



Instytut Gospodarki
Surowcami Mineralnymi
i Energią
Polskiej Akademii Nauk

II Międzynarodowa Konferencja

Strategie wdrażania

Zielonego Ładu


Woda, Surowce i Energia



MONOGRAFIA

CZĘŚĆ II

PATRONAT HONOROWY

 Ministerstwo
Klimatu i Środowiska



Minister
Edukacji i Nauki



Izba Gospodarcza
WODOCIĄGI POLSKIE

IGSMiE PAN



8–10 grudnia 2021

REDAKTOR NAUKOWY

Dr hab. Marzena SMOL, prof. IGSMIE PAN
Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk
Pracownia Surowców Biogenicznych

OKŁADKA I KOMPOZYCJA

Paulina MARCINEK i Dominika SZOŁDROWSKA
Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk
Pracownia Surowców Biogenicznych

*Konferencja otrzymała dofinansowanie z Ministerstwa Edukacji i Nauki w ramach programu
„Doskonała Nauka – Wsparcie Konferencji Naukowych”*



ADRES KORESPONDENCYJNY

Pracownia Surowców Biogenicznych
Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk
ul. J. Wybickiego 7A, 31-261 Kraków, Polska
e-mail: smol@meeri.pl
www.min-pan.krakow.pl/psb

Redaktor Wydawnictwa: Emilia Rydzewska-Smaza
Redaktor techniczny: Beata Stankiewicz, Barbara Sudoł

© Copyright by Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk – Wydawnictwo

© Copyright by Autorzy

Kraków 2022

Printed in Poland

e-ISBN 978-83-964234-0-5

DOI: 10.24425/stratziel2konf



8–10 grudnia 2021

KOMITET NAUKOWY

- Dr hab. **Marzena Smol**, prof. IGSMiE PAN, *Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk, Polska, Przewodnicząca*
- Dr inż. **Christian Adam**, *Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM), Niemcy*
- Dr **Anna Avdiushchenko**, *Uniwersytet Jagielloński, Polska*
- Prof. **Tomasz Bajda**, *Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Polska*
- Prof. **Miriam Balaban**, *University Campus Bio-Medico of Rome, Włochy*
- Dr **Anna Berbesz**, *Politechnika Wrocławska, Polska*
- Prof. **Augusto Bianchini**, *Universita di Bologna, Włochy*
- Prof. **Michał Bodzek**, *Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, Polska*
- Prof. **Idiano D'Adamo**, *Sapienza University of Rome, Włochy*
- Prof. **Joanna Duda**, *Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Polska*
- Prof. **Krzysztof Galos**, *Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk, Polska*
- Prof. **Krzysztof Gaska**, *Politechnika Śląska, Polska*
- Prof. **Lidia Gawlik**, *Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk, Polska*
- Prof. **Agnieszka Generowicz**, *Politechnika Krakowska, Polska*
- Prof. **Ludwig Halicz**, *Geological Survey of Israel, Izrael*
- Ludwig Hermann**, *Prezydent European Sustainable Phosphorus Platform (ESPP), Proman Management GmbH, Austria*
- Prof. **Mika Horttanainen**, *Lappeenranta-Lahti University of Technology, Finlandia*
- Prof. **Māris Kļaviņš**, *University of Latvia, Łotwa*
- Prof. **Jiří Jaromír Klemeš**, *Brno University of Technology, Czechy*
- Prof. **Eugeniusz Koda**, *Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie – SGGW, Polska*
- Prof. **Viktor Koval**, *Southern Scientific Center of National Academy of Sciences of Ukraine and Ministry of Education and Science of Ukraine, Ukraina*
- Prof. **Jolita Kruopienė**, *Kaunas University of Technology, Litwa*
- Dr inż. **Marcin Kuczera**, *CreativeTime, Polska*
- Dr inż. **Edyta Kudlek**, *Politechnika Śląska, Polska*
- Katalin Kurucz**, *Bay Zoltán Nonprofit Ltd. Applied Research, Węgry*
- Dr inż. **Bartłomiej Macherzyński**, *Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie, Polska*
- Prof. dr hab. **Izabela Majchrzak-Kucęba**, *Politechnika Częstochowska, Polska*
- Prof. **Jacek Mąkinia**, *Politechnika Gdańska, Polska*
- Prof. **Alfonso Mejia**, *Pennsylvania State University, Stany Zjednoczone*



8–10 grudnia 2021

- Prof. **Eugeniusz Mokrzycki**, *Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk, Polska*
Prof. **Majeti Narasimha Vara Prasad**, *University of Hyderabad, Indie*
Dr **Konstantinos Moustakas**, *National Technical University of Athens, Grecja*
Prof. **Zenon Pilecki**, *Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk, Polska*
Prof. **Eric Pirard**, *Université de Liège, Belgia*
Dr hab. inż. **Arkadiusz Piwowar**, prof. UEW, *Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu, Polska*
Prof. **Alexandra Ribeiro**, *NOVA University Lisbon, Portugalia*
Prof. **Czesława Rosik-Dulewska**, *Członek Rzeczywisty Polskiej Akademii Nauk, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, Polska*
Dr **Monika Sady**, *Uniwersytet Ekonomiczny w Krakowie, Polska*
Prof. dr hab. inż. **Agnieszka Sobczak-Kupiec**, *Politechnika Krakowska, Polska*
Prof. **Alexandros Stefanakis**, *School of Environmental Engineering, Technical University of Crete, Grecja*
Prof. **Krzysztof Szamałek**, *Uniwersytet Warszawski, Polska*
Dr inż. **Beata Szatkowska**, *Aquateam COWI, Norwegia – Polska*
Dr inż. **Renata Tomczak-Wandzel**, *Aquateam COWI, Norwegia – Polska*
Prof. **Konstantinos Tsagarakis**, *Democritus University of Thrace, Grecja*
Dr hab. inż. **Magdalena Wdowin**, prof. IGSMiE PAN, *Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk, Polska*
Dr hab. inż. **Sebastian Werle**, prof. PŚ, *Politechnika Śląska, Polska*
Prof. **Maria Włodarczyk** – Makuła, *Politechnika Częstochowska, Polska*
Dr **Dariusz Włóka**, *GreenBack, Polska*
Dr **Kari Ylivainio**, *Natural Resources Institute (Luke), Finlandia*



8–10 grudnia 2021

Spis treści

<i>Recenzenci Części II</i>	6
<i>Przedmowa (Marzena Smol)</i>	7
YURII DELIKHOVSKYI, ŁUKASZ WÓJCIK <i>Ilovo-cementowe zawiesziny uszczelniające stosowane w ochronie przeciwpowodziowej, właściwości oraz parametry użytkowe</i>	9
BARTŁOMIEJ IGLIŃSKI <i>Sektor polskiej energetyki wiatrowej na tle światowej energetyki wiatrowej</i>	25
EDYTA GAWRYSIAK, KLAUDIA PAWLUS, TOMASZ JAROSZ <i>Przegląd literatury w zakresie zielonych alternatyw dla inicjujących materiałów wybuchowych w kontekście możliwości redukcji zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi</i>	43
IZABELA KIEŁB-SOTKIEWICZ <i>Zastosowanie cytometrii przepływowej w badaniach prób środowiskowych</i>	61
BARBARA PIECZYKOLAN <i>Wykorzystanie wysuszonego osadu pokoagulacyjnego do adsorpcji Błękitu Helaktynowego F-2R</i>	75
KRZYSZTOF SŁOTA, ZBIGNIEW SŁOTA <i>Redukcja kosztów energii związanej z przewietrzaniem Sztolni Królowa Luiza – studium przypadku</i>	90
ZBIGNIEW SŁOTA, KRZYSZTOF SŁOTA <i>Wpływ nowelizacji przepisów dotyczących wartości dopuszczalnych stężeń dla tlenków azotu na projektowanie wentylacji w tunelach eksploatowanych metodą górniczą – studium przypadku</i>	104
SZYMON STOCKI, RAFAŁ HÜBNER <i>Zielony wodór jako przyszłość odnawialnych źródeł energii i energetyki</i>	117



Recenzenci

Dr inż. **Adam Duda**, *Politechnika Śląska w Gliwicach, Polska*

Dr hab. inż. **Lidia Gawlik**, prof. IGSMiE, *Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk w Krakowie, Polska*

Dr hab. inż. **Agnieszka Generowicz**, prof. PK, *Politechnika Krakowska, Polska*

Dr **Magdalena Głogowska**, *Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, Polska*

Dr hab. **Wojciech Juzwa**, prof. UPP, *Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, Polska*

Dr inż. **Zbigniew Kowalewski** *Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Polska*

Dr inż. **Edyta Kudlek**, *Politechnika Śląska, Polska*

Dr **Aleksandra Kocot**, *Instytut Rozrodu Zwierząt i Badań Żywności Polskiej Akademii Nauk w Olsztynie, Polska*

Dr **Renata Koneczna**, *Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk, Polska*

Dr inż. **Rafał Łuczak**, *Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Polska*

Dr inż. **Bartłomiej Macherzyński**, *Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie, Polska*

Mgr inż. **Dominika Matuszewska** *Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Polska*

Dr inż. **Piotr Olczak**, *Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk, Polska*

Dr inż. **Michał Preisner**, *Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk, Polska*

Dr **Elżbieta Radzymińska-Lenarcik**, *Politechnika Bydgoska, Polska*

Dr **Monika Sady**, *Uniwersytet Ekonomiczny w Krakowie, Polska*

Prof. dr hab. **Piotr Skubała**, *Uniwersytet Śląski w Katowicach, Polska*

Prof. dr hab. **Krzysztof Szamałek**, *Uniwersytet Warszawski, Polska*

Dr inż. **Beata Szatkowska**, *Aquateam COWI, Norwegia – Polska*

Dr inż. **Małgorzata Szlachta**, *Politechnika Wroclawska, Polska*

Prof. dr hab. inż. **Maria Włodarczyk-Makuła**, *Politechnika Częstochowska, Polska*

Dr hab. inż. **Artur Wyrwa**, prof. AGH, *Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Polska*

Dr inż. **Agnieszka Żelazna**, *Politechnika Lubelska, Polska*



Przedmowa

II Międzynarodowa Konferencja Naukowa „Strategie Wdrażania Zielonego Ładu – Woda, Surowce i Energia” (ICGreenDeal2021), będąca kontynuacją zeszłorocznej Konferencji Naukowej pt. „Strategie Wdrażania Zielonego Ładu – Woda i Surowce” odbyła się 8–10 grudnia 2021 r. w formie online. Organizatorem konferencji była Pracownia Surowców Biogenicznych Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk (IGSMiE PAN) w Krakowie.

Celem konferencji było poruszenie zagadnień dotyczących zmian klimatycznych oraz metod ich zapobiegania, np. poprzez innowacyjne rozwiązania – technologiczne, środowiskowe, społeczne, które mogą zostać wdrożone w ramach Zielonego Ładu.

W czasie trwania Konferencji odbyło się 16 sesji tematycznych, obejmujących zarówno prezentacje ustne, jak i posterowe. Naukowy charakter Konferencji sprawił, że jej głównymi uczestnikami byli przedstawiciele środowiska akademickiego, którzy zajmują się badaniami na rzecz opracowania innowatorskich rozwiązań pro-środowiskowych. W Konferencji wzięli również udział naukowcy i przedsiębiorcy wspierający rozwój „zielonych innowacji”, a łączna liczba uczestników wyniosła 1032 osoby. Wśród wymienionych Uczestników występowało 208 prelegentów, którzy zaprezentowali prace dotyczące różnych obszarów związanych z tematem zmian klimatycznych.

Największą popularnością cieszyły się następujące sesje tematyczne:

- strategii wdrażania Zielonego Ładu,
- współpraca na rzecz klimatu,
- zrównoważone gospodarowanie wodą, surowcami mineralnymi,
- woda i ścieki w gospodarce o obiegu zamkniętym,
- biogospodarka,
- surowce i odpady,
- innowacyjne surowce i materiały dla zrównoważonej przyszłości,
- zielone strategii dotyczące odpadów i energii,
- działania na rzecz klimatu i gospodarki o obiegu zamkniętym,
- woda – odpady – energia w Zielonym Ładzie.

Konferencja umożliwiła stworzenie platformy prezentującej wiedzę o dużym znaczeniu praktycznym oraz naukowym, na której uczestnicy z różnych sfer środowiska



8–10 grudnia 2021

mogli wymienić się swoimi doświadczeniami. Zainicjowane przedsięwzięcie przyczyniło się także do nawiązania nowych kontaktów pomiędzy środowiskiem naukowym i przemysłem, czego efektem w przyszłości mogą być wspólne prace naukowe oraz projekty przemysłowe.

Monografia „Strategie Wdrażania Zielonego Ładu – Woda, Surowce i Energia” zawiera wybrane referaty, które zostały zaprezentowane podczas II edycji Międzynarodowej Konferencji Naukowej nt. Strategii Wdrażania Zielonego Ładu – Woda, Surowce i Energia.

Serdecznie dziękuję wszystkim Autorom i Recenzentom za trud i czas poświęcony na przygotowanie tekstów oraz ich recenzje.

dr hab. Marzena Smol, prof. IGSMiE PAN



Yurii Delikhovskiy*, Łukasz Wójcik

Akademia Górniczo Hutnicza w Krakowie; *e-mail: ydeli@agh.edu.pl

Iłowo-cementowe zawiesiny uszczelniające stosowane w ochronie przeciwpowodziowej, właściwości oraz parametry użytkowe

STRESZCZENIE: Szeroko rozumiana ochrona przeciw powodziowa od zawsze była istotnym elementem planowania przestrzennego. Obserwowane obecnie zmiany klimatu coraz częściej pociągają za sobą zjawiska atmosferyczne, które mogą prowadzić do powodzi. Dlatego też konserwacja wałów przeciwpowodziowych jest zagadnieniem szczególnie istotnym. Poszukiwanie bazowych materiałów pozwalających zmniejszyć ilość cementów oraz innych drogich materiałów stosowanych w przesłonach przeciwfiltracyjnych jest bardzo ważnym obszarem działań w ochronie przeciwpowodziowej. Przesłony przeciwfiltracyjne bazujące na spoiwach iłowo-cementowych są ciekawą alternatywą do powszechnie stosowanych materiałów. W publikacji przedstawiono wyniki badań wpływu składników zawiesin iłowo-cementowych na właściwości aplikacyjne. Próbkę sporządzoną na bazie iłów ze złóż Bełchatów, Jaroszów i Dąbrówka poddano badaniom reologicznym, wytrzymałościowym i testom filtracyjności. Wykazano, że decydujący wpływ na właściwości reologiczne świeżych zapraw ma gęstość zawiesiny bazowej, a wytrzymałość próbek oraz właściwości przeciwfiltracyjne w głównej mierze zależą od ilości dodanego środka strukturotwórczego. Wykazano, że odpowiednio dobierając rodzaj i ilość surowca ilastego oraz udział cementu, można regulować zarówno właściwościami reologicznymi świeżo sporządzonych zawiesin, jak i wytrzymałością mechaniczną i współczynnikiem filtracji stwardniałych spoiw.

SŁOWA KLUCZOWE: przesłony przeciwfiltracyjne, zawiesiny iłowo-cementowe, spoiwa hydroizolacyjne, reologia, współczynnik filtracji

Wprowadzenie

Przesłony przeciwfiltracyjne są geotechnicznymi obiektami budowlanymi o złożonej strukturze. Ich głównym zadaniem jest zmniejszenie natężenia lub zupełna eliminacja przepływów wód podziemnych. Przesłony wykorzystywane są także do



kontroli migracji zanieczyszczeń, do wzmocnienia i stabilizacji gruntów i skał oraz zwiększenia skuteczności działania wałów przeciwpowodziowych (Kipko 1984; Głęb 1965). To ostatnie zastosowanie jest szczególnie ważne w związku z zachodzącymi w ostatnim okresie zmianami klimatycznymi.

Wały przeciwpowodziowe są nasypami oddzielającymi zasoby wodne od terenów zalewowych. Zwykle wykonywane są w postaci nasypu i wzmocniane specjalnymi spoiwami uszczelniającymi w celu zwiększenia odporności na zniszczenie pod wpływem dużego nacisku wód, przesiąkania oraz czynników chemicznych, fizycznych i biologicznych (Borys 2012; Głęb 1965; Kuś 2005).

Błędy projektowe lub niepoprawne wykonanie i konserwacja wałów przeciwpowodziowych mogą ciągnąć za sobą katastroficzne skutki. Powodzie są jednymi z najbardziej destrukcyjnych i katastroficznych zagrożeń naturalnych, a szacuje się że w XI wieku ilość opadów oraz ich częstotliwość ulegnie zwiększeniu, co spowoduje zwiększeniu ryzyka rozlewania się rzek (Alfieri 2015; Liu 2009; Tabari 2021).

W ostatnich 25 latach w Polsce odnotowano wiele podtopień i powodzi, z których największa miała miejsce w roku 1997, sklasyfikowano ją jako powódź tysiąclecia, 13 lat później, w roku 2010 odnotowano powódź stuletnią. Efektem tych powodzi było zniszczenie infrastruktury całych regionów (Grala 2013).

Do dużych powodzi w Europie dochodzi również obecnie. Letnie powodzie, spowodowane ekstremalnymi opadami deszczowymi w Niemczech, Belgii i Luxemburgu, w czerwcu roku 2021, spowodowały poważne szkody dla infrastruktury (Frank 2021).

W odpowiedzi na te wydarzenia zaczęto intensywnie modernizować i budować nowe wały przeciwpowodziowe. W Polsce w ciągu ostatnich 10 lat według danych GUS zbudowano lub poddano modernizacji ponad 1500 kilometrów wałów (rys. 1) (GUS 2022).

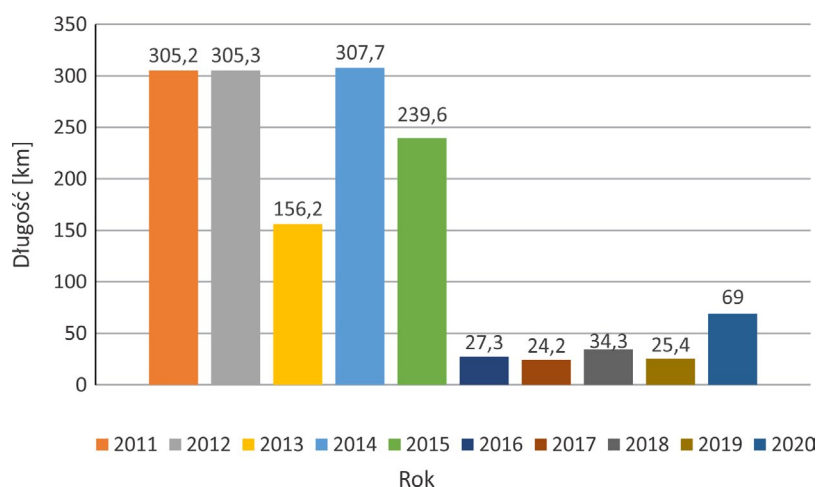
W związku z tym, istotne jest poszukiwanie materiałów i receptur, które pozwolą zwiększyć efektywność techniczno-ekonomiczną przesłon przeciwfiltracyjnych stosowanych w ochronie przeciwpowodziowej.

Podstawowym i powszechnie stosowanym materiałem do sporządzenia przesłon przeciwfiltracyjnych jest bentonit. Pełniąc rolę składnika uszczelniającego w mieszankach bentonitowo-cementowych, stanowi barierę filtracyjną, blokując przepływy płynów. Ponadto, dzięki swojej strukturze, w razie kontaktu z przesiąkającą wodą może wytwarzać ciśnienie pęcznienia, uszczelniając strukturę przesłony. W przypadku powstawania drobnych uszkodzeń strukturalnych lub spękań, właściwość do pęcznienia nadaje przesłonie możliwość do samoregeneracji, wypełniając powstałe szczeliny poprzez ekspansję cząstek. Dodatkowo mieszanki sporządzone na bazie bentonitu charakteryzują się długim okresem eksploatacji, wysoką odpornością na erozję i stabilnością chemiczną (Cao i in. 2021; Chongwei 1996; Jefferis 2012).

Powszechnie stosowanym materiałem wiążącym stosowanym w twardniejących zawieszinach jest cement portlandzki. Pełni on rolę spoiwa, które w wyniku procesów hydratacji powoduje powstanie nieodwracalnej struktury przestrzennej oraz nadaje układowi wytrzymałości mechanicznej. Niezawierające domieszek wodne bentoni-



8–10 grudnia 2021



Rysunek 1.

Roczne inwestycje w nowe i modernizację istniejących wałów przeciwpowodziowych w Polsce (GUS 2022)

towo-cementowe mieszaniny charakteryzują się przepuszczalnością hydrauliczną na poziomie 10^{-8} m/s (Huang 2021). Jednak produkcja cementów portlandzkich zużywa mnóstwo energii i uwalnia duże ilości dwutlenku węgla. W związku z tym faktem podejmowane są wszelkie czynności w celu zmniejszenia śladu środowiskowego (śladu węglowego) spowodowanego branżą cementową. Koncepcja redukcji emisji dwutlenku węgla dotyczy nie tylko procesów produkcji cementu, ale także zastąpienia cementu różnymi przemysłowymi produktami ubocznymi. Pozwala to zmniejszyć nie tylko emisję dwutlenku węgla, ale także koszty związane, co sprawia, że powiązane badania są gorącym tematem w ostatnich latach (Jin 2015; Yaolin 2015).

Typowymi nieportlandzkimi spoiwami, które zastępują cement i są stosowane do sporządzenia przesłon przeciwfiltracyjnych, są mieszaniny na bazie popiołów powęglowych lub mielonych żużli wielkopieczowych. Dodawane są jako zamiennik cementu w ilościach nawet do 60%. Po zarobieniu z wodą wykazują one właściwości hydrauliczne, a po dodaniu odpowiednich aktywatorów następują reakcje chemiczne, produktem których są wysoko wytrzymałe uwodnione krzemiany i glinokrzemiany. Przesłony powstałe na ich bazie posiadają bardzo zwartą mikrostrukturę i charakteryzują się niższą porowatością w porównaniu z zaprawami cementowymi, co wiąże się ze znacznie większą wytrzymałością utwardzonego materiału. Wodna przepuszczalność takich układów osiąga poziom 10^{-9} m/s (Jefferis 2012). Świeże spoiwa posiadają bardzo dobre właściwości reologiczne, mniejsze rozciekanie się w porównaniu z cementowymi zaprawami, a po stwardnieniu wykazują wysoką odporność na agresywne oddziaływanie chemiczne (Uliasz 2004; Brzozowski 2011; Cui 2022; Fałaciński 2011).

Alternatywą dla bentonitowych są spoiwa na bazie ilów. Spoiwa te najczęściej sporządzane są w postaci zawiesin na bazie wody i drobnoziarnistych minerałów



ilastych występujących w złożach reprezentowanych głównie przez krzemiany i glinokrzemiany. Dzięki małym rozmiarom oraz budowie cząstek minerałów ilastych, nadają one zawiesinom dużą plastyczność oraz tworzą odwracalną strukturę przestrzenną w początkowym etapie po zarobieniu. Do sporządzenia bazowych zawiesin najczęściej są stosowane ily baidelitowe, illitowe, kaolinitowe i poliminerálne. Dla nadania zawiesinom bazowym właściwości powodujących powstanie trwałej struktury przestrzennej dodawane są wiążące środki strukturotwórcze. Głównym składnikiem strukturotwórczym jest cement portlandzki, znane są rozwiązania z modyfikowaniem zapraw przez częściowe zastępowanie cementu surowcami wykazującymi właściwości wiążące (żuźle wielkopieczowe oraz popioły o właściwościach pucolanowych). Przepuszczalność wodna takich układów jest na poziomie 10^{-8} m/s (Liu 2019; Mollamahmutoğlu 2018)

W celu regulacji czasów wiązania i innych właściwości zapraw świeżych oraz po zatwardzaniu, wprowadzane są różne dodatki modyfikujące (np. szkło wodne) (Izak 2015; Wójcik 2009).

Odpowiednie dobranie poszczególnych składników pozwala w szerokim zakresie zmieniać właściwości ilowo-cementowych zawiesin uszczelniających oraz regulować ich parametry technologiczne na poszczególnych etapach procesu zastosowania. Według odmiennych właściwości, którymi charakteryzują się spoiwa uszczelniające podczas ich zastosowania, wydziela się trzy etapy:

- W pierwszym etapie przygotowywana jest bazowa zawiesina wodno-ilasta, do której dodawany jest środek strukturotwórczy oraz modyfikator. Na tym etapie zawiesina posiada właściwości umożliwiające przepompowywanie rurociągami, mieszanie jej z gruntem rodzimym oraz wypełnienie ewentualnych pustek i szczelin.
- Drugi etap polega na szybkim powstaniu nieodwracalnej struktury przestrzennej w wyniku reakcji fizykochemicznych (hydratacja cementu) w wyniku czego twardniejąca zawiesina nadaje wytrzymałości górotworu oraz blokuje ewentualne przepływy wody.
- W trzecim, końcowym etapie, zachodzi dojrzewanie bariery oraz nabór końcowych właściwości aplikacyjnych takich jak współczynnik filtracji oraz wytrzymałość końcowa (Kipko 1984).

Istnieje wiele sposobów wykonania barier przeciwfiltracyjnych. Każdy z nich ma swój obszar zastosowań który głównie zależy od warunków terenowych oraz dostępnej bazy surowcowej. Do najczęściej stosowanych należą:

- DSM (ang. *Deep Soil Mixing*) – metoda wgłębnego mieszania. Za pomocą specjalistycznego sprzętu wykonywane są przewierty w gruncie zwane palami. Jednocześnie z wierceniem podawana jest płynna zawiesina twardniejąca która zostaje wymieszana z gruntem rodzimym. Wykonując pionowe przewierty powstaje bariera przeciwfiltracyjna będąca palisadą ciągle przecinających się wzajemnie pali.
- WIPS (Wibracyjnie Iniekowana Przesłona Szczelinowa), jest to wibracyjna metoda, grunt rodzimy jest rozpychany specjalnym wibratorem głębinowym,



tworząc szczelinę, która jest wypełniana zawiesiną twardniejącą. Po stwardnieniu wprowadzonej zawiesiny powstaje ciągła przegroda przeciwfiltracyjna.

- *Slurry trench*, czyli metoda szczelinowa. Jest to metoda, w której szczelina kanałowa powstała na skutek wykopu i usunięcia ziemi jest wypełniana zaczynem tężniejącym. Po stwardnieniu powstaje wzmocniona warstwa stanowiąca przegrodę przeciwfiltracyjną.
- *Jet Grouting*, czyli iniekcyjna metoda ciśnieniowo-strumieniowa, polega na wtryskiwaniu zaczynu twardniejącego w grunt rodzimy pod dużym ciśnieniem (ok. 30–60 MPa) umożliwiającym wnikanie spoiwa i cięcie gruntu w wyznaczonym promieniu. Po stwardnieniu spoiwa, grunt w promieniu iniekcji nabywa podwyższoną wytrzymałość oraz właściwości przeciwfiltracyjne. (Borys 2006; Borys 1987; Kowacki 2019; Skutnik 2019).

Decydującym czynnikiem przy wyborze metody oraz receptur jest aspekt techniczno-ekonomiczny. Przewidzenie wszystkich przypadków i warunków stosowania spoiw uszczelniających jest niemożliwe, dlatego tak ważna jest możliwość regulacji ich parametrów użytkowych w szerokim zakresie. Możliwość zastępowania poszczególnych składników oraz zmiana ich proporcji jest jednym z głównych benefitów przesłon przeciwfiltracyjnych nadających im uniwersalności i możliwości zastosowania w różnych warunkach. Celem niniejszej pracy jest pokazanie, jak poprzez zmianę składu można w szeroki sposób wpływać na parametry użytkowe uszczelniających spoiw iłowo-cementowych, co pozwala na dostosowanie ich do różnych zastosowań.

1. Materiały i metodyka badawcza

W pracy wykorzystano iły polimineralne ze złóż Bełchatów i Dąbrówka oraz ił kaolinowy ze złóż Jaroszków. Jako środka strukturotwórczego użyto cementu CEM I 32,5R z cementowni Lafarge oraz szkła wodnego R145.

Prowadzono badania wpływu poszczególnych składników tj. rodzaju surowca ilastego, ilości surowca ilastego oraz ilości cementu na właściwości reologiczne, wytrzymałość mechaniczną i filtracyjność otrzymanych spoiw.

1.1. Badania reologiczne

W celu określenia wpływu rodzaju surowca na właściwości reologiczne zawiesin sporządzono trzy próbki o gęstości zawiesin bazowych wynoszących 1,20 g/cm³ i udziału cementu 10% dla każdego z trzech badanych surowców. Następnie zbadano wpływ gęstości zawiesiny bazowej sporządzonych na bazie iłu ze złóż Jaroszków dla różnych gęstości wynoszących 1,18, 1,20 i 1,25 g/cm³ przy stałym udziałzie



8–10 grudnia 2021

le cementu 10%. W kolejnym etapie, w celu wyznaczenia zależności wpływu ilości cementu, poddano badaniom próbki sporządzone na bazie iłu Bełchatów dla zawartości cementu 15, 10 i 6% o niezmienniej gęstości zawiesiny bazowej wynoszącej 1,20 g/cm² (tab. 1).

Tabela 1.
Składy badanych próbek

Typ badań	Surowiec	Gęstość [g/cm ³]	Ilość cementu [%]
Badania reologiczne	Jarosów	1,8	10
		1,2	
		1,25	
	Dąbrowka	1,2	10
	Bełchatów	1,2	6
			10
15			
Badania wytrzymałościowe	Jarosów	1,18	10
		1,2	3
			6
			10
			15
			20
	1,3	10	
	Dąbrowka	1,2	10
Bełchatów	1,2	10	
Badania filtracyjności	Jarosów	1,18	10
		1,25	
		1,3	
	Dąbrowka	1,2	10
	Bełchatów	1,2	3
			6
10			
			15
			20



Badania reologiczne wykonano przy pomocy reometru Brookfield DV–III w układzie cylindrów współosiowych na próbkach bezpośrednio po sporządzeniu. W tym układzie wyznaczono naprężenia ścinające powstałe w zawieszynie w odpowiedzi na wymuszone ścinanie o kontrolowanej prędkości rosnącej od zera do 40 s^{-1} i z powrotem do zera. Na podstawie otrzymanych danych sporządzono krzywe płynięcia, które poddano analizie technicznej.

1.2. Badania wytrzymałościowe

Dla określenia wpływu rodzaju surowca ilastego w zawieszinach bazowych sporządzono i poddano badaniom próbki dla każdego z badanych surowców o gęstości zawieszin bazowych wynoszących $1,20 \text{ g/cm}^3$ i udziału cementu 10%. Wpływ gęstości zawiesziny bazowej wyznaczono na próbkach sporządzonych na bazie iłu ze złoża Jaroszków o gęstościach 1,18, 1,25 i $1,30 \text{ g/cm}^3$ przy ilości cementu 10%. Następnie przeprowadzono badania wpływu ilości cementu na wytrzymałość próbek sporządzonych na bazie iłu Jaroszków dla ilości cementu 3, 6, 10, 15 i 20% i gęstości zawieszin bazowych wynoszącej $1,20 \text{ g/cm}^3$ (tab. 1).

Wyznaczenie właściwości mechanicznych przeprowadzono poprzez testy wytrzymałościowe na ściskanie jednoosiowe. Do tego celu użyto maszyny wytrzymałościowej TiraTest 3000. Testy przeprowadzono na stwardniałych próbkach po 28 dniach dojrzewania.

1.3. Badania filtracyjności

W celu wyznaczenia wpływu rodzaju surowca na właściwości filtracyjne wykonano próbki na bazie każdego z badanych surowców o gęstości $1,20 \text{ g/cm}^3$ i ilości cementu 10%. Następnie wyznaczono wpływ gęstości zawieszin bazowych na filtracyjność próbek sporządzonych na bazie iłu Jaroszków dla gęstości 1,18, 1,25 i $1,30 \text{ g/cm}^3$, ilość cementu 10%. W kolejnym etapie wyznaczono wpływ ilości cementu na właściwości filtracyjne przesłon, w tym celu wykonano badania na próbkach sporządzonych na bazie iłu ze złoża Bełchatów, udział cementu wynosił 3, 6, 10, 15 i 20% przy niezmienniej gęstości zawieszin bazowych wynoszącej $1,20 \text{ g/cm}^3$ (tab. 1).

Badania filtracyjności przeprowadzono przy pomocy metody *flow pump*. Współczynnik filtracji wyznaczono poprzez pomiar objętości wody przepływającej przez próbkę w określonym czasie przy podtrzymywanej zadanej stałej różnicy ciśnień na górze i na dole próbki.

We wszystkich przeprowadzonych badaniach ilość szkła dodanego szkła wodnego wynosiła 0,5%.



2. Wyniki i dyskusja

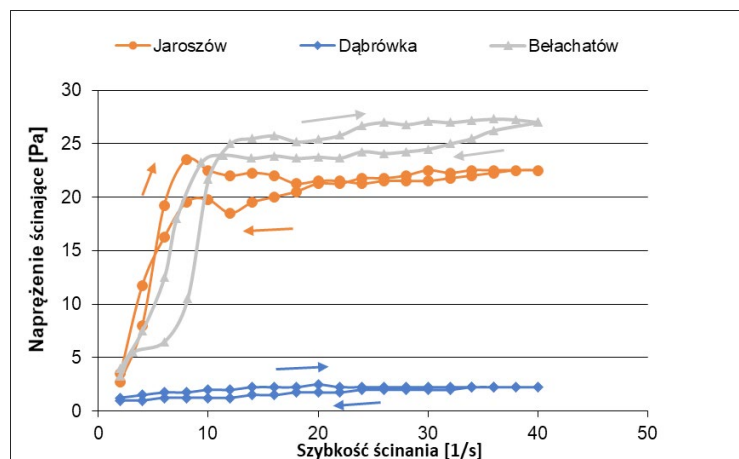
Zostały przeprowadzone badania oraz analiza wpływu składu badanych próbek na najważniejsze właściwości aplikacyjne przesłon przeciwfiltracyjnych.

2.1. Badania reologiczne

Dla wszystkich badanych próbek zarejestrowano charakterystyczny gwałtowny wzrost naprężeń ścinających w zakresie około $5\text{--}15\text{ s}^{-1}$. W zakresie większych szybkości ścinania krzywe płynięcia charakteryzują się stabilizacją przebiegu. Przebiegi te są charakterystyczne dla spoiw iłowo-cementowych, jest to związane ze zjawiskiem pseudotiksotropii, związanej z nakładaniem się na siebie odwracalnych zjawisk tiksotropowych charakterystycznych dla zawiesin ilastych z nieodwracalnymi zjawiskami związanymi z procesem hydratacji cementu (Izak 2015; Wójcik 2011).

Zmiana poszczególnych składników spoiw iłowo-cementowych w znaczący sposób wpływa na ich właściwości reologiczne.

Na rysunku 2 została przedstawiona porównawcza charakterystyka dla trzech surowców przy zachowaniu jednakowych gęstości zawiesin bazowych $1,20\text{ g/cm}^3$ i ilości cementu 10%. Jak można zauważyć, rodzaj surowca w dużym stopniu wpływa na właściwości reologiczne zawiesin. Zmieniając surowiec ilasty, przy tej samej zawartości cementu i tej samej gęstości zawiesiny bazowej możemy w znacznym stopniu wpływać na wartości naprężeń ścinających, w omawianym przypadku obserwowano ponad pięciokrotny wzrost wartości naprężeń ścinających pomiędzy spoiwem na bazie łu Dąbrówka a spoiwem na bazie łu Bełchatów.

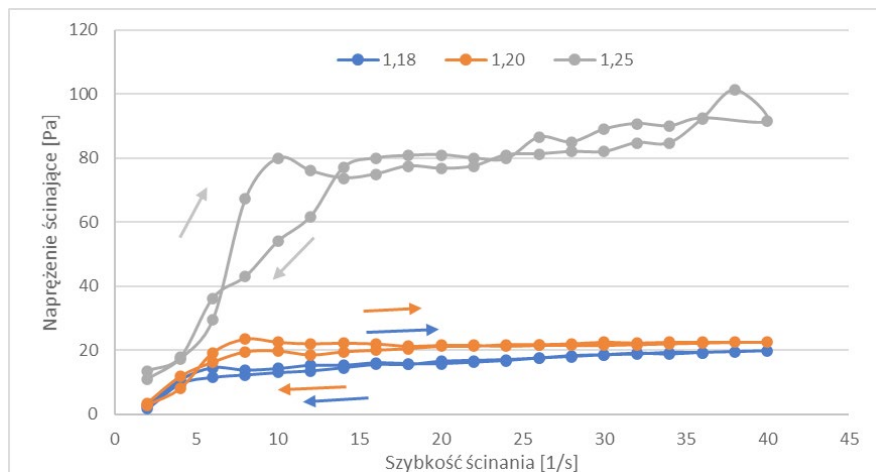


Rysunek 2.

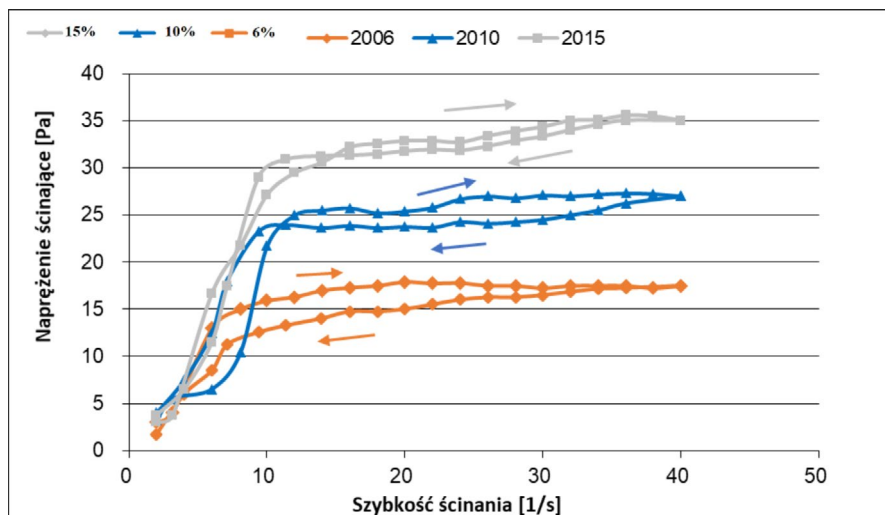
Krzywe płynięcia zarejestrowane dla różnych surowców ilastych, gęstość zawiesiny bazowej $1,20\text{ g/cm}^3$, udział cementu 10%



Zmiany gęstości zawiesiny bazowej również w znaczący sposób wpływają na właściwości reologiczne spoiw. Na rysunku 3 przedstawiono wpływ gęstości zawiesiny bazowej na naprężenia ścinające dla zawiesin sporządzonych na bazie itu ze złoża Jarosłów. Zwiększenie gęstości zawiesin bazowych (ilości minerału ilastego w zawieszynie) podwyższa wartości równowagowych naprężeń ścinających. Bardzo duży wzrost zarejestrowano dla gęstości $1,25 \text{ g/cm}^3$, wartości naprężeń równowagowych w tym przypadku wzrastają z poziomu 20 do 80 Pa.



Rysunek 3.
Krzywe płynięcia zarejestrowane dla zawiesin na bazie itu Jarosłów o różnej gęstości zawiesiny bazowej, udział cementu 10%



Rysunek 4.
Krzywe płynięcia zarejestrowane dla zawiesin na bazie itu Bełchatów o różnej zawartości cementu, gęstość zawiesiny bazowej $1,20 \text{ g/cm}^3$



Przebiegi krzywych płynięcia zarejestrowane dla zawiesin o różnej ilości cementu, przy zachowaniu jednakowej gęstości zawiesin bazowych, zostały przedstawione na rysunku 4. Zwiększenie ilości cementu powoduje stały wzrost naprężeń ścinających. Jak pokazano, podwyższenie zawartości cementu z 6 do 15% pozwala zwiększyć naprężenia ścinające zawiesin w całym zakresie prędkości ponad dwukrotnie.

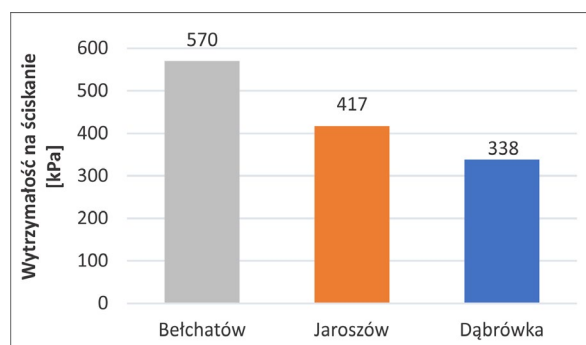
Otrzymane charakterystyki są zgodne z oczekiwaniami oraz z danymi literaturowymi. We wcześniejszych badaniach przeprowadzonych dla różnego rodzaju surowców (w tym na glinach smektytowo-kaolinitowych, smektytowo-illitowych oraz illitowo-smektytowych) wykazano, że różne surowce pozwalają na zmiany w przebiegach krzywych płynięcia. Zwiększenie gęstości zawiesin bazowych powoduje wzrost zarejestrowanych naprężeń ścinających, a także zwiększenie ilości cementu w zaprawach powoduje jednoznacznie wzrost naprężeń ścinających świeżych zapraw (Raftari 2014; Wójcik 2012).

