_2 w zależności od pH rozpuszcza się w wodzie morskiej tworząc kwas węglowy, wodorowęglan lub jony węglanowe, natomiast dodatnie jony to jony wapnia (Ca^{2+}) i sodu (Na^+) np. tworzące węglan sodu. Kiedy węglan lub wodorowęglan wapnia, sodu, magnezu reaguje z kwasem uwolniony zostaje CO_2.</p> $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	<p>Jako medium do przepłukiwania spalin wykorzystuje się wodę z dodatkiem alkaliów, najczęściej NaOH, zwiększających zdolność do zobojętnienia kwasu siarkowego. W wyniku reakcji SO_2 w wodzie z roztworem zasady sodowej wytworzone zostają mieszaniny wodorosiarczynu sodu, siarczynu sodu oraz siarczanu sodu. Stosunek stężeń wynikowych produktów zależy od pH roztworu i poziomu utlenienia.</p> <p><u>Reakcje chemiczne dla SO_2:</u></p> $\text{Na}^+ + \text{OH}^- + \text{SO}_2 \rightarrow \text{NaHSO}_3$ $2\text{Na}^+ + 2\text{OH}^- + \text{SO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{Na}^+ + 2\text{OH}^- + \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ <p><u>Reakcje chemiczne dla SO_3:</u></p> $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

Na rys. 4 przedstawiono porównanie skuteczności odsiarczania spalin przez skrubler elektrostatyczny pracujący w otwartej pętli [11] w funkcji stosunku masy wody do masy gazu spalinowego (tzw. stosunek L/G) z wartościami skuteczności usuwania SO_2 przez skrubler inercyjny [1]. Przy tym samym stosunku L/G zmierzona skutecz-

ność usuwania SO₂ za pomocą skrubera elektrostatycznego jest o 20 % wyższa niż skrubera inercyjnego. Skuteczność usuwania SO₂ za pomocą skrubera wyznaczono ze stosunku wartości stężenia SO₂ na wylocie skrubera do stężenia na wlocie. Stężenie SO₂ za włączonym skrubem elektrostatycznym spada poniżej 1 ppm, a skuteczność usuwania SO₂ jest wyższa niż 99% [11].

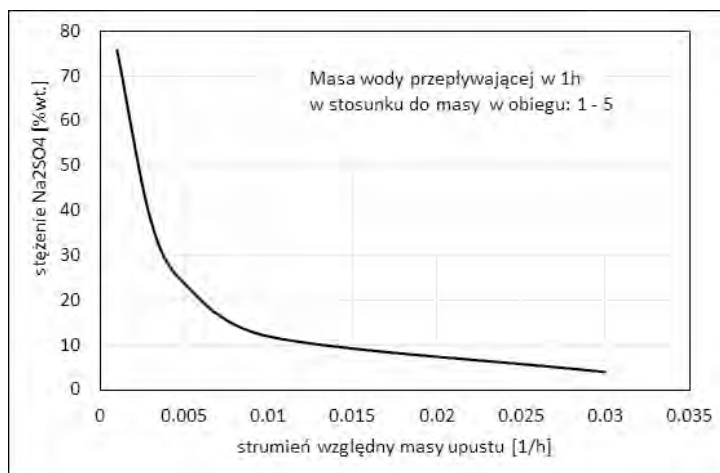


Rys. 3. Skuteczność odpylania skrubera elektrostatycznego w funkcji natężenia przepływu spalin.



Rys. 4. Skuteczność odsiarczania skrubera inercyjnego [1] i skrubera elektrostatycznego [11] w funkcji stosunku L/G.

Wykonano obliczenia stężenia siarczanu sodowego w wodzie procesowej skrubera w obiegu zamkniętym dla strumienia dopływającego ditlenku siarki w spalinach odpowiadającego emisji z silnika Diesla zasilanego paliwem o zawartości siarki 3,5%. Stężenie ditlenku siarki w spalinach w tych warunkach wynosi 750 ppm. W układzie skrubera z zamkniętą pętlą zastosowano strumień masy wody procesowej w obiegu skrubera o trzykrotnej wartości strumienia masy spalin z silnika. Na rys. 5 przedstawiono maksymalne stężenie masowe siarczanu sodu S_{Na₂SO₄} (%) w wodzie procesowej w zależności od względnego strumienia masy wody upuszczanej. Na podstawie wyników z rys. 5 można określić wartość maksymalną stężenia masowego siarczanu sodu S_{Na₂SO₄} (%) w wodzie procesowej w układzie skrubera z zamkniętą pętlą dobierając wartość względnego strumienia masy wody upuszczanej. Zadana wartość maksymalna stężenia masowego siarczanu sodu w wodzie procesowej nie może przekroczyć stężenia wynikającego z krzywej rozpuszczalności, aby nie nastąpiło wytrącenie siarczanu sodu z roztworu w układzie skrubera. Rozpuszczalność siarczanu sodu silnie zależy od temperatury wody procesowej w układzie skrubera.



Rys. 5. Maksymalne stężenie masowe siarczanu sodu $\text{S}_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ (%) w wodzie procesowej w zależności od względnego strumienia masy wody upuszczanej

4. PODSUMOWANIE

W pracy przedyskutowano różne możliwości techniczne stosowane w celu spełnienia wymagań odnośnie dopuszczalnych poziomów emisji SO_2 i cząstek stałych w transporcie morskim. W szczególności omówiono metodę skrubowania elektrostatycznego jako techniki, która z dużą skutecznością pozwala na jednoczesne usunięcie ze spalin tlenków siarki na poziomie $> 97,1\%$ (co umożliwia używanie paliwa o zawartości siarki $3,5\%$) oraz cząstek submikronowych i nanocząstek (ze skutecznością ponad 90% ilościowo). Skrubery elektrostatyczne zużywają mniej wody i posiadają mniejszy spadek ciśnienia na urządzeniu przy zwiększonej skuteczności odpylania cząstek w zakresie submikronowym w porównaniu ze skrubierami inercyjnymi. Skrubier tego typu może być zasilany wodą morską, co znacznie obniża koszty jego eksploatacji.

Praca została wykonana w Instytucie Maszyn Przepływowych PAN w ramach prac statutowych O1/T3/Z4 przy współudziale Zakładu Elektrofiltrów RAFAKO SA.

LITERATURA

- [1] CAIAZZO G, LANGELLA G, MICCIO F, SCALAB F. *An Experimental Investigation on Seawater SO_2 Scrubbing for Marine Application*, Environmental Progress & Sustainable Energy, Vol.32, No.4.
- [2] DI NATALE F., CAROTENUTO C., D'ADDIO L., LANCIA A., ANTES T., SZUDYGA M., JAWOREK A., GREGORY D., JACKSON M., VOLPE P., BELECA R., MANIVANNAN N., ABBOD M., BALACHANDRAN W., *New Technologies for Marine Diesel Engine Emission Control*, Chem. Eng. Trans., 2013, Vol. 32, 361–366.

- [3] EGCSA Handbook, *A practical guide to exhaust gas cleaning systems for the maritime industry*, UK, London 2012.
- [4] EIDE M.S., DALSOREN S.B., ENDRESEN O., SAMSET B., MYHRE G., FUGLESVEDT J., BERNSTEN T., *Reducing CO₂ from shipping – do non-CO₂ effects matter?*, Atmos. Chem. Phys., 2013, Vol. 13, 4183–4201.
- [5] EYRING V., ISAKSEN I.S.A., BERNTSEN T., COLLINS W.J., CORBETT J.J., ENDRESEN O., GRAINGER R.G., MOLDANOVA J., SCHLAGER H., STEVENSON D.S., *Transport impacts on atmosphere and climate: Shipping*. Atmospheric Environment, 2010, Vol. 44, 4735–4771.
- [6] EYRING V., STEVENSON D.S., LAUER A., DENTENER F.J., BUTLER T., COLLINS W.J., ELLINGSEN K., GAUSS M., HAUGLUSTAINE D.A., ISAKSEN I.S.A., LAWRENCE M.G., RICHTER A., RODRIGUEZ J.M., SANDERSON M., STRAHAN S.E., SUDO K., SZOPA S., NOIJE T.P.C.V., WILD O., *Multi-model simulations of the impact of international shipping on Atmospheric Chemistry and Climate in 2000 and 2030*. Atmospheric Chemistry and Physics, 2007, Vol. 7, 757–780.
- [7] INTERNATIONAL MARITIME ORGANIZATION. Revised MARPOL Annex VI, And NO_x, Technical Code : *Regulations for the preventions of air pollution from ships*, 2009.
- [8] JAWOREK A., KRUPA A., *Principles of charged droplets scrubbing*. Materials Sci., 1990, Vol. 16, No. 1–3, 33–38.
- [9] JAWOREK A., KRUPA A., *Charged Sprays Generation and Application*. [in:] *Sprays: Types, Technology and Modeling*, Editor: Maria C. Vella, Nova Science Publishers, Inc., NY 2011.
- [10] JOHANSSON L., JALKANEN J.-P. KALLI J., KUKKONEN J., *The evolution of shipping emissions and the costs of regulation changes in the northern EU area*, Atmos. Chem. Phys., 2013, Vol. 13, 11375–11389.
- [11] KRUPA A., JAWOREK A., MARCHEWICZ A., SOBCZYK A.T., CZECH T., ANTES T., SZUDYGA M., BALACHANDRAN W., BELECA R., DI NATALE F., D'ADDIO L., *System do oczyszczania gazów spalinowych z okrętowych silników diesla*. Inżynieria i Ochrona Powietrza, red.: Kuropka J., Musialik-Piotrowska A., Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2014, 239–248.
- [12] MA H., STEERNBERG K., RIERA-PALOU X., TAIT N., *Well-to-wake energy and greenhouse gas analysis of SO_x abatement options for the marine industry*. Transportation Research Part D 2012, Vol. 17, 301–308.
- [13] NEEFT J.P.A., MAKKEE M., MOULIJN J.A., *Diesel particulate emission control*. Fuel Processing Technology, 1996, Vol. 47, 1–69.
- [14] REYNOLDS K.J., *Exhaust gas cleaning systems selection guide*. Ship Operations Cooperative Program. The Gloston Associates, USA, File No. 10047.01, 2011.
- [15] USEPA, United States Environmental Protection Agency, *Exhaust gas scrubber washwater effluent*. EPA-800-R-11-006, Washington 2011, DC.

ABATEMENT OF SO₂ AND PM EMISSIONS BY MARITIME TRANSPORT

Various possibilities of technical means used in order to meet the requirements for acceptable levels of emissions of PM and SO₂ from shipping are discussed. The interest is in particular focused the method of electrostatic scrubbing as a technique, which allows with high efficiency the simultaneous removal sulfur oxides (> 98%) and nanoparticles and sub-micron particles (> 90% by volume) from the flue gas. This type of scrubber uses electrostatic interactions between oppositely charged solid particles and charged water droplets. The scrubber unit of this type can be supplied with sea water, which significantly reduces the cost of its operation.

Barbara KUCHARCZYK*, Paulina GĄSKA

AKTYWNOŚĆ KATALIZATORÓW PLATYNOWYCH Z DODATKIEM TLENKÓW KOBALTU LUB ŻELAZA W UTLENIANIU MONOTLENKU WĘGLA I HEKSANU

Przebadano wpływ dodatku tlenków kobaltu i żelaza na aktywność monolitycznego katalizatora platynowego w utlenianiu monotlenku węgla i heksanu. Tenki metali nanoszono przez impregnację warstwy pośredniej z Al_2O_3 roztworami azotanów kobaltu(II) lub żelaza(III). Na tak przygotowany nośnik nanoszono przez impregnację platynę, stosując jako prekursorzy kwas heksachloroplatynowy lub azotanowy roztwór Pt. Stwierdzono, że aktywność katalizatorów zależy od zastosowanego prekursora platyny i zawartości tlenku metalu. Lepsze właściwości katalityczne w obydwu procesach wykazują katalizatory, w których prekursorem Pt jest azotanowy roztwór platyny. Dodatek małych ilości tlenku kobaltu oraz tlenku żelaza poprawia właściwości katalizatora $0,15\%\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ w utlenianiu monotlenku węgla i heksanu. Najwyższe aktywności w badanych procesach wykazują katalizatory $0,15\%\text{Pt}/0,3\%\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ i $0,15\%\text{Pt}/0,1\%\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, które można zastosować do oczyszczania gazów spalinowych z CO i węglowodorów.

1. WSTĘP

W utlenianiu monotlenku węgla i węglowodorów wysoką aktywność wykazują metale szlachetne Pt i Pd [2,3,10,11]. Najwyższą aktywność w tym procesie wykazuje platyna, którą najczęściej nanosi się na nośnik z $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Także wiele tlenków metali w szczególności metale przejściowe oraz tlenki typu perowskitu wykazują dosyć wysoką aktywność w obydwu procesach. Mają one ponadto wyższą odporność termiczną i są tańsze od metali szlachetnych.

Oprócz pojedynczych tlenków metali w procesach utleniania jako katalizatory stosowane są także mieszaniny tlenków np. $\text{CoO}_x/\text{CeO}_2$ [4], CuO-CeO_2 [1], $\text{CuO}_x/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$

* Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska, ul. Wyb. S. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

[7], $\text{CuO/Ce}_{0,7}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$, Cu/SnO , CuO/CeO_2 [5]. Aktywność tych katalizatorów zależy w dużym stopniu od metody ich preparatyki.

Dodatek tlenków kobaltu, manganu i niklu do katalizatorów zawierających platynę lub pallad naniesionych na włókna krzemowe podwyższa ich aktywność w utlenianiu CO [8]. Katalizatory Pt-Co wykazujące wysoką aktywność początkową, ulegają jednak dezaktywacji po wygrzewaniu przez 6 h w 800 °C. Katalizatory Pt-Ni mające niższą aktywność początkową nie ulegają dezaktywacji w czasie pracy w wysokiej temperaturze [8]. Liu i współautorzy podają, że z tlenków Ni, Mn, Fe, La i Mg dodanych do katalizatora Pd/ Al_2O_3 tylko NiO i MgO podwyższają jego aktywność i odporność termiczną w utlenianiu metanu [6]. Wynika to z utworzenia, po kalcynacji katalizatora w temperaturze 1000 °C, bardzo stabilnych termicznie spineli NiAl_2O_4 lub MgAl_2O_4 poprawiających własności katalityczne palladu.

Oprócz katalizatorów usypowych o różnych kształtach nośnika w procesach utleniania coraz częściej stosuje się katalizatory monolityczne o przekroju „plastra miodu” na nośniku metalicznym lub ceramicznym. Katalizatory monolityczne wykazują szereg zalet w porównaniu z katalizatorami usypowymi. Do zalet tych należą: niskie opory przepływu gazu przez katalizator, co zmniejsza spadek ciśnienia na warstwie katalitycznej przy wysokich natężeniach przepływu gazu, wysoka wydajność katalityczna przy naniesieniu na nośnik cienkiej warstwy aktywnej, wysoka wytrzymałość mechaniczna, dobre przewodnictwo cieplne umożliwiające szybsze nagrzanie katalizatora, równomierny przepływ gazu przez katalizator zapobiegający jego miejscowemu przegrzaniu [9].

W pracy przedstawiono badania wpływu na aktywności w utlenianiu monotlenku węgla i heksanu dodatku do monolitycznego katalizatora 0,15%Pt/ Al_2O_3 różnych ilości tlenków kobaltu lub żelaza. Tlenki te nanoszono na powierzchnię warstwy pośredniej z Al_2O_3 przez jej impregnację. Utlenianie monotlenku węgla i heksanu na tych katalizatorach porównano z utlenianiem na monolitycznym katalizatorze 0,15%Pt/ Al_2O_3 , bez dodatków tlenków metali. Katalizatory tego typu mogą być zastosowane do oczyszczania gazów spalinowych z CO i węglowodorów.

2. METODA OTRZYMYWANIA I BADANIA KATALIZATORÓW

2.1. PREPARATYKA KATALIZATORÓW

Nośniki katalizatorów monolitycznych wykonano z folii żaroodpornej typu FeCr20Al5 (00H20J5) o grubości 0,05mm. Miały one przekrój „plastra miodu” o kanałach w kształcie trójkąta. Nośnik odfuszczano w acetonie i trawiono przez 2 min w temperaturze 60 °C w 10% kwasie siarkowym(VI). W celu zwiększenia powierzchni właściwej nośnika pokrywano go warstwą pośrednią z Al_2O_3 stosując metodę zol-żel. Zole do nanoszenia warstwy pośredniej otrzymano przez rozpuszczenie

w wodzie destylowanej odpowiednich ilości żeluz wodorotlenku glinu. Otrzymany żeluzowano przez dodatek buforu amonowego, nanoszono na nośnik, suszono przez 5 h w temperaturze 110 °C i wypalano przez 3 h w temperaturze 400 °C. Naniesioną na nośnik warstwę Al_2O_3 impregnowano odpowiednią ilością roztworów $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ lub $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, suszono przez 4 h w temperaturze 110 °C i wypalono przez 3 h w temperaturze 500 °C, co powodowało rozkład azotanów metali do odpowiednich tlenków.

Na tak przygotowany nośnik nanoszono przez impregnację 0,15% mas. Pt. Jako prekursor platyny stosowano: kwas heksachloroplatynowy lub azotanowy roztwór platyny (Mennica–Metale Szlachetne) z dodatkiem zolu wodorotlenku glinu o stężeniu 1,5% mas. $\text{Al}(\text{OH})_3$. Katalizatory suszono i kalcynowano przez 3 h w temperaturze 500 °C. Wszystkie wykonane katalizatory miały kształt walca o średnicy 26mm i wysokości 70mm. Składy katalizatorów podano w tabeli 1.

Tabela 1. Składy wykonanych katalizatorów

Katalizator	Prekursor platyny	Skład warstwy pośredniej
0,15%Pt/ Al_2O_3	$\text{Pt}(\text{NO}_3)_4$	Al_2O_3
0,15%Pt/ Al_2O_3	H_2PtCl_6	Al_2O_3
0,15%Pt/0,1%Fe/ Al_2O_3	$\text{Pt}(\text{NO}_3)_4$	Al_2O_3 pokryty 0,29% mas. Fe_2O_3
0,15%Pt/0,2%Fe/ Al_2O_3	$\text{Pt}(\text{NO}_3)_4$	Al_2O_3 pokryty 0,58% mas. Fe_2O_3
0,15%Pt/0,1%Fe/ Al_2O_3	H_2PtCl_6	Al_2O_3 pokryty 0,29% mas. Fe_2O_3
0,15%Pt/0,2%Fe/ Al_2O_3	H_2PtCl_6	Al_2O_3 pokryty 0,58% mas. Fe_2O_3
0,15%Pt/0,2%Co/ Al_2O_3	$\text{Pt}(\text{NO}_3)_4$	Al_2O_3 pokryty 0,82% mas. Co_3O_4
0,15%Pt/0,3%Co/ Al_2O_3	$\text{Pt}(\text{NO}_3)_4$	Al_2O_3 pokryty 1,26% mas. Co_3O_4
0,15%Pt/0,4%Co/ Al_2O_3	$\text{Pt}(\text{NO}_3)_4$	Al_2O_3 pokryty 1,64% mas. Co_3O_4
0,15%Pt/0,3%Co/ Al_2O_3	H_2PtCl_6	Al_2O_3 pokryty 1,26% mas. Co_3O_4

2.2 METODY BADANIA KATALIZATORÓW

Badania katalitycznego utleniania monotlenku węgla i heksanu przeprowadzono w przepływowym reaktorze laboratoryjnym umieszczonym w piecu grzewczym z kontrolowanym narostem temperatury. Przestrzenna prędkość przepływu mieszaniny gazów zawierającej 1% CO w powietrzu lub 1500 ppm heksanu w powietrzu wynosiła 10000 h^{-1} . Skuteczność spalania CO i heksanu badano od temperatury około 140 °C do temperatury, w której uzyskiwano około 99% przereagowania danego związku. Umieszczone w reaktorze katalizatory ogrzewano w gazie reakcyjnym od temperatury pokojowej do temperatury reakcji z szybkością 3 °/min. Po uzyskaniu wymaganej temperatury przez 15 min stabilizowano warunki pracy katalizatora i mierzono stężenia reagentów w gazie przed i za katalizatorem. Następnie temperaturę podwyższano

i pomiar powtarzano. Temperaturę katalizatora mierzono termoparą NiCr–Ni umieszczoną w kanale monolitu na wysokości 16mm od wylotu gazu.

Stężenie CO w zakresie 0,2–10,0% i stężenie heksanu w zakresie 0–10000 ppm w gazach przed i po reakcji mierzono analizatorem MEXA-574GE firmy Horiba. Stężenie CO w zakresie 0–2000 ppm mierzono analizatorem Monoxor II firmy Bacharach.

Powierzchnię właściwą BET i średnią wielkość porów Al_2O_3 określono przez sorpcję azotu w temperaturze ciekłego azotu, stosując aparat Autosorb-1C firmy Quantachrome Instruments. Powtarzalność pomiarów wynosiła $\pm 3\%$.

Dyspersję i średni rozmiar krystalitów platyny obliczono na podstawie pomiarów chemisorpcji wodoru w temperaturze 110 °C w zakresie ciśnień 20–200mm Hg, aparatem Autosorb ICMS Quantachrome.

Zdjęcia powierzchni próbek katalizatorów przy różnych powiększeniach (SEM) wykonano mikroskopem skaningowym JSM 5800LV firmy Jeol. Mikroskop wyposażony był w układ do mikroanalizy rentgenowskiej JSIS 300 Oxford (EDS), pozwalający oznaczyć średni skład katalizatora na powierzchni około 100 μm oraz składy w wybranych punktach powierzchni katalizatora. Badane próbki pokryto w napylarce próżniowej warstwą przewodzącą węgla z elektrod grafitowych, co zapewniało dobrą przewodność elektryczną próbki.

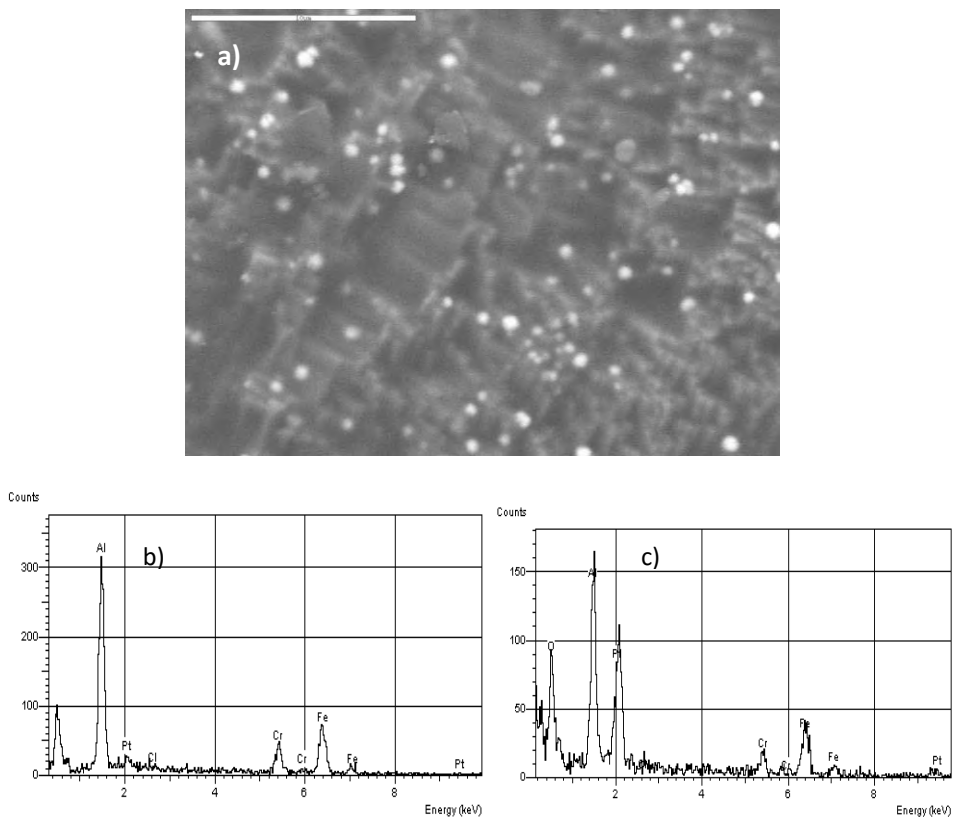
3. WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

Na nośnik monolityczny w badanych katalizatorach nanoszono Al_2O_3 , którego powierzchnia właściwa wynosiła 349,5 m^2/g , a średnia wielkość porów 4,6 nm. Nanoszona warstwa pośrednia miała za zadanie zwiększyć bardzo małą powierzchnię nośnika z folii żaroodpornej FeCr20Al5. Stwierdzono, że impregnacja warstwy pośredniej małą ilością tlenku kobaltu lub tlenku żelaza nie powoduje wyraźnych zmian powierzchni właściwej.

Przy zastosowaniu jako prekursora azotanowego roztworu platyny dyspersja Pt w katalizatorze 0,15%Pt/ Al_2O_3 wynosiła 10,3% a wielkość krystalitów Pt 11,0 nm. Zastosowanie jako prekursora Pt H_2PtCl_6 obniża dyspersję Pt w katalizatorze do 5,1%, co odpowiadało wzrostowi wielkości krystalitów Pt do 22,3nm.

Na rys. 1 pokazano zdjęcie powierzchni katalizatora 0,15%Pt/ Al_2O_3 a na rys. 2 zdjęcie katalizatora 0,15%Pt/0,3%Co/ Al_2O_3 wykonane mikroskopem skaningowym (SEM) oraz analizy mikrorentgenowskie (EDS) z całej powierzchni i jasnych punktów widocznych na powierzchni. Na powierzchni katalizatora 0,15%Pt/ Al_2O_3 , w którym platynę nanoszono z kwasu heksachloroplatynowego, widoczne są białe krystality o wielkości poniżej 1 μm (rys.1a). Punktowa mikroanaliza rentgenowska wykonana z tych krystalitów pokazuje, że zawierają one znacznie większe ilości Pt (rys.1c) niż jej średnia zawartość na powierzchni katalizatora (rys.1b). EDS wskazuje także na

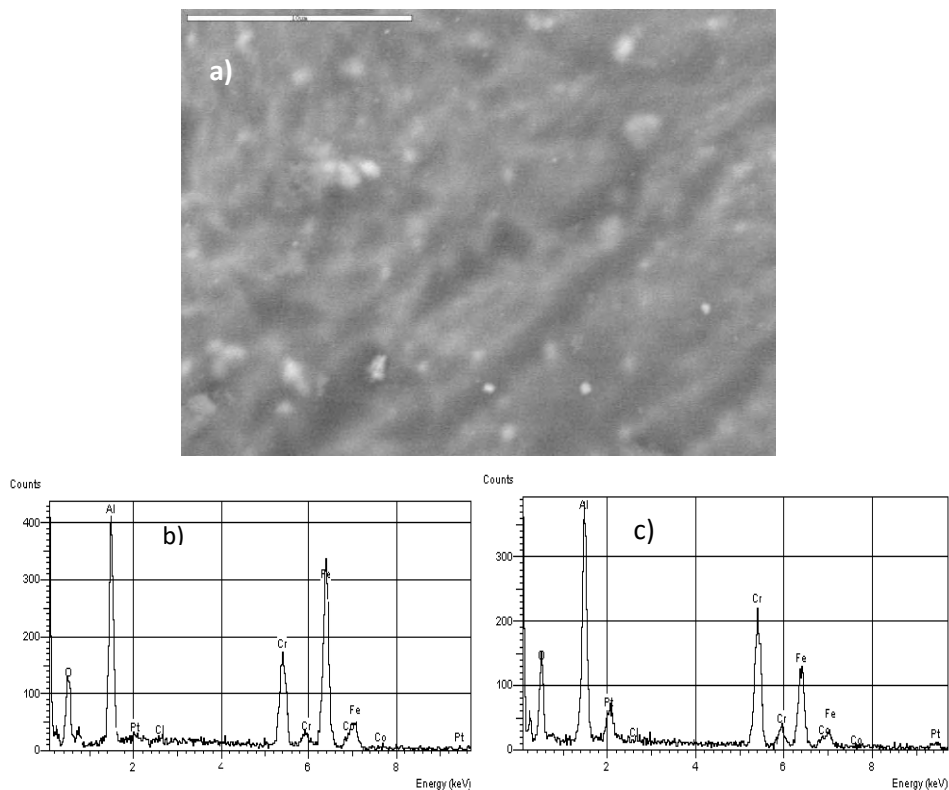
obecność w katalizatorze śladowych ilości chloru pochodzącego z H_2PtCl_6 oraz obecność dużych ilości Al pochodzącego z Al_2O_3 stanowiącego warstwę pośrednią i dodatek do roztworu prekursora przy nanoszeniu platyny.



Rys. 1. Zdjęcie powierzchni katalizatora 0,15%Pt/Al₂O₃ (a) oraz analiza EDS z powierzchni (b) i jasnego punktu na powierzchni katalizatora (c). Kontrast materiałowy, powiększenie 2000 razy.

Prekursor Pt – kwas heksachloroplatynowy

Na powierzchni katalizatora 0,15%Pt/0,3%Co/Al₂O₃, w którym prekursorem Pt był H_2PtCl_6 , także widoczne są białe kryształki zawierające większą ilość Pt niż jej średnia zawartość na całej powierzchni katalizatora (rys. 2b i 2c). Ich ilość jest jednak znacznie mniejsza niż na powierzchni katalizatora 0,15%Pt/Al₂O₃. Prawdopodobnie w katalizatorze 0,15%Pt/0,3%Co/Al₂O₃ kryształki Pt są mniejsze, co powoduje, że przy zastosowanym powiększeniu w badaniach SEM nie są one widoczne. Również w tym katalizatorze analiza EDS pokazuje na obecność niewielkich ilości chloru.



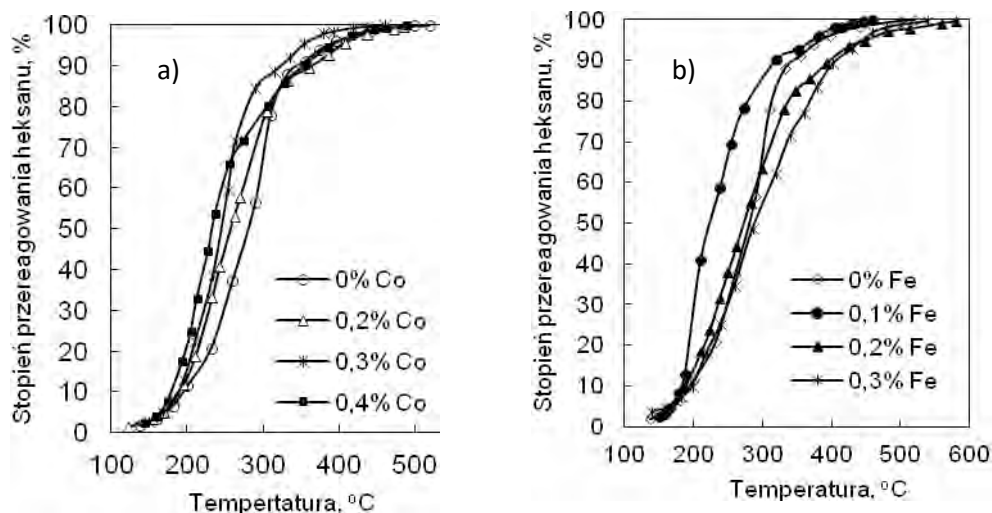
Rys. 2. Zdjęcie powierzchni katalizatora 0,15%Pt/0,3%Co/Al₂O₃ (a) oraz analiza EDS z powierzchni (b) i jasnego punktu na powierzchni katalizatora (c). Kontrast materiałowy, powiększenie 2000 razy.
Prekursor Pt – kwas heksachloroplatynowy

3.1. WYNIKI BADANIA AKTYWNOŚCI KATALIZATORÓW

Stwierdzono, że na wszystkich badanych katalizatorach utlenianie heksanu zachodzi do CO₂ i pary wodnej a utlenianie CO do CO₂. Badania wykonane na chromatografie gazowym firmy Agilent Technologies 7890A nie wykazały obecności innych produktów utleniania. Na rys.3 i 4 pokazano zależność stopnia przereagowania heksanu i CO od temperatury, uzyskaną na katalizatorach 0,15%Pt/x%M/Al₂O₃, gdzie M=Co lub Fe. W tabeli 2 porównano temperatury 10% (T₁₀), 50% (T₅₀) i 90% (T₉₀) przereagowania CO i heksanu na badanych katalizatorach.

Przy zastosowaniu jako prekursora azotanowego roztworu Pt, wprowadzenie do katalizatora 0,15%Pt/Al₂O₃ 0,82–1,64% Co₃O₄ (0,2–0,4% Co) poprawiło jego właściwości katalityczne w utlenianiu heksanu w temperaturach niższych od 315 °C. W temperaturach niższych od 250 °C najwyższą aktywność wykazuje katalizator 0,15%Pt/0,4%Co/Al₂O₃. W temperaturach wyższych aktywniejszy był katalizator

0,15%Pt/0,3%Co/Al₂O₃ (rys.3a). Dodatek do katalizatora 0,15%Pt/Al₂O₃ tlenku żelaza w ilości 0,29% Fe₂O₃ (0,1% Fe) spowodował wzrost jego aktywności w utlenianiu heksanu. Zwiększenie zawartości tlenku żelaza w katalizatorze 0,15%Pt/x%Fe/Al₂O₃ spowodowało obniżenie jego aktywności (rys. 3b).

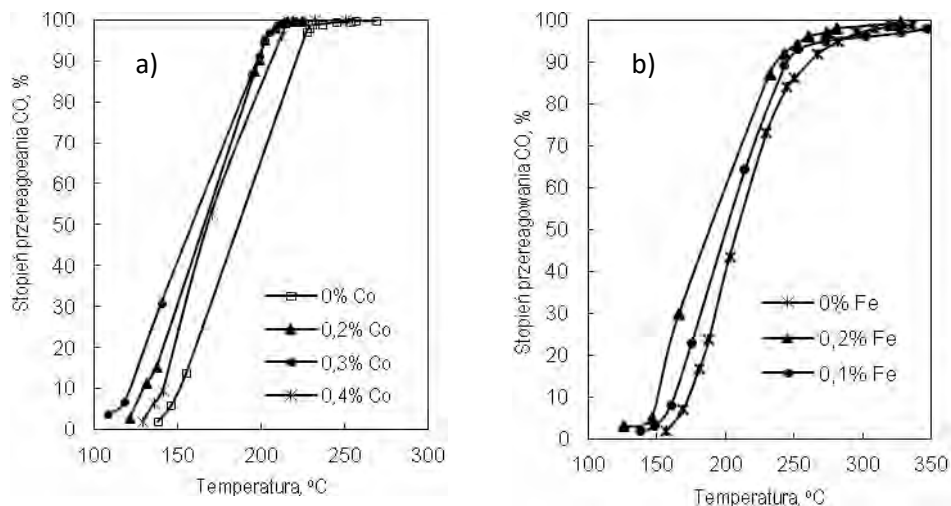


Rys. 3. Zależność stopnia przereagowania heksanu od temperatury na katalizatorach z różną zawartością tlenków kobaltu (a) i żelaza (b). Prekursorem Pt jest azotanowy roztwór Pt

W utlenianiu CO aktywność katalizatorów zależy od ilości tlenku kobaltu wprowadzonego do katalizatora 0,15%Pt/Al₂O₃. Przy zastosowaniu jako prekursora platyny azotanowego roztworu Pt najwyższą aktywność wykazał katalizator 0,15%Pt/0,3%Co/Al₂O₃ (rys.4a). Na tym katalizatorze 99,92% przereagowania CO uzyskano w temperaturze 210 °C. Niewiele niższą aktywność w wysokich temperaturach miał katalizator 0,15%Pt/0,2%Co/Al₂O₃, na którym uzyskano 99,97% CO przereagowania w temperaturze 230 °C. Także dodatek Fe₂O₃ do katalizatora platynowego, przy zastosowaniu H₂PtCl₆ jako prekursora Pt, podwyższył jego aktywność w utlenianiu CO. Aktywność katalizatora wzrastała ze wzrostem zawartości Fe₂O₃ od 0 do 0,58% (Fe od 0 do 0,2%) (rys.4b).

Przy zastosowaniu obydwu prekursorów Pt najwyższą aktywność w utlenianiu heksanu i monotlenku węgla wykazują katalizatory 0,15%Pt/0,1%Fe/Al₂O₃ i 0,15%Pt/0,3%Co/Al₂O₃ (rys.5). Jednak przy zastosowaniu jako prekursora azotanowego roztworu Pt uzyskano wyższą aktywność przebadanych katalizatorów niż przy zastosowaniu jako prekursora H₂PtCl₆ (tabela 2). Przykładowo, dla katalizatora 0,15%Pt/Al₂O₃ przy zastosowaniu tego prekursora T₉₀ jest o 39 i 50 °C niższa odpo-

wiednio w utlenianiu CO i heksanu, niż przy zastosowaniu H_2PtCl_6 jako prekursora Pt. Natomiast na katalizatorze 0,15%Pt/0,1%Fe/ Al_2O_3 90% przereagowania CO i heksanu uzyskano odpowiednio w temperaturze o 36 i 50 °C niższej. Także na katalizatorze 0,15%Pt/0,3%Co/ Al_2O_3 T_{90} w utlenianiu CO jest o 31 °C niższa przy zastosowaniu azotanowego roztworu Pt jako jej prekursora.

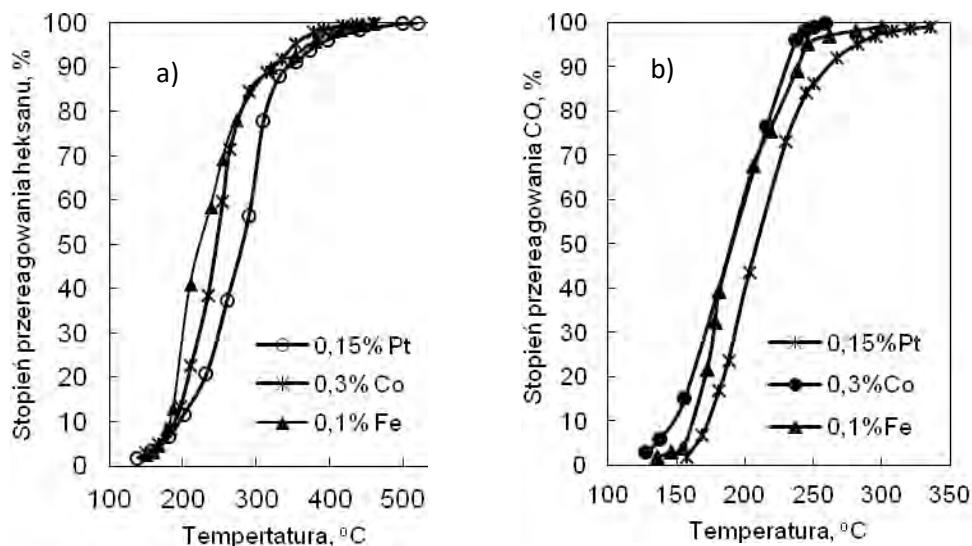


Rys. 4. Zależność stopnia przereagowania CO od temperatury na katalizatorach 0,15%Pt/x%Co/ Al_2O_3 (a) i 0,15%Pt/x%Fe/ Al_2O_3 (b) z różną zawartością tlenku kobaltu i tlenku żelaza. Prekursor Pt: a) azotanowy roztwór Pt, b) H_2PtCl_6

Tabela 2. Temperatury 10%, 50% i 90% przereagowania CO i heksanu na badanych katalizatorach przy obciążeniu katalizatora 10 000 h^{-1} .

Skład katalizatora	Prekursor platyny	Temperatura przereagowania 10%, 50% i 90% CO (°C)			Temperatura przereagowania 10%, 50% i 90% heksanu (°C)		
		T ₁₀	T ₅₀	T ₉₀	T ₁₀	T ₅₀	T ₉₀
0,15%Pt/ Al_2O_3	Pt(NO ₃) ₄	151	186	221	200	280	350
0,15%Pt/ Al_2O_3	H ₂ PtCl ₆	173	210	260	180	250	400
0,15%Pt/0,1%Fe/ Al_2O_3	Pt(NO ₃) ₄	108	150	204	180	220	320
0,15%Pt/0,2%Fe/ Al_2O_3	Pt(NO ₃) ₄	-	-	-	190	271	394
0,15%Pt/0,3%Fe/ Al_2O_3	Pt(NO ₃) ₄	-	-	-	200	290	404
0,15%Pt/0,1%Fe/ Al_2O_3	H ₂ PtCl ₆	162	190	240	210	300	400
0,15%Pt/0,2%Fe/ Al_2O_3	H ₂ PtCl ₆	-	-	-	210	300	400
0,15%Pt/0,3%Co/ Al_2O_3	H ₂ PtCl ₆	150	190	230	-	-	-
0,15%Pt/0,2%Co/ Al_2O_3	Pt(NO ₃) ₄	132	165	199	192	256	362
0,15%Pt/0,3%Co/ Al_2O_3	Pt(NO ₃) ₄	121	158	199	190	242	320
0,15%Pt/0,4%Co/ Al_2O_3	Pt(NO ₃) ₄	141	168	205	180	230	355

Najwyższą aktywność w utlenianiu heksanu i CO wykazał katalizator 0,15%Pt/0,1%Fe/Al₂O₃ a nieznacznie niższą aktywność w tych procesach – katalizator 0,15%Pt/0,3%Co/Al₂O₃ (tabela 2, rys.5a). W obydwu katalizatorach jako prekursor Pt zastosowano azotanowy roztwór Pt.



Rys. 5. Zależność stopnia przereagowania heksanu (a) i monotlenku węgla (b) od temperatury na najaktywniejszych katalizatorach. Prekursory Pt: a) azotanowy roztwór Pt; b) H₂PtCl₆

4. WNIOSKI

1. Przy zastosowaniu azotanowego roztworu Pt jako prekursora Pt otrzymuje się katalizatory o znacznie wyższej aktywności niż przy zastosowaniu jako prekursora platyny H₂PtCl₆, gdyż chlor pozostały po rozkładzie tego prekursora powoduje zatrucie katalizatora.
2. Naniesienie na powierzchnię warstwy pośredniej z Al₂O₃ tlenków Co₃O₄ lub Fe₂O₃ powoduje wzrost aktywności katalizatora 0,15%Pt/Al₂O₃ w utlenianiu monotlenku węgla i heksanu.
3. Najwyższą aktywność w utlenianiu tych związków wykazały katalizatory 0,15%Pt/0,1%Fe/Al₂O₃ i 0,15%Pt/0,3%Co/Al₂O₃, w których prekursorem platyny był azotanowy roztwór Pt. Katalizatory te można zastosować do oczyszczania spalin z CO i węglowodorów.

Praca została wykonana w ramach projektu nr S50150/W03-Z17 finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

LITERATURA

- [1] AVGOUROPOULOS G., IOANIDES T., MATRALIS H., Influence of the preparation method on the performance of CuO-CeO₂ catalysts for selective oxidation of CO, *Appl. Catal. B*, 2005, Vol. 56, 87-93.
- [2] FATICANTI M., CIOFFI N., ROSSI S., DITARANTO N., PORTA P., SABBATIN L., BLEVE-ZACHEO T., *Pd supported on tetragonal zirconia: Electrosynthesis, characterization and catalytic activity toward CO oxidation and CH₄ combustion*, *Appl. Catal. B*, 2005, Vol. 60, 73-82.
- [3] GALISTEO F.C., MARISCAL R., GRANADOS M.L., FIERRO J.L.G., DALEY R.A., ANDERSON J.A., *Reactivation of sintered Pt/Al₂O₃ oxidation catalysts*, *Appl. Catal. B*, 2005, Vol. 59, 227-233.
- [4] KANG M., MIN W., LEE Ch.H., *Catalytic carbon monoxide oxidation over CoO_x/CeO₂ composite catalysts*, *Appl. Catal. A*, 2003, Vol. 251, 143-156.
- [5] LIN R., MENG M.F., HONG Y.J., YAN Z.L., LIU G.Y., LIU W.P., *Comparative study of CuO/Ce_{0.7}Sn_{0.3}O₂, CuO/CeO₂ and CuO/SnO₂ catalysts for low-temperature CO oxidation*, *Appl. Catal. A*, 2003, Vol. 255, 331-336.
- [6] LIU Y, WANG S, GAO D, SUN T, ZHANG CH, WANG S, *Influence of metal oxides on the performance of Pd/Al₂O₃ catalysts for methane combustion under lean-fuel conditions*, *Fuel Process. Technol.* 2013, Vol. 11, 55-61.
- [7] MANDOLI M., MONTE R., BOCCUZZI F., COLUCC K.J., *CO oxidation over CuO_x-CeO₂-ZrO₂ catalysts: Transient behavior and role of copper clusters in contact with ceria*, *Appl. Catal. B*, 2005, Vol. 61, 192-205.
- [8] NEYESTANAKI A.K., LINDFORS L.E., *Catalytic clean-up of emissions from small-scale combustion biofuels*, *Fuel*, 1998, Vol. 77, No 15, 1727-1734.
- [9] NIJHUIS T.A, BEERS A.E.W, VERGUNST T., HOEK I., KAPTEIJN K., MOULIJN J.A., *Preparation of monolithic catalysts*, *Catal. Rev.* 2001, Vol. 43, 345-380.
- [10] POCORBA E., JOHANSSON E.M., JARAS S., *Ageing of palladium, platinum and manganese-based combustion catalysts for biogas applications*, *Catal. Today*, 2000, Vol. 59, 179-189.
- [11] WU H.CH., LIU L.CH., YANG SZ.M., *Effects of additives on supported noble metal catalysts for oxidation of hydrocarbons and carbon monoxide*, *Appl. Catal. A*, 2001, Vol. 211, 159-165.

ACTIVITY OF PLATINUM CATALYSTS WITH THE ADDITION OF COBALT OXIDE OR IRON OXIDE IN THE OXIDATION OF CARBON MONOXIDE AND HEXANE

The activity of monolithic 0.15%Pt/Al₂O₃ catalysts with a Co₃O₄ or Fe₂O₃ addition in the oxidation of carbon monoxide and hexane were determined. Used metal oxides would be introduced into the catalysts by deposited on an Al₂O₃ washcoat prior to the impregnation of the latter by nitrates of cobalt or iron (0.15%Pt/x%M/Al₂O₃ x=Fe or Co). The 0.15%Pt/0.1%Fe/Al₂O₃ and 0.15%Pt/0.3%Co/Al₂O₃ catalysts showed highest activity in CO and C₆H₁₄ oxidation. When the metal oxide content in the catalyst was increased, the activity of the latter decreased. The activity of the catalysts was determined by the type of Pt precursor and metal oxide content in the catalysts.

Józef KUROPKA*

ENERGETYKA KRAJOWA I MOŻLIWOŚĆ OGRANICZENIA EMISJI ZANIECZYSZCZEŃ ZE SPALIN ENERGETYCZNYCH

Wskazano na stan posiadanych zasobów węgla kamiennego i brunatnego oraz biomasy, stan prawny i politykę energetyczną państwa oraz możliwości technologiczne usuwania ditlenku siarki, tlenków azotu, ditlenku węgla i innych zanieczyszczeń ze spalin energetycznych. Zwrócono uwagę na technologie, które mają szanse rozwoju w warunkach krajowych.

1. WPROWADZENIE

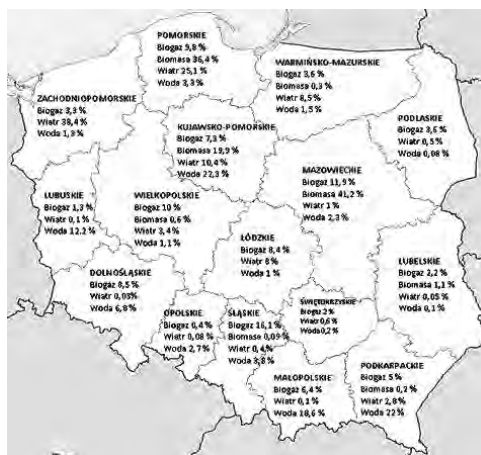
W polityce energetycznej Polski do roku 2030 [23], przyjętej przez Radę Ministrów dnia 10 listopada 2009 r., w celu zagwarantowania odpowiedniego stopnia bezpieczeństwa energetycznego kraju, zakłada się wykorzystanie węgla jako głównego paliwa dla elektroenergetyki, a także jako podstawowego paliwa dla ciepłownictwa.

Na świecie ok. 50% energii elektrycznej i ciepłej pochodzi z elektrowni węglowych, a ok. 30% ze spalania olejów, gazu ziemnego i biopaliw. W Polsce udział węgla kamiennego i brunatnego w sektorze elektroenergetycznym jest znacznie większy i wynosi ok. 90%, a w ciepłownictwie ok. 78%; stąd wynika istotne znaczenie tego tematu [15].

Obecny stan bezpieczeństwa energetycznego w poszczególnych sektorach polskiej energetyki jest mocno zróżnicowany. W elektroenergetyce oraz ciepłownictwie Polska jest samowystarczalna. W sektorze gazu oraz paliw płynnych, w znacznej mierze uzależniona jest od importu, głównie z Rosji. Nasz kraj posiada spore zasoby energii odnawialnych, lecz ich wykorzystanie jak dotąd jest niewielkie [1,13].

* Politechnika Wroclawska, Katedra Klimatyzacji, Ogrzewnictwa, Gazownictwa i Ochrony Powietrza, 50-370 Wrocław, Wybrzeże Wyspiańskiego 27.

Wykorzystanie odnawialnych źródeł energii w poszczególnych województwach w Polsce przedstawiono na rys.1 [13]. Udokumentowane krajowe zasoby bilansowe węgla kamiennego wynoszą około 43 mld Mg. W większości (ok. 75%) są to węgle energetyczne; pozostała część to węgle koksujące. Zasoby węgla brunatnego wynoszą ok. 13 mld Mg, w tym ok. 0,8 mld Mg – węgiel bitumiczny, ok. 2,5 mld Mg – węgiel brykietowy i ok. 1,5 mld Mg – węgiel wytlewny. Zakłada się jednak, że całość tych zasobów to węgle energetyczne.



Rys. 1. Wykorzystanie odnawialnych źródeł energii w poszczególnych województwach w Polsce [13]

Przy posiadanych zasobach paliw kopalnych i biomasy całkowite odejście od spalania w energetyce jest w Polsce nierealne, zwłaszcza, że zasoby energii wody, wiatru i słońca nie są zbyt bogate, a koszty ich wykorzystania są stosunkowo duże. Paliwa stałe – węgle, w całym procesie – od wydobycia, poprzez spalanie, do wykorzystania zawartej w nim energii, stwarzają liczne problemy związane z wymogami ochrony środowiska. Równocześnie w tej dziedzinie zaostrzane są w Unii Europejskiej standardy [11], przyjmowane nowe przepisy i zobowiązania [8]-[10], obligujące Polskę do podejmowania kolejnych wysiłków, mających na celu dochodzenie do zrównoważonej, niskoemisyjnej gospodarki. Są one m.in. elementem postanowień Traktatu Akcesyjnego [26] oraz podstawą tzw. „pakietu klimatyczno-energetycznego” [22, 24] zmuszające kraje Unii Europejskiej do „zielonej rewolucji” w przemyśle i energetyce – odejście od wysokoemisyjnego węgla na rzecz odnawialnych źródeł energii, w tym szerszego zastosowania biopaliw, oraz oszczędzanie energii.

Jednym z najważniejszych sposobów osiągnięcia unijnych celów w zakresie energetyki odnawialnej jest obecnie spalanie biomasy. Szacuje się, że roczny potencjał techniczny drewna i jego odpadów z lasów i z sadów możliwy do wykorzystania w energetyce wynosi ok. 9-10 mln Mg, zaś nadwyżki słomy do energetycznego wyko-

rzystania sięgają 8-9 mln Mg [15]. W związku z tym wykorzystywanie biomasy w procesach spalania bądź współspalania z węglem do produkcji „zielonej energii”, zarówno elektrycznej, jak i cieplnej jest obecnie bardzo ważnym problemem, tak dla dużych grup energetycznych, jak i dla lokalnych elektrociepłowni.

2. ODDZIAŁYWANIE ENERGETYKI NA STAN JAKOŚCI POWIETRZA ATMOSFERYCZNEGO

Zapewnienie bezpieczeństwa ekologicznego wymaga zrównoważonego gospodarowania zasobami środowiska, poprawy stanu środowiska oraz zapewnienia gospodarcze krajowej bezpiecznego i konkurencyjnego cenowo zaopatrzenia w energię.

Szacuje się, że prawie 1/3 bloków elektrowni zawodowych oraz ponad połowa elektrociepłowni i ciepłowni nie będzie w stanie spełnić ostrych wymagań dyrektywy o emisjach przemysłowych (*zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola – IED*) [11], która zgodnie z rozporządzeniem Ministra Środowiska w sprawie standardów emisyjnych dla niektórych rodzajów instalacji, źródeł spalania paliw oraz urządzeń spalania lub współspalania odpadów, z dniem 1 stycznia 2016 roku weszła w życie w Polsce [25]. Należy przy tym podkreślić, że prawie połowa mocy elektrycznej krajowych elektrowni i elektrociepłowni to bloki eksploatowane powyżej 30 lat [15]. Oznacza to, że konieczna będzie budowa nowych mocy wytwórczych o wartości 15 GW w ciągu najbliższych kilku lat, jeżeli w polityce energetycznej Polski do 2030 r. [23] założono, że poziom zainstalowanej mocy w 2020 r. powinien kształtować się w granicach 44 GW.

2.1. POLITYKA KLIMATYCZNO-ENERGETYCZNA

W „pakiecie klimatyczno-energetycznym”[22] można wyróżnić trzy zasadnicze obszary: handel emisjami, separacja i składowanie ditlenku węgla oraz wykorzystanie energii odnawialnej. Pakiet ten zwany „3x20” dotyczy ograniczenia do 2020 roku o 20% emisji CO₂, zmniejszenia zużycia energii o 20% oraz wzrost zużycia energii z odnawialnych źródeł z obecnych 11,9 do 20%. Jego wdrożenie wymaga olbrzymiego wysiłku krajowej energetyki, która stanowi główne i najpoważniejsze źródło tych zanieczyszczeń (tabela 1). Znaczny udział w tej emisji ma również ciepłownictwo i transport [14].

W polityce ekologicznej państwa w zakresie ochrony powietrza atmosferycznego przed zanieczyszczeniami dominują następujące tendencje [23]:

- zwiększenie liczby zanieczyszczeń objętych przeciwdziałaniem mającym zmniejszyć lub ograniczyć ich emisję i niekorzystne oddziaływanie na środowisko,
- konsekwentne przechodzenie na likwidację zanieczyszczeń u źródła,

- normowanie emisji zanieczyszczeń w energetyce, przemyśle i transporcie,
- wprowadzanie norm produktowych, ograniczających emisję do powietrza zanieczyszczeń w rezultacie pełnego cyklu życia produktów i wyrobów.

Tabela 1. Całkowita emisja głównych zanieczyszczeń powietrza, Gg/rok [14]

Zanieczyszczenia	2000	2005	2010	2013
Ditlenek siarki	1451	1217	937	847
Tlenki azotu (wyrażone jako NO ₂)	844	851	861	798
Ditlenek węgla	319483	323586	336695	322900
Tlenek węgla	2655	2754	3019	2876
Niemetanowe lotne związki organiczne (NMLZO)	865	870	937	919
Amoniak	284	272	271	263
Pyły	444	471	449	407

Zanieczyszczenia objęte przeciwdziałaniem obejmują [23]:

- substancje bezpośrednio zagrażające życiu i zdrowiu ludzi (metale ciężkie i trwałe zanieczyszczenia organiczne),
- substancje degradujące środowisko i pośrednio wpływające na zdrowie oraz warunki życia (ditlenek siarki, tlenki azotu, amoniak, lotne związki organiczne i ozon przyziemny),
- substancje wpływające na zmiany klimatyczne (ditlenek węgla, metan, tlenek diazotu, sześćofluorek siarki, inne substancje niszczące warstwę ozonową).

Likwidacja zanieczyszczeń u źródła odbywa się poprzez zmianę nośników energii (ze szczególnym uwzględnieniem źródeł energii odnawialnej), stosowanie czystszych surowców i technologii oraz minimalizację zużycia energii i surowców. Ze względu na specyfikę krajowych zasobów paliw – głównie węgla kamiennego i brunatnego – energia elektryczna produkowana jest głównie w konwencjonalnych elektrowniach ciepłych. Taka struktura produkcji powoduje silne obciążenie środowiska przyrodniczego emisją różnych substancji szkodliwych. W tabeli 2 podano typowe wskaźniki emisji dla różnych technologii wytwarzania energii elektrycznej.

Z przedstawionych w tabeli 2 wartości wskaźników emisji wynika znacznie niższa emisja pyłu i SO₂ w elektrowniach gazowych w stosunku do elektrowni węglowych. Największy udział w emisji, niezależnie od zastosowanego paliwa, ma ditlenek węgla. Z analiz teoretycznych wynika, że w wyniku produkcji 1 GJ energii pierwotnej (ze spalania odpowiedniej ilości paliwa) powstaje około 98 kg CO₂ w przypadku spalania węgla oraz 56 kg CO₂ w przypadku spalania gazu ziemnego wysokometanowego. Dla pracujących obecnie instalacji uśrednione wskaźniki emisji CO₂ wynoszą 0,90 Mg/MWh dla węgla kamiennego, 1,065 Mg/MWh dla węgla brunatnego i 0,45 Mg/MWh dla gazu wielkopieczowego [7]. Uśrednione wskaźniki emisji CO₂ w krajo-

wych elektrowniach konwencjonalnych sukcesywnie maleją w związku z postępowaniem technicznym, wzrostem sprawności wytwarzania energii elektrycznej i ograniczeniem emisji zanieczyszczeń.