2.2. Badania wytrzymałościowe

Wyniki uzyskane w rezultacie przeprowadzonych badań wytrzymałościowych pokazują szerokie możliwości modyfikacji wytrzymałości mechanicznej spoiw łożo-cementowych poprzez dobór rodzaju surowca, gęstość zawiesin bazowych oraz ilość cementu.

Na rysunku 5 została przedstawiona porównawcza charakterystyka wpływu rodzaju surowca łożystego na wytrzymałość próbek na ściskanie jednoosiowe przy zachowaniu jednakowych gęstości zawiesin bazowych $1,20 \text{ g/cm}^3$ i ilości cementu 10%. Otrzymane wyniki pokazują, że rodzaj surowca ma istotny wpływ na wytrzymałość spoiw. W badanej serii największe wartości wytrzymałości uzyskały próbki sporządzone na bazie łoża Bełchatów, najniższe to te sporządzone na bazie łoża Dąbrówka.

Wpływ gęstości zawiesiny bazowej na wytrzymałość pokazano na przykładzie spoiw sporządzonych na bazie łoża Jarosów (rys. 6). Otrzymane wyniki pokazują,

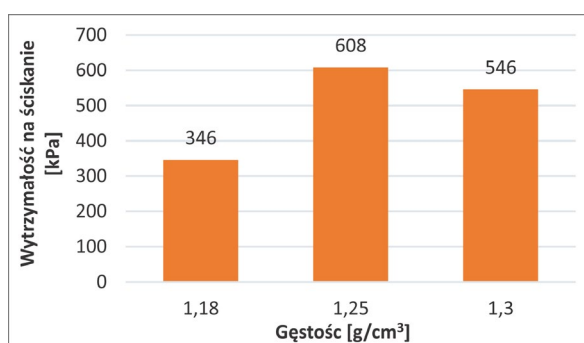


Rysunek 5.

Wytrzymałości na ściskanie zarejestrowane dla różnych surowców łożystych, gęstość zawiesiny bazowej $1,20 \text{ g/cm}^3$, udział cementu 10%



8–10 grudnia 2021

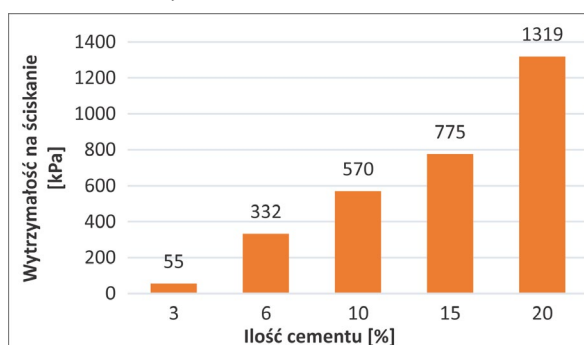


Rysunek 6.

Wytrzymałość na ściskanie dla próbek na bazie itu Jaroszków o różnej gęstości zawiesiny bazowej, ilość cementu 10%

że zmiana gęstości bazowej w mniejszym stopniu wpływa na wytrzymałość mechaniczną. Przy zmianie gęstości z 1,18 do 1,20 g/cm³ obserwowano wzrost wytrzymałości próbek z 346 do 608 kPa, jednak dalsze zwiększanie gęstości nie powodowało już wzrostów wytrzymałości, inaczej niż w przypadku właściwości reologicznych.

Wyniki zaprezentowane na rysunku 7 wskazują, że najbardziej efektywnym sposobem regulacji wytrzymałości spoiw iłowo-cementowych jest regulacja udziału cementu. Zwiększenie ilości cementu powoduje równomierny wzrost wytrzymałości próbek w zakresie od 55 do 1319 kPa. Otrzymane zależności są zgodne z danymi literaturowymi, Mehi i inni przeprowadzili badania dotyczące wpływu ilości cementu na właściwości wytrzymałościowe zawiesin kaolinowo-cementowych oraz wykazali jednoznaczny wzrost wytrzymałości próbek wraz ze wzrostem ilości cementu. Podobne charakterystyki zależności wytrzymałości próbek od gęstości i ilości cementu uzyskano w innych danego typu badaniach, w tych pracach wykazano, że wzrost gęstości zawiesiny bazowej powoduje zwiększenie wytrzymałości na ściskanie próbek, a także tendencję do wzrostu wytrzymałości wraz ze zwiększeniem ilości cementu w zaprawach (Raftari 2014; Wójcik 2012).



Rysunek 7.

Wytrzymałość na ściskanie dla próbek na bazie itu Jaroszków o różnej zawartości cementu, gęstość zawiesiny bazowej 1,20g/cm³



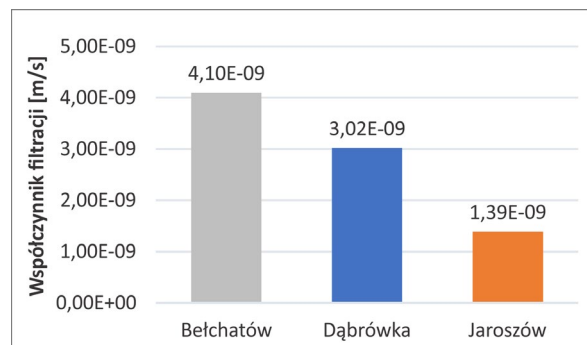
2.3. Badania współczynnika filtracji

Porównanie wyników pomiaru współczynnika filtracji dla różnych składów przedstawiono na rysunkach 8–10. Uzyskane wyniki pokazują, że zmiana składu w wyraźny sposób wpływa na właściwości przeciwfiltracyjne spoiw łożowo-cementowych.

Na rysunku 8 przedstawiono wyniki uzyskane dla różnych minerałów ilastych, przy tym samym składzie zarejestrowano wyniki współczynnika filtracji w zakresie od $1,39 \cdot 10^{-8}$ m/s do $4,1 \cdot 10^{-8}$ m/s.

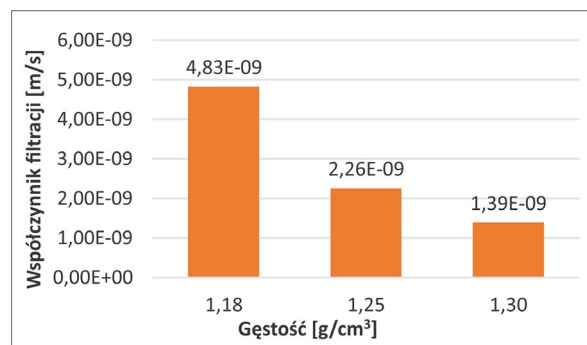
Wpływ zmian gęstości zawiesiny bazowej na współczynnik filtracji dla próbek sporządzonych na bazie łożu ze złoża Jaroszków przedstawiono na rysunku 9. Zwiększenie gęstości zawiesiny bazowej z 1,8 do $1,30 \text{ g/cm}^3$ powoduje uszczelnienie struktury stwardniałej przesłony, czemu odpowiada ponad dwukrotnie zmniejszenie współczynnika filtracji.

Bardzo wyraźne zmiany współczynnika filtracji zarejestrowano dla próbek ze zmiennym udziałem cementu. Zgodnie z oczekiwaniami zwiększenie ilości cementu



Rysunek 8.

Współczynniki filtracji próbek dla różnych surowców ilastych, gęstość zawiesiny bazowej $1,20 \text{ g/cm}^3$, ilość cementu 10%

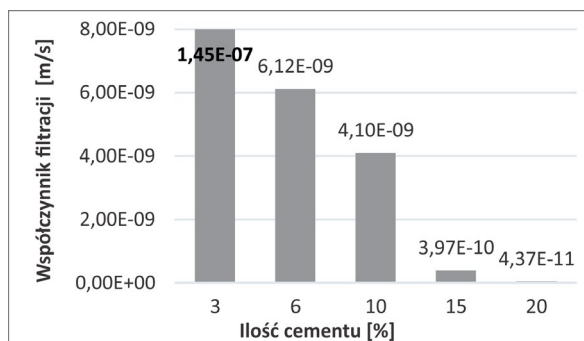


Rysunek 9.

Współczynniki filtracji próbek na bazie łożu Jaroszków dla różnych gęstości zawiesin bazowych, ilość cementu 10%



8–10 grudnia 2021



Rysunek 10.

Współczynniki filtracji próbek na bazie łu Bełchatów dla różnych ilości cementu, gęstość zawiesin bazowych 1,20 g/cm³

powoduje znaczące zmniejszenie przepuszczalności próbek. Jak pokazano, zwiększenie udziału cementu, w spoiwie na bazie łu ze złoża Bełchatów, z 3 do 20% powoduje zmniejszenie współczynnika filtracji o cztery rzędy wielkości. Charakterystyczna jest zmiana zarejestrowana dla próbek zawierających 3 i 6% dodatku cementu, dla których zarejestrowano spadek współczynnika filtracji prawie o dwa rzędy, co może świadczyć o tym, że dla próbki z 3% zawartością cementu nie został przekroczony próg perkolacji dla tej fazy.

Otrzymana zależność współczynnika filtracji od gęstości oraz ilości cementu w badanych zaprawach odpowiada danym literaturowym. Wcześniejsze prace autorów pokazują identyczną tendencję do zmniejszenia się filtracyjności wraz ze wzrostem gęstości oraz ilości cementu w zaprawach. Jest to zgodne z oczekiwaniami, ponieważ zwiększenie tych dwóch parametrów powoduje uszczelnienie struktury stwardniałych przesłon zapraw (Wójcik 2012).

Wnioski

Spoiwa łuwo-cementowe są interesującą alternatywą dla powszechnie stosowanych materiałów w ochronie przeciwpowodziowej. Bariery hydroizolacyjne na bazie spoiw łuwo-cementowych wykazują szereg pozytywnych aspektów, wśród których można wyróżnić elastyczność doboru składników i możliwość modyfikacji parametrów aplikacyjnych w szerokim zakresie. Modyfikując skład mieszanek łuwo-cementowych, można w szerokim zakresie sterować wszystkimi parametrami użytkowymi spoiw hydroizolacyjnych powstałych na ich bazie.

W artykule wykazano, że najważniejsze właściwości aplikacyjne przesłon przeciwfiltracyjnych, takie jak właściwości reologiczne, wytrzymałość mechaniczna oraz filtracyjność, mogą być zmieniane w szerokim zakresie poprzez dobór składników.



Tak poprzez dobór rodzaju i ilości surowca ilastego, a także udział cementu można płynnie regulować właściwości reologiczne świeżo sporządzonych spoiw, co pozwala na stosowanie tego materiału w różnych obiektach i warunkach hydrotechnicznych. Takie kluczowe parametry stwardniałych spoiw jak wytrzymałość mechaniczna i współczynnik filtracji również mogą być dostosowane pod konkretne zadanie poprzez odpowiedni i świadomy dobór składu spoiw.

Możliwość stosowania wielu dostępnych surowców ilastych, a także ich powszechna dostępność oraz niska cena prowadzą do podwyższenia atrakcyjności ekonomicznej spoiw iłowo-cementowych, umożliwiając, np. wykorzystanie dostępnej bazy surowcowej oraz redukcję kosztów transportu. Elastyczność receptur twardniejących zawiesin pozwala na wykorzystanie takich odpadów antropogenicznych jak uboczne produkty spalania z energetyki oraz żużli hutniczych. Stosowanie tych materiałów nie tylko zmniejsza koszt wykonania przesłon poprzez zastępowanie ilości cementu, ale również emisję CO₂ związanego z produkcją cementu, pozwala wykorzystać odpadowe materiały antropogeniczne i nawet ulepszyć niektóre właściwości aplikacyjne przesłon.

LITERATURA

- Alfieri L., Burek P., Feyen L. i Forzieri G. (2015) Global warming increases the frequency of river floods in Europe. *Hydrology and Earth System Sciences* 19(5), 2247–2260, DOI: 10.5194/hess-19-2247-2015.
- Borys M. (2012) Przegrody przeciwfiltracyjne z zawiesin twardniejących w korpusach i podłożu wałów przeciwpowodziowych. *Wiadomości Melioracyjne i Łąkarskie* 2(433), 89–95.
- Borys M., Mosiej K. i Topolnicki M. (2006) Projektowanie i wykonawstwo pionowych przegród przeciwfiltracyjnych z zawiesin twardniejących w korpusach i podłożu wałów przeciwpowodziowych. Instytut Melioracji i Użytków Zielonych w Falentach, Zakład Inżynierii Wodno-Melioracyjnej.
- Borys R. i Żak S. (1987) Iniekcyjne wzmocnianie i uszczelnianie gruntów przy budowie metra. Instytut Geotechniki Politechniki Wrocławskiej.
- Brzozowski P. (2011) Możliwości wykorzystania popiołów lotnych ze spalania w kotłach fluidalnych do betonów układanych pod wodą. *Civil and Environmental Engineering* 2.
- Cao B., Chen J. i Al-Tabbaa A. (2021) Crack-resistant cement–bentonite cut-off wall materials incorporating superabsorbent polymers. *Canadian Geotechnical Journal* 58(6), 800–810, DOI: 10.1139/cgj-2020-0181.
- Chongwei R. i Jaak J.K.D. (1996) Sealing Properties of Bentonite Suspension For Fractures. *North American Rock Mechanics Symposium*, ARMA-96-1501.
- Cui Q., Maierdan Y., Chen B., Ge J. i Liu N. (2022) Comparative research on the application of slag as an alternative to cement in binder-bentonite cutoff wall backfills. *Construction and Building Materials*, 325, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.126817.
- Falaciński P. (2011) Możliwości zastosowania popiołów fluidalnych przy realizacji przesłon przeciwfiltracyjnych w obiektach ochrony środowiska. *Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej* 58(276), 33–40.
- Fran K. i Sjoukje Y.P. (2021) Rapid attribution of heavy rainfall events in Western Europe. *World Weather Attribution*.



- Głąb W., Jawański W. i Thiel K. (1965) Badania nad uszczelnianiem podłoża zapory wodnej zaczynami cementowo-iłowymi. Praca IOMB Nr 524.
- Główny Urząd Statystyczny. (n.d.) <https://BdL.Stat.Gov.Pl/>.
- Grala D. i Czechanowski P. (2013) Skutki klęsk powodzi z 1997 i 2010 roku dla wyników produkcji rolnej i spółek giełdowych w regionach dotkniętych przez żywioł. Klęski Elementarne Na Przestrzeni Wieków, Wrocław, 8.
- Huang X., Li J., Xue Q., Chen Z., Du Y., Wan Y., Liu L. i Poon C.S. (2021) Use of self-hardening slurry for trench cutoff wall: A review. *Construction and Building Materials* 286, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122959.
- Izak P. (2015) Reologia w ceramice. Wydawnictwa AGH: Kraków, Poland.
- Izak P., Wójcik Ł. i Słowikowski D. (2015) Rheology of soil binder dispersions. *Ceramika. Materiały Ogniotrwałe* 67(2), 162–163.
- Jefferis S. (2012) Cement-Bentonite Slurry Systems. *Grouting and Deep Mixing* 2012, 1–24, DOI: 10.1061/9780784412350.0001.
- Jin F., Gu K. i Al-Tabbaa A. (2015) Strength and hydration properties of reactive MgO-activated ground granulated blastfurnace slag paste. *Cement and Concrete Composites* 57, 8–16, DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2014.10.007.
- Kipko E.R. i Połozow J.A. (1984) Kompleksnyj metod tamponada pri stroitelstwie szacht. Nedra, Moskwa.
- Kowacki M. (2019) Wykonywanie przesłon przeciwfiltracyjnych. *Nowoczesne Budownictwo Inżynieryjne*, 82–87.
- Kuś R. i Popov A. (2005) Stabilizacja masywów skalnych w podłożu budowli hydrotechnicznych. Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej, Warszawa, 1.
- Liu L., Zhou A., Deng Y., Cui Y., Yu Z. i Yu C. (2019) Strength performance of cement/slag-based stabilized soft clays. *Construction and Building Materials* 211, 909–918, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.03.256.
- Liu S.C., Fu C., Shiu C.-J., Chen J.-P. i Wu F. (2009) Temperature dependence of global precipitation extremes. *Geophysical Research Letters*, 36(17), L17702, DOI: 10.1029/2009GL040218.
- Mollamahmutoğlu M. i Avci E. (2018) Engineering Properties of Slag-Based Superfine Cement-Stabilized Clayey Soil. *ACI Materials Journal* 115(4), DOI: 10.14359/51701924.
- Raftari M., Rashid A.S.A., Kassim K.A. i Moayed H. (2014) Evaluation of kaolin slurry properties treated with cement. *Measurement* 50, 222–228, DOI: 10.1016/j.measurement.2013.12.042.
- Skutnik Z., Bajda M. i Lech M. (2019) The selection of sealing technologies of the subsoil and hydrotechnical structures and quality assurance. *Open Engineering* 9(1), 420–427, DOI: 10.1515/eng-2019-0050.
- Tabari H. (2021) Extreme value analysis dilemma for climate change impact assessment on global flood and extreme precipitation. *Journal of Hydrology* 593, DOI: 10.1016/j.jhydrol.2020.125932.
- Uliasz A.-B., Zenon P. (2004) Przegląd stosowania zaczynów żużlowo-alkalicznych do uszczelniania i wzmacniania górotworu w budownictwie podziemnym. *Przegląd Górniczy* 60(12), 34–41.
- Wójcik Ł., Izak P. i Kuś R. (2009) The influence of composition changes on properties of clay-cement binders. *Ceramika. Materiały Ogniotrwałe* 61(1), 27–30.
- Wójcik Ł., Izak P. i Kuś R. (2012) Uszczelniające spoiwa iłowo-cementowe – Mikrostruktura i właściwości. *European Symposium – Anti-Flood Defences – Today’s Problems*.



8–10 grudnia 2021

- Wójcik Ł., Stępkowska A. i Izak P. (2011) Pseudotiksotropowe właściwości zawiesin łożowocementowych. *Ceramika. Materiały Ogniotrwałe* 6(2), 278–282.
- Yaolin Y., Cheng L. i Songyu L. (2015) Alkali-Activated Ground-Granulated Blast Furnace Slag for Stabilization of Marine Soft Clay. *Journal of Materials in Civil Engineering* 27(4).



Bartłomiej Igliński

Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu; e-mail: iglinski@chem.umk.pl

Sektor polskiej energetyki wiatrowej na tle światowej energetyki wiatrowej

STRESZCZENIE: Celem pracy było przedstawienie sektora energii wiatrowej w Polsce na tle sektora energii wiatrowej na świecie. Energetyka wiatrowa odgrywa coraz większą rolę w światowym miksie energii – tylko w 2020 r. przybyło 93 GW, osiągając łączną moc 743 GW. Wykorzystując dane meteorologiczne, obliczono potencjał techniczny energetyki wiatrowej w Polsce. Uzyskane wyniki wskazują, że zaledwie 0,02% obszaru Polski spełnia wymogi tzw. Ustawy odległościowej. Obecnie sektor energetyki wiatrowej w Polsce na tle sektora energetyki wiatrowej na świecie przeżywa od 5 lat stagnację. Liberalizacja ustawy odległościowej i rozwój morskiej energetyki wiatrowej powinny przyczynić się do znaczącego przyrostu mocy energetyki wiatrowej w Polsce.

SŁOWA KLUCZOWE: energia odnawialna, energia wiatrowa, potencjał techniczny, Polska, świat

Wprowadzenie

Energetyka wiatrowa to jedna z najdynamiczniej rozwijających się gałęzi energetyki odnawialnej na świecie. Energię wiatru pozyskuje się za pomocą stosunkowo prostych rozwiązań technologicznych – turbin wiatrowych, stanowiących element siłowni (elektrowni) wiatrowych, w których energia kinetyczna wiatru przetwarzana jest na energię mechaniczną lub elektryczną. Energię elektryczną wytwarza się w pojedynczych elektrowniach lub w zespołach elektrowni, tzw. parkach (farmach) wiatrowych (Buczowski i in. 2014).

Aktualny rozwój energetyki wiatrowej na świecie odbywa się w dwóch podstawowych kierunkach:

- Lądowa energetyka wiatrowa (ang. *onshore wind power*) – w ramach tej kategorii można wyróżnić:
 - wielkoskalową energetykę wiatrową – pojedyncze turbiny o mocach zwykle powyżej 1 MW lub farmy wiatrowe (złożone z kilku/kilkudziesięciu turbin wiatrowych),



8–10 grudnia 2021

- energetykę wiatrową średniej skali – pojedyncze turbiny o mocach z przedziału z reguły 200–600 kW, przyłączone do sieci elektroenergetycznej, będące w posiadaniu osób indywidualnych, małych przedsiębiorstw lub społeczności lokalnych,
- małą (rozproszoną) energetykę wiatrową (ang. *small (distributed) wind energy*) – pojedyncze turbiny wiatrowe o mocy nieprzekraczającej 100 kW, zlokalizowane głównie w pobliżu domostw jako alternatywne źródło energii; małe elektrownie wiatrowe znajdują zastosowanie także tam, gdzie brak uzasadnienia ekonomicznego dla doprowadzenia energii z sieci elektroenergetycznej (np. zasilanie oświetlenia znaków drogowych, billboardów itp.);
- Morska energetyka wiatrowa (ang. *offshore wind power*) – farmy wiatrowe zlokalizowane na otwartych wodach morskich; obecnie są to konstrukcje trwale związane z dnem morskim, jednakże bada się również możliwości budowy turbin pływających, przeznaczonych do instalowania w miejscach znacznie oddalonych od lądu, na większych głębokościach (Buczkowski i in. 2014).

Większość instalowanych obecnie turbin wiatrowych to urządzenia o poziomej osi wirnika i trzech łopatach (taka ich liczba została uznana za optymalną). Wielkoskalowe turbiny wiatrowe są instalowane na wieżach o wysokości od kilkudziesięciu do ponad 100 m – zależy to od typu turbiny, jej mocy oraz warunków wietrznych panujących w danej lokalizacji. Na rynku oferowane są turbiny o bardzo szerokim zakresie mocy – od kilkudziesięciu watów (mikroturbiny, przeznaczone np. do zasilania oświetlenia ulicznego) do kilku MW. Największe komercyjnie dostępne turbiny wiatrowe mają obecnie moc ponad 10 MW, jednakże w zaawansowanym stadium są prace nad budową większych urządzeń. Wydajność turbiny wiatrowej opisuje tzw. współczynnik wykorzystania mocy, który określa ilość energii, jaką elektrownia wiatrowa jest w stanie wyprodukować w ciągu roku, w stosunku do maksymalnej możliwej produkcji, wyrażany w [%] lub w godzinach pracy z pełną mocą w ciągu roku (Igliński i in. 2016).

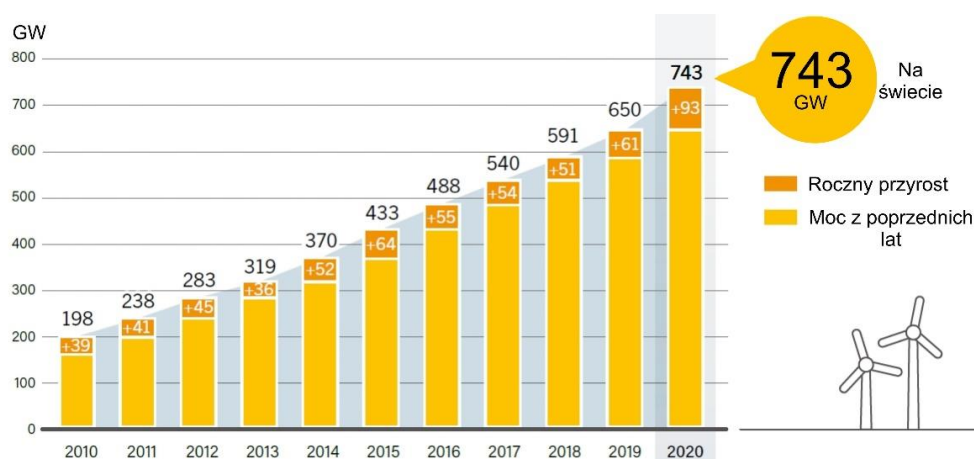
Współczesne, odpowiednio zlokalizowane lądowe turbiny wiatrowe charakteryzują się współczynnikami wykorzystania mocy powyżej 30% (w najlepszych lokalizacjach powyżej 35%). Morskie farmy wiatrowe mają znacznie większą wydajność – powyżej 40%, a postawione w ostatnich latach, z wykorzystaniem najnowszych technologii – nawet 50%. Typowa turbina wiatrowa rozpoczyna pracę przy prędkości wiatru 3–4 m/s i osiąga moc nominalną przy prędkości 11–12 m/s (Igliński i in. 2016).

Celem pracy było przedstawienie rozwoju energetyki wiatrowej w Polsce na tle energetyki wiatrowej w Polsce. Dodatkowo, obliczono potencjał aeroenergetyki w Polsce z uwzględnieniem ustawy odległościowej (10H).



1. Energetyka wiatrowa na świecie

Światowy rynek energetyki wiatrowej osiągnął rekordowe 93 GW mocy nowych instalacji w 2020 r., podnosząc łączną moc aeroenergetyki na lądzie i morzu do 743 GW (rys. 1) (REN21 2021). Chiny i Stany Zjednoczone utrzymały stały, rekordowy przyrost mocy energetyki wiatrowej. Kilka innych krajów również osiągnęło rekordowy przyrost liczby instalacji, podczas gdy reszta świata zainstalowała mniej więcej tyle samo co w 2019 roku. W kilku krajach w 2020 r. znaczna część produkcji energii elektrycznej przypadała na energię wiatrową, w tym w Danii (ponad 58%), Urugwaju (40,4%), Irlandii (38%) i Wielkiej Brytanii (24,2%) (REN21 2021; Chomać-Pierzecka i in. 2022).



Rysunek 1.

Skumulowana moc i przyrost nowych mocy energetyki wiatrowej na świecie w latach 2010–2020 (opracowanie własne za (REN21 2021))

Po raz pierwszy globalne nakłady inwestycyjne na morską energetykę wiatrową w ciągu roku przewyższyły inwestycje w morską ropę i gaz. Producenci turbin skupili się na innowacjach technologicznych, aby stale obniżać koszty i osiągać coraz niższy poziom kosztów energii. Ponadto poszerzyli swoją współpracę z jednostkami naukowymi, aby zwiększyć trwałość turbin wiatrowych podczas produkcji i pod koniec okresu użytkowania (REN21 2021; Haces-Fernandez i in. 2022).

Chiny powiększyły swoją dominację na rynku, pomimo związanych z pandemią opóźnień w przyłączeniu do sieci na początku roku. Szacuje się, że 52 GW (48,9 GW na lądzie i 3,1 GW na morzu) zostało dodane w 2020 r.; to było mniej więcej tyle, ile zainstalował cały świat w 2018 r. Sumaryczna moc wiatrowa tego kraju wynosi ponad 288 GW. W 2020 r. na Chiny przypadało 67% z 33,7 GW mocy wiatrowych na

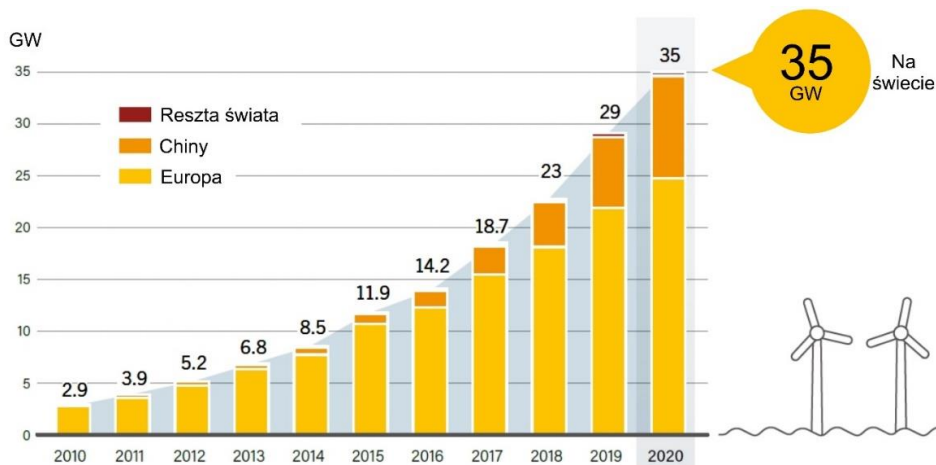


ładzie przyznanych na całym świecie w aukcjach, a większość przyznanej mocy chińskiej opierała się na schemacie parytetu sieci (REN21 2021; Haces-Fernandez i in. 2022).

Kraje amerykańskie dodały prawie 22 GW (wzrost o 62% w porównaniu z 2019 r.), przy czym większość turbin (72%) zainstalowano w USA. Kraj ten uruchomił 16,9 GW nowych mocy w 2020 roku, co stanowi wzrost o 85% w stosunku do 2019 roku. Dziewiąty rok z rzędu liderem pod względem rocznych instalacji wiatrowych był stan Teksas (4,2 GW), a następnie Iowa (1,5 GW), Wyoming (1,1 GW), Illinois (1,1 GW) i Missouri (1 GW). Pod koniec roku całkowita moc w USA osiągnęła 122,5 GW, co wystarczyło do zasilenia ponad 38 milionów amerykańskich domów. Teksas nadal jest liderem pod względem całkowitej mocy (33,1 GW), z 27% całkowitej mocy w USA (gdyby Teksas był krajem, zająłby piąte miejsce na świecie pod względem skumulowanych mocy instalacji) (REN21 2021; Haces-Fernandez i in. 2022).

Europa dodała w 2020 r. 13,8 GW nowych mocy wiatrowych, z czego 21% działa na morzu, co daje łącznie prawie 210,4 GW w regionie. Wzrost mocy energetyki lądowej został wyhamowany przez pandemię COVID-19, co wynikało głównie z ograniczeń w przepływie osób i towarów. Mimo to rok 2020 był trzecim największym rokiem dla nowych instalacji w Europie, po 2017 i 2019 roku. Według danych WindEurope sektor wiatrowy zatrudnia już 300 tysięcy osób w całej Europie, przynosi 37 mld EUR do PKB UE i płaci 5 mld EUR podatków rocznie, przyczyniając się do rozwoju lokalnych społeczności. Każda nowa turbina zainstalowana w Europie generuje aktywność ekonomiczną wycenianą średnio na 10 mln EUR poprzez tzw. efekt mnożnikowy (REN21 2021).

W segmencie morskiej energetyki wiatrowej pięć krajów w Europie i dwa w Azji oraz Stany Zjednoczone przyłączyły w 2020 roku prawie 6,1 GW (rys. 2), zwiększając skumulowaną globalną moc offshore do ponad 35,3 GW. Turbiny wiatrowe działa-



Rysunek 2.

Przyrost mocy morskiej energetyki wiatrowej na świecie w latach 2010–2020 (opracowanie własne za (REN21 2021))



jące na morzu stanowiły 6,5% wszystkich nowo zainstalowanych światowych mocy wiatrowych w 2020 r. Zainteresowanie morską energetyką wiatrową rośnie – w tym wśród korporacji chcących podpisać umowy zakupu energii (PPA) – ze względu na dużą skalę produkcji, wskaźniki wysokiej mocy, dość jednolite profile wytwarzania i spadające koszty (REN21 2021).

Chiny dodały rekordową moc 3,1 GW na morzu, co łącznie daje im około 10 GW sumarycznej mocy. W planach miało być oddanych więcej mocy do eksploatacji w 2020 r., ale postęp został zahamowany przez pandemię, w tym problemy z łańcuchem dostaw i brak statków do instalacji turbin na morzu. Chiny wyznaczyły sobie cele w zakresie morskiej energetyki wiatrowej na poziomie 60 GW do 2030 roku (REN21 2021).

Europa pozostała światowym liderem, jeśli chodzi o moc aeroenergetyki na morzu: dodała 2,9 GW w 2020 r. w dziewięciu ukończonych farmach wiatrowych, co daje łącznie 25 GW. Holandia ponad dwukrotnie zwiększyła swoją moc na morzu (dodając 1,5 GW), co stanowiło ponad połowę instalacji w Europie; za nią uplasowała się Belgia (0,7 GW), która miała również „rekordowy” rok, Wielka Brytania (0,5 GW), Niemcy (0,2 GW) i Portugalia (prawie 17 MW). W planach są kolejne, większe projekty offshore, w tym także w Polsce (REN21 2021).

2. Energetyka wiatrowa w Polsce

Konsekwentnie rośnie udział OZE w Polsce (Igliński 2019). Najwięcej czystej energii produkuje się w lądowych farmach wiatrowych. W 2020 r. moc zainstalowana instalacji wykorzystujących energię wiatru na lądzie wyniosła 6,35 GW. Produkcja energii elektrycznej z OZE wyniosła w ubiegłym roku blisko 28 TWh, w tym niemalże 16 TWh z energetyki wiatrowej. Celem strategicznym jest uwolnienie pełnego potencjału polskiej energetyki wiatrowej na lądzie. PSEW szacuje go na 22–24 GW w perspektywie lat 2030–2035. Z kolei McKinsey w raporcie „Neutralna emisyjnie Polska 2050” wskazuje na 35 GW lądowych farm do 2050 r. (PSEW 2021).

Energetyka wiatrowa na lądzie ma wszelkie warunki do tego, by stać się odpowiedzialnością zarówno na kryzys klimatyczny, jak i gospodarczy. Pandemia uderzyła w globalne łańcuchy dostaw i wskazała ich słabe punkty. Jednak branża wiatrowa wyszła z tego obroną ręką, okazując wyjątkową odporność na zawirowania światowej koniunktury. W Polsce także wykazano się prawdziwą determinacją, realizując w tych trudnych okolicznościach zaplanowane inwestycje zgodnie z napiętymi harmonogramami i tworząc mnóstwo wartościowych, opartych na wiedzy, stanowisk pracy. Co więcej, farmy wiatrowe na lądzie wzmocniły także budowany od lat wizerunek najtańszych źródeł wytwarzania energii. Już dzisiaj koszt pozyskania jednej megawatogodziny oscyluje wokół 200 PLN. Likwidacja barier odległościowych, która umożliwi wykorzystanie w realizowanych projektach turbin najnowszych generacji,

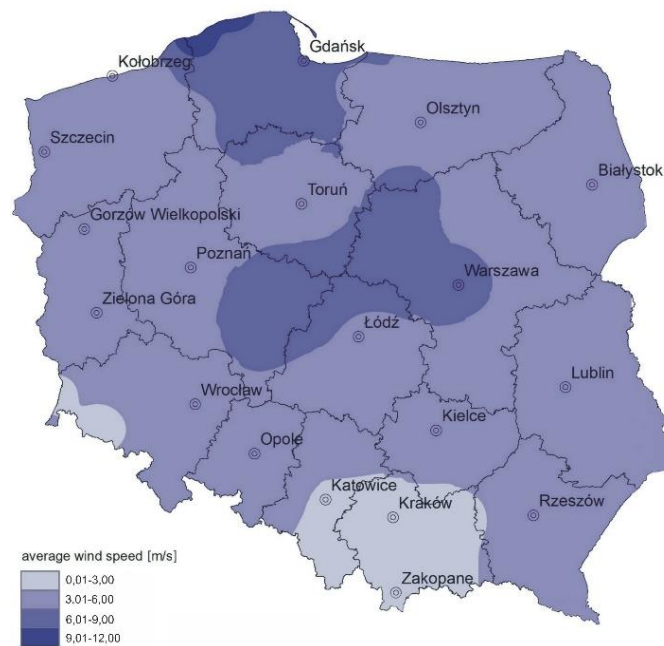


8–10 grudnia 2021

stworzy przestrzeń do dalszego obniżania średniej ceny ofert składanych w aukcjach przez inwestorów wiatrowych – nawet o kolejne kilkadziesiąt złotych na megawatogodzinę (PSEW 2021).

Realny obraz dynamiki rynku wiatrowego w Polsce oddają dane Urzędu Regulacji Energetyki dotyczące ewolucji mocy zainstalowanej instalacji wykorzystujących energię wiatru na lądzie. Lata 2013–2016 były okresem stałego wzrostu mocy wiatrowych. Wejście w życie ustawy odległościowej (10H) znacząco zahamowało rozwój sektora. W latach 2017–2019 zaniechano części działań związanych z rozwijaniem nowych projektów wiatrowych. Ramy prawne energetyki wiatrowej istotnie wpływają na rozwój inwestycji (PSEW 2021). Z zadowoleniem należy odnotować wzrost mocy zainstalowanych w 2020 r. oraz doskonałe dla aeroenergetyki aukcje z lat 2019 i 2020. Pełne odblokowanie potencjału onshore dokona się wraz ze zniesieniem sztywnego rygoru 10H (PSEW 2021).

Patrząc na mapę prędkości wiatru na wysokości 140 m (rys. 3), należy stwierdzić, że Polska ma korzystne warunki do energetyki wiatrowej – najlepsze warunki panują w części północnej i środkowej kraju (Igliński 2019).



Rysunek 3.

Średnia prędkość wiatru na wysokości 140 m w latach 1990–2015 (opracowanie własne za (Igliński 2019))

Pierwsza elektrownia wiatrowa w województwie pomorskim o mocy 150 kW powstała w 1991 roku w Lisewie koło Gniewina. W tym samym roku w Swarzewie koło Pucka wzniesiono elektrownię o mocy 90 kW (obecnie nieczynna). Od roku 2005, po



przystąpieniu Polski do Unii Europejskiej i usunięciu części barier prawnych, zaczęła wzrastać ilość inwestycji w energetykę wiatrową (Buczkowski i in. 2014). Stawiane są zarówno pojedyncze turbiny, jak i całe farmy.

2.1. Potencjał techniczny aeroenergetyki w Polsce

Potencjał techniczny energii wiatru wiąże się przede wszystkim z przestrzennym rozmieszczeniem terenów otwartych (o niskiej szorstkości podłoża i bez obiektów zaburzających przepływ powietrza). Istotnym ograniczeniem przestrzennym dla rozwoju energetyki wiatrowej jest występowanie i powiększanie obszarów chronionych (Igliński i in. 2016).

Obowiązująca od 16 lipca 2016 r. ustawa o inwestycjach w zakresie elektrowni wiatrowych (Ustawa 2016), nazywana też „odległościową”, zmieniła zasadniczo sytuację energetyki wiatrowej na rynku. Ustawa wprowadza definicję elektrowni wiatrowej i ustala, że instalacje tego typu będą mogły być lokalizowane wyłącznie na podstawie miejscowego planu zagospodarowania przestrzennego. Zgodnie z ustawą, nową elektrownię wiatrową będzie można postawić w odległości nie mniejszej niż dziesięciokrotność jej wysokości (licząc z łopatami) od zabudowań mieszkalnych i mieszanych oraz obszarów szczególnie cennych z przyrodniczego punktu widzenia (parków narodowych, parków krajobrazowych, rezerwatów przyrody, obszarów Natura 2000 i leśnych kompleksów promocyjnych).

Obliczono potencjał techniczny aeroenergetyki w Polsce. Założono, że stawiane będą turbiny 140-metrowe, czyli że ich wysokość wraz ze śmigłem wyniesie 215 m. Jak już wspomniano, według ustawy „odległościowej” (Ustawa 2016), turbina musi stać w odległości równej co najmniej dziesięciokrotności wysokości (czyli w tym przypadku w odległości co najmniej 2150 m) od budynków mieszkalnych oraz od wybranych form ochrony przyrody (parki narodowe, parki krajobrazowe, rezerваты i obszary Natura 2000) i leśnych kompleksów (Ustawa 2016). Prezentowane są własne obliczenia autora.

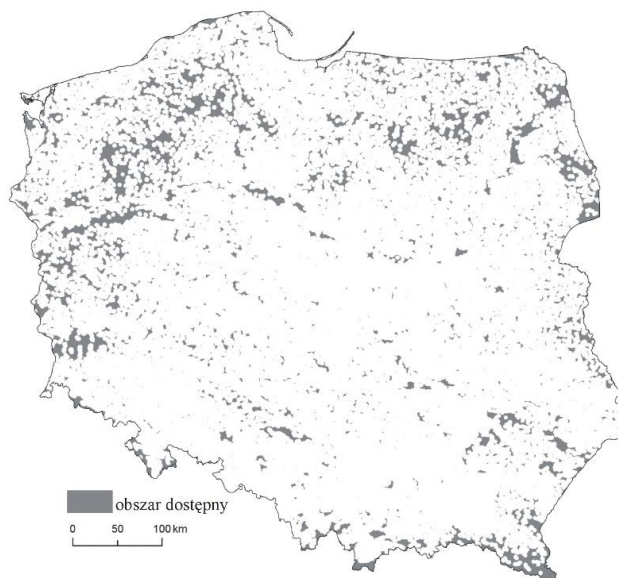
2.1.1. Zabudowa mieszkalna wraz z buforem

Obszar dostępny pod budowę siłowni wiatrowych w Polsce, z uwzględnieniem strefy buforowej 2150 m od zabudowy mieszkalnej, wynosi 29 072 km² (rys. 4) i stanowi 9,3% powierzchni kraju.

Analizując rysunek 4, należy stwierdzić, że największej obszarów, na których można stawiać turbiny wiatrowe, biorąc pod uwagę konieczność zachowania minimalnej odległości od zabudowań, znajduje się w Polsce północnej i zachodniej.



8–10 grudnia 2021



Rysunek 4.

Obszar dostępny pod budowę siłowni wiatrowych w Polsce, z uwzględnieniem zabudowy mieszkalnej i strefy buforowej 2150 m (opracowanie własne)

2.1.2. Formy ochrony przyrody i leśne kompleksy promocyjne wraz z buforem

Obszar dostępny pod budowę siłowni wiatrowych w Polsce, z uwzględnieniem strefy buforowej 2150 m od takich form ochrony przyrody jak parki narodowe, parki krajobrazowe, rezerваты przyrody i obszary Natura 2000, oraz od leśnych kompleksów promocyjnych, wynosi 64 747 km² (rys. 5) i stanowi 20,8% powierzchni kraju.

2.1.3. Lasy wraz z buforem

Obszar dostępny pod budowę siłowni wiatrowych w Polsce, z uwzględnieniem strefy buforowej 200 m od lasów (warunek wynikający z konieczności ochrony nie-toperzy), wynosi 135 870 km² (rys. 6) i stanowi 43,6% powierzchni kraju.

2.1.4. Wody powierzchniowe wraz z buforem

Obszar dostępny pod budowę siłowni wiatrowych w Polsce, z uwzględnieniem sieci hydrograficznej i strefy buforowej 90 m (długość śmigła 75 m powiększona o dodatkowe 15 m) od wód powierzchniowych Buczkowski i in. 2014), wynosi 38 081 km² (rys. 7) i stanowi 12,2% powierzchni kraju.

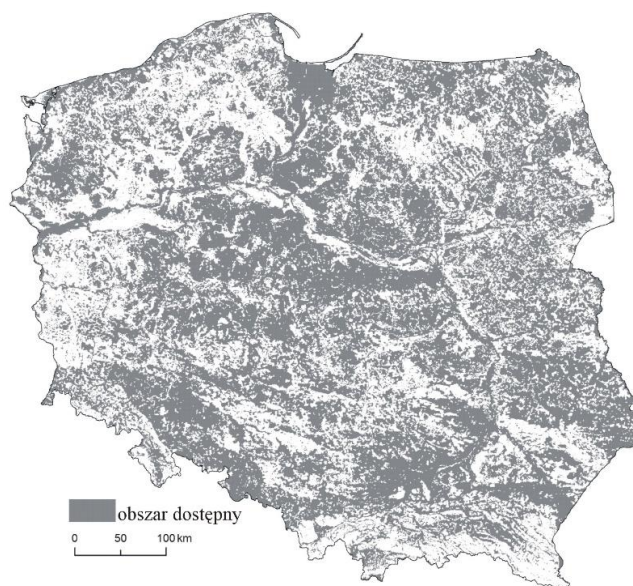


8–10 grudnia 2021



Rysunek 5.

Obszar dostępny pod budowę siłowni wiatrowych w Polsce, z uwzględnieniem form ochrony przyrody i leśnych kompleksów promocyjnych oraz strefy buforowej 2150 m (opracowanie własne)

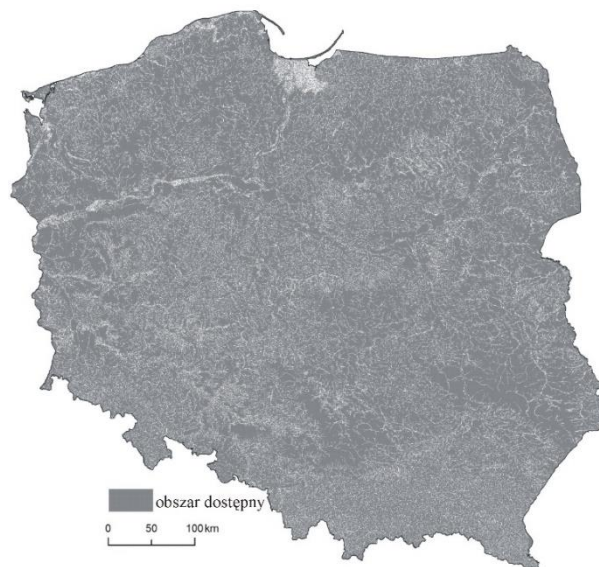


Rysunek 6.

Obszar dostępny pod budowę siłowni wiatrowych w Polsce, z uwzględnieniem lasów i strefy buforowej 200 m (opracowanie własne)



8–10 grudnia 2021



Rysunek 7.

Obszar dostępny pod budowę siłowni wiatrowych w Polsce, z uwzględnieniem wód powierzchniowych i strefy buforowej 90 m (opracowanie własne)

2.1.5. Infrastruktura wraz z buforem

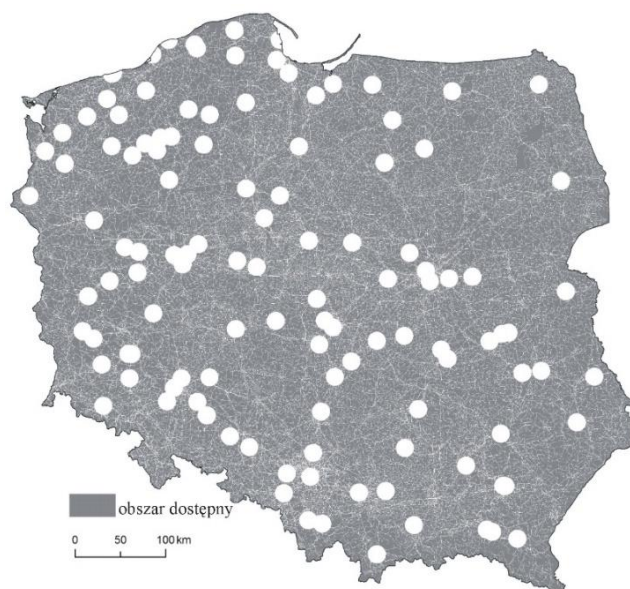
Obszar dostępny pod budowę siłowni wiatrowych w Polsce, z uwzględnieniem sieci infrastruktury i strefy buforowej 90 m (długość śmigła 75 m powiększona o dodatkowe 15 m), wynosi 74 913 km² (rys. 8) i stanowi 24,0% powierzchni kraju.

2.1.6. Sumaryczny obszar dostępny dla rozwoju aeroenergetyki

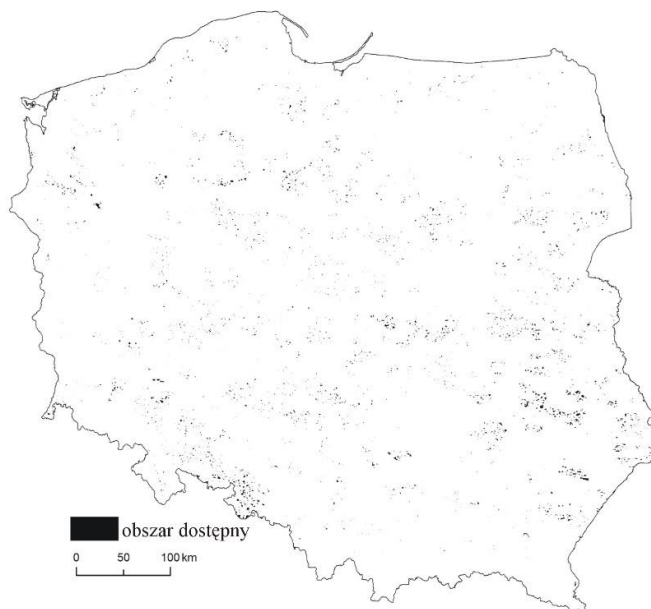
Biorąc pod uwagę wszystkie kryteria ograniczające, powierzchnia obszarów wyłączonych z możliwości lokalizacji energetyki wiatrowej wynosi 311 657 km², czyli 99,92% powierzchni lądowej Polski, tj. 311 904 km² (rys. 9). Oznacza to, że pod budowę siłowni wiatrowych dostępne jest jedynie 247 km², tj. 0,02% terytorium naszego kraju. Dlatego też od momentu wprowadzenia ustawy odległościowej, aeroenergetyka w Polsce praktycznie w ogóle się nie rozwija.



8–10 grudnia 2021



*Rysunek 8.
Obszar dostępny pod budowę siłowni wiatrowych w Polsce, z uwzględnieniem
infrastruktury i strefy buforowej 90 m (opracowanie własne)*



*Rysunek 9.
Sumaryczny obszar dostępny dla rozwoju aeroenergetyki (opracowanie własne)*



2.2. Metodyka obliczania potencjału technicznego energetyki wiatrowej w Polsce

Energia kinetyczna ruchu powietrza E_k [J] o masie m [kg] poruszającego się z prędkością v [m/s] określona jest znanym z mechaniki klasycznej wzorem (Igliński 2019):

$$E_k = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 \quad (1)$$

podczas gdy moc powietrza P_w przepływającego w czasie t wynosi:

$$P_w = \frac{E_k}{t} \quad (2)$$

Biorąc pod uwagę, że masa powietrza o gęstości ρ przepływającego w czasie t przez powierzchnię S (np. powierzchnię zakreślaną przez łopaty wirnika, tj. tzw. koło wiatrowe) jest równa:

$$m = \rho \cdot S \cdot v \cdot t \quad (3)$$

otrzymujemy wyrażenie na moc powietrza przepływającego przez koło wiatrowe:

$$P_w = \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot S \cdot v^3 \quad (4)$$

Gęstość powietrza jest uzależniona od aktualnych parametrów pogody, tj. temperatury i ciśnienia. Do obliczeń zwykle przyjmuje się średnią gęstość powietrza $\rho = 1,25 \text{ kg/m}^3$. Równanie (5) przedstawia energię kinetyczną wiatru przepływającego przez jednostkową powierzchnię prostopadłą do kierunku wiatru w czasie t :

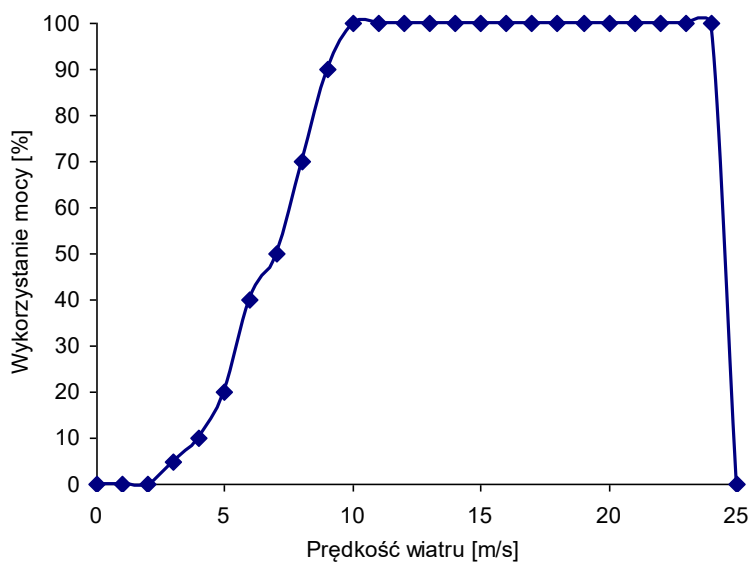
$$P_w = 0,625v^3 \quad (5)$$

W celu obliczenia ile energii można pozyskać z turbin wiatrowych, uzyskano z IMGW dane godzinowe odnośnie prędkości wiatrów (IMGW 2019). Przydzielono je do zbiorów: 0 m/s, 1 m/s, 2 m/s, 3 m/s itd. Przyjęto, że energetyczne wykorzystanie wiatru ma miejsce od 3 m/s, zaś pełną moc turbina osiąga przy 10 m/s. Przy prędkości 25 m/s i większej turbina jest wyłączana i nie jest produkowany prąd elektryczny (rys. 10).

Na rysunku 11 przedstawiono potencjał techniczny (z uwzględnieniem Ustawy odległościowej) energetyki wiatrowej w Polsce. Łączny potencjał w Polsce wynosi 14,7 PJ (4,1 TWh), przy czym największy jest w województwie lubelskim (2,5 PJ), mazowieckim (2 PJ) i wielkopolskim (2 PJ). Należy tu podkreślić, że złagodzenie przepisów Ustawy odległościowej znacznie zwiększyłoby potencjał techniczny aeroenergetyki w Polsce.

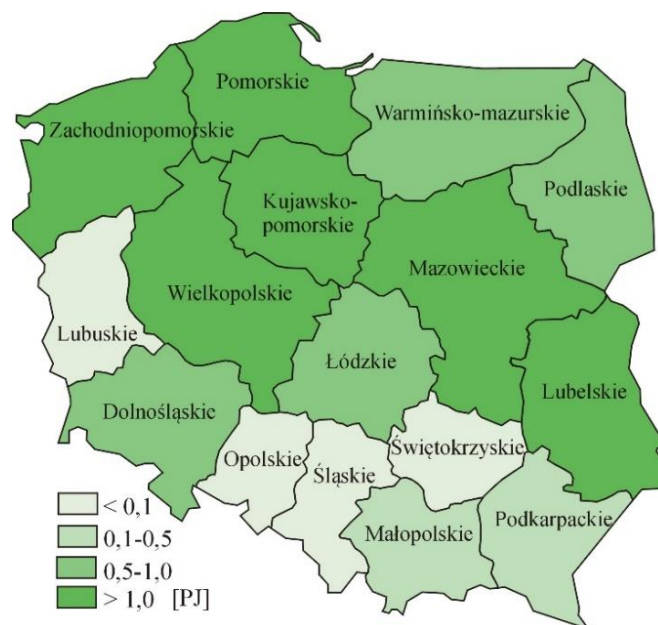


8–10 grudnia 2021



Rysunek 10.

Wykorzystanie mocy turbiny wiatrowej w funkcji prędkości wiatru (opracowanie własne)



Rysunek 11.

Roczny potencjał techniczny energetyki wiatrowej w Polsce (opracowanie własne)



3. Morska energetyka wiatrowa

Morska energetyka wiatrowa stanowi obecnie jeden z najszybciej rozwijających się rynków energetycznych na świecie. Najczęściej przytaczanymi czynnikami stymulującymi postęp są: korzystne warunki aerodynamiczne, które pozwalają na dość regularne i stabilne dostawy energii, co z kolei umożliwia generowanie stałych zysków, znacznie większa swoboda lokalizacyjna, co przy rozmiarach farm i samych wiatraków nie jest bez znaczenia, oraz umiarkowana akceptacja przez społeczności lokalne budowy i funkcjonowania tego typu konstrukcji (Czapliński 2016).

Na mocy ustawy o obszarach morskich Rzeczypospolitej Polskiej i administracji morskiej z dnia 21 marca 1991 r. (Ustawa 1991) turbiny wiatrowe mogą być lokalizowane w wyłącznej strefie ekonomicznej obszarów morskich Polski. Oznacza to minimalną odległość od linii brzegowej wynoszącą 12 mil morskich (około 22 km). Według wyliczeń Instytutu Morskiego w Gdańsku całkowita powierzchnia obszarów, na których można zlokalizować morskie farmy wiatrowe, wynosi 3590 km², jednak po uwzględnieniu uwarunkowań ekonomicznych (np. głębokość i odległość od lądu) należy go ograniczyć do około 2000 km² do roku 2030. Pozostałe obszary będą mogły zostać wykorzystane w dalszej perspektywie w miarę rozwoju nowych technologii fundamentowania i spadku kosztów inwestycji (Igliński i in. 2021).

Ministerstwo Transportu, Budownictwa i Gospodarki Morskiej w roku 2012 zamieściło w Internecie *Mapę potencjalnych miejsc przeznaczonych pod lokalizację farm wiatrowych w wyłącznej strefie ekonomicznej*. Obszary wskazane jako możliwe lokalizacje morskich farm wiatrowych na wysokości województwa pomorskiego zlokalizowane są w dwóch strefach:

- północnej, obejmującej południowo-zachodni stok Ławicy Środkowej – 501,61 km²,
- środkowej, obejmującej północny i wschodni stok Ławicy Słupskiej – 1363,86 km² (Mapa potencjalnych miejsc 2021).

W projekcie *Programu rozwoju morskiej energetyki wiatrowej i przemysłu morskiego*, przy uwzględnieniu dostępnego obszaru polskiej wyłącznej strefy ekonomicznej (2000 km² w perspektywie do 2030 r.), warunków wietrznych, produktywności oraz gęstości mocy zainstalowanej (6 MW/km²) potencjał teoretyczny oszacowano na poziomie 12 GW, z potencjałem wytwórczym wynoszącym około 48-56 TWh. Natomiast potencjał techniczny energetyki morskiej oszacowano na 7,4 GW do roku 2030 (rys. 12) (Mapa potencjalnych miejsc 2021).

Polska Grupa Energetyczna i duński Ørsted podpisały umowę inwestycyjną, której celem jest rozwój, budowa i eksploatacja dwóch morskich projektów wiatrowych na Morzu Bałtyckim o łącznej mocy około 2,5 GW. Chodzi o Elektrownię Wiatrową Baltica-3 o mocy ponad 1 GW oraz Elektrownię Wiatrową Baltica-2 o mocy około 1,5 GW. Baltica-2 i Baltica-3 kwalifikują się do uczestnictwa w 2021 r. w pierwszej fazie działania systemu wsparcia dla morskiej energetyki wiatrowej w Polsce dla farm o łącznej mocy wynoszącej 5,9 GW (Igliński i in. 2021).



Rysunek 12.
Potencjalne lokalizacje morskich farm wiatrowych w Polsce (opracowanie
własne za (Mapa potencjalnych miejsc 2021))

Baltica-2 Sp. z o.o. zawarła umowę o przyłączenie do Krajowej Sieci Przesyłowej w grudniu 2020 r. Baltica 3 Sp. z o.o. jest zaawansowanym projektem, z umową o przyłączenie zawartą w 2014 r. Termin przyłączenia jest wyznaczony na 31.12.2027 r. PGE jest kolejnym podmiotem, który wybiera partnera strategicznego do inwestycji w morskie farmy wiatrowe (Igliński i in. 2021).

Od 2018 r. Polenergia i Equinor współpracują w ramach spółek MFW Bałtyk III i MFW Bałtyk II, w których posiadają po 50% udziałów. W grudniu 2019 r. Equinor nabył 50% udziałów od Polenergii w trzecim projekcie MFW Bałtyk I. Wszystkie trzy projekty mają już umowy przyłączeniowe dotyczące około 3 GW mocy (Igliński i in. 2021).

W 2020 r. portugalski EDP Renewables i francuska spółka Engie zaprezentowali wspólny podmiot joint venture „Ocean Winds”.

W ostatnim czasie Polski Koncern Naftowy Orlen nawiązał współpracę z kanadyjską spółką Northland Power. Partnerzy będą współpracować przy realizacji projektu morskiej farmy wiatrowej o maksymalnej łącznej mocy do 1,2 GW, w ramach spółki celowej Baltic Power Sp. z o.o. (Igliński i in. 2021).

Uruchamianie morskich farm wiatrowych odbywać się będzie sukcesywnie. Od-dana farma wiatrowa w fazie eksploatacyjnej ma funkcjonować przez co najmniej



25 lat i przez cały ten okres będzie generować wpływy finansowe do sektora finansów publicznych. Rozwój morskiej energetyki wiatrowej na morzu będzie generował nowe miejsca pracy. Już w trakcie rozwoju i budowy morskich farm wiatrowych potrzebnych będzie około 34 tysięcy etatów, zaś obsługa gotowych farm wiatrowych generować będzie około 29 tysięcy miejsc pracy. Zapotrzebowanie za kadrami pracowniczą wzrośnie nie tylko w sektorach związanych bezpośrednio z energetyką i branżą wiatrową, ale również w jednostkach administracji publicznej, budownictwie, finansach, transporcie, usługach itp. Oznacza to, że rozwój branży morskich farm wiatrowych ma szansę stać się nie tylko motorem rozwoju sektora morskiego, ale również innych sektorów gospodarki (PSEW 2020).

4. Dyskusja

Energetyka wiatrowa to sektor, który bardzo szybko rozwija się na świecie. Tylko w 2020 r. przybyło 93 GW nowych mocy, zaś łączna moc aeroenergetyki osiągnęła moc 743 GW. Krajem, w którym najszybciej rozwija się energetyka wiatrowa są Chiny – aż 52 GW mocy dodane tylko w 2020 r. Z kolei w krajach UE szybko rozwija się morska energetyka wiatrowa (offshore) – razem z Chinami osiągnęła moc 35 GW. Wszystko wskazuje, że mimo pandemii koronawirusa, rok 2021 będzie rekordowy i łączna nowa moc energetyki wiatrowej przekroczy 100 GW.

W Polsce do 2016 r. energetyka wiatrowa rozwijała się bardzo szybko, osiągając moc ponad 6 GW. Wprowadzona ustawa odległościowa (Ustawa 2016) praktycznie zahamowała rozwój aeroenergetyki w Polsce. Obliczony potencjał techniczny wskazuje, że zaledwie 0,02% powierzchni lądowej Polski spełnia wymogi ustawy odległościowej (Ustawa 2016). Sytuację poprawiły nieco wygrane aukcje, ale bez zmiany prawa nie można liczyć na dalszy rozwój lądowej energetyki wiatrowej w Polsce.

Duże nadzieje wiąże się w Polsce z morską energetyką wiatrową. W projekcie *Programu rozwoju morskiej energetyki wiatrowej i przemysłu morskiego*, przy uwzględnieniu dostępnego obszaru polskiej wyłącznej strefy ekonomicznej (2000 km² w perspektywie do 2030 r.), warunków wietrznych, produktywności oraz gęstości mocy zainstalowanej (6 MW/km²) potencjał teoretyczny oszacowano na poziomie 12 GW, z potencjałem wytwórczym wynoszącym około 48–56 TWh.

Obliczony łączny potencjał w Polsce wynosi 14,7 PJ (4,1 TWh), przy czym największy jest w województwie lubelskim (2,5 PJ), mazowieckim (2 PJ) i wielkopolskim (2 PJ). Należy tu podkreślić, że złagodzenie przepisów Ustawy odległościowej znacznie zwiększyłoby potencjał techniczny aeroenergetyki w Polsce.

Obecnie sektor energetyki wiatrowej w Polsce na tle sektora energetyki wiatrowej na świecie przeżywa od 5 lat stagnację. Liberalizacja ustawy odległościowej i rozwój morskiej energetyki wiatrowej powinny przyczynić się do znaczącego przyrostu mocy energetyki wiatrowej w Polsce. Energetyka wiatrowa wraz z innymi źródłami



energii odnawialnej pozwoli na transformację energetyczną Polski w kierunku źródeł energii nisko- i bezemisyjnych.

Wnioski

Energetyka wiatrowa odgrywa coraz większą rolę w światowym miksie energii – w 2020 r. przybyło 93 GW nowych mocy, osiągając łączną moc 743 GW.

Łączny potencjał energetyki wiatrowej w Polsce wynosi 14,7 PJ (4,1 TWh), przy czym największy jest w województwie lubelskim (2,5 PJ), mazowieckim (2 PJ) i wielkopolskim (2 PJ).

Liberalizacja ustawy odległościowej i rozwój morskiej energetyki wiatrowej powinny przyczynić się do znaczącego przyrostu mocy energetyki wiatrowej w Polsce.

Energetyka wiatrowa wraz z innymi źródłami energii odnawialnej pozwoli na transformację energetyczną Polski w kierunku źródeł energii nisko-i bezemisyjnych.

LITERATURA

- Buczkowski R., Igliński B. i Cichosz M. (2014) Technologie aeroenergetyczne. Wyd. UMK, Toruń.
- Chomać-Pierzecka E., Sobaczak A. i Soboń D. (2022) Wind Energy market in Poland in the background of the Baltic sea bordering countries in the era of the COVID-19 pandemic. *Energies* 15(7), DOI: 10.3390/en15072470.
- Czapliński P. (2016) Problemy rozwoju morskiej energetyki wiatrowej na południowym Bałtyku. *Prace Komisji Geografii Przemysłu Polskiego Towarzystwa Geologicznego* 3(30), 173–184.
- Haces-Fernandez F., Cruz-Mendoza M. i Li H. (2022) Onshore wind farm development: technologies and layouts. *Energies* 15(7), DOI: 10.3390/en15072381.
- Igliński B. (2019) Badanie sektora energii odnawialnej w Polsce: potencjał techniczny, badania ankietowe, analiza SWOT, analiza PEST. Wyd. UMK, Toruń.
- Igliński B., Iglińska A., Koziński G., Skrzatek M. i Buczkowski R. (2016) Wind energy in Poland – history, current state, surveys, renewable energy sources act, SWOT analysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 64, 19–33.
- Igliński B., Kiełkowska U., Pietrzak M.B. i Skrzatek M. (2021) Energia odnawialna w województwie pomorskim. Wyd. UMK, Toruń 2022.
- IMGW, Dane godzinowe prędkości wiatru ze stacji meteorologicznych.
- Institut Energetyki Odnawialnej (2011) Energetyka wiatrowa – stan aktualny i perspektywy rozwoju w Polsce, Warszawa.
- Mapa potencjalnych miejsc (2021) [Online] www.mir.gov.pl/Gospodarka_Morska/Pozwolonia/Documents/Mapa_potencjalnych_miejsc_farmy_wiatrowe.pdf (Dostęp: 02.10.2021).
- PSEW (2021) Łądowa energetyka wiatrowa w Polsce, TPA Poland 2021.



8–10 grudnia 2021

- PSWE (2020) Wizja dla Bałtyku. Wizja dla Polski. Rozwój energetyki wiatrowej w basenie Morza Bałtyckiego.
- REN21 (2021) Renewables 2021, Global Status Report, Paris.
- Ustawa (1991) z dnia 21 marca 1991 o obszarach morskich Rzeczypospolitej Polskiej i administracji morskiej, Dz.U. 1991, Nr 32, poz. 131.
- Ustawa (2016) z dnia 20 maja 2016 r. o inwestycjach w zakresie elektrowni wiatrowych, Dz.U. 2016, poz. 961.



Edyta Gawrysiak*, Klaudia Pawlus, Tomasz Jarosz

Politechnika Śląska; *e-mail: edytgaw031@student.polsl.pl

Przegląd literatury w zakresie zielonych alternatyw dla inicjujących materiałów wybuchowych w kontekście możliwości redukcji zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi

STRESZCZENIE: W niniejszej publikacji zaprezentowano obecne rozwiązania przemysłowe powszechnie stosowanych inicjujących materiałów wybuchowych oraz ich wpływ na środowisko naturalne związany z metodami produkcji oraz zastosowaniem cywilno-militarnym. W opracowaniu przeprowadzono dyskusję materiałów stanowiących potencjalne zamienniki materiałów wysokoenergetycznych opartych na związkach metali ciężkich, w tym na szczególnie toksycznym ołowiu, takich jak najczęściej stosowany azydek ołowiu (II) w kontekście ich właściwości użytkowych, jak również parametrów detonacyjnych. Przedstawiono koncepcje alternatywnych zielonych rozwiązań problemu zanieczyszczenia środowiska produktami dekompozycji materiałów opartych na metalach ciężkich bazujące na zastosowaniu związków koordynacyjnych metali grup przejściowych w aspekcie związków zdolnych do DDT, znajdujących zastosowanie m.in. przy konstrukcji spłonek, zapalników i zapłonników laserowych, jak również zapalników NPED. W artykule wskazano przykładowe substancje o potencjale wykorzystania w ramach chemii przyjaznej środowisku oraz problemy praktyczne dyskwalifikujące ich masową produkcję przemysłową.

SŁOWA KLUCZOWE: azydek ołowiu (II), koordynacyjne inicjujące materiały wybuchowe, wysokoenergetyczne związki koordynacyjne, zielone materiały wybuchowe, detonatory laserowe, detonatory NPED

Wprowadzenie

Proces pełnej detonacji materiału wybuchowego (MW) wymaga odpowiedniego zestawienia różnych rodzajów materiałów wybuchowych. Wśród tychże wyróżnia się: odporne na przypadkowe bodźce materiały wybuchowe kruszące (MWK) oraz inicjujące (MWI), cechujące się zwiększoną wrażliwością na czynniki zewnętrzne,



przez co są używane w niewielkich ilościach do inicjowania reakcji w MWK (Trzciński 2010). Najprostszy układ złożony jest z inicjatora zapalnego przez iskry, tarcie, płomień lub uderzenie, co zapewnia niezbędną energię do zapłonu materiałów wybuchowych o większej mocy. Wśród najpopularniejszych inicjujących materiałów wybuchowych można znaleźć azydek ołowiu (II), znajdujący szerokie zastosowanie nie tylko cywilne, lecz również wojskowe (Galante 2014).

Przemiana detonacyjna MW może być zapoczątkowana poprzez samonapędzający się proces rozkładu do maksymalnych, tj. detonacyjnych wartości, lub poprzez falę uderzeniową (Trzciński 2010). Obecnie stosowane inicjujące układy detonacji przeważnie wykorzystują przejście z palenia do detonacji inicjujących materiałów wybuchowych, takich jak azydek ołowiu (II) oraz trinitrorezorcynian ołowiu (II). Stosowanie tego typu układów nie jest wolne od wad, do których zaliczyć można przypadkowe zainicjowanie zapłonu, konieczność stosowania wyjątkowych środków bezpieczeństwa przy produkcji oraz zanieczyszczenie środowiska związkami metali ciężkich (Bełzowski 2011). Długotrwałe stosowanie azydku ołowiu (II) i styfninianu ołowiu jako materiałów inicjujących przy pracach strzałowych i w artylerii stało się poważnym zagrożeniem dla środowiska naturalnego. Niemniej jednak urządzenia bazujące na ołowiowych materiałach inicjujących są w Stanach Zjednoczonych produkowane w dziesiątkach milionów każdego roku (Huynh i in. 2006).

Współczesne prace badawcze mają na celu pozyskanie przyjaznych środowisku alternatywnych materiałów, rozkładających się bez generowania związków metali ciężkich i chloru, oraz cechujących się jak najwyższą rozpuszczalnością w wodzie. Potencjalną grupą zamienników są związki wysokoazotowe oraz koordynacyjne. Wprowadzenie ich do powszechnej dystrybucji nie jest zadaniem łatwym. Poza trudnościami związanymi z syntezą, takimi jak niskie wydajności procesu czy trudności wytworzenia w pożądanym stanie krystalicznej, przeszkodą w ich użytku przemysłowym jest również aspekt ekonomiczny (Bełzowski 2011).

Znane są również inne kompozycje chemiczne wywołujące detonacje, których budowa nie opiera się na zastosowaniu toksycznych inicjujących materiałów wybuchowych. Mechanizm ich działania może opierać się na elektrowybuchu przewodnika lub półprzewodnika, a zaletą ich stosowania są szybkości działania mniejsze od 10 μ s. Mankamentem tego rodzaju rozwiązań są jednak wysokie napięcia efektywnej pracy, co czyni je ekonomicznie nieopłacalnymi. Mechanizm działania bezołowiowych MWI może być również oparty na właściwościach przejścia palenia w detonację MWK. Redukcja ograniczenia w ich stosowaniu wymagałaby jednak niezbędnych zmian w regulacjach prawnych dotyczących ochrony wynalazków (Nita i in. 2015).



1. Przegląd literatury

Podczas rozkładu materiałów wysokoenergetycznych pożądane jest wydzielenie się jak największej ilości energii. Wielkością, która ma największy wpływ na ten parametr, jest standardowa entalpia tworzenia MW. Im większą przyjmuje ona wartość (Szala i in. 2009), tym więcej wiązań z udziałem azotu jest tworzone w cząsteczce, przez co podczas rozkładu uwalniane są znaczące ilości energii w wyniku tworzenia azotu cząsteczkowego. Jest to odmienna sytuacja niż w tradycyjnych MW, w których zachodzi utlenianie wewnątrzcząsteczkowe wiązań pomiędzy atomami węgla, prowadzące do powstawania tlenków węgla. W nowoczesnych MW pożądana jest więc m.in. jak największa zawartość azotu, który może pełnić rolę donora elektronowego w związkach wielordzeniowych (Rečko 2020). Ponadto, pożądana jest duża gęstość umożliwiająca uzyskiwanie satysfakcjonujących parametrów detonacyjnych, duża wartość standardowej entalpii tworzenia powodująca wydzielenie znacznych ilości ciepła przy rozkładzie MW, względnie duża obojętność na bodźce mechaniczne, wyładowania elektrostatyczne i ciepło, słaba rozpuszczalność w wodzie, oraz bezpieczeństwo dla środowiska naturalnego (Wojewódka i in. 2013).

1.1. Azydek ołowiu (II)

Wzmoczone prace w zakresie stosowania MW na przełomie ostatnich lat są spowodowane próbami otrzymania zamienników azydku (II) do budowy zapalnika, spłonki czy laserowych spłonek detonujących i zapalających.

Azydek ołowiu (II) wykazuje znakomitą aktywację MWK, a ponadto jest dostępny w niskiej cenie. Można go sklasyfikować jako inicjatora wybuchu wydajniejszego niż piorunian rtęci (II). Temperatura wybuchu w ciągu 5 s od chwili ogrzewania dla tych materiałów wynosi odpowiednio 210 i 300–356°C (Miszczak i in. 2007), ponadto łatwość przejścia azydku (II) ołowiu od palenia do detonacji jest na tyle wysoka, że nawet zawartość 30% wody praktycznie nie powoduje zmniejszenia jego efektywności (Pawłowski i in. 2006). Azydek ołowiu (II) nie ulega rozkładowi przy długim okresie przechowywania (Miszczak i in. 2007). Nie jest on wolny od wad – poza silną toksycznością dla człowieka i szkodliwością dla środowiska naturalnego, cechuje go wyjątkowo duża wrażliwość na bodźce mechaniczne (Talawar i in. 2015) (tarcie 0,11 N i uderzenie 2,44,0 J) (Wojewódka i in. 2013). Jest wrażliwy na obecność wody (Talawar i in. 2015) w postaci pary wodnej oraz tlenku węgla (IV) (Borkowski i in. 2013) oraz wymaga zapewnienia wyższej temperatury do zajścia samozapłonu.

Z powodu zmniejszonej szybkości spalania najczęściej jest mieszany w określonych proporcjach z uczulaczami (zwiększającymi wrażliwość materiału), które wspomagają jego wybuch. Jego wrażliwość na wstrząsy i tarcie jest intensyfikowana ze wzrostem wielkości cząstek. Kryształy większe niż 1 mm podlegają samoistnemu wybuchowi, dlatego igły kryształów dostępne przemysłowo, ze względów bezpie-



czeństwa nie powinny być dłuższe niż 0,1 mm (Huynh i in. 2006; Borkowski i in. 2013). W obecności wilgoci powoduje korozję miedzi i cynku tworząc przy tym bardzo niebezpieczny i wrażliwy azydek miedzi (II), dlatego też jest przechowywany z powlekaną miedzią oraz z jej stopami (brązem, mosiądzem i innymi) (Galante i in. 2014).

1.1.1. Wpływ azydku ołowiu (II) na środowisko i zdrowie człowieka

Azydek ołowiu (II) otrzymuje się w reakcji nadmiaru azotanu (V) ołowiu (II) i azydku sodu. W związku z tym, roztwór ługu macierzystego jest bogaty w azotan (V) ołowiu (II) i śladowe ilości azydku ołowiu (II). Ścieki poprodukcyjne cechują się wyjątkowo niską zasadowością, a przy samym procesie produkcyjnym powstają również odpady stałe, generowane jedynie na etapie oczyszczania ścieków, gdzie kwas siarkowy jest dodawany do roztworu macierzystego, co prowadzi do strącenia siarczanu ołowiu (II), poddawanego dalszym obróbkom obejmującym przyjazne środowisku sposoby usuwania pozostałości stałych (Galante i in. 2014).

Zanieczyszczenie środowiska ołowiem jest istotne z uwagi na fakt jego toksyczności dla organizmów żywych (Kozłowska i in. 2015). Przykładowo, wartość najwyższego dopuszczalnego średniorocznego stężenia ołowiu w postaci pyłu zawieszonego w powietrzu na terenie województwa Śląskiego w 2012 roku wynosiła $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Rogała i in. 2015). W Stanach Zjednoczonych dopuszczalny limit ołowiu pyłowego w 2008 roku wynosił $0,15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Tarrago i in. 2017). Mimo znaczącego spadku antropogenicznej emisji ołowiu, w niektórych rejonach, w których użycie MWI jest znaczące, takich jak huty czy kopalnie, jest go na tyle dużo, że celowo podejmowane są działania zmierzające do wyzerowania jego emisji.

Podwyższenie stężenia metali ciężkich w tkankach organizmu prowadzi do zmniejszenia przyswajalności selenu (Kozłowska i in. 2015). Jest to spowodowane tworzeniem się kompleksu z cząsteczkami ołowiu związanymi z erytrocytami, co redukuje poziom wolnych jonów ołowiu w osoczu. Zbyt niskie stężenie selenu w organizmie powoduje natomiast większą podatność na działanie wolnych rodników tlenowych, co prowadzi m.in. do powstawania uszkodzeń DNA (Kozłowska i in. 2015).

Szczególnie podatne na zatrucia są dzieci, dla których dopuszczalne dawki są znacznie niższe niż dla dorosłych. Stwierdzono, że u człowieka dorosłego z przewodu pokarmowego wchłania się ok. 10% danej dawki ołowiu, natomiast u dziecka aż 50% (Instytut Ekologii Terenów Uprzemysłowionych 2017). Doniesienia (Hernberg 2020; Rostański i in. 2015; Wani i in. 2015) sugerują, że każda ilość ołowiu w środowisku jest toksyczna i ma tendencję do kumulowania się w organizmach żywych. Znacznie większą aktywnością niż niezbyt ruchliwe jony ołowiu cechują się syntetyczne, w tym organiczne związki ołowiu, które mogą być transferowane do gleb, wód oraz organizmów żywych (Cabała i in. 2021).



1.2. Zielone alternatywy dla azydku ołowiu (II) materiały inicjujące

1.2.1. Koordynacyjne związki metali przejściowych

Ponowne zainteresowanie tematyką chemicznych związków kompleksowych w roli MWI do bezpieczniejszych zastosowań w spłonkach, zapalnikach i zapłonnikach (Bełzowski 2011) nastąpiło w związku z odkryciem związków takich jak HATP – chloran(VII) di(4-amino-3-hydrazyno-1,2,3-triazol)miedzi(II) czy NHN – azotan(V) tris(hydrazyna)niklu(II). Obecnie prowadzone są badania nad obiecującymi związkami o niskiej wrażliwości na bodźce mechaniczne, wysokich parametrach energetycznych jak również podatności na symulację promieniowaniem laserowym. Jednakże, z uwagi na trudności praktyczne ich zastosowanie nie jest obecnie rozpowszechnione (Bełzowski 2011).

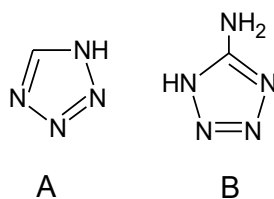
Wykazano eksperymentalnie, że najlepszymi charakterystykami wybuchowymi wykazują się związki metali okresu IV tj. Co, Cr, Cu, Ni oraz Zn, które zawierają utleniający, bogaty w tlen anion, jak np. $(N(NO_2)_2)^-$, $(N(ClO_3)_2)^-$, $(C(NO_2)_3)^-$, ClO_4^- , ClO_3^- , MnO_4^- , BrO_3^- , IO_4^- , oraz kation bogaty w azot i wodór, stanowiąc atrakcyjne użytkowo wysokoazotowe związki heterocykliczne o dodatnich entalpiach tworzenia (Ostrovsky 1997).

Metale preferowane do tworzenia nowych związków tego typu cechują się 4- lub 6-miejscową koordynacją, co skutkuje dużym upakowaniem w cząsteczce (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg). Koordynacja miejsc dla ligandów kleszczowych daje możliwość koordynowania większych ilości moli ligandu w stosunku do moli metalu (Baranowska i in. 1997).

Duża gama nowo otrzymanych kompleksów metali przejściowych o właściwościach kruszących lub inicjujących, często cechuje się niedostateczną zdolnością do wykonywania pracy, czy też niebezpieczeństwem związanym z użytkowaniem. Przykładem tego typu związków są koordynacyjne MW zawierające ligand 1-metylo-5H-tetrazol, który zawiera aż 66,6% N. Związki te ze względu na trwałość termiczną i dość wysoką wrażliwość na bodźce mechaniczne, zwłaszcza jeżeli zawierają struktury chloranu (VII), nie znajdują zastosowań użytkowych (Rečko 2020). Za kolejny przykład mogą posłużyć 3,6-dihydrazynotetrazyny (**DHTz**), cechujące się zadawalającą trwałością fizyczną, wysoką dodatnią entalpią tworzenia, wysokim ciepłem spalania oraz detonacji i dużą ilością gazowych produktów rozkładu np. stosowana w paliwach raketowych 3,6-dihydrazyno-1,2,4,5-tetrazyna (78,84% azotu, $\Delta H^\circ_{tw} = 530$ kJ/mol) (Yongjin i in. 2019), którą cechuje jedna z najwyższych dla MW wartość ciepła spalania równa 3050 kJ/mol (Szala i in. 2009). DHTz wykazuje wrażliwość na tarcie na poziomie flegmatyzowanych MW, takich jak RDX (> 36N) (Yongjin i in. 2019). Niemniej jednak jest to materiał wrażliwy (wrażliwość na uderzenie na poziomie 2,5 J) (Szala i in. 2009), przez co praca z nim wymaga zachowania szczególnej ostrożności. W innych przypadkach niskie parametry detonacyjne sprawiają, że stosowane masy muszą być większe niż w standardowych zastosowaniach.



Odmiernym przykładem zielonych zamienników MWI jest zastosowanie heterocyklicznych związków bogatych w azot – pochodnych azoli. Wśród pięcioczłonowych pierścieni cyklicznych często spotykanymi związkami do opracowania nowych MW są tetrazol oraz 5-aminotetrazol (rys. 1). Perspektywa zastosowań tego rodzaju związków jest obiecująca, z uwagi na zależność właściwości finalnych związku, takich jak ciepło tworzenia, gęstości, temperatury topnienia czy bilansu tlenowego od budowy pierścienia – może być modyfikowana poprzez substytucję atomów wodoru (Wojewódka i in. 2013).