Tabela 2. Typowe wartości wskaźników emisji w produkcji energii elektrycznej [7]

Typ układu	Paliwo	Sprawność, %	Wskaźnik emisji, g/kWh				
			CO ₂	CO	NO _x	SO ₂	pył
Energetyka zawodowa							
Elektrownia parowa	Węgiel	34	1034	0,18	3,13	19,9	1,41
	Gaz ziemny	31	651	0,09	3,04	0,0	0,05
Blok turbogazowy	Gaz ziemny	34	594	0,55	2,40	0,0	0,05
Blok turbogazowy*	Gaz ziemny	38	532	0,30	0,50	0,0	0,04
Układy kogeneracyjne bez ograniczania emisji							
Elektrownia parowa	Węgiel	25	1406	0,26	4,53	7,75	0,65
	Gaz ziemny	25	808	0,00	1,29	0,46	0,07
Turbina gazowa	Gaz ziemny	25	809	0,13	4,35	0,00	0,07
Turbina gazowa*	Gaz ziemny	35	577	0,30	0,50	0,00	0,05

Blok turbogazowy* - Turbina gazowa* = turbina z niskoemisyjną komorą spalania

Ditlenek węgla, emitowany do atmosfery m.in. w wyniku wytwarzania energii elektrycznej i ciepłej w czasie spalania paliw kopalnych, jest uznawany za najważniejszy gaz cieplarniany, odpowiedzialny za około 50% efektu cieplarnianego, dlatego poszukuje się metod mających na celu ograniczenie jego emisji do atmosfery (tabela 3).

Jednym z narzędzi kontroli emisji CO₂ jest handel emisjami, którego mechanizm zakłada, że każde źródło na koniec okresu rozliczeniowego musi posiadać nie mniejszą liczbę uprawnień od ilości wyemitowanego CO₂. Przekroczenie emisji ponad liczbę uprawnień związane jest z opłatami karnymi. System handlu emisjami ma wymusić inwestowanie w najtańsze metody ograniczania emisji ditlenku węgla [20].

Z kolei zgodnie z nową umową klimatyczną, tzw. „porozumienia paryskiego” [24], przyjętą 12 grudnia 2015 r. w Paryżu przez 195 państw, strony uznały, że będą podejmowały działania zmniejszające emisję CO₂ z poszanowaniem specyfiki i możliwości społeczno-gospodarczych w swoich krajach, m.in. przez wprowadzanie nowych technologii oraz zwiększenie udziału odnawialnych źródeł energii w bilansie energetycznym. Za cel wyznaczono utrzymanie wzrostu globalnej temperatury poniżej 2°C do końca wieku. Przyjęto również, że w tym okresie równoważenie emisji gazów cieplarnianych powinno następować m.in. w drodze wzrostu zalesiania.

Tabela 3. Całkowita emisja gazów cieplarnianych, Gg/rok [14]

Zanieczyszczenie	2000	2005	2010	2013
Ditlenek węgla	319483	323586	336695	322900
Metan	1967	1879	1741	1684
Tlenek diazotu	75	74	66	68
wyrażona w ekwiwalencie ditlenku węgla				
Ogółem	392799	398268	408110	394892
Ditlenek węgla	319483	323586	336695	322900
Metan	49172	46982	43515	42097
Tlenek diazotu	22206	22168	19543	20234
Gazy fluorowane	1939	5532	8356	9661

Aspekty związane z ochroną środowiska i unijną polityką klimatyczną mają bezpośredni wpływ na sektor elektroenergetyczny w obszarze wytwarzania. Szczególnie jest to związane z poziomem kosztów ograniczania emisji CO₂, SO₂ i NO_x oraz stosowaniem rygorystycznych zasad dotyczących dopuszczalnych emisji dla pojedynczych instalacji, które rzutują m.in. na koszty technologii elektroenergetycznych stosowanych w kraju [11,25]. Na koszt technologii elektroenergetycznej składa się koszt produkcji energii elektrycznej w rozpatrywanym źródle, koszt związany z korzystaniem ze środowiska naturalnego, koszt zapewnienia rezerwy mocy dla źródła i koszt związany z przesyłem energii z miejsca wytwarzania do miejsca odbioru [7, 21].

2.2. ELEKTROWNIE I ELEKTROCIĘPŁOWNIE ZAWODOWE I ELEKTROWNIE PRZEMYSŁOWE

Prawie 90% zapotrzebowania na energię elektryczną zaspokaja 55 ciepłych elektrowni zawodowych i elektrociepłowni, które w 60% są opalane węglem kamiennym, a w 38% węglem brunatnym [16].

Produkty spalania węgla można podzielić na trzy grupy:

- główny składnik spalin – CO₂,
- zanieczyszczenie podstawowe – SO₂, NO_x oraz pyły,
- zanieczyszczenia śladowe – wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), dioksyny, furany, lotne związki organiczne (LZO) oraz inne substancje organiczne.

Zanieczyszczenia te przyczyniają się w znacznym stopniu do powstawania kwaśnych deszczy, efektu cieplarnianego i zanikania warstwy ozonowej [17].

Moc elektryczna zainstalowana w ponad 220 elektrowniach przemysłowych wynosi ok. 3000 MW, co stanowi ok. 10% mocy krajowego systemu elektroenergetycznego [16]. Ich podstawowym zadaniem jest dostarczanie ciepła na potrzeby procesów

technologicznych, ogrzewania i przygotowania ciepłej wody użytkowej oraz zasilania pobliskich osiedli mieszkaniowych.

Oddziaływanie elektrowni przemysłowej na środowisko zależy od rodzaju paliwa; w przypadku węgla jest identyczne jak wpływ elektrowni zawodowej. Elektrownia przemysłowa może wykorzystywać paliwa odpadowe (pochodzące z produkcji zakładu) lub energię cieplną egzotermicznych procesów technologicznych.

2.3. ELEKTROWNIE BIOGAZOWE

Biogaz zawiera 55,5-65% obj. metanu oraz CO_2 , H_2 , H_2S , O_2 , a jego wartość opałowa mieści się w przedziale 16-23 MJ/m³. Powstaje on w wyniku fermentacji, w wydzielonych komorach, osadu ze ścieków pochodzenia rolno-spożywczego, mięsnego i komunalnego oraz z gospodarstw rolnych.

W Polsce działa ponad 100 elektrowni biogazowych o mocy średnio 100 kW, wykorzystujących gaz składowiskowy oraz gaz z oczyszczalni ścieków komunalnych. Przy stosunkowo niewielkiej mocy do napędu generatorów stosowane są wyłącznie tłokowe silniki spalinowe [16]. Z rządowych założeń wynika, że do roku 2020 powinno działać 2500 takich małych elektrowni [23]. Planowany program może być zrealizowany pod warunkiem szerokiego wdrożenia technologii uzyskiwania gazu z biomasy rolniczej, takiej jak odpady z produkcji roślinnej i zwierzęcej uzupełnione plonami upraw energetycznych oraz odpadami przemysłu spożywczego.

2.4. ELEKTROWNIE JĄDROWE

Podstawową zaletą elektrowni jądrowej jest duża energia zawarta w małej masie paliwa jądrowego oraz brak emisji gazów cieplarnianych podczas pracy elektrowni. Normalnie pracująca elektrownia jądrowa nie produkuje popiołów ani pyłów i nie wydala gazów spalinowych. Wprowadza do środowiska mniejsze ilości substancji radioaktywnych niż elektrownia węglowa, głównie w postaci niereaktywnych gazów szlachetnych. Oprócz energii elektrycznej produkuje, jak każda elektrownia, ciepło odpadowe zrzucane do otoczenia, np. w chłodni kominowej.

3. OGRANICZANIE NEGATYWNEGO WPŁYWU ELEKTROWNI NA JAKOŚĆ POWIETRZA ATMOSFERYCZNEGO

W końcu lat 90. XX w. w polskich elektrowniach rozpoczęto wdrażanie programu ograniczania zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego przez produkty spalania. Działania prowadzono w trzech kierunkach w celu zmniejszenia zapylenia (przez modernizację urządzeń), zasiarczenia (przez budowę instalacji odsiarczania spalin (IOS)) i emisji NO_x (przez wdrażanie niskoemisyjnych metod spalania).

Jako pierwszy problem rozwiązano zagadnienie odpylania spalin, wprowadzając do standardowego wyposażenia bloku odpylacze cyklonowe, filtry tkaninowe (lub workowe) i elektrofiltry, o sprawności przekraczającej 99%.

Istniejące bloki energetyczne, pracujące na zasiarzonych węglach, były dodatkowo wyposażane w instalacje odsiarczania spalin IOS. Na rynku krajowym, największe doświadczenie realizacyjne w zakresie budowy instalacji odsiarczania spalin posiada Fabryka Kotłów RAFAKO S.A [19], oferując sprawdzone technologie i rozwiązania. Podstawowe oferowane metody to:

- metoda półsucha wapniowa, z wykorzystaniem reaktora pneumatycznego, którą wyróżniają trzy istotne fazy: schładzanie spalin, kontakt spalin z suchym sorbentem ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), recyrkulacja sorbentu i produktu,
- metoda mokra wapniowa (tzw. wapienno-gipsowa), w której w absorberze następuje pochłanianie ditlenku siarki i innych zanieczyszczeń spalin w zawiesinie CaCO_3 , z gipsem jako produktem końcowym.

W polskich elektrowniach i elektrociepłowniach metody te wdrożono na blokach o łącznej mocy 18,0 GW_e.

Następne działania podjęto w kierunku zmniejszenia emisji tlenków azotu. W przypadku ostrych ograniczeń emisji tlenków azotu [11], a z takimi mamy do czynienia w wypadku nowych instalacji energetycznych w Polsce [19], konieczne jest w odniesieniu do „klasycznych” palenisk kotłowych równoczesne stosowanie tzw. pierwotnych i wtórnych metod odazotowania spalin. Aby osiągnąć emisję tlenków azotu poniżej 200 mg/m³_n nie wystarczają tradycyjne pierwotne metody redukcji tlenków azotu, m.in. w wyniku modyfikacji procesu spalania na drodze niestechiometrycznego spalania, recyrkulacji spalin lub doprowadzenia do komory spalania dodatkowego paliwa węglowodorowego, modyfikacji konstrukcji kotłów, czy w wyniku stosowania palników o specjalnej konstrukcji (palniki niskoemisyjne, palniki ze stopniowaniem paliwa, palniki z recyrkulacją gazów itp.)[19]. Konieczne jest użycie selektywnej niekatalitycznej redukcji (SNCR) lub selektywnej katalitycznej redukcji (SCR)[18]. Obecnie komercyjnie dostępne są obie metody redukcji. Metoda SCR charakteryzuje się dużą niezawodnością i skutecznością (do 90%), ale jej koszty inwestycyjne i eksploatacyjne są bardzo wysokie, dlatego w 2015 roku praktycznie wszystkie wielkie elektrownie wykonały inwestycje w system odazotowania spalin – najczęściej wybierając niekatalityczną selektywną redukcję NO_x (SNCR).

Zainstalowana obecnie moc bloków gazowo-parowych przekracza wartość 2200 MW_e. Zakłada się, że do 2020 r. powinna ona osiągnąć poziom 15% mocy systemu elektroenergetycznego [15,23]. Obiegi gazowo-parowe dają bardzo istotne korzyści ekologiczne z powodu ograniczenia emisji gazów SO₂, NO₂, CO₂ (2,5-krotna redukcja w porównaniu z technologią spalania w złożu fluidalnym) oraz braku emisji pyłu [16]. Zero-emisyjna polityka klimatyczna przekłada się na plany inwestycyjne krajowych grup energetycznych, które przygotowują inwestycje w nowe moce wytwórcze oparte na gazie ziemnym. Na plany te nakłada się z pewnością zakończenie budowy gazoportu w Świnoujściu oraz perspektywa wydobywania gazu łupkowego

w Polsce. Niestety, nie da się obecnie odpowiedzieć jak duże w Polsce są złoża gazu łupkowego i ile gazu z nich będzie można opłacalnie wydobywać. Spadające ceny gazu na rynkach międzynarodowych są instrumentem, który skłania do budowy elektrowni gazowych. Obecnie jednak eksploatacja elektrowni gazowych w Polsce się nie opłaca.

Zastosowanie technologii sekwestracji ditlenku węgla (*CCS-Carbon Dioxide Capture and Storage*) [20], w nowoczesnej elektrowni konwencjonalnej pozwoli zredukować emisję CO₂ do atmosfery o około 80-90%. W obecnych elektrowniach znajduje zastosowanie separacja ditlenku węgla po procesie spalania, natomiast w przypadku kombinowanych obiegów gazowo-parowych - technologia IGCC (*Integrated Gasification Combined Cycle*). Ponadto istnieje również możliwość przystosowania obecnych kotłów do spalania w atmosferze wzbogacanej tlenem.

4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Dalszy rozwój energetyki będzie w dużym stopniu uzależniony od restrykcyjnych przepisów dotyczących ochrony środowiska, w szczególności kolejnych zmian zastrzegających wymagania emisyjne dla dużych obiektów spalania paliw. Poprawa efektywności energetycznej przy jednoczesnej redukcji emisji ditlenku węgla, ditlenku siarki, tlenków azotu oraz pyłów należy więc do priorytetów polityki krajowej, dlatego niezbędne działania sprowadzają się do:

- racjonalizacji wykorzystania paliw i energii,
- rozszerzania udziału odnawialnych źródeł energii, zwłaszcza biomasy,
- zmniejszenia emisji CO₂,
- zwiększenie udziału paliw węglowodorowych kosztem paliw stałych,
- rozwój energetyki jądrowej.

Bloki energetyczne na parametry nad- i ultranadkrytyczne oraz kotły fluidalne pozwalają obecnie na zmniejszenie emisji ditlenku węgla nawet o 20% [4,16]. Aktualnie niezbędne jest podejmowanie działań gwarantujących bezpieczeństwo energetyczne Polski w zakresie dostaw tradycyjnych nośników energii, głównie gazu i ropy naftowej poprzez ich dywersyfikację. Węgiel jest ciągle przyszłościowym paliwem dla energetyki, pod warunkiem rozwijania tzw. czystych technologii, pozwalających na dalsze ograniczanie emisji zanieczyszczeń ze spalin energetycznych.

Na świecie rozwijany jest szereg nowych technologii energetycznych, które są na różnych etapach zaawansowania, m.in.:

- a) podziemne zgazowanie węgla – korzystne zwłaszcza w odniesieniu do zasobów nieprzydatnych do eksploatacji metodami tradycyjnymi; w Polsce jest raczej nierealne z powodu potencjalnych zagrożeń deformacją powierzchni terenu;

- b) ogniwa paliwowe – jeden z najczystszych sposobów generowania energii elektrycznej; zachodzi w nim bezpośrednia zamiana energii chemicznej paliwa na energię elektryczną. Umożliwia to osiągnięcie wysokiej sprawności konwersji paliwa przy małej emisji szkodliwych substancji do otoczenia.

Trzeba jednak mieć świadomość, że obecnie główny problem stanowią zbyt wysokie koszty tych sposobów uzyskiwania energii.

Chmielniak [6] stwierdza, że w perspektywie do 2050 r. należy rozpatrywać następujące technologie produkcji elektryczności:

- węglowe i gazowe technologie z separacją CO₂,
- układy gazowo-parowe zintegrowane ze zgazowaniem biomasy (w tym również z separacją CO₂),
- układy technologiczne o różnej strukturze technologicznej ze spalaniem i współspalaniem biomasy (w tym również z separacją CO₂),
- węglowe i gazowe instalacje nowej generacji.

Trudno obecnie wskazać nowe technologie, które pojawią się po 2050 roku. Atutem rozwoju krajowego przemysłu energetycznego jest jednak rosnące zainteresowanie nowymi technologiami.

LITERATURA

- [1] BARAN M., *Rola odnawialnych źródeł energii w polityce energetycznej Polski*, w: Bezpieczeństwo energetyczne. Rynki surowców i energii. Fundacja na rzecz Czystej Energii, Poznań 2014.
- [2] BIS Z., *Kotły fluidalne. Teoria i praktyka*. Wyd. Politechniki Częstochowskiej. Częstochowa 2010.
- [3] CHEN L. I IN., *Oxidation and absorption of nitric oxide in a packed Tower with sodium hypochlorite aqueous solution*. Environment. Progress 2005, 24(3), 279-288.
- [4] CHMIELNIAK T., *Technologie energetyczne*, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 2004.
- [5] CHMIELNIAK T. I IN., *Układy energetyczne zintegrowane ze zgazowaniem biomasy*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2008.
- [6] CHMIELNIAK T., *Rola różnych rodzajów technologii w osiągnięciu celów emisyjnych w perspektywie do 2050*. Rynek Energii 2011, 1(92), 3-9.
- [7] DOŁĘGA W., *Planowanie rozwoju sieciowego infrastruktury elektroenergetycznej w aspekcie bezpieczeństwa dostaw energii i bezpieczeństwa ekologicznego*. Oficyna Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2013.
- [8] *Dyrektywa 2003/87/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13 października 2003 ustanawiającej system handlu przydziałami emisji gazów cieplarnianych we Wspólnocie oraz zmieniającej dyrektywę 96/61/WE (Dz. U. WE L 275)*.
- [9] *Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 15 stycznia 2008 r. dotycząca zintegrowanego zapobiegania zanieczyszczeniom i ich kontroli (IPPC)(Dz.U. 2008, L24)*.
- [10] *Dyrektywa 2009/31/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie geologicznego składowania ditlenku węgla, zwana dyrektywą CCS*.
- [11] *Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola) (Dz.U.2010, L334)*.
- [12] *Geologiczna sekwestracja CO₂ dla zmian klimatu (CCS)*, <http://skladowanie.pgi.gov.pl>.
- [13] [http:// www.elektrowniowodne.freehost.pl](http://www.elektrowniowodne.freehost.pl)

- [14] *Informacje i opracowania statystyczne. Ochrona Środowiska 2015*. Główny Urząd Statystyczny. Warszawa 2015.
- [15] *Informacje i opracowania statystyczne. Gospodarka paliwowo-energetyczna*. Główny Urząd Statystyczny. Warszawa 2015.
- [16] JESIONEK K., *Technologie „zero emisji” w przemyśle energetycznym*. w: *Technologie „zero emisji”* (red. J.Jabłoński), Wyd. Politechniki Poznańskiej, Poznań 2011, 43-81.
- [17] JUDA-REZLER K., *Oddziaływanie zanieczyszczeń powietrza na środowisko*. Oficyna Wyd. Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2006.
- [18] KUROPKA J., *Reduction of nitrogen oxides from boiler flue gases*. Environ. Prot. Engng. 2010, 36 (2), 111-122.
- [19] KUROPKA J., *Technologie oczyszczania gazów z ditlenku siarki i tlenków azotu*. Oficyna Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2012.
- [20] KUROPKA J., *Możliwości ograniczania emisji ditlenku węgla ze spalin energetycznych*. w: *Ochrona powietrza atmosferycznego. Wybrane zagadnienia* (red. A. Musialik-Piotrowska, J.D. Rutkowski), Wyd. PZITS nr 898, s.179-188, Wrocław 2012.
- [21] *Obwieszczenie Ministra Środowiska z dnia 10 września 2012 r. w sprawie wysokości stawek opłat za korzystanie ze środowiska na rok 2013* (M.P. 2012, poz.766).
- [22] *Pakiet klimatyczny 3x20*, zatwierdzony przez Parlament Europejski w dniu 17 grudnia 2008 r.
- [23] *Polityka energetyczna Polski do 2030 r.* Ministerstwo Gospodarki, Warszawa 2009.
- [24] *Porozumienie paryskie w sprawie klimatu z 12 grudnia 2015 r.*, podpisane 22.04.2016 r. w siedzibie ONZ w Nowym Jorku przez premier Polski.
- [25] *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 4 listopada 2014 roku w sprawie standardów emisyjnych dla niektórych rodzajów instalacji, źródeł spalania paliw oraz urządzeń spalania lub współspalania odpadów* (Dz.U. 2014, poz. 1546).
- [26] *Traktat o przystąpieniu Rzeczypospolitej Polskiej do Unii Europejskiej podpisany 16 kwietnia 2003 r. w Atenach* (Dz.U.2004, nr 90, poz.864).

NATIONAL ENERGY SECTOR AND POTENTIAL FOR REDUCING OF THE POLLUTANTS EMISSION FROM EXHAUST GASES

The paper indicates the state of available resources of hard coal, lignite and biomass, legal conditions and the State energy policy, as well as technological potential for the removal of sulphur dioxide, nitrogen oxides, carbon dioxide and other pollutants from exhaust gases. The methods of CO₂ separation from exhaust gases are also discussed with indication which methods are possible to apply in Poland.

*olfaktometria terenowa, GC×GC-TOFMS,
uciążliwość zapachowa, składowisko
odpadów komunalnych, odory,*

Paulina LEWKOWSKA*, Hubert BYLIŃSKI*, Jacek GĘBICKI**,
Tomasz DYMERSKI*, Jacek NAMIEŚNIK*

WYKORZYSTANIE TECHNIK OLFAKTOMETRII TERENOWEJ I GC×GC-TOFMS DO OCENY UCIAŹLIWOŚCI ZAPACHOWEJ POWIETRZA ATMOSFERYCZNEGO NA OBSZARACH PRZYLEGLYCH DO SKŁADOWISKA ODPADÓW KOMUNALNYCH W GDAŃSKU-SZADÓŁKACH

W artykule przedstawiono wyniki badań przeprowadzonych na obszarach sąsiadujących ze składowiskiem odpadów komunalnych w Gdańsku-Szadółkach. Do oceny uciążliwości zapachowej powietrza atmosferycznego wykorzystano technikę olfaktometrii terenowej. Narzędziami, których wykorzystanie umożliwia badanie właściwości zapachowych odorantów występujących w powietrzu atmosferycznym *in-situ* są olfaktometry terenowe, których zastosowanie umożliwia identyfikację źródeł punktowych emisji odorów najbardziej uciążliwych sensorycznie na obszarach sąsiadujących ze składowiskiem odpadów komunalnych. Analizę przeprowadzono zgodnie z wytycznymi zawartymi w normie PN-EN 13725 „Jakość powietrza – Oznaczanie stężenia zapachowego metodą olfaktometrii dynamicznej”. W celu identyfikacji związków chemicznych wywołujących nieprzyjemne wrażenie zapachowe w powietrzu atmosferycznym nad obszarami zlokalizowanymi w pobliżu terenów składowiska odpadów komunalnych zastosowano technikę kompletnej dwuwymiarowej chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrem mas i analizatorem czasu przelotu (GC×GC-TOFMS).

* Gdańsk University of Technology, Faculty of Chemistry, Department of Analytical Chemistry, Narutowicza 11/12 Street, 80-233, Gdansk, Poland.

** Gdansk University of Technology, Faculty of Chemistry, Department of Chemical Engineering and Process, Narutowicza 11/12 Street, 80-233, Gdansk, Poland.

1. WPROWADZENIE

Emisja odorów z obszarów przemysłowych, rolnych i komunalnych do środowiska jest jedną z głównych przyczyn skarg ludności zamieszkującej sąsiednie obszary na jakość powietrza atmosferycznego [6]. Uciążliwość zapachowa rejestrowana na obszarach przyległych do składowisk odpadów komunalnych, oczyszczalni ścieków komunalnych, rafinerii, ferm hodowlanych czy cukrowni stanowi istotny problem środowiskowy [3]. Nieprzyjemne związki zapachowe emitowane do atmosfery, pobudzające receptory węchowe człowieka i powodujące odczuwanie zapachu nazywane są odorantami. Skład mieszaniny odorowej powstającej na obszarach przyległych do składowisk odpadów komunalnych uwarunkowany jest rodzajem składowanych odpadów i stopniem zaawansowania procesów ich rozkładu [4]. Do atmosfery emitowane są grupy związków chemicznych, takich jak: estry, siarczki, aldehydy, merkaptany, aminy i inne [2]. Emisja tego typu substancji chemicznych z terenów składowisk odpadów komunalnych może być przyczyną pogorszenia stanu zdrowia i jakości życia społeczeństwa. U ludzi odnotowano znaczne nasilenie objawów psychosomatycznych, takich jak: trudności z koncentracją, bóle głowy, rozdrażnienie, nudności, a nawet depresję [7].

W konsekwencji pogorszenia jakości powietrza atmosferycznego i negatywnego oddziaływania odorów na organizmy żywe w pobliżu obszarów składowisk odpadów komunalnych niezbędne jest przeprowadzenie badań środowiskowych w celu określenia właściwości zapachu zanieczyszczonego powietrza atmosferycznego, identyfikacji związków chemicznych, których emisja jest przyczyną podrażnienia sensorycznego oraz pomiaru stężenia odorów. Zastosowanie techniki GC×GC-TOFMS umożliwi identyfikację nieprzyjemnych związków zapachowych w próbkach powietrza atmosferycznego pobranych z obszarów przyległych do składowiska odpadów komunalnych [1]. Urządzeniem, którego wykorzystanie umożliwi identyfikację źródeł emisji odorów charakteryzujących się największą uciążliwością zapachową oraz określenie poziomu stężeń zapachowych w danych punktach pomiarowych jest olfaktometr terenowy Nasal Ranger [8].

W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących wykorzystania techniki olfaktometrii terenowej i techniki kompletnej dwuwymiarowej chromatografii gazowej z sprzężonej ze spektrometrem mas i analizatorem czasu przelotu do oceny stopnia uciążliwości zapachowej powietrza atmosferycznego na obszarach sąsiadujących ze składowiskiem odpadów komunalnych w Gdańsku Szadółkach i identyfikacji związków chemicznych wywołujących nieprzyjemne wrażenie zapachowe. Próbkę powietrza atmosferycznego stanowiące przedmiot badań pobrano w odległości 1 kilometra od składowiska odpadów komunalnych.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. APARATURA I PRZYRZĄDY POMIAROWE

Zestaw pomiarowy składał się z czterech głównych elementów: olfaktometrów terenowych Nasal Ranger (*St. Croix Sensory, USA*), dwuwymiarowego chromatografu gazowego Agilent 7890A (*Agilent Technologies, USA*), rurek szklanych wypełnionych stałym sorbentem typu Tenax (*Gerstel, Niemcy*) i urządzenia do pobierania próbek powietrza (*Gerstel, Niemcy*). Na rysunku 1 przedstawiono urządzenie do pobierania próbek powietrza atmosferycznego.



Rys. 1. Urządzenie do pobierania próbek powietrza atmosferycznego (*Gerstel, Niemcy*)

Procedura pobierania próbek powietrza polegała na przepuszczaniu strumienia powietrza przez rurki szklane wypełnione sorbentem poli(oksy-2,6-difenylo-1,4-fenyl) – nazwa handlowa typu Tenax TA, umieszczone w dwóch w kanałach urządzenia do pobierania próbek gazowych. Urządzenie jest wyposażone w dwa kanały, co umożliwia pobieranie jednej lub dwóch próbek jednocześnie. Strumień powietrza każdorazowo przepuszczano przez rurkę z objętościowym natężeniem przepływu równym 75 [cm³/min] przez okres 30 minut. Przed wykonaniem procedury pobierania próbek rurki szklane poddano desorpcji termicznej w temperaturze 300 °C w celu oczyszczenia sorbentu z zanieczyszczeń. Przed wykonaniem analizy próbki powietrza przechowywano w szczelnie zamkniętym opakowaniu w temperaturze ok. 15 °C.

2.2. PROCEDURA ANALIZY SENSORYCZNEJ

Wstępne badania przeprowadzono z zastosowaniem 16 wodnych roztworów n-butanolu zgodnie procedurą opracowaną przez firmę St. Croix Sensory, Inc. Celem

przeprowadzenia badań wstępnych było określenie indywidualnego progu węchowej wyczuwalności zapachu osób oceniających. Próg węchowej wyczuwalności zapachu jest to stężenie zapachowe, przy którym wrażenie zapachowe jest wyczuwalne przez 50 % grupy osób reprezentatywnej dla badanej populacji. Spośród 20 ochotników wybrano 4 osoby oceniające. Zespół osób oceniających został przeszkolony w celu prawidłowego przeprowadzenia procedury analizy sensorycznej. Osoby te należały do grupy osób niepalących wyrobów tytoniowych, z dobrą kondycją psychofizyczną. Pół godziny przed pomiarem sensorycznym osoby oceniające nie spożywały posiłków i napojów, z wyjątkiem wody. Sumarycznie w ciągu 4 tygodni badań przeprowadzono 192 pomiary olfaktometryczne w wyznaczonych do tego celu punktach pomiarowych zlokalizowanych wzdłuż pięciu kierunków geograficznych w odległości 1 kilometra wokół składowiska odpadów komunalnych w Gdańsku Szadółkach. Pomiary przeprowadzano jednocześnie, z wykorzystaniem 4 olfaktometrów terenowych. W każdym punkcie pomiarowym badanie próbek powietrza wykonano trzykrotnie. Na rysunku 2 przedstawiono jeden z pomiarów olfaktometrycznych.



Rys. 2. Pomiar olfaktometryczny wokół składowiska odpadów komunalnych zlokalizowanego w Gdańsku-Szadółkach

Indywidualne stężenie zapachowe Z_{ITE} dla danego punktu pomiarowego obliczono na podstawie wskazanych przez osoby oceniające wartości D/T według wzoru:

$$Z_{ITE}=(Z_{NIE} * Z_{TAK})^{0,5} [\text{ou}/\text{m}^3], \quad (1)$$

gdzie:

$Z_{NIE}=D/T+1$ - wartość D/T , gdzie zapach jest niewyczuwalny, przed wartością D/T , gdzie zapach jest wyczuwalny,

$Z_{TAK}=D/T+1$ - wartość D/T , gdzie zapach jest wyczuwalny, po wartości D/T , gdzie zapach jest niewyczuwalny.

Wartości stężenia zapachowego c_{od} [ou/m³] obliczono jako średnią geometryczną ze zbioru n wszystkich indywidualnych stężeń zapachowych (Z_{ITE}) dla danego punktu pomiarowego według wzoru:

$$c_{od} = \sqrt[n]{Z_{ITE1} * Z_{ITE2} * Z_{ITE3} * \dots * Z_{ITEn}} \text{ [ou/m}^3\text{]}, \quad (2)$$

gdzie Z_{ITEn} to indywidualne stężenie zapachowe osoby oceniającej.

2.3. METODYKA BADAWCZA

Badanie uciążliwości zapachowej powietrza atmosferycznego na obszarach przyległych do składowiska odpadów komunalnych zlokalizowanego w Gdańsku Szadółkach przeprowadzono z wykorzystaniem próbek powietrza pobranych w odległości 1 km wokół składowiska odpadów, wzdłuż pięciu kierunków geograficznych. Rozmieszczenie punktów pobierania próbek przedstawiono na rysunku 3. Próbki pobrano w okresie zimowym. Każdego dnia pobierano 5 próbek powietrza atmosferycznego w miejscach wzdłuż przedstawionych na rysunku 3 kierunków i danej odległości od składowiska odpadów komunalnych. Próbki powietrza pobierano do rurek sorpcyjnych wypełnionych stałym sorbentem typu Tenax umieszczonych w kanałach urządzenia do pobierania próbek gazowych (*Gas Sampling System*). Analizę próbek powietrza atmosferycznego przeprowadzono przy zastosowaniu techniki kompletnej dwuwymiarowej chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrem mas i analizatorem czasu przelotu. Czas pojedynczej analizy wynosił ok. 60 minut.

Przetwarzanie danych nastąpiło automatycznie przy zastosowaniu algorytmu do detekcji pików ChromaTOF Optimized (*wersja PEGASUS 4D*). Identyfikacji pików dokonano poprzez porównanie otrzymanych chromatogramów, a następnie wykryte związki chemiczne zidentyfikowano poprzez porównanie ich widm mas z widmami obecnymi w bazie danych NIST 5.



Rys. 3. Lokalizacja punktów pomiarowych wokół składowiska odpadów komunalnych w Gdańsku-Szadółkach

3. WYNIKI I WNIOSKI

W tabeli 1 przedstawiono wyniki analizy GC próbek powietrza atmosferycznego pobranych w okresie grudnia i stycznia wzdłuż pięciu punktów pomiarowych zlokalizowanych w odległości 1km od składowiska odpadów komunalnych w Gdańsku-Szadółkach.

Tabela 1 Charakterystyka głównych odorantów emitowanych ze składowiska odpadów komunalnych zidentyfikowanych w punktach pomiarowych

Punkt pomiarowy	Nazwa	Masa jonu fragmentacyjnego, u	S/N	Próg węchowej wyczuwalności zapachu, mg/dm ³ [5]
P ₁	Benzen	78	49832	2,70
	Disiarczek węgla	76	78308	0,21
	1-metylo-4-(1-metyloetylo)-cykloheksen	68	17072	0,41
	Fenol	94	10708	0,05
	Heksan	57	11185	1,50
	Toluen	91	10122	0,75
P ₂	Ester etylowy kwasu octowego	43	118262	0,35
	Benzen	78	21760	2,70
	1-chlorodekan	91	10263	0,62
	Dodekan	57	4195	0,11
	D-limonen	68	3994	0,04
	Kwas heksanowy	73	3135	3,00
P ₃	Sabinen	93	71206	0,08
	D-Limonen	68	39504	0,04
	Kwas octowy	60	38128	0,01
	Toluen	91	20985	0,75
	α-Pinen	93	16647	0,02
P ₄	Cyklopentan	70	16410	2,50
	α-pinen	93	15220	0,02
	L-limonen	68	10751	0,04
	Disiarczek węgla	76	6713	0,21
	Sabinen	93	3970	0,08
	2- α-pinen	93	1945	0,03
P ₅	Etylobenzen	91	1053	0,17
	Ester etylowy kwasu octowego	43	124550	0,35
	Heksan	57	55426	1,50
	Toluen	91	46219	0,75
	2-metylobutan	41	36808	0,01
	Disiarczek węgla	76	33297	0,21
	2- α-pinen	93	26353	0,03

Zidentyfikowano szereg związków chemicznych, a związki zapachowe charakteryzujące się największym stosunkiem S/N przedstawiono w tabeli 1 wraz z warto-

ściami progu węchowej wyczuwalności zapachu, charakterystycznymi dla związków chemicznych zidentyfikowanych w próbkach powietrza atmosferycznego pobranych z poszczególnych punktów pomiarowych. Związki zapachowe charakteryzujące się największym stosunkiem S/N są odorantami generującymi nieprzyjemne wrażenie zapachowe w powietrzu atmosferycznym w danym punkcie pomiarowym.

W tabeli 2 zestawiono wartości stężenia zapachowego C_{od} w ou/m^3 , obliczone jako średnia geometryczna ze zbioru n wszystkich indywidualnych stężeń zapachowych Z_{ITE} dla danego punktu pomiarowego. Można zaobserwować, że najwyższe wartości D/T i obliczone na ich podstawie wartości stężenia zapachowego oszacowano w punktach pomiarowych P_1 i P_5 . Wartości stężeń oszacowane w pozostałych punktach pomiarowych były do siebie zbliżone. Porównując wyniki analizy chromatograficznej i olfaktometrycznej można stwierdzić, że największą uciążliwością zapachową charakteryzują się obszary wokół składowiska odpadów komunalnych oznaczone na rysunku 3 jako P_1 .

Tabela 2 Wartości stężenia zapachowego C_{od} w ou/m^3 , obliczone jako średnia geometryczna ze zbioru n wszystkich Z_{ITE} dla danego punktu pomiarowego

Punkt pomiarowy	C_{od} [ou/m^3]
P_1	23,5
P_2	2,5
P_3	2,5
P_4	2,0
P_5	14,1

4. PODSUMOWANIE

Celem badań była próba oceny uciążliwości zapachowej powietrza atmosferycznego i identyfikacja związków chemicznych wywołujących nieprzyjemne wrażenie zapachowe w powietrzu atmosferycznym na obszarach przyległych do składowiska odpadów komunalnych zlokalizowanym w Gdańsku-Szadółkach. Próbki powietrza pobrano w odległości 1 km wzdłuż pięciu kierunków geograficznych wokół emitora w okresie zimowym. W wyniku przeprowadzonej analizy próbek powietrza zidentyfikowano szereg związków alifatycznych (heksan, dodekan, 2-metylobutan), aromatycznych (benzen, toluen, fenol) i związków siarki (disiarczek węgla). Związki te powstają w wyniku termicznego rozkładu odpadów charakteryzujących się znaczną zawartością węgla i siarki. Wśród związków chemicznych zidentyfikowanych we wszystkich próbkach powietrza były węglowodory aromatyczne określane w skrócie BTEX (benzen, toluen, etylobenzen, ksylen). Źródłem powstawania BTEX są głównie

procesy spalania paliw. W badanych próbkach zidentyfikowano również ester etylowy kwasu octowego (octan etylu). Obecność tego związku organicznego w powietrzu atmosferycznym na obszarach sąsiadujących ze składowiskiem odpadów komunalnych może być wynikiem unieszkodliwiania odpadów pochodzących z przemysłu, wykorzystywanych jako rozpuszczalniki farb i lakierów. W próbkach powietrza zidentyfikowano szereg związków chemicznych, takich jak: L,D-limonen, α -pinen, sabinen, należących do grupy organicznych związków chemicznych o silnych właściwościach zapachowych - terpenów. Związki te są stosowane do produkcji perfum, aromatów spożywczych i leków pochodzenia roślinnego. Kwas octowy, zidentyfikowany w próbce powietrza oznaczonej jako P₃, może być produktem głównym utleniania butanu i aldehydu octowego bądź produktem ubocznym suchej destylacji drewna. Przeprowadzenie terenowych badań olfaktometrycznych z udziałem zespołu oceniającego umożliwiło określenie wartości średnich stężeń zapachowych C_{od} [ou/m³] w pięciu punktach pomiarowych i wskazanie źródeł emisji odorów charakteryzujących się największą uciążliwością zapachową. W punktach pomiarowych oznaczonych symbolami P₁ i P₅ oszacowano najwyższe wartości stężeń zapachowych. Przeprowadzone badania powietrza atmosferycznego za pomocą dwuwymiarowej chromatografii gazowej z detektorem TOF/MS pozwoliły na identyfikację odorantów wywołujących nieprzyjemne wrażenie sensoryczne u człowieka, dodatkowo znajomość literaturowa indywidualnych progów wyczuwalności zapachowej tych związków może umożliwić wytypowanie charakterystycznych markerów zapachowych odpowiedzialnych za występowanie określonej uciążliwości zapachowej wokół składowiska odpadów komunalnych.

Badania finansowane z Grantu NCBiR Nr PBSII/B9/24/2013

LITERATURA

- [1] AGAPIOU A., ZORBA E., MIKEDI K., MCGREGOR L., SPILIOPOULOU C., STRATHERPOULOS M., *Analysis of volatile organic compounds released from the decay of surrogate human models simulating victims of collapsed buildings by thermal desorption-comprehensive two-dimensional gas chromatography-time of flight mass spectrometry*, Analytica Chimica Acta, 2015, Vol. 883, No. 9, 99-108.
- [2] CAI B., ZHANG J., LONG Y., LI W., LIU J., NI Z., BO X., LI D., WANG J., CHEN X., GAO Q., ZHANG L., *Evaluating the impact of odors from th 1955 landfills in China using a bottom-up approach*, Journal of Environmental Management, 2015, Vol. 164, 206-214.
- [3] CAPELLI L., SIRONI S., DEL ROSSO R., CENTOLA P., GRANDE M., *A comparative and critical evaluation of odour assessment methods on a landfill site*, Atmospheric Environment, 2008, Vol. 42, No. 30, 7050-7058.
- [4] CHEMEL C., RIESENMEY C., BATTON-HIBER M., VAILANT H., *Odour-impact assessment around a landfill site from weather-type classification, complaint inventory and numerical simulation*, Journal of Environmental Management, 2012, Vol. 93, No. 1, 85-94.
- [5] LEONARDOS G., KENDALL G., BARNARD D., *Odor threshold determinations of 53 odorant*.

- [6] LEWKOWSKA P., DYMERSEKI T., NAMIEŚNIK J., *Use of sensory analysis methods to evaluate the odour nuisance of food and outside air*, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2015, Vol. 45, No. 20, 2208-2244.
- [7] PALMIOTTO M., FATTORE E., PAIANO V., CELESTE G., COLOMBO A., DAVOLI E., *Influence of municipal solid waste landfill in the surrounding environment. Toxicological risk and odor nuisance effects*, Environment International, 2014, Vol. 68, 16-24.
- [8] WALGRAEVE C., VAN HUFFEL K., BRUNEEL J., VAN LANGENHOVE H., *Evaluation of the performance of field olfactometers by selected ion flow tube mass spectrometry*, 2015, Vol. 137, 84-94.

USING THE TECHNIQUES FIELD OLFACTOMETRY AND GC×GC TOF MS
TO EVALUATION ODOR NUISANCE ATMOSPHERIC AIR IN AREAS ADJACENT TO
MUNICIPAL LANDFILL IN GDANSK-SZADÓŁKI

The paper presents the results of research carried out in areas adjacent to the municipal waste landfill located in Gdansk-Szadółki. To evaluate the odor nuisance of air field olfactometry technique was used. The tools, the use of which enables the study of the properties of perfume odorants present in the atmosphere in-situ are field olfactometers, the use of which allows the identification of point sources of odor emissions the most troublesome sensory areas adjacent to the landfill of municipal waste. The analysis was conducted in accordance with the guidelines contained in the PN-EN 13725 "Air Quality - Determination of odor concentration by dynamic olfactometry". In order to identify compounds that cause the unpleasant olfactory sensation in the atmospheric air in the areas located in the nearby of municipal landfill the technique of a complete two-dimensional gas chromatography coupled with mass spectrometry and time of flight (GC × GC-TOFMS) was used.

*spaliny, wiązka elektronów,
jednoczesna redukcja, usunięcie SO₂,
usunięcie NO_x, usunięcie WWA*

Janusz LICKI*, Andrzej G. CHMIELEWSKI**, Zbigniew ZIMEK**

NAPROMIENIOWANIE SPALIN WIĄZKĄ ELEKTRONÓW Z AKCELERATORA DLA JEDNOCZESNEJ REDUKCJI EMISJI SO₂, NO_x I WWA Z KOTŁÓW OPALANYCH WĘGLEM

W pracy przedstawiono aktualny stan technologii napromieniowania spalin wiązką elektronów z akceleratora dla oczyszczania spalin emitowanych z kotła opalanego pyłem węglowym. Badania podstawowe tej technologii przeprowadzono na instalacji pilotowej zlokalizowanej w Elektrociepłowni Kawęczyn, w której oczyszczano spaliny emitowane z kotła WP-120. Technologia ta zapewnia jednoczesne usunięcie wielu zanieczyszczeń gazowych. Usunięcie NO_x jest procesem radiacyjnym. Jego efektywność usunięcia silnie zależy od dawki zaabsorbowanej w spalinach, temperatury napromieniowywanych spalin i stężenia wlotowego NO_x. Usunięcie SO₂ jest złożeniem dwóch procesów: radiacyjnego i termicznego procesu bezpośredniej reakcji SO₂ z amoniakiem dozowanym do spalin. Efektywność usunięcia SO₂ silnie zależy od stechiometrii amoniaku, temperatury i wilgotności spalin oraz dawki. Zaobserwowano synergetyczny wpływ wysokich stężeń SO₂ na usunięcie NO_x. Usunięcie WWA jest procesem radiacyjnym a ich efektywność usunięcia silnie zależy od dawki napromieniowania, wilgotności spalin i stechiometrii amoniaku. Głównymi zaletami technologii napromieniowania spalin są jednoczesna redukcja stężeń wielu zanieczyszczeń (SO₂, NO_x i WWA), a proces jest suchy, bezodpadowy i łatwo sterowalny (tylko trzy parametry muszą być sterowane).

1. WSTĘP

Spalanie węgla jest główną metodą wytwarzania energii w Polsce, w 2014 roku 87% energii cieplnej i elektrycznej było tak wytwarzane. Przewiduje się, że taki stan potrwa przez następne 30 lat. W procesie spalania węgla uwalniane są liczne zanieczyszczenia takie jak tlenki siarki (SO₂ i SO₃), tlenki azotu (NO_x=NO+NO₂), tlenki

* Narodowe Centrum Badań Jądrowych, A. Sołtana 7, 05-400 Otwock-Świerk.

** Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Dorodna 16, 03-195 Warszawa.

węgla (CO i CO₂), lotne zanieczyszczenia organiczne (LZO), zapylenie i metale ciężkie (np. rtęć, kadm, ołów, arsen). Zanieczyszczenia te negatywnie oddziałują na zdrowie ludzi i zatrują środowisko naturalne.

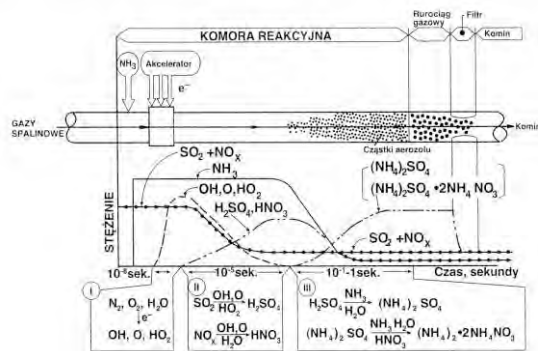
Dla poprawy jakości życia ludzi wprowadzane są coraz ostrzejsze normy ograniczające emisję tych zanieczyszczeń do powietrza. Od 1 stycznia 2016 roku w krajach Unii Europejskiej obowiązuje, zgodnie z Dyrektywą 2001/80/EU, ograniczenie emisji SO₂ i NO_x w wysokości 200 mg/m³_n, dla bloków energetycznych o mocy powyżej 100 MW_{th}. W większości polskich elektrowni wdrożono mokrą wapieniową metodę odsiarczania spalin oraz pierwotne metody redukcji tlenków azotu. Aby osiągnąć emisję tlenków azotu poniżej 200 mg/m³_n nie wystarczają tradycyjne pierwotne metody redukcji tlenków azotu. Konieczne jest użycie selektywnej niekatalitycznej redukcji (SNCR) lub selektywnej katalitycznej redukcji (SCR). Obecnie komercyjnie dostępne są obie metody redukcji. Metoda SCR charakteryzuje się dużą niezawodnością i skutecznością deNO_x (do 90%), ale jej koszty inwestycyjne i eksploatacyjne są bardzo wysokie. Dodatkowo, rozmiary instalacji SCR mogą powodować problemy z jej umiejscowieniem w istniejących zakładach energetycznych. Ważnym mankamentem metody SCR są trudności związane z regeneracją zużytych katalizatorów. Technologie konwencjonalne wdrażane w energetyce zwykle redukują pojedyncze zanieczyszczenia. W pracy przedstawiono technologię napromieniowania spalin z domieszką amoniaku wiązką elektronów z akceleratora zapewniającą jednoczesną redukcję stężeń SO₂, NO_x i WWA ze spalin emitowanych z kotła opalanego pyłem węglowym.

2. NAPROMIENIOWANIE SPALIN WIĄZKĄ ELEKTRONÓW Z AKCELERATORA

Napromieniowanie spalin wiązką elektronów z akceleratora (w skrócie, technologią wiązki elektronów) jest suchą technologią z wykorzystaniem nietermicznej plazmy generowanej w strumieniu spalin pod ciśnieniem atmosferycznym przepływających w komorze procesowej (PV). W tej technologii dozuje się amoniak do spalin przed ich wlotem do PV. Całość napromieniowuje się w komorze procesowej wiązką elektronów z akceleratora umieszczonego nad komorą procesową. Ogólny schemat przebiegu procesu oczyszczania spalin przedstawiono na rys. 1 [1].

W komorze procesowej wykonuje się podłużne prostokątne wycięcie tzw. okno wejściowe, przez które wiązka elektronów wchodzi do wnętrza PV, gdzie przepływają spaliny. Okno wejściowe jest zamknięte cienką folią tytanową. Wysokoenergetyczne elektrony z akceleratora po przejściu przez okno tytanowe generują nietermiczną plazmę w strumieniu spalin pod ciśnieniem atmosferycznym przepływających przez komorę procesową. Elektrony poruszając się w spalinach oddziałują z molekułami głównych składników spalin (N₂, O₂, H₂O i CO₂) powodując ich wzbudzenie, jonizację i dysocjację. W wyniku licznych oddziaływań wytwarzane są wolne rodniki (OH,

HO_2), atomy (O, H, N), jony i wtórne elektrony w czasie rzędu 10^{-8} sekundy. W drugim etapie procesu wolne rodniki i atomy utleniają SO_2 i NO tworząc SO_3 i NO_2 , które w reakcji z parą wodną, zawartą w spalinach, wytwarzają kwas siarkowy i azotowy. W trzecim etapie procesu wytworzone kwasy w reakcji z wcześniej wprowadzonym amoniakiem tworzą siarczan amonu i azotan amonu. Tak wytworzone sole amonowe są odbierane w postaci proszku w zestawie filtracyjnym (np. elektrofiltrze).



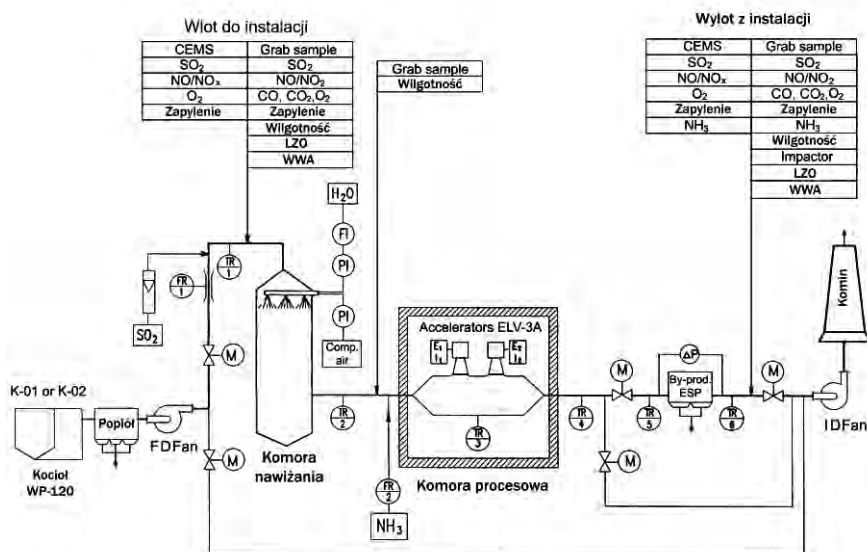
Rys. 1. Schematyczny przebieg procesu oczyszczania spalin metodą wiązki elektronów [1]

Technologia wiązki elektronów została szczegółowo przebadana na instalacjach pilotowych, zlokalizowanych w elektrowniach węglowych w: USA (Indianapolis), Japonii (Shin-Nagoya), Niemczech (Badenwerk), Polsce (EC Kawęczyn) oraz licznych instalacjach laboratoryjnych [1]. W optymalnych warunkach napromieniowania spalin uzyskiwano wysokie efektywności jednoczesnego usunięcia SO_2 powyżej 95% i NO_x powyżej 75%. Fundamentalne badanie tej technologii w Polsce przeprowadzono na instalacji pilotowej zlokalizowanej w Elektrociepłowni Kawęczyn (w skrócie, instalacja pilotowa Kawęczyn).

3. INSTALACJA PILOTOWA W EC KAWĘCZYN

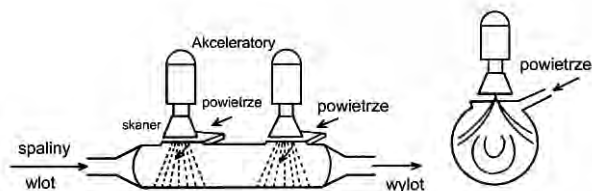
Instalacja pilotowa została zlokalizowana na boczniku głównego strumienia spalin emitowanych z kotła WP-120 (rys. 2). Instalacja została zaprojektowana na nominalny przepływ spalin $20\,000\text{ m}^3/\text{h}$. Spaliny opuszczające kocioł były odpylane w elektrofiltrze a następnie część z nich była kierowana do instalacji pilotowej a reszta do komina ciepłowni. W kotle WP-120 był spalany węgiel z kopalni Halemba o niskiej zawartości siarki. Dla zapewnienia badań w szerokim zakresie stężeń SO_2 do spalin na wlocie do instalacji pilotowej dodawano dodatkowe gazowe SO_2 z zestawu butli. Pierwszym

elementem instalacji pilotowej była komora nawilżania gdzie do przepływających spalin wtryskiwano rozpyloną wodę. Następowo obniżenie temperatury spalin i wzrost ich wilgotności. Przed wlotem do komory procesowej do nawilżonych spalin dozowano podstechiometryczną ilość gazowego amoniaku. Tak przygotowaną mieszaninę gazową napromieniowano w komorze procesowej, którą stanowił 7-metrów długości cylinder o średnicy 1.6 m. Ten poziomy cylinder na górze miał dwa prostokątne wycięcia (okna). Każde okno było zamknięte folią tytanową o grubości 50 μm . To były wtórne folie (pierwotna folia zamykała wylot ze skanera akceleratora), przez które przechodziła wiązka elektronów z akceleratora do wnętrza komory procesowej, gdzie przepływały spaliny.



Rys. 2. Schemat przepływu instalacji pilotowej w EC Kawęczyn

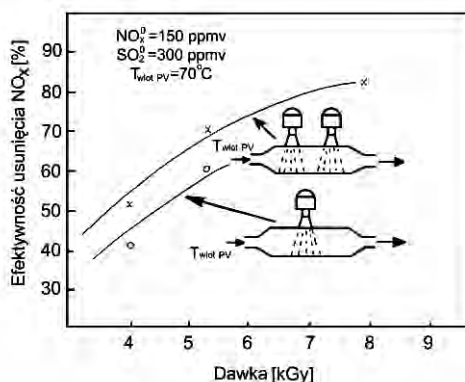
Nad każdą wtórną folią tytanową umieszczono skaner akceleratora. Dwa akceleratory elektronów ELV-3A (500-700 keV, 50 kW) umieszczono szeregowo nad komorą procesową (rys. 3).



Rys. 3. Konfiguracja akceleratorów nad komorą procesową na instalacji pilotowej Kawęczyn [3]

Dla zwiększenia żywotności folii wtórnej do komory procesowej doprowadzano monitorowaną ilość suchego powietrza bezpośrednio pod folię aby stworzyć tam kurtynę powietrzną oddzielającą folię od agresywnych spalin (zawierających wysokie stężenia SO_2 i NO_x). Po raz pierwszy zastosowano dwustopniowe wzdluzne napromieniowanie spalin [2]. Użycie dwustopniowego napromieniowania spalin spowodowało zwiększenie efektywności usunięcia NO_x o 15% w porównaniu do jednostopniowego napromieniowania spalin (rys. 4). Nie miało to wpływu na usunięcie SO_2 .

Instalacja pilotowa została wyposażona w system monitoringu i sterowania dla zapewnienia wiarygodnych i dokładnych pomiarów parametrów spalin w kluczowych punktach instalacji.



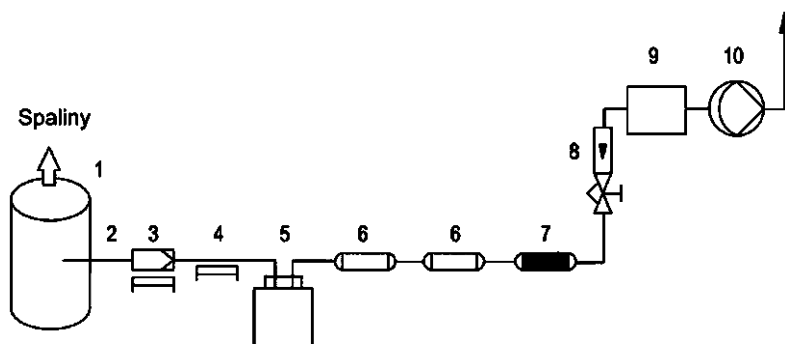
Rys. 4. Wpływ dwustopniowego napromieniowania spalin na efektywność usunięcia NO_x

System monitoringu stanowiły dwa systemy pomiarowe: system ciągłych pomiarów (CEMS) i system pomiarów manualnych (Grab sample) (rys. 2). Na wlocie i wylocie z instalacji prowadzono ciągle pomiary stężeń: SO_2 , NO/NO_x , O_2 , zapylenia oraz stężenia nieprzereagowanego amoniaku w spalinach na wylocie (tzw. ammonia slip) przy użyciu wysoce selektywnych analizatorów spalin. W tych systemach stosowano technikę rozcieńczania gorącej próbki spalin. Szczegółowy opis tych systemów przedstawiono w pracy [3]. Pomiary manualne wykonywano dla sprawdzenia ciągłych pomiarów oraz jako pomiary podstawowe specyficznych parametrów spalin takich jak: wilgotność bezwzględna, stężenia WWA i LZO w spalinach oraz rozkład granulometryczny pyłu. Dwa niezależne zestawy wielogazowych ekstrakcyjnych analizatorów spalin zostały użyte do ciągłych pomiarów stężeń SO_2 i NO/NO_x w spalinach jeden zestaw na wlocie do instalacji a drugi na wylocie z instalacji. Każdy taki zestaw pomiarowy składał się z:

- analizatora SO_2 , Model 40, fluorescencja impulsowa,
- analizatora NO/NO_x , Model 10A/R, chemiluminescencja,
- zestawu do kondycjonowania gorącej próbki spalin i jej rozcieńczania (wybrano współczynnik rozcieńczenia 20:1), Model 900,
- generatora gazu zerowego do rozcieńczania, Model 111S.

Na wylocie z instalacji do pomiaru stężenia nieprzereagowanego amoniaku użyto chemiluminescencyjny analizator Model 17C z dwoma konwerterami. Wszystkie te analizatory wyprodukowała firma Thermo Environmental Instruments Co. (USA). Wskazania analizatorów SO_2 , NO/NO_x i NH_3 były okresowo weryfikowane przy użyciu odpowiednich manualnych analitycznych metod (grab sample system). Okresowo do pomiarów stężeń SO_2 , CO , CO_2 , NO , NO_2 , C_xH_y i NO_x używano przenośnego analizatora spalin typ Lancom Series II firmy Land Combustion (Anglia).

Stężenia wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) określano przy użyciu zestawu GC-MS (chromatografu gazowego GC-17A połączonego z kwadrupolowym spektrometrem mas QP5050) Shimadzu (Japonia). Analizowane mieszaniny rozdzielane na niepolarniej kolumnie HP-5MS Agilent, 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm grubość filmu [4]. Na rys. 5 przedstawiono schemat zestawu poboru próbek gazowych do chromatograficznej analizy stężeń WWA w spalinach.