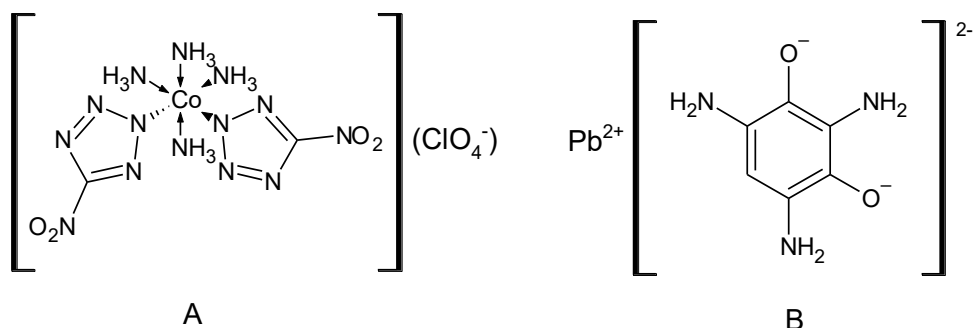
Rysunek 1.

Zestawienie przykładowych struktur wysokoenergetycznych cyklicznych związków pięcioczłonowych: (A) tetrazol, (B) 5-aminotetrazol

1.2.1.1. Związki zdolne do DDT

Przy projektowaniu nowoczesnych materiałów wybuchowych wykorzystuje się również związki zdolne do przeprowadzenia DDT (ang. *Deflagration to Detonation Transition*) szybko przechodzących z palenia w detonację, które umożliwiają pobudzenie ładunku MWK w zapalnikach. Takie rozwiązanie umożliwia wyeliminowanie z zapalników klasycznych MWI takich jak azydek ołowiu (II), styfnińnian ołowiu (rys. 2), piorunian rtęci (II) czy tetrazen. W wyniku zastosowania takiej koncepcji zamiast MWI stosuje się konkretną mieszaninę podpałową lub też MWK, co skutkuje wystąpieniem przemiany procesu palenia w detonację, w celu dalszego pobudzenia ładunku. Osiągane jest to uformowaniem ładunku inicjującego w specjalnej kapsułce, co umożliwia rozpędzenie się w nim przemiany (Baer i in. 1986).

Rozprzestrzenianie się płomienia oraz przejście DDT rozpoczyna się od zapalenia kilku ziaren MW przez zewnętrzne źródło energii. Początkowo proces ten jest powolny i przeważa w nim przewodzenie ciepła wewnątrz i pomiędzy ziarnami. Teorie wskazują, że tzw. gorące produkty (ang. *hot spots*), powstające we wczesnym etapie, są zdolne do wnikania w pory nieprzereagowanego materiału i poprzez wstępne podgrzanie ziaren intensyfikują rozprzestrzenianie płomienia wywołane samym przewodnictwem cieplnym. W sprzyjających warunkach wystarczającej izolacji proces ten prowadzi do wytworzenia znacznego ciśnienia, a następnie do detonacji. Obecne koncepcje zakładają istnienie frontu płomienia, którego motorem na-



Rysunek 2.
Zestawienie struktur wybranych wysokoenergetycznych związków kompleksowych: (A) BNCP oraz (B) styfninianu ołowiu

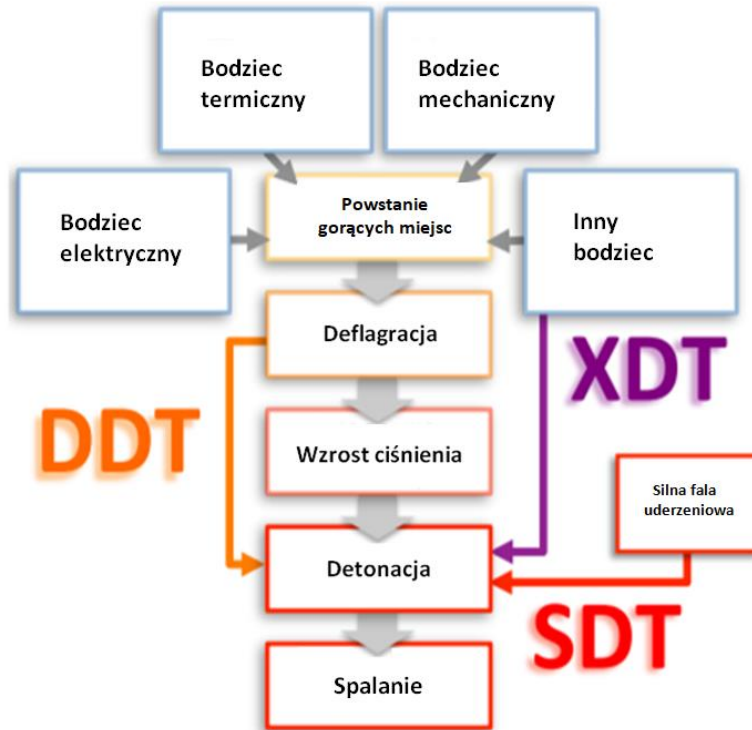
pędowym jest konwekcja, przy początku detonacji przemieszczonym w przestrzeni poza jego punkt wyjściowy. Kiedy powstaje fala uderzeniowa, lokalne gorące punkty uwalniają dodatkową energię odpowiedzialną za przyspieszenie fali uderzeniowej do fali detonacyjnej. Przyczyną tego zlokalizowanego ogrzewania na poziomie gorących punktów są mikrowstrząsy podczas zapadania się porów powodujące nagrzewanie i tarcie międzykrystaliczne między ziarnami (Baer i in. 1986).

Handlowo dostępne niewrażliwe materiały wybuchowe projektowane są tak, aby były inicjowane jedynie przy wystąpieniu wystarczająco silnej fali uderzeniowej (rys. 3). Ich mankamentem jest jednak ograniczona wydajność, wysoka cena oraz fakt, że nie nadają się do większości typowych zastosowań. Efektem tego zjawiska jest podatność na pełną detonację w sytuacjach awaryjnych powszechnie wykorzystywanych materiałów wybuchowych (Bourne i in. 2020).

Obecne prace badawcze zapowiadają wiele materiałów zdolnych do DDT mogących być potencjalnymi zamiennikami azydku ołowiu (II). Jednym z nich jest BNCP (rys. 2). Charakteryzuje się on krótkim czasem przejścia palenia w detonację (10 ms) (Rećko 2020). Przykładowo, do pobudzenia ładunku RDX (1,3,5-trinitro-1,3,5-triaza-cykloheksanu) potrzebne jest jedynie 50 mg tego MW (Rećko 2020). Jest on sugerowany jako MWI w zapalnikach, lecz również jako MWK, z uwagi na wysokie parametry detonacyjne. Z powodzeniem może on zastępować azydek ołowiu (II) z uwagi na zadawalające parametry detonacyjne, stabilność termiczną, wrażliwość oraz bezpieczeństwo pracy (Rećko 2020).

1.2.1.2. Słotki, zapalniki i zapłoniki laserowe

Wraz z badaniami nad zastosowaniem kompleksów metali przejściowych jako MWI, przedmiotem licznych badań jest inicjatywa MW inicjowanych światłem lasera. Takie rozwiązanie cechuje się wieloma zaletami, m.in. ograniczeniem nielegalnego zastosowania, co znacząco zwiększa bezpieczeństwo, eliminując też szanse na nie-



Rysunek 3.

Przejścia prowadzące do detonacji

gdzie: XDT – nieznanne przejścia prowadzące do detonacji, DDT – przejście deflagracji w detonację, STD – przejście od silnej fali uderzeniowej do detonacji. Reprinted with permission of AIP Conference Proceedings from (Bourne i in. 2020)

pożądane zainicjowanie zapalnika przez wyładowania elektrostatyczne czy prądy błądzące (Bełzowski 2011).

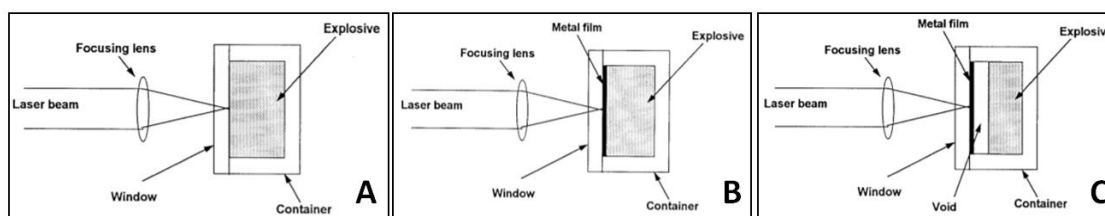
Zastosowanie komponentów inicjowanych laserowo jest bezpieczniejsze niż powszechnie stosowane elektryczne systemy wybuchu. Zapalniki optyczne są urządzeniami pobierającymi niską energię, które mogą być inicjowane przy użyciu lasera diody półprzewodnikowej, matryc diod laserowych lub stałych laserów prętowych. Poprzez zastosowanie półprzewodnikowej diody laserowej, urządzenie jest bezpieczniejsze, a wydajność nie ulega pogorszeniu (Merson i in. 1994). Rozpowszechnienie badań nastąpiło również z uwagi na zwiększenie dostępności laserów półprzewodnikowych (Bełzowski 2011). Zastosowanie matryc diod laserowych o większej mocy ma zalety w wysokosprawnych DDT lub niekorzystnych optycznie środowiskach pracy np. w aplikacjach z licznymi złączami optycznymi (Merson i in. 1994).

We współczesnych środkach bojowych popularniejsze stają się pirotechniczne układy opóźniające o prostej budowie, małych czasach opóźnienia i niewielkich ga-



barytach. Umieszczone w łańcuchu ogniowym środka bojowego przyjmują impuls ogniowy od spłonki zapalającej, w wyniku czego powstaje interwał czasowy przekazania impulsu na następny łańcuch ogniowy. Inicjowanie wiązką promieniowania laserowego nie jest obecnie rozpowszechnione ze względu na wysokie ceny modułów laserowych. Rozpowszechnienie tanich diod laserowych umożliwia częstsze wykorzystanie laserowych układów inicjowania stosowanych w środkach bojowych, co jest związane z możliwością miniaturyzowania układów inicjowania (Borkowski i in. 2013).

Układ inicjujący MW złożony jest z pojemnika, w którym MW jest zewnętrznie ograniczany oknem (rys. 4). W najprostszym przypadku, MW inicjowane bezpośrednio skupioną wiązką lasera (A) wykazują zawyżone czasy przejścia DDT, aż do setek nanosekund. Zaletą takiego rozwiązania jest jednak możliwość szczegółowego zaobserwowania procesu rozkładu. W metodzie (B) inicjator złożony jest ze szklanego okienka, na którym znajduje się cienka metaliczna powłoka, do której przylega MW. Promieniowanie generuje skurcz metalu, a powstały wstrząs wzbudza MW. Stwierdzono, że cieńsze warstwy metali generują plazmę, przez co zachodzi wybuch termiczny, natomiast w przypadku grubszych folii inicjowanie odbywa się za pośrednictwem wstrząsu. W przypadku (C) zastosowana jest izolacja przestrzeni powietrza, w której podczas naświetlania metalowej płytki laserem powstała plazma rozszerza się adiabatycznie, generując bodziec pobudzający MW. Stwierdzono, że rozwiązanie to zwiększa ciśnienie generowane w przeliczeniu na powierzchnię aż 10 razy (Yong i in. 1995).

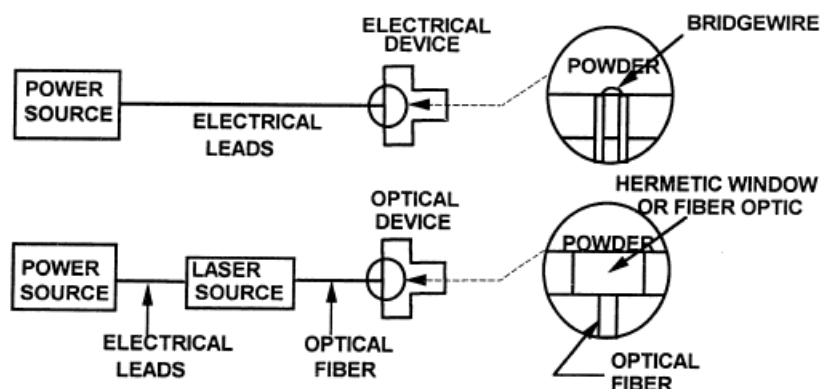


Rysunek 4.

Schemat metody zastosowanej do laserowej inicjacji MW:

(A) bezpośredniej, (B) w kontakcie z folią metaliczną, (C) przez ablację folii metaliczną i powstaniu flyer plate inicjującego MW (Yong i in. 1995)

Jedną z koncepcji jest konstrukcyjne zastosowanie włókien optycznych, ewentualnie wraz z oknem ograniczającym (b) w zastępstwie mostka (a) (rys. 5). Takie rozwiązanie eliminuje wyładowania elektrostatyczne, konduktancję poogniową i problem korozji. Wyeliminowany jest również problem braku zapłonu i promieniowania elektromagnetycznego. Energia optyczna lasera jest absorbowana przez sproszkowany materiał, by podnieść jego temperaturę, aż do samozapłonu (Merson i in. 1994).



Rysunek 5.

Porównanie rozwiązań konstrukcyjnych laserowego systemu inicjacji MW z zastosowaniem (a) mostka, (b) włókna optycznego (wraz z oknem ograniczającym) (Merson i in. 1994)

Badania wykazują, że minimalna moc potrzebna do zainicjowania masy pierwotnej rośnie ze wzrostem średnicy wiązki laserowej, co równocześnie powoduje zwiększenie ilości energii koniecznej do inicjacji zapłonu. Wynika to z termicznego sposobu inicjowania, którego przebieg zależny jest od wydajności transportu ciepła do kolejnych warstw ładunku pirotechnicznego. Wykazano, że zwiększenie mocy lasera powoduje wydłużenie czasu opóźnienia pirotechnicznych układów opóźniających (Borkowski i in. 2013).

Wykorzystanie światłowodów umożliwia inicjowanie układów położonych daleko od światła, co eliminuje również zagrożenia występujące z uwagi na prądy błądzące oraz elektryczność statyczną (Borkowski i in. 2013). Nowoczesne systemy laserowego inicjowania detonacji – systemy światłowodowe, wykorzystujące półprzewodnikowe diody laserowe, sugerowane są do zastosowań w górnictwie, zwłaszcza w sytuacjach zagrożenia pyłowego i w głębokich odwiertach wydobywczo-poszukiwawczych. Dotychczasowe badania sprawnościowe potwierdziły możliwość użycia laserowych systemów detonacji jako zamienników rozwiązań powszechnie stosowanych w przemyśle naftowym elektrycznego odpalania perforatorów (Li i in. 2014).

1.2.1.3. Zapalniki NPED

Innowacyjnymi materiałami wybuchowymi i środkami strzałowymi na bazie związków kompleksowych stały się spłonki i zapalniki typu NPED (ang. *Non-Primary Explosives Detonator*), niezawierające klasycznych MWI (Bełzowski 2011). W ich nowoczesnym projektowaniu istotną koncepcją stało się użycie związków zdolnych do DDT oraz zastosowanie związków pobudzanych do przemiany wybuchowej światłem lasera.

Pomysł konstrukcji zapalników NPED zakładał projekt odpowiednio uformowanego ładunku inicjującego bazującego na MWK. Miał on składać się z jednej bądź



promieniowania słonecznego i czynników atmosferycznych (Borkowski i in. 2013). Rozkład wywołany fotochemicznie może zmieniać wrażliwość termiczną inicjatora – napromieniowanie kryształów powoduje skrócenie czasu inicjacji przy niewielkim wpływie na energię aktywacji (Ubbelohde i in. 1948), więc jest niepożądane z praktycznego punktu widzenia.

Mimo powstawania wielu układów zawierających MWI, od dziesięcioleci praktycznie wykorzystywane są głównie toksyczny azydek ołowiu (II) oraz styfnyinian ołowiu. Aktualne prace badawcze są ukierunkowane na syntezę nowoczesnych MW, spełniających wyższe standardy bezpieczeństwa, generujących jak najmniejszą ilość szkodliwych produktów rozkładu oraz cechujących się wysokimi parametrami detonacyjnymi, jak również bezpieczeństwem wytwarzania, transportu i magazynowania.

W związku z tym, że większość MWI można zaklasyfikować jako izolatory, są one zdolne do łatwego kumulowania ładunku elektrycznego w kontakcie z innymi materiałami, bądź będąc od nich odseparowane, co czyni je podatnymi na wyładowania elektrostatyczne. Przykładem mogą być związki kompleksowe, takie jak np. tris(karbohydryd) nadchloran cynku (ZnCP), który cechuje się jedną z najmniejszych wartości czułości na wyładowania elektrostatyczne (0,25 J) wśród analogicznych kompleksów opartych na Ni, Cd oraz Mn (odpowiednio 1,43 J; 2,86 J; 9,31 J) (Li i in. 2014).

Związki kompleksowe są obiecującą alternatywą, jednak nie są one wolne od wad. Przykładowo do tej klasy można zaliczyć tetracen lub wodzian 1-1-(5-tetrazolilo)-4-guanylotetrazenu (TGTH), degradowany przez wrzącą wodę, oraz diazodinitrofenol lub 2-diazo-4,6-dinitrobenzen-1-tlenek (DADNP) ulegający szybkiemu przyciemnieniu pod wpływem światła słonecznego (rys. 7). Istnieją również kompleksy, będące bardziej niestabilnymi związkami, takie jak 1,3,5-triazydo-2,4,6-trinitrobenzen (TATNB), będący związkiem niestabilnym fotochemicznie – pod wpływem światła słonecznego azot ulega eliminacji, a następnie wewnątrzcząsteczkowemu przeorganizowaniu, aby stać się MWK – benzotrifurozanem (BTF) (rys. 7). Materiały takie jak 3,6-diazydo-1,2,4,5-tetrazyna (DiAT) i 1,3,5-triazydo-2,4,6-triazyna (TAT) (rys. 7), można zaklasyfikować jako MWI o dużej mocy z uwagi na występowanie w ich strukturze wysokoenergetycznych grup azydkowych ($-N_3$). Ich niewątpliwą wadą jest niedostateczna stabilność termiczna oraz ekstremalna wrażliwość na niepożądaną inicjację (Huynh i in. 2006).

Mankamentem wstrzymującym szersze rozpowszechnienie kompleksów w formie MWI może być również fakt ich skomplikowanej i żmudnej procedury syntezy, przy niesatysfakcjonującej stabilności termicznej, czego przykładem jest zawierający nadchloran, wysokoazotowy kompleks 3,6-di(guanidyniowy): dinadchloran 1,2,4,5-tetrazyno-1,4-di-N-tlenku (DGTOP) (rys. 7) (Huynh i in. 2006).

Pożądaną wrażliwością cechują się metastabilne kompozyty przejściowe, będące przykładowo mieszaninami nanocząstek aluminium i metali ciężkich. Ich znaczącą wadą jest wrażliwość na tlen i wilgoć z powietrza, jak również aspekty ekologiczne związane z zanieczyszczeniem środowiska metalami ciężkimi, powstrzymujące ich masową produkcję w ramach zamienników powszechnie stosowanych związków ołowiu. Z kolei kompleksy termostabilne, cechujące się satysfakcjonującymi wła-



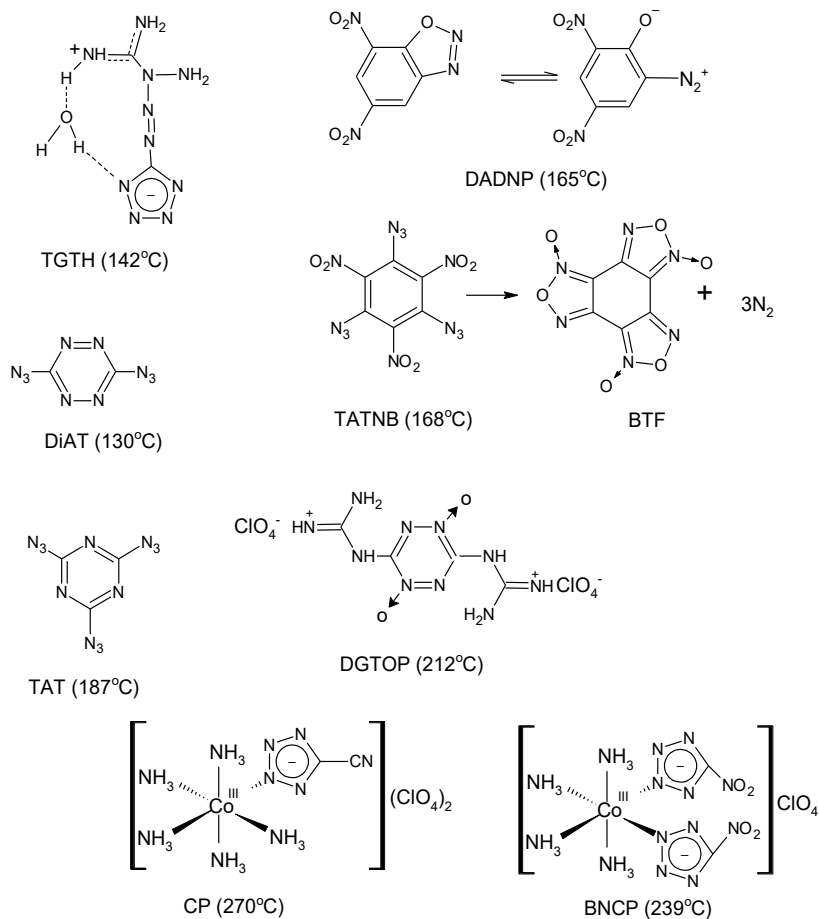
ściwościami, takie jak nadchloran penta(aminy)(5-cyjanotetrazolanu- N^2)kobaltu(III) (CP) (Talawar i in. 2015) i nadchloran tetra(amino)di(5-nitrotetrazolanu- N^2)kobaltu(III) (BNCP) (Talawar i in. 2015) nie mogą być przemysłowo wykorzystywane z uwagi na zawartość nadchloranów (Huynh i in. 2006). BNCP jest badany przede wszystkim z uwagi na obiecujące właściwości jego soli, będących analogami opartymi na metalach przejściowych (np. Ni, Cu, Zn). Wykazano, że takie nadchlorany będące analogami BNCP, których centrum koordynacji stanowi nikiel lub miedź cechują się większą stabilnością termiczną, w porównaniu do nadchloranów opartych na cynku (Talawar i in. 2015). Stwierdzono, że jedynie kompleksy takie jak CP i ich pochodne zostały specjalnie zaprojektowane do inicjacji laserowej (Fourmigue i in. 1998) oraz do konstrukcji zapalników NPED (Lieberman 1985), jednak ich czułość sprawia, że są mniej odpowiednie do zastosowań praktycznych (Fourmigue i in. 1998) – mimo iż są niewrażliwe w masie, w formie skompresowanej wykazują wrażliwość na ładunek elektryczny i bodziec mechaniczny. Wobec CP stosowane jest również podejście tailoringu polegające na selektywnej wymianie ugrupowań kompleksu i ocenie parametrów detonacji uzyskanego materiału. Obecnie badane są również analogi CP oparte na bazie metali innych niż Co, takich jak Cr, Rh, Ru, Ir oraz na anionie nadchloranowym zastąpionym przez inne aniony utleniające, jak również kompleksy powstałe przez zastąpienie ligandu cyjanotetrazolatowego. Korelacje właściwości oraz parametrów, są przypuszczalnie zależne od charakteru elektronoakceptorowego badanych ugrupowań (Lieberman 1985).

Jednym z materiałów o wysokich parametrach detonacyjnych oraz stosunkowo niskiej wrażliwości na bodźce mechaniczne jest 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-biimidazol (TNBI) stosowany, z uwagi na porównywalną prędkość detonacji, jako zamiennik heksogenu (Lewczuk i in. 2015a). Jego syntezę można przeprowadzić niskim kosztem z tanich i łatwo dostępnych materiałów. Niestety wadą tego związku jest jego higroskopijność, przez co nie może być użyty w czystej postaci – formowane są więc jego sole, w których TNBI jest dianionem, a kationami są protonowane aminy o wysokiej zawartości azotu (Kim i in. 2013). Większość z tych związków posiada wysoką stabilność termiczną (Lewczuk i in. 2015a) (np. sól guanidyny rozkłada się powyżej 320°C) (Kim i in. 2013) przy braku niepożądanego higroskopijności. Przykładami takich soli mogą być sól 3-amino-1,2,4-triazolowa TNBI (3-AT TNBI) lub sól 4-amino-1,2,4-triazolowa TNBI (4-AT TNBI), które odznaczają się licznymi zaletami m.in. większą zawartością azotu w cząsteczce, brakiem tendencji do tworzenia hydratów, mniejszą wrażliwością na bodźce mechaniczne (tab. 1), stabilnością podczas ogrzewania oraz brakiem zmiany masy do momentu rozkładu. Temperatura ich rozkładu jest ograniczona przez trwałość użytych kationów, przy czym kompleksy te mogą być nadal użyte w środkach bojowych oraz materiałach miotających (Lewczuk i in. 2015a).

Otrzymano również kompleksy przejściowe z azotanami (V) hydrazyny i etylenodiaminy oraz chlorany (VII), a także zbadano możliwości ich zastosowania jako MWK w spłonkach (Wojewódka i in. 2013). Studiowano też właściwości energetyczne kompleksu chloranu (VII) miedzi (II) z 4-amino-1,2,4-triazolem i wodą w różnych proporcjach molowych, który jest proponowany jako nowoczesny, mało toksyczny



8–10 grudnia 2021



Rysunek 7.

Zestawienie struktur wybranych materiałów wysokoenergetycznych wraz z temperaturami ich dekompozycji (Huynh i in. 2006)

Tabela 1.

Zestawienie wyników testów wrażliwości na bodziec mechaniczny dla wybranych związków kompleksowych (Lewczuk i in. 2015a, 2015b)

Kompleks	Wrażliwość na uderzenie [J]	Wrażliwość na tarcie [N]
TNBI*2H ₂ O (nieoczyszczony)	2.0	> 360
TNBI*2H ₂ O (oczyszczony)	0.4	> 360
CuTNO (nieoczyszczony)	6.5	> 360
3-AT TNBI (nieoczyszczony)	>15	> 360
4-AT TNBI (nieoczyszczony)	>15	> 360



MWI (Cudziło i in. 2000). Z uwagi na właściwości energetyczne, stabilność chemiczną i niską wrażliwość używa się ich w roli paliw raketowych na bazie chloranu (VII) amonu (Lewczuk i in. 2015a).

Otrzymano również nowy kompleks wysokoenergetyczny $[\text{Cu}(\text{TNBI})(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$, o akronimie CuTNO na bazie ligandu TNBI i miedzi w roli centrum koordynacyjnego, co miało pozytywny wpływ na wiele właściwości TNBI (eliminacja problemu higroskopijności, zmniejszenie wrażliwości na bodziec oraz poprawa stabilności termicznej od 50°C , aż po temperaturę dekompozycji, stabilność). Jego dekompozycja następuje w niższych temperaturach (160°C) (Lewczuk i in. 2015a) niż dla dihydratu TNBI, co jednak nie wyklucza go z zastosowania w mieszankach pirotechnicznych czy paliwach raketowych (Lewczuk i in. 2015a).

Mimo że w ciągu ostatnich lat ukazało się wiele publikacji dotyczących TNBI i jego soli, nadal wciąż brakuje wyników rzetelnych badań eksperymentalnych dotyczących ich właściwości (Lewczuk i in. 2015). Ponadto, do wprowadzenia na rynek analogów BNCP opartych na kobaltie lub niklu jako związków zdolnych do DDT niezbędne staje się przeprowadzenie dalszych badań w celu zebrania informacji praktycznych w kontekście efektów starzenia i jego wpływu na zmiany parametrów detonacyjnych w granicach użyteczności (Talawar i in. 2015).

Mimo doniesień o nowych związkach, przy szerokiej gamie prowadzonych badań, nadal nie znaleziono materiałów wybuchowych spełniających wymagania przemysłowych parametrów technicznych i standardów bezpieczeństwa pozwalających na ich masowe zastosowanie w soplekach detonujących i zapalających.

Wnioski

Przegląd dostępnej literatury nie sugeruje konkretnych kierunków badawczych, którymi powinni kierować się naukowcy w swoich pracach. Właściwości wybuchowe i bezpieczeństwo pracy ze związkami kompleksowymi są wciąż rozbudowywanym tematem, dlatego dostępne treści nadal nie sugerują całościowego poglądu na kwestie z tym związane.

Obiecującą grupą stają się związki koordynacyjne, posiadające w swojej strukturze reduktory w postaci ligandów bogatych w azot oraz tlen, wymagany do utlenienia paliwa w postaci anionów kwasów tlenowych. W związkach tego rodzaju jon metalu przejściowego pełni rolę strukturotwórczą oraz katalizuje pierwsze etapy dekompozycji MWI.

Wykazano, że możliwe jest otrzymanie kompleksów o wystarczającej trwałości i zdolności inicjującej przy niskiej wrażliwości mechanicznej. Ich synteza jest jednak w niektórych przypadkach wieloetapowa, pochłania drogie reagenty, czy też uzyskanie odpowiedniej formy kompleksu może być złożone, zwłaszcza dla kompleksów polimerycznych (Borkowski i in. 2013), dlatego niezbędna staje się optymalizacja pro-



cesu produkcyjnego, umożliwiającą produkcję związków kompleksowych na skalę przemysłową. Przy danych warunkach procesowych pożądane jest więc uzyskanie formy zgodnej z docelową przy jak najbardziej adekwatnym przebiegu procesów reakcyjnych.

Zastosowanie związków kompleksowych zdolnych do DDT i koncepcji zapalników typu NPED może doprowadzić do całkowitego zaprzestania używania klasycznych spłonek i zapalników zawierających MWI (Cobb 1946). Jest on esencją bomby, z uwagi na fakt, że jego brak wyklucza możliwość pobudzenia MWK. Coraz częściej zorganizowane grupy przestępcze produkują własne bomby oraz zapalniki wykonane sposobami domowymi (Pawłowski i in. 2006). Z tego powodu rozpowszechnienie związków laserowo inicjowanych do przemiany wybuchowej poza wpisywaniem się w ramy zielonych zamienników klasycznych MWI dałoby możliwość ograniczenia ich nielegalnego zastosowania oraz zwiększenie bezpieczeństwa pracy (Bełzowski 2011).

LITERATURA

- Baer M.R. i Nunziato J.W. (1986) A two-phase mixture theory for the deflagration-to-detonation transition (DDT) in reactive granular materials. *International Journal of Multiphase Flow* 12(6), 861–889, DOI: 10.1016/0301-9322(86)90033-9.
- Baranowska I. i in. (1997) Wybrane działy chemii ogólnej i metod eksperymentalnych. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 61–64.
- Bełzowski J. (2011) Autoreferat rozprawy doktorskiej, Koordynacyjne związki metali przejściowych jako materiały wybuchowe specjalnego przeznaczenia.
- Borkowski J., Nita M. i Warchoł R. (2013) Dichloran(VII) akwatri(4-amino-1,2,4 triazol)disbranowy inicjujący materiał wybuchowy. *Problemy Techniki Uzbrojenia* 42(126), 71–77.
- Borkowski J., Nita M. i Warchoł R. (2013) Ocena przydatności laserowego sposobu inicjowania do wyznaczania parametrów opóźniaczy pirotechnicznych. *Problemy Techniki Uzbrojenia* 42(128), 43–51.
- Bourne N.K., Eastwood D.E., Marussi S. i in. (2020) The Transit to Detonation in High Explosives. *AIP Conference Proceedings* 2272, 050005, DOI: 10.1063/1.5000904.
- Cabała J., Janeczek J. i Kowalczyk A. (2021) Ołów w środowisku. *Narracje o Zagładzie* nr spec., DOI: 10.31261/NoZ.2021.DHC.09.
- Cobb W.M. (1946) Detonator or blasting cup; Patent US, 2400103.
- Cudziło S., Maranda A., Nowaczewski J., Trębiński R. i Trzciński W.A. (2000) Wojskowe materiały wybuchowe. Wydawnictwo Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Politechniki Częstochowskiej.
- Fourmigue M., Boubekeur K., Batail P., Renouard J. i Jacob G. (1998) Light-induced detonant materials: charge-transfer complexes of tetrathiafulvalene (TTF) with hexanitrostilbene (HNS) and tetraazidoquinone (TAZQ) and their associated C–H···O hydrogen-bonded networks, *New J. Chem.*, 845–850, DOI: 10.1039/A709257A.
- Galante E.B.F., Boer D., Haddad A.N. i Bonifacio D. (2014) Life Cycle Inventory for Lead Azide Manufacture. *Journal of Aerospace Technology and Management* 6(1), DOI: 10.5028/jatm.v6i1.289.



- Hernberg S. (2000) Lead Poisoning in a Historical Perspective. *Am. J. Ind. Med.* 38, 244–254.
- Huynh M.H.V., Hiskey M.A., Meyer T.J. i Wetzler M. (2006) Green primaries: Environmentally friendly energetic complex. *PNAS* 103(14), 5409–5412, DOI: 10.1073/pnas.0600827103.
- Instytut Ekologii Terenów Uprzemysłowanych (2017) Chrońmy dzieci przed ołowiem i kadmem. [Online] https://ietu.pl/wp-content/uploads/2017/11/Pakiet_edu_gotowy.pdf [Dostęp: 13.01.2022].
- Kim S.H. i Kim J.S. (2013) High nitrogen energetic salts of 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-biimidazole. *Bulletin of the Korean Chemical Society* 34(8), DOI: 10.5012/BKCS.2013.34.8.2503.
- Kozłowska A., Mikołajczyk A., Boroń M., Kasperczyk S. i Pawlas N. (2015) Narażenie na ołów a stężenie we krwi kadmu, seleniu i wartości morfologii. *Medycyna Środowiskowa – Environmental Medicine* 18(2), 17–25.
- Lewczuk R., Rećko J. i Szala M. (2015a) Synthesis and properties of a new high energetic complex compound [Cu(TNBI)(NH₃)₂(H₂O)]. *Chemik* 69(3), 123–128.
- Lewczuk R., Szala M. i Rećko J. (2015b) Otrzymywanie i badanie właściwości wysokoazotowych soli 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-biimidazolu, *Biuletyn WAT*, LXIV, 3.
- Li Z., Zeng D., Zhou Z., Zhou M., Zhang T., Huang H., Zhang J. i Yang L. (2014) A Comprehensive Study of the Electrostatic Discharge Sensitivity and Chargeability of Tris(carbohydrazide)zinc Perchlorate. *Central European Journal of Energetic Materials* 11(4), 553–573.
- Lieberman M.L. (1985) Chemistry of (5-Cyanotetrazolato-N₂)pentaammine cobalt(III) Perchlorate and Similar Explosive Coordination Compounds. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 24(3), DOI: 10.1021/i300019a020.
- Merson J.A. i Salas F.J. (1994) The development of laser ignited deflagration-to-detonation transition (DDT) detonators and pyrotechnic actuators. *Joint USA_Russia Energetic Material Technology Symposium*.
- Miszczak M., Milewski E., Goryca W. i Piecuch M. (2007) Analiza metod badania i oceny fizykochemicznej kompatybilności inicjujących materiałów wybuchowych. *Problemy Techniki Uzbrojenia* 36(101), 43–51.
- Nita M. i Warchoń R. (2015) Nowy układ inicjowania procesu detonacji. *Wojskowy Instytut Techniczny Uzbrojenia* 135(3), 33–47.
- Ostrovsky V.A. (1997) Energy-containing tetrazoles. *Russian Journal of Chemistry* 41(2), 84–98.
- Pawłowski W. i Radomski A. (2006) Inicjujące materiały wybuchowe jako istotne składniki samodiałowych urządzeń wybuchowych. *Problemy Kryminalistyki* 251, 18–33.
- Prędko S. (2010) Zastosowanie elektronicznego systemu inicjowania typu i-kon przy prowadzeniu robót strzałowców w PGE KWB Bełchatów SA. *Górnictwo i Geologia* 4.
- Rećko J. (2020) Otrzymywanie i badanie koordynacyjnych związków wybuchowych zawierających 4,4',5,5'-tetranitro-1H,1H'-2,2'-biimidazol. *Rozprawa doktorska*.
- Rogała D., Hajok I. i Marchwińska-Wyrwał E. (2015) Narażenie mieszkańców Siemianowic Śląskich na pył zawieszony PM₁₀ i metale ciężkie. *Probl. Hig. Epidemiol.* 96(2), 427–436.
- Rostański A., Cabała J. i Słota M. (2015) Tereny metalonośne jako źródło zagrożeń dla środowiska przyrodniczego. *Wydawnictwo Uniwersytetu Warszawskiego*, 522–544.
- Szala M., Szymańczyk L. i Dziura R. (2009) Otrzymywanie i badanie właściwości 3,6 dihydrazynotetrazyny (DHTz). *Biuletyn WAT* 58(3), 75–86.
- Talawar M.B., Agrawal A.P. i Asthana S.N. (2015) Energetic co-ordination compounds: synthesis, characterization and thermolysis studies on bis-(5-nitro-2H-tetrazolato-N₂)tetraammine cobalt(III) perchlorate (BNCP) and its new transition metal (Ni/Cu/Zn) perchlorate analogues. *Journal of Hazardous Materials A120*, 25–35.



8–10 grudnia 2021

- Tarrago O. i Brown M.J. (2017) Lead Toxicity, Case Study in Environmental Medicine (CSEM). [Online] https://www.atsdr.cdc.gov/csem/lead/docs/CSEM-Lead_toxicity_508.pdf [Dostęp: 13.01.2022].
- Trzcíński A.W. (2010) Modelowanie procesu przejścia palenia w detonację w stałych materiałach wybuchowych. *Biuletyn Wojskowej Akademii Technicznej* 59(3), 42–59.
- Ubbelohde A.R., Copp J.L., Nash T., Powell W.J., Skelly H. i Woodward P. (1948) Delay to ignition and its temperature coefficient, *Explosive Research Committee (Physics and Physical Chemistry)* 204–220, DOI: 10.1098/rsta.1948.0013.
- Wani A.L., Ara A. i Usmani J.A. (2015) Lead toxicity: a review. *Interdisciplinary toxicology* 8(2), 55–64, DOI: 10.1515/intox-2015-0009.
- Wojewódka A. i Witkowski T. (2013) Wysokoenergetyczne tetrazole – potencjalne zamienniki azydki ołowiu. *Chemicz* 67(1), 19–24, DOI: 10.22211/cejem/71200.
- Yong L., Nguyen T. i Waschl J. (1995) Laser Ignition of Explosives, *Pyrotechnics and Propellants: A Review*. Department of Defence.
- Yongjin C. i Shuhong B. (2019) High Energy Density Material (HEDM) – Progress in Research Azine Energetic Compounds. *Johnson Matthey Technol. Rev.* 63(1), 51–72, DOI: 10.1595/205651319x15421043166627.



Izabela Kielb-Sotkiewicz

Szkoła Doktorska Nauk Inżynieryjno-Technicznych na Politechnice Rzeszowskiej; e-mail: d528@stud.prz.edu.pl

Zastosowanie cytometrii przepływowej w badaniach prób środowiskowych

STRESZCZENIE: Jednym z priorytetowych wyzwań współczesnego świata jest zapewnienie możliwości bezpiecznego, wtórnego wykorzystania wody. Aby było to możliwe, oprócz systemów uzdatniania i dystrybucji konieczne jest zagwarantowanie skutecznych i szybkich metod jego monitorowania. Powszechnie stosowane metody analiz mogą mieć wiele ograniczeń, zwłaszcza jeśli chodzi o próby środowiskowe, m.in. o wody powierzchniowe, deszczowe czy ścieki. Mowa tu przede wszystkim o „pracochłonności”, długim czasie trwania czy niskiej czułości stosowanych obecnie analiz. Ograniczenia tradycyjnych metod bezpośrednio przekładają się na możliwość recyklingu wód środowiskowych, np. do celów rolniczych. Brak możliwości szybkiej diagnostyki mikrobiologicznej, w tym oznaczania patogenów, oznacza realne zagrożenie epidemiologiczne. Skuteczny i szybki monitoring mikrobiologiczny przyczyniłby się do rozwiązania wielu problemów związanych z deficytem wody, z jakim boryka się współczesny świat. Cytometria przepływowa (FCM) wychodzi naprzeciw tym zagrożeniom. Metoda znana od początku XX wieku, z powodzeniem stosowana w diagnostyce medycznej, stopniowo zyskiwała na znaczeniu w innych dziedzinach nauki: farmacji, weterynarii i przemyśle spożywczym. Ze względu na mnogość zanieczyszczeń w testach środowiskowych prawidłowe wykonanie, bardzo czułej, analizy FCM jest dużym wyzwaniem, ale jej potencjał może być odpowiedzią na aktualne zapotrzebowanie na szybkie i niezawodne metody monitoringu wód.

W niniejszym artykule omówiono zasadę działania cytometrii przepływowej oraz dokonano jej dokładnej charakterystyki, z uwzględnieniem wybranych możliwości współczesnego zastosowania FCM. Duży nacisk położono na problematyczne kwestie – dlaczego FCM jest trudną, ale perspektywiczną alternatywą w monitorowaniu zanieczyszczeń w próbach środowiskowych. Na przykładzie analizy wody powierzchniowej, deszczowej czy ścieków oczyszczonych pokazano szerokie spektrum możliwości i najważniejsze zalety jego zastosowania.