Rys. 5. Schemat zestawu poboru próbek gazowych do chromatograficznej analizy stężeń WWA w spalinach

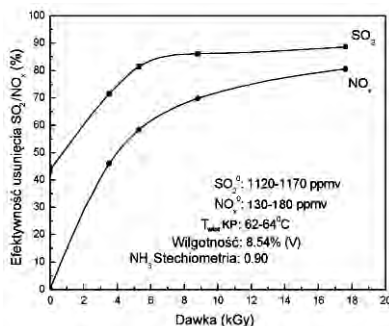
- | | |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 1 - kanał gazowy, | 6 - XAD-2 adsorbent, |
| 2 - sonda ze stali kwasoodpornej, | 7 - węgiel aktywny, |
| 3 - ogrzewane filtry ceramiczne, | 8 - rotametr z zaworem iglicowym, |
| 4 - ogrzewana droga gazowa, | 9 - licznik gazu, |
| 5 - kondensator otoczony lodem, | 10 - pompa diafragmowa. |

4. WYNIKI BADAŃ

W spalinach ze spalania węgla występowały zarówno kwaśne (głównie SO_2 i NO_x) jak i organiczne gazowe zanieczyszczenia. Wśród organicznych zanieczyszczeń najbardziej szkodliwe są wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, bowiem większość z nich wykazuje właściwości kancerogenne i/lub mutagenne. W napromieniowanych spalinach następuje redukcja stężeń wielu zanieczyszczeń gazowych.

4.1. JEDNOCZESNE USUWANIE SO₂ I NO_x ZE SPALIN

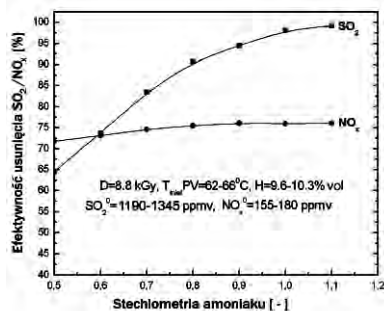
Z licznych badań wynika, że technologia wiązki elektronów zapewnia jednoczesne usunięcie SO₂ i NO_x ze spalin węglowych. Efektywność usunięcia SO₂ i NO_x zależy głównie od następujących parametrów procesowych: zaabsorbowanej dawki, temperatury i wilgotności napromieniowywanych spalin, stechiometrii amoniaku, stężenia wlotowego SO₂ i NO_x i konfiguracji systemu napromieniowania spalin. Dawka zaabsorbowana (w skrócie dawka) jest to ilość energii wiązki elektronów przekazana do jednostkowej masy napromieniowanych spalin. Na rys. 6 przedstawiono wpływ zaabsorbowane dawki na efektywność usunięcia SO₂ i NO_x.



Rys. 6. Wpływ zaabsorbowanej dawki na efektywność usunięcia SO₂ i NO_x ze spalin

Dawka jest podstawowym parametrem determinującym usuwanie NO_x. Poczynając od zerowego usunięcia NO_x przy zerowej dawce poprzez liniowy wzrost usunięcia NO_x przy małych dawkach a kończąc na stanie nasycenia przy wysokich dawkach. Usunięcie NO_x dokonuje się tylko na drodze radiacyjnej. Usunięcie SO₂ wynika ze współdziałania dwóch procesów radiacyjnego i termicznego. Przy zerowej dawce usunięcie SO₂ wynika z procesu termicznego związanego z reakcją SO₂ z gazowym amoniakiem dozowanym do nawilżonych spalin. W zakresie małych dawek widoczny jest wzrost usunięcia SO₂ z dawką a zatem usunięcie SO₂ związane jest z procesem radiacyjnym. Z rys. 6 wynika, że optymalne usunięcie SO₂ uzyskujemy przy dawce 6-8 kGy. Natomiast optymalne usunięcie NO_x uzyskuje się przy wysokiej dawce powyżej 16 kGy a więc jest bardziej energochłonne. Efektywność usuwania SO₂ wzrasta z obniżeniem temperatury napromieniowanych spalin w miarę zbliżania się do punktu rosy spalin. Natomiast efektywność usunięcia NO_x wzrasta ze wzrostem temperatury spalin. Rys. 7 prezentuje wpływ stechiometrii amoniaku na efektywność usunięcia obu tych zanieczyszczeń. Efektywność usunięcia SO₂ silnie wzrasta ze wzrostem ilości amoniaku dozowanego do spalin. Powyżej $\alpha_{\text{NH}_3} = 0.95$ wzrost ten jest nieznaczny. Stechiometria amoniaku nieznacznie wpływa na usunięcie NO_x. Część amoniaku wprowadzonego do spalin pozostaje nieprzereagowana i pojawia się na wylocie z instalacji w postaci unosu (tak zwany ammonia slip). W praktyce należy tak prowa-

działanie, aby ten unos był jak najmniejszy, bowiem amoniak szkodliwie oddziałuje na środowisko. Z przeprowadzonych badań wynika, że optymalne α_{NH_3} powinno zawierać się w przedziale 0.92-0.95, co zapewnia wysokie usunięcie SO_2 i minimalny unos nieprzereagowanego amoniaku na poziomie do 10 ppmv. Wilgotność spalin istotnie wpływa na usunięcie SO_2 . Ten wpływ wynika z termicznej reakcji SO_2 z NH_3 . Wilgotność spalin nieznacznie wpływa na efektywność usunięcia NO_x . Z przeprowadzonych badań wynika, że optymalne usunięcia obu tych zanieczyszczeń uzyskujemy przy wilgotności spalin powyżej 11% obj. Naturalna wilgotność bezwzględna spalin węglowych zawiera się w przedziale 4-6% obj. Konieczne jest użycie komory nawilżania dla zwiększenia wilgotności spalin i obniżenia ich temperatury.



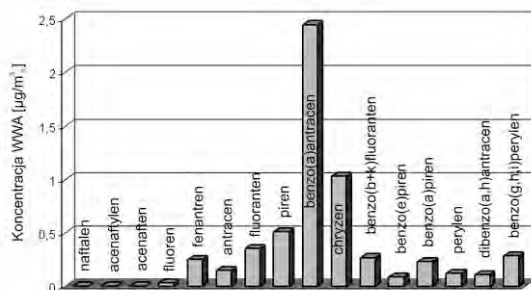
Rys. 7. Wpływ stechiometrii amoniaku na efektywność usunięcia SO_2 i NO_x ze spalin

Efektywność usunięcia NO_x silnie zależy od stężenia wlotowego NO_x w spalinach. Wyższe stężenia wlotowe wymagają użycia większych dawek napromieniowania. W prowadzonych badaniach wykazano synergetyczny wpływ wysokich stężeń SO_2 na usunięcie NO_x . Okazało się, że rodnik OH , odgrywający istotną rolę w utlenianiu obu tych zanieczyszczeń, w procesie utleniania SO_2 uwalnia rodnik HO_2 , który efektywnie utlenia NO do NO_2 . Ta właściwość sprawia, że technologia wiązki elektronów jest szczególnie przydatna do oczyszczania spalin z wysokimi stężeniami SO_2 . Efektywność usunięcia NO_x zależy od konfiguracji układu napromieniowania spalin w komorze procesowej. Przy wielostopniowym napromieniowaniu spalin uzyskiwano wyższe usunięcia NO_x w porównaniu do jednostopniowego (przy użyciu jednego akceleratora) napromieniowania. W pracy [2] eksperymentalnie i teoretycznie wykazano, że dwustopniowe napromieniowanie spalin w EC Kawęczyn zapewniało o 15% wyższe usunięcia NO_x w porównaniu do jednostopniowego napromieniowania.

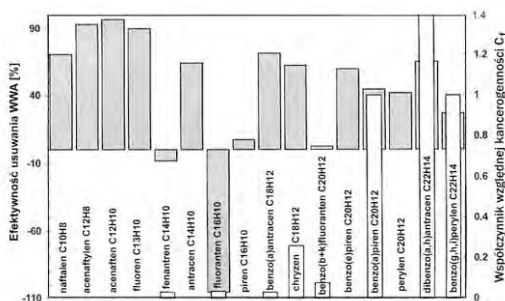
4.2. USUWANIE WWA ZE SPALIN

W trakcie badań nad usuwaniem SO_2 i NO_x przeprowadzono pomiary stężeń gazowych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w spalinach na wlocie i wylocie z instalacji pilotowej. Pomiary przeprowadzono zgodnie z metodyką

zalecaną przez EPA USA. Badania ograniczono do 16 WWA uznawanych przez EPA za związki szczególnie szkodliwe dla zdrowia ludzi. Rys. 8 przedstawia stężenia gazowych 16 WWA w spalinach z kotła WP-120 przy obciążeniu 131.5 MW_{th} zarejestrowane na wlocie do instalacji. Okazało się, że w procesie jednoczesnego odsiarczania i odazotowania spalin węglowych usuwane są również WWA. Na rys. 9 przedstawiono uzyskane efektywności usunięcia poszczególnych WWA przy dawce 8 kGy. Efektywność ich usuwania zawierała się w przedziale od 2% dla benzo(b+k)fluorantenu do 99% dla acenaftenu. Na rysunku przedstawiono w postaci czystych prostokątów współczynniki względnej kancerogenności WWA (liczone w stosunku do benzo(a)pirenu). W przypadku dawki 8 kGy WWA o wysokiej kancerogenności były usuwane z efektywnością powyżej 30%. W wyniku napromieniowania spalin dawką 8 kGy nastąpił 35% spadek sumarycznej koncentracji zestawu 16 WWA w spalinach. Redukcja stężeń WWA prowadzi do redukcji całkowitej toksyczności spalin węglowych [5]. Przy dawce 8 kGy całkowita toksyczność spalin została zredukowana o 47% zgodnie z EPA klasyfikacją poszczególnych WWA. Dodatkowe testy wykazały, że dozowanie amoniaku do spalin i wilgotność spalin pozytywnie wpływają na usuwanie WWA.



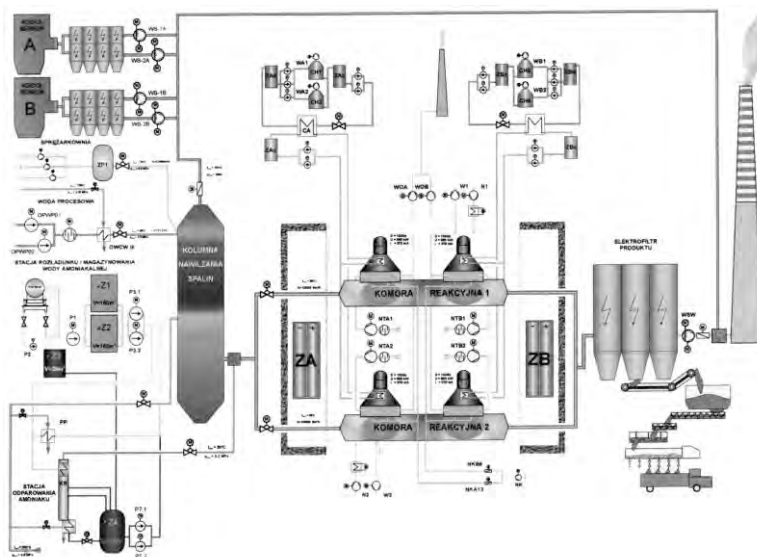
Rys. 8. Stężenia 16 gazowych WWA w spalinach emitowanych z kotła WP-120 pracującego z mocą 131.5 MW_{th}



Rys. 9. Efektywności usunięcia WWA ze spalin węglowych przy użyciu wiązki elektronów z akceleratora na instalacji w EC Kawęczyn. Podstawowe parametry instalacji: przepływ spalin - 10 000 m³/h, dawka - 8 kGy, wilgotność spalin - 6.5% obj., α_{NH3} - 0.90, skuteczność usuwania SO₂ - 92%, skuteczność usuwania NO_x - 75%

5. PODSUMOWANIE

Napromieniowanie spalin wiązką elektronów z akceleratora powoduje jednoczesną redukcję stężeń kwaśnych zanieczyszczeń (SO_2 i NO_x) i organicznych zanieczyszczeń (WWA). Efektywność usuwania tych zanieczyszczeń zależy od dawki napromienienia, ich stężeń wlotowych, wilgotności spalin i struktury usuwanego związku. Technologia została już wdrożona w pełnej skali przemysłowej w Elektrowni „Pomorzy” w Szczecinie. Na rys. 10 przedstawiono schemat blokowy tej instalacji.



Rys. 11. Schemat przemysłowej instalacji napromieniowania spalin wiązką elektronów w Elektrowni Pomorzany w Szczecinie

W instalacji nominalnie oczyszczane jest $270\,000\text{ m}^3/\text{h}$ spalin emitowanych z dwóch kotłów Bensona. Uzyskuje się 90% usunięcie SO_2 i ponad 75% usunięcie NO_x . Obecnie budowane są następne instalacje przemysłowe w Chinach i w Bułgarii.

LITERATURA

- [1] FRANK N.W., *Introduction and historical review of electron beam processing for environmental pollution contro.*, Radiat. Phys. Chem., 1995, Vol. 45, 989-1002.
- [2] CHMIELEWSKI A.G., TYMIŃSKI B., LICKI J., ILLER E., ZIMEK Z., DOBROWOLSKI A., *Pilot plant for flue gas treatment with electron beam-start up and two stage irradiation test*, Radiat. Phys. Chem., 1993, Vol. 42, 663-668.
- [3] LICKI J., CHMIELEWSKI A.G., ILLER E., ZAKRZEWSKA-TRZNADEL G., TOKUNAGA O., HASHIMOTO S., *Analytical methods and monitoring system for e-beam flue gas treatment process*, Radiat. Phys. Chem., 1998, Vol. 52, 351-354.

- [4] OSTAPCZUK A., LICKI J., CHMIELEWSKI A.G., *Polycyclic aromatic hydrocarbons in coal combustion flue gas under electron beam irradiation*. Radiat. Phys. Chem., 2008, Vol. 77, 490-496.
- [5] SAFE S., *Hazard and risk assessment of chemical mixture using the toxic equivalency factor (TEF) approach*, Environ. Health Perspect., 1998, Vol. 106, 1385-1393.

ELECTRON BEAM TECHNOLOGY FOR SIMULTANEOUS SO₂, NO_x AND PAHs
EMISSIONS CONTROL FROM COAL-FIRED BOILER

The paper presents the current issues of the electron beam technology for purification of flue gas from coal-fired boiler. It is a dry scrubbing process ensuring the simultaneous removal of SO₂, NO_x and PAHs with high removal efficiency in one step with generation of usable byproduct.

Janusz LICKI, Marek LASIEWICZ, Marek KOWALSKI*

MOBILNE LABORATORIUM DO ANALIZY STANU ZANIECZYSZCZENIA POWIETRZA PYŁEM PM10, PM2,5 I PM1 W WYBRANYCH LOKALIZACJACH

W Narodowym Centrum Badań Jądrowych w Świerku uruchomiono mobilne laboratorium do pomiarów jakości powietrza. Skompletowano aparaturę do pomiarów stężeń masowych frakcji PM10 i PM2,5 pyłu zawieszonego oraz liczebności cząstek tworzących frakcję PM1. Do pomiaru stężeń trzech gazowych zanieczyszczeń powietrza: tlenków azotu, tlenku węgla i ozonu użyto zestawu referencyjnego analizatorów firmy Teledyne API wraz z systemem ich kalibracji. Całość ulokowano w dedykowanym klimatyzowanym kontenerze pomiarowym osadzonym na podwoziu jezdnym. Na dachu kontenera zamocowano czerpnie z odpowiednimi głowicami separacyjnymi, którymi transportowane jest powietrze do poszczególnych pyłomierzy wewnątrz kontenera. W czasie trwania pomiarów jakości powietrza rejestrowane są następujące parametry meteorologiczne: prędkość i kierunek wiatru, temperatura i wilgotność powietrza oraz ciśnienie atmosferyczne. Parametry te są określane przy użyciu dwóch stacji meteorologicznych zainstalowanych na dachu kontenera. Mobilne laboratorium zostało użyte do pomiarów jakości powietrza w rejonie węzła drogowego Alei Krakowskiej i Południowej Obwodnicy Warszawy. W czasie tygodniowych pomiarów zarejestrowano 7 razy przekroczenie dopuszczalnego dobowego stężenia PM10 oraz wysokie liczebności ultradrobnych cząstek.

1. WSTĘP

Narodowe Centrum Badań Jądrowych w Świerku koło Otwocka dysponuje mobilnym laboratorium do pomiaru jakości powietrza w wybranej lokalizacji. Głównym przedmiotem zainteresowania są stężenia masowe zanieczyszczeń pyłowych i gazowych, które w największym stopniu niekorzystnie wpływają na zdrowie ludzi i na środowisko naturalne. Pomiary te są powiązane z rejestracją warunków meteorologicznych występujących na wybranym terenie.

* Narodowe Centrum Badań Jądrowych, A. Sołtana 7, 05-400 Otwock-Świerk.

2. MOBILNE LABORATORIUM DO POMIARÓW JAKOŚCI POWIETRZA

Aparaturę kontrolno-pomiarową zakupiono ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Mazowieckiego na lata 2007-2013.

2.1. PRZEZNACZENIE LABORATORIUM

Mobilne laboratorium pomiarów środowiskowych przeznaczone jest do wykonywania pomiarów:

- stężeń masowych frakcji PM10 i PM2,5 pyłu zawieszonego w powietrzu,
- stężeń liczbowych ultradrobnych (o rozmiarach w przedziale 20-100nm) i drobnych (o rozmiarach w przedziale 100-1000nm) cząstek pyłu zawieszonego, które razem tworzą frakcję PM1,
- stężeń masowych trzech gazowych zanieczyszczeń powietrza: tlenków azotu (NO_x), tlenku węgla (CO) i ozonu (O₃).
- parametrów meteorologicznych występujących w trakcie wykonywania powyższych pomiarów. W czasie trwania pomiarów rejestruje się następujące parametry: prędkość i kierunek wiatru, temperaturę i wilgotność powietrza oraz ciśnienie atmosferyczne.

Przy wyborze aparatury kierowano się wymaganiami sprecyzowanymi w:

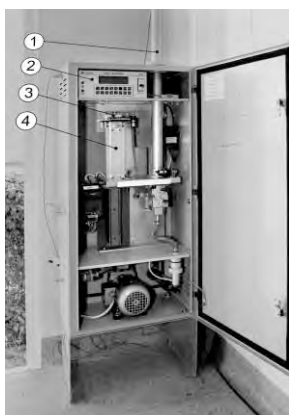
- dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady Europy 2008/50/WE z dnia 21 maja 2008 r. w sprawie jakości powietrza i czystsze powietrze dla Europy,
- rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 13 września 2012 r. w sprawie dokonywania oceny poziomu substancji w powietrzu.

2.1.1. POMIAR STĘŻEŃ MASOWYCH PM10 I PM2,5

Do pomiaru stężeń masowych frakcji PM10 i PM2,5 pyłu zawieszonego w powietrzu użyto dwóch metod:

- referencyjnej manualnej metody grawimetrycznej z użyciem aspiratora sekwencyjnego typ PNS3D15 firmy Atmoservice z nominalnym przepływem 2,3 m³/h powietrza (rys.1). Pobornik sekwencyjny wyposażony jest w automatyczny zmieniacz filtrów pozwalający na bezobsługowy pobór prób pyłu przez 14 dni. Przy zastosowaniu wymiennych głowic separacyjnych PM10 lub PM2,5 pozwala na pomiar stężenia frakcji PM10 lub PM2,5 pyłu zawieszonego w powietrzu. Przed i po pobraniu pyłu filtry kondycjonowano (48 h w pokoju wagowym przy stałej temperaturze 20±1°C i wilgotności względnej 50±5%) i zważono na wadze XS205DU/M Mettler Toledo (rozdzielczość 2 µg);

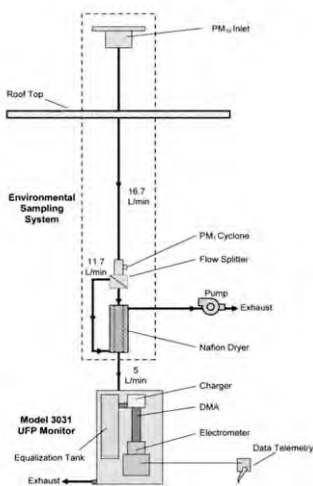
- automatycznej metody z użyciem trzech radiometrycznych mierników zapylenia. Są to pyłomierze, w których masę pyłu zgromadzonego na taśmie pomiarowej wyznacza się metodą radiometryczną przez pomiar osłabienia promieniowania beta z niskoaktywnego źródła C^{14} . Na wyposażeniu kontenera są dwa automatyczne pyłomierze typ MP101M firmy Environnement (Francja) i jeden pyłomierz typu AMIZ 2007-G/I z IChTJ (Polska). Urządzenia te posiadają certyfikaty równoważności z metodą odniesienia, zgodnie z normą PN-EN 12341.



Rys. 1. Widok sekwencyjnego aspiratora zainstalowanego w kontenerze pomiarowym
1-rura, którą przepływa zasysane powietrze, 2-system pomiaru,
kontroli i uśredniania przepływu analizowanego powietrza, 3- automatyczny zmieniacz filtrów,
4-miejsce na kasetę z filtrami

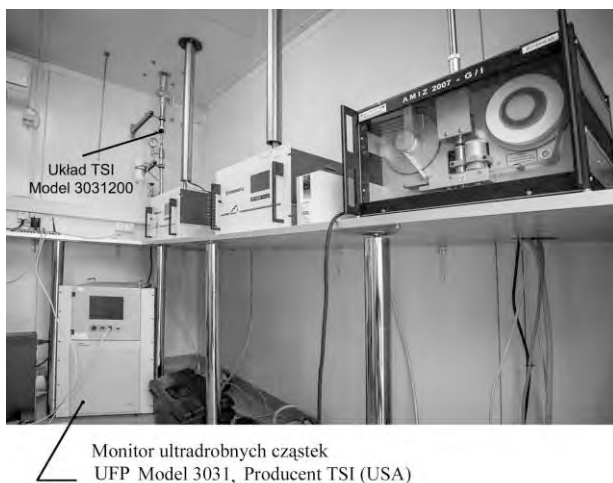
2.1.2. POMIARY LICZEBNOŚCI ULTRADROBNYCH I DROBNYCH CZĄSTEK W POWIETRZU

Do pomiaru liczebności cząstek aerozolu wykorzystano miernik liczebności cząstek ultradrobnych TSI Model 3031 UFP (rys. 2). Przyrząd mierzy skład ziarnowy i stężenia liczbowe cząstek w przedziale 20-1000nm w sześciu frakcjach rozmiarowych: 10-30, 30-50, 50-70, 70-100, 100-200 i 200-1000nm. Wyniki pomiarów liczebności dla każdej frakcji podawane są co 15 minut. Monitor pracuje w trybie ciągłym 24-godzinnym bez nadzoru operatora. Wyniki pomiarów są przechowywane w pamięci wewnętrznej aparatu i mogą być dostępne przez łącza internetowe. Monitor jest wyposażony w specjalnie skonstruowany układ do poboru próbek środowiskowych (TSI 3031-200), który zapewnia reprezentatywny pobór próbek oraz ich odpowiednie kondycjonowanie przez zastosowanie osuszacza nafionowego.



Rys. 2. Monitor liczebności ultradrobnych i drobnych cząstek TSI Model 3031 wraz z układem kondycjonowania próbek środowkowych

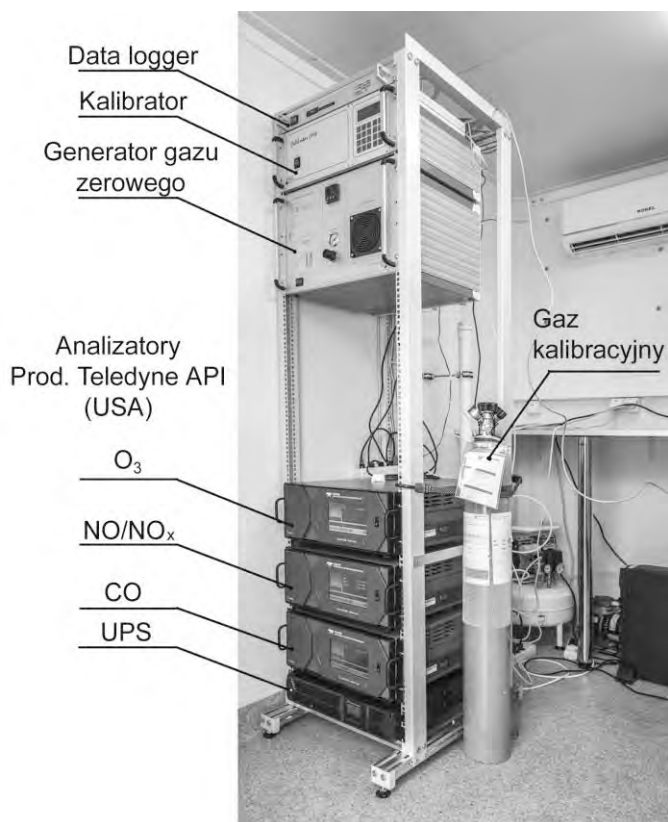
W monitorze główny strumień powietrza przepływa przez zbiornik wyrównawczy a następnie przez obszar wyładowania koronowego, gdzie cząstki pyłu są ładowane dodatnio. Naładowane cząstki podlegają rozdzielaniu za pomocą analizatora mobilności różnicowej (DMA) oraz detekcji za pomocą czułego elektrometru. Na rys.3 przedstawiono monitor Model 3031 oraz trzy automatyczne pyłomierze zainstalowane w kontenerze.



Rys. 3. System do pomiaru liczebności ultradrobnych i drobnych cząstek

2.1.3. ZESTAW DO POMIARU STĘŻEŃ GAZOWYCH ZANIECZYSZCZEŃ POWIETRZA ATMOSFERYCZNEGO

Do analizy wybrano trzy następujące gazowe zanieczyszczenia powietrza: tlenki azotu (NO_x), tlenek węgla (CO) i ozon (O_3). Do pomiaru stężeń tych zanieczyszczeń użyto najnowszej generacji analizatorów z firmy Teledyne Advanced Pollution Instrumentation (API) wraz z systemem ich kalibracji (rys.4).

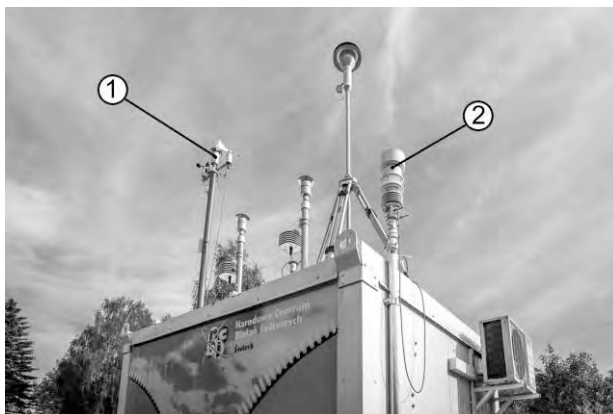


Rys. 4. Zestaw do pomiaru stężeń gazowych zanieczyszczeń powietrza

2.11.4. REJESTRACJA PARAMETRÓW METEOROLOGICZNYCH W TRAKCIE POMIARÓW ŚRODOWISKOWYCH

W czasie trwania pomiarów rejestrowane są parametry meteorologiczne, które wpływają na wyniki pomiarów stężeń zanieczyszczeń. W zestawie są rejestrowane następujące parametry: prędkość i kierunek wiatru, temperatura i wilgotność powietrza oraz ciśnienie atmosferyczne. Do pomiarów tych parametrów użyto dwóch stacji pogodowych (rys. 5). Jedną z nich jest stacja związana z pyłomierzem automatycznym

AMIZ 2007-G/I. Jest ona zamocowana na jego czerpni a sygnały pomiarowe są rejestrowane razem z sygnałami pomiarowymi stężeń PM_{10} lub $PM_{2,5}$. Drugą stacją jest kompaktowa stacja pogodowa typu WS601-UMB firmy G. Lufft Mess-und Regeltechnik GmbH, Fellbach (Niemcy).



Rys. 5. Stacje meteorologiczne wykorzystywane w mobilnym laboratorium
1-stacja meteo związana z pyłomierzem AMIZ 2007-G/I,
2-kompaktowa stacja pogodowa typu WS601-UMB

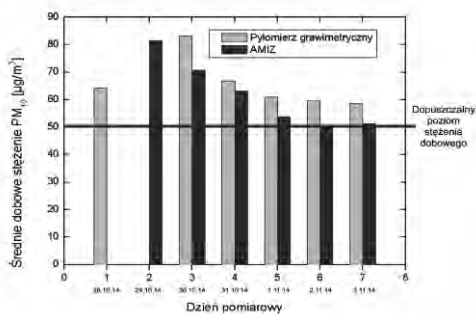
3. WYNIKI POMIARÓW

Mobilne laboratorium zostało użyte do badania jakości powietrza w rejonie węzła drogowego obejmującego skrzyżowanie Alei Krakowskiej z Południową Obwodnicą Warszawy (POW). Aleja Krakowska jest główną arterią komunikacyjną na południu Warszawy z trzema pasami ruchu w każdą stronę i z dobowym natężeniem ruchu 83420 pojazdów. W tym czasie do ruchu oddano tylko pierwszą część Południowej Obwodnicy Warszawy i w związku z tym natężenie ruchu na obwodnicy było niewielkie. Na rys. 6 przedstawiono lokalizację kontenera w trakcie tych pomiarów. Obie arterie są osłonięte wysokimi ekranami akustycznymi. Po lewej stronie jest POW, zaś w oddali przebiega Aleja Krakowska. Kontener pomiarowy znajdował się w odległości 20m od POW i 70 m od Alei Krakowskiej.

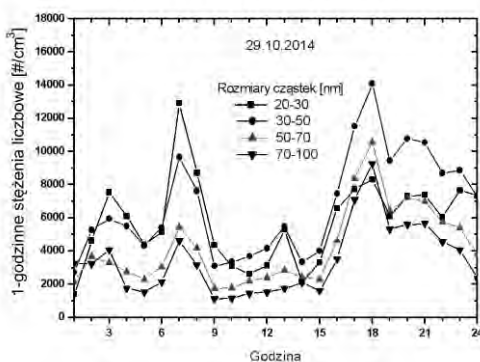
Na rys.7 przedstawiono średnie dobowe stężenia PM_{10} zarejestrowane w czasie tygodniowych pomiarów. Pomiaru stężeń PM_{10} wykonano dwiema metodami: manualną metodą grawimetryczną i przy użyciu miernika zapylenia powietrza AMIZ 2007-G/I. W każdym dniu pomiarowym odnotowano przekroczenie dopuszczalnego poziomu $50\mu\text{g}/\text{m}^3$. Na rys. 8 przedstawiono rozkłady 1-godzinnych liczebności ultradrobnych cząstek (nanocząstek) zarejestrowane w dniu 29.10.2014. Na rysunku stężenie liczbowe opisano jednostką $\#/ \text{cm}^3$, która oznacza liczbę cząstek w 1 cm^3 powietrza.



Rys. 6. Usytuowanie kontenera pomiarowego



Rys. 7. Średnie dobowe stężenia masowe frakcji PM₁₀ zarejestrowane w czasie tygodniowych pomiarów w rejonie węzła drogowego skrzyżowanie Alei Krakowskiej z POW



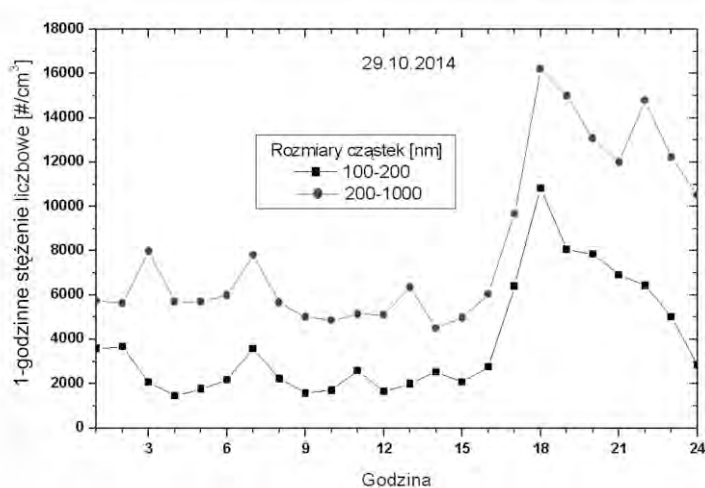
Rys. 8. Rozkłady 1-godzinnych stężeń liczbowych nanocząstek zarejestrowane w dniu 29.10.2014

Widoczne są piki liczebności nanocząstek w godzinach porannych (6^{00} – 9^{00}) i popołudniowych (15^{00} – 18^{00}). Okazuje się, że w tych godzinach występują szczytowe natężenia ruchu drogowego na ulicy Aleja Krakowska (tabela 1).

Tabela 1. Natężenie ruchu na Alei Krakowskiej w godzinach szczytów, wg pomiarów APR-ZDM w 2013 roku

Kierunek	Szczyt poranny		Szczyt popołudniowy	
	Godzina	Natężenie ruchu, pojazdów/godz.	Godzina	Natężenie ruchu, pojazdów/godz.
do Centrum	7:15	2914	14:45	2564
z Centrum	8:00	2699	16:15	3314

Dla porównania na rys.9 przedstawiono rozkłady liczebności drobnych cząstek zarejestrowane w dniu 29.10.2014. W tym przypadku piki od ruchu szczytowego są mniejsze.



Rys. 9. Rozkłady 1-godzinnych stężeń liczbowych drobnych cząstek zarejestrowane w dniu 29.10.2014

W przeprowadzonych pomiarach rejestrowano wysokie stężenia liczbowe ultradrobnych i drobnych cząstek. W tabeli 2 przedstawiono statystykę liczebności tych cząstek. W tej tabeli liczebność ultradrobnych cząstek oznacza sumę liczebności cząstek o rozmiarach w przedziale 20-100nm, a więc jest to suma liczebności cząstek

z czterech przedziałów: 20-30nm, 30-50nm, 50-70nm i 70-100nm. Podobnie liczebność drobnych cząstek to sumaryczna liczebność cząstek z dwóch przedziałów 100-200nm i 200-1000nm.

Tabela 2. Statystyka liczebności ultradrobnych i drobnych cząstek wyznaczonych w pomiarach przeprowadzonych w rejonie węzła drogowym Alei Krakowskiej i Południowej Obwodnicy Warszawy.

	Cząstki ultradrobne 20-100nm	Cząstki drobne 100-1000nm
	Stężenia 3-godzinne [#/cm³]	
Minimalne	9170	6433
Maksymalne	127597	62919
Średnie	44079	22035
	Stężenia dobowe [#/cm³]	
Minimalne	139925	104719
Maksymalne	658784	284374
Średnie	352629	176277

Przy węźle drogowym odnotowano trzy razy większe stężenia liczbowe ultradrobnych cząstek w porównaniu do analogicznych pomiarów wykonanych w rejonie Alei Armii Krajowej (Trasy Toruńskiej) w Warszawie [1]. Wśród ultradrobnych cząstek odnotowano wysokie stężenia liczbowe cząstek o rozmiarach 20-30nm i 30-50nm. W pomiarach zarejestrowano pikowe stężenia tych cząstek w godzinach porannych (6⁰⁰-9⁰⁰) i popołudniowych (15⁰⁰-18⁰⁰). W tych godzinach wypada szczytowy ruch drogowy w Alei Krakowskiej. Wynika stąd, że cząstki te są uwalniane z silników samochodowych.

4. PODSUMOWANIE

W przeprowadzonych tygodniowych pomiarach przy węźle drogowym Alei Krakowskiej i Południowej Obwodnicy Warszawy zarejestrowano wysokie stężenia masowe PM10 i PM2,5. W każdym dniu odnotowano przekroczenie dopuszczalnego dobowego stężenia 50µg/m³. W tym okresie dominowały wiatry z kierunku od Alei Krakowskiej. Tak więc, wysokie stężenia PM10 i PM2,5 wynikają z wysokiego natężenia ruchu na tej ulicy.

W tym komunikacyjnym punkcie pomiarowym rejestrowano również wysoką liczebność ultradrobnych i drobnych cząstek pyłu. Średnie 3-godzinne stężenie liczbo-

we ultradrobnych cząstek wynosiło 55079 cząstek w jednym cm^3 powietrza, zaś ich średnie dobowe stężenie liczbowe wynosiło 352629 cząstek w 1 cm^3 powietrza. Ultradrobne cząstki należą do frakcji nukleacji, a więc grupy cząstek pochodzących ze spalania. Są to cząstki emitowane bezpośrednio z silników samochodowych. Tak wysokie stężenie liczbowe ultradrobnych cząstek jest rezultatem dużego natężenia ruchu w Alei Krakowskiej (dobowe natężenie 83420 pojazdów). Przeprowadzone badania potwierdzają wysokie zagrożenie zdrowotne wynikające z dużej liczebności ultradrobnych cząstek pyłu. Cząstki te przenikają do pęcherzyków płucnych a stąd roznoszone są z krwią po całym ciele powodując liczne schorzenia układów: krążenia, oddechowego i odpornościowego człowieka.

Wszystkie fotografie i rysunki zamieszczone w pracy wykonał Andrzej Bigos.

LITERATURA

- [1] SERNICKI J., LICKI J., KOWALSKI M., LASIEWICZ M., BIGOS A., LASKUS M., *Raport z pomiarów stężenia masowego frakcji PM_{10} i $\text{PM}_{2,5}$ pyłu zawieszonego w powietrzu w rejonie Alei Armii Krajowej z ulicą Adama Mickiewicza i ulicy Klaudyny w Warszawie*, Raport NCBJ B-10/2015.

MOBILE LABORATORY FOR ASSESSMENT OF AMBIENT CONCENTRATION OF PARTICULATE MATTER FRACTIONS PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$ AND PM_1 AT SELECTED LOCALIZATIONS

The mobile laboratory has tested air quality in the region of the crossroads of Aleja Krakowska street with South Ring Road of Warsaw. The one week continuous measurements were performed. The high mass concentrations of PM_{10} and $\text{PM}_{2,5}$ were recorded. In each measuring day the recorded 24-hour mass concentration of PM_{10} exceeded the limit value for one day ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$). In this region, high number concentrations of ultrafine and fine particles were recorded. The average one day number concentration of all ultrafine particles was of 352 629 particles per cubic centimeter and fine particles was 176 277, respectively.

*jakość powietrza wewnętrznego,
dwutlenek węgla, stała zaniku,
średni wiek powietrza, model matematyczny*

Monika MACIEJEWSKA*, Anna DOLEGA, Andrzej SZCZUREK

ZMIENNOŚĆ STĘŻENIA CO₂ JAKO PODSTAWA WYZNACZANIA ŚREDNIEGO WIEKU POWIETRZA NA POTRZEBY OCENY JEGO JAKOŚCI

Jednym z głównych czynników wpływających na jakość powietrza wewnętrznego jest jakość jego wymiany. Wśród dostępnych wskaźników interesującym jest lokalny średni wiek powietrza. Za jego pomocą można zidentyfikować strefy, w których powietrze podlega stagnacji, co sprzyja akumulacji zanieczyszczeń i przekłada się na złą jakość powietrza. Istniejące techniki określania lokalnego średniego wieku powietrza bazują na substancjach znacznikowych i są dedykowane obiektom z wentylacją mechaniczną. Ich stosowanie w budynkach z wentylacją naturalną jest utrudnione. Nastręcza to trudności w badaniach obiektów zabytkowych, których większość należy do tej kategorii. W pracy zaproponowano alternatywny sposób określania lokalnego średniego wieku powietrza. Bazuje on na długookresowym monitoringu stężenia dwutlenku węgla w powietrzu wewnętrznym, monitoringu który jest prowadzony w warunkach normalnego funkcjonowania badanej przestrzeni. W pracy przedstawiono rezultaty badań wykonanych w przykładowym obiekcie sakralnym z zastosowaniem proponowanego podejścia. Wykazały one, że średni wiek powietrza najczęściej wynosił tam od 6 do 7 godzin. W określonej lokalizacji parametr ten wykazywał jednak znaczne zróżnicowanie w czasie. Na przestrzeni 30 dni jego wartość wahała się od ok. 3 do ok. 12 godzin. Uzyskane wyniki potwierdziły przestrzenne zróżnicowanie lokalnego średniego wieku powietrza w obiekcie. Z przeprowadzonych badań wynika, że proponowane podejście jest atrakcyjną alternatywą dla istniejących technik określania średniego lokalnego wieku powietrza.

1. WSTĘP

Obiekty sakralne stanowią zasadniczą część dziedzictwa kulturowego ludzkości. Bardzo często znajdują się w nich dzieła sztuki oraz wartościowe przedmioty jak malowidła,

* Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, monika.maciejewska,anna.dolega,andrzej.szczurek@pwr.edu.pl.

rzeźby, cenne zdobienia itp., a same budynki mają wartość zabytkową. Możliwość zachowania tych zasobów dla przyszłości silnie zależy od odpowiedniego mikroklimatu wnętrza [5].

Do czynników najbardziej niekorzystnie wpływających na stan wnętrz budynków sakralnych należą: nadmiernie wysoka lub zbyt niska temperatura i wilgotność powietrza, gwałtowne zmiany tych parametrów oraz zła jakość powietrza wewnętrznego [1, 3, 9]. W tej pracy skupiono się na ostatnim czynniku.

Jakość powietrza wewnętrznego jest związana z występowaniem w tym medium różnych zanieczyszczeń. Mogą się one przyczyniać do degradacji farb, drewna, tynku, witraży czy elementów organów. Kontrola jakości powietrza wewnętrznego opiera się głównie na zapewnieniu wentylacji, która jest odpowiednia do wielkości budynku i sposobu jego użytkowania. W większości kościołów wymiana powietrza realizowana jest bez udziału urządzeń mechanicznych i opiera się na infiltracji powietrza przez nieszczelności oraz jego przepływie przez drzwi, okna i inne, celowo wykonywane otwory. Jest to prosty i relatywnie tani sposób dostarczania świeżego powietrza do wnętrza budynku. Jego skuteczność z punktu widzenia celów konserwatorskich zależy od poprawności projektu, wykonania i funkcjonowania. Te cele są z kolei uwarunkowane możliwością zrozumienia i ilościowego ujęcia złożonych interakcji, które zachodzą między powietrzem a strukturą budynku, materiałami i różnymi elementami wystroju wnętrza.

Istnieje kilka metod stosowanych do oceny jakości wymiany powietrza. Jedną z nich jest określenie lokalnego średniego wieku powietrza [8]. Pojęcie to jest definiowane na wiele sposobów. Na przykład, w pracach [6, 7] stwierdza się, że lokalny wiek powietrza w arbitralnie wybranym punkcie to średni wiek cząstek płynu przepływających przez ten punkt. Innymi słowy, jest to czas którego cząstki płynu potrzebują na dotarcie do punktu od miejsca wlotu powietrza lub od punktu do miejsca wylotu powietrza. Inni autorzy uwytkują fakt, że średni lokalny wiek powietrza określa czas przez który powietrze, jakie dotarło do danego punktu, przebywało wcześniej w budynku akumulując zanieczyszczenia [10]. Dyskutowany parametr można także rozumieć jako czas potrzebny na jednokrotne odświeżenie powietrza w danym miejscu przestrzeni [11].

Dostępne są techniki wyznaczania średniego wieku powietrza z wykorzystaniem gazów znaczkowych. Zasadniczo, polegają one na wprowadzeniu znacznika do przestrzeni wewnętrznej, zapewnieniu doskonałego wymieszania powietrza wewnętrznego i monitorowaniu stężenia znacznika w czasie, w wybranych punktach przestrzeni. Wykorzystuje się w tym celu różne gazy znaczkowe jak CO₂, SF₆, krypton-85, N₂O, czy niektóre HCFC [4] i kilka metod iniekcji [2,7,10]. Zasadniczo, metody te przeznaczone są dla budynków wentylowanych mechanicznie. Ich użycie w budynkach z wentylacją naturalną wiąże się ze znacznymi trudnościami, zaś w budynkach historycznych jest zwykle w ogóle niemożliwe.

W tej pracy zaproponowaliśmy określanie lokalnego średniego wieku powietrza bez użycia technik znaczkowych. Alternatywą jest skorzystanie z wyników długookresowego, ciągłego monitoringu jakości powietrza wewnętrznego, potencjalnie prowadzonego

w zupełnie innym celu. Kilka elementów decyduje o przydatności tak prowadzonych pomiarów. Ich wyniki powinny dotyczyć stężeń substancji, w przypadku której: 1) monitoring jest relatywnie tani, 2) emisja do powietrza wewnętrznego i jej brak jest elementem normalnego funkcjonowania budynku, 3) łatwo wyznaczyć okresy braku emisji i jej występowania, 4) stężenie w powietrzu zewnętrznym jest względnie stabilne. Kryteria te spełnia ditlenek węgla i na tej substancji skoncentrowaliśmy naszą uwagę.

2. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Pomiary jakości powietrza wewnętrznego wykonano w obiekcie sakralnym. Kościół objęty badaniami jest stosunkowo nowy. Oddano go do użytku kilka lat temu. Kubatura budynku wynosi 5800 m³.

Obiekt posiada wyłącznie wentylację naturalną, która nie została zrealizowana zgodnie z projektem. Przy zamkniętych drzwiach wejściowych, dopływ powietrza następuje wyłącznie przez szczelinę o wymiarach 36 m x 3 cm, celowo wykonaną wzdłuż kościoła w powale, na wysokości 15 m, oraz przez nieokreślone nieszczelności w wieży znajdującej się w tylnej części kościoła, nad chórem. Uczestnicy nabożeństw w tym kościele często skarżą się na uczucie duszności i braku powietrza.

Zakres badań obejmował wielopunktowe pomiary parametrów fizycznych powietrza, tj. temperatury i wilgotności oraz pomiary chemicznej jakości powietrza wewnętrznego, w szczególności pomiary stężenia CO₂. Parametr ten monitorowano w dwóch skrajnie różnych lokalizacjach. Jeden punkt pomiarowy usytuowano w prezbiterium, a drugi na chórze kościoła.

W obu punktach pomiarowych umieszczono identyczne przyrządy. Wykorzystano urządzenia czujnikowe, działające na zasadzie bezdyspersyjnej absorpcji w podczerwieni (NDIR). Przyrządy pozwalały mierzyć stężenie CO₂ z dokładnością 50 ppm + 3% wartości mierzonej i rozdzielczość pomiaru równą 1 ppm.

Pomiary stężenia CO₂ prowadzono w sposób ciągły, przez okres ponad miesiąca, z rozdzielczością czasową 30 s.

3. METODA

Dla opisu zmian stężenia substancji w powietrzu wewnętrznym, w czasie, przyjęto następujące założenia:

- rozważamy stałą objętość kontrolną powietrza, V w m³;
- powietrze w tej objętości jest doskonale wymieszane;
- stężenie substancji w powietrzu wewnętrznym wynosi c w g/m³ i zmienia się w czasie;

- objętość kontrolną otacza powietrze zewnętrzne;
- stężenie substancji w powietrzu zewnętrznym wynosi c_z w g/m^3 i jest stałe;
- między objętością kontrolną a otoczeniem następuje wymiana powietrza;
- strumień powietrza wymienianego jest stały i wynosi Q w m^3/h ;
- do powietrza wewnętrznego substancja jest dostarczana ze źródła o stałej emisji S w g/h , znajdującego się w obrębie objętości kontrolnej;
- ponadto, substancja dopływa do objętości kontrolnej wraz z powietrzem zewnętrznym; Strumień substancji dopływającej wynosi Qc_z w g/h ;
- z powietrza wewnętrznego substancja jest usuwana do otoczenia wraz z powietrzem opuszczającym objętość kontrolną; Strumień substancji usuwanej wynosi Qc w g/h .

Przy powyższych założeniach, zmiana stężenia substancji w objętości kontrolnej powietrza w czasie może być opisana równaniem różniczkowym pierwszego rzędu:

$$V \frac{dc}{dt} = Qc_z + S - Qc \quad (1)$$

Jeżeli źródło emisji wewnątrz objętości kontrolnej zostanie wyłączone, tj. emisja S wynosi zero, równanie (1) przybiera postać:

$$V \frac{dc}{dt} = Qc_z - Qc \quad (2)$$

Rozwiązaniem równania (2) w dziedzinie czasu jest następująca funkcja:

$$c_t = c_z - (c_z - c_{t=0})e^{-\frac{Q}{V}t} \quad (3)$$

Jeżeli stężenie substancji w powietrzu zewnętrznym, c_z wynosi zero, równanie (3) przedstawia opis krzywej zaniku. W przeciwnym razie, jest to opis procesu usuwania substancji do momentu wyrównania jego stężenia w objętości kontrolnej i w powietrzu zewnętrznym. Wielkość

$$k = \frac{Q}{V} = \frac{1}{\tau_r} \quad (4)$$

określamy jako stałą usuwania, zaś τ_r uznajemy za stałą czasową tego procesu.

Stała τ_r ma jednak również inną interpretację. Odnosi się ona do stanu równowagi układu (powietrza wewnętrznego) z otoczeniem w warunkach obecności źródła emi-

sji. W takich okolicznościach stężenie substancji w powietrzu jest stałe, zatem równanie (1) przyjmuje postać

$$0 = Qc_z + S - Qc \quad (5)$$

Po odpowiednich przekształceniach uzyskujemy zależność opisującą τ_r ,

$$\tau_r = \frac{(c - c_z)V}{S} \quad (6)$$

Licznik równania (6) mówi o ilości substancji w powietrzu wewnętrznym zaś mianownik o jej strumieniu doprowadzanym do tego powietrza. Stałą τ_r rozumiemy w tym przypadku jako średni czas potrzebny na wymianę cząstek substancji znajdujących się w powietrzu na nowe; tj. jako czas odświeżania zasobu. Innymi słowy, jest to średni wiek cząsteczek substancji znajdujących się w powietrzu. Im jest dłuższy tym ‘starsze’ jest powietrze.

Jak wynika z powyższego stała czasowa procesu usuwania zanieczyszczenia τ_r jest zarazem miarą średniego lokalnego wieku powietrza.

Metodyka obliczania stałej czasowej τ_r bazuje na zależności, uzyskanej z przekształcenia równania (3)

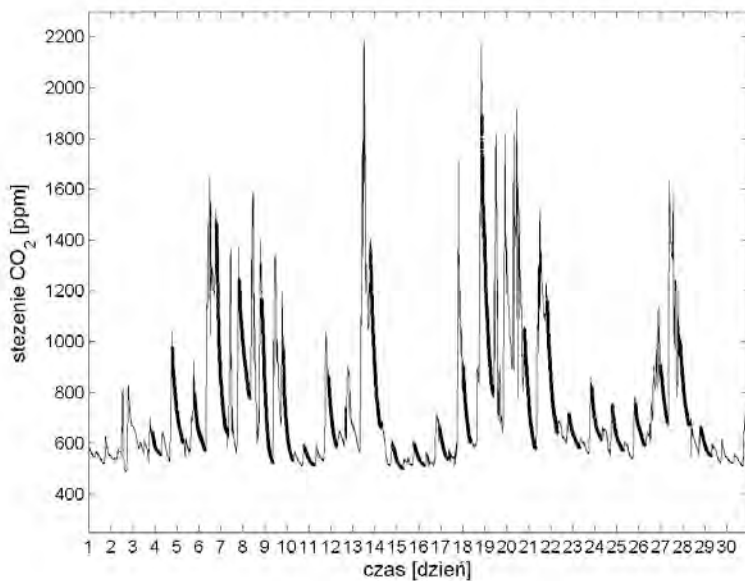
$$\tau_r \ln \left(\frac{c_{t=0} - c_z}{c_t - c_z} \right) = t \quad (7)$$

Jak wynika z równania (7), τ_r jest współczynnikiem w równaniu regresji, gdzie zmienną niezależną jest wyrażenie $\ln \left(\frac{c_{t=0} - c_z}{c_t - c_z} \right)$, zaś zmienną zależną – t . Poszczególne wartości obu zmiennych wyznacza czas, przebiegający dziedzinę od $t = 0$ do $t = t_k$ z wybranym krokiem Δt .

4. WYNIKI I DYSKUSJA

Na rys. 1 pokazano przebieg stężenia CO₂ w prezbiterium kościoła w okresie miesiąca. Analogiczne wyniki pomiarów pozyskano z punktu pomiarowego zlokalizowanego na chórze kościoła. Widoczna sekwencja okresów wzrostu i spadku poziomu tej substancji w powietrzu wewnętrznym jest przejawem cyklu nawiedzania kościoła przez uczestników

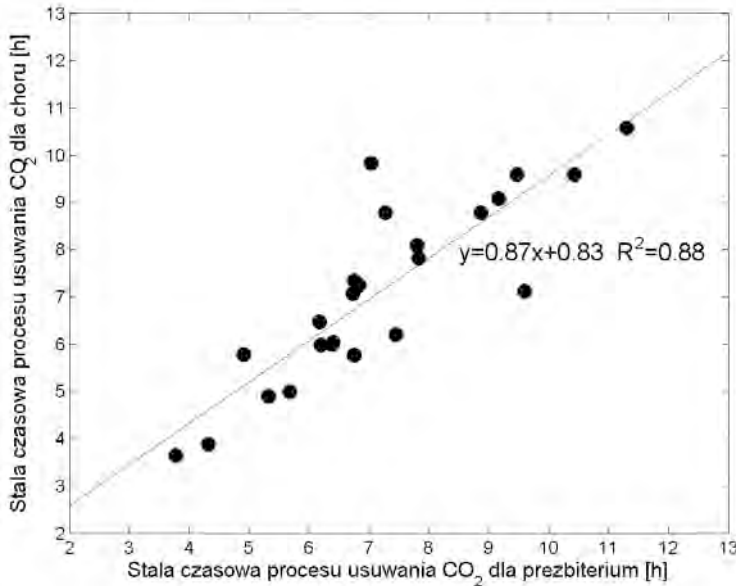
nabożeństw. Gdy wewnątrz znajdują się źródła emisji CO₂, tj. podczas obecności wiernych, stężenie tego gazu wzrasta, a skala wzrostu związana jest z liczbą osób przebywających w kościele. Z punktu widzenia celu tej pracy istotniejsze jest jednak wyróżnienie tych fragmentów szeregu czasowego, gdy stężenie CO₂ wykazuje tendencję malejącą, która jest stabilna na przestrzeni co najmniej kilku godzin. Wydzielone fragmenty powinny odpowiadać okolicznościom braku źródeł emisji CO₂ w budynku oraz stabilnym warunkom wymiany powietrza. Z funkcji obiektu wynika, że sytuacja taka ma miejsce w nocy, gdy w kościele nie przebywają wierni i jest on zamknięty. Przebieg stężenia CO₂ w okresie, gdy obiekt spełnia powyższe kryteria podlega opisowi równaniem (3). Na jego podstawie można oszacować stałą czasową procesu usuwania rozważanej substancji z powietrza wewnętrznego. Odpowiednie fragmenty szeregu czasowego wyróżniono na rys.1 linią o większej grubości. Ich liczba jest mniejsza niż liczba dni objętych badaniami. Ze względu na obchody świąt i uprzednie przygotowanie kościoła do ich obchodzenia w niektórych okresach nocnych kościoła nie był pusty i zamknięty. Na podstawie każdego z 24 wyróżnionych fragmentów szeregu czasowego wyznaczono średni lokalny wiek powietrza. Otrzymano oszacowania odpowiednio dla prezbiterium i chóru kościoła. W obliczeniach przyjęto, że stężenie CO₂ na zewnątrz kościoła jest równe minimalnemu stężeniu zarejestrowanemu w kościele.



Rys. 1. Wyniki monitoringu stężenia CO₂ w prezbiterium kościoła, z zaznaczonymi fragmentami szeregu czasowego, które podlegają opisowi krzywą zaniku substancji

Porównanie średnich stałych czasowych procesu usuwania CO₂ w prezbiterium i na chórze kościoła przedstawiono na rys. 2. Jak wynika z zakresu poszczególnych osi,

w określonym miejscu kościoła np. w prezbiterium czy na chórze średni wiek powietrza nie był stały. Na przestrzeni 30 dni objętych pomiarami stwierdzono jego zmienność od ok. trzech godzin do ok. dwunastu godzin. Jest to bardzo duże zróżnicowanie świadczące o tym, że intensywność wymiany powietrza w obiekcie podlegała istotnym zmianom z dnia na dzień. Najczęściej występująca wartość stałej wynosiła 6 - 7 h.



Rys. 2. Zestawienie stałych czasowych procesu usuwania CO₂ w prezbiterium i na chórze kościoła. Stałe wyznaczone na podstawie wyników monitoringu substancji przeprowadzonych w tych samych okresach czasu.

Interesujący jest wynik zestawienia stałych czasowych procesu usuwania CO₂ w dwóch różnych miejscach kościoła. Jak pokazano na rys. 2, parametry te wyznaczone dla chóru i dla prezbiterium były do siebie liniowo proporcjonalne. Współczynnik determinacji dla tej współzależności na poziomie $R^2 = 0.88$ pozwala uznać ją za statystycznie istotną. Współczynnik proporcjonalności oraz offset są bliskie jedności. Wynika stąd, że wiek powietrza na chórze kościoła jest przeciętnie o 1 godzinę większy niż wiek kościoła w prezbiterium.

5. WNIOSKI

W pracy przedstawiono wyniki szacowania średniego lokalnego wieku powietrza wewnętrznego na potrzeby oceny jego jakości. Zaproponowano, by podstawą oszacowania były dane pomiarowe pochodzące z długookresowego, ciągłego monitoringu stężenia CO₂,

który jest prowadzony w warunkach normalnego funkcjonowania obiektu. Jest to rozwiązanie alternatywne dla istniejących procedur wyznaczania średniego wieku powietrza z wykorzystaniem substancji znacznikowych.

Badania przeprowadzono w budynku sakralnym, a średni lokalny wiek powietrza wyznaczono dla prezbiterium i chóru kościoła.

Jak wynika z obliczeń, w ustalonym miejscu budynku parametr ten nie był stały. Na przestrzeni 30 dni, zarówno w prezbiterium jak i na chórze średni lokalny wiek powietrza zmieniał się od około trzech do około dwunastu godzin. Rezultat ten każe się zastanowić nad realną możliwością oceny średniego wieku powietrza na podstawie jednokrotnych pomiarów.

Uzyskane wyniki pokazały również, że średni wiek powietrza w prezbiterium i na chórze były do siebie proporcjonalne, lecz występowało przesunięcie tj., w prezbiterium wiek ten był o ok. godzinę krótszy w porównaniu z chórem. Ten rezultat dowodzi, że proponowana metoda może być z powodzeniem stosowana do badania średniego lokalnego wieku powietrza w obiektach, z uwzględnieniem jego przestrzennego zróżnicowania. Jest to szczególnie cenne z punktu widzenia badań obiektów zabytkowych, gdzie realizacja procedury rekomendowanej w tym celu jest często niemożliwa.

Badania sfinansowano ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2012/07/B/ST8/03031

LITERATURA

- [1] BENCS L., SPOLNIK Z., LIMPENS-NEILEN D., SCHELLEN H. L., JÜTTE B. A.H.G., VAN GRIEKEN R., *Comparison of hot-air and low-radiant pew heating systems on the distribution and transport of gaseous air pollutants in the mountain church of Rocca Pietore from artwork conservation points of view*, Journal of Cultural Heritage, 2007, Vol. 8, No. 3, 264–271.
- [2] BURATTI C., MARIANI R., MORETTI E., *Mean age of air in naturally ventilated office: Experimental data and simulations*, Energy and Buildings, 2011, Vol. 43, 2021–2027.
- [3] CAMUFFO D., PAGAN E., RISSANEN S., BRATASZ Ł., KOZŁOWSKI R., CAMUFFO M., DELLA VALLE A., *An advanced church heating system favourable to artworks: A contribution to European standardization*, Journal of Cultural Heritage, 2010, Vol. 11, No. 2, 205–219.
- [4] CUI S., COHEN M., STABAT P., MARCHIO D., *CO₂ tracer gas concentration decay method for measuring air exchange rate*, Building and Environment, 2015, Vol. 84, 162–169.
- [5] GARCÍA-DIEGO F.J., ZARZO M., *Microclimate monitoring by multivariate statistical control: The renaissance frescoes of the Cathedral of Valencia (Spain)*. Journal of Cultural Heritage, 2010, Vol. 11, No. 3, 339–344.
- [6] Nordest Method. Buildings-ventilation air: Local mean age, NT VVS 019 Edition 2 Approved 1988-09.
- [7] SANDBERG M., SJÖBERG M., *The use of moments for assessing air quality in ventilated rooms*, Building and Environment, 1983, Vol. 18, No. 4, 181–197.

- [8] SIMONS M.W., WATERS J.R., WHITE P.R.S., *Local mean age of air: Predictive techniques compared*, Building. Serv. Eng. Res. Technol., 1999, Vol. 20, No. 4, 211–218.
- [9] SPOLNIK Z., WOROBIEC A., SAMEK L., BENCIS L., BELIKOV K., VAN GRIEKEN R., *Influence of different types of heating systems on particulate air pollutant deposition: The case of churches situated in a cold climate*, Journal of Cultural Heritage, 2007, Vol. 8, No. 1, 7–12.
- [10] STYMNE H., SANDBERG M., BOMAN C.A., *Tracer gas techniques for measurement of ventilation in multi-zone buildings – a review 2002*; Proceedings: Indoor Air, 2002.
- [11] VAN BUGGENHOUT S., DESTA T.Z., VAN BRECHT A., VRANKEN E., QUANTEN S., VAN MALCOT W., BERCKMANS D., *Data-based mechanistic modelling approach to determine the age of air in a ventilated space*, Building and Environment, 2006, Vol. 41, 557–567.

VARIABILITY OF CO₂ CONCENTRATION AS THE BASIS TO DETERMINE LOCAL MEAN AGE OF AIR FOR INDOOR AIR QUALITY EXAMINATION

One of major factors which have impact on indoor air quality is the quality of air exchange. An informative indicator of this process is local mean age of air. It may be used to identify zones of stagnating air, where the accumulation of pollutants takes place and, as a consequence, the air quality is impaired. The existing techniques of local mean age of air determination utilise tracer gases and they are dedicated to mechanically ventilated spaces. Their application in naturally ventilated ones is difficult. This is a serious drawback as far as historical buildings studies are concerned. In this work there was proposed an alternative approach to determining local mean age of air. It is based on long term monitoring of carbon dioxide concentration indoors, when the building functions are realised as normal. We presented the results of study performed in a church using this approach. Our analysis showed that on average, the mean age of air in two locations within this building was between 6 and 7 hours. However, at a particular place, the parameter revealed considerable temporal variation. In the period of 30 days, local mean age of air was between 3 and 12 hours. Spatial variation of the parameter was also confirmed. Based on our study, the proposed approach is an interesting alternative to the existing tracer gas techniques.

Jerzy MAZUREK *, Leszek OBLĄG *

PRZYKŁADY REALIZACJI I MODERNIZACJI SYSTEMÓW OCZYSZCZANIA SPALIN Z ODNIESIENIEM OSIĄGNIĘTYCH EFEKTÓW W ZAKRESIE USUWANIA ZANIECZYSZCZEŃ DO KONKLUZJI BAT

W 2011 roku Komisja Europejska rozpoczęła konsultacje Dokumentu Referencyjnego dla Najlepszych Dostępnych Technik, m.in. w elektrowniach opalanych węglem (BAT Reference Document, BREF). Nowy dokument będzie miał znaczący wpływ na przemysł energetyczny oparty na paliwach kopalnych, z uwagi na zaostrzenie limitów emisji pyłu, SO₂, NO_x oraz wprowadzenie ograniczeń dla takich związków, jak: rtęć, HCl, HF, NH₃, nie limitowanych do tej pory w energetyce zawodowej i przemysłowej.

Przewidywane zmiany w przepisach prawa ochrony środowiska UE mogą mieć wpływ na konieczność modernizacji starszych jednostek. Autorzy prezentują przykłady dostępnych technologii odsiarczania spalin, w technologii mokrej wapienno – gipsowej, umożliwiających dostosowanie pracujących w Polsce instalacji, do nowych regulacji prawnych, poprzez przedstawienie osiągniętych parametrów procesowych i zestawienie ich z możliwościami spełnienia nowych wymagań emisji zdefiniowanych w konkluzjach BAT.

Autorzy w pracy przedstawili efekty uzyskane na czterech instalacjach odsiarczania spalin, a w szczególności dla bloku 5 i 6 w Elektrowni Bełchatów w zakresie usuwania składników kwaśnych oraz pyłu z uwzględnieniem wpływu półki sitowej wprowadzonej jako element poprawiający osiągi absorbera pracującego w oparciu o metodę wapienno – gipsową. Półka sitowa jest rozwiązaniem, nad którym badania na zlecenie RAFAKO S.A. realizował Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej.

* RAFAKO Spółka Akcyjna, Zakład Instalacji Odsiarczania Spalin, ul. Łąkowa 33, 47-400 Racibórz.

1. WSTĘP

1.1. KONKLUZJE BAT – WPROWADZENIE

Obiekty energetyczne, które wytwarzają energię poprzez spalanie paliw – w szczególności stałych – wywierają szkodliwy wpływ na całe środowisko, ponieważ proces spalania prowadzi do powstawania emisji do powietrza, wody i gleby. Najważniejsze substancje emitowane do powietrza w wyniku procesu spalania paliw kopalnych to SO₂, NO_x, CO, pył zawieszony oraz gazy cieplarniane, takie jak CO₂. W mniejszych ilościach emitowane są metale ciężkie (w tym rtęć), związki halogenkowe (HCl, HF) oraz dioksyny, a także aerozol kwasu siarkowego.

Zmiany zachodzące od 1990 r. (na podstawie prawa ochrony środowiska w Polsce) w wartościach limitów emisji SO₂ i pyłu podczas spalania węgla dla obiektów o mocy powyżej 300MW przedstawiono w tabeli 1 [2,3,4,5,6,7,8]. Obniżanie limitów emisji stawia przed pracującymi obiektami nowe wyzwania, zwłaszcza w przypadku, kiedy zmiany planów produkcji energii wiążą się z przedłużaniem czasu ich pracy lub planami odtworzenia mocy wytwórczych przy zachowaniu istniejącej konfiguracji systemów oczyszczania spalin.

Tabela 1. Zmiany zachodzące od 1990 r. (na podstawie prawa ochrony środowiska w Polsce) w wartościach limitów emisji SO₂ i pyłu podczas spalania węgla dla obiektów o mocy powyżej 300 MW [2–8]

Parametr	Rozp. MOŚZNiL z dn. 12.02.1990	Rozp. MOŚZNiL z dn. 08.09.1998	Dz.U. 05.260.2181 Standardy emisyjne	Dyrektywa IED	Dz.U. 11.95.558 Standardy emisyjne	Dz.U. 14.1546 Standardy emisyjne	Draft BAT z 2015
Rok	1990	1998	2005	2010	2011	2014	2015
Jedn.	g/GJ	mg/m ³ spaliny suche, O ₂ ref.					
O ₂ ref.	-	6%	6%	6%	6%	6%	6%
Pył	70-130	50	50	10	30	20	5/10 ^{b)}
SO ₂	200 ^{a)}	400	400	150	200	200	75/110 ^{b)}

^{a)} kotły El. Bełchatów obowiązywał w 1990 r. limit 1070 g SO₂/GJ.

^{b)} średnia roczna/średnia dobowa

Pomimo, iż aktualnie wymagania wynikające z najlepszych dostępnych technik-BAT mają charakter wytycznych i nie są prawnie wiążące, to jednak w niedalekiej przyszłości z zawartymi w nich nowymi propozycjami konkluzje BAT mają mieć pierwszeństwo przy ustalaniu warunków pozwolenia zintegrowanego, w którym zakres i sposób monitorowania powinien być zgodny z wymaganiami wskazanymi w konkluzjach BAT. Prace badawcze zmierzają w kierunku dopasowania możliwości instalacji do przyszłych wymogów (tabela 2).

Tabela 2. Limity emisji wynikające z BAT dla emisji SO₂ [13]

Bloki o łącznej nominalnej mocy cieplnej (MW _t)	Graniczne emisje SO ₂ (mg SO ₂ /m ³) – POMIAR CIĄGLY ^{a)}			
	Średnia roczna		Średnia dzienna	
	Nowa	Istniejąca ^{b)}	Nowa	Istniejąca
< 100	150-200	150-360	170-220	170-400
100÷300	80-150	95-200	135-200	135-220 ^{c)}
≥ 300 FBC ^{d)}	20-75	20-180	25-110	25-220
≥ 300 PC ^{e)}	10-75	10-135 ^{e)}	25-110	25-165 ^{f)}

- a) w przypadku instalacji o nominalnej mocy cieplnej < 100 MW_t pracujących < 1500 h/r monitoring może być zredukowany do 1 pomiaru na 6 miesięcy,
- b) ten wymóg nie obowiązuje dla instalacji pracujących < 1500 h/rok
- c) dla instalacji uruchomionych do 7.01.2014 r. górna granica zakresu wynosi 250 mg/m³.
- d) dla kotłów z cyrkulacyjnym złożem fluidalnym dolna granica zakresu może być osiągnięta przy zastosowaniu wysokosprawnej instalacji mokrego odsiarczania spalin. Górna granica zakresu może być osiągnięta przy wtrysku sorbentu w obszar złoża,
- e) w uzasadnionych technicznie i ekonomicznie przypadkach dla instalacji o mocy powyżej 300 MW dla węgla brunatnego z miejscowych źródeł górna wartość zakresu średniej rocznej może być podniesiona do 0,01xC_{SO₂}, ale max 200 mg/m³ dla nowych obiektów i do 0,03xC_{SO₂}, ale max 320 mg/m³ dla istniejących obiektów (C_{SO₂} na wlocie do systemu odsiarczania, śr. roczna),
- f) dolna granica zakresu może być osiągnięta dla instalacji wykorzystujących nisko zasiarzony węgiel w kombinacji z systemem mokrego odsiarczania spalin (MIOS),
- g) dla instalacji istniejących uruchomionych do 7.01.2014 r. i pracujących < 1500 h/r górna granica zakresu wynosi 220 mg/m³, natomiast dla instalacji uruchomionych do 7.01.2014 r., wynosi 205 mg/m³.

1.2. CHARAKTERYSTYKA WYBRANYCH OBIEKTÓW ENERGETYCZNYCH, W KTÓRYCH WPROWADZONO MODERNIZACJE SKUTECZNOŚCI ODSIARCZANIA

Elektrownia Bełchatów jest największą, nie tylko w Polsce, ale również w Europie elektrownią opalaną węglem brunatnym. Moc pracujących w tej elektrowni bloków energetycznych wynosi obecnie ponad 5400MW, co stanowi około 19% mocy zainstalowanej w polskiej energetyce zawodowej. Obecnie w tej elektrowni jest zainstalowanych łącznie 13 absorberów instalacji odsiarczania spalin opartych o metodę wapienno-gipsową.

Pierwsza instalacja odsiarczania spalin została oddana do użytku w 1994 dla bloku 10, a ostatnia dla bloku 1 i 2 w roku 2012. Nowy blok oznaczony 14 o mocy 858 MW został wyposażony w 2 absorbery mokrego odsiarczania. Bloki 3–12, posiadają osobny absorber mokrego odsiarczania. Dla bloków 1 i 2 wybudowano jeden wspólny absorber mokrego odsiarczania. Jednocześnie układ kanałów spalin absorberów bloków 3,4 oraz bloków 1 i 2 został powiązany, co umożliwia odsiarczanie w przeciętnych warunkach obciążenia spalin z 4. kotłów przez 3 absorbery (rys. 1) [14].

Elektrociepłownia Siekierki jest największym obiektem tego typu w Polsce i drugą, co do wielkości elektrociepłownią węglową w Europie. W elektrociepłowni znajdują się trzy

bloki ciepłownicze, każdy o mocy 105 MW, jeden blok kondensacyjny z upustem ciepłowniczym o mocy 125 MW oraz sześć kotłów wodnych.

W latach 2008–2012 kotły oznaczone jako K14, K15, K16, K11, K10, K5, K6, K7 zostały wyposażone - w dwóch etapach realizacji - w dwie jednostki mokrego odsiarczania, usuwające SO_2 ze spalin ze skutecznością powyżej 90% [1].

1.3. KONKLUZJE BAT – ASPEKT PRAKTYCZNY

Aktualnie eksploatowane instalacje odsiarczania spalin, podlegają procesom modernizacyjnym. Wynikają one:

- ze wzrostu wymogów dotyczących ochrony powietrza atmosferycznego,
- ze zmian parametrów spalnego paliwa, a szczególnie w zakresie wzrostu zawartości siarki,
- z projektowanej żywotności agregatów i aparatów eksploatowanych w instalacjach ochrony środowiska,
- ze współczesnych tendencji poprawy efektywności w zakresie zminimalizowania zużycia mediów, w tym szczególnie energii elektrycznej, przy jednoczesnym zwiększeniu wydajności i żywotności



a)



b)



c)

Rys. 1. Przykłady wdrożenia trzech metod modernizacji instalacji odsiarczania spalin:
a) nowy poziom zraszania, b) instalacja dozowania kwasu organicznego,
c) półka sitowa w absorberze.

Technicznie możliwe do wdrożenia metody podniesienia nie tylko skuteczności działania, ale i wydajności istniejących absorberów stosowanych w instalacjach mokrego odsiarczania spalin podano w tabeli 3. Modernizacja instalacji odsiarczania pozytywnie wpływa także na wydłużenie jej wydajności. Tak pozytywnego wpływu

nie można zbagatelizować, szczególnie w przypadku instalacji eksploatowanych już wieloletnio, tak jak to ma miejsce w przypadku IOS w Elektrowni Bełchatów, gdzie poza pracami mającymi na celu zwiększenie skuteczności i zabudową półki sitowej, dokonano kompleksowej wymiany wykładziny gumowej wewnątrz absorbera.

Tabela 3. Metody podniesienia skuteczności absorberów mokrego odsiarczania [11, 12]

GRUPA METOD	OPIS METODY	CECHY
Chemiczne	Stosowanie CaCO ₃ większej czystości (>98%) i reaktywności	Wyższa cena sorbentu. Ograniczona dostępność sorbentu.
	Stosowanie CaO zamiast CaCO ₃	Wysoka cena sorbentu. Zmiana węzła przygotowania zawiesiny sorbentu.
	Zwiększenie wartości pH	Możliwe osady i narosty w absorberze. Pogorszenie jakości produktu (gipsu).
	Stosowanie addytywów nieorganicznych (sole Mg)	Dodatkowy środek chemiczny. Pogarsza parametry ścieków.
	Stosowanie addytywów organicznych (kwas organiczne)	Dodatkowy środek chemiczny. Wpływa na parametry ścieków.
Fizyczne	Zwiększenie stopnia rozpylenia zawiesiny w absorberze	Wymiana poziomów zraszania lub rozpylaczy zawiesiny.
	Zwiększenie wartości stosunku L/G (gęstości zraszania)	Zabudowa dodatkowych i/lub wymiana istniejących pomp cyrkulacyjnych oraz poziomów zraszania.
	Zabudowa półki sitowej	Zabudowa przegrody sitowej poniżej lub w obrębie poziomów zraszania w absorberze.

Wielkość ograniczenia emisji SO₂ w Elektrowni Bełchatów w latach 1993-2012 przedstawiono w tabeli 4, natomiast w tabeli 5 zestawiono informacje dotyczące modernizacji poszczególnych bloków energetycznych zrealizowanych w ostatnich latach.

Tabela 4. Zestawienie informacji w zakresie ograniczenia emisji SO₂ w Elektrowni Bełchatów od czasu uruchomienia pierwszego i kolejnych absorberów [5]

Rok	1993	1994	1995	1996	2000	2003	2007	2011	2012
Absorber dla bloku nr	-	10	8	11,12	5, 6	7, 9	3, 4	14	1 i 2
Usuwanie SO ₂ , (%)	0,0	5,1	18,6	32,1	45,8	55,9	70,0	94,29	94,97
Usuwanie SO ₂ (tys. Mg)	0,0	15,9	58,8	107,8	208,3	184,4	216,3	350,1	399,6

Tabela 5. Zestawienie informacji w zakresie instalacji odsiarczania spalin w El. Bełchatów [11, 12]

Blok nr:	1 ^{a)}	2 ^{a)}	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14
Moc bloku (MW)	360	360	380	380	380	394	390	390	390	390	390	390	858
Pierwotna projektowa koncentracja SO ₂ w spalinach surowych (mgSO ₂ /m ³ _{USR})	a)	9750	9750	9750	5500	5500	9750	4130	9750	4130	4130	4130	12400 6874
Pierwotny wymagany limit emisji SO ₂ (mgSO ₂ /m ³ _{USR})	a)	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400 200
Rok przekazania instalacji odsiarczania do eksploatacji	a)	2012	2007	2007	2000	2000	2003	1995	2003	1994	1996	1996	2011
Nowa projektowa koncentracja SO ₂ w spalinach surowych ^{b)} (mgSO ₂ /m ³ _{USR})	a)	-	-	-	7750 (9750)	7750 (9750)	-	7750 (9750)	-	7750 (9750)	7750 (9750)	9750 (7750)	-
Nowy wymagany limit emisji SO ₂ (mgSO ₂ /m ³ _{USR})	a)	-	-	-	200	200	-	-	-	-	-	-	-
Data wykonania modernizacji instalacji odsiarczania:	a)	-	-	-	2013/14	2013/14	-	2007/8	-	2008	2008	2008	-
Forma modernizacji instalacji	a)	Kw	Kw	Kw	PS Kw	PS Kw	Kw	L/G Kw	Kw	L/G Kw	L/G Kw	L/G Kw	c)

a) instalacja odsiarczania dla bloków nr 1 i 2 wyszczególniona w powyższej tabeli dla bloku 2 umożliwia odsiarczanie spalin z obu bloków 1 i 2 dla częściowej ich wydajności

b) wyżej podana wartość dotyczy koncentracji uzyskiwanej jedynie przy zastosowaniu kwasów organicznych

c) planowana po podłączeniu instalacji przygotowania zawiesiny sorbentu z IOS 858 MW

L/G zabudowa w absorberze dodatkowego poziomu zraszania

PS zabudowa w absorberze półki sitowej przewalowej z pianą dynamiczną

Kw budowa wspólnej dla całego obiektu instalacji dozowania kwasów organicznych (mrówkowego i adypinowego).

mg/m³_{USR} stężenie zanieczyszczenia wyrażone w miligramach zanieczyszczenia na metr sześcienny gazu, odniesione do warunków umownych temperatury 273 K, ciśnienia 101,3 kPa, gazu suchego – zawartość pary wodnej nie więcej niż 5 g/kg i standardowej zawartości tlenu 6%.

mg/m³_n stężenie zanieczyszczenia wyrażone w miligramach zanieczyszczenia na metr sześcienny gazu, odniesione do warunków umownych temperatury 273 K, ciśnienia 101,3 kPa,

2. WDROŻONE SPOSOBY MODERNIZACJI INSTALACJI ODSIARCZANIA

2.1. ZWIĘKSZENIE L/G – ZABUDOWA DODATKOWEGO POZIOMU ZRASZANIA

W okresie od 2006 do 2008 RAFAKO S.A. realizowało modernizację instalacji odsiarczania dla bloków 8, 10, 11 i 12. Głównym powodem konieczności modernizowania była planowana zamiana paliwa, którym opalane są bloki. Węgiel z nowej odkrywki w Szczercowie, charakteryzuje się wyższą w porównaniu z węglem z odkrywki w Kleszczowie, stopniem zsiarczenia. Modernizacja IOS bloków 8, 10, 11 i 12, miała na celu zwiększenie skuteczności odsiarczania do 95% w całym zakresie pracy IOS, nie tylko po zwiększeniu strumienia spalin wynikającego z modernizacji bloków, ale i wzrostu stężenia SO_2 po zmianie paliwa. W tym celu zwiększono gęstość zraszania spalin (L/G) poprzez dobudowę piątego poziomu cyrkulacji.

Zmiana wymagań dotyczących dopuszczalnego poziomu stężeń SO_2 w spalinach emitowanych do atmosfery obowiązująca po 2015 roku, spowodowała konieczność dostosowania instalacji odsiarczania w EC Siekierki do nowych limitów emisyjnych. W tym celu wykonano czwarty poziom odsiarczania w obydwu użytkowanych absorberach, instalując także dodatkową pompę wraz z układem cyrkulacji i zraszania zawiesiny. Umożliwiło to zagwarantowanie poziomu emisji SO_2 w spalinach oczyszczonych poniżej $200 \text{ mg/m}^3_{\text{USR}}$, przy stężeniu SO_2 na wlocie do max. $3050 \text{ mg/m}^3_{\text{USR}}$ w całym zakresie zmienności strumienia spalin.

2.2. INSTALACJA DOZOWANIA KWASÓW ORGANICZNYCH

Zastosowanie kwasów organicznych jako dodatków procesowych zwiększających rozpuszczalność zawiesiny (tzn. cząstek CaCO_3), wpływa na zwiększenie absorpcji SO_2 , dlatego zasługuje na szczególną uwagę. RAFAKO S.A. w swych pracach badawczych skoncentrowało się na zastosowaniu do tego celu kwasu mrówkowego i kwasu adypinowego [10].

Zakres badań obejmował wpływ stężeń kwasów organicznych w nasyceniu od 200 do 1000 mg/dm^3 w zawiesinie sorpcyjnej.

Parametry procesowe podczas badań zawierały się w przedziałach:

- pH zawiesiny sorpcyjnej od 4,8 do 5,7,
- przepływ spalin od $1840000 \text{ m}_n^3/\text{h}$ do $2100000 \text{ m}_n^3/\text{h}$,
- stężenie początkowe SO_2 od 3000 do 10500 mg/m_n^3 ,
- gęstość zraszania L/G zawiesiny od 10 do $21 \text{ dm}^3/\text{m}^3$,
- ilość pracujących poziomów zraszania od 4 do 5,
- temperatura spalin na wlocie do absorbera od 110 do $166 \text{ }^\circ\text{C}$,
- temperatura zawiesiny sorpcyjnej od 60 do $72 \text{ }^\circ\text{C}$.

Z przeprowadzonych badań wynikają następujące wnioski [15]:

1. Końcowy rezultat poprawy skuteczności odsiarczania dla dawek o porównywalnych stężeniach kwasu adypinowego i mrówkowego oraz stężeniu SO_2 w spalinach wylotowych powyżej $100 \text{ mg/m}^3_{\text{USR}}$ jest porównywalny.
2. W badanym obszarze zmienności parametrów stwierdzono, iż zastosowanie kwasu mrówkowego umożliwia osiągnięcie końcowego stężenia SO_2 na poziomie $30 \text{ mg/m}^3_{\text{USR}}$, podczas gdy ta sama ilość kwasu adypinowego powodowała stabilną redukcję SO_2 do poziomu $100 \text{ mg/m}^3_{\text{USR}}$.
3. Dawkowanie kwasu mrówkowego zmniejsza czas uzyskania efektów redukcji SO_2 w porównaniu z dawkowaniem kwasu adypinowego.

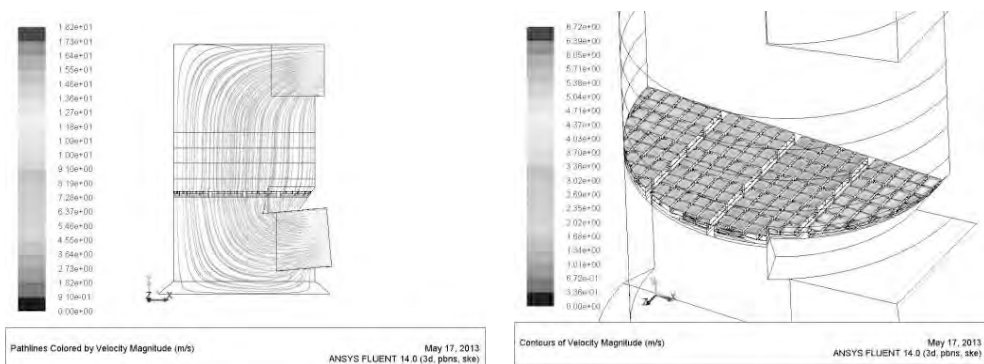
Analiza ekonomiczna badań przeprowadzonych przez RAFAKO S.A. dla zabudowanej w El. Bełchatów instalacji wykazała, iż dla wylotowego stężenia SO_2 w przedziale $120\text{--}160 \text{ mg/m}^3_{\text{USR}}$, dozowana dawka kwasu organicznego (z przedziału $200\text{--}1000 \text{ mg/dm}^3$) jest rozwiązaniem uzasadnionym finansowo, gdyż generuje niższe koszty eksploatacyjne w zestawieniu z innymi metodami usuwania SO_2 .

Z innej strony warto mieć na uwadze to, w szczególności w ocenie skuteczności działania kwasu (w konkretnej lokalizacji), że efekt jego zastosowania wymaga czasu niezbędnego do nasycenia roztworu, co w układach z szybko zmieniającym się stężeniem wlotowym SO_2 może być niestety niekorzystne.

2.3. KONCEPCJA WPROWADZENIA PRZEWAŁOWEJ PÓŁKI SITOWEJ

W ramach modernizacji absorberów bloków 5 i 6 zdecydowano się na zabudowę półki sitowej. Było to uwarunkowane brakiem miejsca na zabudowę dodatkowej pompy cyrkulacyjnej, brakiem miejsca wewnątrz absorbera na zabudowę poziomu zraszania i ograniczeniami w zakresie zapewniania zasilania elektrycznego dla dodatkowych pomp.

Półka sitowa zapewnia wyrównanie rozprywu spalin i wyeliminowanie stref pogorszonej sprawności odsiarczania (rysunek 2).



Rys. 2. Profile rozkładu prędkości w rejonie półki sitowej

Zasada działania półki sitowej jest następująca: zawiesina sorbentu rozpylana w przestrzeni między poziomami zraszania w absorberze opadając gromadzi się w koszach półki sitowej, gdzie w przeciwwądmie kontaktuje się ze spalinami tworząc warstwę intensywnego mieszania i wymiany masy zwaną strefą barbotażu.

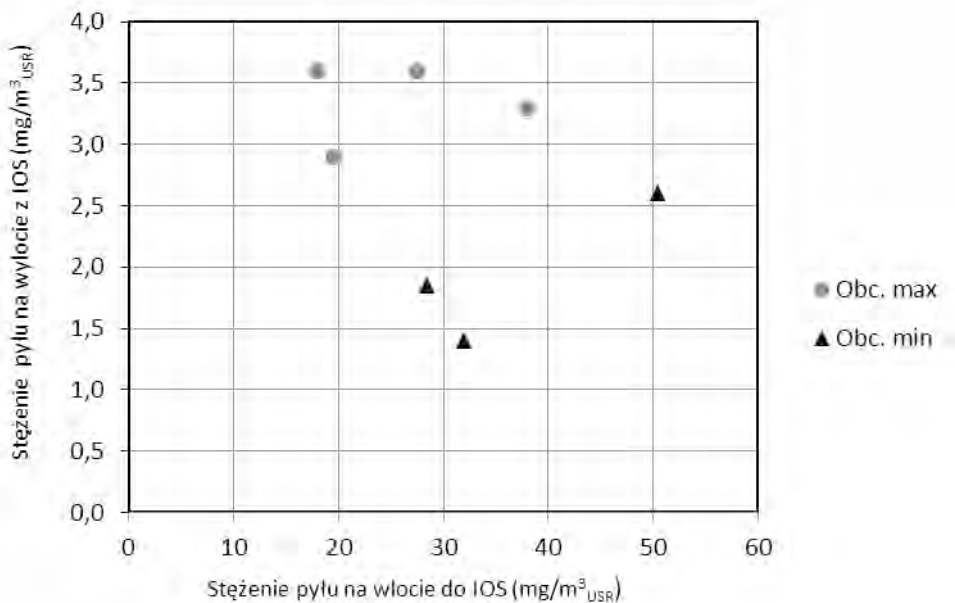
Poprzez zastosowanie półki sitowej czas kontaktu zawiesziny sorbentu i spalin wydłuża się w strefie zraszania kilkakrotnie, co stanowi, w zakresie poprawy sprawności odsiarczania odpowiednik znacznego zwiększenia wysokości absorbera lub intensywności (gęstości) zraszania [9].

Doświadczenia z eksploatacji półki sitowej pokazują, że poprawia ona rozptył spalin, ale powoduje także konieczność wykonania, przynajmniej 1 raz w roku, inspekcji jej stanu wraz wykonaniem oczyszczenia miejsc zauważonej niedrożności. Powstałe niedrożności utrudniają samooczyszczenie perforowanych koszy, a wynikają z:

- zatkania dysz poziomu zraszania powyżej,
- obecności w koszu dużych ciał obcych np. fragmentów gumy, kawałków plastiku, czy skryształizowanych brył zawiesziny.

Zwiększenie wydajności całego systemu odsiarczania wiąże się także – poza poprawą działania samego absorbera – z koniecznością zwiększenia wydajności węzłów pomocniczych (przygotowania sorbentu, obróbki produktu końcowego).

Półka sitowa, poza poprawą skuteczności działania absorbera w zakresie usuwania SO_2 , wykazuje także poprawę skuteczności usuwania pyłu, co ilustruje rysunek 3



Rys. 3. Koncentracja pyłu przed i za absorberem z zainstalowaną półką sitową

3. PODSUMOWANIE

Dostępne aktualnie techniki odsiarczania spalin, szczególnie w oparciu o metodę mokrą wapienno-gipsową, umożliwiają, poprzez zastosowanie sprawdzonych rozwiązań modernizacyjnych, osiągnięcie wyników, które są w stanie sprostać nie tylko obowiązującym, ale i przyszłym wymogom w zakresie limitów emisji.

W ostatnich latach RAFAKO S.A. z powodzeniem wdrożyło różne metody zwiększenia parametrów takich jak wydajność, czy skuteczność odsiarczania przez:

1. Zwiększenie stosunku L/G po zabudowie dodatkowego poziomu zraszania.

Zalety: pełna elastyczność działania, możliwość dostosowania do aktualnych potrzeb przez załączanie/wyłączanie pompy, natychmiastowy efekt, podstawa dla innych metod.

Wady: najdłuższy czas budowy, najwyższy koszt inwestycyjny, najniższe koszty eksploatacji w przypadku zmiennych obciążeń instalacji, jednak w zestawieniu z kosztami inwestycji, szczególnie w przypadku stałych lub minimalnych parametrów pracy zależność kosztów eksploatacji do kosztów inwestycji jest optymalna

2. Zabudowę przewalowej półki sitowej z pianą dynamiczną.

Zalety: zapewnienie dostępu do kontroli lub konserwacji poziomów zraszania bez konieczności zabudowy rusztowania od poz.0,0 m.

Wady: wzrost oporów przepływu spalin przez absorber, większych niż w przypadku zabudowy najwyższego poziomu zraszania.

3. Zabudowę instalacji dozowania kwasu organicznego.

Zalety: dla stałych warunków pracy najniższy koszt eksploatacji (dla zmiennych warunków koszty nie są optymalne), najniższy koszt inwestycyjny, najkrótszy czas zabudowy niewymagający odstawienia instalacji odsiarczania.

Wady: zagrożenia dla bezpieczeństwa nie tylko w trakcie pracy układu, ale i podczas rozładunku i składowania; brak optymalnej elastyczności reakcji dla szybkozmiennych warunków pracy.

LITERATURA

- [1] Bartosiewicz A., Chrostowski K., Kowalczyk B., *Doświadczenia eksploatacyjne MIOS w EC Siekierki*, VII Forum Dyskusyjne „Doświadczenia eksploatacyjne IOS”, 16–19 kwietnia 2013 r., Tatrzńska Łomnica, Słowacja
- [2] *Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 12 lutego 1990 r. w sprawie ochrony powietrza przed zanieczyszczeniem* (Dz.U. 1990, nr 15, poz. 92).
- [3] *Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 8 września 1998 r. w sprawie wprowadzania do powietrza substancji zanieczyszczających z procesów technologicznych i operacji technicznych* (Dz.U. 1998, nr 121, poz. 793).

- [4] *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 20 grudnia 2005 r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji* (Dz.U. 2005, nr 260, poz. 2181).
- [5] *Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych* (Dz.U. Unii Europejskiej L 334/17 z dnia 17.12.2010 r.).
- [6] *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 22 kwietnia 2011 r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji* (Dz.U. 2011, nr 11, poz. 558).
- [7] *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 22 kwietnia 2011 r. w sprawie standardów emisyjnych dla niektórych rodzajów instalacji, źródeł spalania paliw oraz urządzeń spalania lub współspalania odpadów* (Dz.U. 2014, poz. 1546)
- [8] *Draft of the revised LCD BREF; Best available techniques (BAT) conclusions for large combustion plants – annex I to Directive 2010/75/EU*. October 2015
- [9] Głomba M., Mazurek J.: *Efekte wynikające z wbudowania w pionowe absorbery natryskowe pólek sitowych*, 12 Konferencja naukowa POL–EMIS, Inżynieria i Ochrona Powietrza, Karpacz, 4–7 czerwca 2014 r.
- [10] Krahl S., Mazurek J., *Selected RAFAKO S.A. research work on wet lime–gypsum flue gas desulphurization method based on the classic spray tower absorbers*, Materiały z konferencji Power Gen, Mediolan 2011 r.
- [11] Mazurek J., Młynarski R., Jurkowski J., *Improving Capacity and Efficiency of Power Units No 5 and 6 FGD Absorbers at PGE Belchatow Power Plant, Poland*, Materiały z konferencji Power Gen, Kolonia 2014 r.
- [12] Mazurek J., Mołas P., *Modernization of the flue gas desulphurisation plants od unit 5 and 6 at the Belchatow power plant, Poland*, VGB Power Tech 11/2015, 54–59
- [13] Mazurek J., Mołas P., Knura P., *Zmiany w przepisach prawa ochrony środowiska Unii Europejskiej (BAT) i przykłady realizacji skutecznych systemów usuwania składników kwaśnych i pyłu*, XIII Konferencja naukowo–techniczna pt. *Realizowane i planowane inwestycje w energetyce. Innowacyjne rekonstrukcje bloków 200 MW. Blok DUO-BIO*”, 10–11 marca 2016 r., Słok k/Belchatowa
- [14] Młynarski R., Jurkowski J., *Wpływ modernizacji bloków na jakość procesów odsiarczania spalin*, PGE Górnictwo i Energetyka Konwencjonalna S.A. Oddział Elektrownia Belchatów, VI Forum Dyskusyjne „Doświadczenia eksploatacyjne IOS”, 16–19 kwietnia 2013 r., Tatrzńska Łomnica, Słowacja.
- [15] Mokrosz W., Nieroda M., Majkowski S., *Badania dozowania kwasu mrówkowego na proces odsiarczania, Badania przemysłowe*. Informacje własne firmy RAFAKO S.A., Rudy, grudzień 2013 r.

MODERNISATION EXAMPLES OF WET FLUE GAS DESULPHURISATION SYSTEMS
RELATING TO ABILITY TO MEET A NEW EMISSION LEVELS DEFINED
IN BAT CONCLUSION

The paper presents achieved parameters of selected wet and semi–dry flue gas desulphurisation plants operated in Poland, relating to ability to meet a new emission levels defined in BAT conclusion for existing conventional power plants. Anticipated changes in EU law may result in necessity of modernisation for many existing FGD plants. RAFAKO successfully applied various methods for improvement of operational output and effectiveness of wet flue gas desulphurisation systems: increase of L/G ratio with additional spray levels installation, installation of overflow perforated shelf with dynamic foam, application of organic acids as process additives. Four completed modernisation projects: two in Belchatow PS (brown coal) and two in Siekierki CHP (hard coal) were presented as an example for improving capacity and efficiency of existing FGD Plants.

*spalanie paliw, budynek jednorodzinny, termomodernizacja,
kotły małej mocy, niska emisja, zanieczyszczenie powietrza,
ocena wpływu na jakość powietrza*

Robert OLENIACZ*, Magdalena KASIETCZUK*, Paulina KĘPKA*

WPLYW RODZAJU SPALANYCH PALIW I DZIAŁAŃ TERMOMODERNIZACYJNYCH NA ODDZIAŁYWANIE BUDYNKU JEDNORODZINNEGO NA JAKOŚĆ POWIETRZA

W pracy omówiono ogólny wpływ rodzaju spalanych paliw i działań termomodernizacyjnych w obrębie budynku jednorodzinnego na emisję wybranych zanieczyszczeń do powietrza. Przedstawiono także przykład oceny wpływu na jakość powietrza budynku mieszkalnego o powierzchni ogrzewanej 185 m², oddanego do użytku w roku 1997, dla trzech okresów jego funkcjonowania, różniących się sposobem ogrzewania i przygotowania ciepłej wody użytkowej oraz stratami ciepła do otoczenia (w związku z dokonanymi zmianami w tym zakresie i termomodernizacjami). W ocenie tej uwzględniono maksymalną i średnią emisję rozpatrywanych substancji zanieczyszczających (NO_x, CO, SO₂, PM10 i B(a)P), oszacowaną metodą wskaźnikową na podstawie mocy stosowanych urządzeń grzewczych i zapotrzebowania na energię wynikającego ze sporządzonych świadectw charakterystyki energetycznej budynku. Obliczenia rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w powietrzu wykonano z wykorzystaniem metodyki referencyjnej. Pozwoliły one na określenie oddziaływania na jakość powietrza analizowanego obiektu w poszczególnych okresach jego funkcjonowania, zarówno przy powierzchni terenu, jak i na wysokości pierwszego piętra sąsiednich budynków mieszkalnych.

1. WPROWADZENIE

Oddziaływanie budynku jednorodzinnego na jakość powietrza jest uzależnione głównie od rodzaju, ilości i jakości paliw stosowanych do celów grzewczych oraz sposobu ich spalania, a także, jak ma to miejsce w przypadku każdego zorganizowanego źródła emisji – od parametrów gazów odlotowych na wylocie emitora i jego wysokości. Ilość spalanych paliw może zostać ograniczona poprzez poprawę efektywności energetycznej budynku i stopnia wykorzystania rozproszonych i dostępnych lokalnie odnawialnych źródeł energii

* AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geodezji Górniczej i Inżynierii Środowiska, Katedra Kształtowania i Ochrony Środowiska, al. A. Mickiewicza 30, 30 059 Kraków.

[10, 18, 20, 22, 28]. Najlepsze rezultaty w zakresie poprawy bilansu energetycznego możliwe są w przypadku budynku o stosunkowo niskiej izolacyjności i małej sprawności systemu grzewczego [34]. Realizowane w tym celu działania termomodernizacyjne wiążą się z dodatkowymi korzyściami ekonomicznymi i ekologicznymi [9, 15, 23, 31, 34, 35]. Wśród tych ostatnich najistotniejsze znaczenie wydaje się mieć zmniejszenie emisji do powietrza zanieczyszczeń powstających w wyniku spalania paliw. O ile poprawa izolacyjności przegród budowlanych zwykle cechuje się trwałymi i pożądanymi efektami, to rodzaj spalanych paliw i użytkowanych urządzeń grzewczych może podlegać pewnym zmianom, nie zawsze korzystnym z punktu widzenia wpływu na jakość powietrza. Spotykane są w tym zakresie wszelkie możliwe przypadki, włącznie z przechodzeniem na paliwa mniej ekologiczne oraz spalaniem w paleniskach domowych odpadów [32, 33]. Wykorzystanie do celów grzewczych najbardziej ekologicznego paliwa kopalnego, jakim jest w chwili obecnej gaz ziemny, wiąże się ze znacznie większymi kosztami ogrzewania w porównaniu z najtańszymi paliwami, jakimi są biomasa i węgiel [6, 39].

W pracy scharakteryzowano ogólny wpływ rodzaju spalanych paliw i możliwych działań termomodernizacyjnych na emisję wybranych zanieczyszczeń do powietrza z indywidualnie ogrzewanych budynków, a także przedstawiono zmiany wpływu na jakość powietrza przykładowego budynku jednorodzinnego, obrazujące trzy okresy jego funkcjonowania: stan pierwotny, pośredni i aktualny. Wyróżnikami ww. okresów były dokonane w tym budynku zmiany w sposobie jego ogrzewania (zastąpienie kotła węglowego kotłem gazowym, a następnie kominkiem na drewno) i przygotowania ciepłej wody użytkowej (zastąpienie podgrzewacza gazowego pojemnościowego bez obiegu cyrkulacyjnego systemem z obiegiem cyrkulacyjnym, opartym na wymienniku c.w.u. przy nowym kotle gazowym) oraz przeprowadzone działania z zakresu zwiększenia izolacyjności przegród budowlanych (wymiana stolarki okiennej i drzwiowej, docieplenie ścian zewnętrznych, docieplenie stropu nad poddaszem).

2. EMISJA ZANIECZYSZCZEŃ DO POWIETRZA Z URZĄDZEŃ GRZEWCZYCH STOSOWANYCH W BUDOWNICTWIE JEDNORODZINNYM

Do ogrzewania budynków jednorodzinnych zwykle wykorzystywane są różnej klasy kotły grzewcze, kominki i/lub tradycyjne piece (gazowe, olejowe lub na paliwo stałe) [25]. Alternatywnie stosowane są pompy ciepła lub ogrzewanie elektryczne. Do niezależnego przygotowania c.w.u. najczęściej używane są podgrzewacze gazowe (przepływowe) lub elektryczne (przepływowe lub pojemnościowe), zastępowane ewentualną instalacją solarną. Możliwe jest także występowanie dodatkowych palenisk związanych z przygotowaniem posiłków (kuchnie lub piece kuchenne, gazowe lub na paliwo stałe).

W przypadku stosowania jako źródła ciepła procesu spalania paliw, urządzenia grzewcze stanowią jednocześnie źródło emisji zanieczyszczeń do powietrza. Kluczowy jest rodzaj spalane go paliwa oraz sposób jego spalania. Średnie wskaźniki emisji wybranych zanieczyszczeń powietrza określone w podręczniku inwentaryzacji źródeł emisji EMEP/EEA [7] dla palenisk domowych opalanych węglem, biomasa ą oraz paliwami płynnymi i gazowymi przedstawiono w tabeli 1. Z zestawienia tego wyniku, że największymi wskaźnikami emisji wielu zanieczyszczeń powietrza cechuje się spalanie paliw stałych, a najmniejszymi – spalanie paliw gazowych i płynnych. Emisja SO₂ w głównym stopniu zależy od zawartości siarki w spalonym paliwie, a ta jest z reguły największa w węglu, a najmniejsza w paliwach gazowych i biomase. W emisji benzo(a)pirenu i innych WWA, przoduje spalanie węgla, ale można się tutaj spodziewać bardzo dużego zróżnicowania w zależności od rodzaju spalane go węgla (typu i sortymentu) oraz rodzaju paleniska [7, 42].

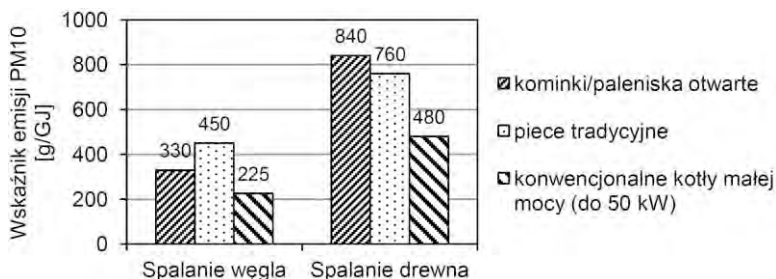
Tabela 1. Średnie wskaźniki emisji wybranych zanieczyszczeń powietrza określone dla palenisk domowych w odniesieniu do ilości energii w spalonym paliwie [7]

Substancja	Jednostka	Rodzaj spalane go paliwa			
		węgiel	biomasa	paliwa płynne	paliwa gazowe
NO _x (jako NO ₂)	g/GJ	110	80	51	51
CO	g/GJ	4600	4000	57	26
NMLZO	g/GJ	484	600	0,69	1,9
SO ₂	g/GJ	900*	11	70	0,3
Pył całkowity	g/GJ	444	800	1,9	1,2
PM10	g/GJ	404	760	1,9	1,2
PM2,5	g/GJ	398	740	1,9	1,2
B(a)P	mg/GJ	230	121	0,08	0,00056
PCDD/F	ng I-TEQ/GJ	800	800	5,9	1,5

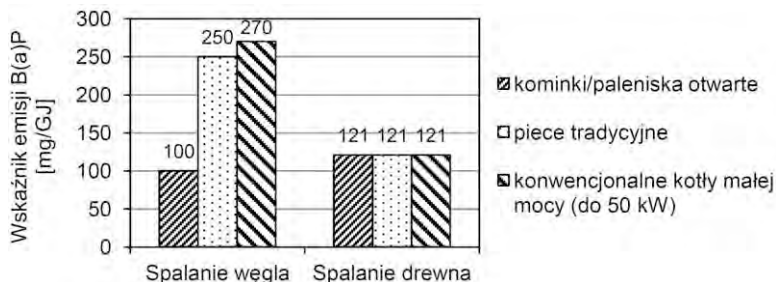
* wskaźnik odpowiadający 1,2% zawartości siarki w węglu o wartości opałowej 24 GJ/Mg i średniemu współczynnikowi zatrzymania siarki w popiele na poziomie 0,1

Do najbardziej uciążliwych zanieczyszczeń, w przypadku których są w Polsce często niedotrzymywane standardy jakości powietrza, należy zaliczyć pył PM10 oraz B(a)P [14, 19]. Ponieważ substancje te są w znacznych ilościach emitowane podczas spalania węgla i drewna w konwencjonalnych urządzeniach grzewczych małej mocy, na rys. 1 i 2 porównano ze sobą średnie wskaźniki ich emisji dla wybranych palenisk domowych na paliwa stałe. Wynika z nich, że zastąpienie węgla polanami drzewnymi w tego typu paleniskach może skutkować wzrostem emisji pyłu drobnego i udziału palenisk domowych w poziomie stężeń PM10 i PM2,5, który i tak w wielu przypadkach jest już bardzo duży [2, 11–13]. Zwiększenie ilości spalanej biomasy kosztem węgla powinno jednak nieco ograniczyć emisję B(a)P oraz oczywiście SO₂. Z drugiej strony może to spowodować wzrost emisji niemetanowych lotnych związków organicznych (NMLZO) i sadzy [3, 4, 7, 8, 27, 30, 41]. W pierwszej fazie spalania bioma-

sy wydziela się aż ok. 70–80% masowo części lotnych, co powoduje, że w przypadku jej spalania w konwencjonalnych piecach i kotłach grzewczych małej mocy (o przestarzałej, prostej konstrukcji), powstają duże ilości produktów niepełnego spalania, w tym także tlenku węgla (CO) [16, 17, 23]. Pewne ograniczenie emisji produktów niepełnego spalania, ale też innych zanieczyszczeń powietrza, możliwe jest poprzez wykorzystanie nowoczesnych kotłów na pelety drzewne i agropelety zasilanych w sposób ciągły (z zasobnikiem i automatycznym podajnikiem) lub periodyczny (przy zachowaniu relatywnie krótkich przerw w dozowaniu) [17], ewentualnie pieców lub kotłów, w których realizowany jest proces zgazowania peletów lub brykietów z biomasy [5].



Rys. 1. Średnie wskaźniki emisji PM10 z wybranych palenisk domowych na paliwa stałe [7]



Rys. 2. Średnie wskaźniki emisji B(a)P z wybranych palenisk domowych na paliwa stałe [7]

W pełni zautomatyzowane kotły na paliwa stałe z palnikiem retortowym lub rynowym posiadające certyfikat klasy 4 lub 5 (wg normy PN-EN 303–5:2012) teoretycznie powinny cechować się także bardzo małą emisją pyłu ogółem – poniżej odpowiednio 60 i 40 $\text{mg}/\text{m}^3_{\text{u}}$ przy 10 % O_2 , co odpowiada wskaźnikowi emisji rzędu 20–30 g/GJ [7]. W warunkach laboratoryjnych stężenia pyłu w spalinach z kotłów klasy 5 opalanych peletami drzewnymi osiągają poziom ok. 10–25 $\text{mg}/\text{m}^3_{\text{u}}$ (przy 10 % O_2) [29, 36], co w porównaniu z kotłami spełniającymi wymogi choćby klasy 3 pozwala na uzyskanie redukcji emisji pyłu w wysokości co najmniej 80 %. W przypadku niektórych kotłów automatycznych opalanych węglem w postaci ekogroszku stężenia

pyłu mogą zostać obniżone do poziomu ok. 22–30 mg/m³_u (przy 10 % O₂) [36]. Jeszcze większa redukcja tych stężeń (do poziomu ok. 10–15 mg/m³_u) możliwa jest poprzez np. zastosowanie elektrofiltru [40]. Niestety poziom emisji pyłu znany z certyfikatów wydawanych przez laboratoria akredytowane nie zawsze jest możliwy do utrzymania w warunkach eksploatacyjnych [21, 26].

Roczna emisja zanieczyszczeń wynikająca z ogrzewania budynków jednorodzinnych może zostać obniżona nie tylko poprzez usprawnienie systemu grzewczego i zastosowanie nowoczesnego kotła niskoemisyjnego na paliwo stałe lub kotła gazowego czy olejowego, ale także poprzez ograniczenie zużycia paliwa, wynikające ze zmniejszenia zapotrzebowania budynku na ciepło. Jak wynika z pracy [34], roczne zapotrzebowanie na energię końcową na cele centralnego ogrzewania i wentylacji oraz do przygotowania ciepłej wody użytkowej dla nieocieplonego budynku jednorodzinnej typu „kostka” (typowego dla lat 70. i 80. XX wieku) może zostać ograniczone poprzez wymianę stolarki okiennej, ocieplenie ścian i docieplenie stropodachu odpowiednio o: 3,1; 26,2 i 26,5 % w stosunku do stanu pierwotnego. Realizacja całego zakresu ww. działań termomodernizacyjnych i jej rozszerzenie o wymianę instalacji grzewczej (w tym zastąpienie przestarzałego kotła węglowego o sprawności 70 % i mocy nominalnej 24 kW, nowym kotłem węglowym o sprawności 82 % i odpowiednio mniejszej mocy wynikającej ze zredukowanego zapotrzebowania na ciepło), pozwala na zmniejszenie rocznego zapotrzebowania na energię w paliwie na poziomie ok. 59 % [34]. Tym samym możliwe jest uzyskanie redukcji rocznej emisji zanieczyszczeń do powietrza na co najmniej tym samym poziomie, a w praktyce na znacznie większym poziomie, jeśli nowy kocioł cechować się będzie niższymi emisjami średnimi (zależnie od jego klasy i stosowanego paliwa).

3. PRZYKŁADOWA OCENA EFEKTÓW ZMIAN STOSOWANEGO PALIWA I TERMOMODERNIZACJI BUDYNKU JEDNORODZINNEGO

3.1. OBIEKT I METODYKA BADAŃ

Obiektem badań był trzykondygnacyjny (podpiwniczony) budynek jednorodzinny wybudowany w latach 1995–1997 w Przeworsku (woj. podkarpackie), zamieszkiwany przez 4 osoby, o powierzchni i kubaturze pomieszczeń o regulowanej temperaturze powietrza wynoszących odpowiednio 185 m² i 463 m³ oraz kubaturze całkowitej wynoszącej 833 m³. W latach 2005 i 2012 w ramach tego budynku wykonane zostały pewne działania termomodernizacyjne oraz zmieniono sposób jego ogrzewania i przygotowania c.w.u., w tym wykorzystywane do tego celu paliwa (tabela 2).

Tabela 2. Charakterystyka stanu pierwotnego, pośredniego i aktualnego analizowanego budynku

Stan (okres)	Sposób ogrzewania budynku i przygotowania c.w.u., wybrane przegrody budowlane, zastosowane izolacje i ewentualne przeprowadzone termomodernizacje
Stan pierwotny (1997–2005)	<p>Centralne ogrzewanie: kocioł grzewczy zasypowy górnego spalania na paliwo stałe (opalanany węglem kamiennym), o mocy 24 kW; grzejniki miedziano-aluminiowe konwekcyjne z regulacją miejscową.</p> <p>Przygotowanie c.w.u.: podgrzewacz gazowy pojemnościowy o pojemności 80 dm³, instalacja bez obiegu cyrkulacyjnego.</p> <p>Ściany zewnętrzne piwnic (od zewnątrz): tynk cementowo-wapienny (1,5 cm), mur z cegły pełnej (25 cm), szczelina powietrzna (5 cm), mur z cegły pełnej (12 cm), tynk cementowo-wapienny (1,5 cm).</p> <p>Ściany zewnętrzne parteru i poddasza (od zewnątrz): tynk cementowo-wapienny (1,5 cm), mur z pustaka szczelinowego MAX (29 cm), styropian (4 cm), szczelina powietrzna (1 cm), mur z cegły szczelinowej modularnej (9 cm), tynk cementowo-wapienny (1,5 cm).</p> <p>Podłoga na gruncie (od góry): wylewka cementowa (4 cm), podwójna warstwa papy na lepiku (2 cm), beton (10 cm), piasek (15 cm).</p> <p>Strop nad piwnicami: (od dołu): tynk cementowo-wapienny (1,5 cm), strop Ackermanna (18 cm), folia paraizolacyjna, styropian (5 cm), wylewka cementowa (4 cm), parkiet bukowy (2,2 cm).</p> <p>Strop nad parterem (od dołu): tynk cementowo-wapienny (1,5 cm), strop Ackermanna (18 cm), styropian (3 cm), wylewka cementowa (4 cm), parkiet sosnowy (2,2 cm).</p> <p>Powierzchnia pozioma stropu nad poddaszem (od dołu): płyta gipsowo-kartonowa na ruszcie metalowym (1 cm), folia paraizolacyjna, wełna mineralna między jętkami (15 cm), deskowanie.</p> <p>Powierzchnia pochylą stropu nad poddaszem (od dołu): płyta gipsowo-kartonowa (1 cm) na łątach drewnianych, folia paraizolacyjna, wełna mineralna rozprężna między krokiewiami (15 cm), deskowanie pełne (2,5 cm), papa asfaltowa, kontrłaty (2,5 cm), łąty (3 cm), blacha trapezowa powlekana.</p> <p>Stolarka okienna: drewniana, dwuszybowa, o słabych właściwościach termoizolacyjnych. Drzwi zewnętrzne: z drewna sosnowego, nieocieplone.</p>
Stan pośredni (2005–2012)	<p>Centralne ogrzewanie: kocioł gazowy opalany gazem ziemnym GZ50 (typu E), niskotemperaturowy o mocy 12–15 kW, z centralną i miejscową możliwością regulacji instalacji.</p> <p>Przygotowanie c.w.u.: wymiennik przy kotłach gazowych o pojemności 120 dm³, instalacja z obiegiem cyrkulacyjnym.</p> <p>Zakres przeprowadzonych prac termomodernizacyjnych (2005):</p> <ul style="list-style-type: none"> – wymiana stolarki okiennej na okna zespolone dwuszybowe z PVC, – wymiana stolarki drzwiowej zewnętrznej na drzwi ocieplone, – docieplenie ścian zewnętrznych piwnic: styropian (8 cm), tynk cementowo-wapienny na siatce (1,5 cm), płytki klinkierowa (1 cm); – docieplenie ścian zewnętrznych parteru i poddasza: styropian (10 cm), tynk akrylowy na siatce (1,5 cm).
Stan aktualny (od 2012)	<p>Ogrzewanie budynku: kominek opalany drewnem dębowym z rozprowadzeniem ciepłego powietrza kanałem grawitacyjnym, wspomagany w czasie większego zapotrzebowania na ciepło instalacją c.o. opartą na kotłach gazowych niskotemperaturowych o mocy 12–15 kW.</p> <p>Przygotowanie c.w.u.: jak w stanie pośrednim.</p> <p>Docieplenie stropu nad poddaszem (powierzchni poziomej) wełną mineralną o grubości 20 cm (2012).</p>

Dla każdego z wydzielonych w tabeli 2 okresów różniących się stosowanymi instalacjami grzewczymi i izolacyjnością przegród budowlanych wykonano świadectwa charakterystyki energetycznej budynku [38], uwzględniając jego lokalizację w III strefie klimatycznej, dla której, zgodnie z PN-EN 12831:2006, temperatura zewnętrzna Θ_e wynosi -20°C , a średnia roczna temperatura zewnętrzna $\Theta_{m,e}$ wynosi $7,6^{\circ}\text{C}$. Na ich podstawie możliwe było określenie strat ciepła i wskaźników zapotrzebowania na energię pierwotną (EP), końcową (EK) i użytkową (EU), przy czym kluczowy dla oceny zużycia paliw i emisji zanieczyszczeń do powietrza był wskaźnik EK. W obliczeniach tych przyjęto założenie, że system grzewczy pracuje w ciągu doby bez przerw i ograniczeń przez 18 godzin z przerwami trwającymi 6 godzin nocą.