SŁOWA KLUCZOWE: FCM, cytometria przepływowa, woda, próby środowiskowe



8–10 grudnia 2021

Wprowadzenie

Jednym z podstawowych wyzwań dzisiejszych czasów jest kwestia rozwiązania problemu deficytu wody na świecie. Mowa tu nie tylko o zapewnieniu społeczeństwu dostępu do wody, ale również o zagwarantowanie jej bezpiecznego użytkowania poprzez skuteczne uzdatnianie, szybką dystrybucję oraz racjonalne gospodarowanie jej zasobami, czyli ponowne jej wykorzystywanie. Sprostanie tym oczekiwaniom wymaga szybkich i skutecznych metod monitoringu i diagnostyki. Szczegółowa charakterystyka wodnych drobnoustrojów, zarówno tych patogennych, jak i niepatogennych jest nieodłącznym elementem w ochronie ludzkiego zdrowia. Obecnie stosowane w tym celu metody mogą być obciążone wieloma ograniczeniami, w tym m.in. niską czułością, dużym nakładem pracy czy czasu. Naprzeciw tym wyzwaniom, jako rokuszące alternatywne podejście, wychodzą metody cytometryczne (Safford i in. 2019).

Cytometria przepływowa (z ang. *Flow cytometry* – FCM) została opracowana już w połowie 1900 roku. Ze względu na możliwość analizy jedynie stosunkowo dużych cząstek, niespecyficzne wiązanie barwników fluorescencyjnych oraz słabą i skomplikowaną zdolność obliczeniową, początkowe zastosowania FCM były ograniczone (Wang i in. 2010). Ostatnie dziesięciolecia pozwoliły na opracowanie tańszego, a zarazem skuteczniejszego oprzyrządowania, które w połączeniu z pojawieniem się nowych technik analitycznych, umożliwiło wykorzystanie cytometrii w wielu nowych dziedzinach, m.in. w ocenie jakości wody.

Cytometria przepływowa jest specjalistyczną techniką badawczą, pozwalającą na analizę pojedynczych cząstek zawieszonych w roztworze (Skotny i in. 2013). Do takich cząstek należą bakterie, pierwotniaki, wirusy, fragmenty komórek, szczątki nieorganiczne itp. Cząstki poddawane analizie, które zawieszono są w strumieniu płynu osłonowego, przepływają przez tzw. mikrokanal pojedynczo: jedna za drugą (liniowy przepływ cząstek). Proces, w którym płyn osłaniający płynie szybciej niż centralny strumień analizowanej zawiesiny, przez co badane cząstki formują się w cylindryczny strumień o szerokości jednej, np. komórki, nazywamy ogniskowaniem hydrodynamicznym (Skotny i in. 2013). To właśnie ogniskowanie hydrodynamiczne, stanowiące podstawę działania cytometrii przepływowej, powoduje, że cząstki przepuszczane są pojedynczo na zasadzie *cell by cell*, co z kolei dzięki pomiarowi światła rozproszonego lasera (FSC i SSC) oraz intensywności światła fluorescencji, pozwala na rozróżnienie badanej populacji komórek, przykładowo według ich cech morfologicznych czy składu antygenowego (Grywalska i in. 2012).

Wykorzystywanym światłem wzbudzonym jest zazwyczaj wiązka lasera (Shapiro 2003). Jak wyjaśniają Hammes i Egli, „oddziaływanie między wiązką światła a cząsteczką powoduje specyficzne rozpraszanie światła i wzbudzenie fluorochromów. Światło rozproszone i emitowane światło fluorescencyjne są następnie wykrywane i mierzone za pomocą fotopowielaczy”. Rozproszenie światła może być zarówno tzw. czołowe, czyli wykrywane pod małym kątem, znane jako FS (ang. *Forward Scatter*), które związane jest z informacją o wielkości danej cząstki, jak również pod dużym kątem,



czyli rozproszenie boczne – SSC (ang. *Side Scatter*), informujące o złożoności cząstki i pozwalające uzyskać jej bardziej szczegółową charakterystykę (Hammes i in. 2010).

Fluorescencja występuje, gdy pewne cząsteczki zaczynają emitować światło, po wzbudzeniu przez wiązkę odpowiedniej długości fali. Dlatego też wykrywa się je pod dużym kątem, po selekcji za pomocą odpowiednich filtrów optycznych (Stafford i in. 2019; Hammes i in. 2010). Większość komórek wykazuje pewną naturalną autofluorescencję. Z jednej strony bywa ona pomocna, ponieważ można ją z pożytkiem wykorzystać do analizy. Z drugiej jednak strony może zakłócać sygnały fluorescencyjne wynikające z wykorzystania barwników fluorescencyjnych (fluorochromów) do znakowania specyficznych cech komórkowych. Umożliwia to wykrywanie i pomiar natężenia z jakimi występują specyficzne cechy komórek (Stafford i in. 2019).

Przez długie lata metody cytometryczne wiodły prym jedynie w analizach medycznych (od niemal 50 lat w medycynie i rutynowej diagnostyce), np. w rozpoznaniu i leczeniu białaczek czy chłoniaków (Grywalska i in. 2012; Hammes i in. 2010). Wraz z rozwojem i udoskonaleniem tej metody, zwrócono uwagę na możliwość wykorzystania jej potencjału również w innych dziedzinach życia. Krok po kroku, cytometria zaczęła być wykorzystywana w weterynarii, biotechnologii przemysłowej, kontroli jakości żywności i farmaceutyków. Następnie podjęto próbę adaptacji cytometrii do monitoringu systemów uzdatniania wody pitnej. Kolejne lata zaowocowały ulepszeniem metodyki, pozwalając na skrócenie czasu pracy w analizach ścieków zarówno oczyszczonych odprowadzanych do odbiorników, jak również surowych czy w osadzie czynnym. Rozwój badań cytometrycznych pozwolił na szybką i skuteczną analizę ekologicznych badań mikrobiologicznych naturalnych siedlisk wodnych, jak również gleb (Hammes i in. 2010).

1. Materiały i metody

W niniejszym artykule przedstawiono przykłady wykorzystania cytometrii przepływowej w analizach środowiskowych, pochodzą one z różnych badań przeprowadzonych w Zakładzie Oczyszczania i Ochrony Wód Politechniki Rzeszowskiej. Metodę cytometrii przepływowej zastosowano w celu oceny całkowitej liczby drobnoustrojów obecnych w badanych próbkach (Zamorska i in. 2021). Wykorzystano fakt, że FCM umożliwia ilościową, wieloparametryczną analizę wykrytych cząstek, w tym intensywność ich fluorescencji, rozproszenie światła czy właśnie zliczenie obecnych w próbce cząstek. Ponadto skorzystano z funkcji oprogramowania FCM pozwalającego na określenie i analizę konkretnego obszaru np. oddzielenie skupisk bakterii od tła w procesie tzw. bramkowania (Hammes i in. 2010).

W zamieszczonych w pracy przykładach starano się przedstawić różne rodzaje/formy prezentowania wyników: zarówno w postaci histogramów (wykresów jednowymiarowych), jak i dotplotów (wykresów dwuwymiarowych, inaczej zwanych wy-



kresami gęstości lub kropkowymi). Należy również wspomnieć, że choć nie zostało to wykorzystane w niniejszej pracy, wyniki z cytometru przepływowego mogą być również przedstawione za pomocą wykresów perspektywicznych, czyli trójwymiarowych (Kurcek 2011). Podczas analizy wykorzystano różne metody „bramkowania” w celu uzyskania jak najdokładniejszych wyników, co również zostało ukazane na załączonych zdjęciach. Dzięki odpowiedniemu przygotowaniu próby (m.in. rozcieńczenie) możliwe było poddanie analizie cytometrycznej zarówno wód czystych (np. woda użytkowa), jak i mocno zanieczyszczonych i mętnych (np. woda powierzchniowa zanieczyszczona związkami ropopochodnymi).

Ilość cząstek w danej próbce zliczano przy użyciu cytometru przepływowego Partec Cube 6 (Sysmex-Partec, Görlitz, Niemcy). W badaniach zastosowano barwnik, doskonale nadający się do wzbudzenia niebieską wiązką lasera argonowego przy 488 nm to barwnik SYBRGreen I (10 000x rozcieńczony w DMSO). Analizowano próby o objętości 30 μl . Dla zapewnienia wysokiej dokładności analizy zaprogramowano najwolniejszy przepływ cieczy 0,01 $\mu\text{l/s}$. Rozcieńczenia dobierano tak, aby maksymalne stężenie zanieczyszczeń w przepływie nie przekraczało 1 tysiąca cząstek na sekundę (kPart/sec). Otrzymane wyniki, tj. liczbę cząstek w μl , przeliczono na liczbę cząstek obecnych w 1 ml badanej próby, z uwzględnieniem wcześniej zastosowanych rozcieńczeń. Ostatecznym wynikiem była liczba cząstek – bakterii o wysokiej zawartości kwasów nukleinowych (*HNA-high DNA content*). Analizę FCM z użyciem barwnika fluorescencyjnego SYBRGreen I przeprowadzono zgodnie z metodą opisaną w Zamorska i in. (2021), Hammes i in. (2008), Berney i in. (2008).

2. Rezultaty

2.1. Zastosowanie cytometrii przepływowej w badaniach prób środowiskowych

Podstawową i najczęściej wykorzystywaną w badaniach funkcją cytometru przepływowego jest przede wszystkim pomiar cech komórkowych oraz możliwość bezwzględnego zliczenia badanych komórek. Należy jednak pamiętać, że cytometryczne analizy środowiskowe obarczone są pewną trudnością. Owa trudność polega na uzyskaniu wiarygodnych wyników (zliczeń) z uwagi na zawarte w tych wodach duże ilości cząstek niekomórkowych. Kolejną zaletą cytometru przepływowego jest fakt, że grupuje on oznaczone cząstki i dzieli je na poszczególne populacje m.in. według ich wielkości. Tym samym, analiza FCM jest przydatna nie tylko do pomiaru bakterii, lecz również komórek drożdży, alg, pierwotniaków czy wirusów znajdujących się w środowiskach wodnych (Hammes i in. 2010). Walorem przemawiającym za wykorzystywaniem FCM w próbach środowiskowych jest również możliwość analizowania komórek z wykorzystaniem ich naturalnej fluorescencji. Uzyskane dane, dotyczące rozproszenia i fluorescencji, pozwalają na charakterystykę komórek, pod



względem, już wspomnianej ich wielkości oraz złożoności i zawartości kwasów nukleinowych, dzięki czemu stanowi niejako unikalny cytometryczny „odcisk palca” społeczności drobnoustrojów obecnych w próbce wody (Koch i in. 2014). Ponadto analizy cytometryczne mogą być z powodzeniem wykorzystywane do specyficznej identyfikacji komórek docelowych, pod warunkiem, że są one obecne w wystarczająco wysokim stężeniu i możliwe jest ich wybarwienie za pomocą zastosowanego barwnika (Stafford i in. 2019).

2.2. Woda powierzchniowa

Techniki cytometrii przepływowej znajdują zastosowanie w określaniu skuteczności działania metod rekultywacji mocno zanieczyszczonych wód powierzchniowych, w tym zanieczyszczonych związkami ropopochodnymi. Przeprowadzone badania wskazują na skuteczność działania naturalnych technologii biologicznych w celu usunięcia tych związków (Deptuła i in. 2019). W badaniach przeprowadzonych przez Zamorska i Kiełb-Sotkiewicz (2021) udowodniono wysoką skuteczność eliminacji m.in. związków ropopochodnych, fenoli i innych tzw. trudnych zanieczyszczeń z wykorzystaniem biopreparatów ze specjalnie wyselekcjonowanymi mikroorganizmami. Materiał do ww. badań stanowiła woda powierzchniowa ze stawu Kalina zlokalizowanego w miejscowości Świętochłowice, która na skutek wieloletniej działalności górniczo-przemysłowej prowadzonej w sąsiedztwie zbiornika, zanieczyszczona została m.in. fenolem, izomerami benzenu, etylobenzenu, toluenu, wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi czy metalami ciężkimi. Do poprawy jakości wody zastosowano m.in. biopreparat DBC Plus Type R5 firmy BioArcus aplikowany jako granulaty. Badania skuteczności działania biopreparatu prowadzono w otwartych kolbach o pojemności 1500 ml. Do wody surowej dodano bezpośrednio biopreparat w formie sypkiej BDC Plus Type R5 w następujących dawkach: 0,5, 1, 2 g; (dawka na 100 ml). Próby doświadczalne były otwarte, codziennie mieszane, inkubowane w temperaturze 22°C.

Oznaczenia ogólnej liczby mikroorganizmów obecnych w badanych wodach wykonano stosując metodę cytometrii przepływowej. Komórki zliczano za pomocą cytometru przepływowego Partec Cube 6 (Sysmex-Partec) wyposażonego w niebieski laser 488 nm, detektor rozproszenia do przodu (FSC), boczny detektor rozproszenia (SSC) i trzy detektory fluorescencji (FL1- 536 ± 20 nm, FL2-590 ± 25 nm, FL3N 615 nm). Szybkość przepływu płynu wynosiła 4 µl/s i jako wynik uzyskano bezwzględną liczbę (TVAC) cząstek. Zieloną fluorescencję rejestrowano w kanale FL1 (520 ± 20 nm), a czerwoną fluorescencję w kanale FL3 (> 615 nm). Wszystkie dane przetwarzano za pomocą oprogramowania Flowmax (Partec).

Do oznaczeń zastosowano barwnik fluorescencyjny, który nadaje się doskonale do wzbudzenia przez niebieską linię lasera argonowego przy 488 nm: SYBRGreen I nucleic acid stain (10000 x rozcieńczony w DMSO). SYBRGreen I ma maksima wzbudzenia/emisji odpowiednio przy 497/520 nm, ale ze względu na widmo emisji barw-

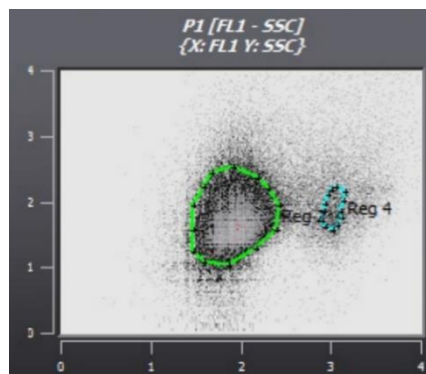


8–10 grudnia 2021

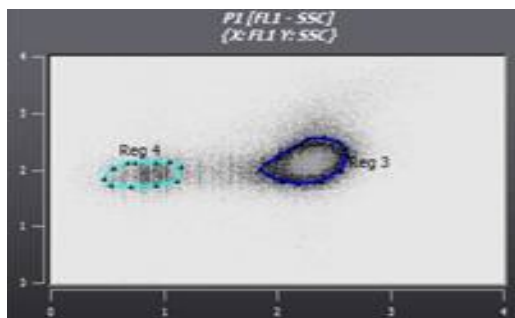
nika (www.probes.invitrogen.com), wykrywany jest również powyżej 600 nm (Hammes i Egli 2008). Próbki do badań przygotowano zgodnie z zaleceniami producenta. Ze względu na powinowactwo barwnika fluorescencyjnego *SYBRGreen I nucleic acid stain* do kwasów nukleinowych możliwe jest rozróżnianie komórek bakterii od niekomórkowego tła.

Próbki do analizy cytometrycznej przygotowano w rozcieńczeniu 10^{-3} . Oznaczenia wykonywano dla 100 μl próbki. Z uwagi na dużą ilość zawiesin i kłaczków, próbki każdorazowo poddano procesowi sonikacji. Skupiono się na analizie wody na Plocie FL1 vs SSC. Interpretacja tego wykresu punktowego pozwoliła na rozdzielanie populacji bakterii HNA i LNA (*high/low DNA content*). Otrzymane wyniki, tj. ilość cząstek w μl , przeliczano na ilość cząstek występujących w 1 ml badanej wody, uwzględniając wcześniej zastosowane rozcieńczenia. Jako wynik końcowy podawano ilość cząstek – bakterii z wysoką zawartością kwasów nukleinowych (HNA) (Zamorowska i in. 2021).

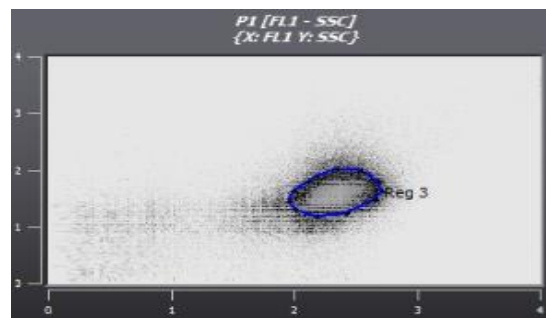
Na rysunkach od 1 do 3 wykazano jak pomocną, w monitoringu procesów oczyszczania techniką jest FCM.



Rysunek 1.
Analiza FCM wody surowej



Rysunek 2.
Analiza FCM wody surowej z dodatkiem 0.5 g biopreparatu (5 dzień badania) HNA- Reg. 3



Rysunek 3.
Analiza FCM wody surowej z dodatkiem 0.5 g biopreparatu (25 dzień badania) HNA- Reg. 3



Analiza cytometryczna zanieczyszczonej wody powierzchniowej pozwala na wyodrębnienie dwóch subpopulacji: HNA i LNA (*high/low DNA content*) (Santosa i in. 2019). Na rysunku 1 przedstawiającym wynik analizy wody surowej, wyraźnie widać, że grupą dominującą na obrazie jest LNA, czyli cząstki martwe. Analizując kolejne dwa diagramy dwuwymiarowe (FL1vs.SSC) (rys. 2, 3), można wyróżnić dwie populacje, ale tym razem to grupa HNA (która składała się głównie z bakterii żywych) jest grupą dominującą. Wraz z czasem trwania badania, grupa cząstek martwych LNA zaczęła zanikać, a pozostałe bakterie zaczęły tworzyć jedną, powiększającą się grupę. Po 25 dniach badania druga populacja jest trudna do rozdzielania, jednak pozostałość LNA jest nadal widoczna – w postaci cienkiej smugi (Zamorska i in. 2021).

Analiza FCM wykorzystana w tym badaniu pozwoliła na szybką weryfikację i ocenę skuteczności zastosowanego biopreparatu. Już na pierwszy rzut oka widoczne były zachodzące, w rekultywowanej wodzie, zmiany. Przekształcenie grupy dominującej z LNA na HNA, już od początku badania dawało nadzieję, że namnożenie pożytecznych mikroorganizmów, pozwoli na redukcję znajdujących się w wodzie zanieczyszczeń. Inne badania, w tym m.in. posiew metodą tradycyjną czy analiza ATP, potwierdziły uzyskane wyniki (Zamorska i in. 2021).

2.3. Woda deszczowa

Kolejny przykład stanowi wykorzystanie analizy FCM w badaniu skuteczności metod dezynfekcji wody deszczowej, w celu jej ponownego użycia. Badania prowadzone w Zakładzie Oczyszczania i Ochrony Wód Politechniki Rzeszowskiej polegały m.in. na porównaniu skuteczności działania dwóch systemów do dezynfekcji deszczówki: z wykorzystaniem lamp UV oraz lamp LED. Do monitoringu efektów zastosowano zarówno tradycyjne metody hodowlane, jak również badania luminometryczne (ATP) oraz metody cytometryczne. Poniższe rysunki 4 do 6, w prosty sposób wskazują, że w porównaniu obu metod, wykorzystujących do procesów dezynfekcji lampy LED oraz lampy UV, to metoda naświetlania ultrafioletowego okazuje się metodą dużo skuteczniejszą. Rysunek 4 przedstawia analizę wody deszczowej – próby kontrolnej.

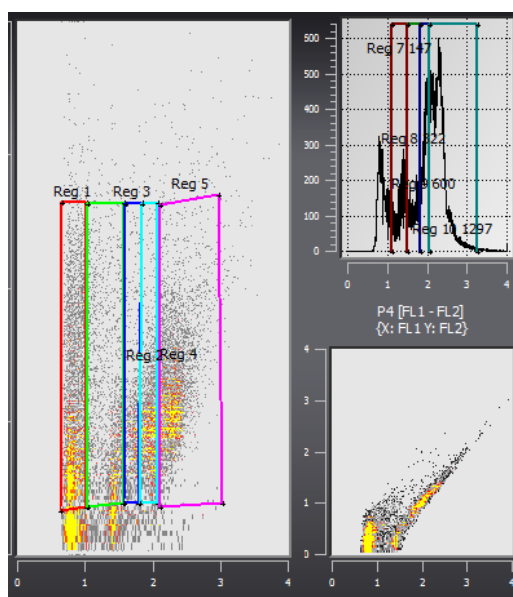
Materiał do badań stanowiła woda deszczowa pozyskana dzięki instalacji rozmieszczonej na dachu budynku „H” Politechniki Rzeszowskiej. Badanie, polegało na ustaleniu parametrów wyjściowych, charakteryzujących próbę kontrolną. Następnie, próby poddano procesom dezynfekcji przy użyciu lamp UV i LED. Prędkość przepływu wody przez instalacje dezynfekujące ustalono na 100 rpm. Czas przepływu wynosił 00,30,70 s/100 ml. Próbki inkubowano w cieplarni w temperaturze 20°C. Kolejnym krokiem było ustalenie stopnia skuteczności przeprowadzonych procesów, poprzez ponowną analizę zdezynfekowanej już wody deszczowej i porównanie otrzymanych wyników.

Do badań cytometrycznych użyto *The CyStain BacCount Total reagent kit*, w celu niespecyficznego oznaczania wszystkich bakterii (całkowitej liczby komórek) w ana-

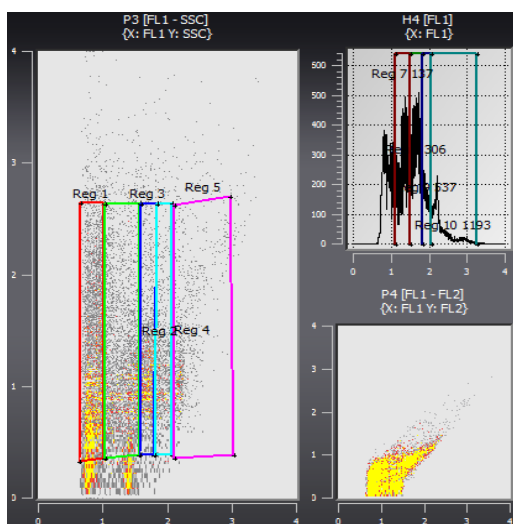


8–10 grudnia 2021

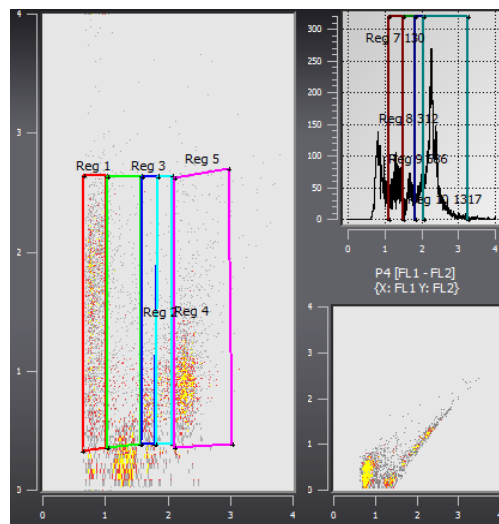
lizowanych próbkach wody. Zastosowanym fluorochromem był CyStain Green, czyli przepuszczalny przez błonę barwnik, który niespecyficznie barwi wszystkie bakterie w próbce wody, emitując zieloną fluorescencję. Podczas analizy barwieniu ulegają zarówno żywe, jak i martwe komórki. W celu prawidłowej analizy wyników utwo-



Rysunek 4.
Woda deszczowa – próba kontrolna



Rysunek 5.
Woda deszczowa po dezynfekcji lampami UV



Rysunek 6.
Woda deszczowa do dezynfekcji lampami LED



rzono histogram H4: FL1 (zielona fluorescencja) oraz wykres punktowy P3: FL1 vs. SSC. Na uzyskanych, po przeprowadzonej analizie wynikach, utworzono 5 wielokątnych regionów bramkowania, wskazujących na 5 różnych populacji bakteryjnych. Dane przedstawione na wykresie punktowym P3 (FL1 vs. SSC), pozwalają na zliczenie całkowitej liczby komórek bakteryjnych zarówno żywych HNA, jak i martwych LNA. Zestawione na rysunkach 4–6 wyniki analiz, wskazują na dużą grupę żywych komórek bakteryjnych HNA (zlokalizowanie populacji po prawej stronie wykresu) zarówno w próbie kontrolnej, jak i w wodzie deszczowej po dezynfekcji lampami LED. Natomiast analiza wody deszczowej zdezynfekowanej lampami UV wykazała stosunkowo niską populację żywych bakterii, lecz dużą grupę komórek martwych LNA (przesunięcie dominującej populacji na lewą stronę wykresu). Świadczy to o skuteczności procesów dezynfekcji wody deszczowej z wykorzystaniem lamp UV.

2.4. Ścieki

Bakteryjny rozkład zanieczyszczeń stosowany w biologicznych procesach oczyszczania ścieków, ułatwia bezpieczne ich usuwanie do odbiorników wodnych. Biorąc pod uwagę jak istotna jest wysoka skuteczność działania wspomnianych procesów, badania skupiają się na poszukiwaniu metod szybkiej i skutecznej identyfikacji kluczowych gatunków mikroorganizmów, na których opierają się procesy oczyszczania (Forster i in. 2003). Choć cytometria przepływowa jest charakteryzowana jako metoda analizy pojedynczych komórek i z założenia nie jest dedykowana do złożonej analizy makrocząsteczkowej, może okazać się bardzo dużą pomocą w analizie różnego rodzaju biofilmów lub kłaczków osadu czynnego. Kluczowe w uzyskaniu wiarygodnych wyników analizy jest prawidłowe przygotowanie prób (Hammes i in. 2010). FCM może zostać wykorzystane m.in. do scharakteryzowania społeczności drobnoustrojów wykorzystywanych w procesach oczyszczania ścieków. Aby było to możliwe, oprócz wspomnianych procesów sonikacji, zalecanych dla prób mętnych, należy również przeanalizować, a następnie dobrać właściwe techniki barwienia oraz ewentualnie sortowania (Stafford i in. 2019). Jak zauważa Forster i in. umiejętności identyfikowania, wyliczania i monitorowania funkcji metabolicznych subpopulacji w obrębie złożonych społeczności bakteryjnych żyjących w ściekach, mogą być skutecznie identyfikowane właśnie za pomocą FCM (Forster i in. 2003).

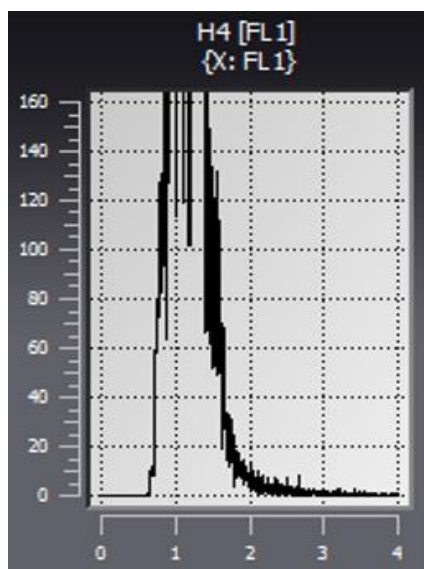
Metody cytometryczne w analizie ścieków zostały również wykorzystane do identyfikacji bakterii gromadzących fosforany w celu ulepszenia systemów biologicznego usuwania fosforu. Analiza FCM przyczyniła się do zidentyfikowania nowych bakterii mogących odgrywać rolę organizmów akumulujących fosforany i mogących mieć duży wpływ na przebieg procesów oczyszczania ścieków (Kawaharasaki i in. 2002; Zilles i in. 2002; Gunter i in. 2008; Miyauchi i in. 2007). Metody oparte na fluorescencji i izolowaniu komórek zostały również wykorzystane do identyfikacji bakterii redukujących azotyny w mieszanych społecznościach drobnoustrojów ściekowych (Stafford i in. 2019; Cesar i in. 2012).



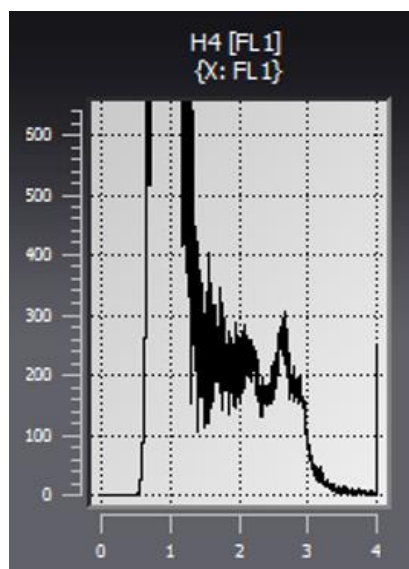
Analizy cytometryczne mogą być również z powodzeniem wykorzystywane do oceny ścieków oczyszczonych. Na przestrzeni lat, m.in. w badaniach Bricheux i in. 2013; Yang i in. 2015; Harry i in. 2016; Vivas i in. 2017, FCM był wykorzystywany do oceny toksyczności – wpływu ścieków odprowadzanych do wód.

Jak zauważa Safford H.R. i in., największym wyzwaniem w stosowaniu cytometrii w badaniu prób środowiskowych w tym ścieków (oczyszczonych jak również surowych czy osadu czynnego) była wysoka zawartość obciążeń (cząstek), które stanowiły realne niebezpieczeństwo ograniczenia drożności przepływu prób w cytometrze lub fałszowania wyników poprzez np. sklejanie się ze sobą dwóch lub więcej cząstek (Stafford i in. 2019).

W toku badań prowadzonych w Zakładzie Oczyszczania i Ochrony Wód Politechniki Rzeszowskiej, podjęto również próbę biologicznej dezynfekcji ścieków oczyszczonych z wykorzystaniem biopreparatów. Z uwagi na dużą liczbę obciążeń w badanych ściekach, próby poddano rozcieńczeniu do stężenia 10^{-1} , co pozwoliło na nieprzekraczanie ilości 1 tys. cząstek na sekundę przepływu analizowanych ścieków. Poniższe rysunki (7 do 9), prezentują obraz histogramu ścieków oczyszczonych w dniu dodania biopreparatu, po 7 oraz 14 dniach od aplikacji.



Rysunek 7.
Ścieki oczyszczone z dodatkiem biopreparatu

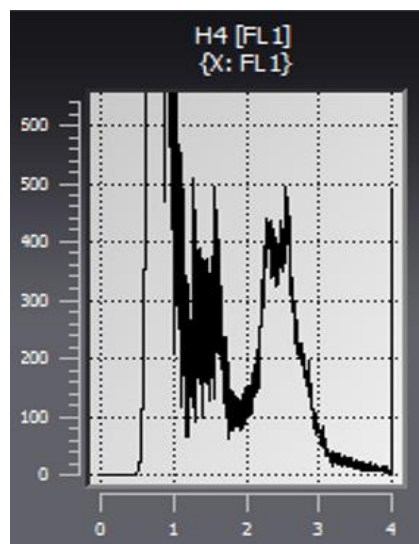


Rysunek 8.
Ścieki oczyszczone z dodatkiem biopreparatu po 7 dniach od aplikacji

Materiał do badań stanowiły ścieki oczyszczone pochodzące z komunalnej oczyszczalni ścieków w Rzeszowie. W celu ich higienizacji zastosowano m.in. biopreparat ODO_1 firmy ACS, w którego skład wchodzi przede wszystkim bakterie kwasu mlekowego. Biopreparat aplikowano m.in. w formie namnożonych wcześniej,



8–10 grudnia 2021



Rysunek 9.
Ścieki oczyszczone z dodatkiem
biopreparatu po 14 dniach od aplikacji

na bulionie odżywczym bakterii (liczebność bakterii oznaczono metodą hodowlaną i wynosiła ona 82×10^7). Badania skuteczności działania biopreparatu prowadzono w otwartych kolbach o pojemności 1500 ml. Do badanych ścieków dodano mikroorganizmy namnożone na podłożu bulionowym odżywczym w dawkach: 100, 500 i 1000 μl na 100 ml. Próby doświadczalne były otwarte, codziennie mieszane, inkubowane w temperaturze pokojowej. Do cytometrycznej analizy ścieków oczyszczonych zastosowano *The CyStain BacCount Viable reagent kit*, przeznaczonego do niespecyficznego zliczania wszystkich bakterii (całkowitej liczby komórek) oraz zliczania bakterii żywych w analizowanych próbkach. Ponownie, zastosowanym fluorochromem był CyStain Green, czyli przepuszczalny przez błonę barwnik, który niespecyficznie barwi wszystkie bakterie w próbce wody, emitując zieloną fluorescencję. Uzyskane wyniki przedstawiono na utworzonym w skali logarytmicznej wykresie H4:FL1 (zielona fluorescencja).

Z łatwością zaobserwować można, jak wraz z biegiem czasu zmienia się prezentowany obraz. Na rysunku 7 wyraźnie widać tylko jedną, dużą populację, zlokalizowaną na początku histogramu. Wraz z kolejnymi dniami działania biopreparatu w ściekach, ilość mikroorganizmów usytuowanych „na końcu” wykresy wzrasta. Po 14 dniach, widzimy nową, dużą populację, co wskazuje na prawidłową asymilację wprowadzonych z biopreparatu do ścieków pożytecznych mikroorganizmów. Wprowadzenie do systemu mikroorganizmów mających zdolność eliminacji m.in. bakterii kałowych istniejących w ściekach oczyszczonych, daje duże szanse na ich dostateczne ograniczenie, pozwalające w przyszłości ponownie wykorzystać „odzyskane” ścieki, np. do nawadniania upraw w rolnictwie.



8–10 grudnia 2021

Podsumowanie

Tradycyjne metody mikrobiologiczne (np. bezpośrednie metody hodowlane) są stosunkowo proste i niedrogie, ale obciążone wysokim ryzykiem błędu oraz wymagające dużego nakładu czasu i pracy. Niektóre oznaczenia, jak np. *Clostridium*, potrzebują nawet 48 godzin inkubacji, z zachowaniem warunków 37°C. Metody molekularne, to techniki znacznie szybsze i bardziej czułe niż tradycyjne metody, jednak niektóre z nich mogą być szczególnie podatne na zakłócenia wywołane przez różnego rodzaju związki hamujące (np. kwasy huminowe czy metale) znajdujące się w próbkach środowiskowych. Ponadto, przykładowo analizy PCR mogą nie być pomocne, w sytuacji, gdy niezbędne jest rozróżnianie badanych organizmów z podziałem na żywe i martwe, np. w przypadku oceny skuteczności procesów dezynfekcji.

Cytometria przepływowa (FCM) w ciągu ostatnich 30 lat rozwinęła się w multidyscyplinarną technikę analizy bakterii. Przy prawidłowym stosowaniu FCM może zaprezentować szeroki wachlarz możliwości i dostarczyć wielu cennych informacji już na poziomie pojedynczych komórek, w tym m.in.: całkowitą liczbę komórek, pomiar ich wielkości, zawartości kwasów nukleinowych, żywotności czy aktywności komórek. Ponadto, metody cytometryczne są pomocne w wykrywaniu określonych grup lub gatunków bakterii (Hammes i in. 2010). Głównymi zaletami FCM jest: szybkość analizy (mniej niż 3 min na próbkę), dokładność (mniej niż 5% błąd aparatury), czułość (detekcja już na poziomie 100 komórek na mililitr), kompatybilność z różnymi metodami barwienia i znakowania. Ponadto instrumenty FCM są dość łatwe w obsłudze i mają znaczny potencjał automatyzacji.

Należy jednak pamiętać, że prawidłowa interpretacja danych pochodzących z analizy cytometrycznej wymaga od badacza uwzględnienia wielu czynników. Przede wszystkim należy pamiętać, że próbki o nieorganicznym zmętnieniu (np. ekstrakty gleby lub osadów) często wymagają specjalnej obróbki wstępnej (np. filtracji, wirowania gęstości, sonikacji, homogenizacji) przed wykonaniem analizy. Ponadto, analizy mocno mętnych prób, wiążą się z realnym ryzykiem zanieczyszczenia cytometru. W związku z powyższym, po każdej analizie, zalecane jest długie czyszczenie – poprzez płukanie cytometru z uwzględnieniem częstych zmian prędkości przepływu.

Następnie należy zwrócić uwagę, że w analizowanej zawieszynie, przede wszystkim w przypadku prób środowiskowych, poza badaną populacją komórek znajdują się również różnego rodzaju zanieczyszczenia, np. szczątki uszkodzonych komórek czy swobodne cząstki barwników. Zwykle są one mniejsze od badanych komórek, dzięki czemu, aby ograniczyć ich wpływ na wyniki pomiarów, należy odpowiednio wyregulować wartość progową intensywności sygnałów FSC. Jednak czasami niewielkie obiekty nadal przepływają przez komorę pomiarową, mogąc wpływać na jakość obrazu (Skotny i in. 2013). Kolejny problem związany z dużą ilością zanieczyszczeń w próbach środowiskowych wiąże się z koniecznością przygotowania próby w stosunkowo dużym rozcieńczeniu (10^{-1} lub czasem nawet 10^{-2}), co również może przekładać się na dokładność uzyskanych wyników. Do istotnych czynników



wpływających na wiarygodność wyniku należy również zaliczyć podatność na różnego rodzaju zakłócenia ze strony związków hamujących.

Należy pamiętać, że ukazane na obrazie rozproszenie, wskazuje jedynie na względny, a nie bezwzględny rozmiar prezentowanych cząstek. Intensywność sygnałów rozproszonych zależy od takich czynników, jak długość fali lasera, kąt zbierania, chropowatość powierzchni, współczynnik załamania cząstek i płynu osłonowego, dlatego też cząstka, generująca dwukrotnie większy sygnał FSC niż inne cząstki, niekoniecznie jest od nich dwa razy większa. Ponadto większość znajdujących się w badanej cieczy cząstek ma nieregularny kształt, co oznacza, że intensywność sygnału zależy od orientacji/ułożenia cząstki w momencie osiągnięcia punktu „styku” z laserem (Shapiro 2003). Na uwagę zasługuje również problem łączenia się, zlepiania razem cząstek. Taka zbita w całość grupa może być zarejestrowana w przyrządzie jako pojedynczy, większy sygnał rozproszony lub fluorescencyjny, co znacząco wpływa na wiarygodność wyniku. Dodatkowo, samo rozróżnienie komórek między żywotne i nieżywotne może przysporzyć badaczowi sporo trudności (Stafford i in. 2019).

Podsumowując, należy stwierdzić, że FCM jest metodą, która ma potencjał być z powodzeniem wykorzystywanym narzędziem w analizie prób środowiskowych. Przy odrobinie wiedzy i umiejętności, a także cierpliwości i uwagi, pozwoli na szybkie uzyskanie wieloparametrycznych wyników.

LITERATURA

- Berney M., Vital M., Hulshoff I., Weilenmann H.U., Egli T. i Hammes F. (2008) Rapid, cultivation-independent assessment of microbial viability in drinking water. *Water Res.* 42, 4010–4018.
- Bricheux G., Le Moal G., Hennequin C., Coffe G., Donnadieu F., Portelli C., Bohatier J. i Forestier C. (2013) Characterization and evolution of natural aquatic biofilm communities exposed in vitro to herbicides. *Ecotoxicol Environ Saf* 88, 126–134.
- Cesar R.M., Mark J.S. i Francis L. de los Reyes III (2012) Identification of nitrite-reducing bacteria using sequential mRNA fluorescence in situ hybridization and fluorescence-assisted cell sorting. *Microbial Ecology* 64(1), 256–267, DOI: 10.1007/s00248-012-0018-x.
- Deptuła H., Lipska M. i Wiejak A. (2019) Analiza zastosowania naturalnych technologii biologicznych do usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych z wód powierzchniowych. *Ekologia a Budownictwo, Przegląd Budowlany* 10, 62–65.
- Forster S., Lappin-Scott H.M., Snape J.R. i Porter J. (2003) Rains, drains and active strains: towards online assessment of wastewater bacterial communities. *Journal of Microbiological Methods* 55(3), 859–864, DOI: 10.1016/j.mimet.2003.08.004.
- Günther S., Hübschmann T., Rudolf M., Eschenhagen M., Roske I., Harms H. i Müller S. (2008) Fixation procedures for flow cytometric analysis of environmental bacteria. *J. Microbiol. Methods* 75(1), 127e.
- Grywalska E. i Roliński J. (2012) Cytometria przepływowa, Wielka Interna. *Hematologia*. [Online] <https://podyplomie.pl/wiedza/wielka-interna/735,cytometria-przeplywowa> (Dostęp: 28.02.2022).



- Hammes F., Berney M., Wang Y., Vital M., Koster O. i Egli T. (2008) Flow-cytometric total bacterial cell counts as a descriptive microbiological parameter for drinking water treatment processes. *Water Res.* 42, 69–277.
- Hammes F. i Egli T. (2010) Cytometric methods for measuring bacteria in water: advantages, pitfalls and applications. *Anal Bioanal Chem* 397, 1083–1095, DOI: 10.1007/s00216-010-3646-3.
- Harry I.S., Ameh E., Coulon F. i Nocker A. (2016) Impact of Treated Sewage Effluent on the Microbiology of a Small Brook Using Flow Cytometry as a Diagnostic Tool. *Water Air Soil Pollut* 227(57), 1–11.
- Kawaharasaki M., Manome T., Kanagawa T. i Nakamura K. (2002) Flow cytometric sorting and RFLP analysis of phosphate accumulating bacteria in an enhanced biological phosphorus removal system. *Water Sci Technol* 46(1–2), 139–144, DOI: 10.2166/wst.2002.0469.
- Koch C., Harnisch F., Schröder U. i Müller S. (2014) Cytometric fingerprints: evaluation of new tools for analyzing microbial community dynamics. *Front Microbiol* 5, 1–12.
- Kurcek A. (2011) Cytometria przepływowa, *e-biotechnologia* (2011) [Online] <http://www.e-biotechnologia.pl/artykuly/cytometria-przeplywowa/> (Dostęp: 28.02.2021).
- Miyauchi R., Oki K., Aoi Y. i Tsuneda S. (2007) Diversity of nitrite reductase genes in “*Candidatus Accumulibacter phosphatis*”- dominated cultures enriched by flowcytometric sorting. *Appl. Environ. Microbiol.* 73(16), 5331–5337.
- Safford H.R. i Bischel H.N. (2019) Flow cytometry applications in water treatment, distribution, and reuse: A review. *Water Research* 151, 110–133.
- Santosa M., Oliveiraa H., Pereiraa J.L., Pereiraa M.J., Gonçalvesa F.J.M. i Vidala T. (2019) Flow cytometry analysis of low/high DNA content (LNA/HNA) bacteria as bioindicator of water quality evaluation. *Ecological Indicators* 103, 774–781.
- Shapiro H.M. (2003) *Practical Flow Cytometry*. Wiley-Liss publication, 4 edition.
- Skotny A. i Pucińska J. (2013) Współczesna cytometria przepływowa. *Acta Bio-Optica et Informatica Medica Inżynieria Biomedyczna* 19(1).
- Vivas Z., Perujo N., Feixa A. i Romani A.M. (2017) Changes in bacterioplankton density and viability in the Tordera river due to the input of effluents from waste water treatment plants. *Limnetica* 36(2), 461–475.
- Wang Y., Hammes F., De Roy K., Verstraete W. i Boon N. (2010) Past, present and future applications of flow cytometry in aquatic microbiology. *Trends Biotechnol* 28(8), 416–424.
- Yang Y., Lu Y., Wu Q.-Y., Hu H.-Y., Chen Y.-H. i Liu W.-L. (2015) Evidence of ATP assay as an appropriate alternative of MTT assay for cytotoxicity of secondary effluents from WWTPs. *Ecotoxicol Environ Saf* 122, 490–486.
- Zamorska J. i Kiełb-Sotkiewicz I. (2021) A Biological Method of Treating Surface Water Contaminated with Industrial Waste Leachate. *Water* 13(24), DOI: 10.3390/w13243644.
- Zilles J.L., Hung C.-H. i Noguera D.R. (2002) Presence of *Rhodocyclus* in a full-scale wastewater treatment plant and their participation in enhanced biological phosphorus removal. *Water Sci Technol* 46(1–2), 123–128, DOI: 10.2166/wst.2002.0467.



Barbara Pieczykolan

Politechnika Śląska; e-mail: barbara.pieczykolan@polsl.pl

Wykorzystanie wysuszonego osadu pokoagulacyjnego do adsorpcji Błękitu Helaktynowego F-2R

STRESZCZENIE: Przeprowadzono badania dotyczące wykorzystania osadu pokoagulacyjnego jako sorbentu do usunięcia barwnika Błękit Helaktynowy F-2R z jego roztworu wodnego. W eksperymentach wykorzystano osad powstały podczas uzdatniania wody powierzchniowej metodą koagulacji objętościowej za pomocą soli glinu. Określono wpływ czasu kontaktu na skuteczność adsorpcji, wyznaczono kinetykę adsorpcji oraz izotermę adsorpcji. Obliczono również parametry wybranych modeli izoterm. Badania wykazały, że w przypadku kinetyki największe dopasowanie do wyników uzyskano w przypadku modelu pseudopierwszego rzędu, który jest charakterystyczny dla adsorpcji fizycznej. Obliczona wartość energii adsorpcji w oparciu o model izoterm Dubinin-Radushkevicha również świadczy o zachodzeniu adsorpcji fizycznej. Kształt izoterm adsorpcji wskazuje na występowanie izoterm I typu według klasyfikacji IUPAC, która jest charakterystyczna dla adsorpcji jednowarstwowej. Ponadto w przypadku izotermi Jovanovica, Langmuira, SIPS, Toth oraz, które to modele charakteryzują adsorpcję jednowarstwową na materiałach o niewielkiej heterogeniczności, uzyskano największy stopień dopasowania tych modeli do wyników eksperymentalnych.

SŁOWA KLUCZOWE: izoterma adsorpcji, osad pokoagulacyjny, sorbent odpadowy, adsorpcja barwników

Wprowadzenie

Barwniki organiczne są szeroko stosowane w różnych dziedzinach życia, np. w przemyśle tekstylnym, podczas drukowania papieru, fotografii kolorowej, przemyśle farmaceutycznym, skórzanym, włókienniczym czy przemyśle spożywczym (Tang i in. 2019). Tak szerokie zastosowanie barwników skutkuje również generowaniem ogromnych ilości ścieków powstających w wymienionych procesach produkcyjnych, a które to ścieki zawierają pozostałości barwników. Ścieki te, poza specyficzną zwykle intensywną barwą, charakteryzują się często dużym stężeniem związków organicznych oraz wysokim zasoleniem (Budnyak i in. 2018). Nieoczyszczone w odpowiedni



sposób ścieki barwne odprowadzone do środowiska wodnego skutkują zaburzeniami w procesach fotosyntezy (poprzez pochłanianie i rozpraszanie światła), mogą działać toksycznie na organizmy wodne, jak również w efekcie wpływać toksycznie i mutagennie na organizmy ludzi (Budnyak i in. 2018; Carmen i Daniel 2012; Nilsson i in. 1993; Tang i in. 2019).

Do oczyszczania ścieków barwnych stosowanych jest wiele różnych metod fizykochemicznych, takich jak np. koagulacja (Lee i in. 2006; Zahrim i Hilal 2013), utlenianie chemiczne (Khorramfar i in. 2011), metody pogłębionego utleniania (Gonçalves i in. 2019; Gu i in. 2017; Płonka i in. 2017; Quadrado i Fajardo 2017; Quan i in. 2017), techniki membranowe (Babu i Murthy 2017; Liu i in. 2017; Mozia i in. 2006; Oun i in. 2017), jak również proces adsorpcji (Soldatkina i Sagaidak 2010). W przypadku adsorpcji jako sorbenty stosowane mogą być klasyczne węgle aktywne, które charakteryzują się dużą skutecznością, jednakże są drogimi materiałami. Alternatywą do adsorbentów klasycznych są adsorbenty odpadowe, otrzymywane z różnego rodzaju odpadów. Jako adsorbenty odpadowe stosowane do usuwania barwników wykorzystano na przykład odpady z palet drewnianych (Tsang i in. 2007), słomę czosnkową (Kallel i in. 2016), sorbenty wykonane z przetworzonych na różny sposób liści (Bulgariu i in. 2019), łuskę ryżową, wytloki z trzciny cukrowej, odpady z bawełny, łupiny z orzeszków ziemnych i odpady papierowe (Vyavahare i in. 2018), jak również osady ściekowe modyfikowane w różny sposób (Lin i in. 2012; Martin i in. 2003; Pieczykolan i Płonka 2019a; Rozada i in. 2003; Zhai i in. 2013). Osad powstały w procesie koagulacji wody, ze względu na swoją charakterystyczną amorficzną kłaczkowatą strukturę z silnie rozwiniętą powierzchnią właściwą również stanowi ciekawy materiał do wytworzenia sorbentu odpadowego. Pieczykolan i Płonka w swojej publikacji (Pieczykolan i Płonka 2019b) opisali wyniki badań mających na celu określenie możliwości wykorzystania osadu pokoagulacyjnego do usuwania barwników Acid Red 18 oraz Acid Green 16.

W publikacji przedstawiono wyniki badań adsorpcji barwnika Błękitu Helaktynowego F-2R za pomocą sorbentu odpadowego wytworzonego z osadu pokoagulacyjnego.

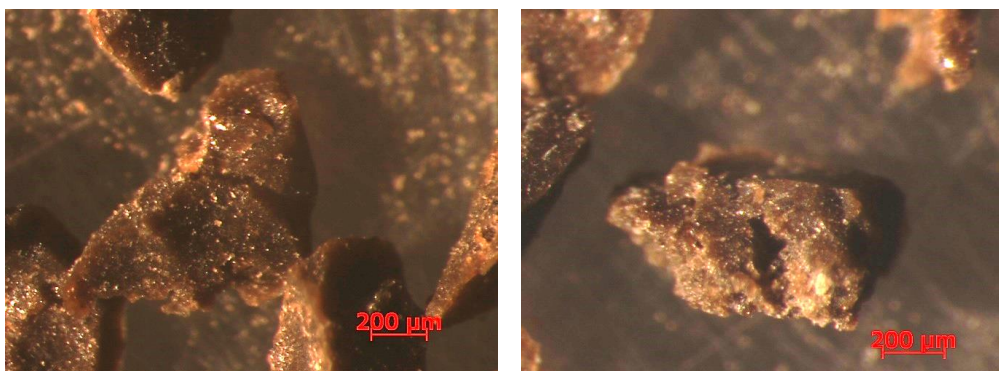
1. *Metodyka badań*

W badaniach wykorzystano osad pokoagulacyjny powstały w procesie koagulacji objętościowej stosowanej do uzdatniania wody powierzchniowej za pomocą koagulantu glinowego. Osad ten charakteryzował się stężeniem suchej masy 11,5 g/kg, zawartością suchej masy mineralnej 49,0%, a suchej masy organicznej – 51,0%. Uwodnienie wykorzystanego osadu wynosiło 99,8%.

Osad ten został wstępnie zagęszczony, następnie wysuszony w 105°C i rozdrobiony do ziaren mniejszych od 0,49 mm. W ten sposób przygotowany osad został

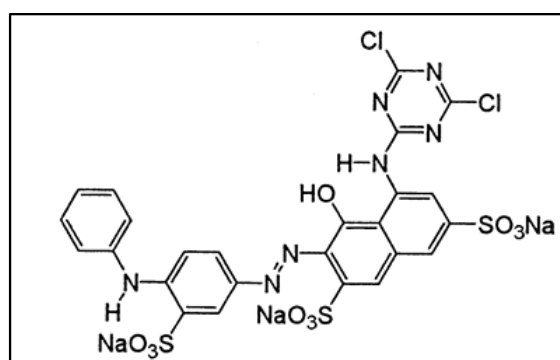


wykorzystany w eksperymentach jako adsorbent odpadowy. Osad ten w obrazie mikroskopowym charakteryzował się stosunkowo zwartą strukturą oraz mało rozwiniętą strukturą powierzchni zewnętrzną. Na rysunku 1 przedstawiono obraz mikroskopowy adsorbentu zastosowanego w badaniach.



Rysunek 1.
Obraz mikroskopowy wysuszonego osadu pokoagulacyjnego

Związkiem, względem którego sprawdzano właściwości sorpcyjne sorbentu odpadowego, był barwnik Błękit Helaktynowy F-2R (Boruta-Zachem, Polska), zwany również Reactive Blue 81 (C.I.18245, CAS 75030-18-1) którego masa cząsteczkowa wynosi 808.49 a wzór molekularny jest $C_{25}H_{14}Cl_2N_7Na_3O_{10}S_3$ (Reactive Blue 81, strona internetowa). Barwnik ten należy do grupy barwników reaktywnych, które zawierają w swojej strukturze grupy chlorotriazynowe lub epoksydowe. W badaniach stosowany był roztwór wodny tego barwnika, który charakteryzuje się intensywną ciemno niebieską barwą. Rysunek 2 przedstawia wzór strukturalny tego barwnika.



Rysunek 2.
Wzór strukturalny Błękitu Helaktynowego F-2R (Reactive Blue 81, strona internetowa)



Badania procesu adsorpcji przeprowadzono w dwóch etapach:

- Dobór najkorzystniejszego czasu kontaktu adsorbenta i barwnika wraz z wyznaczeniem kinetyki adsorpcji.
- Wyznaczenie izotermy adsorpcji.

W pierwszym etapie dla wyznaczonej wartości pH w badaniach wstępnych (nieopisywanych w tym artykule) przeprowadzono eksperymenty mające na celu wyznaczenie wpływu czasu kontaktu na efektywność adsorpcji. Stosując dwa różne stężenia barwnika ($C_0 = 100 \text{ mg/dm}^3$ oraz $C_0 = 1500 \text{ mg/dm}^3$), ilości adsorbenta (2 g/dm^3) oraz pH 2 roztworów zastosowano różne czasy kontaktu poczynając od 5 minut aż do 120 minut. Skuteczność procesu oceniano na podstawie pomiaru stężenia początkowego oraz końcowego roztworu barwnika, jak również obliczając wartość ładunku zasorbowanego przez jednostkową masę adsorbentu (wzór 1). Stężenie barwnika mierzono przy wykorzystaniu metody kolorymetrycznej (za pomocą spektrofotometru WTW SpectroFlex 6100) w oparciu o odpowiednią krzywą wzorcową dla tego barwnika.

$$q = \frac{(C_0 - C_e)}{m_{sl}} \left[\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right] \quad (1)$$

gdzie:

- q – wartość ładunku zasorbowanego [mg/g],
- C_0 – stężenie początkowe barwnika [mg/dm^3],
- C_e – stężenie barwnika po procesie adsorpcji [mg/dm^3],
- m_{sl} – masa adsorbentu w jednostce objętości [g/dm^3].

W oparciu o wyniki eksperymentów przeprowadzonych w tym etapie, wyznaczono kinetykę adsorpcji, stosując model pseudo-pierwszego (wzór 2) (Lagergren 1898) oraz pseudodrugiego rzędu (wzór 3) (Ho i McKay 1999), wykorzystując w tym celu estymację nieliniową w oparciu o minimalizację błędu HYBRID (wzór 4) do obliczeń, stosując dodatek Solver pakietu Microsoft Office 365.

$$q_t = q_e (1 - \exp(-k_1 \cdot t)) \left[\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right] \quad (2)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_2 \cdot t} \left[\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right] \quad (3)$$

$$HYBRID = \sum_{i=1}^n \frac{(q_{e,exp} - q_{e,obl})_i^2}{q_{e,exp}} \quad (4)$$

gdzie:

- q_t – wartość ładunku zasorbowanego w danym czasie kontaktu [mg/g],
- q_e – wartość ładunku zasorbowanego w stanie równowagi [mg/g],



- k_1 – stała szybkości dla modelu pseudopierwszego rzędu kinetyki [1/min],
- k_2 – stała szybkości dla modelu pseudodrugiego rzędu kinetyki [g/(mg·min)],
- t – czas kontaktu [min],
- $q_{e,exp}$ – wartość ładunku zasorbowanego otrzymanego w eksperymentach [mg/g],
- $q_{e,obl}$ – wartość ładunku zasorbowanego otrzymanego w estymacji [mg/g].

W etapie drugim przeprowadzone zostały eksperymenty mające na celu wyznaczenie izoterm adsorpcji. Stosując parametry procesowe wyznaczone w dwóch wcześniejszych etapach badań (stała wartość pH, stała ilość sorbentu oraz jednakowy czas kontaktu), wykonano eksperymenty procesu adsorpcji zmieniając stężenie początkowe roztworu barwnika (w zakresie od 100 do 1400 mg/dm³). Ponadto w oparciu o uzyskane wyniki z tego etapu badań, obliczono parametry wybranych dwuparametrycznych modeli izoterm adsorpcji: Freundlicha, Langmuira, Jovanovica, Dubinin-Radushkevicha, Toth oraz SIPS. W tym celu zastosowano estymację liniową oraz nieliniową poprzez minimalizację wartości błędu HYBRID.

W celu wyznaczenia parametrów poszczególnych modeli izoterm adsorpcji zdecydowano się wykorzystać estymację liniową, ponieważ chciano porównać uzyskane wartości z tymi obliczonymi za pomocą estymacji nieliniowej. W przypadku modeli izoterm dwuparametrycznych, gdzie ogólnie znane są przekształcenia wzorów modeli do postaci liniowych, nadal często stosuje się tę metodę estymacji. Zwykle wraz z estymacją liniową stosowana jest również estymacja nieliniowa, dzięki czemu można porównać uzyskane wyniki oraz określić ich dokładność. Dlatego też również w przypadku tych badań związanych z adsorpcją Błękitu Helaktynowego F-2R na adsorbencie odpadowym zdecydowano o przeprowadzeniu w przypadku modeli izoterm dwuparametrycznych estymacji zarówno liniowej, jak i nieliniowej.

W tabeli 1 zestawiono wzory nieliniowe oraz postaci zlinearyzowane poszczególnych modeli izoterm adsorpcji.

2. Dyskusja wyników badań

2.1. Wpływ czasu kontaktu

W pierwszym etapie badań przeprowadzono eksperymenty mające na celu wyznaczenie wpływu czasu kontaktu adsorbentu z barwnikiem na skuteczność procesu. Badania wykazały, że w przypadku stężenia początkowego barwnika wynoszącego 100 mg/dm³ można zaobserwować dwie różne szybkości adsorpcji (rys. 3). W pierwszych 30 minutach proces przebiegał najszybciej i obserwowany był największy wzrost wartości ładunku zasorbowanego w czasie. Następnie w kolejnych 30 minutach odnotowano zmniejszenie szybkości wzrostu wartości q w czasie. Natomiast od 60 minuty procesu



8–10 grudnia 2021

Tabela 1.
Wzory modeli izoterm adsorpcji

Model izoterm	Postać nieliniowa	Postać zlinearyzowana
Freundlich	$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$
Langmuir	$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L \cdot q_m}$
Jovanovic	$q_e = q_{max} \cdot [1 - \exp(-K_J \cdot C_e)]$	$\ln q_e = \ln q_{max} - K_J \cdot C_e$
Dubinin-Radushkevich	$q_e = Q_s \cdot \exp(-K_{DR} \cdot \varepsilon^2)$ $\varepsilon = RT \cdot \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)$ $E = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot K_{DR}}$	$\ln q_e = \ln Q_s - K_{DR} \cdot \varepsilon^2$
SIPS	$q_e = \frac{q_{ms} \cdot K_S \cdot C_e^{SP}}{1 + K_S \cdot C_e^{SP}}$	–
Toth	$q_e = \frac{q_{mT} \cdot K_T \cdot C_e}{(1 + (K_T \cdot C_e)^t)^{1/t}}$	–

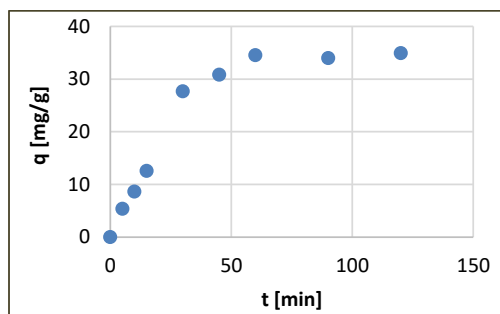
Gdzie: q_e – ładunek zasorbowany w stanie równowagi; C_e – stężenie równowagowe barwnika; K_L – stała izoterm Langmuira powiązana z energią adsorpcji; q_m – maksymalna pojemność sorpcyjna w modelu Langmuira; n – stała w modelu Freundlicha powiązana z heterogenicznością układu; K_F – stała w modelu Freundlicha powiązana z relatywną pojemnością sorpcyjną; Q_s – teoretyczna pojemność monowarstwy w modelu Dubinin-Radushkevicha; K_{DR} – stała modelu Dubinin-Radushkevicha powiązana z energią adsorpcji; E – średnia energia adsorpcji; ε – potencjał Polanyi; R – stała gazowa; T – temperatura; K_J – stała izoterm Jovanovica powiązana z energią adsorpcji; q_{max} – maksymalna pojemność sorpcyjna w modelu Jovanovic'a; q_{ms} – pojemność monowarstwy w modelu SIPS; K_S – stała modelu SIPS powiązana z energią adsorpcji; SP – wykładnik w modelu SIPS powiązany z heterogenicznością powierzchni; q_{mT} – pojemność monowarstwy w modelu Toth; K_T – stała modelu Toth powiązana z energią adsorpcji; t – wykładnik w modelu Toth powiązany z heterogenicznością powierzchni.

wartość ładunku zasorbowanego nie ulegała już zmianie, co świadczy o wypełnieniu się wszystkich miejsc aktywnych i ustaniu dalszego procesu adsorpcji.

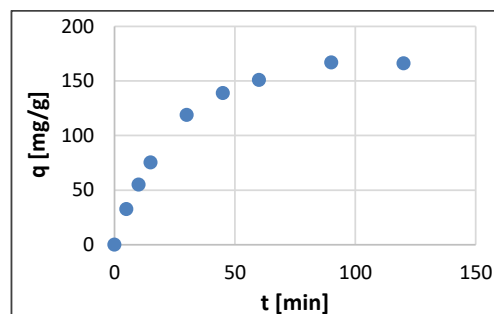
W przypadku badań prowadzonych przy zastosowaniu stężenia początkowego barwnika $C_0 = 1500 \text{ mg/dm}^3$ można również zaobserwować dwie różne szybkości adsorpcji, jednakże różnice te są bardzo niewielkie (rys. 4). W tym przypadku także największy wzrost ładunku zasorbowanego nastąpił w pierwszych 30 minutach procesu, po czym przez kolejne 60 minut obserwowano nieco wolniejszy wzrost wartości q w czasie. Stan wysycenia powierzchni adsorbenta cząsteczkami barwnika nastąpił w 90 minucie procesu, ponieważ stosowanie dłuższych czasów kontaktu nie przyczyniało się już do wzrostu wartości ładunku zasorbowanego.



8–10 grudnia 2021



Rysunek 3.
Wykres zależności ładunku zasorbowanego od czasu kontaktu dla $C_0 = 100 \text{ mg/dm}^3$



Rysunek 4.
Wykres zależności ładunku zasorbowanego od czasu kontaktu dla $C_0 = 1500 \text{ mg/dm}^3$

2.2. Kinetyka adsorpcji

W oparciu o uzyskane wyniki eksperymentów związanych z wyznaczaniem wpływu czasu kontaktu adsorbentu z barwnikiem na skuteczność procesu adsorpcji wyznaczono kinetyki adsorpcji.

Wyniki przeprowadzonej estymacji nieliniowej do wyznaczenia stałych kinetyk pseudopierwszego oraz pseudodrugiego rzędu zostały zestawione w tabeli 2.

Tabela 2.
Wartości stałych kinetyk

Stężenie początkowe barwnika [mg/dm^3]	Kinetyka pseudo-pierwszego rzędu				Kinetyka pseudo-drugiego rzędu			
	R^2	HYBRID	q_e [mg/g]	k_1 [$1/\text{min}$]	R^2	HYBRID	q_e [mg/g]	k_2 [$\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$]
100	0,962	1,78	37,8	0,0318	0,932	2,91	51,2	0,0005
1500	0,999	0,27	168,02	0,0403	0,991	1,26	214,6	0,0002

Przeprowadzone badania wykazały, że w przypadku obydwu badanych początkowych stężeń barwnika Błękit Helaktynowy F-2R uzyskano większe dopasowanie modelu kinetyki pseudopierwszego rzędu do wyników eksperymentalnych (tab. 2). Wskazują na to wartości współczynnika R^2 (większe dla modelu pseudopierwszego rzędu) oraz wartości błędu HYBRID (mniejsze dla modelu pseudopierwszego rzędu). Ponadto obliczone w oparciu o model kinetyki pseudopierwszego rzędu wartości q_e są znacznie bardziej zbliżone do q_e uzyskanych w eksperymentach. W przypadku stężenia początkowego $C_0 = 100 \text{ mg/dm}^3$ wartość eksperymentalna q_e wynosi $36,9 \text{ mg/g}$ natomiast q_e obliczone w oparciu o kinetykę pseudopierwszego i pseudodrugiego rzędu wynoszą odpowiednio $37,8 \text{ mg/g}$ i $51,2 \text{ mg/g}$. Natomiast dla testów przeprowadzonych dla początkowego stężenia barwnika równego 1500 mg/dm^3 eksperymentalna wartość q_e wyniosła $166,9 \text{ mg/g}$ a wartości q_e wyznaczone z modeli

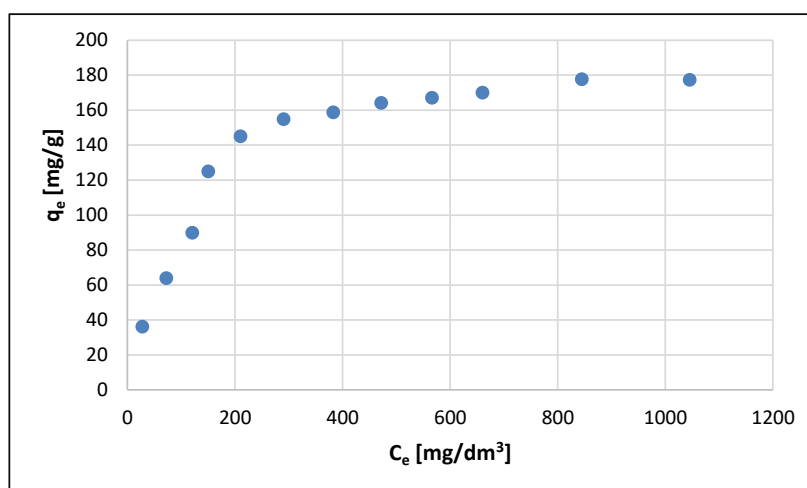


kinetyk wyniosły 168,0 mg/g oraz 214,6 mg/g odpowiednio dla modelu pseudopierwszego i pseudodrugiego rzędu. Wyznaczona szybkość adsorpcji k_1 w oparciu o model kinetyki pseudopierwszego rzędu dla obydwu stężeń początkowych miały zbliżone wartości i wyniosły 0,0318 1/min oraz 0,0403 1/min odpowiednio dla $C_0 = 100 \text{ mg/dm}^3$ i $C_0 = 1500 \text{ mg/dm}^3$.

Uzyskane wyniki, w których otrzymano większe dopasowanie modelu kinetyki pseudopierwszego rzędu do rezultatów eksperymentów, wskazują na zachodzenie adsorpcji fizycznej w testowanym układzie adsorbent–barwnik. Jest to związane z tym, że kinetyka pseudopierwszego rzędu odnosi się właśnie do opisywania zjawisk zachodzących w adsorpcji fizycznej, natomiast model kinetyki pseudodrugiego rzędu opisuje adsorpcję chemiczną (Hojati i Khademi 2013; Hu i in. 2010; Ordóñez i in. 2020).

2.3. Izoterma adsorpcji

W oparciu o wyniki drugiego etapu badań wykreślona została zależność $q_e = f(C_e)$ przedstawiająca wykres izotermy adsorpcji (rys. 5). Kształt otrzymanej krzywej jest zbliżony do I typu izotermy zgodnie z klasyfikacją IUPAC. Typ I izotermy jest charakterystyczny dla procesu adsorpcji jednowarstwowej, gdzie następuje dość szybki wzrost ładunku zasorbowanego wraz ze wzrostem stężenia, po czym osiąganego jest plateau. Typ ten jest charakterystyczny dla sorbentów mikroporowatych ze stosunkowo niewielką powierzchnią zewnętrzną. Ponadto ten typ izotermy jest również nazywany izotermą Langmuira odnoszącą się do adsorpcji jednowarstwowej (Ben Yahia i in. 2013; Muttakin i in. 2018).



Rysunek 5.
Izoterma adsorpcji Błękitu Helaktynowego F-2R



2.4. Modele izoterm adsorpcji

Otrzymane wyniki eksperymentów podczas drugiego etapu badań posłużyły do wyznaczenia poszczególnych parametrów w wybranych modelach izoterm. Wykorzystując estymację nieliniową obliczono parametry następujących modeli: Freundlicha, Langmuira, Jovanovica, Dubinin-Radushkevicha, SIPS oraz Toth. Estymację liniową przeprowadzono natomiast jedynie dla modeli dwu-parametrycznych. Wszystkie wyznaczone wartości zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3.
Parametry wybranych modeli dwu- oraz trójparametrycznych izoterm

Model izoterm	Parametr	Jednostka	Rodzaj estymacji	
			liniowa	nieliniowa HYBRID
Freundlich	$1/n$	–	0,493	0,378
	K_F	$\text{mg}^{(1-1/n)}\text{dm}^3(1/n)/\text{g}$	8,35	14,94
	R^2	–	0,914	0,839
	$b\Gamma q_d$	–	–	35,23
Langmuir	q_m	mg/g	200,0	209,3
	K_L	dm^3/mg	0,00883	0,00755
	R^2	–	0,995	0,964
	$b\Gamma q_d$	–	–	7,47
Jovanovic	q_{max}	mg/g	80,2	174,1
	K_J	dm^3/g	0,0011	0,00714
	R^2	–	0,498	0,981
	$b\Gamma q_d$	–	–	4,54
Dubinin-Radushkevich	Q_S	mg/g	139,4	168,5
	KDR	mol^2/kJ^2	194,21	1040,2
	E	kJ/mol	0,05	0,02
	R^2	–	0,753	0,947
	$b\Gamma q_d$	–	–	44,30
SIPS	q_{ms}	mg/g	–	209,3
	K_S	dm^3/mg	–	0,00755
	SP	–	–	1
	R^2	–	–	0,964
	$b\Gamma q_d$	–	–	7,47
Toth	q_{mt}	mg/g	–	209,3
	K_t	dm^3/mg	–	0,00755
	t	–	–	1
	R^2	–	–	0,964
	$b\Gamma q_d$	–	–	7,47



W przypadku estymacji liniowej (przeprowadzonej dla modeli dwuparametrycznych) największy stopień dopasowania modeli do wyników eksperymentalnych uzyskano dla modelu Langmuira ($R^2 = 0,995$) a najmniejszy dla modelu Jovanovica ($R^2 = 0,498$). Obliczona wartość pojemności adsorpcyjnej z modelu Langmuira wyniosła 200 mg/g, z modelu Dubinin-Radushkevicha $Q_s = 139,4$ mg/g, a z modelu Jovanovica jedynie 80,2 mg/g. Jednakże ze względu na bardzo niską wartość współczynnika R^2 w modelu Jovanovica, wartość q_{max} nie może być brana pod uwagę. W modelu Langmuira stała K_L jest związana z energią adsorpcji oraz powinowactwem między barwnikiem a powierzchnią adsorbenta. Wartość tej stałej otrzymana w wyniku estymacji liniowej wynosi 0,00883 dm³/mg. Im większa jest wartość stałej K_L , tym większa jest energia adsorpcji oraz większy stopień powinowactwa (Li i in. 2021; Lu i in. 2015). Stała $1/n$ w modelu Freundlicha natomiast mówi o heterogeniczności powierzchni. Im mniejsza wartość $1/n$ (bardziej zbliżona do 0), tym większa jest heterogeniczność powierzchni sorbentu (Foo i Hameed 2010; Li i in. 2021). W przypadku przeprowadzonych badań wartość $1/n$ uzyskana w estymacji liniowej wyniosła 0,493, co świadczy o stosunkowo niewielkiej heterogeniczności powierzchni adsorbentu.

W przypadku wyników otrzymanych z estymacji nieliniowej największe dopasowanie poszczególnych modeli izoterm do wyników eksperymentalnych uzyskano dla modelu Jovanovica ($R^2 = 0,981$, HYBRID = 454). Duży stopień dopasowania otrzymano także dla modelu Langmuira, SIPS, Toth ($R^2 = 0,964$, HYBRID = 7,47) oraz Dubinin-Radushkevicha ($R^2 = 0,947$, HYBRID = 44,31). Najmniejsza wartość R^2 została uzyskana dla modelu Freundlicha. Wskazuje to zatem na to, że w przypadku badanego układu adsorbent-barwnik miała miejsce adsorpcja jednowarstwowa. Wartości maksymalnej pojemności sorpcyjnej obliczone w oparciu o modele Langmuira, Jovanovica, Dubinin-Radushkevicha, SIPS oraz Toth są zbliżone i wynoszą odpowiednio 209,3 mg/g, 174,1 mg/g, 168,5 mg/g 209,3 mg/g oraz 209,3 mg/g. Ponadto wartość stałej K_L w modelu Langmuira obliczona w oparciu o estymację nieliniową jest zbliżona do tej otrzymanej w wyniku estymacji liniowej. Wynosi ona 0,00755 dm³/mg i wskazuje na stosunkowo małą wartość energii adsorpcji. Stała $1/n$ w modelu Freundlich'a, stała SP w modelu SIPS oraz stała t w modelu Toth odnoszą się do heterogeniczności układu. Wartości tych stałych mieszczą się zwykle w zakresie od 0 do 1. Im mniejsza wartość tych parametrów tym większa jest heterogeniczność powierzchni. Heterogeniczność odnosi się do zróżnicowania energetycznego powierzchni. W przypadku przeprowadzonych badań wartość $1/n$ wyniosła 0,378, co świadczy o stosunkowo niewielkiej heterogeniczności. Natomiast otrzymane w wyniku estymacji stałe t oraz SP wyniosły 0, co świadczy o występowaniu powierzchni homogenicznej. Badany adsorbent w tym układzie badawczym niemal nie wykazywał się zróżnicowaniem energetycznym powierzchni (Brdar i in. 2012; Li i in. 2021; Sarkar i Paul 2020; Ullah i in. 2020).

W oparciu o model izoterm Dubinin-Radushkevicha obliczono także wartość średniej energii adsorpcji E . Jej wartość wyznaczona zarówno w procesie estymacji liniowej, jak i nieliniowej, jest niewielka (odpowiednio 0,05 kJ/mol oraz 0,02 kJ/mol)



i wskazuje na występowanie w tych badaniach adsorpcji fizycznej, ponieważ wartość ta jest mniejsza od 8 kJ/mol (Kasap i in. 2011). W przypadku adsorpcji fizycznej adsorbowane molekuly są wiązane z powierzchnią słabymi wiązaniami takimi jak siły van der Waalsa, wiązaniami wodorowymi lub oddziaływaniem hydrofobowym (Yagub i in. 2014)

Wnioski

Przeprowadzone badania wykazały, iż wysuszony osad pokoagulacyjny może zostać z sukcesem wykorzystany jako adsorbent odpadowy. Adsorbent ten może stanowić ciekawą alternatywę dla adsorbentów komercyjnych, które są znacznie droższe. Wyniki opisanych w tej publikacji badań związanych z usuwaniem barwnika Błękit Helaktynowy F-2R, jak również wyniki eksperymentów dotyczących wykorzystania tego adsorbentu do usuwania barwników Acid Red 18 oraz Acid Green 16 (Pieczykolan i Płonka 2019b), wskazują na możliwość aplikacji tego adsorbentu względem różnych typów barwników syntetycznych, a może również innych rodzajów zanieczyszczeń. Konieczne są zatem dalsze badania mające na celu poszerzenie wiedzy na temat własności adsorpcyjnych tego typu adsorbentu odpadowego.

Przeprowadzone badania kinetyki adsorpcji oraz izotermy adsorpcji barwnika Błękit Helaktynowy F-2R na adsorbencie odpadowym otrzymanym z wysuszonego osadu pokoagulacyjnego wskazują na:

- stan wysycenia powierzchni cząsteczkami barwnika w przypadku stężenia początkowego $C_0 = 100 \text{ mg/dm}^3$ uzyskano po 60 minutach kontaktu, natomiast przy zastosowaniu stężenia 1500 mg/dm^3 potrzebny był dłuższy czas kontaktu wynoszący 90 minut,
- badania wykazały, że modelem znacznie bardziej opisującym kinetykę adsorpcji był model pseudopierwszego rzędu, świadczą o tym znacznie większe wartości R^2 oraz zbliżone wartości ładunku q_e obliczone z modelu kinetyk oraz q_e uzyskane w eksperymentach,
- kształt izotermy adsorpcji jest najbardziej zbliżony do typu I według klasyfikacji IUPAC, typ ten jest charakterystyczny dla adsorpcji jednowarstwowej i opisuje adsorpcję na adsorbentach mikroporowatych ze stosunkowo małą powierzchnią zewnętrzną,
- największe dopasowanie modeli izoterm do wyników eksperymentalnych (w oparciu o estymację nieliniową) uzyskano w przypadku kolejno modeli Jovanovica, Langmuira, SIPS oraz Toth, które to izotermy charakteryzują proces jednowarstwowej adsorpcji,
- pojemność sorpcyjna adsorbentu względem badanego barwnika mieści się w zakresie od 168,5 do 209,3 mg/g w zależności od modelu izotermy, w oparciu o który ten parametr został wyznaczony,



- wyniki estymacji modeli izoterm wskazują, że zastosowany adsorbent charakteryzował się niewielką heterogenicznością o czym świadczą wielkości parametrów $1/n$ z modelu Freundlicha, SP z modelu SIPS oraz t z modelu Toth,
- obliczona energia adsorpcji E w oparciu o model Dubinin-Radushkevicha wskazuje na zachodzenie procesu adsorpcji fizycznej w badanym układzie sorbent–barwnik.

Badania zostały wsparte przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego RP w ramach subwencji badawczej Politechniki Śląskiej w Gliwicach.

LITERATURA

- Babu J. i Murthy Z.V.P. (2017) Treatment of textile dyes containing wastewaters with PES/PVA thin film composite nanofiltration membranes. Separation and Purification Technology 183, 66–72, DOI: 10.1016/j.seppur.2017.04.002.
- Ben Yahia M., Ben Torkia Y., Knani S., Hachicha M. A., Khalfaoui M. i Ben Lamine A. (2013) Models for type VI adsorption isotherms from a statistical mechanical formulation. Adsorption Science and Technology 31(4), 341–357, DOI: 10.1260/0263-6174.31.4.341.
- Brdar M., Šćiban M., Takači A. i Došenović T. (2012) Comparison of two and three parameters adsorption isotherm for Cr(VI) onto Kraft lignin. Chemical Engineering Journal 183, 108–111, DOI: 10.1016/j.cej.2011.12.036.
- Budnyak T.M., Aminzadeh S., Pylypchuk I.V., Sternik D., Tertykh V.A., Lindström M.E. i Sevastyanova O. (2018) Methylene Blue dye sorption by hybrid materials from technical lignins. Journal of Environmental Chemical Engineering 6(4), 4997–5007, DOI: 10.1016/j.jece.2018.07.041.
- Bulgariu L., Escudero L.B., Bello O.S., Iqbal M., Nisar J., Adegoke K.A., Alakhras F., Kornaros M. i Anastopoulos I. (2019) The utilization of leaf-based adsorbents for dyes removal: A review. Journal of Molecular Liquids 276, 728–747, DOI: 10.1016/j.molliq.2018.12.001.
- Carmen Z. i Daniel S. (2012) Textile Organic Dyes – Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents – A Critical Overview. Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention – Environmental and Analytical Update 2741(31), DOI: 10.5772/32373.
- Foo K.Y. i Hameed B.H. (2010) Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. Chemical Engineering Journal 156(1), 2–10, DOI: 10.1016/j.cej.2009.09.013.
- Gonçalves R.G.L., Lopes P.A., Resende J.A., Pinto F.G., Tronto J., Guerreiro M.C., de Oliveira L.C.A., de Castro Nunes W. i Neto J.L. (2019) Performance of magnetite/layered double hydroxide composite for dye removal via adsorption, Fenton and photo-Fenton processes. Applied Clay Science 179(May), DOI: 10.1016/j.clay.2019.105152.
- Gu L., Li C., Wen H., Zhou P., Zhang D., Zhu N. i Tao H. (2017) Facile synthesis of magnetic sludge-based carbons by using Electro-Fenton activation and its performance in dye degradation. Bioresource Technology 241(2017), 391–396, DOI: 10.1016/j.biortech.2017.05.115.
- Ho Y.S. i McKay G. (1999) Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemistry 34(5), 451–465, DOI: 10.1016/S0032-9592(98)00112-5.