W celu wykonania oceny wpływu na jakość powietrza przedmiotowego budynku dla poszczególnych, analizowanych okresów jego użytkowania, oszacowano zużycie paliw (i energii w paliwach) do celów grzewczych i przygotowania c.w.u. oraz obliczono emisję zanieczyszczeń z poszczególnych źródeł z uwzględnieniem skumulowanego w sezonie grzewczym 24-godzinne wariantu maksymalnego i wariantów emisji średniej w sezonie grzewczym i pozagrzewczym. Maksymalne zużycie paliw na cele grzewcze określono w funkcji mocy i sprawności kotłów stosowanych w poszczególnych okresach oraz przyjętej maksymalnej ilości drewna spalane w kominie (stan aktualny). W przypadku podgrzewacza gazowego wykorzystywanego w okresie 1997–2005 (stan pierwotny) założono maksymalnie 1-godzinne zużycie gazu ziemnego na poziomie 25% średniego dziennego jego zapotrzebowania na cele przygotowania c.w.u. Średnie zużycie paliw za okres pracy urządzeń w sezonie grzewczym oszacowano w funkcji odpowiednich składowych zapotrzebowania na energię końcową (z uwzględnieniem korekty związanej z wydzieleniem wariantu maksymalnego), przyjmując, że w ciągu doby budynek jest ogrzewany średnio przez 12 godzin w stanie pierwotnym (kocioł węglowy), 16 godzin w stanie pośrednim (kocioł gazowy) i 18 godzin w stanie aktualnym (kominiek opalany drewnem dębowym). Dla stanu aktualnego założono ponadto średni czas pracy kotła gazowego, wspomagającego dostarczanie energii niezbędnej do ogrzewania i wentylacji oraz służącego do przygotowania c.w.u., na poziomie ok. 6 godzin/dobę. Średnie zużycie gazu ziemnego za okres pracy podgrzewacza lub kotła gazowego w sezonie pozagrzewczym określono na podstawie wyników obliczeń składowej energii końcowej na cele c.w.u. pomniejszonej o wcześniej wyznaczone zapotrzebowanie na energię na te cele w sezonie grzewczym. Założono przy tym, że średni czas pracy w ciągu doby w sezonie pozagrzewczym podgrzewacza gazowego wynosi 5 godzin (stan pierwotny), a kotła gazowego (stan pośredni i aktualny) – 3 godziny.

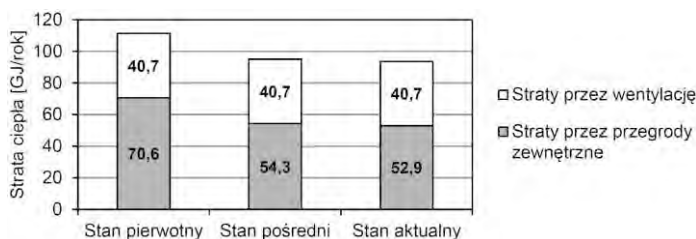
Obliczenia emisji zanieczyszczeń wykonano metodą wskaźnikową, przyjmując dla uproszczenia średnie wskaźniki emisji określone dla poszczególnych rodzajów spalanych paliw, zgodne z tabelą 1. Dla każdego rozpatrywanego okresu eksploatacji budynku oraz wariantu emisji oszacowano również strumienie objętości powstających

spalin oraz ich temperatury i prędkości na wylocie z emitorów, z uwzględnieniem wymiarów poprzecznych poszczególnych przewodów spalinowych.

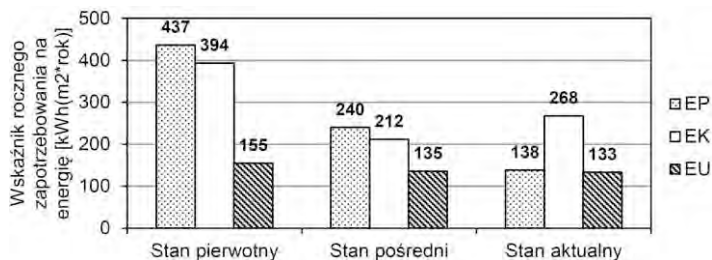
Ocena wpływu na jakość powietrza analizowanego budynku została wykonana zgodnie z referencyjnymi metodykami modelowania poziomów substancji w powietrzu [1, 37], biorąc pod uwagę jednoczesne oddziaływanie wszystkich źródeł emisji pracujących w danym okresie (maksymalnie dwa emitory) oraz sposób odprowadzania spalin. Wysokość obydwu emitorów wynosiła 8,5 m n.p.t., przy czym spaliny z kotła węglowego (stan pierwotny) lub kominka (stan aktualny) odprowadzane były przewodem o przekroju 15×15 cm (emitor 1), a spaliny z kotła gazowego przewodem o średnicy 15 cm wyłożonym rurą ceramiczną (emitor 2).

3.2. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Porównanie obliczonych dla poszczególnych stanów (okresów) eksploatacji budynku strat ciepła do otoczenia oraz wskaźników rocznego zapotrzebowania na energię pierwotną, końcową i użyteczną przedstawiono na rys. 3 i 4.



Rys. 3. Straty ciepła obliczone dla stanu pierwotnego, pośredniego i aktualnego analizowanego budynku



Rys. 4. Wskaźniki rocznego zapotrzebowania na energię pierwotną (EP), końcową (EK) i użyteczną (EU) obliczone dla stanu pierwotnego, pośredniego i aktualnego analizowanego budynku

Z rys. 3 wynika, że pomimo iż w stanie pierwotnym analizowany budynek cechował się już w miarę niskimi całkowitymi stratami ciepła, przeprowadzone termomodernizacje przyniosły zmniejszenie tych strat o prawie 19% (głównie z powodu wykonanego docieplenia ścian zewnętrznych). Jeszcze bardziej uwidoczniło się przy tym znaczenie strat przez wentylację, których udział w całkowitych stratach ciepła w sta-

nie aktualnym osiągnął 43,5%. Najmniejszy wskaźnik rocznego zapotrzebowania na energię końcową uzyskano dla stanu pośredniego, a na energię pierwotną i użyteczną – dla stanu aktualnego (w przypadku energii pierwotnej głównie z powodu zastosowania odnawialnego źródła energii – biomasy). Zastąpienie wysokosprawnego kotła gazowego, stosowanego jako jedyne źródło ciepła w stanie pośrednim, źródłem o dużo mniejszej sprawności (kominkiem na drewno) spowodowało pewien wzrost wskaźnika zapotrzebowania na energię końcową w stanie aktualnym w stosunku do stanu pośredniego.

W tabelach 3 i 4 zestawiono emisje wybranych zanieczyszczeń do powietrza określone dla rozpatrywanego budynku jednorodzinnego z podziałem na przyjęte stany (okresy eksploatacji) i warianty pracy.

Tabela 3. Zestawienie emisji wybranych zanieczyszczeń do powietrza obliczonych dla poszczególnych wariantów pracy emitorów

Rodzaj wariantu	Nr emitora	Czas trwania wariantu [h]	Emisja w wariantcie				
			NO ₂ [kg/h]	CO [kg/h]	SO ₂ [kg/h]	PM10 [kg/h]	B(a)P [mg/h]
Stan pierwotny							
Emisja maksymalna – sezon grzewczy	1	24	0,01462	0,61145	0,11963	0,05370	30,572
	2	24	0,00288	0,00147	0,000017	0,000068	0,000032
Emisja średnia – sezon grzewczy	1	2160	0,00904	0,37791	0,07394	0,03319	18,895
	2	900	0,00222	0,00113	0,000013	0,000052	0,000024
Emisja średnia – sezon pozagrzewczy	1	0	–	–	–	–	–
	2	925	0,00230	0,00117	0,000014	0,000054	0,000025
Stan pośredni							
Emisja maksymalna – sezon grzewczy	1	0	–	–	–	–	–
	2	24	0,00317	0,00161	0,000019	0,000074	0,000035
Emisja średnia – sezon grzewczy	1	0	–	–	–	–	–
	2	2880	0,00212	0,00108	0,000012	0,000050	0,000023
Emisja średnia – sezon pozagrzewczy	1	0	–	–	–	–	–
	2	555	0,00161	0,00082	0,000009	0,000038	0,000018
Stan aktualny							
Emisja maksymalna – sezon grzewczy	1	24	0,00726	0,36288	0,00100	0,06895	10,977
	2	24	0,00193	0,00098	0,000011	0,000045	0,000021
Emisja średnia – sezon grzewczy	1	3240	0,00293	0,14664	0,00040	0,02786	4,436
	2	1080	0,00177	0,00090	0,000010	0,000042	0,000019
Emisja średnia – sezon pozagrzewczy	1	0	–	–	–	–	–
	2	555	0,00161	0,00082	0,000009	0,000038	0,000018

Najlepszy pod względem emisji zanieczyszczeń do powietrza okres funkcjonowania analizowanego budynku to stan pośredni (stosowanie kotła gazowego), w przypadku którego redukcję rocznej emisji NO₂ w stosunku do stanu pierwotnego oszacowano

wano na poziomie 70,6 %, a w przypadku pozostałych rozpatrywanych substancji – na poziomie co najmniej 99,6%. W stanie aktualnym, w związku z przejściem na spalanie biomasy (drewna dębowego) w kominku, efekt ten został znacznie pogorszony. W przypadku pyłu drobnego (PM10), z uwagi na przyjęte w obliczeniach wskaźniki emisji, otrzymano nawet pewien wzrost jego emisji w stosunku do stanu pierwotnego, pomimo zmniejszenia zapotrzebowania na energię końcową i użytkową.

Tabela 4. Całkowita emisja wybranych zanieczyszczeń do powietrza obliczona dla poszczególnych stanów (okresów eksploatacji) budynku

Okres eksploatacji budynku	Emisja całkowita				
	NO ₂ [kg/rok]	CO [kg/rok]	SO ₂ [kg/rok]	PM10 [kg/rok]	B(a)P [g/rok]
Stan pierwotny	24,074	833,100	162,607	73,078	41,547
Stan pośredni	7,074	3,607	0,040	0,167	0,000077
Stan aktualny	12,512	485,273	1,336	91,989	14,636

W tabeli 5 przedstawiono wyniki obliczeń najwyższych wartości ze stężeń maksymalnych 1-godzinnych, 99,8- lub 99,726-percentyla ze stężeń 1-godzinnych w okresie roku oraz stężeń średniorocznych w powietrzu, otrzymanych dla analizowanego budynku w przyjętym obszarze obliczeniowym (1×1 km) przy powierzchni terenu.

Z tabeli tej wynika, że największe oddziaływanie tego budynku na jakość powietrza (z wyjątkiem pyłu PM10) było w stanie pierwotnym. W początkowym okresie jego funkcjonowania, w związku ze stosowaniem tradycyjnego kotła węglowego zasykowego górnego spalania, budynek ten mógł w sezonie grzewczym powodować w szczególności bardzo wysokie stężenia w powietrzu B(a)P, choć przy powierzchni terenu nie stwierdzono możliwości występowania przekroczeń określonej dla tej substancji 1-godzinnej wartości odniesienia D₁ (12 ng/m³ [37]) przez okres dłuższy niż 0,2% czasu w roku. Jak wynika z dodatkowych obliczeń przeprowadzonych na wyższych wysokościach, tego typu przekroczenia mogą mieć niestety miejsce w pobliżu analizowanego budynku (m.in. w odległości ok. 30 m na północ od emitora nr 1) już na wysokości ok. 4–6 m n.p.t. (czyli na wysokości drugiego piętra sąsiednich budynków). W tym miejscu można się spodziewać stężenia maksymalnego 1-godzinnego B(a)P na poziomie ok. 55 ng/m³ (460% wartości odniesienia D₁), a 99,8-percentyla ze stężeń 1-godzinnych w okresie roku na poziomie ok. 17 ng/m³ (142% D₁).

W porównaniu ze stanem pierwotnym w stanie aktualnym (budynek maksymalnie docieplony, ogrzewanie głównie kominkiem opalonym drewnem), uzyskano zmniejszenie najwyższych wartości stężeń średniorocznych i 1-godzinnych B(a)P o ok. 61–74 %, przez co ww. przekroczeń już nie stwierdzono. W przypadku NO₂, CO i SO₂ uzyskana redukcja maksimum ww. stężeń w stosunku do stanu pierwotnego wyniosła odpowiednio ok. 48–71, 35–42 i 99%. W przypadku PM10 wystąpił tutaj z kolei wzrost maksimum stężeń średniorocznych i 1-godzinnych na poziomie odpowiednio 26 i 39% w porównaniu ze stanem pierwotnym.

Tabela 5. Zestawienie wyników obliczeń najwyższych wartości ze stężeń maksymalnych 1-godzinnych (S_{1max}), 99,8- lub 99,726-percentyla ze stężeń 1-godzinnych ($S_{99,8max}/S_{99,726max}$) i stężeń średniorocznych (S_{a_max}) otrzymanych w przyjętym obszarze obliczeniowym dla poszczególnych okresów eksploatacji budynku w odniesieniu do odpowiednich wartości odniesienia (D_1 i D_a) wynikających z [37]

Okres eksploatacji budynku	Substancja	S_{1max}		$S_{99,8max}/S_{99,726max}^*$		S_{a_max}	
		$\mu\text{g}/\text{m}^3$ **	% D_1	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ **	% D_1	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ **	% D_1
Stan pierwotny	NO ₂	12,0	6,01	5,48	2,74	0,122	0,31
	CO	414,6	1,38	211,1	0,70	4,24	-
	SO ₂	80,9	23,1	39,9	11,41	0,829	4,14
	PM10	18,2	6,49	9,27	3,31	0,186	0,47
	B(a)P	20,7	172,3	10,6	88,0	0,212	21,2
Stan pośredni	NO ₂	2,366	1,18	1,27	0,63	0,036	0,09
	CO	1,206	0,0040	0,646	0,0022	0,018	-
	SO ₂	0,014	0,0041	0,007	0,002	0,0002	0,001
	PM10	0,028	0,0099	0,015	0,0053	0,00042	0,0011
	B(a)P	0,000026	0,0002	0,000014	0,0001	0,0000004	0,00004
Stan aktualny	NO ₂	3,51	1,75	2,12	1,06	0,063	0,16
	CO	267,3	0,89	90,2	0,30	2,47	-
	SO ₂	0,74	0,21	0,23	0,07	0,007	0,03
	PM10	25,34	9,05	8,53	3,05	0,234	0,59
	B(a)P	8,06	67,2	2,71	22,6	0,075	7,46

* $S_{99,726max}$ – dotyczy SO₂, $S_{99,8max}$ – dotyczy pozostałych substancji

** w przypadku B(a)P [ng/m³]

Zgodnie z przewidywaniami, najmniej uciążliwym dla jakości powietrza okazał się pośredni okres eksploatacji analizowanego budynku (użytkowanie tylko kotła gazowego). W okresie tym w przypadku większości z emitowanych substancji (z wyjątkiem NO₂) stężenia powodowane w powietrzu uzyskano na pomijalnie małym poziomie (poniżej 0,01% odpowiednich wartości odniesienia).

4. PODSUMOWANIE

Uciążliwość budynku jednorodzinnego dla jakości powietrza w silnym stopniu zależy od jego efektywności energetycznej i rodzaju stosowanych źródeł ciepła. Potwierdzają to przedstawione w pracy wyniki oceny wpływu na jakość powietrza przykładowego budynku tego typu (o powierzchni ogrzewanej 185 m²), przeprowadzonej dla trzech okresów jego funkcjonowania, uwzględniających zmiany w sposobie ogrzewania i przygotowania ciepłej wody użytkowej oraz izolacyjności zewnętrznych przegród budowlanych. Przy w miarę już wysokim stopniu docieplenia ścian i stropodachu, o emisji zanieczyszczeń do powietrza i w konsekwencji stopniu oddziaływania na jakość powietrza decyduje głównie rodzaj spalanych paliw i stosowanych palenisk.

Najbardziej uciążliwe pod tym względem jest spalanie węgla w tradycyjnych piecach i kotłach zasypowych górnego spalania.

Modne w ostatnich latach zastępowanie węgla biomasą drzewną, poza ewidentnymi korzyściami w postaci np. zmniejszenia emisji do powietrza SO_2 i przeważnie też B(a)P, może jednak spowodować zwiększenie emisji innych zanieczyszczeń, np. pyłu drobnego. Dotyczy to m.in. spalania polan drewna w wykorzystywanych do celów grzewczych kominkach charakteryzujących się niską sprawnością, których niewłaściwa eksploatacja może wiązać się z podwyższoną emisją wielu substancji, w tym pyłu PM_{10} i $\text{PM}_{2,5}$ oraz produktów niepełnego spalania (CO , NMLZO, WWA).

Kluczowy wydaje się być więc dobór stosowanego źródła ciepła. Najlepsze efekty w redukcji emisji zanieczyszczeń do powietrza i wpływu na jakość powietrza da zastosowanie takich odnawialnych źródeł energii, jak energia solarna i geotermalna (kolektory słoneczne i pompy ciepła), a także kotłów gazowych lub olejowych oraz w nieco mniejszym stopniu nowoczesnych kotłów na paliwo stałe klasy 4 lub 5 (wg normy PN-EN 303–5:2012). Wskazane jest zatem wprowadzenie zmian prawnych umożliwiających szybsze wdrażanie energetyki prosumenckiej i budowę domów „zero-energetycznych” oraz promowanie niskoemisyjnych źródeł spalania.

Praca powstała w ramach badań statutowych AGH nr 11.11.150.008.

LITERATURA

- [1] BOGACKI M., OLENIACZ R., *Referencyjna metodyka modelowania poziomów substancji w powietrzu na tle innych modeli obliczeniowych*, Inżynieria Środowiska, 2004, t. 9, z. 1, 35–45.
- [2] BORREGO C. et al., *Contribution of residential wood combustion to PM_{10} levels in Portugal*, Atmospheric Environment, 2010, Vol. 44, No. 5, 642–651.
- [3] CALVO A.I. et al., *Residential wood combustion in two domestic devices: Relationship of different parameters throughout the combustion cycle*, Atmospheric Environment, 2015, Vol. 116, 72–82.
- [4] CERQUEIRA M. et al., *Formaldehyde and acetaldehyde emissions from residential wood combustion in Portugal*, Atmospheric Environment, 2013, Vol. 72, 171–176.
- [5] CHEN Y. et al., *Efficiencies and pollutant emissions from forced-draft biomass-pellet semi-gasifier stoves: Comparison of International and Chinese water boiling test protocol*, Energy for Sustainable Development, 2016, Vol. 32, 22–30.
- [6] DZIEDZIC T., *Koszty stosowania gazowych kotłów grzewczych kondensacyjnych, w stosunku do kotłów gazowych niskotemperaturowych i kotłów opalanych paliwami stałymi*, Nafta-Gaz, 2010, Vol. 66, nr 8, 695–703.
- [7] EEA: *EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook 2013*, Technical report No 12/2013, <http://www.eea.europa.eu/publications/emep-eea-guidebook-2013> (dostęp: 31.03.2016).
- [8] EVTYUGINA M. et al., *VOC emissions from residential combustion of Southern and mid-European woods*, Atmospheric Environment, 2014, Vol. 83, 90–98.
- [9] FERREIRA M., ALMEIDA M., *Benefits from energy related building renovation beyond costs, energy and emissions*, Energy Procedia, 2015, Vol. 78, 2397–2402.

- [10] GAJ K., PAKULUK A., *Efekty ekologiczne zastosowania kolektorów słonecznych w domu jednorodzinym*, Polska Energetyka Słoneczna, 2010, nr 2–4, 49–53.
- [11] GLASIUS M. et al., *Characterization of particles from residential wood combustion and modelling of spatial variation in a low-strength emission area*, Atmospheric Environment, 2008, Vol. 42, No. 37, 8686–8697.
- [12] HŁAWICZKA S. i in., *Nowe podejście do oceny niskiej emisji z ogrzewania mieszkań w kształtowaniu stężeń pyłu na obszarze gminy. II. Modelowanie stężeń pyłu*, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, 2012, nr 51, 22–46.
- [13] HOVORKA J. et al, *Wood combustion, a dominant source of winter aerosol in residential district in proximity to a large automobile factory in Central Europe*, Atmospheric Environment, 2015, Vol. 113, 98–107.
- [14] IWANEK J. i in., *Zanieczyszczenie powietrza wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi w Polsce w 2012 r.*, Państwowy Monitoring Środowiska – IOŚ, Warszawa 2013.
- [15] JAWORSKA-MICHAŁOWSKA M., *Ekologiczny aspekt termomodernizacji – wybrane zagadnienia*, Czasopismo Techniczne z. 18 (rok 107), Architektura z. 8-A, 2010, 137–145.
- [16] JUSZCZAK M., *Eksploatacyjne i konstrukcyjne przyczyny nadmiernej emisji tlenu węgla z kotłowni zasilanej drewnem*, Ciepłownictwo, Ogrzewnictwo, Wentylacja, 2010, t. 41, nr 10, 380–387.
- [17] JUSZCZAK M., *Stężenia tlenu węgla i tlenków azotu (NO, NO_x) z kotła o mocy 25 kW zasilanego peletami drzewnymi w sposób periodyczny i ciągły*, Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska, 2013, Vol. 15, nr 3, 17–24.
- [18] KĘSKIEWICZ P., ŚNIECHOWSKA B., DANIELEWICZ J., *Pompy ciepła na tle innych źródeł energii w aspekcie całkowitej efektywności ekonomicznej uwzględniającej oszacowane koszty inwestycyjne oraz eksploatacyjne*, Instal, 2012, nr 2, 27–30.
- [19] KOZIELSKA B., ROGULA-KOZŁOWSKA W., *Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w pyłe zawieszonym w miastach Górnego Śląska*, Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska, 2014, Vol. 16, nr 2, 75–84.
- [20] KRAWCZYK J.M., SUWAŁA W., *Kierunki poprawy efektywności energetycznej w Polsce*, Polityka Energetyczna, 2014, t. 17, z. 4, 225–237.
- [21] KRUCKI A., PILARSKI S., *Analiza i porównanie wyników badań automatycznych kotłów grzewczych na paliwa stałe wyposażonych w palniki retortowe z wymaganiami normy PN-EN 303-5:2012*, Instal, 2014, nr 10, 21–29.
- [22] KOPIETZ-UNGER J., *Zmniejszenie zapotrzebowania na energię poprzez wzrost efektywności energetycznej budynku i działania prosumenckie*, Przegląd Budowlany, 2012, nr 12, s. 44–52.
- [23] KORDYLEWSKI W. (red.): *Spalanie i paliwa*, Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2008.
- [24] KRÓL P., FIRLAĞ S., WĘGLARZ A., *Zintegrowana ocena wpływu budynku jednorodzinnego na środowisko*, Rynek Instalacyjny, 2013, nr 9, 21–25.
- [25] KUBICA K., PARADIZ B., DILARA P., *Small combustion installations: Techniques, emissions and measures for emission reduction*, JRC Scientific and Technical Reports, EC 2007.
- [26] MATUSZEK K., HRYCKO P., *Praca kotła c.o. w warunkach laboratoryjnych i w warunkach rzeczywistej eksploatacji*, Ciepłownictwo, Ogrzewnictwo, Wentylacja, 2013, t. 44, nr 5, 200–205.
- [27] MEYER N.K., *Particulate, black carbon and organic emissions from small-scale residential wood combustion appliances in Switzerland*, Biomass and Bioenergy, 2012, Vol. 36, 31–42.
- [28] MIROWSKI T., *Metody poprawy efektywności energetycznej w gospodarstwach domowych w Polsce*, Polityka Energetyczna, 2012, t. 15, z. 2, 41–56.
- [29] MIROWSKI T., ORZECHOWSKA M., *Wykorzystanie paliw biomasowych w ogrzewnictwie indywidualnym na obszarach zagrożonych niską emisją*, Polityka Energetyczna, 2015, t. 18, z. 4, 75–88.
- [30] MUSIALIK-PIOTROWSKA, A., CIOŁEK J., *Porównanie emisji lotnych związków organicznych podczas spalania drewna*, [w:] *Ochrona powietrza atmosferycznego – wybrane zagadnienia*, pod red. A. Musialik-Piotrowskiej i J.D. Rutkowskiego, Wyd. PZITS nr 898, Wrocław 2012, 215–222.

- [31] NORWISZ J. (red.): Termomodernizacja budynków dla poprawy jakości środowiska, Biblioteka Fundacji Poszanowania Energii, Gliwice 2004.
- [32] OLENIACZ R., BACIK B., SPISZAK M., *Niekontrolowane spalanie odpadów i pozostałości roślinnych na terenach wiejskich – przykład inwentaryzacji źródeł emisji i oceny wpływu na jakość powietrza*, [w:] Inżynieria i ochrona powietrza, pod red. J. Kuroпки i A. Musiałik-Piotrowskiej, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2014, 314–323.
- [33] OLENIACZ R., TOMKOWICZ A., *Uncontrolled combustion of household wastes and vegetation remains in a rural community – questionnaire results*, Geomatics and Environmental Engineering, 2009, Vol. 3, No. 2, 71–79.
- [34] OLENIACZ R., KASIETCZUK M., RZESZUTEK M., *Ocena efektów termomodernizacji budynków jednorodzinnych. 1. Zmniejszenie zużycia ciepła i emisji zanieczyszczeń do powietrza*, Czasopismo Inżynierii Łądowej, Środowiska i Architektury, 2014, t. XXXI, z. 61 (3/I/14), 183–196.
- [35] OLENIACZ R., KASIETCZUK M., RZESZUTEK M., *Ocena efektów termomodernizacji budynków jednorodzinnych. 2. Ograniczenie wpływu na jakość powietrza atmosferycznego*, Czasopismo Inżynierii Łądowej, Środowiska i Architektury, 2014, t. XXXI, z. 61 (3/I/14), 197–215.
- [36] Portal „Małopolska w zdrowej atmosferze” – Niskoemisyjne kotły na paliwa stałe, Małopolski Urząd Marszałkowski, <http://powietrze.malopolska.pl/kotly/> (dostęp: 31.03.2016).
- [37] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 26 stycznia 2010 r. w sprawie wartości odniesienia dla niektórych substancji w powietrzu, Dz. U. 2010., Nr 16, poz. 87.
- [38] Rozporządzenie Ministra Infrastruktury i Rozwoju z dnia 27 lutego 2015 r. w sprawie metodologii wyznaczania charakterystyki energetycznej budynku lub części budynku oraz świadectw charakterystyki energetycznej, Dz.U. 2015, poz. 376.
- [39] SHEN G. et al., *Factors influencing the adoption and sustainable use of clean fuels and cookstoves in China – a Chinese literature review*, Renew. Sustainable Energy Rev., 2015, Vol. 51, 741–750.
- [40] Spółdzielnia Produkcji i Usług „ZGODA WIEPRZ”, <http://www.zgoda-wieprz.pl/126-kotly-grzewcze> (dostęp: 31.03.2016).
- [41] VICENTE E.D. et al., *Influence of operating conditions on chemical composition of particulate matter emissions from residential combustion*, Atmospheric Research, 2015, Vol. 166, 92–100.
- [42] WANG Y. et al., *Influence of different types of coals and stoves on the emissions of parent and oxygenated PAHs from residential coal combustion in China*, Environmental Pollution, 2016, Vol. 212, 1–8.

EFFECTS OF THE TYPE OF BURNED FUEL AND THERMAL RENOVATION ON IMPACT OF SINGLE-FAMILY HOUSE ON AIR QUALITY

The paper discusses the overall impact of the type of burned fuel and thermal renovation actions within a detached house on the emission of some pollutants into the air. It shows also an example of the assessment of the impact on air quality for residential building with a heated area of 185 m², which came into use in 1997, for three periods of its operation with different way of heating and preparing domestic hot water, and heat loss to the environment (due to the changes made in this range by thermal renovation). This assessment takes into account the maximum and average emissions considered pollutants (NO_x, CO, SO₂, PM10, and B(a)P), estimated using emission factors based on the power of used heating devices and energy demand resulting from the prepared energy performance certificates. Calculations of pollutant dispersion in the ambient air was performed using the Polish reference methodology and they have allowed to determine the impact of the analyzed object on air quality at different periods of its operation, both on the ground level and on the first floor of neighboring buildings.

*modelowanie dyspersji zanieczyszczeń powietrza, AERMOD, CALMET,
jakość danych meteorologicznych, jakość danych przestrzennych,
ocena wpływu na jakość powietrza, spalanie osadów ściekowych*

Mateusz RZESZUTEK*, Robert OLENIACZ*

ZASTOSOWANIE SYSTEMU MODELOWANIA AERMOD W OBLICZENIACH DYSPERSJI ZANIECZYSZCZEŃ POWIETRZA W WARUNKACH POLSKICH

W pracy przedstawiono ocenę możliwości wdrożenia systemu modelowania AERMOD na terenie Polski. Zwrócono uwagę na dostępność oraz jakość danych meteorologicznych i przestrzennych, niezbędnych do przeprowadzenia oceny wpływu źródeł emisji na jakość powietrza. Omówiono możliwości wykorzystania poszczególnych narzędzi systemu modelowania i zdefiniowano alternatywne metody przygotowania danych. Efekty zastosowania omawianego systemu modelowania przedstawiono na przykładzie oceny wpływu na jakość powietrza przeprowadzonej dla obiektu rzeczywistego – Instalacji Termicznego Przekształcania Osadów (ITPO) w Łodzi – przy różnych założeniach dotyczących źródeł danych meteorologicznych. W analizie wyników omówiono konsekwencje związane z wykorzystaniem danych meteorologicznych pochodzących ze stacji pomiarowych znajdujących się w dość dużej odległości od źródła emisji. Na podstawie przeprowadzonych analiz stwierdzono, że pomimo pewnych trudności związanych z przygotowaniem danych wejściowych, system modelowania AERMOD z powodzeniem można stosować w warunkach polskich do wykonywania oceny wpływu na jakość powietrza m.in. punktowych źródeł emisji. Wskazano także na możliwość rozwiązania problemu nieodpowiedniej jakości danych meteorologicznych poprzez użycie prognostycznych modeli meteorologicznych lub diagnostycznego modelu CALMET.

1. WPROWADZENIE

AERMOD jest stacjonarnym, gaussowskim modelem dyspersji zanieczyszczeń powietrza, rekomendowanym przez Amerykańską Agencję Ochrony Środowiska (U.S. EPA) do wykonywania obliczeń w odległości do 50 km od źródła emisji [36]. W 2006 roku oficjal-

* AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geodezji Górniczej i Inżynierii Środowiska, Katedra Kształtowania i Ochrony Środowiska, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków.

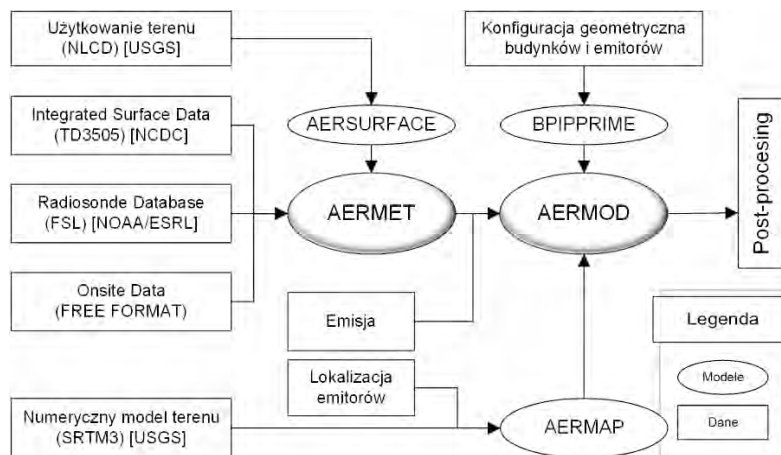
nie zastąpił on wcześniejszy model ISC3 [39] stosowany do celów regulacyjnych na terenie Stanów Zjednoczonych i jest nieprzerwanie udoskonalany (ostatnia wersja tego modelu została udostępniona w czerwcu 2015 r.). System modelowania AERMOD jest też powszechnie stosowany na świecie do celów naukowych i badawczych oraz analiz porównawczych względem innych regulacyjnych systemów modelowania dyspersji zanieczyszczeń powietrza [2, 4, 8, 10, 15, 17, 27]. W wielu pracach naukowych skupiono się na porównaniu modelu AERMOD z systemem modelowania CALMET/CALPUFF z uwagi na fakt, że obydwa modele mogą być stosowane w ocenie wpływu na jakość powietrza w skali do 50 km w skomplikowanym terenie [7, 9, 21, 24, 31-33]. Powyższe prace nie wskazują jednoznacznie, który model dyspersji zanieczyszczeń powietrza jest lepszym rozwiązaniem. Z jednej strony system AERMOD jest znacznie łatwiejszy w zastosowaniu w porównaniu do modelu CALPUFF, z drugiej strony CALPUFF pozwala zazwyczaj uzyskać lepsze wyniki w porównaniu do obserwacji. Wymaga on jednak przeprowadzenia wielu symulacji procesora meteorologicznego w celu odpowiedniego dostosowania pola wiatru [24]. Natomiast stacjonarny model AERMOD z reguły przeszacowuje wyniki obliczeń, stąd jest lepszym rozwiązaniem z punktu wymagań regulacyjnych [24]. Potwierdzenie powyższego stwierdzenia zawarto również w pracy [12], w której w opinii autora w skali lokalnej do celów regulacyjnych powinien być stosowany system modelowania AERMOD. Zaletą tego modelu jest dobra dokładność w zakresie obliczeń dyspersji zanieczyszczeń powietrza z takich źródeł emisji jak kopalnie odkrywkowe [31-32], czy transportu drogowego dla emitorów liniowych ulokowanych w otwartej, niezabudowanej przestrzeni [11].

W niniejszej pracy oceniono możliwość wdrożenia systemu modelowania AERMOD w warunkach polskich na przykładzie kilku symulacji przeprowadzonych dla Instalacji Termicznego Przekształcania Osadów (ITPO) w Łodzi, różniących się ze względu na wprowadzone dane wejściowe. Omówiono możliwości wykorzystania poszczególnych elementów systemu modelowania służących do przygotowania danych wejściowych, w tym danych meteorologicznych i przestrzennych. Zbadano dostępność oraz jakość danych meteorologicznych i określono wpływ zastosowania danych meteorologicznych pochodzących ze stacji zlokalizowanych w różnej odległości od źródła emisji na wyniki obliczeń maksymalnych stężeń 1-godzinnych (S_1) i średniorocznych (S_a). Powyższe analizy pozwoliły na wykazanie problemów związanych z wdrożeniem systemu modelowania AERMOD w Polsce oraz wskazanie alternatywnych rozwiązań wybranych problemów z uwzględnieniem najnowszych metod i narzędzi stosowanych na świecie.

2. OPIS SYSTEMU MODELOWANIA AERMOD

System modelowania AERMOD składa się z właściwego modelu dyspersji AERMOD oraz wielu narzędzi służących do przygotowania danych wejściowych: meteorologicznych

(AERMET), konfiguracji budynków wpływających na rozprzestrzenienia się zanieczyszczeń w pobliżu źródła emisji (BPIPRIME), ukształtowania terenu (AERMAP) oraz właściwości powierzchni terenu (AERSURFACE) [38]. Pełne sformułowanie modelu oraz jego ocena opracowana na podstawie 17 eksperymentów badawczych (polowych i w tunelu aerodynamicznym) zastała zawarta w cyklu dwóch publikacji naukowych [5, 22]. Rys. 1 przedstawia schemat systemu modelowania AERMOD z uwzględnieniem narzędzi przygotowania danych wejściowych oraz wybrane źródła i formaty danych.



Rys. 1. Schemat systemu modelowania AERMOD

Model AERMOD jest zaliczany do modeli drugiej generacji smugi Gaussa, w których stosowana jest formuła Gaussa dla stabilnych i neutralnych warunków atmosferycznych, a w przypadku niestabilnych stanów atmosfery stosowane są formuły pół-empiryczne [12]. Model ten uwzględnia wiele czynników mogących wpływać na rozprzestrzenianie zanieczyszczeń w powietrzu atmosferycznym, stąd charakteryzuje się stosunkowo dużymi wymaganiami ze względu na dane wejściowe [38].

Podstawowym narzędziem tego systemu jest AERMAP, który służy do przygotowania dowolnej polarnej lub kartezjańskiej sieci receptorów obliczeniowych wraz z opowiadającą im wysokością n.p.m. i wysokością wzgórza zastępczego, służącą do wyznaczenia linii podziału smugi. AERMAP obsługuje tylko wybrane formaty danych numerycznego modelu terenu (NMT) w skali globalnej, stąd dane SRTM3 wymagają wcześniejszej konwersji do formatu zgodnego ze standardem USGS DEM, którą swobodnie można wykonać w oprogramowaniu typu GIS [40].

BPIPRIME jest opcjonalnym narzędziem stosowanym wyłącznie dla emitorów punktowych w celu przygotowania specyficznych wymiarów budynków względem lokalizacji emitora i uwzględnienia potencjalnego efektu cienia aerodynamicznego wytwarzanego przez te budynki. Efekt ten powodować może gwałtowne opadanie smugi po stronie zewnętrznej budynku. Zaletą tego narzędzia jest możliwość uruchomienia procesu dla kilku-

nastu emitorów i budynków mogących oddziaływać względem siebie. Wykonanie tej operacji w sposób analogowy mogło być bardzo czasochłonne. Z drugiej strony narzędzie BPIPPRIME posiada możliwość pracy w układzie lokalnym lub w układzie odniesienia WGS84 przy odwzorowaniu UTM zgodnym z preprocesorem AERMAP [40-41].

Ostatnią ścieżkę przygotowania danych wejściowych (oprócz danych emisyjnych), stanowi proces przygotowania danych meteorologicznych za pomocą preprocesora właściwości powierzchni AERSURFACE [34] i modelu meteorologicznego AERMET [37]. AERSURFACE obsługuje tylko układy współrzędne właściwe dla terytorium Ameryki Północnej, stąd nie da się go zastosować w innych regionach. Jednak sam sposób przygotowania danych jest prosty i można wykonać go z pomocą oprogramowania typu GIS. Problem stanowi odpowiednie dopasowanie współczynników charakteryzujących właściwości powierzchni do klas użytkowania terenu stosowanych w zestawie danych Corine Land Cover (CLC), gdyż nie jest on jednoznaczny ze standardem National Land Cover Data (NLCD). Propozycje powiązania danych zostały przedstawione w pracach [20, 23], a opis przyporządkowania współczynników względem kategorii użytkowania terenu zawarty w NLCD znajduje się w instrukcji programu AERSURFACE [27].

Pre-procesor meteorologiczny AERMET wymaga 3-krotnego uruchomienia procesu obliczeniowego w celu: 1) wyekstrahowania danych meteorologicznych z plików archiwalnych i oceny jakości danych, 2) scalenia wyekstrahowanych danych w jeden plik, 3) obliczenia parametrów mikroklimatycznych i utworzenia plików danych wejściowych dla modelu AERMOD. W pierwszym etapie należy wyekstrahować dane pobrane z archiwalnych baz danych (Integrated Surface Data, Radiosonde Database) i skorzystać z danych pomiarowych znajdujących się w bezpośrednim sąsiedztwie lokalizacji źródła emisji, jeśli są dostępne. Na tym etapie wykonywana jest również ocena jakości danych, która pozwala na wstępne odrzucenie, zaakceptowanie, uzupełnienie czy poprawienie istniejących zbiorów danych. W drugim etapie następuje scalenie i uporządkowanie wyekstrahowanych poprzednio danych. Ostatnim procesem jest utworzenie danych wejściowych dla modelu AERMOD i wyznaczenie podstawowych parametrów klasyfikujących stan atmosfery [6, 37]. Wspomniane w niniejszym akapicie bazy danych uwzględniają też dane meteorologiczne dla terenu Polski, jednak zagęszczenie aktywnych punktów pomiarowych jest dosyć małe.

3. PRZYKŁAD ZASTOSOWANIA I OCENY MODELU AERMOD

3.1. METODYKA BADAŃ

Możliwość wykorzystania systemu modelowania AERMOD w modelowaniu dyspersji zanieczyszczeń powietrza w warunkach polskich przeanalizowano na potrzeby niniejszej pracy, wykonując obliczenia dla emisji SO₂ z Instalacji Termicznego Przekształcania Osa-

dów (ITPO) w Łodzi, w której gazy odlotowe odprowadzane są za pomocą dwóch emitatorów o wysokości 25 m. Szerszy opis tego obiektu można znaleźć m.in. w pracach [19, 42]. Emisję SO₂ do powietrza i parametry gazów odlotowych (prędkość i temperatura) określono z krokiem 1 godziny na podstawie wyników pomiarów z systemu ciągłego monitoringu emisji za rok 2012. Przeprowadzono 9 serii obliczeń przy zastosowaniu danych pochodzących z różnych stacji meteorologicznych znajdujących się w odległości do 100 km od źródła emisji. Wykaz stacji meteorologicznych wykorzystanych w niniejszej pracy zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Przypowierzchniowe stacje meteorologiczne wykorzystywane w obliczeniach

Nazwa stacji	USAF	Odległość od emitatora [km]	X [km]	Y [km]	Wysokość [m n.p.m.]
Łódź	124650	4,1	389,510	5732,550	190
Lublinek	121055	4,2	389,471	5730,770	184
Łask	124540	22,3	373,748	5712,780	193
Łęczyce	124520	33,3	373,002	5762,650	150
Tomaszów Maz.	124660	51,4	431,817	5709,560	190
Sulejów	124690	55,4	421,099	5689,360	189
Koło	123450	70,3	340,564	5785,850	117
Wieluń	124550	78,0	330,086	5676,770	201
Kalisz	124350	87,1	298,800	5740,930	140

Z uwagi na nienajlepszą jakość danych meteorologicznych pod względem ilościowym zdecydowano się na przeprowadzenie dodatkowej symulacji warunków meteorologicznych diagnostycznym modelem CALMET [26] w domenie obejmującej położenie wszystkich stacji meteorologicznych (120×140 km), a następnie wyniki uzyskane dla rejonu lokalizacji obiektu badań posłużyły jako wejście do preprocesora AERMET. Zabieg ten pozwolił na uzyskanie pełnego szeregu czasowego danych meteorologicznych, a wyniki otrzymane dla tego procesu obliczeniowego potraktowano jako punkt odniesienia w przeprowadzonej analizie porównawczej. Dane z sondaży aerologicznych pozyskano ze stacji zlokalizowanej w Legionowie. Testowe obliczenia wykazały, że zastosowanie innej, bardziej odległej stacji aerologicznej – we Wrocławiu, dawało praktycznie identyczne wyniki, przez co wybór stacji aerologicznej ma tutaj drugorzędne znaczenie.

Przestrzenne dane ukształtowania terenu pozyskano z bazy SRTM3 i przetworzono je za pomocą preprocesora AERMAP, a dane użytkowania terenu – z bazy CLC. Przygotowano również specyficzne wymiary budynku instalacji spalania w celu uwzględnienia wpływu cienia aerodynamicznego na dyspersję zanieczyszczeń powietrza.

Obliczenia stężeń zanieczyszczeń w powietrzu wykonano dla siatki receptorów o wymiarach 3×3 km i rozdzielczości 25 m. W obliczeniach tych nie uwzględniono procesów suchego i mokrego wymywania zanieczyszczeń gazowych, przemian chemicznych, które w modelu AERMOD dostępne są tylko dla tlenków azotu (NO_x) oraz modułu obli-

czeń dla prędkości wiatru poniżej 0,5 m/s, ponieważ są to opcje niededykowane do celów regulacyjnych, które nie przeszły pełnej oceny [6, 36].

Analizę porównawczą uzyskanych wyników modelowania przeprowadzono na podstawie metodyki oceny modeli zawartej w pracy [3]. Skorzystano z następujących parametrów oceny modeli: błąd systematyczny (FB), geometryczny błąd średni (MG), względne odchylenie standardowe (NMSE), geometryczna średnia wariancja (VG), współczynnik korelacji (R) i wskaźnik FAC2 charakteryzujący jakość modelu. Porównanie przeprowadzono względem rozkładów przestrzennych stężeń maksymalnych 1-godzinnych i średniorocznych. Przykładowe zastosowania powyższej metodyki i problemy związane z interpretacją wskaźników statystycznych opisano m.in. w pracach [3, 30].

3.2. OCENA JAKOŚCI DANYCH METEOROLOGICZNYCH

Przedstawione w tabeli 2 wyniki oceny jakości danych meteorologicznych za rok 2012 dla analizowanych stacji przypowierzchniowych wskazują, że dane te charakteryzują się z reguły wysoką kompletnością z wyłączeniem stacji zlokalizowanych w Łęczycy i Tomaszowie Mazowieckim.

Tabela 2. Ocena kompletności wybranych danych pomiarowych za rok 2012 dla stacji meteorologicznych zlokalizowanych w odległości do 100 km od źródła emisji

Stacja	Kompletność danych pomiarowych [%]									
	Obs.	WD	WS	SLVP	PRES	RHUM	DPTP	TMPD	CLHT	TS
Łódź	96,7	99,1	100	100	100	100	100	100	86,5	100
Lublinek	100	99,0	100	0	100	100	100	100	61,3	61,3
Łask	93,6	91,5	100	98,0	20,9	100	100	100	65,4	89,9
Łęczycy	75,6	90	100	99,1	0	99,1	99,2	100	86,4	100
Tomaszów Maz.	74,4	90	100	99,4	0	100	100	100	87,1	100
Sulejów	96,4	100	100	100	100	100	100	100	90,7	100
Koło	97,1	100	100	98,1	97,7	97,5	97,6	97,5	86,5	100
Wieluń	96,9	100	100	100	100	100	100	100	83,7	100
Kalisz	96,9	100	100	100	100	100	100	100	85,1	100

Objaśnienia: Obs. – liczba obserwacji, WD – kierunek wiatru, WS – prędkość wiatru, SLVP – ciśnienie względem poziomu morza, PRES – ciśnienie atmosferyczne w punkcie lokalizacji stacji, RHUM – wilgotność względna powietrza, DPTP – temperatura suchego termometru, TMPD – temperatura mokrego termometru, CLHT – stopień zachmurzenia, TS – wysokość podstawy chmur

Analiza poszczególnych parametrów meteorologicznych wskazuje, że największe braki występują w przypadku stopnia zachmurzenia (CLHT), dla którego kompletność danych waha się w granicach od 60 do 90 %. Fakt ten może stanowić istotny problem ze względu na wymogi stawiane przez U.S. EPA [35-36], która dopuszcza stosowanie modelu AERMOD, gdy obliczenia zostały przeprowadzone dla 90 % sytuacji meteorologicznych w odniesieniu do roku. Dotrzymanie tego standardu dla przedstawionych danych jest mało prawdopodobne, biorąc pod uwagę fakt, że poszczególne braki da-

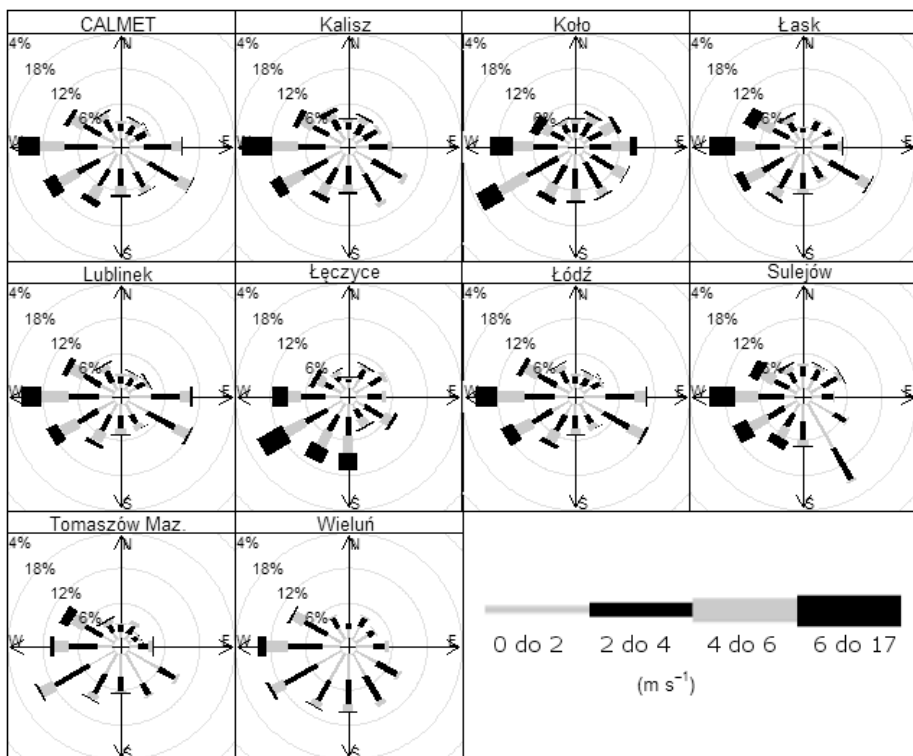
nych nie zawsze występują w tym samym czasie i uwzględniając dodatkowo sytuacje w których występują wiatry poniżej 0,5 m/s, czyli ciszę wiatrową (tabela 3). Mając na uwadze powyższe stwierdzenia, wykonano obliczenia diagnostycznym modelem meteorologicznym CALMET w celu uzyskania pełnego szeregu danych meteorologicznych w punkcie lokalizacji źródła emisji.

Tabela 3. Zestawienie udziałów ciszy i rekordów danych meteorologicznych pominiętych w procesie obliczeń dyspersji przez model AERMOD

Stacja	CALMET	Łódź	Lublinek	Łask	Łęczyce
Procent ciszy (WS < 0,5 m/s)	0,0	5,8	8,9	2,9	1,3
Procent nieprzetworzonych godzin	0,0	4,3	37,4	14,8	43,1
Stacja	Tomaszów Maz.	Sulejów	Koło	Wieluń	Kalisz
Procent ciszy (WS < 0,5 m/s)	2,9	3,2	0,7	2,1	0,9
Procent nieprzetworzonych godzin	33,9	4,0	3,1	3,1	3,1

Istotną wadą danych meteorologicznych dostępnych dla terenu Polski jest brak informacji o opadach atmosferycznych o kroku godzinowym, co uniemożliwia zastosowanie modułów suchego i mokrego wymywania zanieczyszczeń gazowych. W pracy skupiono się na analizie jednego roku kalendarzowego, jednak warto zauważyć, że kryteria regulacyjne określone przez U.S. EPA wymagają przeprowadzenia oceny na podstawie danych meteorologicznych z okresu 5 lat, a ich kompletność musi wynosić 90 % w ujęciu kwartalnym [35]. To także w świetle danych dostępnych w Polsce wydaje się być trudne do spełnienia.

W zależności od lokalizacji stacji meteorologicznych, dane dostępne na tych stacjach mogą się między sobą znacznie różnić, m.in. w zakresie róż wiatrów (rys. 2), tak więc należy zachować szczególną ostrożność przy wyborze odpowiednich danych meteorologicznych w systemie modelowania AERMOD. Jak wynika z danych zamieszczonych na rys. 2, odległość od źródła emisji nie zawsze jest dobrym parametrem podobieństwa warunków meteorologicznych, gdyż np. róża wiatrów dla najbardziej odległej z rozpatrywanych stacji (Kalisz) jest bardzo podobna do róży otrzymanej za pomocą modelu CALMET dla punktu lokalizacji rozpatrywanego emitora. Niekoniecznie może być już jednak zachowana wysoka zgodność tych danych w przypadku porównania parami szeregów czasowych. Gdy stacje meteorologiczne znajdują się w dużej odległości od emitora, decyzja o ich wyborze powinna być poprzedzona szerszą analizą uwzględniającą warunki orograficzne. Tego typu analiza wykonana dla analizowanego przypadku wykazała duże powinowactwo pomiędzy wartościami modelowymi (CALMET), a różami wiatrów uzyskanymi dla stacji Lublinek i Łódź. Związane jest to z umiejscowieniem ww. stacji w bardzo bliskiej odległości od źródła emisji i udowadnia, że model CALMET prawidłowo odzwierciedla ogólne trendy zmian prędkości i kierunku wiatru. Niestety podobieństwo w różach wiatrów nie zawsze będzie przekładało się na uzyskanie podobnych wyników obliczeń stężeń zanieczyszczeń w powietrzu przy powierzchni terenu.



Rys. 2. Graficzne przedstawienie róż wiatru dla wybranych stacji meteorologicznych za rok 2012

Przedstawiony w tabeli 3 procent pominiętych rekordów danych meteorologicznych przez model AERMOD wskazuje, że skorzystanie na potrzeby obliczeń dyspersji zanieczyszczeń w powietrzu z danych stacji Lubliniek, Łask, Łęczyce i Tomaszów Mazowiecki byłoby niereprezentatywne z powodu niedotrzymania warunku kompletności danych. O ile w przypadku stacji Łask można by było ewentualnie jeszcze zastosować procedurę uzupełnienia danych, korzystając z jednej z metod opisanych w [35], to w przypadku pozostałych ww. stacji jest to praktycznie niemożliwe do zrealizowania z powodu zbyt dużej liczby brakujących danych. Wyniki symulacji modelem CALMET wskazują, że w punkcie lokalizacji źródła emisji nie występuje cisza, co wydaje się być sprzeczne z udziałami cisz zarejestrowanymi na poszczególnych stacjach. Jest to jednak efektem dokonanej przez model CALMET ekstrapolacji prędkości wiatru z 10 m (wysokość anemometru na stacji) do 20 m (wysokość obliczeniowa).

3.3. ANALIZA WYNIKÓW OBLICZEŃ

Ocena wpływu na jakość powietrza analizowanego obiektu (ITPO w Łodzi), może być oparta na analizie wyników obliczeń najwyższych wartości ze stężeń maksymal-

nych 1-godzinnych i stężeń średniorocznych, choć możliwe jest także uzyskanie wyników obliczeń z innym dowolnym krokiem czasowym. Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli 4, pierwsze cztery najwyższe wartości ze stężeń maksymalnych 1-godzinnych SO₂ uzyskane w siatce obliczeniowej dla poszczególnych wariantów danych meteorologicznych wykazują pewne rozbieżności, mieszczące się w granicach od -18 do +14% w porównaniu z wariantem odniesienia (CALMET). Ponieważ w przypadku wysokich wartości stężeń model AERMOD charakteryzuje się ogólnym przeszacowaniem wyników obliczeń względem obserwacji [7, 24], zastosowanie w niniejszej pracy danych pochodzących z niektórych niereprezentatywnych stacji meteorologicznych nie powinno jednak spowodować uzyskania wyników modelowania stężeń maksymalnych 1-godzinnych na poziomie niższym niż rzeczywiste stężenia powodowane przez oceniany obiekt w powietrzu.

Tabela 4. Zestawienie pierwszych czterech najwyższych stężeń maksymalnych 1-godzinnych (S_{1_max}) i średniorocznych (S_{a_max}) SO₂ w powietrzu otrzymane dla rozpatrywanych wariantów obliczeniowych

Wariant (źródło danych meteorologicznych)	S_{1_max} [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]				S_{a_max} [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]			
	1max	2max	3max	4max	1max	2max	3max	4max
CALMET	23,5	20,7	19,1	18,2	1,65	1,27	1,22	1,16
Łódź	22,0	20,2	18,9	18,4	2,21	1,93	1,72	1,67
Lublinek	22,5	21,9	21,6	20,6	1,94	1,58	1,53	1,43
Łask	26,7	21,3	20,2	19,9	1,88	1,53	1,49	1,38
Łęczyce	21,3	17,8	16,5	15,0	1,57	1,34	1,13	1,04
Tomaszów Maz.	20,5	18,2	17,2	17,0	1,73	1,41	1,39	1,20
Sulejów	20,2	19,2	17,6	17,1	1,59	1,32	1,27	1,14
Koło	19,4	19,3	17,2	17,0	1,74	1,47	1,21	1,20
Wieluń	20,0	19,0	17,9	17,5	1,74	1,32	1,30	1,27
Kalisz	20,5	19,4	16,7	16,0	1,71	1,42	1,31	1,23

Analiza czterech najwyższych maksimum stężeń średniorocznych wskazuje, że największe rozbieżności względem symulacji przeprowadzonej dla wariantu CALMET występują w przypadku wariantów obliczeniowych opartych na danych pochodzących ze stacji Łódź, Lublinek i Łask (średnie zawyżenie tych maksimum o odpowiednio 43, 23 i 19 %). Jest to związane z dwoma czynnikami – ekstrapolacją przez model CALMET danych meteorologicznych do wysokości 20 m oraz niekompletnością danych pomiarowych, która dla ww. stacji wynosiła odpowiednio 10, 46 i 18%. W przypadku pozostałych stacji odchylenia względem wartości odniesienia (CALMET) wystąpiły na niższym poziomie (około $\pm 15\%$).

Szerszych wniosków może dostarczyć analiza wykonana za pomocą wskaźników statystycznych oceny modeli dyspersji zanieczyszczeń powietrza z uwzględnieniem wszystkich 1440 receptorów obliczeniowych (tabela 5). Przedstawione wartości FB oraz ujemnych i dodatnich komponentów wskazują, że zarówno w przypadku stężeń maksymalnych 1-godzinnych, jak i stężeń średniorocznych mamy do czynienia z regu-

ły z zaniżeniem wyników modelowania w porównaniu do wariantu odniesienia (CALMET). Wartości ujemnych i dodatnich komponentów FB potwierdzają słuszność tego stwierdzenia, gdyż jak wskazuje parametr FB_{FP} praktycznie nie występują zawyżenia wyników modelowania względem obliczeń wykonanych dla danych meteorologicznych przygotowanych modelem CALMET. W przypadku stężeń maksymalnych 1-godzinnych zdecydowanie większe odchylenie względem wariantu odniesienia występuje dla wariantów cechujących się niską kompletnością danych meteorologicznych. Z drugiej strony zastosowanie danych meteorologicznych pochodzących z różnych, niekoniecznie reprezentatywnych lokalizacji, pozwala na uzyskanie podobnych wyników obliczeń tych stężeń, pod warunkiem zachowania wysokiej kompletności danych.