- Hojati S. i Khademi H. (2013) Cadmium sorption from aqueous solutions onto Iranian sepiolite: Kinetics and isotherms. *Journal of Central South University* 20(12), 3627–3632, DOI: 10.1007/s11771-013-1889-9.
- Hu X., Li Y., Wang Y., Li X., Li H., Liu X. i Zhang P. (2010) Adsorption kinetics, thermodynamics and isotherm of thiacalix[4]arene-loaded resin to heavy metal ions. *Desalination* 259(1–3), 76–83, DOI: 10.1016/j.desal.2010.04.032.
- Kallel F., Chaari F., Bouaziz F., Bettaieb F., Ghorbel R. i Chaabouni S.E. (2016) Sorption and desorption characteristics for the removal of a toxic dye, methylene blue from aqueous solution by a low cost agricultural by-product. *Journal of Molecular Liquids* 219, 279–288, DOI: 10.1016/j.molliq.2016.03.024.
- Kasap S., Tel H. i Piskin S. (2011) Preparation of TiO₂ nanoparticles by sonochemical method, isotherm, thermodynamic and kinetic studies on the sorption of strontium. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 289(2), 489–495, DOI: 10.1007/s10967-011-1090-2.
- Khorrarnfar S., Mahmoodi N.M., Arami M. i Bahrami H. (2011) Oxidation of dyes from colored wastewater using activated carbon/hydrogen peroxide. *Desalination* 279(1–3), 183–189, DOI: 10.1016/j.desal.2011.06.005.
- Lagergren S. (1898) Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar* 24, 1–39.
- Lee J.W., Choi S.P., Thiruvenkatachari R., Shim W.G. i Moon H. (2006) Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. *Dyes and Pigments* 69(3), 196–203, DOI: 10.1016/j.dyepig.2005.03.008.
- Li S., Zhong L., Wang H., Li J., Cheng H. i Ma Q. (2021) Process optimization of polyphenol oxidase immobilization: Isotherm, kinetic, thermodynamic and removal of phenolic compounds. *International Journal of Biological Macromolecules* 185(July), 792–803, DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.06.188.
- Lin Q.H., Cheng H. i Chen G.Y. (2012) Preparation and characterization of carbonaceous adsorbents from sewage sludge using a pilot-scale microwave heating equipment. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 93, 113–119, DOI: 10.1016/j.jaap.2011.10.006.
- Liu M., Chen Q., Lu K., Huang W., Lü Z., Zhou C., Yu S. i Gao C. (2017) High efficient removal of dyes from aqueous solution through nanofiltration using diethanolamine-modified polyamide thin-film composite membrane. *Separation and Purification Technology* 173, 135–143, DOI: 10.1016/j.seppur.2016.09.023.
- Lu Z., Huangfu C., Wang Y., Ge H., Yao Y., Zou P., Wang G., He H. i Rao H. (2015) Kinetics and thermodynamics studies on the BMP-2 adsorption onto hydroxyapatite surface with different multi-morphological features. *Materials Science and Engineering C* 52, 251–258, DOI: 10.1016/j.msec.2015.03.047.
- Martin M. J., Artola A., Balaguer M.D. i Rigola M. (2003) Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal* 94(3), 231–239, DOI: 10.1016/S1385-8947(03)00054-8.
- Mozia S., Tomaszewska M. i Morawski A.W. (2006) Removal of azo-dye Acid Red 18 in two hybrid membrane systems employing a photodegradation process. *Desalination* 198(1–3), 183–190, DOI: 10.1016/j.desal.2006.01.024.
- Muttakin M., Mitra S., Thu K., Ito K. i Saha B. (2018) Theoretical framework to evaluate minimum desorption temperature for IUPAC classified adsorption isotherms. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 122, 795–805, DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.01.107.



- Nilsson R., Nordlinder R., Wass U., Meding B. i Belin L. (1993) Asthma, rhinitis, and dermatitis in workers exposed to reactive dyes. *British Journal of Industrial Medicine* 50(1), 65–70, DOI: 10.1136/oem.50.1.65.
- Ordóñez D., Valencia A., Elhakiem H., Chang N.-B. i Wanielista M.P. (2020) Adsorption thermodynamics and kinetics of Advanced Green Environmental Media (AGEM) for nutrient removal and recovery in agricultural discharge and stormwater runoff. *Environmental Pollution* 266, DOI: 10.1016/j.envpol.2020.115172.
- Oun A., Tahri N., Mahouche-Chergui S., Carbonnier B., Majumdar S., Sarkar S., Sahoo G.C. i Ben Amar R. (2017) Tubular ultrafiltration ceramic membrane based on titania nanoparticles immobilized on macroporous clay-alumina support: Elaboration, characterization and application to dye removal. *Separation and Purification Technology* 188, 126–133, DOI: 10.1016/j.seppur.2017.07.005.
- Pieczykolan B. i Płonka I. (2019a) Application of Excess Activated Sludge as Waste Sorbent for Dyes Removal from their Aqueous Solutions. *Ecological Chemistry and Engineering S* 26(4), DOI: 10.1515/eces-2019-0054.
- Pieczykolan B. i Płonka I. (2019b) Post-Coagulation Sludge as an Adsorbent of Dyes from Aqueous Solutions. *Ecological Chemistry and Engineering S* 26(3), DOI: 10.1515/eces-2019-0038.
- Płonka I., Pieczykolan B., Barbusiński K., Kalka J., Thomas M. i Piskorz P.J. (2017) Investigation of the efficiency of the UV/H₂O₂ process on the removal of dye Acid Green 16 from aqueous solutions: Process optimization and toxicity assessment. *Fibres and Textiles in Eastern Europe* 25(6), DOI: 10.5604/01.3001.0010.5379.
- Quadrado R.F.N. i Fajardo A.R. (2017) Fast decolorization of azo methyl orange via heterogeneous Fenton and Fenton-like reactions using alginate-Fe²⁺/Fe³⁺ films as catalysts. *Carbohydrate Polymers* 177(June), 443–450, DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.08.083.
- Quan X., Luo D., Wu J., Li R., Cheng W. i Ge shuping (2017) Ozonation of acid red 18 wastewater using O₃/Ca(OH)₂ system in a micro bubble gas-liquid reactor. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5(1), 283–291, DOI: 10.1016/j.jece.2016.12.007.
- Rozada F., Calvo L.F., García A.I., Martín-Villacorta J. i Otero M. (2003) Dye adsorption by sewage sludge-based activated carbons in batch and fixed-bed systems. *Bioresource Technology* 87(3), 221–230, DOI: 10.1016/S0960-8524(02)00243-2.
- Sarkar A. i Paul B. (2020) Analysis of the performance of zirconia-multiwalled carbon nanotube nanoheterostructures in adsorbing As(V) from potable water from the aspects of physical chemistry with an emphasis on adsorption site energy distribution and density functional theory cal. *Microporous and Mesoporous Materials* 302(April), DOI: 10.1016/j.micromeso.2020.110191.
- Soldatkina L.M. i Sagaidak E.V. (2010) Kinetics of adsorption of water-soluble dyes on activated carbons. *Journal of Water Chemistry and Technology* 32(4), 212–217, DOI: 10.3103/S1063455X10040041.
- Tang S., Xia D., Yao Y., Chen T., Sun J., Yin Y., Shen W. i Peng Y. (2019) Dye adsorption by self-recoverable, adjustable amphiphilic graphene aerogel. *Journal of Colloid and Interface Science* 554, 682–691, DOI: 10.1016/j.jcis.2019.07.041.
- Tsang D.C.W., Hu J., Liu M.Y., Zhang W., Lai K.C.K. i Lo I.M.C. (2007) Activated carbon produced from waste wood pallets: Adsorption of three classes of dyes. *Water, Air, and Soil Pollution* 184(1–4), 141–155, DOI: 10.1007/s11270-007-9404-2.
- Ullah S., Bustam M.A., Al-Sehemi A.G., Assiri M.A., Abdul Kareem F.A., Mukhtar A., Ayoub M. i Gonfa G. (2020) Influence of post-synthetic graphene oxide (GO) functionalization



- on the selective CO₂/CH₄ adsorption behavior of MOF-200 at different temperatures; an experimental and adsorption isotherms study. *Microporous and Mesoporous Materials* 296(October 2019), DOI: 10.1016/j.micromeso.2020.110002.
- Vyavahare G.D., Gurav R.G., Jadhav P.P., Patil R.R., Aware C.B. i Jadhav J.P. (2018) Response surface methodology optimization for sorption of malachite green dye on sugarcane bagasse biochar and evaluating the residual dye for phyto and cytogenotoxicity. *Chemosphere* 194, 306–315, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.11.180.
- Yagub M.T., Sen T.K., Afroze S. i Ang H.M. (2014) Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 209, 172–184, DOI: 10.1016/j.cis.2014.04.002.
- Zahrim A.Y. i Hilal N. (2013) Treatment of highly concentrated dye solution by coagulation/flocculation-sand filtration and nanofiltration. *Water Resources and Industry* 3, 23–34, DOI: 10.1016/j.wri.2013.06.001.
- Zhai Y., Pang D., Chen H., Xiang B., Chen J., Li C., Zeng G. i Qiu L. (2013) Effects of ammonization on the surface physico-chemical properties of sludge-based activated carbon. *Applied Surface Science* 280, 590–597, DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.05.032.
- Reactive Blue 81. [Online] <http://www.worlddyevariety.com/reactive-dyes/reactive-blue-81.html> (Dostęp: 02.10.2021).



Krzysztof Słota, Zbigniew Słota

Politechnika Śląska w Gliwicach; e-mail: krzysztof.slota@polsl.pl, zbigniew.slota@polsl.pl

Redukcja kosztów energii związanej z przewietrzaniem Sztolni Królowa Luiza – studium przypadku

STRESZCZENIE: Sztolnia Królowa Luiza jest obiektem podziemnym, przeznaczonym dla ruchu turystycznego. Zgodnie z przepisami należy zapewnić w nim właściwą wentylację. Do tego celu wykorzystano dwie stacje z wentylatorami lutniowymi typu WGL/KGC-6A, które zapewniają przepływ powietrza w Sztolni na poziomie $12 \text{ m}^3/\text{s}$. Dzienny koszt energii zasilającej stacje wentylatorów wynosi około 50 euro, co przekłada się na około 18 000 euro rocznie. W niniejszych badaniach przeprowadzono ocenę systemu przewietrzania obiektu w celu redukcji kosztów przewietrzania. Przeliczono na nowo (według norm) zapotrzebowanie na powietrze w poszczególnych wyrobiskach Sztolni i po szczegółowej analizie dokonano optymalizacji sieci wentylacyjnej. Zdecydowano się na zakup i zainstalowanie falowników dla jednej stacji wentylatorów, zasilających tak zwaną starą część Sztolni. Zmieniono (zmniejszono) częstotliwość prądu zasilającego wentylatory w jednej ze stacji, uszczelniono wloty poprzez zainstalowanie zasuw regulacyjnych oraz rozszczelniono niektóre tamy wentylacyjne. Przeprowadzone czynności zmniejszenia ilości powietrza pozwoliły na ograniczenie kosztów pracy wentylatorów, przy zapewnieniu właściwego poziomu bezpieczeństwa aerologicznego turystów i pracowników Sztolni. Oszczędności na zmianie parametrów pracy wentylatora w „starej” części Sztolni wyniosły około 8 euro dziennie. Przy koszcie zakupu falowników za około 5000 euro przewidywany zwrot nakładów nastąpi po okresie 24 miesięcy.

SŁOWA KLUCZOWE: wentylacja kopalń, podziemne trasy turystyczne, optymalizacja kosztów wentylacji

Wprowadzenie

Sztolnia Królowa Luiza jest obiektem podziemnym przygotowanym i udostępnionym do ruchu turystycznego. Stanowi jeden z obiektów Muzeum Górnictwa Węglowego w Zabrze. W Sztolni Królowa Luiza na poziomach I, II i III wyznaczona została trasa turystyczna obejmująca dawne wyrobiska kopalni Królowa Luiza, gdzie pre-



zentowane są eksponaty przedstawiające maszyny górnicze z lat siedemdziesiątych XX wieku. W ramach turystyki przemysłowej prowadzone są pokazy działających maszyn górniczych, takich jak: strug ścianowy, wrębiarka, ładowarka zasięrzutna i kombajn ścianowy. Dla zwiedzających udostępniono ponadto wyrobiska dojściowe do szybu Wyzwolenie oraz szyb Wyzwolenie, umożliwiając turystom przejazd z poziomu 5 m na poziom 40 m i kontynuację zwiedzania w wyrobiskach Głównej Kluczowej Sztolni Dziedzicznej. Część trasy turystycznej obejmuje wyrobiska, w których zabudowane zostały urządzenia kolei podziemnej. W wyrobiskach tych ruch turystyczny odbywa się w formie przejazdu górniczą kolejką szynową oryginalnymi wagonikami, przeznaczonymi do transportu ludzi, ciągniętymi przez lokomotywę akumulatorową typu Karlik.

Przewietrzanie Sztolni realizowane jest przez dwa wentylatory lutniowe typu WGL/KGC-6A, zlokalizowane – jeden w „starej” części o mocy 18,5 kW, a drugi w „nowej” części o mocy 22 kW. Wentylatory zapewniają około 12 m³/s powietrza, po 6 m³/s na każdą z części. Koszty związane wyłącznie z zasilaniem tych wentylatorów sięgają 50 euro dziennie, dając koszt roczny na poziomie 18 000 euro. Przy obecnie wzrastających kosztach energii, koszt pracy wentylatorów może znacząco wpływać na koszty działalności Sztolni. Dodatkowo obiekt prowadzi swoją działalność przez cały rok, a to powoduje, iż w okresie zimowym konieczne jest ogrzewanie powietrza tak, aby we wszystkich jego wyrobiskach panowała dodatnia temperatura. W celu zapewnienia właściwych warunków klimatycznych powietrze wpływające do Sztolni jest dodatkowo ogrzewane. W związku z tym każda redukcja całkowitej ilości powietrza przepływającego przez Sztolnię zmniejsza koszt energetyczny. Do podgrzania 100 m³/min powietrza o jeden stopień (z 0 do 1°C) niezbędne jest zainstalowanie nagrzewnicy o mocy około 1,8 kW.

Obiekty Sztolni podlegają zarówno prawu budowlanemu – elementy nadziemne, jak również prawu geologicznemu i górniczemu – pozostała część Sztolni – elementy podziemne. Zgodnie z prawem geologicznym i górniczym elementy dotyczące przewietrzania oraz zagrożenia związanego z gazami powinny być wykonane i sprawdzane zgodnie z Ustawą Prawo geologiczne i górnicze (Ustawa 2021) oraz Rozporządzeniem Ministra Energii w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących prowadzenia ruchu podziemnych zakładów górniczych (Rozporządzenie 2017). Projektując, a w przypadku Sztolni Królowa Luiza, modernizując sieć wentylacyjną, należy wszystkie czynności wykonać w oparciu o przepisy rozporządzenia Ministra Energii z dnia 23 listopada 2016 r. w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących prowadzenia ruchu podziemnych zakładów górniczych, a w szczególności regulacje prawne zawarte w Dziale III. Przewietrzanie. Według § 142. 1. i 2. ilość powietrza doprowadzana do wyrobisk ma zapewnić utrzymanie w wyrobiskach wymaganego składu powietrza i temperatury, a „dostępne wyrobiska i pomieszczenia przewietrza się w taki sposób, aby zawartość tlenu w powietrzu nie była mniejsza niż 19% objętościowo, a stężenie gazów w powietrzu było nie większe niż 1% dla dwutlenku węgla” (Rozporządzenie 2017). „W zakładach górniczych wydobywających kopaliny niepalne oraz w zakładach prowadzących działalność określoną w art. 2 ust. 1 ustawy,



w których nie występuje zagrożenie metanowe, jest dopuszczalne stosowanie wentylatorów głównych umieszczonych w wyrobiskach, na warunkach określonych przez kierownika ruchu zakładu górniczego albo zakładu” (§ 151.3 Rozporządzenie 2017).

1. Materiały i metody

Sztolnia Królowa Luiza jest podziemnym obiektem turystycznym. Przepływ powietrza przez wyrobiska realizowany jest przy pomocy dwóch stacji wentylatorów lutniowych. Jedna zlokalizowana jest w tak zwanej starej części w filarze zabytkowym, a druga w nowej części w przekopie wentylacyjnym Wyzwolenie. W stacjach wentylatorów zabudowane są po dwa wentylatory, z czego jeden jest wentylatorem czynnym, a drugi rezerwowym. W jednej stacji wentylatorów w „starej” części w układzie zasilającym zabudowano falowniki, dzięki którym możliwa jest płynna zmiana częstotliwości prądu.

W Polsce istnieje kilka obiektów podziemnych, które są udostępnione turystom i przewietrzane za pomocą wentylatorów (między innymi Zabytkowa kopalnia Guido, KS Wieliczka, KS Bochnia). Są to były kopalnie, gdzie przed zakończeniem wydobywania dokonano zmiany systemu przewietrzania). Sztolnia Królowa Luiza została odbudowana i rozbudowana o tak zwaną nową część. Do przewietrzania całości obiektu wykorzystano wentylatory, które spełniały ówczesne wymagania stawiane wentylatorom kopalnianym. W rozporządzeniu (Rozporządzenie 2017) umożliwiono, za zgodą kierownika zakładu, zmianę parametrów wentylatora, gdzie jego ciśnienie mogłoby być niższe od 785 Pa. W ramach pracy naukowo-badawczej (d’Obyrn 2017; Słota 2017b 2021), opartej na innych rozwiązaniach w restrukturyzowanych kopalniach (Mocek 2020; Musioł 2001) powstała koncepcja i projekt systemu wentylacji Sztolni.

Koncepcja i projekt miały przede wszystkim na celu:

- zapewnienie właściwej ilości powietrza w każdym wyrobisku Sztolni, zgodnie z wymaganiami norm i przepisów (Rozporządzenie 2017; Ustawa 2021),
- zapewnienie właściwego składu chemicznego powietrza w każdym wyrobisku Sztolni,
- redukcję kosztów związanych z ilością przepływającego powietrza – poprzez zmianę parametrów pracy wentylatora (Słota 2007, 2007a),
- ograniczenie kosztów energii związanych z ogrzewaniem powietrza przepływającego wyrobiskami Sztolni (zużycie energii odczytywano na podstawie zamontowanych liczników mocy w stacjach wentylatorów).

Założone cele wymusiły sposób postępowania i wykonania odpowiednich prac projektowych, przygotowawczych, konstrukcyjnych, analitycznych i pomiarowych. Zrealizowano między innymi następujące prace:

- przeanalizowano schematy wentylacyjne, w zakresie liczby wlotów i wylotów powietrza,



- wykonano pomiary sieci wentylacyjnej, dokonano bilansu powietrza, określono wielkości strat (rys. 1); pomiary i obliczenia bilansu powietrza wykonano przy użyciu barometrów, anemometrów skrzydełkowych oraz programów komputerowych (Słota 2007, 2007a),
- przeanalizowano możliwości zmiany parametrów pracy wentylatorów (rys. 2),
- zmniejszono natężenie prądu zasilającego wentylator w części „starej”, poprzez zmniejszenie na falowniku częstotliwości prądu z 50 na 40 Hz (rys. 3),
- ograniczono ilość powietrza wpływającą przez świetlik w warsztacie elektrycznym,
- ograniczono ilość powietrza przepływającą przez stację ładowania akumulatorów, poprzez zabudowanie okna regulacyjnego w kanale wentylacyjnym,
- ograniczono ilość powietrza przepływającego przez Karczmę Gibald,
- zabudowano wlot do otworu W(2016) i wyposażono go w okno regulacyjne, za pomocą którego można regulować ilość powietrza przepływającą przez poziom III,
- zabudowano okno regulacyjne w świetliku nr 3, pozwalające na większą kontrolę ilości powietrza przepływającego przez Pochylnię IIIz,
- zabudowano okno regulacyjne na otworze W(2015a), regulujące ilość powietrza w pochylni granicznej,
- w czasie nocnym, kiedy nie ma ruchu turystycznego, umożliwiono za zgodą Kierownika Ruchu Zakładu obniżenie częstotliwości prądu na falowniku do 30 Hz.

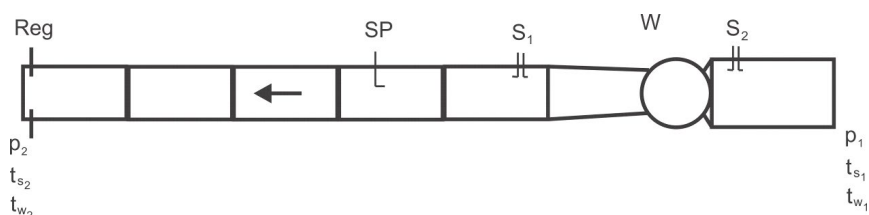
Pomierzone wydatki powietrza w poszczególnych bocznicach sieci wentylacyjnej Sztolni przedstawiono w tabeli 1. W bocznicach (wyrobiskach), gdzie nie były zmierzone wydatki powietrza, wyznaczono je na podstawie równań Kirchhoffa (Słota 2007, 2007a). Wyrównanie sieci wykonano za pomocą dostępnych programów komputerowych (Słota 2007, 2007a). Charakterystyki wentylatorów zostały wykonane in situ. Do celów pracy wykonano charakterystyki w układach:

- wydajność wentylatora pracującego w badanym układzie – spiętrzenie wentylatora (pomiędzy wlotem do układu a wylotem z lutni za wentylatorem),
- wydajność wentylatora pracującego w badanym układzie – moc użyteczna wentylatora (pomiędzy wlotem do układu a wylotem z lutni za wentylatorem),
- wydajność wentylatora pracującego w badanym układzie – sprawność ogólna wentylatora (pomiędzy wlotem do układu a wylotem z lutni za wentylatorem).

Moc elektryczną wentylatorów odczytywano na licznikach zamontowanych przy falownikach oraz dla sprawdzenia poprzez ręczne pomiary za pomocą watomierzy elektronicznych.

W celu sporządzenia pełnej charakterystyki wentylatora dla co najmniej sześciu różnych położań tamy regulacyjnej (zasuw w kanale wentylacyjnym) jednocześnie pomierzono:

- temperaturę powietrza,
- wilgotność względną powietrza i ciśnienie atmosferyczne,
- różnicę ciśnień statycznych przez umieszczenie rurki statycznej pomiędzy zasuwą a wlotem do wentylatora,



Rysunek 2.
Schemat pomiarowy wentylatora



Rysunek 3.
Falowniki (zdjęcie autorskie)

- strumień objętości powietrza (wydatek, wydajność),
- prędkość obrotową wentylatora,
- moc na zaciskach silnika elektrycznego wentylatora.

Ponadto dla nominalnych (przy maksymalnej sprawności) i przewidywanych parametrów pracy wykonano pomiar hałasu. Mając powyższe dane pomiarowe, wykreślono w układzie współrzędnych prostokątnych:

- krzywą całkowitego spiętrzenia wentylatora Δp , w zależności od jego wydatku \dot{V} ,
- krzywą mocy na wale wentylatora N_w w zależności od wydatku \dot{V} ,
- krzywą sprawności η_w wentylatora w zależności od wydatku \dot{V} .

Każdy typ wentylatora ma swoją charakterystykę zależną od konstrukcji łopatek, kąta ich nachylenia, a także od strony ich zakrzywienia.

Charakterystyki zostały wykonane dla gęstości powietrza wynoszącego $1,2 \text{ kg/m}^3$, co wymagało przeliczenia charakterystyk.



8–10 grudnia 2021

Tabela 1.

Wydatki powietrza w poszczególnych bocznicach przed zmianą parametrów sieci i wentylatora

Lp.	Nazwa wyrobiska	Od wyrobiska	Do wyrobiska	Wydatek powietrza [m ³ /min]
1	W (2016), Chodnik pokazowy, Chodnik główny poz. II	Powierzchnia	Pochylnia IVz	90
2	Pochylnia IVz, Chodnik główny poz. III	Chodnik główny poz. II	Chodnik główny poz. II	80
3	Chodnik główny poz. II	Chodnik główny poz. III	Poczekalnia	100
4	Pochylnia IIIz	Świetlik 3	Chodnik podstawowy	140
5	Świetlik 3	Powierzchnia	Pochylnia IIIz	100
6	W (2015A), Pochylnia graniczna	Powierzchnia	Wytyczna wschodnia	160
7	Przekop równoległy	Przekop zachodni	Komora kompresorów	40
8	Przekop zachodni	Pochylnia IIIz	Przekop równoległy	30
9	Przekop zachodni	Przekop równoległy	Przekop kierunkowy do szybu Wyzwolenie	65
10	Przekop kierunkowy do szybu „Wyzwolenie”	Przekop zachodni	Chodnik łączący	200
11	Szyb „Wyzwolenie”	Powierzchnia	Świetlik 7	40
12	Świetlik 7	Powierzchnia	Przekop kierunkowy do szybu Wyzwolenie	130
13	Świetlik 6	Powierzchnia	Warsztat elektryczny	30
14	Świetlik	Powierzchnia	Warsztat elektryczny	60
15	Chodnik łączący	Świetlik	Przekop kierunkowy do szybu Wyzwolenie	30
16	Upadowa z powierzchni	Powierzchnia	Chodnik Guibald	60
17	Przekop główny poz. I	Chodnik Guibald	Chodnik podścianowy	195
18	Przekop główny poz. I	Chodnik podścianowy	Wytyczna wschodnia	170
19	Wytyczna wschodnia	Przekop główny poz. I	Przekop wentylacyjny Wyzwolenie	100
20	Chodnik wyjściowy	Powierzchnia	Przecznica I	80
21	Przecznica I	Chodnik wyjściowy	Zajezdnia lokomotyw	80
22	Zajezdnia lokomotyw	Przecznica I	Kanał wentylacyjny	40
23	Chodnik taśmowy	Przecznica I	Chodnik 2aw	60
24	Chodnik 2aw, Chodnik 3aw	Chodnik taśmowy	Magistrala odstawy urobku	60
25	Magistrala odstawy urobku	Chodnik 3aw	SO1	200
26	Przecznica I	Wytyczna wschodnia	Pochylnia IIw	80
27	Pochylnia IIw	Kanał wentylacyjny	Przekop wentylacyjny Wyzwolenie	300
28	Szyb Wyzwolenie	Pochylnia IIw	Powierzchnia	360
29	Otwór W (2015)	Chodnik główny	Powierzchnia	360



W stacji wentylatorów Sztolni dokonano pomiarów parametrów stanu powietrza wilgotnego, wyznaczono strumień objętości powietrza oraz dokonano pomiarów ciśnień (całkowitego, statycznego i dynamicznego). Do pomiarów parametrów stanu powietrza wilgotnego wykorzystano psychrometr Assmanna do pomiaru temperatur termometru suchego i wilgotnego oraz barometr do pomiaru ciśnienia barometrycznego. Do wyznaczenia strumienia objętości powietrza wykorzystano anemometr skrzydełkowy do pomiaru prędkości przepływu powietrza oraz miarkę centymetrową i dalmierz w celu pomiaru przekroju. Do pomiaru ciśnień (całkowitego, dynamicznego i statycznego) wykorzystano sondę Prandtla z odpowiednio przyłączonymi przyrządami do pomiaru różnicy ciśnień: U-rurką i mikromanometrem z rurką pochyłą.

Przed wlotem do wentylatora dokonywano pomiaru ciśnienia barometrycznego p_1 , temperatur psychrometrycznych t_{s1} i t_{w1} . W punkcie S_1 dokonywano pomiaru ciśnienia statycznego S_1 . W punkcie S_2 dokonywano pomiaru ciśnienia statycznego S_2 . W punkcie SP ciśnienia dynamicznego, całkowitego i statycznego. Na końcu lutniociągu dokonywano regulacji przepływu powietrza za pomocą zasuw regulacyjnej i dokonywano pomiarów ciśnienia barometrycznego p_2 , temperatur psychrometrycznych t_{s2} i t_{w2} . Przy wentylatorze W dokonywano pomiaru napięcia U i natężenia prądu I .

2. Wyniki i wnioski

Przeprowadzone prace, zgodnie z założonymi celami, pozwoliły na ograniczenie ilości powietrza przepływającego przez wentylator zabudowany w części „starej” – Otwór W (2015) – o około $100 \text{ m}^3/\text{min}$ – z 360 na $260 \text{ m}^3/\text{min}$ (tab. 2, rys. 4), czyli o około 28%, co uzyskano poprzez zmianę częstotliwości prądu na falowniku i przy równoczesnym spadku spiętrzenia wentylatora z 920 do 700 Pa (rys. 5). Poprzez regulację zasuw w Świetliku nr 3 zredukowano wydatek powietrza ze 100 na $60 \text{ m}^3/\text{min}$, czyli o 40%. Zasuwa regulacyjna zamontowana w Otworze W (2015A) pozwoliła na redukcję ilości powietrza wpływającego do „nowej” części Sztolni ze 160 do $120 \text{ m}^3/\text{min}$, czyli o 25%. Zamontowanie zasuw regulacyjnej w Otworze W (2016) spowodowało ograniczenie ilości wpływającego powietrza do Sztolni z 90 do $40 \text{ m}^3/\text{min}$, czyli o około 55%. Zainstalowanie tamy regulacyjnej przy wlocie do Karczmy Guibald pozwoliło zmniejszyć przepływ powietrza przez Karczmę o około 67%, czyli z 30 do $10 \text{ m}^3/\text{min}$. Zasuwa regulacyjna w Świetliku pozwoliła na redukcję przepływu powietrza w tym miejscu o około 33% – z 60 do $40 \text{ m}^3/\text{min}$. Poprzez uszczelnienie tamy przed wlotem do zajezdni lokomotyw pozwoliło na ograniczenie przepływu powietrza o 50% – z 40 do $20 \text{ m}^3/\text{min}$. Wyżej wymienione zabiegi pozwoliły również na ograniczenie wydatku wentylatora w części „nowej” o $100 \text{ m}^3/\text{min}$.



8–10 grudnia 2021

Tabela 2.

Wydatki powietrza w poszczególnych bocznicach po zmianie parametrów sieci i wentylatora

Lp.	Nazwa wyrobiska	Od wyrobiska	Do wyrobiska	Wydatek powietrza [m ³ /min]	Uwagi
1	W (2016), Chodnik pokazowy, Chodnik główny poz. II	Powierzchnia	Pochylnia IVz	40	Zmniejszenie wydatku powietrza z 90 do 40 m ³ /min poprzez zainstalowanie zasuw regulacyjnej na wlocie do Otworu W (2016)
2	Pochylnia IVz, Chodnik główny poz. III	Chodnik główny poz. II	Chodnik główny poz. II	30	
3	Chodnik główny poz. II	Chodnik główny poz. III	Poczekalnia	90	
4	Pochylnia IIIz	Świetlik 3	Chodnik podstawowy	100	
5	Świetlik 3	Powierzchnia	Pochylnia IIIz	60	Zmniejszenie wydatku powietrza ze 100 do 60 m ³ /min poprzez zainstalowanie zasuw regulacyjnej na wlocie do Otworu W (2016)
6	W (2015A), Pochylnia graniczna	Powierzchnia	Wytyczna wschodnia	120	Zmniejszenie wydatku powietrza ze 160 do 120 m ³ /min poprzez zainstalowanie zasuw regulacyjnej na wlocie do Otworu W (2015A)
7	Przekop równoległy	Przekop zachodni	Komora kompresorów	40	
8	Przekop zachodni	Pochylnia IIIz	Przekop równoległy	30	
9	Przekop zachodni	Przekop równoległy	Przekop kierunkowy do szybu Wyzwolenie	65	
10	Przekop kierunkowy do szybu Wyzwolenie	Przekop zachodni	Chodnik łączący	170	
11	Szyb Wyzwolenie	Powierzchnia	Świetlik 7	30	
12	Świetlik 7	Powierzchnia	Przekop kierunkowy do szybu Wyzwolenie	120	
13	Świetlik 6	Powierzchnia	Warsztat elektryczny	20	
14	Świetlik	Powierzchnia	Warsztat elektryczny	40	Zmniejszenie wydatku powietrza z 60 do 40 m ³ /min poprzez zainstalowanie zasuw regulacyjnej na wlocie do Świetlika



8–10 grudnia 2021

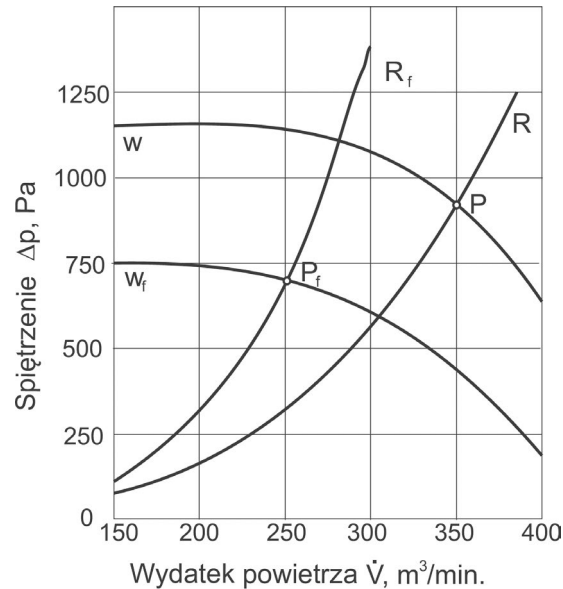
Lp.	Nazwa wyrobiska	Od wyrobiska	Do wyrobiska	Wydatek powietrza [m ³ /min]	Uwagi
15	Chodnik łączący	Świetlik	Przekop kierunkowy do szybu Wyzwolenie	20	
16	Upadowa z powierzchni	Powierzchnia	Chodnik Guibald	40	
17	Przekop główny poz. I	Chodnik „Guibald”	Chodnik podścianowy	145	
18	Przekop główny poz. I	Chodnik podścianowy	Wytyczna wschodnia	120	
19	Wytyczna wschodnia	Przekop główny poz. I	Przekop wentylacyjny Wyzwolenie	60	
20	Chodnik wyjściowy	Powierzchnia	Przecznica I	60	
21	Przecznica I	Chodnik wyjściowy	Zajezdnia lokomotyw	60	
22	Zajezdnia lokomotyw	Przecznica I	Kanał wentylacyjny	20	Zmniejszenie wydatku powietrza z 40 do 20 m ³ /min poprzez doszczelnienie tamy wentylacyjnej na wlocie do Zajezdni lokomotyw
23	Chodnik taśmowy	Przecznica I	Chodnik 2aw	60	
24	Chodnik 2aw, Chodnik 3aw	Chodnik taśmowy	Magistrala odstawy urobku	60	
25	Magistrala odstawy urobku	Chodnik 3aw	SO1	120	
26	Przecznica I	Wytyczna wschodnia	Pochylnia IIw	60	
27	Pochylnia IIw	Kanał wentylacyjny	Przekop wentylacyjny Wyzwolenie	180	
28	Szyb Wyzwolenie	Pochylnia IIw	Powierzchnia	260	
29	Otwór W (2015)	Chodnik główny	Powierzchnia	260	Zmniejszenie wydatku powietrza z 360 do 260 m ³ /min zmianę częstotliwości prądu na falowniku (z 60 do 40 Hz)

Dodatkowo poprzez wykonane prace w Sztolni zminimalizowano i poddano elektronicznej kontroli stężenia dwutlenku węgla (czujniki CO₂ połączone z dyspozytornią), aby mieściły się w granicach bezpiecznych. Uzyskano to poprzez regulację powietrza w Świetliku doprowadzającym powietrze na poziomie III.

Wszystkie wymienione wyżej prace i uzyskane ograniczenia w ilości powietrza przepływającego przez wyrobiska Sztolni pozwoliły na obniżenie kosztów związanych z przewietrzaniem o ponad 25%, to jest o około 8 euro dziennie, a zwrot



8–10 grudnia 2021



- P - punkt pracy (przed zmianą)
- P_f - punkt pracy (po zmianie)
- R - charakterystyka sieci (przed zmianą)
- R_f - charakterystyka sieci (po zmianie)
- w - charakterystyka wentylatora (przed zmianą)
- w_f - charakterystyka wentylatora (po zmianie)

Rysunek 5.

Zmiana punktu pracy wentylatora

nakładów na inwestycję powinien nastąpić po około 24 miesiącach. Dalszą redukcję kosztów można uzyskać poprzez obniżenie częstotliwości prądu zasilającego wentylator do 30 Hz. Takie rozwiązanie może być stosowane wyłącznie w porach nocnych i tylko przy zapewnieniu bezpiecznych wartości dwutlenku węgla we wszystkich wyrobiskach Sztolni.

Podsumowanie

Dotychczas przeprowadzone prace pozwoliły w sposób znaczący obniżyć koszty związane z systemem wentylacji w Sztolni Królowa Luiza. Zwrot poniesionych nakładów w wysokości 5000 euro powinien nastąpić po 24 miesiącach. Dalsze prace nad bezpieczeństwem sieci wentylacyjnej i redukcją kosztów oraz zapewnieniem właściwych warunków klimatycznych wymagają poniesienia dodatkowych nakładów. Związane są one między innymi z zabudową falownika przy drugim wentylatorze (koszt około 2500–5000 euro), co umożliwi płynną i bezpieczną regulację jego



parametrów pracy. Obecnie regulacja drugiego wentylatora odbywa się za pomocą zasuw. Takie rozwiązanie pozwala na zapewnienie właściwych warunków przewietrzania, lecz jest bardzo nieekonomiczne. Zwiększanie oporów przepływu powietrza na zasuwie wentylatora powoduje zmniejszenie jego wydajności, lecz znacznie podnosi spiętrzenie, co nie przekłada się na korzyści energetyczne. Przed montażem falownika w drugiej stacji wentylatorów konieczne będzie wykonanie pełnych charakterystyk pracy tych wentylatorów, a następnie sprawdzenie poprawności ich działania z falownikami. Niniejsze charakterystyki pozwolą na uzyskanie informacji o możliwościach stabilnej pracy wentylatora przy różnych częstotliwościach prądu, zwłaszcza tych poniżej 30 Hz. Przy założeniu, że będzie możliwe czasowe zmniejszenie częstotliwości prądu zasilającego wentylator w „starej” części Sztolni w porach nocnych, czas zwrotu nakładów poniesionych na zakup falowników może skrócić się o kolejne cztery miesiące.

Należy jednak mieć na uwadze fakt, iż zmniejszenie ilości powietrza przepływającego przez wyrobiska Sztolni może w niektórych przypadkach powodować wystąpienie niebezpiecznych gazów – głównie dwutlenku węgla. Jest to związane z tym, iż wyrobiska Sztolni są położone w sąsiedztwie starych zrobów (była kopalnia Luiza). W celu zapewnienia właściwych warunków gazowych (minimalnego stężenia tlenu oraz niedopuszczenie do przekroczenia stężeń dopuszczalnych dwutlenku węgla), konieczne jest zabudowanie dodatkowych elementów automatyki, dzięki którym możliwa będzie regulacja ilości dopływającego świeżego powietrza, głównie na poziomie III (dotyczy to przede wszystkim zniżek barycznych). Obecnie tylko nieliczne czujniki są połączone bezpośrednio ze stacją dyspozytorską, a wyłącznie pełna automatyka wyeliminuje konieczność ciągłego sprawdzania wartości stężeń gazów przez służby wentylacyjne Sztolni.

W celu wyeliminowania problemów związanych z „zasysaniem” powietrza ze starych zrobów na poziomie III, proponuje się przebudowę tamy w chodniku głównym poz. II z jednoczesnym zabudowaniem lutniociągu. Taka instalacja powinna spowodować zmniejszenie przepływu powietrza przez poziom III.

Źródło finansowania: Wydział Górnictwa, Inżynierii Bezpieczeństwa I Automatyki Przemysłowej, Politechnika Śląska w Gliwicach – praca 06/050/BK-50/0098 oraz Muzeum Górnictwa Węglowego w Zabrze.

LITERATURA

- d’Obryn K., Słota Z. i Słota K. (2017) Działania podnoszące stan bezpieczeństwa podziemnych tras turystycznych w MGW w Zabrze. *Przegląd Górniczy* 73, 39–46.
- Mocek P. (2020) Dobór wentylatorów głównych dla modelu docelowego kopalni x na podstawie analizy i obliczeń sieci wentylacyjnej. *Systemy Wspomagania w Inżynierii Produkcji. Energia i Górnictwo – perspektywy zrównoważonego rozwoju* 9(2), 71–85.
- Musiół D. (2001) Optymalizacja ilości powietrza w restrykturyzowanych kopalniach węgla kamiennego. Praca doktorska. Politechnika Śląska.



8–10 grudnia 2021

- Rozporządzenie Ministra Energii z dnia 23 listopada 2016 r. w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących prowadzenia ruchu podziemnych zakładów górniczych. Dz.U. z dnia 9 czerwca 2017 r, poz. 1118.
- Słota K. i Słota Z. (2007) Aerologia z zastosowaniem technik komputerowych. Politechnika Śląska. Gliwice.
- Słota K. i Słota Z. (2007a) Edukacyjne i naukowe aspekty pakietu Z.K.S. Multiklimat 2000 w rozwiązywaniu zagadnień z zakresu wentylacji i klimatyzacji kopalń. Polski Kongres Górniczy. Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management 23/4, 297–310.
- Słota K. i Słota Z. (2021) A method to reduce air heating costs in winter period in the Królowa Luiza Mining Museum in Zabrze – case study. Civil and Environmental Engineering Reports 31(2), 105–116, DOI: 10.2478/ceer-2021-0022.
- Słota Z., Słota K. i Morcinek-Słota A. (2017b) Wstępna ocena stanu bezpieczeństwa podziemnych tras turystycznych w Muzeum Górnictwa Węglowego w Zabrzu. Cuprum: czasopismo naukowo-techniczne górnictwa rud 2, 51–59.
- Ustawa Prawo geologiczne i górnicze z dnia 9 czerwca 2011 r. Dz.U. z 2021 r., poz. 1420, 2269.