Tabela 5. Zestawienie wskaźników statystycznych oceny wyników modelowania dla poszczególnych wariantów obliczeniowych (źródeł danych meteorologicznych) w stosunku do wariantu odniesienia (modelu CALMET)

Stężenie	Wariant	FB	FB_{FN}^*	FB_{FP}^{**}	MG	VG	NMSE	R	FAC2
Stężenia maksymalne 1-godzinne	Łódź	0,52	0,53	0,01	1,67	1,46	0,58	0,88	0,71
	Lublinek	0,48	0,49	0,01	1,57	1,37	0,53	0,84	0,75
	Łask	0,64	0,65	0,01	1,94	1,83	0,83	0,85	0,52
	Łęczyce	0,61	0,62	0,01	1,77	1,69	0,81	0,83	0,60
	Tomaszów Maz.	0,43	0,44	0,01	1,42	1,27	0,46	0,87	0,83
	Koło	0,24	0,30	0,06	1,12	1,21	0,31	0,83	0,89
	Sulejów	0,18	0,27	0,09	1,03	1,26	0,30	0,77	0,86
	Wieluń	0,29	0,33	0,04	1,24	1,23	0,32	0,83	0,87
	Kalisz	0,24	0,31	0,07	1,15	1,29	0,32	0,78	0,82
Stężenia średnioroczne	Łódź	0,29	0,30	0,01	1,31	1,12	0,42	0,95	0,97
	Lublinek	0,25	0,28	0,03	1,23	1,15	0,58	0,92	0,91
	Łask	0,33	0,34	0,01	1,31	1,14	0,51	0,95	0,96
	Łęczyce	0,28	0,34	0,06	1,29	1,26	0,65	0,91	0,84
	Tomaszów Maz.	0,31	0,33	0,02	1,34	1,23	0,45	0,95	0,84
	Koło	0,24	0,28	0,04	1,17	1,13	0,41	0,95	0,98
	Sulejów	0,26	0,33	0,07	1,14	1,29	0,59	0,93	0,87
	Wieluń	0,21	0,24	0,03	1,13	1,13	0,28	0,97	0,94
	Kalisz	0,23	0,26	0,03	1,12	1,11	0,35	0,96	0,94

* FN – ujemny komponent błędu systematycznego FB

** FB – dodatni komponent błędu systematycznego FB

Należy podkreślić, że zestawione w tabeli 5 parametry statystyczne dla stężeń średniorocznych mieszczą się w granicach akceptacji modelu. Oznacza to, że zastosowanie różnych danych meteorologicznych nie wpłynie na uzyskanie statystycznie różnych wyników obliczeń, ponieważ mieszczą się one w przedziale dobrych modeli [3]. Niewątpliwie istotne znaczenie ma jednostronne przesunięcie wyników obliczeń względem wariantu odniesienia (parametry statystyczne wskazują na tendencję do

zaniżania poziomów stężeń względem wariantu odniesienia), w związku z tym stosowanie niekompletnych danych meteorologicznych będzie przyczyniało się do ogólnego zaniżenia wyników modelowania i oceny wpływu na jakość powietrza.

W związku z powyższym, rozsądne wydaje się być zastosowanie modelu CALMET w celu przygotowania danych meteorologicznych na potrzeby obliczeń dyspersji zanieczyszczeń w powietrzu w celu uniknięcia ogólnego zaniżenia wyników, spowodowanego brakiem niektórych obserwacji meteorologicznych wykorzystywanych w systemie modelowania AERMOD. Innym rozwiązaniem tego problemu jest implementacja danych pochodzących z systemu prognoz meteorologicznych wykonywanych za pomocą modelu WRF o wysokiej rozdzielczości przestrzennej [13-14], pod warunkiem uzyskania odpowiedniej sprawdzalności tego modelu. Zostało już stworzone odpowiednie narzędzie służące do przetworzenia danych pochodzących z modelu WRF na dane wejściowe do modelu AERMOD [1], a dla terenu Polski uruchomiono system prognoz meteorologicznych WRF z dostępem do danych archiwalnych [29]. Zastosowanie tego połączenia w celu wykonywania ocen wpływu na jakość powietrza źródeł emisji nie powinno zatem stwarzać problemów wdrożeniowych.

4. PODSUMOWANIE

Przedstawiony w niniejszej pracy system modelowania AERMOD można z powodzeniem zastosować w warunkach polskich do obliczeń dyspersji zanieczyszczeń powietrza w oparciu o istniejące już narzędzia i zestawy danych przestrzennych i meteorologicznych. Korzystanie z dostępnych baz danych meteorologicznych może być jednak kłopotliwe z uwagi na ich jakość pod względem ilościowym oraz położenie przestrzenne względem analizowanego obiektu badań.

Przedstawione wyniki obliczeń stężeń maksymalnych 1-godzinnych i średniorocznych SO_2 w powietrzu otrzymane dla ITPO w Łodzi (dwa emitory 25-metrowe) i przeprowadzone analizy porównawcze wskazują, że głównym czynnikiem decydującym o uzyskaniu wysokiej jakości wyników modelowania jest kompletność wejściowych danych meteorologicznych, a nie ich reprezentatywność względem danego obszaru badań. Przy mniejszej kompletności danych pomiarowych można spodziewać się pewnego zaniżenia wyników obliczeń. Nie powinno to jednak prowadzić do nadmiernego złagodzenia wyników oceny wpływu na jakość powietrza, mając na uwadze fakt, że model AERMOD charakteryzuje się na ogół przeszacowaniem wysokich wartości stężeń względem obserwacji [7, 24]. Przeprowadzone analizy odnoszą się do obszaru stosunkowo płaskiego, tak więc ww. wnioski nie mogą być przenoszone wprost dla terenów charakteryzujących się bardziej skomplikowaną orografią.

Biorąc pod uwagę dostępne prace badawcze oceniające system modelowania AERMOD [2, 4, 7-10, 15, 17, 21, 24, 27, 31-33] oraz wyniki analiz zawarte w niniej-

szej pracy, należy rozpatrzyć w najbliższej przyszłości możliwość wdrożenia tego systemu modelowania do zastosowań regulacyjnych w Polsce, ponieważ system ten dobrze sprawdza się w odniesieniu do wielu typów źródeł emisji i jest ciągle rozwijany. Przykładem państwa, które wdrożyło już ten system modelowania do celów regulacyjnych są Węgry [28], a niektóre prace literaturowe wskazują na konieczność jego zastosowania w Chinach [18]. Stwierdzony problem kompletności wejściowych danych meteorologicznych może być rozwiązany poprzez zastosowanie diagnostycznego modelu meteorologicznego CALMET lub zaawansowanego systemu modelowania prognoz meteorologicznych WRF, którego wyniki są już dostępne wraz z bazą archiwalną dla terenu Polski.

Praca powstała w ramach badań statutowych AGH nr 11.11.150.008.

LITERATURA

- [1] BRASHERS B., EMERY C., *Draft user's manual. The Mesoscale Model Interface Program (MMIF), Version 3.2*, EPA Contract No. EP-D-07-102, ENVIRON International Corporation, 24 July 2015.
- [2] CARRUTHERS D.J. et al., *Comparison of the Complex Terrain Algorithms Incorporated into Two Commonly Used Local-Scale Air Pollution Dispersion Models (ADMS and AERMOD) Using a Hybrid Model*, Journal of the Air & Waste Management Association, 2011, Vol. 61, 1227–1235.
- [3] CHANG J.C., HANNA S.R., *Technical descriptions and user's guide for the BOOT Statistical Model Evaluation Software Package, Version 2.0*, 2005.
- [4] CIEŚLIŃSKA J., ŁOBOCKI L., *A comparison of the AERMOD model with the polish regulatory dispersion model*, [w:] 10th Int. Conf. on Harmonisation within Atmospheric Dispersion Modelling for Regulatory Purposes, Sissi, Crete, 2005, 495–498.
- [5] CIMORELLI A.J. et al., *AERMOD: A dispersion model for industrial source applications. Part I: General model formulation and boundary layer characterization*, Journal of Applied Meteorology, 2005, Vol. 44, No. 5, 682–693.
- [6] CIMORELLI A.J., PERRY S.G., VENKATRAM A., *AERMOD: Description of model formulation*, EPA-454/R-03-004, U.S. EPA, NC, 2004.
- [7] DRESSER A.L., HUIZER R.D., *CALPUFF and AERMOD model validation study in the near field: Martins Creek revisited*, Journal of the Air & Waste Management Association, 2011, Vol. 61, No. 6, 647–659.
- [8] FROST K.D., *AERMOD performance evaluation for three coal-fired electrical generating units in Southwest Indiana*, Journal of the Air & Waste Management Association, 2014, Vol. 63, No. 3, 280–290.
- [9] GULIA S., KUMAR A., KHARE M., *Performance evaluation of CALPUFF and AERMOD dispersion models for air quality assessment of an industrial complex*, Journal of Scientific & Industrial Research, 2015, Vol. 74, 302–307.
- [10] HANNA S.R., EGAN B.A., PURDUM J., WAGLER J., *Evaluation of the ADMS, AERMOD, and ISC3 dispersion models with the Optex, Duke forest, Kincaid, Indianapolis and Lovett field data sets*, International Journal of Environment and Pollution, 2001, Vol. 16, No. 1, 301–304.
- [11] HEIST D. et al., *Estimating near-road pollutant dispersion: A model inter-comparison*, Transportation Research Part D: Transport and Environment, 2013, Vol. 25, 93–105.

- [12] JUDA-REZLER K., *New challenges in air quality and climate modeling*, Archives Of Environmental Protection, 2010, Vol. 36, No. 1, 3–28.
- [13] KESARKAR A.P., DALVI M., KAGINALKAR A., OJHA A., *Coupling of the Weather Research and Forecasting Model with AERMOD for pollutant dispersion modeling. A case study for PM10 dispersion over Pune, India*, Atmospheric Environment, 2007, Vol. 41, No. 9, 1976–1988.
- [14] KUMAR A., DIKSHIT A.K., FATIMA S., PATIL R.S., *Application of WRF model for vehicular pollution modelling using AERMOD*, Atmospheric and Climate Sciences, 2015, Vol. 5, 57–62.
- [15] LANGNER C., KLEMM O., *A comparison of model performance between AERMOD and AUSTAL2000*, Journal of the Air & Waste Management Association, 2011, Vol. 61, No. 6, 640–646.
- [16] MA J. et al., *Application of AERMOD on near future air quality simulation under the latest national emission control policy of China: A case study on an industrial city*, Journal of Environmental Sciences, 2013, Vol. 25, No. 8, 1608–1617.
- [17] MOHAN M., BHATI S., SREENIVAS A., MARRAPU P., *Performance evaluation of AERMOD and ADMS-Urban for total suspended particulate matter concentrations in Megacity Delhi*, Aerosol and Air Quality Research, 2011, Vol. 11, 883–894.
- [18] MYERS-COOK T., MALLARD J., MAO Q., *Development of a WRF-AERMOD Tool for Regulatory Applications*, [w:] 16th Conference on Air Pollution Meteorology, 2010, 1–10.
- [19] MYŚLIŃSKA K., *Ocena oddziaływania na jakość powietrza spalarni osadów ściekowych w Krakowie i Łodzi*, [w:] Budmika'15, pod red. M. Karpińskiej i I. Antończuka, Wyd. AR COMPRINT, Poznań, 2015, 580–588.
- [20] OLENIACZ R., RZESZUTEK M., *Determination of optimal spatial databases for the area of Poland to the calculation of air pollutant dispersion using the CALMET/CALPUFF model*, Geomatics and Environmental Engineering, 2014, Vol. 8, No. 2, 57–69.
- [21] OSHAN R., KUMAR A., MASURAH A., *Application of the USEPA's CALPUFF model to an urban area*, Environmental Progress, 2006, Vol. 25, No. 1, 12–17.
- [22] PERRY S.G. et al., *AERMOD: A dispersion model for industrial source applications. Part II: Model performance against 17 field study databases*, Journal of Applied Meteorology, 2005, Vol. 44, No. 5, 694–708.
- [23] PINEDA N., JORBA O., JORGE J., BALDASANO J.M., *Using NOAA-AVHRR and SPOT-VGT data to estimate surface parameters : application to a mesoscale meteorological model*, [w:] 1st International Symposium on Recent Advances in Quantitative Remote Sensing, Valencia (Spain), 16-20 September 2002, 16–20.
- [24] ROOD A.S., *Performance evaluation of AERMOD, CALPUFF, and legacy air dispersion models using the Winter Validation Tracer Study dataset*, Atmospheric Environment, 2014, Vol. 89, 707–720.
- [25] SCHULMAN L.L., STRIMAITIS D.G., SCIRE J.S., *Development and evaluation of the PRIME plume rise and building downwash model*, Journal of the Air & Waste Management Association, 2000, Vol. 50, No. 3, 378–390.
- [26] SCIRE J.S., ROBE F.R., FERNAU M.E., YAMARTINO R.J., *A user's guide for the CALMET meteorological model (Version 5)*, Earth Tech, Inc. Concord, MA, 2000.
- [27] SILVERMAN K.C., TELL J.G., SARGENT E.V., QIU Z., *Comparison of the Industrial Source Complex and AERMOD dispersion models: Case study for human health risk assessment*, Journal of the Air & Waste Management Association, 2007, Vol. 57, 1439–1446.
- [28] STEIB R., LABANZ K., *Regulatory modeling in Hungary: the AERMOD model. Part I. Description and application*, Idojárás, 2005, Vol. 109, No. 3, 157–172.
- [29] WRF4PLweb, <https://meteo.plgrid.pl/index.html> (dostęp: 28.03.2016).
- [30] SZCZYGŁOWSKI P., MAZUR M., *Application of boot statistical package in calculating pollutant spreading in air*, Environment Protection Engineering, 2008, Vol. 34, No. 4, 151–156.

- [31] TARTAKOVSKY D., BRODAY D.M., STERN E., *Evaluation of AERMOD and CALPUFF for predicting ambient concentrations of total suspended particulate matter (TSP) emissions from a quarry in complex terrain*, Environmental Pollution, 2013, Vol. 179, 138–145.
- [32] TARTAKOVSKY D., STERN E., BRODAY D.M., *Dispersion of TSP and PM10 emissions from quarries in complex terrain*, Science of The Total Environment, 2016, Vol. 542, 946–954.
- [33] THEPANONDH S., JITTRA N., PINTHONG N., *Performance evaluation of AERMOD and CALPUFF air dispersion models in industrial complex area*, Air, Soil and Water Research, 2015, Vol. 8, 87–95.
- [34] U.S. EPA, *AERSCREEN User's Guide*, EPA-454/B-15-005, Research Triangle Park, NC, 2015.
- [35] U.S. EPA, *Meteorological Monitoring Guidance for Regulatory Modeling Applications*, EPA-454/R-99-005, Research Triangle Park, NC, 2000.
- [36] U.S. EPA, *Revision to the Guideline on Air Quality Models: Adoption of a Preferred General Purpose (Flat and Complex Terrain) Dispersion Model and Other Revisions*, Federal Register, 40 CFR Part 51, Appendix W, 2005.
- [37] U.S. EPA, *User's Guide for the AERMOD Meteorological Preprocessor (AERMET)*, EPA-454/B-03-002, Research Triangle Park, NC, 2004.
- [38] U.S. EPA, *User's Guide for the AMS/EPA Regulatory Model – AERMOD*, EPA-454/B-03-001, Research Triangle Park, NC, 2004.
- [39] U.S. EPA, *User's Guide for the Industrial Source Complex (ISC3) Dispersion Models: Volume II - Description of Model Algorithms*, EPA-454/B-95-003b, Research Triangle Park, NC, 1995.
- [40] U.S. EPA, *User's Guide for the AERMOD Terrain Preprocessor (AERMAP)*, EPA-454/B-03-003, Research Triangle Park, NC, 2004.
- [41] U.S. EPA, *User's Guide to the Building Profile Input Program*, EPA-454/R-93-038, Research Triangle Park, NC, 2004.
- [42] WIELGOSIŃSKI G., WIŚNIEWSKI J., TARGASZEWSKA A., ŁECHTAŃSKA P., *Analiza funkcjonowania węzła suszenia osadów ściekowych pochodzących z GOŚ-LAM w Łodzi*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 2014, t. 17, nr 3, 459–471.

APPLICATION OF AERMOD MODELING SYSTEM IN CALCULATIONS OF AIR POLLUTANTS DISPERSION IN POLISH CONDITIONS

The study assesses the possibility of implementing the AERMOD modeling system on Polish territory. Attention was drawn to the availability and the quality of meteorological and spatial data required for impact assessment of the emission sources on air quality. The potentiality of application of individual modeling system tools was discussed and the alternative data preparation methods were defined. The effects of application of the modeling system were exemplified by air quality impact assessment conducted for the existing facility – Sewage Sludge Incineration (SSI) Plant in Lodz – with different sources of meteorological data assumed. Discussion of the analysis results points to consequences associated with the implementation of meteorological data from the measurement sites located within a considerably large distance from the emission source. Based on the analysis, it was found that despite certain difficulties related with the input data preparation, the AERMOD modeling system can be successfully implemented in Polish conditions for air quality impact assessment of i.a. point emission sources. Additionally, the problem of inadequate quality of meteorological data was addressed and a possible solution was presented with the use of prognostic meteorological models and CALMET diagnostic model.

Andrzej SZCZUREK *, Monika MACIEJEWSKA

KLASYFIKACJA JAKOŚCI POWIETRZA WEWNĘTRZNEGO Z ZASTOSOWANIEM LOGIKI ROZMYTEJ

Jakość powietrza wewnętrznego (IAQ) charakteryzuje fizyczny, chemiczny oraz biologiczny stan powietrza w pewnym miejscu i czasie. Informacja o niej jest bardzo potrzebna. Wielkość ta nie jest jednak mierzalna instrumentalnie w sposób bezpośredni. Jedną z możliwości określenia IAQ jest wykorzystanie modelu jej zależności od innych mierzalnych wielkości. W tej pracy rozważono możliwość zastosowania logiki rozmytej do klasyfikacji jakości powietrza wewnętrznego. Klasyfikację przeprowadzono na podstawie trzech parametrów powietrza wewnętrznego: temperatury, wilgotności względnej i stężenia ditlenku węgla. Model rozmyty wykorzystuje wiedzę ekspercką o związku między tymi parametrami a odczuciami człowieka. Porównano wyniki uzyskane z wykorzystaniem modeli bazujących na logice klasycznej i na logice rozmytej. W tym celu wykorzystano dane z monitoringu powietrza w przykładowym pomieszczeniu. Z przedstawionych rezultatów i ich dyskusji wynika, że zastosowana metoda jest dobrą propozycją rozwiązania problemu klasyfikacji jakości powietrza wewnętrznego.

1. WSTĘP

Termin jakość powietrza wewnętrznego (IAQ) odnosi się do środowiska wewnątrz budynku i charakteryzuje fizyczny, chemiczny oraz biologiczny stan powietrza w zadanym miejscu i czasie [1]. Określanie tego stanu nastęrcza istotne trudności. Jakość powietrza wewnętrznego nie jest mierzalna instrumentalnie w sposób bezpośredni. Jedną z alternatywnych metod polega na wykorzystaniu faktu, że IAQ jest funkcją wielu czynników [6]. Ocenę jej można więc oprzeć na innych, mierzalnych wielkościach, które reprezentują te czynniki. Pod uwagę należy wziąć takie parametry jak np. temperatura, wilgotność i stężenia wybranych substancji w powietrzu wewnętrznym.

Odnosząc się do formy informacji dotyczącej jakości powietrza wewnętrznego wydaje się, że z punktu widzenia jej przeciętnego odbiorcy atrakcyjną jest postać jakościowa.

* Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, monika.maciejewska,andrzej.szczurek@pwr.edu.pl.

Oznacza to przyjęcie zestawu kategorii czy też klas jakości powietrza i opracowanie metody przypisania warunków panujących w pomieszczeniu do jednej z kategorii, czyli metody klasyfikacji. Warunki są opisywane przez zestaw wybranych, mierzalnych parametrów powietrza.

Klasyfikacja jakości powietrza wewnętrznego na podstawie tych wielkości wymaga zastosowania analizy wielowymiarowej. Pojęcie to odnosi się do dużej grupy metod, głównie statystycznych. Są one przeznaczone do pozyskiwania informacji ze zbioru zmiennych na drodze ich łącznej analizy [3]. Potrzeba zastosowania metod wielowymiarowych występuje wówczas, gdy elementy składowe poszukiwanej informacji przenoszone są przez różne zmienne. Jednak te fragmenty informacji nie mogą zostać pozyskane, jeżeli analiza poszczególnych zmiennych prowadzona jest indywidualnie.

Jednym z interesujących podejść, w obszarze analizy wielowymiarowej, jest logika rozmyta. Umożliwia ona rozmyty opis systemów rzeczywistych i jest alternatywą dla opisu systemów z zastosowaniem klasycznej logiki binarnej (0, 1). Podstawy teorii zbiorów rozmytych przedstawił L. Zadeh, w 1965 r [9]. Od tego momentu metody opracowywane na podstawie teorii wzbudzają duże zainteresowanie. Ich rozwój idzie w parze z rosnącą liczbą zastosowań logiki rozmytej w praktyce [2, 8].

Propozycja zastosowania logiki rozmytej do klasyfikacji jakości powietrza wewnętrznego wynika z jednej z cech tego podejścia, która jest niedostępna w klasycznych klasyfikatorach. Z zasady, budowa modelu klasyfikacji przebiega w procesie uczenia z nadzorem [4]. Polega on na wytworzeniu zbioru reguł lub/i przekształceń, które poprawnie odwzorowują zmienne wejściowe w dyskretną zmienną wyjściową. Jej wartości to etykiety klas. Konieczne są w tym celu dane uczące, które składają się z odpowiadających sobie zbiorów wartości zmiennych wejściowych i wyjściowej. W toku uczenia dane te są prezentowane klasyfikatorowi i model *'dostraja'* się do nich. Taki tryb przygotowania klasyfikatora jest niemożliwy do zrealizowania w warunkach, gdy wartości zmiennej wyjściowej są nieznanne czy niedostępne. Sytuacja taka ma miejsce w przypadku oceny jakości powietrza wewnętrznego.

Problem braku danych o zmiennej wyjściowej można obejść przyjmując *a priori* reguły wnioskowania o tej zmiennej na podstawie zmiennych wejściowych. Wymagana jest w tym celu pewna doza wiedzy eksperckiej odnośnie tego rodzaju zależności. Próby takie podejmowano już w obszarze badań nad jakością powietrza wewnętrznego [7]. Ich wspólną cechą było jednak wykorzystanie logiki binarnej w procesie wnioskowania. W tej pracy zaproponowano zastosowanie reguł wnioskowania rozmytego [5]. Opracowano model rozmyty do klasyfikacji jakości powietrza wewnętrznego i porównano go z modelem opartym o logikę binarną. Przyjęto, że jakość powietrza będzie określana na podstawie trzech paramentów: temperatury i wilgotności powietrza oraz stężenia ditlenku węgla. Przedstawiono przykładowe wyniki klasyfikacji jakości powietrza w wybranym obiekcie, z wykorzystaniem danych pochodzących z monitoringu wymienionych parametrów powietrza.

2. DANE

Wybrane parametry powietrza wewnętrznego: temperaturę, wilgotność względną i stężenie ditlenku węgla rejestrowano w sali dydaktycznej uczelni wyższej. Jest to laboratorium komputerowe, wyposażone w 16 stanowisk studenckich i jedno stanowisko dla nauczyciela akademickiego. Punkt pomiarowy był zlokalizowany przy biurku prowadzącego, głównie ze względu na bezpieczeństwo aparatury pomiarowej. Wykorzystano przyrząd czujnikowy. Jego charakterystykę pomiarową przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka pomiarowa przyrządu.

Mierzony parametr	Zakres pomiarowy	dokładność	rozdzielczość
Temperatura	-20 ... 60 °C	0,2 °C lub 0,15% w.m.	0,1 °C
Wilgotność względna	5 ... 100 %	2 %	0,1 %
Stężenie CO ₂	0 ... 500 ppm	50 ppm + 3 % w.m.	1 ppm

Monitoring prowadzono w sposób ciągły a dane rejestrowano z rozdzielczością czasową 15 s. W tej pracy wykorzystano wyniki pochodzące z 28 dni pomiarów wykonanych w listopadzie. Jest to miesiąc wysokiej frekwencji na zajęciach. Klasyfikacja jakości powietrza dla tego okresu daje więc dobry obraz warunków panujących w pomieszczeniu przy silnym wpływie studentów. Klasyfikację wykonano z krokiem 15 s, adekwatnie do rozdzielczości czasowej danych pomiarowych.

3. METODA

Na wielkościach przyjętych za podstawę klasyfikacji jakości powietrza wewnętrznego zdefiniowano zbiory nierozmyte i zbiory rozmyte. Każdy zbiór rozmyty A jest zbiorem par

$$A = \{(\mu_A^*(x), x)\}, \forall x \in X \quad (1)$$

gdzie: μ_A jest funkcją przynależności do zbioru rozmytego A , która każdemu elementowi $x \in X$ przypisuje stopień jego przynależności μ_A^* do tego zbioru [5].

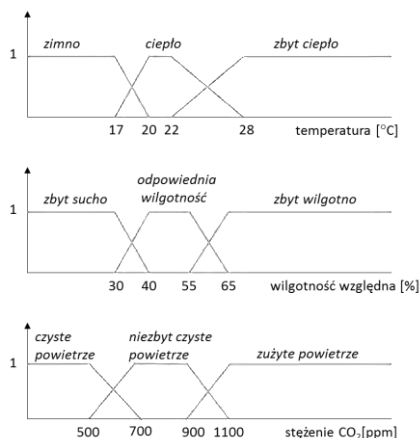
W przypadku zbiorów nierozmytych, funkcja przynależności jest prostokątna. Przyjmuje wartość zero (brak przynależności do zbioru) lub jeden (przynależność do zbioru). W przypadku zbiorów rozmytych, stosowane są inne funkcje przynależności np. trapezowe, trójkątne, gaussowskie, sigmoidalne. Wyrażają one niejednoznaczność przynależności określonej wartości zmiennej do zbioru rozmytego i pozwalają określić tej stopień. W tej pracy zastosowano trapezowe funkcje przynależności.

W tabeli 2 przedstawiono szczegóły zbiorów nierozmytych. Dla temperatury, wilgotności względnej i stężenia CO₂ określono po trzy zbiory. Wybór zakresu wartości poszczególnych parametrów, w przypadku temperatury i wilgotności powietrza oparto na danych o warunkach komfortu cieplnego człowieka [10], zaś odnośnie stężenia CO₂ przyjęto akceptowalne warunki czystości powietrza w pomieszczeniach (< 600 ppm) i górny próg w pomieszczeniach stałego przebywania ludzi według Światowej Organizacji Zdrowia (1000 ppm). Przyjęte wartości należy uznać za przykładowe. W ogólności, ich dobór można oprzeć na innych kryteriach, np. odczuciach indywidualnych.

Tabela 2. Zakresy wielkości wejściowych klasyfikatora z przypisanymi im nazwami zbiorów w logice binarnej

Zmienna	Zakres wartości	Nazwa zbioru nierozmytego
temperatura	$t < 20\text{ }^{\circ}\text{C}$	<i>zimno</i>
	$20 < t < 22\text{ }^{\circ}\text{C}$	<i>ciepło</i>
	$t > 22\text{ }^{\circ}\text{C}$	<i>zbyt ciepło</i>
wilgotność względna	$\text{RH} < 40\text{ \%}$	<i>zbyt sucho</i>
	$40 < \text{RH} < 60\text{ \%}$	<i>odpowiednia wilgotność</i>
	$\text{RH} > 60\text{ \%}$	<i>zbyt wilgotno</i>
stężenie CO ₂	$[\text{CO}_2] < 600\text{ ppm}$	<i>czyste powietrze</i>
	$600 < [\text{CO}_2] < 1000\text{ ppm}$	<i>niezbyt czyste powietrze</i>
	$[\text{CO}_2] > 1000\text{ ppm}$	<i>zużyte powietrze</i>

Na rys. 1 przedstawiono zdefiniowane zbiory rozmyte odpowiadające zbiorom nierozmytym o takich samych nazwach.



Rys. 1. Zbiory rozmyte zdefiniowane na zmiennych: temperatura, wilgotność względna i stężenie CO₂.

Jako wyjście systemu rozmytego przyjęto zmienną o wartościach w zakresie $[0, 1]$. Dla tej zmiennej zdefiniowano cztery zbiory rozmyte o następujących nazwach: bardzo zła, zła, dobra i bardzo dobra. Nazwy tych zbiorów są etykietami klas jakości powietrza wewnętrznego. Wartość zmiennej wyjściowej jest wyliczana przez system rozmyty, z wykorzystaniem zadanego zbioru reguł, na podstawie wartości podanych na wejście. Zatem, wyznaczona klasa jakości powietrza odpowiada określonemu zestawowi wartości temperatury, wilgotności względnej i stężenia CO_2 w powietrzu.

W procesie wnioskowania zastosowano zbiór reguł opartych na operacji koniunkcji. Poniżej podano jedną z reguł jako przykład.

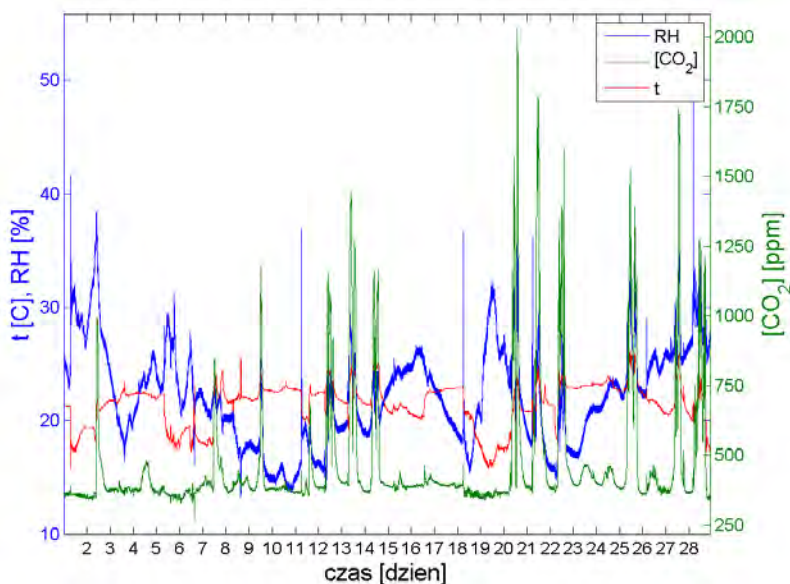
$\text{JEŻELI } (t \in \text{zimno}) \text{ I } (\text{RH} \in \text{zbyt wilgotno}) \text{ I } ([\text{CO}_2] \in \text{zużyte powietrze}) \Rightarrow \text{IAQ} \in \text{bardzo zła}$

Proces wnioskowania rozmytego w opracowanym modelu przebiega w trzech etapach: fuzyfikacji, inferencji i defuzyfikacji [5]. Na wejście modelu wprowadzane są wartości trzech zmiennych wejściowych. W bloku fuzyfikacji obliczany jest stopień przynależności poszczególnych wartości do zbiorów rozmytych, które wcześniej zdefiniowano indywidualnie dla każdej zmiennej. W kolejnym bloku – inferencji obliczana jest wynikowa funkcja przynależności wyjścia modelu. W tym procesie wykorzystywana jest baza reguł. Konieczne są operacje przecięcia (w tej pracy realizowane przez operator \min) lub łączenia zbiorów, implikacji (w tej pracy realizowane przez operator \min) i agregacji (w tej pracy realizowane przez operator \max). Na etapie defuzyfikacji, wynikowa funkcja przynależności jest podstawą wyliczenia wartości zmiennej wyjściowej. W tej pracy zastosowano w tym celu mechanizm środka ciężkości.

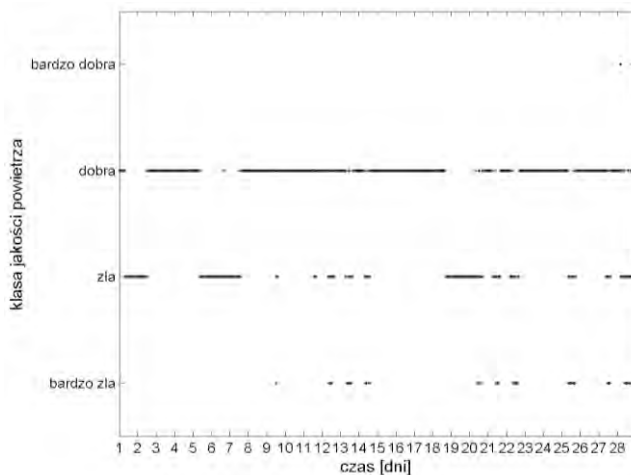
4. WYNIKI I DYSKUSJA

Na rys. 2 przedstawiono przebieg czasowy parametrów powietrza wewnętrznego rejestrowanych w sali dydaktycznej na potrzeby klasyfikacji jakości powietrza wewnętrznego. Jak wynika z rys. 2 wszystkie parametry wykazywały znaczną zmienność w czasie. Odnosząc zarejestrowane wartości do zakresów podanych w tabeli 1 stwierdzono, że w pomieszczeniu najczęściej było zbyt sucho, temperatura była na granicy komfortu lub poza tym zakresem, zaś stężenie CO_2 , zazwyczaj niskie, w czasie obecności studentów w pomieszczeniu wzrastało do poziomu wskazującego na niezbyt czyste lub wręcz zużyte powietrze.

Na rys. 3 przedstawiono wyniki klasyfikacji jakości powietrza wewnętrznego z zastosowaniem logiki klasycznej, a na rys. 4 wyniki uzyskane z wykorzystaniem logiki rozmytej. W obu modelach zastosowano te same zestawy reguł.

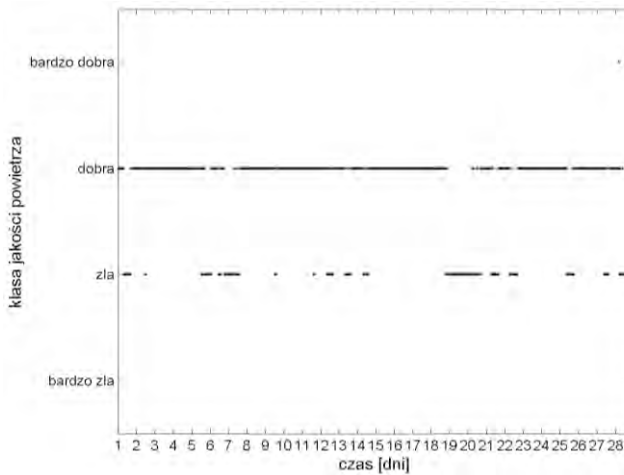


Rys. 2. Przebieg w czasie zmiennych: temperatura, wilgotność względna i stężenie CO₂.



Rys. 3. Wyniki klasyfikacji jakości powietrza wewnętrznego z zastosowaniem logiki klasycznej.

Z porównania rys. 2 z rys. 3 i rys. 4 wynika wprost, że informacja o jakości powietrza wewnętrznego podana w postaci klas jest syntetyczna i bardziej czytelna niż przedstawiona w postaci przebiegu kilku mierzonych parametrów powietrza w czasie. Taka forma informacji wydaje się odpowiednia dla przeciętnego użytkownika środowiska wewnętrznego. Kluczowym problemem wydaje się jej wiarygodność.



Rys. 4. Wyniki klasyfikacji jakości powietrza wewnętrznego z zastosowaniem logiki rozmytej

Jak wynika z naszych obliczeń, wyniki klasyfikacji uzyskane z wykorzystaniem logiki binarnej różnią się od rezultatów otrzymanych w ramach podejścia rozmytego dla tego samego zestawu danych wejściowych. W okresie czasu, objętym pomiarami, według logiki binarnej jakość powietrza wewnętrznego była głównie dobra, rzadziej zła i okazjonalnie bardzo zła. Sytuacje bardzo dobrej jakości powietrza miały znamiona jednorazowego incydentu. Wnioskowanie według logiki rozmytej wskazywało na występowanie głównie dobrej, rzadko złej i incydentalnie bardzo dobrej jakości powietrza wewnętrznego. Żadne warunki w pomieszczeniu nie zostały rozpoznane jako bardzo zła jakość powietrza. Klasyfikacja z zastosowaniem logiki binarnej dała bardziej niekorzystną ocenę jakości powietrza w badanym okresie w porównaniu z logiką rozmytą.

Wykazana rozbieżność może budzić kontrowersje. Wynik uzyskany w ramach logiki binarnej wydaje się bliższy intuicyjnej ocenie warunków panujących w pomieszczeniu, które objęto badaniami. Model ten klasyfikował jakość powietrza jako bardzo złą gdy stężenia CO₂ były bardzo wysokie, w przeciwieństwie do modelu rozmytego, który uznał te warunki za złe. Wobec braku obiektywnego odniesienia, trudno jednak ocenić, który z rezultatów jest bardziej poprawny.

W tym miejscu należy zatem zwrócić uwagę na ogólną przewagę podejścia rozmytego. Polega ona na dużo większej elastyczności, wynikającej z szerszych możliwości modyfikacji modelu. Występują one w obszarze definiowania samych zbiorów rozmytych (w szczególności wyborze funkcji przynależności zmiennych wejściowych i wyjściowej) oraz wyboru operacji dokonywanych na zbiorach (w szczególności mechanizmu fuzyfikacji, inferencji i defuzyfikacji). Pozwala to uzyskać znacznie lepsze odwzorowanie przesłanek wynikających z doświadczenia i wiedzy eksperckiej, z możliwością uwzględnienia naturalnej dla tej wiedzy niepewności. Ze względu na

przyjęcie nieostrych funkcji przynależności model rozmyty jest bardziej odporny na przypadkową zmienność danych wejściowych. Ma to duże znaczenie w przypadku wykorzystania pomiarów parametrów powietrza jako podstawy oceny jego jakości. Dotyczy to zwłaszcza sytuacji, gdy ich wartości oscylują wokół poziomów granicznych.

5. WNIOSKI

W pracy zaproponowano wnioskowanie rozmyte jako zasadę klasyfikacji jakości powietrza wewnętrznego. Klasa jakości powietrza jest wyznaczana na podstawie wyniku pomiaru trzech parametrów powietrza: temperatury, wilgotności względnej i stężenia CO₂. Czynniki te wpływają na jakość powietrza wewnętrznego, zaś model rozmyty bazuje na wiedzy eksperckiej dotyczącej tego powiązania.

Korzystając z przykładowych danych pomiarowych porównano wyniki klasyfikacji jakości powietrza z wykorzystaniem zbiorów rozmytych i logiki klasycznej. Stwierdzono, że wnioskowanie rozmyte jest źródłem bardziej pozytywnej oceny jakości powietrza. Wobec braku obiektywnego odniesienia, trudno jednak ocenić, który wynik jest bardziej poprawny. Ten brak leży niejako w naturze badanego problemu.

Z pewnością model rozmyty lepiej wykorzystuje wiedzę ekspercką. Dopuszcza bowiem uwzględnienie naturalnego dla niej marginesu nieściśłości. Należy też przyjąć, że jest bardziej odporny na przypadkowe wahania zmiennych wejściowych. Są to jedne z głównych powodów dla których metoda rozmyta jest dobrą propozycją rozwiązania problemu klasyfikacji jakości powietrza wewnętrznego.

Badania sfinansowano ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2012/07/B/ST8/03031.

LITERATURA

- [1] FANGER P.O. *What is IAQ?* Indoor Air, 2006, Vol.16, 328-334.
- [2] Ghadi, Y.Y.; Rasul M.G.; Khan, M.M.K., *Design and development of advanced fuzzy logic controllers in smart buildings for institutional buildings in subtropical Queensland*, Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2016, Vol. 54, 738-744.
- [3] Ho R., *Handbook of univariate and multivariate data analysis with IBM SPSS, second edition*, Boca Raton & Hall/CRC Press, 2014.
- [4] Koronacki J., Ćwik J, *Statystyczne systemy uczące się*, WNT, Warszawa 2005.
- [5] PIEGAT A., *Modelowanie i sterowanie rozmyte*, AOW EXIT, Warszawa 1999.
- [6] SZCZUREK A., MACIEJEWSKA M., TEUERLE M., WYŁOMANSKA A., *Method to characterize collective impact of factors on indoor Air*, Physica A, 2015, Vol. 420, 190-199.

- [7] SZCZUREK A., MACIEJEWSKA M., *Classification of air quality inside car cabin using sensor system*, [w:] proceedings of the 4nd International Conference on Sensor Networks, SENSORNETS 2015, pod. Red. C. Benavente-Peces, P. Plainchault, O. Postolache, SciTePress, Angers 2015, 211-219.
- [8] Yordanova S., Merazchiev D., Jain L., *A Two-Variable Fuzzy Control Design With Application to an Air-Conditioning System*, 2015, IEEE Transactions on fuzzy systems, Vol: 23, No 2, 474-481.
- [9] ZADEH L.A, *Fuzzy sets*, Information and control, 1965, Vol. 8, 338-353.
- [10] PN-78/B-03421 *Wentylacja i klimatyzacja. Parametry obliczeniowe powietrza wewnętrznego w pomieszczeniach przeznaczonych do stałego przebywania ludzi.*

CLASSIFICATION OF INDOOR AIR QUALITY USING FUZZY LOGIC

Indoor air quality (IAQ) characterizes physical, chemical and biological state of air in a defined location and time. This quantity is not measurable with analytical methods. One of alternative approaches applied for its determination utilizes the fact that IAQ depends on many factors and those dependencies may be modelled. In this work we considered application of fuzzy logic to the classification of indoor air quality. The classification was carried out based on three parameters: temperature, relative humidity and carbon dioxide concentration. Fuzzy model utilized an expert knowledge about the relationship between these factors and human perception of the conditions around him. We compared results of classification obtained with classical, binary logic and fuzzy logic. Air monitoring data from an exemplary room was utilized for this purpose. Based on the presented results and their discussion, the applied method is an interesting option for solving a problem of indoor air quality classification.

Bartosz SZULCZYŃSKI*, Jacek GĘBICKI*, Marian KAMIŃSKI*

POWIĄZANIE INTENSYWNOŚCI ZAPACHOWEJ Z SYGNAŁAMI CZUJNIKÓW ELEKTRONICZNEGO NOSA

W ostatnich latach obserwuje się znaczny wzrost zainteresowania tematyką wykorzystania sztucznych zmysłów w analizie chemicznej. Szczególną pozycję zajmuje urządzenie, mające naśladować zmysł węchu - elektroniczny nos. Jest to instrument umożliwiający holistyczną analizę składu mieszaniny gazowej, bez rozdzielania i identyfikacji jej poszczególnych składników. Głównym zadaniem, stawianym tym urządzeniom, jest automatyczne rozróżnianie próbek na podstawie różnic w składzie ich frakcji lotnej (profilu zapachowym). Elektroniczne nosy coraz częściej zastępują również tradycyjne olfaktometry, urządzenia do badania zapachu za pomocą węchu ludzkiego, ze względu na znacząco krótszy czas analizy i możliwą automatyzację. W pracy podjęto się próby powiązania intensywności zapachowej z sygnałami czujników półprzewodnikowych elektronicznego nosa za pomocą modelu liniowego. Badania przeprowadzono na mieszaninach trzech substancji zapachowych zidentyfikowanych w pobliżu oczyszczalni ścieków: toluenu, limonenu oraz disiarczku dimetylu. Wykazano, że wzajemne interakcje tych substancji w mieszaninach powodują wzmocnienie intensywności zapachowej, co również potwierdziły badania z wykorzystaniem elektronicznego nosa.

1. METODY POMIARU ZAPACHU

1.1. OLFAKTOMETRIA

Techniką pomiarową najczęściej wykorzystywaną do oceny powietrza atmosferycznego pod kątem intensywności zapachowej, jakości hedonicznej czy stężenia odorantów jest olfaktometria dynamiczna. O popularności tej techniki, może świadczyć to, że jest najczęściej proponowaną techniką w krajach, które podejmują się rozwiązywania problemów związanych z uciążliwością zapachową. Do głównych zalet tej techniki można zaliczyć znormalizowanie pomiaru stężenia substancji/mieszaniny

*Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk.

zapachowej. Wprowadzona w Polsce norma PN-EN 13725 *Jakość powietrza. Oznaczenie stężenia zapachowego metodą olfaktometrii dynamicznej* [3] określa zasady doboru zespołu oceniającego oraz sposób prowadzenia badań: od pobierania, przez rozcieńczanie, pomiar oraz analizę uzyskanych wyników. Definiuje ona również jednostkę zapachową ($1 \text{ ou}_E/\text{m}^3$), która jest równa ilości substancji zapachowej (lub mieszaniny związków zapachowych) wprowadzonej do 1 m^3 gazu obojętnego (powietrze, azot) tak, aby prawdopodobieństwo wykrycia zapachu przez grupę osób oceniających wynosiło 50%.

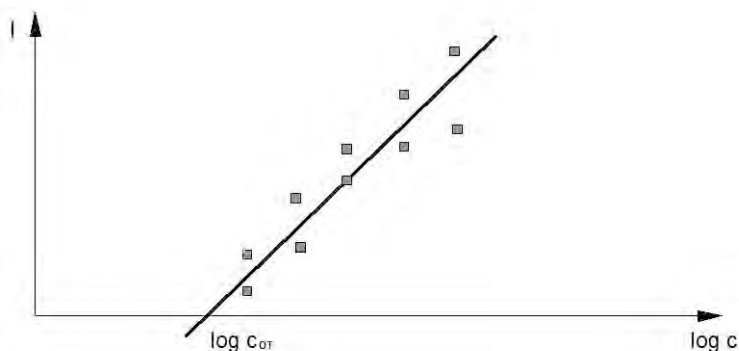
1.2. METODY POMIARU ZAPACHU OPARTE NA ANALIZIE SENSORYCZNEJ

Metody oceny zapachu oparte na analizie sensorycznej są w przeciwieństwie do olfaktometrii dynamicznej metodami nieznormalizowanymi. Jednak za ich stosowaniem przemawiają: niski koszt, prostota oraz szybkość przeprowadzenia analizy. Pomiar zapachu przeprowadza się z wykorzystaniem wielu metod, jedną z nich jest metoda ekstrapolacyjna polegająca na sporządzeniu serii rozcieńczeń badanych próbek. Wykonuje się je w taki sposób, aby można było uzyskać wyraźne różnice intensywności zapachów występujących po sobie. Ważne jest także, aby stężenia substancji stanowiły ciągi geometryczne. Często zalecane jest stosowanie kolejnych rozcieńczeń dwukrotnych. Metodę ekstrapolacyjną pomiaru stężeń zapachów można zastosować prawie w każdym laboratorium analitycznym. Nie wymaga ona zakupu drogiego sprzętu analitycznego jakim są olfaktometry, a wykonanie dokładnych rozcieńczeń jest możliwe metodą statyczną. Po przygotowaniu serii rozcieńczeń zespół oceniający ma za zadanie przypisanie subiektywnej liczby ze skali punktowej do wszystkich próbek zaczynając od tych najbardziej rozcieńczonych do tych o najwyższych stężeniach. Istotne jest by po każdym zapachu robić przerwy w celu uzyskania rzetelnych wyników. Badanie trzeba powtórzyć trzykrotnie w powtarzalnych warunkach temperatury i wilgotności powietrza [4].

W przypadku metody ekstrapolacyjnej oszacowanie stężenia zapachowego polega na wykorzystaniu prawa Webera-Fechnera. Określa ono zależność pomiędzy fizyczną miarą bodźca (zmysły bodźców świetlnych, dźwiękowych, mechanicznych lub cieplnych oraz zmysły chemiczne: smak i węch), a reakcją układu biologicznego [3]. W przypadku związków zapachowych prawo Webera-Fechnera określa zależność między intensywnością zapachu, a logarytmem ze stężenia substancji zapachowej (1).

$$I = k \cdot \log c \quad (1)$$

gdzie: I – intensywność zapachu, k – współczynnik Webera-Fechnera, c – stężenie substancji zapachowej. Korzystając z tego prawa można wyznaczyć dwa parametry: współczynnik Webera-Fechnera oraz próg wyczuwalności zapachowej - c_{OT} (rys. 1.). Jest to takie stężenie substancji przy którym 50% członków grupy oceniającej uznaje, że intensywność zapachu wynosi zero.



Rys. 1. Wykres zależności intensywności zapachowej od wielkości bodźca obrazujący prawo Webera-Fechnera

Intensywność zapachową mieszaniny kilku związków określa się z wykorzystaniem modelu percepcyjnego zaproponowanego przez Zwaardemakera w 1908 roku. Polega on na wyznaczeniu intensywności zapachowej mieszaniny z zastosowaniem sumowania wektorowego intensywności zapachowej poszczególnych składników. Dla mieszanin dwóch związków stosuje się zależność (2). W przypadku mieszanin trójskładnikowych zastosowanie ma zależność (3).

$$I_{ab}^2 = I_a^2 + I_b^2 + 2I_a I_b \cos(\alpha_{ab}) \quad (2)$$

$$I_{abc}^2 = I_a^2 + I_b^2 + I_c^2 + 2(I_a I_b \cos(\alpha_{ab}) + I_b I_c \cos(\alpha_{bc}) + I_a I_c \cos(\alpha_{ac})) \quad (3)$$

gdzie: I – intensywność zapachu, $\cos(\alpha)$ – wyznaczona doświadczalnie stała interakcji (kąt α przyjmuje wartości z zakresu $102 - 115^\circ$) [3].

1.3. ELEKTRONICZNY NOS

W ostatnich latach obserwuje się znaczny wzrost zainteresowania tematyką wykorzystania sztucznych zmysłów w analityce chemicznej. Szczególną pozycję zajmują urządzenia, mające naśladować zmysł węchu - elektroniczne nosy. Są to instrumenty umożliwiające holistyczną analizę składu mieszaniny gazowej, bez rozdzielania jej na poszczególne składniki (tak jak ma to miejsce w przypadku metod chromatograficznych). Pod względem budowy są to urządzenia wyposażone w zestaw kilku/kilkunastu gazowych czujników chemicznych oraz w odpowiedni system obliczeniowy porównywania otrzymanych wyników z wzorcem zdolny do rozpoznawania (identyfikacji) prostych i złożonych zapachów. E-nosy w swoim funkcjonowaniu przypominają

zmysł węchu człowieka - czujniki są analogiem receptorów węchowych w nabłonku nosa, zamieniając informację chemiczną na sygnał użyteczny analitycznie. Sygnał ten jest wysyłany do systemu rozpoznawania, którym w przypadku człowieka jest mózg, a w przypadku e-nosa odpowiedni algorytm matematyczno-statystyczny. Najczęściej stosowanymi metodami obróbki danych są: analiza głównych składowych (PCA) oraz sztuczne sieci neuronowe (ANN). Wykorzystanie sztucznych sieci neuronowych jest najbardziej celowe, ze względu na fakt, iż w założeniu architektura sztucznej sieci neuronowej ma oddawać działanie ludzkiego mózgu. Elektroniczny nos składa się z czterech podstawowych i niezależnych elementów:

- system pobierania próbek - eliminuje wszystkie niepożądane czynniki, mogące wpływać na odpowiedź czujników oraz zapewniać stabilne i powtarzalne warunki pomiarowe (temperatura, wilgotność, prędkość przepływu gazu),

- system wykrywania - zespół czujników umieszczonych w komorze pomiarowej (zazwyczaj teflonowej), które wykazują różną selektywność i czułość na poszczególne składniki próbki, jednak jako całość generują one charakterystyczny obraz chemiczny mieszaniny gazowej (tzw. „odcisk palca”),

- system gromadzenia danych - odpowiada za przetwarzanie i uśrednianie sygnału,

- system rozpoznawania obrazów chemicznych - przypisuje otrzymany zbiór sygnałów do jednej z klasy wzorców, natomiast zapachy charakteryzowane są na podstawie większego lub mniejszego podobieństwa cech i przypisywane do danej klasy.

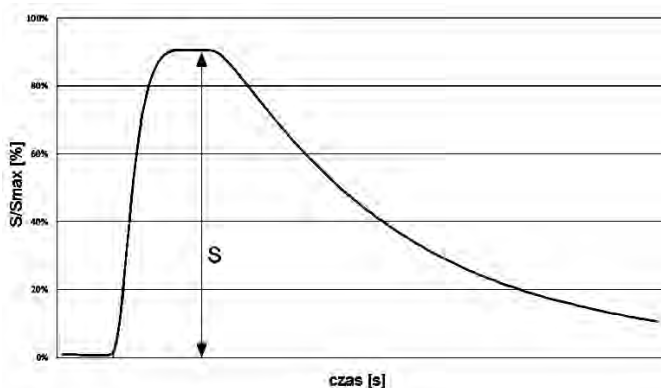
Najpowszechniej wykorzystywanym rodzajem czujników w elektronicznych nosach są czujniki półprzewodnikowe typu MOS (ang. *Metal Oxide Sensor*). Zależność sygnału czujnika (zmiana jego rezystancji) od stężenia substancji gazowej występującej w otoczeniu czujnika opisuje się równaniem (4).

$$R_s = B \cdot c^{-\alpha} \quad (4)$$

gdzie: R_s – rezystancja czujnika, B , α – parametry stałe charakteryzujące czujnik, c – stężenie substancji zapachowej [6].

Elektroniczne nosy uważane są za urządzenia, które w przyszłości mogą zastąpić tradycyjne olfaktometry, głównie ze względu na znacząco krótszy czas analizy i możliwe zautomatyzowanie pomiaru.

Przykładową odpowiedź czujnika elektronicznego nosa w funkcji czasu trwania analizy przedstawiono na rysunku 2. Jako sygnał użyteczny analitycznie do analizy danych wykorzystuje się różne parametry zarejestrowanego przebiegu. Do najczęściej stosowanych należą: wartość sygnału w określonym czasie, maksymalna lub minimalna wartość sygnału w określonym przedziale czasu, średnia z wartości sygnału w wybranym przedziale czasu, całka z sygnału czujnika w wybranym przedziale czasu, iloraz różnicowy sygnału czujnika w wybranym przedziale czasu oraz stała czasowa odpowiedzi czujnika.



Rys. 2. Odpowiedź czujnika typu MOS

2. MATEMATYCZNY MODEL POWIĄZANIA INTENSYWNOŚCI ZAPACHOWEJ Z SYGNAŁAMI CZUJNIKÓW ELEKTRONICZNEGO NOSA

W celu zaproponowania modelu matematycznego wiążącego intensywność zapachową z sygnałami czujników elektronicznego nosa wykonano badania sensoryczne oraz analizę elektronicznym nosem tych samych próbek. Wiążąc zależności (1) oraz (4) wykazano w pracy [2], że równanie (5) jest zależnością liniową. Z tego względu do dalszych obliczeń wybrano model liniowy przedstawiony w równaniu (6).

$$I = f\left(-\log \frac{1}{S}\right) \quad (5)$$

$$I = a_1 \cdot \log \frac{1}{S_1} + a_2 \cdot \log \frac{1}{S_2} + \dots + a_n \cdot \log \frac{1}{S_n} \quad (6)$$

gdzie: I – intensywność zapachu, S – sygnał z czujnika, a – parametr modelu. Jako sygnał użyteczny analitycznie do obliczeń wykorzystano maksymalną wartość sygnału czujników. Jako sygnał rejestrowano napięcie wyjściowe dzielnika napięcia zbudowanego z czujnika (R_S) oraz rezystora precyzyjnego (R). Zależność sygnału od rezystancji czujnika przedstawia zależność (7).

$$S = V_{we} \cdot \frac{R}{R_S + R} \quad (7)$$

gdzie: S – sygnał z czujnika, V_{we} – napięcie wejściowe dzielnika (5 V), R – rezystancja opornika precyzyjnego, R_S – rezystancja czujnika.

W celu określenia istotności wyznaczonych parametrów modelu wyznaczono przedziały ufności współczynników modelu. Są to przedziały, w których, z prawdopodobieństwem $1-\alpha$ (α zazwyczaj wynosi 0,05 lub 0,10) znajduje się oczekiwana wartość współczynnika modelu. Środek przedziału ufności określa wyznaczona wartość współczynnika, natomiast promień przedziału obliczono zgodnie ze równaniem (8).

$$r_{a,j} = t_{\alpha} \cdot \sqrt{c_{jj}} \cdot s \quad (8)$$

gdzie: $r_{a,j}$ – promień przedziału ufności j -tego współczynnika modelu, t_{α} – wartość statystyki t-Studenta, c_{jj} – j -ty element głównej przekątnej macierzy $(S^T S)^{-1}$, s – odchylenie standardowe modelu równe pierwiastkowi z wariancji resztowej modelu.

W badaniach wykorzystano prosty sposób oceny istotności współczynników modelu. Uznaje się, że wpływ danej zmiennej jest istotny, jeśli odpowiadający jej współczynnik modelu istotnie różni się od zera, inaczej mówiąc zero nie mieści się w przedziale ufności danego współczynnika [5].

3. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

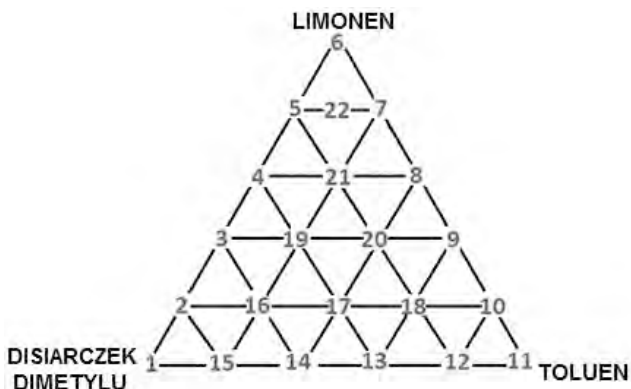
3.1. WYZNACZENIE PROGÓW WYCZUWALNOŚCI ZAPACHOWEJ

Do oceny intensywności zapachowej w pracy wykorzystano mieszaniny trzech związków chemicznych zidentyfikowanych w pobliżu oczyszczalni ścieków [7]: toluenu, limonenu oraz disiarczku dimetylu. Roztwory wzorcowe przygotowano w zakresie stężeń od 250 ppm v/v do 5000 ppm v/v w wodzie dejonizowanej z krokiem rozcieńczeń wynoszącym 2. W badaniach oceny sensorycznej intensywności zapachu udział wzięły 4 osoby. Osoby te (zespół panelistów) zostały wyselekcjonowane z grupy 12 osób zgodnie z procedurą opisaną w pracy [1]. Wyselekcjonowany zespół panelistów został przeszkolony w zakresie przeprowadzenia analizy sensorycznej i znajomość zasad prowadzenia pomiarów sensorycznych została zweryfikowana na tydzień przed właściwymi badaniami. Osoby oceniające zapach nie były palaczami papierosów oraz ich stan psychofizyczny oceniono jako bardzo dobry. Na godzinę przed rozpoczęciem każdej analizy paneliści nie spożywali pokarmu ani nie pili napojów w celu uniknięcia interferencji obcych zapachów z badanymi substancjami zapachowymi. Każdy z członków zespołu oceniającego zapach miał za zadanie przypisać danej próbce, odpowiednią wartość intensywności zapachu za pomocą skali punktowej. Intensywność zapachową określano z wykorzystaniem skali 7-stopniowej (0-6), opisanej w niemieckiej normie VDI 3940, gdzie intensywności zapachowej wyrażonej w sposób werbalny przypisano odpowiadającą wartość punktową: 0 - brak

zapachu, 1 - bardzo słaby zapach, 2 - słaby zapach, 3 - wyraźny zapach, 4 - mocny zapach, 5 - bardzo mocny zapach, 6 - skrajnie mocny zapach. Na podstawie przeprowadzonych ocen sensorycznych, wykorzystując równanie (1) oszacowano progi wyczuwalności zapachowej dla poszczególnych związków. Znajomość progów wyczuwalności zapachowej oraz współczynnika Webera-Fechnera pozwoliła określić stężenia roztworów wodnych badanych związków, przy których odnotowano intensywność zapachową równą 1 wg skali VDI 3940. Stężenia te wynosiły odpowiednio: 20 ppm v/v dla disiarczku dimetylu, 10 ppm v/v dla toluenu i 30 ppm v/v dla limonenu.

3.2. OSZACOWANIE INTENSYWNOŚCI ZAPACHOWEJ

W celu określenia wzajemnych interakcji pomiędzy wybranymi związkami chemicznymi sporządzono 22 roztwory. Próbkę wyjściową 1, 6 i 11 charakteryzowały się intensywnością zapachową równą 1 wg skali VDI 3940. Pozostałe próbki przygotowano w proporcjach objętościowych 4:3:2:1 określonych przez położenie danej próbki w trójkącie reprezentującym układ trójskładnikowy (rys. 3.).



Rys. 3. Trójkąt reprezentujący składniki badanych próbek

Intensywność zapachową tych próbek określono na dwa sposoby:

- 1) za pomocą równania (2) i (3) poprzez dodawanie wektorowe intensywności zapachowej poszczególnych składników,
- 2) za pomocą panelu sensorycznego oceniającego intensywność zapachową wg skali VDI 3940.

3.3. ANALIZA Z WYKORZYSTANIEM ELEKTRONICZNEGO NOSA

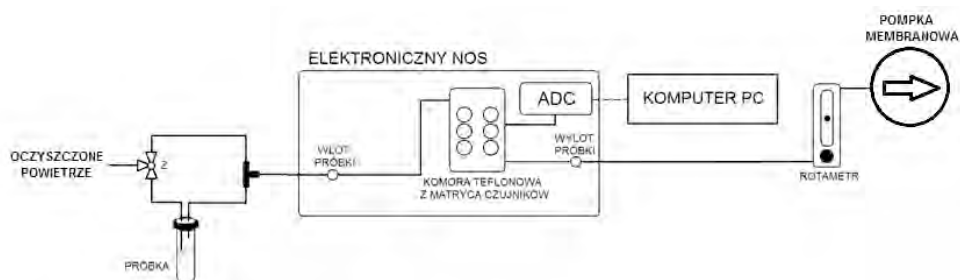
Przygotowane próbki poddano analizie z wykorzystaniem prototypu elektronicznego nosa, skonturowanego w Katedrze Inżynierii Chemicznej i Procesowej Wydziału

Chemicznego Politechniki Gdańskiej. Wykorzystywane urządzenie wyposażone jest w teflonową komorę pomiarową zawierającą 6 czujników typu MOS. Typy czujników przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Substancje chemiczne wykrywane przez czujniki zainstalowane w prototypowym e-nosie

Model czujnika	Substancje wykrywane
TGS 2104	wodór, tlenek węgla, węglowodory
TGS 2106	diltlenek azotu
TGS 2180	para wodna
TGS 2600	metan, tlenek węgla, etanol, wodór
TGS 2602	wodór, amoniak, etanol, siarkowodór, toluen
TGS 2201	wodór, etanol, diltlenek azotu

Schemat stanowiska pomiarowego elektronicznego nosa przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Schemat stanowiska badawczego z wykorzystaniem elektronicznego nosa

Pompka membranowa wymusza przepływ oczyszczonego powietrza przez układ pomiarowy. Umieszczony przed pompką rotametr pozwala na regulację natężenia przepływu gazu. Podczas badań wartość objętościowego natężenia przepływu wynosiła $300 \text{ cm}^3/\text{min}$. Analizie poddano fazę nadpowierzchniową przygotowanych mieszanin. Zmiana położenia zaworu (Z) pozwala na skierowanie przepływu powietrza przez próbkę. Czas przepływu próbki wynosił 10 sekund. Po tym czasie ponownie przełączano zawór (Z) i do komory pomiarowej kierowano oczyszczone powietrze w celu regeneracji zainstalowanych czujników. Sygnały z czujników rejestrowano z wykorzystaniem przetwornika analogowo-cyfrowego (*Simex SIAi-8*) i zapisywano na komputerze PC.

4. WYNIKI I WNIOSKI

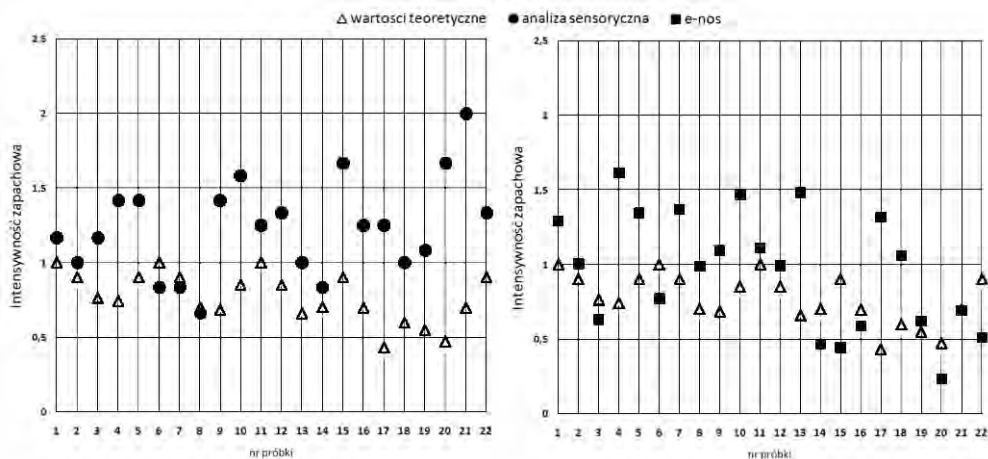
Na podstawie analizy sensorycznej 22 roztworów toluenu, limonenu oraz disiarczku dimetylu zbudowano model (6) wiążący intensywność zapachową z wartością sygnałów czujników elektronicznego nosa. W tabeli 2 przedstawiono wyznaczone para-

metry modelu oraz ich przedziały ufności wyznaczone zgodnie ze wzorem (7) dla poziomu istotności $\alpha = 0,05$. Analizując otrzymane wyniki stwierdzono, że wszystkie parametry modelu są statystycznie istotne. Dla określenia jakości dopasowania modelu wyznaczono współczynnik determinacji modelu: $R^2 = 0,84$.

Tabela 2. Parametry modelu matematycznego

Parametr modelu	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6
Wartość parametru modelu	17,200	3,130	-8,710	4,840	1,6070	-15,856
Przedział ufności	$\pm 0,018$	$\pm 0,038$	$\pm 0,054$	$\pm 0,040$	$\pm 0,0023$	$\pm 0,012$

Zaproponowany model wykorzystano do wyznaczenia intensywności zapachowej próbek mieszanin analizowanych za pomocą elektronicznego nosa. Uzyskane wyniki zestawiono (rys. 5.) z wartościami wyznaczonymi z analizy sensorycznej oraz oszacowanymi teoretycznie z wykorzystaniem równań (2) i (3).



Rys. 5. Porównanie wartości intensywności zapachowej badanych próbek uzyskanych z wykorzystaniem analizy sensorycznej oraz elektronicznego nosa z wartościami teoretycznymi

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że skonstruowany prototyp elektronicznego nosa wraz z zaproponowanym liniowym modelem matematycznym może być z powodzeniem stosowany do szacowania intensywności zapachowej mieszanin toluenu, limonenu oraz disiarczku dimetylu jako przykładowych zanieczyszczeń odorowych występujących w pobliżu oczyszczalni ścieków. Wykazano również, że w przypadku mieszanin wyżej wymienionych związków zapachowych zarówno panel sensoryczny, jak i wykorzystywany prototyp elektronicznego nosa wskazują na wzmocnienia intensywności zapachowej badanych próbek. Świadczy to o występowaniu wzajemnych interakcji pomiędzy składnikami mieszaniny zapachowej, które powodują wzrost intensywności zapachowej. Rozszerzenie zaproponowanego modelu

liniowego na większą ilość substancji zapachowych mogłoby dać odpowiedź czy prototyp elektronicznego nosa zbudowany na bazie czujników półprzewodnikowych jest w stanie prawidłowo określać intensywność zapachową mieszanin i występujące w tych mieszaninach interakcje.

LITERATURA

- [1] GĘBICKI J., DYMERSKI T., RUTKOWSKI S., *Identification of odor of volatile organic compounds using classical sensory analysis and electronic nose technique*, Environment Protection Engineering, 2014, Vol. 40, 103-116.
- [2] GĘBICKI J., SZULCZYŃSKI B., KAMIŃSKI M., *Determination of authenticity of brand perfume using electronic nose prototypes*, Measurement Science and Technology, 2015, Vol. 26, 1-11.
- [3] KOŚMIDER J., MAZUR-CHRZANOWSKA B., WYSZYŃSKI B., *Odory*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2012, 93-153.
- [4] KOŚMIDER J., WYSZYŃSKI B., *Ocena skuteczności dezodoryzacji*, Inżynieria Chemiczna i Procesowa, 2001, Vol. 22, 363-381.
- [5] MAZERSKI J., *Chemometria praktyczna - Interpretuj wyniki swoich pomiarów*, Wydawnictwo Ma-lamut, Warszawa 2016, 55-107.
- [6] SZCZUREK A., *Pomiary lotnych związków organicznych rezystancyjnymi czujnikami gazów*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2006, 105.
- [7] ZARRA T., NADDEO V., BELGIORNO V., et al., *Odour monitoring of small wastewater treatment plant located in sensitive environment*, Water Science and Technology, 2008, Vol. 58, No. 1, 89-94.

LINKING THE ODOUR INTENSITY WITH ELECTRONIC NOSE SENSORS SIGNALS

In recent years there has been a significant increase in interest in the subject of the use of artificial senses in analytical chemistry. A special position is held by a device designed to mimic the sense of smell - an electronic nose. It is an instrument that allows a holistic analysis of the composition of the gas mixture, without the separation and identification of its individual components. The main task posed such devices, is an automatic distinguish between samples based on the difference in the composition of their volatile fraction (fragrance profile). Electronic noses are increasingly replacing the conventional olfactometers, due to the significantly shorter analysis time and the possible automation. In the work authors attempt to link a fragrance intensity with the metal oxide sensor signals by a linear model. Tests were performed on mixtures of three fragrances identified near the sewage treatment plant: toluene, limonene and dimethyl disulfide. It has been shown that interactions in the mixtures of these substances causes a fragrance intensity enhancement. It has been also confirmed by tests of an electronic nose.

Anita TURAŁA, Andrzej WIECZOREK*

BADANIA USUWANIA KSYLENU Z POWIETRZA NA PRZEPLUKIWANEJ KOLUMNIE ZE ZŁOŻEM KERAMZYTOWYM

Badania biofiltracji powietrza zanieczyszczonego ksylenem na wielkolaboratoryjnej kolumnie ze złożem z keramzytu prowadzono przez ponad pięć miesięcy. Złoże przepłukiwano pożywką mineralną. Liniowa prędkość przepływu gazów wynosiła 1,65 cm/s, a stężenie ksylenu zmieniano w zakresie od 200 do ponad 1400 mg/m³. Przez większość czasu sprawność oczyszczania powietrza utrzymywała się powyżej 90%, a maksymalna szybkość biodegradacji zanieczyszczeń osiągnęła wartość 60g/m³h.

1. WSTĘP

Lotne związki organiczne (LZO) uwalniane do atmosfery są jednym ze skażeń środowiska często spotykanych w dzisiejszych czasach. Wchodzą one w skład gazów odlotowych z wielu rodzajów przemysłu i technologii. Wśród tych substancji jedną z ważniejszych, a często dominującą, jest ksylen techniczny będący mieszaniną trzech izomerów orto-, meta- i para-. Związek ten jest głównym komponentem farb oraz rozpuszczalników uwalnianym do otoczenia podczas nakładania różnego rodzaju powłok ochronnych i dekoracyjnych. Zgodnie z obowiązującym prawem tego typu zanieczyszczenia, o ile ich stężenia przekraczają dozwolone wartości, powinny zostać usunięte lub ich stężenia zredukowane do dopuszczalnego poziomu. Spośród wielu znanych metod usuwania związków organicznych z gazów odlotowych stosowane są metody biologiczne, postrzegane jako stosunkowo niedrogie i przyjazne środowisku [7, 10, 11]. Przebiegają one w łagodnych warunkach, nie stwarzają ryzyka wybuchu i stąd często przeważają nad metodami fizykochemicznymi w przypadku gdy stężenia zanieczyszczeń nie przekraczają 2 g/m³ [5, 7]. Przykładowo oczyszczanie rozcieńczonych gazów metodą spalania jest kosztowne ze względu na duże zapotrzebowanie na

* Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Zakład Chemii Fizycznej i Podstaw Ochrony Środowiska, 71-065 Szczecin, Al. Piastów 42.

energię [12], a w procesach absorpcyjnych wykorzystuje się znaczne ilości substancji będących często substancjami niebezpiecznymi, w związku z czym powstałe w tych procesach odpady oraz ścieki wymagają ponownego oczyszczania [15], co generuje dodatkowe koszty. Wśród metod biologicznych możemy wyróżnić rozwiązania z zastosowaniem biopłuczki, biofiltra, biofiltra zraszanego (przepłukiwanego) oraz bioreaktora membranowego. Cechą charakterystyczną trzech ostatnich jest to, że sorpcja i rozkład zanieczyszczeń odbywają się na podłożu pokrytym biofilmem. Nadto złoża biofiltrów przepłukiwanych są w sposób ciągły lub quasi-ciągły przemywane cieczą zawierającą pożywkę dla mikroorganizmów. Ponieważ jednym z najważniejszych etapów procesu biofiltracji jest sorpcja zanieczyszczeń na powierzchni złoża, wskazane jest by stosowane w tym celu materiały wykazywały dobre właściwości sorpcyjne. Stosunkowo dobrze rozwinięta powierzchnia wypełnienia ułatwia sorpcję substancji trudno rozpuszczalnych w wodzie, a jego przemywanie powoduje wypłukiwanie metabolitów zanieczyszczeń kumulujących się w biofilmie i hamujących biodegradację. W związku z tym część zanieczyszczeń, do 10% w przeliczeniu na węgiel organiczny, jest wynoszona poza kolumnę wraz z mikroorganizmami [7]. Dla metod biofiltracyjnych znaczącym elementem jest odpowiedni dobór materiału złoża [1].

Materiały organiczne charakteryzują się zrównoważonym składem chemicznym, stosunkowo wysoką zdolnością zatrzymywania wody oraz wysoką obsadą mikrobiologiczną. Wykazują jednak istotne wady, takie jak mała trwałość i tendencja do samoczynnego zagęszczania. Z drugiej strony materiały inertne, o sztywnej strukturze i dużych porach zapewniają równomierne rozprowadzenie gazów i wilgoci, małe opory przepływu i długi czas użytkowania. W pewnych przypadkach korzystnym rozwiązaniem będzie stosowanie mieszaniny materiałów obu wymienionych rodzajów [1]. Innymi czynnikami wpływającymi na zdolność eliminacji zanieczyszczeń są prędkość liniowa gazu i powiązany z nią czas przebywania, wilgotność gazów i złoża, kwasowość materiału złoża, temperatura, podatność zanieczyszczeń na biodegradację i ich stężenia w strumieniu gazu [2].

Jednym spośród wielu opisywanych w literaturze [3] materiałów nadających się na złoża biofiltrów zraszanych jest keramzyt otrzymywany poprzez odpowiednie wypalenie glinianego granulatu. Charakteryzuje się on dużą zawartością składników mineralnych, stosunkowo dużą powierzchnią podatną do zasiedlenia przez mikroorganizmy oraz doskonałymi właściwościami mechanicznymi [16]. Ponadto w porównaniu z innymi porowatymi materiałami nie jest on nadmiernie drogi.

2. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

2.1. PRZEDMIOT I BADAŃ

Celem badań było przetestowanie pracy biofiltra przepłukiwanego wypełnionego keramzytem, pod kątem możliwych do uzyskania szybkości i sprawności oczyszczania

nia powietrza z par technicznego ksyłenu, w zależności od jego stężenia w strumieniu modelowego powietrza wentylacyjnego, przy ustalonej prędkości przepływu gazów.

Badano wpływ stężenia par technicznego ksyłenu (sumarycznego stężenia izomerów) na przebieg biofiltracji powietrza domieszkowanego nimi, przy ustalonym strumieniu modelowego powietrza. Pomiary prowadzono na kolumnie ze złożem keramzytowym przepłukiwanym pożywką mineralną. Zastosowano keramzyt produkcji Saint-Gobain Weber A/S, Gniew (Polska) o uziarnieniu 2,5–6 mm. Według Tabase [16] taki keramzyt wyprodukowany w duńskim oddziale firmy ma zewnętrzną powierzchnię właściwą $1000 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ i powierzchnię wewnętrzną $580 \text{ m}^2/\text{kg}$, co odpowiada zewnętrznej i wewnętrznej objętości porów odpowiednio 48% i 81%. Przed zasypaniem keramzytu do kolumny wysycono go, po odpowietrzeniu pod próżnią, pożywką mineralną według Kojima [8], z której składu wyeliminowano ekstrakt drożdżowy i agar. Stosowano ją również do przepłukiwania złoża. Jej skład podano w tabeli 1. Strumień filtrowanego powietrza ustalono na $28 \text{ dm}^3/\text{min}$, co w przeliczeniu na liniową prędkość przepływu liczoną na pusty aparat daje $1,65 \text{ cm/s}$. Wartość ta leży w przedziale prędkości powszechnie uznawanych za optymalne [14, 18]. Stężenia ksyłenu w strumieniu powietrza zmieniano w zakresie od 209 do 1529 mg/m^3 , ustalając je kolejno na czterech poziomach: około 550, 1040, 280 i 1400 mg/m^3 . W trakcie pomiarów mierzono stężenie zanieczyszczenia na wlocie i wylocie kolumny oraz wielkość strumienia oczyszczanego powietrza.

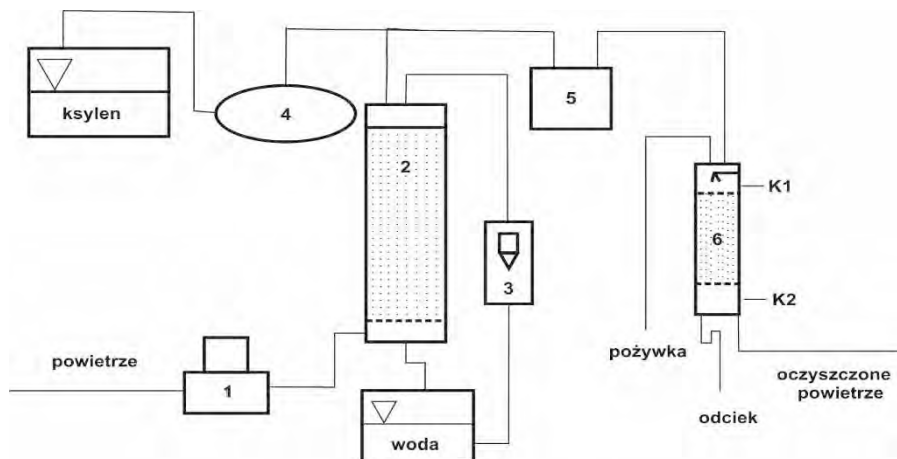
Tabela 1. Skład pożywki mineralnej według Kojima [8]

<i>Składnik</i>	<i>Masa, g</i>
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	3,7
KH_2PO_4	0,5
NH_4Cl	5
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,2
woda	do 1 dm^3

2.2. INSTALACJA BADAWCZA

Główny element instalacji stanowiła zraszana, pionowa kolumna biofiltracyjna (rys. 1) o wysokości całkowitej $H = 1,45 \text{ m}$ oraz średnicy $D = 0,19 \text{ m}$. Została ona wypełniona keramzytem o uziarnieniu 2,5–6 mm, nasyconym pożywką mineralną o składzie podanym w tabeli 1, umieszczonym na ruszcie na wysokości 0,095 m od dna kolumny. Robocza wysokość złoża w kolumnie wynosiła $H_z = 1,12 \text{ m}$. Złoże kolumny było zraszane z użyciem ciśnieniowego systemu dozowania cieczy co 3 godziny przez 3 minuty (8 razy na dobę) pożywką użytą do jego nasycenia. W ten sposób na złoże kolumny podawano ok. 1 dm^3 pożywki na dobę. Natężenie przepływu gazów przez kolumnę ustalano na określonym poziomie za pomocą masowego regulatora przepływu. Powyżej oraz poniżej złoża umieszczono króćce umożliwiające pobór próbek gazów. Wielkość nastrzykiwanej próbki gazowej wynosiła $250 \mu\text{l}$. Na podstawie ana-

lize chromatograficznej określano stężenie ksylenu na wlocie kolumny C_1 i jej wylocie C_2 . Badania prowadzono przez okres ponad pięciu w miesięcy w warunkach otoczenia w temperaturze z zakresu 22–26 °C.



Rys. 1. Schemat instalacji badawczej: 1 - przepływomierz masowy, 2 - wieża nawilżająca, 3 - rotametr cyrkulującej wody, 4 - pompa mikrodozująca, 5 - szklana butla (kompensator pulsacji stężenia), 6 - kolumna biofiltracyjna, K1 i K2 - króćce pobiercze

Na podstawie stężenia par ksylenu oraz natężenia przepływu gazów wyliczono szybkość procesu biofiltracji (R) oraz jego sprawność (η) według wzorów:

$$R = [V_g(C_1 - C_2)] / (1000V_z) \text{ [g/m}^3\text{h]} \quad (1)$$

$$\eta = [(C_1 - C_2) 100] / C_1 \text{ [%]} \quad (2)$$

gdzie:

V_z – objętość złoża, m^3 ,

V_g – objętościowe natężenie przepływu gazu, m^3/h ,

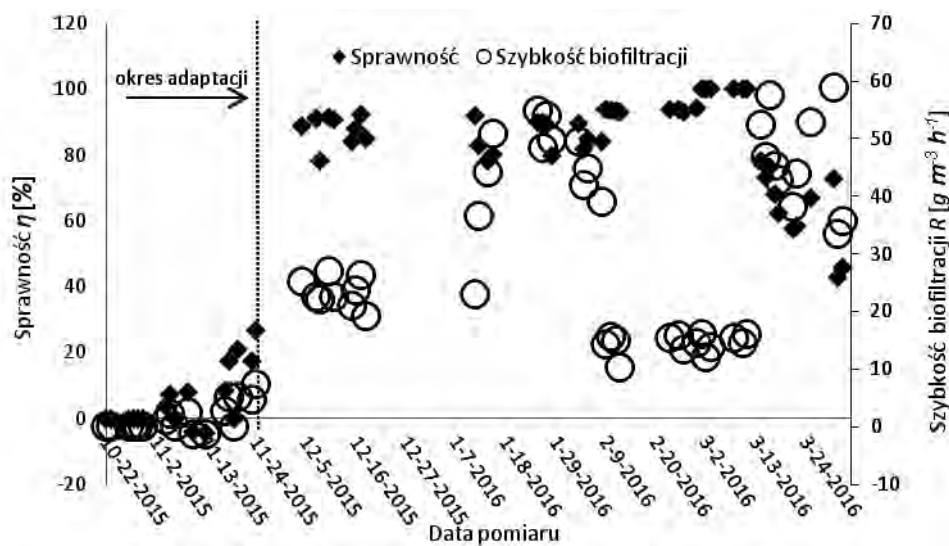
C_1 – stężenie par ksylenu na wlocie do kolumny, mg/m^3 ,

C_2 – stężenie par ksylenu na wylocie z kolumny, mg/m^3 .

2.3. WYNIKI I DYSKUJSA

W trakcie trwającego ponad pięć miesięcy badania biofiltracji powietrza zanieczyszczonego ksylenem na przepłukiwanej kolumnie obserwowano najistotniejsze stadia procesu, to jest rozruch kolumny po długim, ponad rocznym przestoju do chwili osiągnięcia stanu pseudo ustalonego, dla czterech różnych poziomów stężenia wlotowego ksylenu. Okres adaptacji złoża kolumny wynosił około cztery tygodnie. W tym

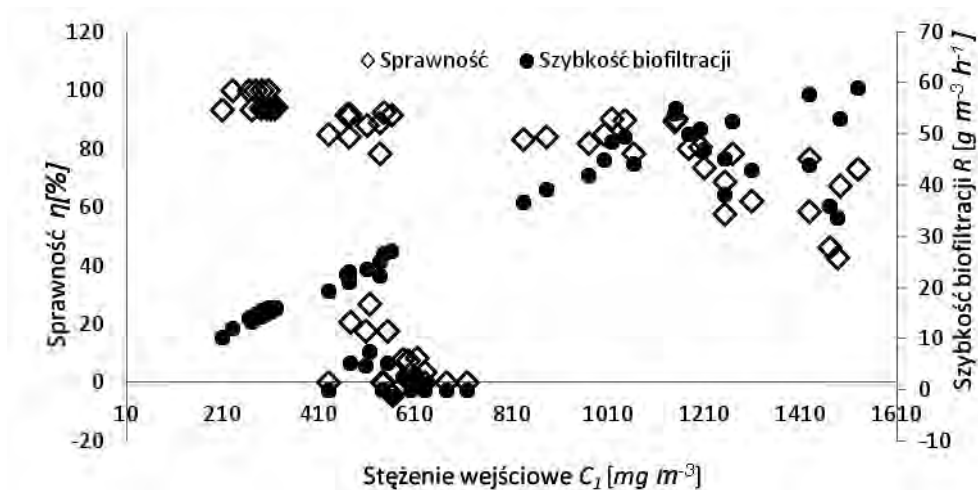
czasie przy stężeniu wlotowym ksyleny równym około 550 mg/m^3 sprawność procesu wzrosła od 0 do ponad 80% (rys.2). Stężenie to utrzymywano jeszcze przez ok. 4 tygodnie, w którym to okresie sprawność biofiltracji utrzymywała się na poziomie bliskim 90% (średnio 88%), a szybkość rozkładu ksyleny na średnim poziomie $23 \text{ g/m}^3 \cdot \text{h}$. Po tym czasie stężenie ksyleny na wlocie kolumny podniesiono do ok. 1040 mg/m^3 i utrzymywano przez kolejne 4 tygodnie. Na tym stadium procesu jego sprawność wynosiła około 85%, a średnia szybkość rozkładu ksyleny $47 \text{ g/m}^3 \cdot \text{h}$. Po obniżeniu stężenia wlotowego do około 280 mg/m^3 badanie kontynuowano przez następne 4 tygodnie. W tymże czasie sprawność biodegradacji wzrosła z 94 do 100%, a jej szybkość spadła do wartości $15 \text{ g/m}^3 \cdot \text{h}$. Przy praktycznie 100% skuteczności biodegradacji oznaczało to, że była to maksymalna możliwa szybkość, równa szybkości z jaką ksyleny podawano na złożę kolumny. Po zakończeniu tego etapu badań stężenie wlotowe ksyleny podniesiono do wartości ok. 1400 mg/m^3 . Okazało się, że było ono zbyt wysokie, albowiem spowodowało to spadek sprawności oczyszczania powietrza ze 100 do ok. 50% (rys. 2). W tym czasie szybkość biofiltracji wynosiła średnio 50 mg/m^3 .



Rys. 2. Przebieg biofiltracji powietrza zanieczyszczonego ksylenem

Na rysunku 3 przedstawiono zależność sprawności biofiltracji i jej szybkości od stężenia wlotowego ksyleny. Punkty leżące na rysunku na odcinku stężeń od 400 do 700 mg/m^3 i równocześnie poniżej poziomu sprawności 10% należą do zbioru punktów opisujących okres adaptacji kolumny i w dalszych rozważaniach nie były

uwzględnione. Wyraźnie widoczny jest liniowy charakter tej zależności w zakresie stężeń od 210 do 1200 mg/m³. Powyżej tego stężenia nastąpiło załamanie trendu i szybkość procesu zaczęła maleć. Taki charakter zależności jest typowy dla procesu biofiltracji [4, 17], a stężenie to jest nazywane stężeniem krytycznym.



Rys. 3. Zależność sprawności biofiltracji i jej szybkość od stężenia ksyleny na wlocie kolumny

Podsumowując badania należy zauważyć, że biofiltracja ksyleny (mieszaniny izomerów) na kolumnie napełnionej keramzytem przebiegała efektywnie w szerokim zakresie badanych stężeń wlotowych, od około 200 do około 1200 mg/m³, przy typowej dla tego procesu liniowej prędkości przepływu gazów liczonej na pustą kolumnę równej 1,65 cm/s. Przy stężeniu 1200 mg/m³ obciążenie złoża zanieczyszczeniem (ksylenem) wynosiło ok. 65 g/m³h. W tym czasie sprawność oczyszczania powietrza utrzymywała się na poziomie ponad 90%. Dalsze zwiększanie stężenia ksyleny spowodowało znaczący spadek efektywności procesu, to jest do poziomu około 50%. Najwyższe, zbliżone do 60 g/m³h szybkości biodegradacji osiągnęto przy stężeniach ksyleny wyższych od 1200 mg/m³. Po zakończeniu badań nie zaobserwowano uszkodzeń granul keramzytu, co potwierdza jego dużą stabilność mechaniczną w warunkach pracy kolumny biofiltracyjnej i stanowi podstawę do wysnucia wniosku, że złożo keramzytowe będzie można eksploatować przez wiele lat. Na tle wyników uzyskiwanych przez innych autorów [13] są to dobre wskaźniki, szczególnie, że uzyskane przy małym natężeniu zraszonym pożywką [6, 9]. Po przeprowadzeniu dalszych badań rozwojowych metoda najprawdopodobniej będzie mogła być wykorzystywana w skali technicznej.

3. WNIOSKI

1. Biofiltracja z przepłukiwaniem złoża pożywką mineralną może być z powodzeniem stosowana do oczyszczania powietrza zanieczyszczonego ksylenem technicznym, dla jego stężeń poniżej 1200 mg/m^3 .
2. Keramzyt może być stosowany jako jedyny materiał budulcowy nadający się do długotrwałej eksploatacji złożów biofiltrów przepłukiwanych lub stanowić podstawę dla komponowania złożów z dodatkiem innych materiałów, np. organicznych pochodzenia naturalnego.
3. Możliwa do uzyskania sprawność oczyszczania powietrza wynosi ponad 90%, a w dobrych warunkach może osiągać 100%. Wyznaczona w eksperymencie i wyrażona na jednostkę objętości złoża szybkość biofiltracji wynosiła do $60 \text{ g/m}^3\text{h}$.

LITERATURA

- [1] AMIN M.M., RAHIMI A., BINA B., HEIDARI M., MOGHADAM F.M., *Performance evaluation of a scoria-compost biofilter treating xylene vapors*, Journal of Environmental Health Science and Engineering, 2014, Vol. 12, No. 140, 1-10.
- [2] CHMIEL K., PALICA M., *Modelowanie procesu biofiltracji*, Ochrona Środowiska, 2005, Vol. 7, No. 9, 143-171.
- [3] COX H.H.J., DESHUSSES M.A., *Biological waste air treatment in biotrickling filters*, Current Opinion in Biotechnology, 1998, Vol. 9, No. 3, 256-262.
- [4] DESHUSSES M., JOHNSON C., *Development and Validation of a Simple Protocol To Rapidly Determine the Performance of Biofilters for VOC Treatment*, Environmental Science and Technology, 2000, Vol. 34, 461-467.
- [5] GOSTOMSKI P.A., *Biofiltration for treating VOCs: an overview*, Reviews in Environmental Science and Biotechnology, 2012, Vol. 11, 231-241.
- [6] JIANJUN L., GUANGYUN Y., DUANFANG S., TAICHENG A., GUOPING S., SHIZHONG L., *Performance of a biotrickling filter in the removal of waste gases containing low concentrations of mixed VOCs from a paint and coating plant*, Biodegradation, 2012, Vol. 23, 177-187.
- [7] KASPERCZYK D., URBANIEC K., *Application of a compact trickle-bed bioreactor to the biodegradation of pollutants from the ventilation air in a copper-ore mine*, Journal of Cleaner Production, 2015, Vol. 87, 971-976.
- [8] KOJIMA Y., ITADA N., HAYAISHI O., *Metapyrocatechase: a New Catechol-cleaving Enzyme*, Journal of Biological Chemistry, 1961, Vol. 236, No. 8, 2223-2228.
- [9] LI J., YE G., SUN D., AN T., SUN G., LIANG S., *Performance of a biotrickling filter in the removal of waste gases containing low concentrations of mixed VOCs from a paint and coating plant*, Biodegradation, 2012, Vol. 23, 177-187.
- [10] LIAO D., LI J., SUM D., XU M., AN T., SUN G., *Treatment of Volatile Organic Compounds from a Typical Waste Printed Circuit Board Dismantling Workshop by a Pilot-scale Biotrickling Filter*, Biotechnology and Bioprocess Engineering, 2015, Vol. 20, 766-774.
- [11] RENE E.R., MONTES M., VEIGA M.C., KENNES CH., *Styrene removal from polluted air in one and two-liquid phase biotrickling filter: Steady and transient-state performance and pressure drop control*, Bioresource Technology, 2011, Vol. 102, 6791-6800.

- [12] RUTKOWSKI J.D., *Biologiczne metody unieszkodliwiania gazów przemysłowych*, Ochrona Środowiska, 1996, Nr 4(63), 41-44.
- [13] SARAVANAN V., RAJASIMMAN M., RAJAMOHAN N., *Performance of packed bed biofilter during transient operating conditions on removal of xylene vapour*, Environmental Science Technology, 2015, No.12, 1625–1634.
- [14] SENE L., CONVERTI A., FELIPE M.G., ZILLI M., *Sugarcane bagasse as alternative packing material for biofiltration of benzene polluted gaseous streams: a preliminary study*, Bioresource Technology, 2002, Vol. 83, No. 2, 153-157.
- [15] SHAREEFDEEN Z., SINGH A., *Biotechnology for Odor and Air Pollution Control*, Springer, 2008, 1-8, 29-35, 53-61.
- [16] TABASE R.K., LIU D., FEILBERG A., *Chemisorption of hydrogen sulphide and methanethiol by light expanded clay aggregates (Leca)*, Chemosphere, 2013, Vol. 93, 1345-1351.
- [17] WIECZOREK, A., *Biofiltracja lotnych nierozpuszczalnych ksenobiotyków na złożach kompostowych – czynniki limitujące*, Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych Polskiej Akademii Nauk, Warszawa, 2005, Vol. 505, 503-511.
- [18] ZILLI M., PALAZZI E., SENE L., CONVERTI A., BORGHI M.D., *Toluene and styrene removal from air in biofilters*, Process Biochemistry, 2001, Vol. 37, No. 4, 423-429.

STUDIES OF REMOVING XYLENE FROM THE AIR ON THE FLUSHED COLUMN WITH THE PACKED BED FROM POROUS FIRED CLAY

Studies on purifying of the air stream contaminated with xylene were conducted on the column with the packed bed made from porous fired clay. Column bed was flushed with mineral medium. A superficial gas flow velocity was reached 1,65 cm/s, and the xylene concentration varied in the range of 200 to more than 1,400 mg/m³. During the most of experience time air purification efficiency remained above 90% and the maximum rate of biodegradation of pollutants reached 60 g/m³h.

Grzegorz WIELGOSIŃSKI*, Olga NAMIECIŃSKA*, Janusz BUJAK**

WPLYW WYBRANYCH PARAMETRÓW NA PRZEBIEG NIEKATALITYCZNEJ REDUKCJI TLENKÓW AZOTU W SPALARNI ODPADÓW MEDYCZNYCH

Selektywna niekatalityczna redukcja tlenków azotu (SNCR) jest jedną z powszechnie dziś stosowanych metod ograniczania emisji NO_x z procesów spalania paliw kopalnych, ale także i odpadów. W pracy przedstawiono wyniki uzyskane podczas wdrożenia tej technologii w nowej spalarni odpadów medycznych Bydgoskiego Centrum Onkologii w Bydgoszczy. Zaprezentowano wyniki badań w skali technicznej oraz wyniki symulacji kinetyki tej reakcji wraz z analizą wpływu wybranych czynników na skuteczność metody oraz wtórną emisję amoniaku z procesu.

1. WPROWADZENIE

Zmieniające się przepisy prawne zmuszają przedsiębiorstwa do coraz większej dbałości o czystość powietrza atmosferycznego. Z dniem 1 stycznia 2016 roku weszła w życie kolejna zmiana zaostarzająca wymagania emisyjne dla dużych obiektów spalania paliw. Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Środowiska w sprawie standardów emisyjnych dla niektórych rodzajów instalacji, źródeł spalania paliw oraz urządzeń spalania lub współspalania odpadów [29] będącym implementacją dyrektywy o emisjach przemysłowych (IED) [12] dla obiektów energetycznego spalania paliw o mocy powyżej 300 MW obowiązuje dziś standard emisyjny tlenków azotu równy 200 mg/m^3_u . Z technicznego punktu widzenia oznacza to konieczność wyposażenia instalacji energetycznej w urządzenia do redukcji emisji tlenków azotu. O ile poprzednio obowiązujący standard emisyjny 400 mg/m^3_u był osiągalny przy

* Politechnika Łódzka, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, ul. Wólczańska 175, 90-924 Łódź, Polska.

** Przedsiębiorstwo Projektowo-Montażowe PROMONT Bujak Sp. z o. o. Sp. K. ul. Jagiellońska 35, 85-097 Bydgoszcz, Polska.

wykorzystaniu palników niskoemisyjnych oraz recyrkulacji spalin i stopniowania dozowania powietrza, to aktualnie obowiązujący standard jest nie do dotrzymania bez instalacji redukcji emisji NO_x . W 2015 roku praktycznie wszystkie wielkie elektrownie wykonały inwestycje w system odazotowania spalin - najczęściej wybierając niekatalityczną selektywną redukcję NO_x , czyli technologię SNCR.

Technologia niekatalitycznej selektywnej redukcji tlenków azotu (SNCR) została opracowana w Stanach Zjednoczonych w 1975 roku przez Lyona [15] i rozwinięta w latach osiemdziesiątych ubiegłego wieku przez Aranda [2], [3], Perry'ego [24], Brogana [5] i Deana [10]. Generalnie opiera się ona na wysokotemperaturowej reakcji amoniaku z tlenkiem azotu, której produktem jest wolny azot, emitowany następnie do atmosfery. Oferowane komercyjnie technologie różnią się zasadniczo użytym źródłem amoniaku - może być to amoniak gazowy lub jego wodny roztwór (woda amoniakalna) - technologia *Thermal DeNOx* [15], wodny roztwór mocznika - *NOxOUT* [2] lub kwas cyjanurowy - *RAPRENOx* [24]. W innych wariantach technologii SNCR jako reduktor, źródło amoniaku, używane również są: metyloamina, etyloamina, etylenodiamina oraz dietylenotriamina [26], [13]. Średnia skuteczność SNCR wynosi ok. 40-70% w zależności od konstrukcji instalacji, sposobu wprowadzania reduktora, temperatury itp. Szczegółowy opis procesu, a także wyniki badań kinetyki przebiegających podczas niekatalitycznej redukcji tlenków azotu reakcji opisano szczegółowo w dostępnej literaturze [4], [30].

Problem emisji tlenków azotu dotyczy nie tylko dużych obiektów energetycznych, ale praktycznie wszystkich instalacji spalania. Identyfikacyjny, jak dla największych elektrowni i elektrociepłowni standard emisyjny NO_x - 200 mg/m^3_u , dotyczy także wszystkich instalacji spalania i współspalania odpadów.

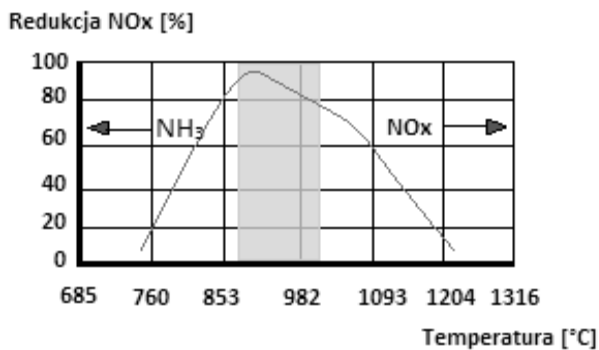
Celem pracy było zbudowanie, uruchomienie oraz przeanalizowanie pracy instalacji SNCR zainstalowanej w nowoczesnej spalarni odpadów medycznych.

2. METODYKA BADAŃ

2.1. METODA SELEKTYWNEJ NIEKATALITYCZNEJ REDUKCJI (NSCR)

Jak już wspomniano proces SNCR znany jest od lat i prowadzony jest za pomocą gazowego amoniaku, wody amoniakalnej lub wodnego roztworu mocznika w temperaturze ok. $850-1050^\circ\text{C}$, najczęściej z wydajnością ok. 50-60%. Ze względu na zagrożenie pożarowe, jakie stwarza stosowanie gazowego amoniaku najczęściej stosowanym reduktorem jest wodny roztwór mocznika. Pozwala on zarówno w procesach energetycznego spalania paliw, jak i spalania bądź współspalania odpadów na uzyskanie emisji (stężeń NO_x w spalinach) na poziomie niższym od wartości dopuszczalnych (standardów emisyjnych - 200 mg/m^3_u). Podstawowym

problemem technologii niekatalitycznej redukcji tlenków azotu jest precyzyjne podanie reagenta w tzw. „oknie temperaturowym” przy jednoczesnym równomiernym zarówno osiowym jak promieniowym rozkładzie temperatur w kotle. Rozkład temperatur w pierwszym ciągu konwekcyjnym kotła zależy od jego obciążenia cieplnego. Im wyższe obciążenie, tym tzw. „okno temperaturowe” znajduje się wyżej. Przy spadku obciążenia kotła „okno temperaturowe” lokuje się niżej. Problem ten, w instalacjach kotłów energetycznych, rozwiązuje się stosując kilka (najczęściej 3) poziomów wprowadzania reagenta do kotła (za pomocą specjalnych dysz rozpylających). Równocześnie jednak istnieje także promieniowy rozkład temperatur w kotle - w pobliżu ścianek temperatura jest niższa niż w osi kotła, co ma istotny wpływ na sumaryczną skuteczność procesu. Wprowadzenie czynnika redukcyjnego w zbyt niskiej temperaturze powoduje, że reakcja redukcji nie zachodzi, natomiast w zbyt wysokiej temperaturze reagent rozkłada się z wydzieleniem tlenu azotu. Przedstawiono to na rysunku 1.



Rys. 1. Zależność skuteczności redukcji NO_x metodą SNCR w zależności od temperatury.

2.2. OPIS INSTALACJI BADAWCZEJ

Badania przeprowadzono w Zakładzie Unieszkodliwiania Odpadów Medycznych (ZUOM) Bydgoskiego Centrum Onkologii. Znajdująca się w ZUOM instalacja służąca do termicznego przekształcania odpadów jest spalarnią odpadów medycznych wyposażoną w piec obrotowy o średniej godzinowej wydajności wynoszącej ok. 400 kg/h. Schemat instalacji pokazano na rysunku 2. W ZUOM przekształcane termicznie (spalane) są głównie odpady medyczne i weterynaryjne z grupy 18 01 i 18 02.

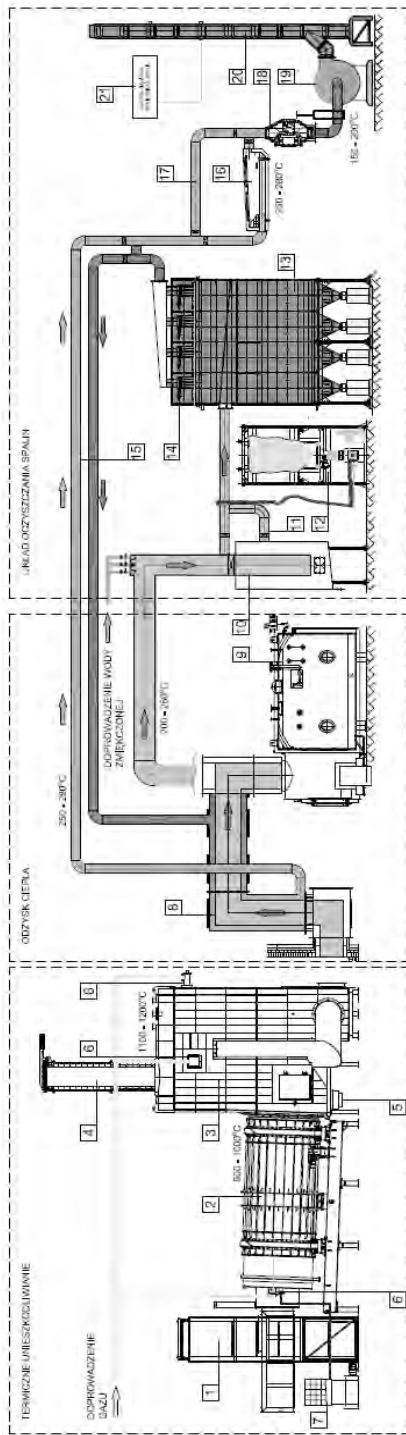
Instalacja spalania odpadów składa się z pieca obrotowego (komora spalania) wykonanego w kształcie cylindrycznego bębna, nachylonego pod kątem 2-6%. Piec porusza się po rolkach umieszczonych na specjalnej ramie i napędzany jest przekładnią łańcuchową z możliwością sterowania liczbą obrotów w przedziale od

1 do 12 obrotów/godzinę. Piec wyposażony jest w automatycznie włączający się palnik gazowy, służący do jego wygrzewania podczas rozruchu (zainicjowania procesu spalania) oraz do utrzymywania wymaganej temperatury w piecu podczas pracy instalacji, w zależności od przyjętych warunków technologicznych i rodzaju unieszkodliwianych odpadów.

Powietrze potrzebne do spalania w piecu obrotowym zasysane jest poprzez króciec umieszczony w czole pieca obrotowego. W piecu za pomocą głównego wentylatora wyciągowego wytwarzane jest podciśnienie, około 20-30 Pa, co zapobiega wydostaniu się gazów z komory do pomieszczenia. Po wprowadzeniu odpadów do komory pieca obrotowego następuje proces ich spalania, który można podzielić na trzy stopnie: pierwszy stopień spalania - osuszenie, drugi stopień - zgazowanie i trzeci stopień - spopielenie odpadów w ubogiej w tlen atmosferze, w warunkach podciśnienia. Proces spalania w piecu odbywa się w temperaturze 700-1100°C. Kierunek przemieszczania się spalanych odpadów wewnątrz pieca zgodny jest z kierunkiem przemieszczania się spalin. Podczas procesu spalania, przy kontrolowanym strumieniu powietrza, następuje termiczny rozkład odpadów na produkty stałe i produkty gazowe. Produkty stałe z procesu spalania odpadów w postaci popiołów i żużli, odbierane są na końcu pieca obrotowego.

Produkty gazowe natomiast z pieca obrotowego przechodzą do termoreaktora (komory dopalania) posiadającego żaroodporną wymurówkę. W komorze dopalania przy ustalonej wysokiej temperaturze wynoszącej minimum 1100°C - dla odpadów zawierających powyżej 1% związków chlorowcoorganicznych przeliczonych na chlor, zgodnie z wymogami ustawowymi, dochodzi do destrukcji termicznej substancji organicznych i ich utlenienia do końcowych produktów spalania. Wymiary komory dopalania zapewniają utrzymanie czasu przebywania spalin w komorze powyżej 2 sekund. Temperatura w komorze dopalania regulowana jest automatycznie za pomocą dwóch palników gazowych o zmiennej wydajności. Kontrolowana jest w sposób ciągły przy pomocy czujnika. Ciśnienie gazów i stężenie tlenu w spalinach jest także kontrolowane w sposób ciągły i utrzymywane automatycznie na odpowiednim poziomie. Powietrze do komory dopalania doprowadzane jest przy pomocy dysz znajdujących się na wszystkich jej ścianach w początkowej części komory. Komora posiada awaryjny spust spalin poprzez komin awaryjny. System doprowadzania powietrza do procesu spalania wyposażony jest w pojedynczy wentylator. Powietrze dostarczane jest do poszczególnych węzłów instalacji dzięki systemowi przewodów. Wentylator wprowadza powietrze do pieca obrotowego oraz do komory dopalania.

Kolejnym urządzeniem na drodze spalin jest układ odzysku ciepła. Jego główny element stanowi kocioł odzyskowy płomieniówkowy o mocy 3,0 MW. Gorące gazy opuszczające komorę dopalania przechodzą przez kanał grzewczy i wprowadzane są do kotła odzyskowego, gdzie następuje ich wstępne i gwałtowne schłodzenie do temperatury ok. 200°C.



Rys. 2. Schemat technologiczny instalacji do termicznego unieszkodliwiania odpadów z zastosowaniem pieca obrotowego.

- | | |
|---|---|
| 1. Układ załadunkowy | 12. Dozowanie reagenta wapniowego |
| 2. Komora spalania | 13. Filtr tkaninowy 4-sekcyjny |
| 3. Komora dopalania | 14. Dozowanie sprężonego powietrza |
| 4. Komin awaryjny | 15. Podgrzewanie spalin przed katalizatorem |
| 5. Odzūlacz zgrzeblowy (zamknięty układ wodny) | 16. Katalizator do redukcji PCDD/Fs |
| 6. Palmik gazowy | 17. Obejście katalizatora |
| 7. Dozowanie odpadów płynnych | 18. Układ chłodzenia spalin |
| 8. Dozowanie roztworu mocznika (reduktora SNCR) | 19. Wentylator |
| 9. Kocioł odzyskowy | 20. Komin |
| 10. Quench (schładzacz natryskowy i nawilżacz spalin) | 21. Układ ciągłego monitoringu spalin |
| 11. Awaryjne obejście quench-a | |

Schłodzone gazy kierowane są dalej do układu oczyszczania spalin, natomiast ciepło odebrane ze strumienia gazów wykorzystane zostaje do wytworzenia pary nasyconej.

W następnym etapie procesu technologicznego, wstępnie schłodzone gazy po przejściu przez układ odzysku ciepła, trafiają do układu oczyszczania gazów odlotowych. W pierwszym etapie strumień schłodzonego gazu o temperaturze około 200°C przechodzi przez układ nawilżania - quench. Następuje tutaj rozpylenie zimnej wody, która dodatkowo ochładza strumień gazu o 5-10°C oraz nawilża go w celu przyspieszenia reakcji wiązania tzw. części kwaśnych. Na dalszej drodze strumienia gazu wtryskiwany jest reagent stały wapniowy np. Sorbacal®, który jest mieszaniną pylistego węgla aktywnego i wodorotlenku wapnia. W wyniku zmieszania się strumienia gazu z reagentem następuje chemiczne zobojętnienie kwaśnych związków, tj. SO₂, HCl i HF oraz adsorpcja związków organicznych.

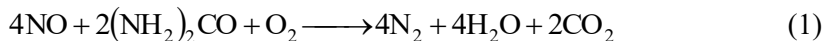
Kolejnym etapem oczyszczania spalin jest włączony do systemu czterosekcyjny filtr tkaninowy w układzie pionowo ułożonych worków. Filtr wykonany jest z materiału odpornego na wysoką temperaturę i zapewnia sprawne oddzielenie części stałych ze strumienia spalin. Zanieczyszczenia te są automatycznie usuwane do big-bagów umieszczonych pod lejem każdej sekcji filtra. Oczyszczone gazy z części stałych będą dalej przechodzić przez wymiennik ciepła, w którym zostaną podgrzane do temperatury około 220-240°C, co zapewni właściwą pracę katalizatora wolframowo-wanadowego. Podgrzane gazy będą w następnej kolejności oczyszczane na katalizatorze z dioksyn i furanów. Oczyszczone gazy po przejściu przez cały system oczyszczania, emitowane są do atmosfery w temperaturze nie niższej niż 140°C za pomocą wentylatora wyciągowego poprzez komin o średnicy 0,5 m i wysokości 20 m, wykonany z materiału kwasoodpornego. W odpowiednim miejscu komina zainstalowano króćce pomiarowe do poboru próbek emitowanych gazów na potrzeby prowadzonego ciągłego monitoringu emisji zanieczyszczeń oraz do wykonywania pomiarów okresowych.

Instalacja wyposażona jest w system ciągłego monitoringu emisji zanieczyszczeń z kompletną aparaturą pomiarową, mierzącą substancje oraz parametry określone w załączniku nr 3 rozporządzenia Ministra Środowiska z 30 października 2014 roku w sprawie wymagań w zakresie prowadzenia pomiarów wielkości emisji oraz pomiarów ilości pobieranej wody zgodnie z określonymi w nim metodykami referencyjnymi dla wykonywania pomiarów ciągłych.

2.3. PRZEBIEG BADAŃ

Instalacja termicznego przekształcania odpadów - ZUOM Bydgoskiego Centrum Onkologii została oddana do użytku latem 2015 roku. Wyposażono ją w system niekatalitycznej redukcji tlenków azotu własnej konstrukcji. W marcu 2016 roku wykonano serię badań wpływu dodatku wodnego roztworu mocznika (nazwa handlowa AdBlue) o stężeniu 32,5% dozowanego do strefy, w której panuje temperatura ok.

960°C na emisję tlenków azotu. Jest to miejsce położone pomiędzy wyjściem z komory dopalania, a kotłem odzyskowym. Reakcja niekatalitycznej redukcji tlenków azotu za pomocą mocznika przebiegała zgodnie z ogólnym równaniem reakcji:



Uśrednione wyniki pomiarów stężeń składników spalin, w tym tlenków azotu zaczerpnięto z sytemu ciągłego monitoringu emisji z instalacji. Czas trwania pojedynczego pomiaru wynosił ok. 1 godziny i był on poprzedzony ok. 1 godzinnym okresem pracy w nowych warunkach eksperymentu, aby zapewnić wystarczający czas dla ustabilizowania się procesu w nowych warunkach dozowania reduktora. Uzyskane wyniki badań wykorzystano następnie do symulacji komputerowej przebiegu procesu i analizy wpływu niektórych parametrów na jego przebieg.

3. WYNIKI BADAŃ

3.1. BADANIA PROCESU SNCR

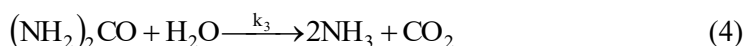
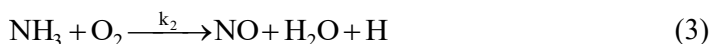
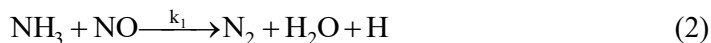
Badania przeprowadzono podczas normalnej eksploatacji instalacji. Podczas wykonywania badań pracowała ona z wydajnością ok. 360-380 kg/h, spalając odpady medyczne i weterynaryjne pochodzące z Bydgoskiego Centrum Onkologii, a także z innych placówek służby zdrowia. Średni skład gazów spalinowych ze spalarni był następujący: SO₂ - 15,9 mg/m³N, NO - 163 mg/m³N, HCl - 6,3 mg/m³N, HF - 0,02 mg/m³N, CO - 25,6 mg/m³N, TOC - 0,2 mg/m³N, CO₂ - 7,7 %, H₂O - 10,1 %, O₂ - 13,2 %. Podczas badań zmieniano ilość dozowanego roztworu mocznika i rejestrowano zmiany stężenia NO w gazach odlotowych. Pewne wahania temperatury oraz natężenia przepływu spalin wynikały ze zmienności wsadu i są zjawiskiem naturalnym w spalarniach odpadów. Wyniki pomiarów zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Wyniki pomiarów emisji ze spalarni odpadów medycznych ZUOM w Bydgoszczy - wpływ ilości dozowanego mocznika na skuteczność redukcji emisji NO

Lp.	Szybkość dozowania mocznika	Nadmiar mocznika	Stężenie NO		Natężenie przepływu spalin	Temperatura procesu	Skuteczność redukcji NO
			początkowe	końcowe			
-	dm ³ /h	-	mg/m ³ N	mg/m ³ N	m ³ N/h	°C	%
1	2,4	0,86	163,3	72,8	6 077	978	54,87
2	4,8	1,73	163,3	40,1	6 022	976	74,78
3	7,2	2,67	163,3	24,0	5 857	938	86,63
4	9,6	3,16	163,3	16,9	6 609	979	88,62
5	12,0	4,46	163,3	17,0	5 851	909	90,55
6	14,4	4,85	163,3	18,1	6 452	980	88,80
7	16,8	6,04	163,3	17,2	6 043	968	90,09

3.2. MODELOWANIE MATEMATYCZNE PRZEBIEGU PROCESU

W dostępnej literaturze dotyczącej niekatalitycznej redukcji tlenków azotu za pomocą mocznika przedstawionych jest kilka modeli kinetyki tego procesu. Najczęściej przyjmuje się, że w układzie przebiega 7 reakcji chemicznych [7,23,28]. Kinetykę tych reakcji badał szczegółowo Brouwer [6]. Ostatnio jednak Lv [19] zaproponował nowy model obejmujący 12 niezależnych reakcji. Natomiast kinetykę termicznego rozkładu mocznika podał Aoki [1]. Analizując jednak model Brouwera [6] można łatwo zauważyć, że proces SNCR da się opisać w sposób uproszczony za pomocą jedynie 2 niezależnych reakcji chemicznych. Uzupełniając to jedną z 2 reakcji rozkładu mocznika podaną przez Aoki [1] można stworzyć prosty model procesu oparty tylko na trzech reakcjach chemicznych:



gdzie stałe szybkości reakcji k_i opisane są za pomocą zmodyfikowanych równań Arrheniusa w postaci:

$$k_i = A \cdot T^b \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \quad (5)$$

Stałe w równaniach opisujących zależność stałej szybkości reakcji od temperatury dla reakcji (2)-(4) podano w tabeli 2.

Tabela. 2. Stałe równań kinetycznych dla reakcji SNCR

Stałe szybkości reakcji chemicznych (2)-(4) opisane równaniem postaci (5)	A	b	E
k_1	$4,24 \cdot 10^2$	5,3	$3,49 \cdot 10^5$
k_2	$3,50 \cdot 10^{-1}$	7,65	$5,24 \cdot 10^5$
k_3	$6,13 \cdot 10^4$	0	$8,78 \cdot 10^4$

Symulację procesu SNCR przeprowadzono w oparciu o model reaktora rurowego. Średnica reaktora wynosiła $D = 0,8$ m, a jego długość minimum $L = 2$ m. Przyjmując model 3 reakcji chemicznych proces opisano za pomocą układu 3 równań różniczkowych:

$$\frac{dc_A}{dz} = \frac{\pi \cdot D^2}{4 \cdot G} \cdot (k_1 \cdot c_A \cdot c_B + k_2 \cdot c_B \cdot c_{O_2}) \quad (6)$$

$$\frac{dc_B}{dz} = \frac{\pi \cdot D^2}{4 \cdot G} \cdot (2 \cdot k_3 \cdot c_C - k_1 \cdot c_A \cdot c_B + k_2 \cdot c_B \cdot c_{O_2}) \quad (7)$$

$$\frac{dc_C}{dz} = -\frac{\pi \cdot D^2}{4 \cdot G} \cdot k_3 \cdot c_C \quad (8)$$

gdzie:

c_A - stężenie NO [kmol/m³],

c_B - stężenie NH₃ [kmol/m³],

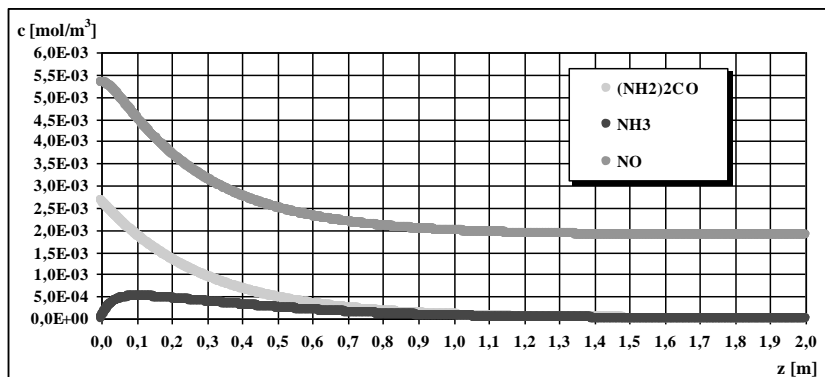
c_c - stężenie (NH₂)₂CO w fazie gazowej [kmol/m³],

c_{O_2} - stężenie tlenu w spalinach [kmol/m³], wg wskazań systemu monitoringu, można przyjąć, że $c_{O_2} = \text{const}$.

G - objętościowe natężenie przepływu gazu (spalinach) [m³/s] przy warunkach brzegowych:

$$\begin{aligned} z = 0 & & c_A = c_A^P & c_B = 0 & & c_C = c_C^P \\ z = L & & c_A = c_A^K & c_B = c_B^K & c_C = c_C^K \end{aligned} \quad (9)$$

Przykładowy rozkład stężeń w reaktorze dla sformułowanego powyżej modelu przedstawiono na rysunku 3.



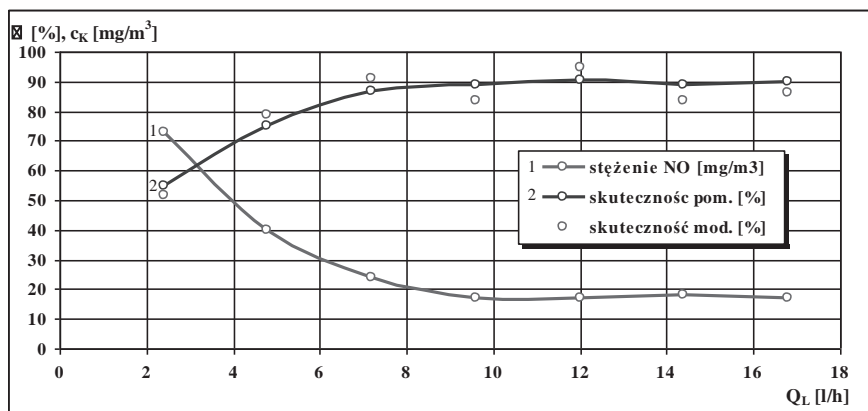
Rys. 3. Rozkład stężeń mocznika, amoniaku oraz tlenu azotu wzdłuż reaktora rurowego - model procesu SNCR

W pierwszym etapie wykonano obliczenia symulacyjne dla 7 eksperymentów opisanych w pkt. 3.1. Wyniki porównania wyznaczonych eksperymentalnie skuteczności redukcji oraz obliczonych w wyniku rozwiązania równań modelu zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Porównanie uzyskanych eksperymentalnie stopni redukcji NO z wartościami uzyskanymi w wyniku rozwiązania równań modelu

Lp.	Nadmiar NH ₃	Stężenie NO		Skuteczność redukcji emisji		Błąd dopasowania
		początkowe	końcowe	pomiary	model	
-	-	mg/m ³ N	mg/m ³ N	%	%	%
1	0,86	163,3	72,8	54,87	51,85	5,50
2	1,73	163,3	40,1	74,78	78,97	5,60
3	2,67	163,3	24,0	86,63	90,95	4,99
4	3,16	163,3	16,9	88,62	83,36	5,93
5	4,46	163,3	17,0	90,55	94,66	4,54
6	4,85	163,3	18,1	88,80	83,45	6,02
7	6,04	163,3	17,2	90,09	86,01	4,53

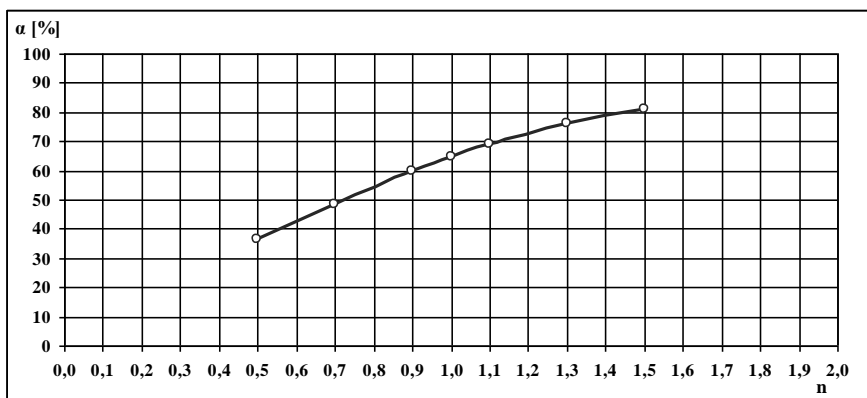
Porównanie to uzupełnione o zmierzone wartości stężenia NO po zakończeniu procesu (czyli na wyjściu z reaktora) przedstawiono na rysunku 4.



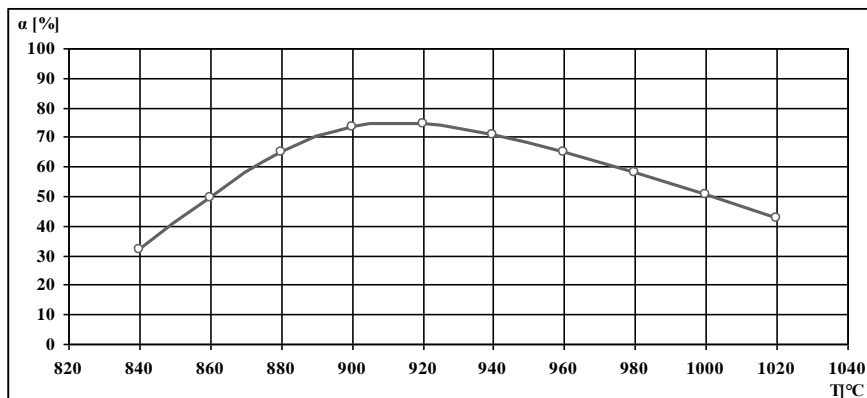
Rys. 4. Uzyskany stopień redukcji emisji NO - wg pomiarów oraz wg modelu oraz wartości stężeń NO w gazach odlotowych po procesie w funkcji ilości dozowanego roztworu mocznika

W kolejnym etapie postanowiono sprawdzić jak wpływają niektóre parametry prowadzenia procesu SNCR na uzyskiwaną skuteczność redukcji emisji NO.

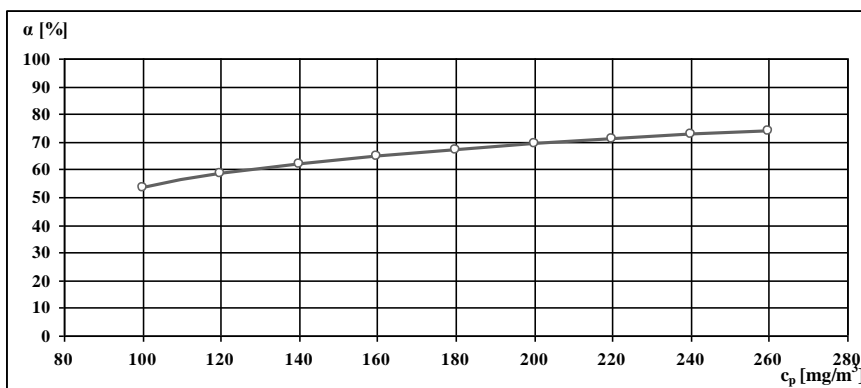
Wykonano obliczenia symulacyjne rozwiązując równania różniczkowe (6)-(8) przy warunkach brzegowych (9) dla różnych wartości stosunku molowego ilości dostarczanego amoniaku do ilości tlenu azotu w spalinach (rys. 5), dla różnych temperatur (rys. 6) różnych wartości stężenia początkowego NO (rys. 7) i na końcu sprawdzono wpływ temperatury procesu na wtórną emisję nieprzereagowanego amoniaku - tzw. *ammonia slip* (rys. 8). Średni skład gazów spalinowych ze spalarni przyjęto jak w pkt 3.1.



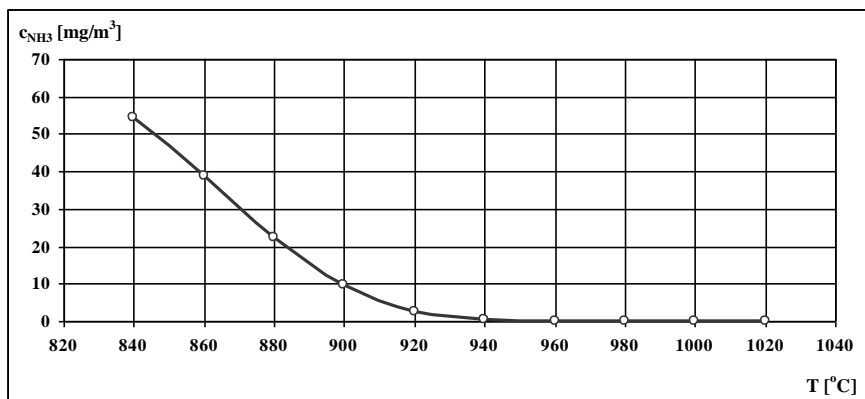
Rys. 5. Wpływ nadmiaru amoniaku na stopień redukcji emisji NO



Rys. 6. Wpływ temperatury na stopień redukcji emisji NO



Rys. 7. Wpływ stężenia początkowego NO na stopień redukcji emisji



Rys. 8. Wpływ temperatury na wtórną emisję amoniaku (ammonia slip)

4. WNIOSKI

Dla spalarni odpadów obowiązuje rygorystyczny standard emisyjny tlenków azotu równy $200 \text{ mg/m}^3_{\text{u}}$. Oznacza to konieczność zastosowania urządzeń i technologii ograniczania emisji tlenków azotu. Pomimo, że podczas normalnej pracy instalacji stosunkowo rzadko stężenia NO_x w spalinach nieoczyszczonych przekraczają standard emisyjny, to jednak ze względu na bezpieczeństwo pracy instalacja redukcji emisji

NO_x jest niezbędna. Dla nowo wybudowanej spalarni odpadów medycznych w Bydgoskim Centrum Onkologii zdecydowano się zastosować technologię selektywnej niekatalitycznej redukcji tlenków azotu (SNCR), z wykorzystaniem jako reduktora wodnego roztworu mocznika. Zaprojektowano więc i zainstalowano oraz uruchomiono taką instalację.

W pracy przedstawiono wyniki badań skuteczności redukcji emisji NO_x w zależności od ilości dozowanego roztworu mocznika. Potwierdził on swoje właściwości redukcyjne NO_x w procesie SNCR. W wyniku przeprowadzonych badań uzyskano stopień redukcji emisji tlenków azotu wynoszący ok. 65% dla dozowania stechiometrycznej ilości roztworu mocznika.

W dalszej części opracowano model matematyczny procesu oparty o uproszczony model przebiegu reakcji chemicznych, i przeprowadzono symulację pracy instalacji traktując układ SNCR jako reaktor rurowy. Uzyskano bardzo dobrą zgodność uzyskanych doświadczalnie stopni redukcji emisji NO_x z wynikami symulacji procesu. Na koniec przeprowadzono symulację wpływu ilości dozowanego mocznika (nadmiaru) na skuteczność redukcji emisji, a następnie wpływu temperatury i stężenia początkowego tlenków azotu na uzyskiwaną wydajność procesu. Na koniec przedstawiono wyniki symulacji wpływu temperatury (przy stechiometrycznej ilości dozowanego mocznika) na wtórną emisję amoniaku z procesu.

Wykonane badania w pełni potwierdziły przydatność technologii SNCR do redukcji emisji tlenków azotu z instalacji spalania odpadów medycznych, a jej wdrożenie w Bydgoskim Centrum Onkologii można uznać, że zakończyło się sukcesem. Opracowany model matematyczny procesu pozwala również na przewidywanie uzyskiwanych wyników redukcji emisji z dobrą dokładnością.

LITERATURA

- [1] AOKI H., FUJIWARA T., MOROZUMI Y., MIURA T., *Measurement of urea thermal decomposition reaction rate for NO selective non-catalytic reduction*, Fifth international conference on technologies and combustion for a clean environment, Lisbon, Portugal, 1999, Vol. 1, 115-118.
- [2] ARAND J. K., MUZIO L. J., and SOTTER J. G., *Urea Reduction of NOx in Combustion Effluents*, U.S. Patent, 1980, No. 4 208 386.
- [3] ARAND J. K., MUZIO L. J. and TEIXEIRA D. P. *Urea reduction of NOx in fuel rich combustion effluents*, U.S. Patent, 1982, No. 4 325 924.
- [4] BAE S.W., ROH S.A., KIM S.D., *NO removal by reducing agents and additives in the selective non-catalytic reduction (SNCR) process*, Chemosphere, 2006, Vol. 65. 170-175.
- [5] BROGAN, T. R., *Method for reducing NOx emissions from combustion processes* U.S. Patent, 1982, No. 4 335 084.
- [6] BROUWER J., HEAP M.P., PERSHING D.W., SMITH P.J., *A model for prediction of selective non-catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia, urea and cyanuric acid with mixing limitations in the presence of CO*, Proceedings of the 26th international symposium on combustion, Naples, Italy, The Combustion Institute; 1996, 2117-2124.

- [7] BURNSTRÖM P.E.C, LUNDSTRÖM T.S., MARJAVAARA B.D., AND TÖYRÄ S., *CFD-modelling of Selective Non-Catalytic Reduction of NO_x in grate-kiln plants*, Seventh International Conference on CFD in the Minerals and Process Industries CSIRO, Melbourne, Australia, 9-11 December 2009; Progress in Computational Fluid Dynamics, 2010, Vol. 10, Nos. 5/6.
- [8] CATON J.A., SIEBERS D.L., *Comparison of nitric oxide removal by cyanuric acid and by ammonia*, Combustion Science & Technology, 1989, Vol. 65, 277-293.
- [9] CHANG M. B., CHENG Ch. F., *Low temperature SNCR process for NO, control*, The Science of the Total Environment, 1997, Vol. 198, 73-78.
- [10] DEAN A.M., *Process for reducing NO emissions*, U.S. Patent, 1981, No. 4 423 017.
- [11] DUO W., DAM-JONHANSEN K., OSTERGAARD K., *Kinetics of gas-phase reaction between nitric oxide, ammonia and oxygen*, Canadian Journal of Chemical Engineering, 1992, Vol. 70, 1014-1020.
- [12] *Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 roku w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola – IED)*, O.J. 2010, L334, 17.12.2010, 17-119.
- [13] JAVED M.T., IRFAN N., GIBBS B.M., *Control of combustion-generated nitrogen oxides by selective non-catalytic reduction*, Journal of Environmental Management, 2007, Vol. 83, 251-289.
- [14] LEE J.B., KIM S.D., *Kinetics of NO_x reduction by urea solution in a pilot scale reactor*, Journal of Chemical Engineering of Japan, 1996, Vol. 30, 161-167.
- [15] LYON R. K., *Method for the reduction of the concentration of NO in combustion effluents using NH₃*, U.S. Patent, 1975, No. 3 900 554.
- [16] LYON R.K., *Thermal DeNO_x*, Environmental Science & Technology, 1987, Vol. 21, 231-236.
- [17] LYON R.K., *Thermal DeNO_x: how it works*, Hydrocarbon Processing, 1979, Vol. 58, 109-112.
- [18] LYON R.K., HARDY J. E., *Discovery and Development of the Thermal DeNO_x Process*, Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 1986, Vol. 25, 19-24.
- [19] LV Y., WANG Z., ZHOU J., CEN K., *Development and validation of a reduced mechanism for urea-based SNCR process based on QSS-graph*, Energy & Fuels, 2009, Vol. 23, 3605-3611.
- [20] LUCAS D., BROWN N. J., *Characterization of the selective reduction of NO by NH₃*, Combustion & Flame, 1982, Vol. 47, 219-234.
- [21] MILLER J.A., BRANCH M.C., KEE R.J., *A chemical kinetic model for the selective reduction of nitric oxide by ammonia*, Combustion & Flame, 1981, Vol. 43 (C), 81-98.
- [22] MUZIO, L.J., ARAND, J.K., TEIXEIRA, D.P., *Gas phase decomposition of nitric oxide in combustion products*, Proceedings Int. Symp. Combust. Proc., 1977, Vol. 16, 199-208.
- [23] NGUYEN T.D.B., LIM Y-I., KIM S-J., EOM W-H. and YOO K-S., *Experiment and Computational Fluid Dynamics (CFD) Simulation of Urea-Based Selective Noncatalytic Reduction (SNCR) in a Pilot-Scale Flow Reactor*, Energy & Fuels, 2008, Vol. 22, 3864-3876.
- [24] PERRY R.A., *NO reduction using sublimation of cyanuric acid*, U.S. Patent, 1986, No. 4 731 231.
- [25] PERRY R.A., SIEBERS D.L., *Rapid reduction of nitrogen oxides in exhaust gas streams*, Nature, 1986, Vol. 324, 657.
- [26] RADOJEVIC M. - *Reduction of nitrogen oxides in flue gases*, Environmental Pollution 1998, 102, S1, 685-689.
- [27] ROSENBERG H.S., CURRAN L.M., SLACK A.V., ANDO J. and OXLEY J.H., *Post Combustion Methods for Control of NO_x Emissions*, Progress in Energy and Combustion Science, 1980, Vol. 6, 287-302.
- [28] ROTA R., ANTOS D., ZANOELO E.F., MORBIDELLI M., *Experimental and modeling analysis of the NO_xOUT process*, Chemical Engineering Science, 2002, Vol. 57, 27-38.

- [29] *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 4 listopada 2014 roku w sprawie standardów emisyjnych dla niektórych rodzajów instalacji, źródeł spalania paliw oraz urządzeń spalania lub współspalania odpadów*, Dz. Ust., 2014, poz. 1546.
- [30] SIEBERS D.L., CATON J.A., *Removal of nitric oxide from exhaust gas with cyanuric acid*, Combustion & Flame, 1990, Vol. 79, 31.

THE EFFECT OF SELECTED PARAMETERS ON THE COURSE OF THE CATALYTIC REDUCTION OF NITROGEN OXIDES IN THE MEDICAL WASTE INCINERATION PLANT

Selective non-catalytic reduction of nitrogen oxides (SNCR) is one of today commonly used methods of reducing NO_x emissions from combustion of fossil fuels, and waste as well. The results obtained during the implementation of this technology in the new medical waste incinerator in Bydgoszcz Oncology Center in Bydgoszcz. The results of tests on a technical scale, and the results of simulations of the kinetics of the reaction along with an analysis of the impact of selected factors on the effectiveness of the method and secondary ammonia emissions from the process were shown.

Jacek ŻELIŃSKI *, Dorota KALETA **, Jolanta TELENGA-KOPYCZYŃSKA *

WALIDACJA MODELU ROZPRZESTRZENIANIA ZANIECZYSZCZEŃ DLA PRZEMYSŁU KOKSOWNICZEGO Z WYKORZYSTANIEM WYNIKÓW EKSPERYMENTU POMIAROWEGO

Dokładność modelu rozprzestrzeniania zależy między innymi od precyzji opisu matematycznego mechanizmów składających się na zjawisko wymiany masy w atmosferze. W przypadku niektórych obiektów, opis ten znacząco odbiega od standardowo stosowanego w modelach rozprzestrzeniania. Z pewnością dotyczy to emitorów technologicznych związanych z produkcją koksu, w tym przede wszystkim z baterią koksowniczą, stanowiącą znaczne źródło emisji zarówno zanieczyszczeń powietrza, jak i ciepła. W celu uwzględnienia takiej specyfiki źródeł, powstał model przeznaczony specjalnie do zastosowania w przemyśle koksowniczym. Końcowym etapem prac zmierzających do opracowania modelu była jego walidacja. Dla jej przeprowadzenia wykonano eksperyment polegający na pomiarach rozkładu stężeń znacznika SF₆, wprowadzanego do powietrza ze stropu baterii koksowniczej, w jej otoczeniu. Do walidacji użyto wskaźniki walidacyjne odpowiednie do realizacji tego typu zadań. Na ich podstawie dokonano oceny jakości opracowanego modelu. Wartości jednego z głównych wskaźników porównano z odpowiednimi wartościami obliczonymi dla innych modeli rozprzestrzeniania, w tym także dla modelu gaussowskiego standardowo stosowanego w Polsce.

1. WSTĘP

W ramach prac prowadzonych jako część projektu Inteligentna Koksownia został opracowany model rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w otoczeniu koksowni (model A). Jego podstawę stanowił smugowy model gaussowski starej generacji standardowo stosowany w Polsce (model S). Wprowadzono do niego liczne zmiany mające zwiększyć jego

* Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, 41-800 Zabrze, ul. Zamkowa 1.

** Politechnika Śląska, 44-100 Gliwice, ul. Konarskiego 18.

dokładność w zastosowaniu do źródeł o dużej emisji ciepła jakim jest koksownia. Zmiany te wprowadzono dwutorowo w postaci modyfikacji, a następnie korekty elementów modelu. Modyfikacje miały na celu uwzględnienie zjawisk charakterystycznych dla obiektów o dużej emisji ciepła, takich jak: powiększone wyniesienie gazów odlotowych z baterii koksowniczej [12], uwzględnienie silnie niepłaskiego profilu wiatru na wysokości baterii oraz uwzględnienie oddziaływania aerodynamicznego baterii koksowniczej na przepływ powietrza w jej sąsiedztwie. Korekta obejmowała wprowadzenie do modelu informacji o zwiększonej turbulencji powietrza związanej z emisją ciepła technologicznego, poprzez zmianę wartości wykładników meteorologicznych „m” [13]. Model A stanowi element programu obliczeniowego COPDIMO służącego do szacowania oddziaływania koksowni na środowisko oraz optymalizowania kosztów ograniczania emisji ze względu na stężenia zanieczyszczeń w powietrzu. Program wykonuje między innymi obliczenia stężeń maksymalnych jednogodzinnych oraz częstości ich przekroczeń, a także stężeń średniorocznych substancji gazowych i pyłowych [18].

2. METODYKA

2.1. OCENA JAKOŚCI PROGRAMU OBLICZENIOWEGO

Ocena jakości programu obliczeniowego realizującego opracowany model składa się z trzech podstawowych etapów [8, 15]:

- oceny naukowej modelu,
- oceny statystycznej modelu (walidacja),
- oceny poprawności działania oprogramowania użytkowego (weryfikacja).

Ocena naukowa polega na poddawaniu modelu recenzji na każdym etapie jego powstawania. Ocena statystyczna zmierza do ustalenia ilościowych związków między stężeniami prognozowanymi przez model a stężeniami obserwowanymi. Jej zadaniem jest potwierdzenie, że schemat obliczeniowy zawarty w modelu opisuje modelowane zjawiska rzeczywiste z wystarczającą dokładnością [14]. Ocena ta oparta jest na różnych wskaźnikach statystycznych opracowanych z przeznaczeniem dla modeli rozprzestrzeniania. Ostatnim elementem oceny modelu jest obserwacja jego działania w trakcie eksploatacji, w razie możliwości porównywanie uzyskanych wyników z pomiarami, analiza wrażliwości modelu w przypadku silnych zmian emisji w rozpatrywanych źródłach, krytyczna kontrola uzyskiwanych wyników w szczególności w sytuacjach gdy odbiegają one od przedziału wartości zgodnych z intuicją.

W prezentowanym artykule skoncentrowano się na omówieniu metod i przedstawieniu działań zmierzających do walidacji opracowanego modelu A.

2.2. WALIDACJA MODELU

Walidacja modelu A polegała na porównaniu stężeń obliczanych z obserwowanymi stężeniami znacznika SF₆, wprowadzanego do atmosfery w kontrolowany sposób, mierzonymi w wielu punktach na terenie i na granicy koksowni. Równocześnie, w celach porównawczych, dokonywano analogicznych obliczeń modelem S. Ocena statystyczna była wykonywana przy pomocy zestawu wskaźników statystycznych dobranych tak, aby ujawnione zostały wszystkie ewentualne mankamenty modelu.

Do najczęściej stosowanych należą wskaźniki opracowane przez US EPA [7], zebrane w aplikacji BOOT (*Statistical Model Evaluation Software Package*) [1,5]. Ostatnie wersje tej aplikacji umożliwiają uwzględnienie procedur zalecanych przez American Society for Testing and Materials (*ASTM*), zawartych w wydanym przez tę organizację standardzie D6589 (*Statistical Evaluation of Atmospheric Dispersion Model Performance*) [16]. Procedury te zostały zaakceptowane przez US EPA i zastosowane w odrębnym pakiecie programowym DESIGN 2, realizującym alternatywne obliczenia statystyczne. Opisane narzędzia stały się podstawą do oceny statystycznej modeli rozprzestrzeniania, przyjętą w europejskim programie "Harmonisation within Atmospheric Dispersion Modelling for Regulatory Purposes".

Do najczęściej stosowanych przez US EPA wskaźników statystycznych jakości modeli rozprzestrzeniania należą:

- błąd systematyczny (*FB-Fractional Bias*)

$$FB = \frac{(\overline{S_o} - \overline{S_p})}{0,5 \cdot (\overline{S_o} + \overline{S_p})} \quad (1)$$

- geometryczny błąd średni (*MG-Geometric Mean bias*)

$$MG = \exp(\overline{\ln S_o} - \overline{\ln S_p}) \quad (2)$$

- względne odchylenia standardowe (*NMSE-Normalized Mean Square Error*)

$$NMSE = \frac{\overline{(S_o - S_p)^2}}{\overline{S_o} \cdot \overline{S_p}} \quad (3)$$

- geometryczna średnia wariancja (*VG-Geometric Variance*)

$$VG = \exp[\overline{(\ln S_o - \ln S_p)^2}] \quad (4)$$

- współczynnik korelacji (*R-correlation coefficient*)

$$R = \frac{\overline{(S_o - \bar{S}_o) \cdot (S_p - \bar{S}_p)}}{\sigma_{S_p} \cdot \sigma_{S_o}} \quad (5)$$

- wskaźnik charakteryzujący sprawdzalność wyznaczonych modelem wielkości (*FAC2 – fraction within a FACTor of two*)

$$FAC2 = \frac{\text{liczba } S_p \text{ takich, że: } \left\{ 0,5 \leq \frac{S_p}{S_o} \leq 2 \right\}}{n} \quad (6)$$

- ujemny komponent *FB* rozpatrujący tylko te pary, w których $S_p < S_o$ (*FB_{FN} – false negative*)

$$FB_{FN} = \frac{0,5 \cdot \sum_i \left[|S_{oi} - S_{pi}| + (S_{oi} - S_{pi}) \right]}{0,5 \cdot \sum_i (S_{oi} + S_{pi})} \quad (7)$$

- dodatni komponent *FB* rozpatrujący tylko te pary, w których $S_p > S_o$ (*FB_{FP} – false positive*)

$$FB_{FP} = \frac{0,5 \cdot \sum_i \left[|S_{oi} - S_{pi}| + (S_{pi} - S_{oi}) \right]}{0,5 \cdot \sum_i (S_{oi} + S_{pi})} \quad (8)$$

Różnica pomiędzy FB_{FN} i FB_{FP} wyznacza alternatywnie wartość wskaźnika *FB*.

- dwuwymiarowa miara efektywności *MOE* (*Measure of Effectiveness*), w której składowa MOE_{FN} (*under-prediction*) mierzy stopień niedoszacowania, a MOE_{FP} (*over-prediction*) stopień przeszacowania modelu w stosunku do obserwacji, oparta na wskaźnikach *FB*, FB_{FN} i FB_{FP}

$$MOE_{FN} = \frac{2 - FB_{FN} - FB_{FP}}{2 + FB} \quad (9)$$

$$MOE_{FP} = \frac{2 - FB_{FN} - FB_{FP}}{2 - FB} \quad (10)$$

gdzie:

S_p – stężenie wyznaczone przez model,

S_o – stężenie obserwowane, czyli rzeczywiste,

n - liczebność zbioru,

σ_{S_p} - odchylenie standardowe stężenia wyznaczonego modelem,

σ_{S_o} - odchylenie standardowe stężenia obserwowanego.

Bardzo często obserwowane bądź wyliczane stężenia zanieczyszczeń przyjmują wartości zbliżone do rozkładu log-normalnego. W tym przypadku stosunkowo niewielka różnica w obserwowanych i przewidywanych stężeniach zanieczyszczeń znacznie wpływa na wartości FB czy $NMSE$. Natomiast wskaźniki oparte na logarytmach takie jak MG i VG dostarczają znacznie bardziej wyważonych informacji o ekstremalnych wartościach stężeń. Powinny być zatem stosowane w przypadku dużych wahań stężeń. Należy jednak pamiętać, że MG czy VG podlegają różnym wahaniom w przypadku wystąpienia ekstremalnie niskich stężeń (w okolicy 0) i są nieokreślone dla wartości stężeń równych zero. Ponieważ w praktyce modelowania, niskie bądź zerowe wartości stężeń są obserwowane stosunkowo często, należy wprowadzić minimalne stężenia (np. jako granicę detekcji). W przypadku, gdy którekolwiek stężenie obserwowane czy modelowane jest mniejsze od tej granicy należy wówczas przyjąć wartość progową. Interpretacja wartości liczbowych MG i VG jest różna: dla VG im mniejsza wartość wskaźnika tym mniejszy błąd modelowania, w przypadku MG dla modelu idealnego otrzymuje się wartość wskaźnika równą 1, natomiast wartość $MG=3$ interpretuje się jako trzykrotne przeszacowanie średniego stężenia obserwowanego.

Wskaźniki FB i MG są miarami błędów systematycznych, natomiast $NMSE$ i VG są miarami zarówno błędów systematycznych jak i przypadkowych. Ponieważ FB opiera się na odchyłce od wartości średniej, może się okazać, że dwa modele są całkowicie różne, ale ich błąd systematyczny wskazuje 0. Aby tego uniknąć analizuje się ujemny i dodatni komponent FB (FB_{FN} i FB_{FP}).

Współczynnik korelacji określa liniową zależność pomiędzy dwoma modelami i w związku z tym jest nieczuły na dodawanie i mnożenie zmiennych. Nawet w przypadku gdy $R=1$ może okazać się, że badany model nie jest identyczny z obserwacją. Jak podają niektórzy autorzy [11, 17], dotyczy to w szczególności przypadków, gdy pomimo znacznego zróżnicowania stężeń obliczanych i obserwowanych o małych wartościach, występujących w znacznej liczbie, pojawienie się kilku zbliżonych do siebie stężeń obserwowanych i obliczanych o dużych wartościach znacznie zbliża ten współczynnik do jedności. Z tego powodu współczynnik korelacji nie jest wystarczającym wskaźnikiem aby stwierdzić że dwa modele są perfekcyjnie dopasowane. Po-

dobnie, niska wartość współczynnika korelacji nie decyduje o słabym dopasowaniu modelu.

Wartości wymienionych wskaźników dla modelu idealnie dopasowanego przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Zestawienie wskaźników statystycznych dla idealnego modelu

Wskaźnik	Model idealny
<i>FB</i>	0
<i>MG</i>	1
<i>NMSE</i>	0
<i>VG</i>	1
<i>R</i>	1
<i>FAC2</i>	1
<i>FB_{FN}</i>	0
<i>FB_{FP}</i>	0
<i>MOE_{FN}</i>	1
<i>MOE_{FP}</i>	1
σ - odchylenie stand.	0

Oprócz obliczeń o charakterze statystycznym, do oceny jakości modeli stosuje się też wykresy obrazujące zależności pomiędzy stężeniami obliczonymi z zastosowaniem badanego modelu, a stężeniami zaobserwowanymi w trakcie eksperymentu pomiarowego. Wykresy takie służą zarówno do walidacji modelu, jaki i weryfikacji poprawności działania oprogramowania, w którym model ten został zaimplementowany [4]. Najczęściej w tym celu korzysta się z:

- wykresu rozrzutu stężeń obserwowanych względem stężeń obliczanych,
- wykresu kwantyl-kwantyl stężeń obserwowanych względem stężeń obliczanych,
- wykresu ramka-wąsy stężeń obliczonych odniesionych do stężeń obserwowanych,
- diagram zależności pomiędzy *FB*, *FB_{FN}* i *FB_{FP}* ze wskazaniem odpowiednich wartości dla badanego modelu.

2.3. EKSPERYMENT POMIAROWY

Pomiary stężeń znacznika SF₆ polegały na jego kontrolowanym, jednopunktowym wprowadzaniu do powietrza z równoczesnym poborem próbek powietrza w 14 punktach zlokalizowanych po 7 na dwóch łukach pomiarowych: wewnętrznym, zlokalizowanym bliżej punktu emisji (górny rząd punktów na rysunku 1) i zewnętrznym, bardziej oddalonym od punktu emisji (dolny rząd punktów na rysunku 1). Punkty położone na tych łukach znajdowały się w odległościach odpowiednio ok. 200-400 m oraz 800-1200 m od punktu emisji znacznika położonego na stropie baterii koksowni-

czej, w jej centralnej części. Punkty każdorazowo umiejscawiano we wcześniej przygotowanych lokalizacjach, tak aby znajdowały się po stronie zawietrznej i były oddalone od źródła emisji znacznika o dystans większy niż odległość występowania maksimum stężenia. Znacznik SF₆ był emitowany przez okres 40 minut (emisję rozpoczęto 10 minut przed planowanym poborem). Ważnym elementem eksperymentu był pomiar podstawowych parametrów meteorologicznych w trakcie jego trwania. Na podstawie danych o prędkości wiatru, czasie obserwacji i stopniu nasłonecznienia, przy wykorzystaniu metody SRDT (*Solar Radiation Delta T*) oceniana była stabilność atmosfery według 6 stopniowej skali Pasquill'a [2, 6]. Stężenia SF₆ uzyskane w poszczególnych eksperymentach pomiarowych (S_o – indeks dolny „o” z ang. observed - stężenia zmierzone) porównywano z wartościami policzonymi przy użyciu modelu S (S_p – indeks dolny „p” z ang. predicted - stężenia obliczone) i opracowanego modelu A (S_{pA} – stężenia obliczone modelem A).

3. WYNIKI

W celu przeprowadzenia walidacji wykonano 24 serie pomiarowe stężeń znacznika SF₆ przy różnych stanach równowagi atmosfery oraz kierunku i prędkości wiatru. Jako przykład prowadzonych badań zaprezentowano wyniki pomiarów przeprowadzonych w dniu 11.12.2012 roku, podczas której wykonano pobór powietrza w punktach rozmieszczonych na łuku zewnętrznym: 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 (górnym rzędem na rys. 1) oraz na łuku wewnętrznym w punktach: 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 (rzędem dolnym na rys. 1).



Rys. 1. Położenie receptorów w południowo-wschodniej części koksowni

W trakcie sesji pomiarowej zanotowano i przyjęto do obliczeń następujące dane:

- emisja SF₆: 2,95 kg/h,
- prędkość wiatru: 2,3 m/s,

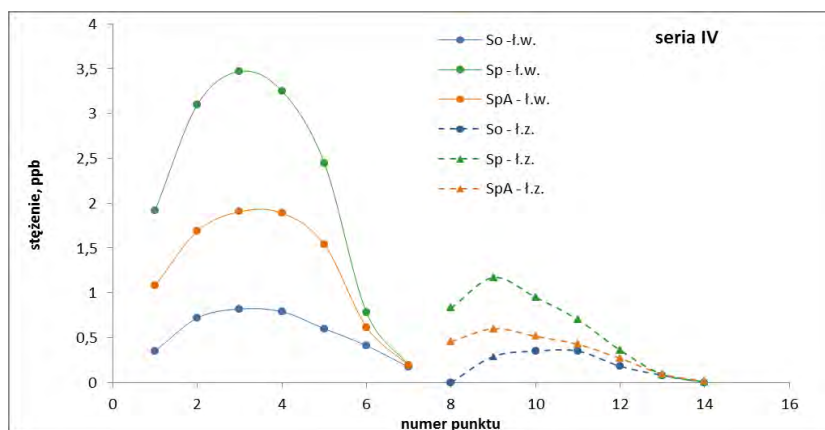
- kierunek wiatru: 294°,
- temperatura powietrza: -6,1 °C,
- opad atmosferyczny: lekki opad śniegu,
- natężenie promieniowania słonecznego: 17 W/m².

Równowagę atmosfery oceniono na obojętną.

Uzyskane pomiarowo oraz modelowane wartości stężeń, podane w objętościowych jednostkach ppb, przedstawiono w tabeli 2 oraz na rys.2.

Tabela 2. Eksperyment z 11.12.2012r. - uzyskane stężenia obserwowane i policzone

Punkt pomiarowy	Symbol punktu	Stężenie obserwowane S_o , ppb	Stężenie policzone, ppb	
			Model S, S_p	Model A, S_{pA}
łuk pomiarowy wewnętrzny				
1	11	0,35	1,92	1,081
2	12	0,72	3,10	1,69
3	13	0,82	3,47	1,91
4	14	0,79	3,25	1,89
5	15	0,6	2,45	1,54
6	16	0,41	0,78	0,62
7	17	0,17	0,19	0,19
łuk pomiarowy zewnętrzny				
8	3	0,00	0,83	0,46
9	4	0,29	1,17	0,60
10	5	0,35	0,95	0,52
11	6	0,35	0,7	0,43
12	7	0,18	0,36	0,27
13	8	0,08	0,09	0,09
14	9	0,00	0,01	0,01



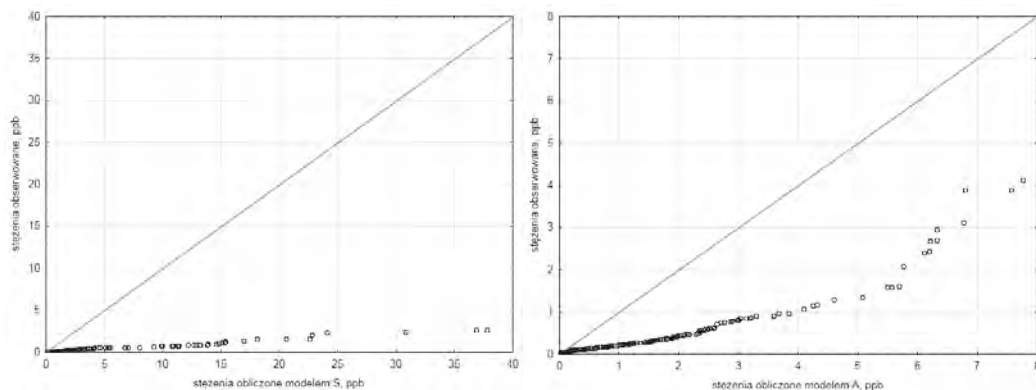
Rys. 2. Stężenia SF₆ obserwowane (S_o) oraz policzone modelem S (S_p) i modelem A (S_{pA}), uzyskane podczas eksperymentu w dniu 11.12.2012 r.

Przeprowadzone eksperymenty pomiarowe stały się podstawą do walidacji modelu. Przy zastosowaniu programu BOOT wykonano obliczenia wartości opisanych wskaźników dla modelu S i modelu A (tab. 3).

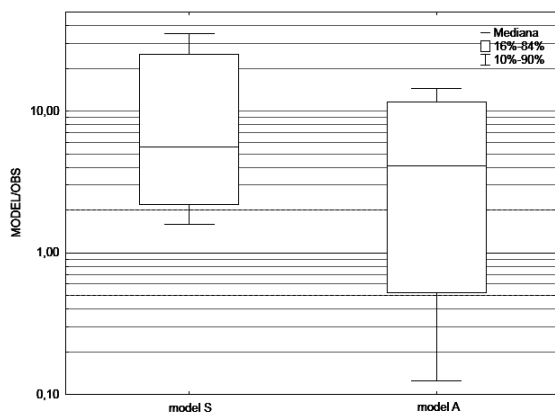
Tabela 3. Zestawienie wskaźników statystycznych uzyskanych z wykorzystaniem programu BOOT

Wskaźnik	Stężenia obserwowane	Model S	Model A
<i>FB</i>	n/d	-1,653	-1,14
<i>MG</i>	n/d	0,19	0,46
<i>NMSE</i>	n/d	56,65	8,83
<i>VG</i>	n/d	186,36	36,04
<i>R</i>	n/d	0,539	0,674
<i>FAC2</i>	n/d	0,081	0,177
średnia	0,42	4,44	1,54
σ - odchylenie stand.	0,76	9,88	2,56
maksimum	4,31	78,75	19,17
2-gie maksimum	4,15	73,55	19,09
<i>FB_{FN}</i>	n/d	0,004	0,066
<i>FB_{FP}</i>	n/d	1,657	1,206
<i>MOE_{FN}</i>	n/d	0,974	0,847
<i>MOE_{FP}</i>	n/d	0,093	0,232

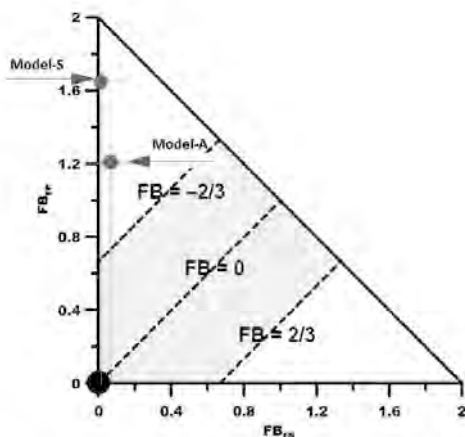
Do analizy jakości modelu S i modelu A zastosowano wykres kwantyl-kwantyl, ramka-wąsy oraz diagram zależności pomiędzy *FB*, *FB_{FN}* i *FB_{FP}* (rys. 3-5).



Rys. 3. Wykres kwantyl-kwantyl stężeń obserwowanych względem stężeń obliczonych modelem S i modelem A



Rys. 4. Wykres ramka-wąsy stężeń obliczonych odpowiednio modelem S i modelem A, odniesionych do stężeń obserwowanych. Górna linia przerywana oznacza podwójne przeszacowanie, dolna linia przerywana - podwójne niedoszacowanie



Rys. 5. Diagram zależności pomiędzy FB , FB_{FN} i FB_{FP} ze wskazaniem wartości błędów systematycznych FB uzyskanych dla modelu S i modelu A

Zaznaczona na żółto część wykresu stanowi obszar stężeń prognozowanych zawartych pomiędzy dwukrotnym przeszacowaniem a dwukrotnym niedoszacowaniem względem stężeń obserwowanych [3, 4]. Przeciwprostokątna stanowi zbiór punktów opisujących sytuację, w której obserwacje i prognozy niezależnie od innych parametrów statystycznych są całkowicie rozłączne.

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Wartości wskaźników FB , FB_{FN} i FB_{FP} uzyskane zarówno dla modelu S jak i modelu A wskazują na tendencję obydwu modeli do przeszacowywania stężeń prognozowanych. Stopień przekroczenia wartości dwukrotnego przeszacowania stanowiącego górną granicę modelu uznawanego za idealny wynosi przy tym ok. 75% tej wartości w przypadku modelu A oraz ok. 150% tej wartości w przypadku modelu S (rys.5). Ze wskaźnikami FB , FB_{FN} i FB_{FP} są ściśle związane wskaźniki MOE_{FN} i MOE_{FP} , których wartości potwierdzają wyraźnie mniejszą tendencję do przeszacowywania stężeń przez model A. Wskaźnik MG nadający większe wagi odstępstwom od średnich wartości obserwowanych w zakresie niskich stężeń przyjmuje odpowiednio wartości: 0,19 dla modelu S i 0,46 dla modelu A. Oznacza to, że wskaźnik MG dla modelu A jest znacznie bliższy jedności niż dla modelu S. Podobną tendencję wykazuje wskaźnik VG , którego wartości wynoszą: 186,36 dla modelu S i 36,04 dla modelu A. Wskaźnik $FAC2$ opisujący procent zbioru stężeń prognozowanych mieszczących się w zakresie od 0,5 do 2 względem stężenia obserwowanego kształtuje się na poziomie 8% dla modelu S i około 18% dla modelu A. Współczynnik korelacji R przyjmuje ogólnie niższą wartość dla modelu S (0,539) niż dla modelu A (0,674). Wskaźnik $NMSE$ stanowi podstawowy, skumulowany parametr opisujący zarówno tendencje modelu do przeszacowywania lub niedoszacowywania stężeń, jak i ogólną jakość modelowania. Z tego powodu jest on powszechnie stosowany przez wielu autorów jako wskaźnik jakości modelu o charakterze uniwersalnym [3, 9, 10]. Jego wartości dla modelu S i modelu A, a także kilku innych popularnych modeli rozprzestrzeniania przedstawiono w tabeli 4. W przypadku modeli S i A przyjmuje on znacznie odbiegające od siebie wartości - odpowiednio 56,65 i 8,83, wskazując tym samym na lepsze dopasowanie modelu A do wartości mierzonych.

Tabela 4. Porównanie wskaźników $NMSE$ dla różnych modeli rozprzestrzeniania [9]

model	Eksperyment			
	Prairie Grass	EPRI Kincaid	EPRI Indianapolis	Koksownia
AERMOD	1,144	0,400	0,368	n/d
HPDM	6,676	0,298	0,361	n/d
ISC3	4,581	1,652	0,479	n/d
Model A	n/d	n/d	n/d	8,83
Model S	n/d	n/d	n/d	56,65

Na podstawie analizy wykresu kwantyl-kwantyl stężeń obserwowanych względem obliczanych można potwierdzić tendencję obydwu modeli do przeszacowywania stężeń, przy czym stopień przeszacowania jest wyraźnie mniejszy dla modelu A. Świadczy o tym mniejsza odległość pomiędzy punktami obrazującymi stężenia na wykresie

a linią idealnego dopasowania (czerwona prosta na wykresie) oraz znacznie mniejsza rozpiętość przedziału wartości stężeń obliczonych. Na wykresach ramka-wąsy zostały przedstawione parametry statystyczne odnoszące się do ilorazów stężeń obliczanych i obserwowanych: mediana (Me), standardowe percentyle 10% i 90% oraz percentyle na poziomie 16% i 84% odpowiadające przedziałowi wartości $Me \pm \sigma$ (σ -odchylenie standardowe, które wyznacza poziomy kąt rozwarcia smugi gazów odlotowych w gaussowskich modelach smugi). Analiza wykresów pozwala na stwierdzenie, że wykres opisujący działanie modelu A jest wyraźnie przesunięty w kierunku osi symetrii (linia czerwona o wartości 1,00) obrazującej najlepsze dopasowanie w stosunku do analogicznego wykresu dotyczącego modelu S. Przesunięte względem siebie są także mediany wyznaczone dla całego zbioru stężeń, a ich wartości wynoszą dla modelu A ok 4, a dla modelu S ok. 5,6. Ponadto pole ramki dla modelu A częściowo leży powyżej oraz częściowo pokrywa się z obszarem wyznaczonym przez dwukrotne prze- i niedoszacowanie (czerwone linie przerywane o wartościach 0,50 i 2,00). Przy założeniu, że dolna krawędź ramki pokrywa się z dolną czerwoną linią przerywaną oznacza to, że około 16% stężeń obliczanych jest ponad dwukrotnie niedoszacowanych. Tymczasem dla modelu S obydwa te obszary są rozłączne, a stopień dwukrotnego niedoszacowania jest mniejszy niż 10%. Równocześnie stopień przeszacowania dla tego modelu jest wyraźnie większy - ponad 84% wartości obliczanych wykazuje ponad dwukrotne przeszacowanie.

4. PODSUMOWANIE

Model A został opracowany z myślą o uwzględnieniu nietypowych zjawisk związanych z dużą emisją ciepła przez baterię koksowniczą, mających wpływ na rozprzestrzenianie zanieczyszczeń. Na podstawie przeprowadzonej walidacji tego modelu można stwierdzić, że założony cel został osiągnięty. Świadczy o tym fakt, iż wszystkie parametry opisujące jakość modelowania wskazują w przypadku modelu A na lepsze dopasowanie stężeń obliczanych tym modelem do wartości obserwowanych niż w przypadku modelu S. Co więcej, wartość skumulowanego parametru jakości modelu, jakim jest $NMSE$, nie odbiega znacząco od wartości uzyskiwanych dla innych modeli obliczeniowych, w tym także modeli nowej generacji. Można je porównać do prezentowanych w literaturze [9, 10] wartości $NMSE$ wyznaczonych przy wykorzystaniu danych pomiarowych pochodzących z dużych eksperymentów polowych dla różnych modeli, powszechnie wykorzystywanych do obliczeń rozprzestrzeniania (tabela 4). Należy przy tym podkreślić, że przedstawione eksperymenty były prowadzone w dużej skali przestrzennej, w jednorodnym terenie o niskiej szorstkości, a pobory były wykonywane w znacznej liczbie punktów rozlokowanych na wielu łukach pomiarowych. Co więcej, poddawane ocenie modele AERMOD i HPDM zaliczają się

do grupy modeli nowej generacji, wykorzystujących rozszerzoną, ciągłą parametryzację dolnej atmosfery. Modelem starej generacji, który pod względem budowy i zastosowanych algorytmów może być porównywany z modelem A, jest ISC3.

Należy przy tym pamiętać, że prezentowany model został zwalidowany wyłącznie w zastosowaniu do obliczeń rozprzestrzeniania dla baterii koksowniczej.

Doświadczenia autorów zdobyte w trakcie wykonywania walidacji wskazują, iż stanowi ona obiektywne i efektywne narzędzie do oceny jakości działania modeli rozprzestrzeniania.

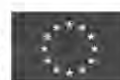
Praca wykonana w ramach projektu kluczowego nr POIG.01.01.02-24-017/08 „Inteligentna koksownia spełniająca wymagania najlepszej dostępnej techniki”, dofinansowanego z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego.



**INNOWACYJNA
GOSPODARKA**
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO



LITERATURA

- [1] ASTM, *Standard guide for statistical evaluation of atmospheric dispersion model performance*, American Society for Testing and Materials, Designation D6589-00, 2000.
- [2] BOWEN B.M., Dewart J.M. and CHEN A.I., *Stability Class Determination. A Comparison for one site*, Proceedings Sixth Symposium on Turbulence and Diffusion, American Meteorological Society, Boston, 1983, 211-214.
- [3] CHANG J.C., *Methodologies for Evaluating Performance and Assessing Uncertainty of Atmospheric Dispersion Models*, Ph.D. thesis, George Mason University, Fairfax, VA, 2002.
- [4] CHANG J.C., HANNA S.R., *Technical Descriptions and User's Guide for the BOOT Statistical Model Evaluation Software Package*, Version 2.0, 2005.
- [5] COX W. M., TIKVART J. A., *A statistical procedure for determining the best performing air quality simulation model*, Atmospheric Environment, 1990, Vol. 24, No. 9, 2387-2395.
- [6] EPA, *An Evaluation of a Solar Radiation Delta-T Method for Estimating Pasquill-Gifford (P-G) Stability Categories*, EPA-454/R-93-055, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, 1994.
- [7] HANNA S.R. et al., *Hazard Response Modeling Uncertainty (A Quantitative Method). Volume 1. User's Guide for Software for Evaluating Hazardous Gas Dispersion Models*, Sigma Research Corporation, Final Report, Engineering and Services Laboratory, Air Force Engineering and Services Center, Florida 1993.
- [8] IRWIN J.S., *Statistical evaluation of centerline concentration estimates by atmospheric dispersion models*, International Journal of Environment and Pollution, 2000, Vol. 14, No.1-6, 28-38.
- [9] IRWIN J.S. et al, *Assessing dispersion model performance to simulate average centerline concentration values*, <https://ams.confex.com/ams/pdfpapers/39297.pdf>, 12th Joint Conference on the Applications of Air Pollution Meteorology with the Air and Waste Management Association, 2002.

- [10] IRWIN J.S. et al, *Application of ASTM D6589 to evaluate dispersion model performance*, Int. J. of Environment and Pollution, 2003, Vol.20, No.1/2/3/4/5/6, 4 – 10.
- [11] ISAACS E. H., SRIVASTAVA R. M., *An Introduction to Applied Geostatistics*, Oxford University Press, New York 1989.
- [12] KALETA D., ŻELIŃSKI J., TELENGA-KOPCZYŃSKA J., *Obserwacyjno-obliczeniowa metoda szacowania wysokości położenia pozornego punktu emisji*, [w:] Inżynieria i ochrona powietrza. pod red. J. Kuropka, A. Musialik-Piotrowska, Oficyna Wydaw. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2014, 198-207.
- [13] KALETA D., ŻELIŃSKI J., TELENGA-KOPCZYŃSKA J., *Ocena wpływu ciepła technologicznego na turbulencję powietrza z zastosowaniem do obliczeń modelowania rozprzestrzeniania zanieczyszczeń*, [w:] Inżynieria i ochrona powietrza. pod red. J. Kuropka, A. Musialik-Piotrowska, Oficyna Wydaw. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2014, 208-213.
- [14] PRISLEY S.P., MORTIMER M.J., *A synthesis of literature on evaluation of models for policy applications, with implications for forest carbon accounting*, Forest Ecology and Management, 2004, Vol. 198, 89-103.
- [15] TURNER D.B., *Atmospheric Dispersion Modeling, a critical review*, J. Air Poll. Contr. Ass., 1979, Vol. 29, 502-519.
- [16] US EPA, *A Program for the Statistical Evaluation of Point Source Dispersion Models Using ASTM D 6589*, 2003.
- [17] WILLMOTT C. J., *Some comments on the evaluation of model performance*, Bulletin of the American Meteorological Society, 1982, Vol. 63, 1309-1313.
- [18] ŻELIŃSKI J., KALETA D., TELENGA-KOPCZYŃSKA J., SOBOLEWSKI A., *Zastosowanie programu COPDIMO do obliczeń rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń z instalacji koksowniczych*, Karbo, 2014, Vol. 59, nr 3, 112-119.

VALIDATION OF DISPERSION MODEL FOR COKE INDUSTRY WITH USE OF TRACER EXPERIMENT

The accuracy of the dispersion model depends inter alia on the mathematical description accuracy of mechanisms involved in the mass transfer in the atmosphere. For some emission sources, this description differs significantly from the standard one, commonly used in dispersion modeling. This applies with sure to emitters associated with the coke production - primarily with coking battery, constituting a significant emission source of air pollutants and heat. In order to take into account the specificity of coking battery, a model designed for exclusive use in coke industry has been created. The final stage of work aimed at the development of the model, was constituted by its verification. To carry it out, the experiment revealing the concentrations distribution of the SF₆ tracer introduced into the air from the battery ceiling, were undertaken. Then the statistical indicators appropriate to carry out such tasks were introduced to evaluate the quality of the model. Theirs values were compared with the corresponding values calculated for other dispersion models, including a standard one commonly used in Poland.