Zbigniew Słota, Krzysztof Słota

Politechnika Śląska w Gliwicach; e-mail: zbigniew.slota@polsl.pl, krzysztof.slota@polsl.pl

Wpływ nowelizacji przepisów dotyczących wartości dopuszczalnych stężeń dla tlenków azotu na projektowanie wentylacji w tunelach eksploatowanych metodą górniczą – studium przypadku

STRESZCZENIE: Rozporządzenie Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12 czerwca 2018 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy wprowadziło nowe wartości maksymalnych dopuszczalnych stężeń tlenków azotu, niższe o 500% w stosunku do wcześniejszych wartości. W przypadku górnictwa wymagania dotyczące tlenków azotu są odroczone do 21 sierpnia 2023 r. Po tej dacie wszystkie prace wykonywane metodami górniczymi będą musiały spełniać powyższe wymagania. Większość drążonych w Polsce tuneli odbywa się przy użyciu metod górniczych. Zmiana przepisów będzie wymagała dostosowania (zmiany) systemów wentylacji i doboru odpowiednich urządzeń wentylacyjnych, jak również zastosowania innych środków odstawy urobku. W pracy wykonano obliczenia wentylacyjne oraz obliczenia maksymalnej mocy maszyn i urządzeń, jakie mogą być wykorzystywane przy pracach przy drążeniu tunelu, aby spełnione były wymagania dotychczasowych i nowych przepisów. W przykładzie wykorzystano tunel o długości 500 m i przekroju poprzecznym 100 m² i zastosowano maszyny i samochody spełniające normy emisji spalin EURO 4, EURO 5 i EURO 6. Dla dotychczas obowiązujących przepisów, w przypadku maszyn i samochodów spełniających normę EURO 4 maksymalna ich moc przy 100% ich wykorzystaniu wyniosła 756 KM, przy normie EURO 5 była to wartość półtorakrotnie wyższa – 1050 KM, a przy maszynach spełniających normę EURO 6 ponad trzykrotnie wyższa – 2362 KM. W przypadku wejścia w życie dla górnictwa nowych przepisów, wartości te będą pięciokrotnie niższe, odpowiednio dla normy EURO 4 – 151 KM, EURO 5 – 210 KM i EURO 6 – 472 KM. Przy takim samym sposobie drążenia tunelu i odstawie urobku konieczne będzie wykorzystanie maszyn i samochodów spełniających najwyższe normy oraz dodatkowo zwiększyć wydatek powietrza w tunelu. Przy zmianie wyłącznie wentylatora konieczne będzie zastosowanie urządzenia o mocy ponad pięciokrotnie wyższej – wzrost mocy wentylatora z 50,5 do około 404,4 kW. Podobne rezultaty można osiągnąć poprzez jednoczesne zwiększenie mocy wentylatora do 80,6 kW i zwiększenie średnicy lutniociągu (z 1,2 do 1,6 m).

SŁOWA KLUCZOWE: wentylacja tuneli, tlenki azotu, bezpieczeństwo pracy



Wprowadzenie

Poprawa infrastruktury drogowej w Polsce pociąga za sobą wzrost budowy obiektów geotechnicznych, a wśród nich tuneli drogowych. Tunele mogą być wykonywane metodami odkrywkowymi lub za pomocą drążenia (metodami górniczymi). W przypadku drążenia tuneli przy projektowaniu przewietrzania należy stosować odpowiednie przepisy górnicze (Rozporządzenie 2017). W aspekcie zapewnienia właściwych warunków gazowych stosuje się rozporządzenie Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12 czerwca 2018 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (Rozporządzenie 2018). Podczas drążenia tuneli najczęściej czynnikami szkodliwymi są tlenki azotu, tlenki i dwutlenek węgla, zapylenie, hałas oraz warunki klimatyczne. W przypadku wykorzystywania maszyn i samochodów z silnikami wysokoprężnymi największy problem stanowi zapewnienie właściwego przewietrzania z uwagi na stężenia tlenków azotu. W rozporządzeniu (Rozporządzenie 2018) ustalono, że dla tlenku azotu dopuszczalne wartości stężeń wyniosą: $NDS - 0,7 \text{ mg/m}^3$ i $NDS_{Ch} - 1,5 \text{ mg/m}^3$. W przypadku sektora górnictwa podziemnego i budowy tuneli, do dnia 21 sierpnia 2023 r., dla tlenku azotu obowiązują wartości $NDS - 3,5 \text{ mg/m}^3$ i $NDS_{Ch} - 7 \text{ mg/m}^3$. Pomimo wniesienia uwag do powyższego rozporządzenia (Rozporządzenie 2018) i dopuszczenia dla sektora górniczego innych wartości NDS dla tlenków azotu, określonych we wcześniejszych przepisach – rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia 28 czerwca 2002 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy, prowadzenia ruchu oraz specjalistycznego zabezpieczenia przeciwpożarowego w podziemnych zakładach górniczych – wartości $NDS 5 \text{ mg/m}^3$ i $NDS_{Ch} 10 \text{ mg/m}^3$ uznano, iż Ministerstwo nie dokona żadnych takich zmian w rozporządzeniu. W związku z czym, sektor górnictwa podziemnego i budowy tuneli musi w tym czasie dostosować wykorzystywane technologie drążenia (budowy tuneli) oraz sposobu przewietrzania do nowych przepisów. Aby spełnić wymagania stawiane w rozporządzeniu, konieczna może okazać się zmiana technologii drążenia wyrobisk (tuneli), minimalizacja źródeł emisji szkodliwych tlenków azotu (eliminacja maszyn z silnikami diesla i zastąpienie ich maszynami elektrycznymi), zapewnienie większej ilości powietrza (dobór odpowiednich urządzeń wentylacyjnych) lub zmiana sposobu transportu urobku.

Celem pracy jest przedstawienie toku obliczeń przydatnych do projektowania systemu wentylacji tuneli podczas ich drążenia.

1. Materiały i metody

Drążenie tuneli ma zawsze odniesienie do metod górniczych i podczas projektowania wentylacji należy stosować właściwe przepisy. W myśl rozporządzenia Mini-



stra Energii z dnia 23 listopada 2016 r. w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących prowadzenia ruchu podziemnych zakładów górniczych (Rozporządzenie 2017) należy stosować odpowiednio elementy działu III dotyczące przewietrzania i omawianych tam wymagań ogólnych i przewietrzania za pomocą lutniociągów, pomocniczych urządzeń wentylacyjnych lub przez dyfuzję. W przepisach tych zapisano, że „ilość powietrza doprowadzana do wyrobisk ma zapewnić utrzymanie w tych wyrobiskach wymaganego składu powietrza i temperatury” (§142. ust. 1 (Rozporządzenie 2017)) oraz, że „wszystkie dostępne wyrobiska i pomieszczenia przewietrza się w taki sposób, aby zawartość tlenu w powietrzu nie była mniejsza niż 19% objętościowo” (§142. ust. 2 (Rozporządzenie 2017)), a stężenie gazów w powietrzu było nie większe niż określone w rozporządzeniu (Rozporządzenie 2018), przy czym „w zakładach górniczych stosujących maszyny z napędem spalinowym, zawartość tlenków azotu określa się na podstawie stężenia dwutlenku azotu” (§142. ust. 3 (Rozporządzenie 2017)). Ponadto jest mowa w przepisach o tym, iż „wyrobiska, które nie są przewietrzane prądami powietrza wytwarzanymi przez wentylator główny, przewietrza się za pomocą lutniociągów” (§189. ust. 1 (Rozporządzenie 2017)), a „lutniociągi wykonuje się z lutni metalowych lub innych spełniających wymagania” (§143. ust. 1 (Rozporządzenie 2017)). Przy projektowaniu drażenia tuneli należy szczegółowo przeanalizować warunki geologiczno-górnice, technologie i zagrożenia naturalne, źródła emisji zanieczyszczeń powietrza, a także sposób ich przewietrzania.

Podczas projektowania wentylacji odrębnej przy drażeniu tuneli (Rozporządzenie 2017) oblicza się wymagany strumień objętości powietrza doprowadzanego do przodka drażonego tunelu. Jeśli drażone wyrobisko wymaga zastosowania wentylacji odrębnej, to bardzo często wykorzystuje się system wentylacji tłoczącej (rzadziej ssącej lub kombinowanej), oparty o wentylatory lutniowe, lutnie i inne elementy wchodzące w skład takiej wentylacji (np. lutnie wirowe, odpylacze) (Pawiński 1968; Pawiński i Roszkowski 1965; Pawiński i in. 1995; Poradnik 1982; Rozporządzenie 2017; Szlązak 2003). Prawidłowa wentylacja tunelu podczas jego drażenia wpływa nie tylko na bezpieczeństwo pracy, ale również na postęp robót i koszty.

Wymagany minimalny strumień objętościowy powietrza zależy od zapewnienia w tunelu (wyrobisku) minimalnej prędkości powietrza, zapewnienia minimalnej krotności wymiany powietrza w tunelu, rozrzedzenia gazów szkodliwych (tlenków węgla, dwutlenków węgla, tlenków azotu, dwutlenków azotu) i pyłów pochodzących głównie z robót strzałowych, maszyn, urządzeń wykorzystywanych do budowy tunelu oraz z urabianej skały, zapewnienia właściwych warunków klimatycznych, a także liczby osób pracujących w tunelu (Pawiński 1968; Pawiński i Roszkowski 1965; Pawiński i in. 1995; Poradnik 1982; Rozporządzenie 2017; Szlązak 2003).

W rozporządzeniu Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12 czerwca 2018 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (Rozporządzenie 2018) założono, że od 21 sierpnia 2023 r. przy drażeniu tuneli metodami górnictwymi będą obowiązywać nowe dopuszczalne wartości stężeń tlenu azotu: $NDS = 0,7 \text{ mg/m}^3$ i $NDS_{Ch} = 1,5 \text{ mg/m}^3$. Są to wartości pięciokrotnie niższe od dotychczas obowiązujących dla sektora górni-



czego. Będzie to jeden z głównych problemów podczas projektowania wentylacji dla drążonych tuneli przy wykorzystaniu maszyn z silnikami wysokoprężnymi.

Do analizy problemu rozrzedzania gazów szkodliwych przyjęto następujące parametry drążonego tunelu i systemu wentylacji:

- L – długość tunelu, lutniociągu – 500 m,
- S_t – pole przekroju poprzecznego tunelu – 100 m²,
- D – średnica lutniociągu – 1,2 m,
- wentylacja lutniowa tłocząca,
- maszyny i samochody spełniające wymagania norm emisji spalin EURO 4, EURO 5 i EURO 6.

Przy drążeniu tunelu przyjęto, że będą wykorzystywane maszyny wydobywcze – koparki i ładowarki (z uwagi na fakt, iż tunel będzie drążony w łatwo urabiającym się materiale, np. glinie) oraz wywrotki. Obliczenia zostały wykonane dla współczynnika wykorzystania maszyn wynoszącego 100 i 30%.

W przypadku normy EURO 4 wartość emisji spalin dla samochodów wyposażonych w silniki diesla w przypadku NO_x wynosi 0,25 g/KM, normy EURO 5 – 0,18 g/KM, a dla normy EURO 6 – 0,08 g/KM.

2. Wyniki

W celu zapewnienia właściwego przewietrzania tunelu podczas jego drążenia niezbędne jest obliczenie minimalnych wydatków (strumieni objętości) powietrza w zależności od spełnienia wymaganych prawem parametrów (Pawiński 1968; Pawiński i Roszkowski 1965; Pawiński i in. 1995; Poradnik 1982; Szlązak 2003), czyli zapewnienia minimalnej prędkości powietrza, właściwej wymiany powietrza w ciągu jednej godziny, właściwej ilości powietrza dla pracującej załogi, rozrzedzenia szkodliwych substancji (pyłów i gazów, w tym tlenków azotu).

Minimalny wydatek powietrza w tunelu \dot{V}_v ze względu na zapewnienie minimalnej prędkości powietrza wynosi (Pawiński i in. 1995):

$$\dot{V}_v = S_t \cdot v_{\min}, \text{ m}^3/\text{s} \quad (1)$$

gdzie:

- S_t – pole przekroju poprzecznego tunelu = 100 m²,
- v_{\min} – minimalna prędkość powietrza określona ze względu na opanowanie zagrożeń lub wymagana przez przepisy prawne = 0,15 m/s.

$$\dot{V}_v = 100 \cdot 0,15 = 15,0 \text{ m}^3/\text{s}$$

Minimalny wydatek powietrza w tunelu \dot{V}_{wp} ze względu na jednokrotną wymianę powietrza w ciągu godziny wynosi (Pawiński i in. 1995):



8–10 grudnia 2021

$$\dot{V}_{vp} = \frac{S_t \cdot L}{3600}, \text{ m}^3/\text{s} \quad (2)$$

gdzie:

L – długość tunelu = 500 m.

$$\dot{V}_{vp} = \frac{100 \cdot 500}{3600} = 13,89 \text{ m}^3/\text{s}$$

Minimalny wydatek powietrza w tunelu \dot{V}_{os} ze względu na pracującą załogę wynosi (Pawiński i in. 1995):

$$\dot{V}_{os} = n \cdot q_n, \text{ m}^3/\text{s} \quad (3)$$

gdzie:

n – największa liczba pracowników znajdujących się równocześnie w tunelu = 20 osób,

q_n – ilość powietrza na jednego pracownika = 0,067 m³/s.

$$\dot{V}_{os} = 20 \cdot 0,067 = 1,34 \text{ m}^3/\text{s}$$

Z powyższych obliczeń wynika, iż najwyższa wartość natężenia przepływu powietrza jest wymagana ze względu na zapewnienie minimalnej prędkości powietrza w drażonym tunelu i wynosi 15,0 m³/s. Dla takiej właśnie wartości obliczone zostały maksymalne moce maszyn i samochodów, które mogą zostać wykorzystane podczas drażenia tunelu.

Dla współczynnika wykorzystania maszyn i samochodów podczas prac wynoszącego 100% maksymalne moce silników mogą osiągać (Pawiński i in. 1995):

$$N_m = \frac{NDS_{NO_x}}{\dot{m}_{NO_x}} \dot{V}_v, \text{ KM} \quad (4)$$

gdzie:

NDS_{NO_x} – najwyższe dopuszczalne stężenie NO_x w powietrzu = 3,5 mg/m³ (obowiązujące przepisy) lub 0,7 mg/m³ (obowiązujące przepisy po 21 sierpnia 2023 r.)

\dot{m}_{NO_x} – strumień masowy NO_x spowodowany pracą maszyn przypadający na 1 KM = 0,06944 mg/s·KM (dla normy EURO 4), 0,0500 mg/s·KM (dla normy EURO 5) i 0,02222 mg/s·KM (dla normy EURO 6)

- Dla $NDS_{NO_x} = 3,5 \text{ mg/m}^3$ i dla EURO 4:

$$N_m = (3,5 : 0,06944) \cdot 15,0 = 756 \text{ KM}$$



- Dla $NDS_{NO_x} = 3,5 \text{ mg/m}^3$ i dla EURO 5:

$$N_m = (3,5 : 0,0500) \cdot 15,0 = 1050 \text{ KM}$$

- Dla $NDS_{NO_x} = 3,5 \text{ mg/m}^3$ i dla EURO 6:

$$N_m = (3,5 : 0,02222) \cdot 15,0 = 2362 \text{ KM}$$

- Dla $NDS_{NO_x} = 0,7 \text{ mg/m}^3$ i dla EURO 4:

$$N_m = (0,7 : 0,06944) \cdot 15,0 = 151 \text{ KM}$$

- Dla $NDS_{NO_x} = 0,7 \text{ mg/m}^3$ i dla EURO 5:

$$N_m = (0,7 : 0,0500) \cdot 15,0 = 210 \text{ KM}$$

- Dla $NDS_{NO_x} = 0,7 \text{ mg/m}^3$ i dla EURO 6:

$$N_m = (0,7 : 0,02222) \cdot 15,0 = 472 \text{ KM}$$

W tabeli 1 przedstawiono uzyskane obliczenia maksymalnych mocy maszyn i samochodów dla współczynnika ich wykorzystania równego 100 i 30%.

Tabela 1.
Maksymalne moce maszyn i samochodów dla analizowanego przypadku

Wpółczynnik wykorzystania maszyn i samochodów	Obliczenia dla $NDS_{NO_x} = 3,5 \text{ mg/m}^3$			Obliczenia dla $NDS_{NO_x} = 0,7 \text{ mg/m}^3$		
	norma emisji spalin			norma emisji spalin		
	EURO 4	EURO 5	EURO 6	EURO 4	EURO 5	EURO 6
%	KM	KM	KM	KM	KM	KM
100	756	1 050	2 362	151	210	472
30	2520	3 500	7 873	503	700	1 573

Dłusze obliczenia są niezbędne dla wyliczenia mocy użytecznej wentylatora. Rzeczywisty opór jednostkowy lutni wynosi (Pawiński i Roszkowski 1968):



$$r = r_0 \cdot (1 + 0,01 \cdot \lambda), \text{ kg/m}^8 \quad (5)$$

gdzie:

- r_0 – jednostkowy opór aerodynamiczny lutni nowej = 0,018 kg/m⁸,
- λ – funkcja intensywności uszkodzeń lutni na podstawie założonej jakości gładzi = 15,38%.

$$r = 0,018 \cdot (1 + 0,01 \cdot 15,38)$$

$$r = 0,021 \text{ kg/m}^8$$

Wielkość pomocnicza wynosi (Pawiński i Roszkowski 1968):

$$Q = \sqrt{\left(0,25 \cdot r \cdot \theta^2 \cdot 10^{-12}\right)^2 + \left(\frac{16 \cdot \varepsilon \cdot \rho \cdot \theta^2 \cdot 10^{-12}}{3 \cdot \pi^2 \cdot D^4}\right)^3}, \text{ m}^{-3} \quad (6)$$

gdzie:

- D – średnica lutniociągu = 1,2 m,
- r – jednostkowy opór aerodynamiczny lutni używanej = 0,021 kg/m⁸,
- ρ – gęstość powietrza = 1,2 kg/m³,
- ε – symbol oznaczający rodzaj wentylacji lutniowej – wentylacja tłocząca = -1,
- θ – współczynnik wymiany masy powietrza, dla założonej jakości szczelności = 2.

$$Q = \sqrt{\left(0,25 \cdot 0,021 \cdot 2^2 \cdot 10^{-12}\right)^2 + \left(\frac{16 \cdot (-1) \cdot 1,2 \cdot 2^2 \cdot 10^{-12}}{3 \cdot \pi^2 \cdot 1,2^4}\right)^3}$$

$$Q = 2,077 \cdot 10^{-14} \text{ m}^{-3}$$

Parametr wzrostu organicznego wynosi [1]:

$$a = \sqrt[3]{0,25 \cdot r \cdot \theta^2 \cdot 10^{-12} + Q} + \sqrt[3]{0,25 \cdot r \cdot \theta^2 \cdot 10^{-12} - Q}, \text{ m}^{-1} \quad (7)$$

gdzie:

- Q – wielkość pomocnicza = 2,077 · 10⁻¹⁴ m⁻³.

$$a = \sqrt[3]{0,25 \cdot 0,021 \cdot 2^2 \cdot 10^{-12} + 2,077 \cdot 10^{-14}} + \sqrt[3]{0,25 \cdot 0,021 \cdot 2^2 \cdot 10^{-12} - 2,077 \cdot 10^{-14}}$$

$$a = 3,46 \cdot 10^{-5} \text{ m}^{-1}$$

Wydajność wentylatora wynosi (Pawiński 1968):



8–10 grudnia 2021

$$\dot{V}_w = \dot{V}_o \cdot e^{a \cdot L} \quad (8)$$

gdzie:

\dot{V}_o – strumień objętości powietrza na końcu lutniociągu = 15,0 m³/s,
 a – parametr wzrostu organicznego = 3,46 · 10⁻⁵ m⁻¹.

$$\dot{V}_w = 15,0 \cdot e^{3,46 \cdot 10^{-5} \cdot 500}$$

$$\dot{V}_w = 15,3 \text{ m}^3/\text{s}$$

Opór aerodynamiczny lutniociągu wynosi (Pawiński i Roszkowski 1968):

$$R = \frac{r}{2 \cdot a} + \frac{8 \cdot \rho}{\pi^2 \cdot D^4} \cdot (\zeta_w + \varepsilon) + \left[\frac{8 \cdot \rho}{\pi^2 \cdot D^4} \cdot (\zeta_o - \varepsilon) - \frac{r}{2 \cdot a} \right] \cdot e^{-2aL}, \text{ kg/m}^7 \quad (9)$$

gdzie:

ζ_w – bezwymiarowy współczynnik oporu początku lutniociągu – wentylacja tłocząca = 0,6,

ζ_o – bezwymiarowy współczynnik oporu końca lutniociągu – wentylacja tłocząca = 1.

$$R = \frac{0,021}{2 \cdot 3,48 \cdot 10^{-5}} + \frac{8 \cdot 1,2}{\pi^2 \cdot 1,2^4} \cdot (0,6 - 1) + \left[\frac{8 \cdot 1,2}{\pi^2 \cdot 1,2^4} \cdot (1 + 1) - \frac{0,021}{2 \cdot 3,48 \cdot 10^{-5}} \right] \cdot e^{-2 \cdot 3,48 \cdot 10^{-5} \cdot 500}$$

$$R = 14,115 \text{ kg/m}^7$$

Spiętrzenie wentylatora wynosi [3]:

$$\Delta p = R \cdot \dot{V}_w^2, \text{ Pa} \quad (10)$$

gdzie:

R – opór aerodynamiczny lutniociągu = 14,115 kg/m⁷.

$$\Delta p = 14,115 \cdot 15,3^2 = 3304 \text{ Pa}$$

Moc użyteczna wentylatora wynosi (Pawiński i in. 1995):

$$N_w = \Delta p \cdot \dot{V}_w, \text{ W} \quad (11)$$

$$N_w = 3304 \cdot 15,3$$

$$N_w = 50\,551 \text{ W}$$



3. Podsumowanie obliczeń

W przypadku drążenia tunelu o przekroju poprzecznym 100 m² i długości 500 m minimalny strumień objętości powietrza wyniesie 15,0 m³/s. Dla aktualnie obowiązujących przepisów, taki strumień objętościowy pozwoli na wykorzystanie maszyn do pracy o maksymalnej ich mocy (przy 100% obciążeniu) wynoszącej odpowiednio 756 KM w przypadku maszyn spełniających normę emisji spalin EURO 4, 1050 KM dla EURO 5 oraz 2362 KM dla EURO 6. Od dnia 21 sierpnia 2023 roku wielkość tych maszyn będzie musiała ulec pięciokrotnemu zmniejszeniu, odpowiednio do wartości 151 KM dla maszyn spełniających normę emisji spalin EURO 4, 210 KM dla EURO 5 i 472 KM dla EURO 6. Przy założeniu wskaźnika wykorzystania maszyn wynoszącego 30% i w przypadku maszyn spełniających normę emisji spalin EURO 6 maksymalna moc będzie mogła wynosić 1573 KM, czyli pozwoli na pracę jednej koparki, jednej ładowarki i dwóch wywrotek. Taki park maszynowy nie pozwoli na sprawne drążenie tunelu.

Przy założeniu mocy maszyn na poziomie 3000 KM, konieczne jest dwukrotne zwiększenie natężenia przepływu powietrza, czyli zwiększenie z 15 do 30 m³/s.

Zwiększenie natężenia przepływu powietrza można uzyskać poprzez zastosowanie drugiej, bliźniaczej instalacji lutniowej. Rozwiązanie takie wiąże się z poniesieniem dwukrotnie wyższych nakładów.

Innym rozwiązaniem może być zastosowanie innego, mocniejszego wentylatora. Przy pozostawieniu takiej samej średnicy lutniociągu, jego opór aerodynamiczny się nie zmieni, lecz zmieni się spiętrzenie wentylatora i będzie wynosić:

$$\Delta p = 14,115 \cdot 30,6^2 = 13\,217 \text{ Pa}$$

czyli zwiększy się on aż czterokrotnie. Wzrost spiętrzenia wentylatora będzie miał wpływ na zwiększenie jego mocy. Wartość mocy wentylatora będzie aż ośmiokrotnie wyższa w stosunku do sytuacji przed zmianą (Pawiński i in. 1995):

$$N_w = R \cdot \dot{V}_w^3, \text{ W} \quad (12)$$

$$N_{w2} = 14,115 \cdot 30,6^3 = 404\,400 \text{ W}$$

Innym rozwiązaniem może być, przy jednoczesnym dwukrotnym zwiększeniu strumienia objętości powietrza, zmiana średnicy lutniociągu na większą, np. o średnicy 1,6 m. Spowoduje to zmianę oporu jednostkowego lutni (zmniejszenie) z:

$$r_1 = 0,021 \text{ kg/m}^8$$

na:

$$r_2 = 0,005 \text{ kg/m}^8$$



Wówczas wielkość pomocnicza wyniesie:

$$Q = \sqrt{\left(0,25 \cdot 0,005 \cdot 2^2 \cdot 10^{-12}\right)^2 + \left(\frac{16 \cdot (-1) \cdot 1,2 \cdot 2^2 \cdot 10^{-12}}{3 \cdot \pi^2 \cdot 1,6^4}\right)^2}$$
$$Q = 5 \cdot 10^{-15} \text{ m}^{-3}$$

a parametr wzrostu organicznego:

$$a = \sqrt[3]{0,25 \cdot 0,005 \cdot 2^2 \cdot 10^{-12} + 5 \cdot 10^{-15}} + \sqrt[3]{0,25 \cdot 0,005 \cdot 2^2 \cdot 10^{-12} - 5 \cdot 10^{-15}}$$
$$a = 2,15 \cdot 10^{-5} \text{ m}^{-1}$$

zatem opór aerodynamiczny lutniociągu wyniesie:

$$R = \frac{0,005}{2 \cdot 2,15 \cdot 10^{-5}} + \frac{8 \cdot 1,2}{\pi^2 \cdot 1,6^4} \cdot (0,6 - 1) + \left[\frac{8 \cdot 1,2}{\pi^2 \cdot 1,6^4} \cdot (1 + 1) - \frac{0,005}{2 \cdot 2,15 \cdot 10^{-5}} \right] \cdot e^{-2 \cdot 2,15 \cdot 10^{-5} \cdot 500}$$
$$R = 3,000 \text{ kg/m}^7$$

Dla tych parametrów spiętrzenie wentylatora wyniesie:

$$\Delta p = 3,000 \cdot 30,6^2 = 2\,810 \text{ Pa}$$

a moc wentylatora:

$$N_{w3} = 3,000 \cdot 30,6^3 = 80\,600 \text{ W}$$

czyli będzie o 60% wyższa po zmianie, lecz pięciokrotnie niższa od przypadku, gdzie nie zastosujemy zmiany średnicy lutniociągu.

Sposobem organizacyjnym rozwiązującym problem stężeń gazów jest zmniejszenie liczby wykorzystywanych maszyn zasilanych silnikami wysokoprężnymi i zamiana sposobu transportu urobku wykorzystująca przenośnik taśmowy.

Przypadki, w których decydujemy się na zwiększenie strumienia objętości powietrza w tunelu powodują, że niezbędna będzie zmiana liczby wentylatorów lub zmiana na wentylator o znacznie większej mocy. Porównanie zaprezentowanych rozwiązań przedstawiono w tabeli 2.

W wariantcie II zaproponowano zabudowanie dwóch jednakowych instalacji wentylacyjnych złożonych z dwóch takich samych instalacji, jak w wariantcie I. Uzyskanie dwukrotnego wzrostu strumienia objętości powietrza pociągnie za sobą dwukrotny wzrost nakładów w stosunku do wariantu I. Rozwiązanie to ma dodatkowe zalety.



8–10 grudnia 2021

Tabela 2.
Porównanie rozwiązań wentylacyjnych

Parametry przed zmianą	Wariant				
	I	II	III	IV	V
Jeden wentylator	Jeden wentylator	Dwa wentylatory, dwa lutniociągi	Jeden wentylator	Jeden wentylator	Jeden wentylator, przenośnik do transportu urobku
Średnica lutni	1,2	2 x 1,2	1,6	1,2	1,2
Strumień objętości powietrza	15,3	2 x 15,3	30,6	30,6	15,3
Maksymalna moc maszyn (EURO 6)	472	944	944	944	472
Wpółczynniki wykorzystania mocy 100%					
Moc wentylatora	50,5	2 x 50,5	80,6	404,4	50,5
Uwagi	Wariant pierwotny.	Konieczność zabudowy dwóch instalacji lutniowych. Konieczność zakupu drugiej takiej samej instalacji wentylacyjnej jak w wariancie pierwotnym – wzrost kosztów energii, konieczność zapewnienia większej mocy elektrycznej.	Konieczność zmiany średnicy lutni. Wzrost mocy wentylatora o 60% – konieczność zakupu większego wentylatora oraz lutniociągu o większej średnicy, wzrost kosztów energii, konieczność zapewnienia większej mocy elektrycznej.	Konieczność zabudowy bardzo dużego wentylatora. Ośmiokrotny wzrost mocy wentylatora – konieczność zakupu większego wentylatora, wzrost kosztów energii, konieczność zapewnienia dużej mocy elektrycznej.	Konieczność zabudowy przenośnika do transportu urobku. Konieczność zabudowy przenośnika do transportu urobku, konieczność wykonania stacji załadunkowej i wyładowniczej, konieczność ciągłej przebudowy przenośnika (jego wydłużania), konieczność zapewnienia większej mocy elektrycznej przeznaczanej do zasilania przenośnika.

Źródło: opracowanie własne.



W przypadku, gdy w tunelu nie będą pracować maszyny lub ich moc będzie mała, to można wykorzystać tylko jedną instalację do przewietrzania tunelu. Również w przypadku awarii jednego z wentylatorów możliwe jest dalsze przewietrzanie tunelu i prowadzenie w nim prac, oczywiście przy ograniczonej ilości pracujących maszyn.

W wariantcie III zaproponowano zmianę średnicy lutni z 1,2 na 1,6 m. Chcąc jednocześnie zapewnić dwukrotny wzrost strumienia objętości powietrza, niezbędna będzie również wymiana wentylatora na mocniejszy (o 60%) w stosunku do zastosowanego w wariantcie I. Taka instalacja będzie wymagała poniesienia kosztów związanych z zakupem zarówno lutniociągu o większej średnicy, jak również i wentylatora o większej mocy. Koszty energii również zostaną zwiększone o 60%.

W wariantcie IV zaproponowano zmianę wielkości strumienia objętości powietrza, bez zmiany średnicy lutniociągu. Takie rozwiązanie niesie za sobą wymianę wentylatora na inny, o znacznie większym spiętrzeniu i mocy. Wzrost spiętrzenia w stosunku do wariantu pierwotnego jest czterokrotny, a w stosunku do mocy aż ośmiokrotny. Taki wariant nie będzie opłacalny, głównie ze względu na koszty zakupu wentylatora o dużej mocy i tym samym zapewnienia dużej mocy elektrycznej do zasilania wentylatora, a także koszt energii.

W wariantcie V zamiast zwiększania wielkości strumienia objętości powietrza ograniczono stosowanie maszyn samojezdnych z silnikiem diesla poprzez wykorzystanie do transportu urobku przenośnika. W porównaniu do pozostałych wariantów (II–IV) konieczne będzie poniesienie kosztów związanych z zakupem przenośnika, montażem stacji załadowniczej i wyładowniczej oraz konieczność ciągłego wydłużania trasy przenośnika (wraz z postępowaniem przodka). Również w tym wariantcie konieczne będzie zapewnienie większej mocy elektrycznej związanej z zasilaniem przenośnika.

Wnioski

Przy projektowaniu wentylacji tuneli podczas ich drażenia należy zapewnić minimalny strumień objętości powietrza, uwzględniający wiele czynników, wśród których jest między innymi zapewnienie nieprzekroczenia maksymalnych stężeń szkodliwych gazów, w tym tlenków azotu. Dla prac górniczych wartości NDS dla tlenków azotu od sierpnia 2023 roku będą pięciokrotnie niższe od obecnie obowiązujących. W przytoczonym przykładzie obliczeniowym przedstawiono wpływ przyszłych zmian na dobór systemu przewietrzania. Wnioski wynikające z przeprowadzonego studium przypadku są następujące:

- Według obecnie obowiązujących przepisów przy przewietrzaniu drażonego tunelu o długości docelowej 500 m i przekroju 100 m² minimalny strumień objętości powietrza wyniesie 15,3 m³/s. Pozwoli to na wykorzystanie maszyn i urządzeń o maksymalnej mocy 23 462 KM (dla maszyn spełniających normę emisji spalin EURO 6 i przy ich 100% wykorzystaniu).



8–10 grudnia 2021

- Przy wejściu w życie nowych przepisów strumień objętości powietrza wynoszący 15,3 m³/s pozwoli na wykorzystanie maszyn o mocy 472 KM (dla maszyn spełniających normę emisji spalin EURO 6 i przy ich 100% wykorzystaniu). Taka moc będzie niewystarczająca, aby były prawidłowo prowadzone prace górnicze.
- Dwukrotne zwiększenie mocy maszyn do 944 KM wiązać się będzie z koniecznością dwukrotnego zwiększenia strumienia objętości powietrza do wartości 30,6 m³/s.
- Dwukrotne zwiększenie strumienia objętości powietrza może być zrealizowany poprzez zastosowanie dwóch takich samych instalacji lutniowych, co będzie równoznaczne z podwojeniem wydatków związanych z takim sposobem przewietrzania.
- Innym sposobem zwiększenia strumienia objętości powietrza może być zmiana wentylatora. Taki wentylator będzie musiał charakteryzować się ośmiokrotnie większą mocą wentylacyjną. Wzrost mocy wentylacyjnej z 50,5 do 404,4 kW.
- Kolejnym sposobem może być zwiększenie średnicy lutniociągu – z 1,2 do 1,6 m. Takie rozwiązanie wymagać będzie również zmiany wentylatora na inny, również o większej mocy wentylacyjnej, lecz jej wzrost będzie wynosił około 60% w porównaniu do pierwotnej instalacji (wzrost mocy z 50,5 do 80,6 kW).
- Jednym z rozwiązań techniczno-organizacyjnych może być rezygnacja z samochodów transportujących urobek. Samochody pracujące w drażonym tunelu mogą zostać zastąpione przenośnikiem. Takie rozwiązanie wymaga dodatkowego zakupu przenośnika (lub jego wynajmu, leasingu).

LITERATURA

- Pawiński J. (1968) Straty powietrza w lutniociągach w świetle przepływów z wymianą masy. *Archiwum Górnictwa* 12(3).
- Pawiński J. i Roszkowski J. (1965) Ruch powietrza w przewodach z uwzględnieniem strat. *Archiwum Górnictwa* 10(4).
- Pawiński J., Roszkowski J. i Strzemiński J. (1995) *Przewietrzanie kopalń*. Katowice: Wydawnictwo Śląsk.
- Poradnik Górnika (1982) Tom 4, Wydawnictwo Śląsk, Katowice.
- Rozporządzenie Ministra Energii z dnia 23 listopada 2016 r. w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących prowadzenia ruchu podziemnych zakładów górniczych (Dz.U. 2017, poz. 1118, z dnia 09.06.2017 r.).
- Rozporządzenie Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12 czerwca 2018 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (Dz.U. 2018, poz. 1286, z dnia 03.07.2018 r.).
- Szlązak N., Obracaj D. i Borowski M. (2003) Systemy przewietrzania wyrobisk ślepych w kopalniach węgla kamiennego. *Przegląd Górnictwy* 7–8.



Szymon Stocki, Rafał Hübner

Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu; e-mail: szymonstocki.info@gmail.com; rafal.hubner@wp.pl

Zielony wodór jako przyszłość odnawialnych źródeł energii i energetyki

STRESZCZENIE: Europejski Zielony Ład zakłada, że Europa osiągnie neutralność klimatyczną do 2050 roku.

Oznacza to, że zostanie zachowana równowaga między wyemitowanymi gazami cieplarnianymi a pochłoniętymi z atmosfery przez tak zwane pochłaniacze ditlenku węgla. Aby zrealizować ten cel, należy dokonać transformacji w strefie społeczno-gospodarczej w Europie. Do wytwarzania niskoemisyjnej energii potrzebne jest wdrożenie nowych technologii, które pozwoliłyby na identyfikowanie, planowanie i rozszerzanie możliwości, jakie niosą odnawialne źródła energii (OZE). Najbardziej pożądanym jest zielony wodór, który jest otrzymywany m.in. poprzez elektrolizę wody w procesie wykorzystującym energię z odnawialnych źródeł energii. Dekarbonizacja gospodarki może być osiągnięta za pomocą zielonego wodoru, który według Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking (FCH JU) jest definiowany jako wodór produkowany z odnawialnych źródeł energii, które wytwarzają nie więcej niż 36,4 g CO₂/MJ. Wodór ma zastosowanie w przemyśle, energetyce, ciepłownictwie i transporcie. Jest wykorzystywany jako surowiec, paliwo, nośnik i magazyn energii. Wodór można magazynować krótko- i długoterminowo, co pozwala na stabilizowanie systemu energetycznego.

Celem pracy było opisanie i scharakteryzowanie wodoru jako nośnika energii. Omówiono sytuację rynkową wodoru w Europie i na świecie. Przedstawiono możliwości produkcji wodoru w zależności od źródła pochodzenia oraz sposoby jego magazynowania, uwzględniając stan skupienia oraz geologiczne możliwości jego przechowywania. Przedstawiono i scharakteryzowano założenia planu działania Unii Europejskiej w ramach Zielonego Ładu na podstawie danych publikowanych przez Komisję Europejską w zakresie dekarbonizacji Europy do 2050 roku. Ponadto dokonano analizy wybranych przedsiębiorstw, które wdrażają w Polsce projekty dotyczące rozwoju rynku wodorowego poprzez m.in. budowanie stacji tankowania, elektrolizerów oraz magazynów wodoru i ogniw paliwowych.

SŁOWA KLUCZOWE: wodór, odnawialne źródła energii, magazynowanie wodoru, Europejski Zielony Ład



8–10 grudnia 2021

Wprowadzenie

Wodór jest najbardziej rozpowszechnionym pierwiastkiem we Wszechświecie, jednym z najczęściej występujących i najlżejszym pierwiastkiem na Ziemi. Zawiera prawie trzykrotnie większą energię w jednostce masy niż benzyna. Ze względu na swoją reaktywność wodór występuje w formie cząsteczkowej H_2 jako bezwonny i nietoksyczny gaz. Woda jest głównym źródłem wodoru i w celu jego uzyskania w formie atomowej stosuje się metodę termicznego względnie elektrochemicznego rozkładu (Ściążko 2018). Do tego procesu jest potrzebna energia, aby otrzymać wodór, który może być nośnikiem energii lub paliwem. W zależności od tego, z jakich źródeł zostanie użyta energia do przerywania wiązań chemicznych wyróżniamy cztery rodzaje wodoru:

- wodór zielony – otrzymany w wyniku elektrolizy wody, z wykorzystaniem energii elektrycznej z odnawialnych źródeł energii,
- wodór niebieski – pochodzący z paliw kopalnych i oczyszczony z ditlenku węgla przy użyciu technologii sekwestracji ditlenku węgla (CCS),
- wodór fioletowy – wytwarzany z nadwyżek dostaw energii elektrycznej wytworzonej w elektrowniach atomowych,
- wodór czarny – z węgla kamiennego (Ciechanowska 2020).

Drugi podział, który stosuje Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking, uwzględnia pochodzenie oraz emisyjność danego wodoru:

- wodór zielony – wykorzystujący energię pozyskiwaną z odnawialnych źródeł energii (OZE) nieprzekraczający emisji $36,4 \text{ g CO}_2/\text{MJ}$,
- wodór niskoemisyjny – wytwarzany ze źródeł nieodnawialnych, ale nieprzekraczający emisji $36,4 \text{ g CO}_2/\text{MJ}$,
- wodór szary – emisja przekraczająca $36,4 \text{ g CO}_2/\text{MJ}$ (FCH JU 2022).

Wodór ma szerokie zastosowanie jako surowiec, paliwo lub nośnik energii i magazyn energii. Wykorzystywany jest w przemyśle, transporcie, energetyce, ciepłownictwie i motoryzacji (Mędraś 2021). Podczas jego stosowania nie powstają emisje CO_2 , a zanieczyszczenie powietrza jest minimalne. Oferuje on rozwiązanie na potrzeby dekarbonizacji procesów przemysłowych i sektorów gospodarki, w których ograniczenie emisji ditlenku węgla jest trudne do osiągnięcia (KE 2020). Zaletą wodoru jest możliwość magazynowania krótko- i długoterminowo, jest przyjazny dla środowiska i posiada duży potencjał rozwojowy. Obecnie produkcja i magazynowanie wodoru wiąże się z wysokimi kosztami, ponieważ nie został jeszcze stworzony sprawny transport, dystrybucja i odpowiedni system przechowywania. Dodatkowo silna pozycja producentów paliw kopalnych utrudnia wdrożenie systemów opartych wyłącznie na zielonym wodorku (Felseghi 2019).

Komisja Europejska (KE) stworzyła zbiór inicjatyw politycznych, których głównym celem jest redukcja emisji CO_2 i osiągnięcie neutralności klimatycznej do 2050 roku. Oznacza to, że zostanie zachowana równowaga między wyemitowanymi gazami cieplarnianymi a pochłoniętymi z atmosfery do tak zwanych pochłaniaczy



ditlenku węgla (KE 2021). Jednym z celów Unii Europejskiej (UE) jest rozwój produkcji wodoru z wykorzystaniem przede wszystkim energii wiatrowej i słonecznej. Wodór zielony jest najbardziej zbieżnym wariantem z długoterminowymi celami UE w zakresie neutralności klimatycznej oraz dążeniem do osiągnięcia zerowego poziomu emisji zanieczyszczeń, a także najbardziej spójnym ze zintegrowanym systemem energetycznym. Wodór ma kluczowe znaczenie dla realizacji zobowiązania UE, aby osiągnąć neutralność klimatyczną do 2050 roku (KE 2020).

Celem pracy było opisanie i scharakteryzowanie wodoru jako nośnika energii. Omówiono sytuację rynkową wodoru w Europie i na świecie. Przedstawiono możliwości produkcji zielonego wodoru w zależności od źródła pochodzenia oraz sposoby jego magazynowania, uwzględniając stan skupienia oraz geologiczne możliwości jego przechowywania. Przedstawiono i scharakteryzowano założenia planu działania UE w ramach Zielonego Ładu na podstawie danych publikowanych przez KE w zakresie dekarbonizacji Europy do 2050 roku. Ponadto dokonano analizy wybranych przedsiębiorstw, które wdrażają w Polsce projekty dotyczące rozwoju rynku wodowego poprzez m. in. budowanie stacji tankowania, elektrolizerów oraz magazynów wodoru i ogniw paliwowych.

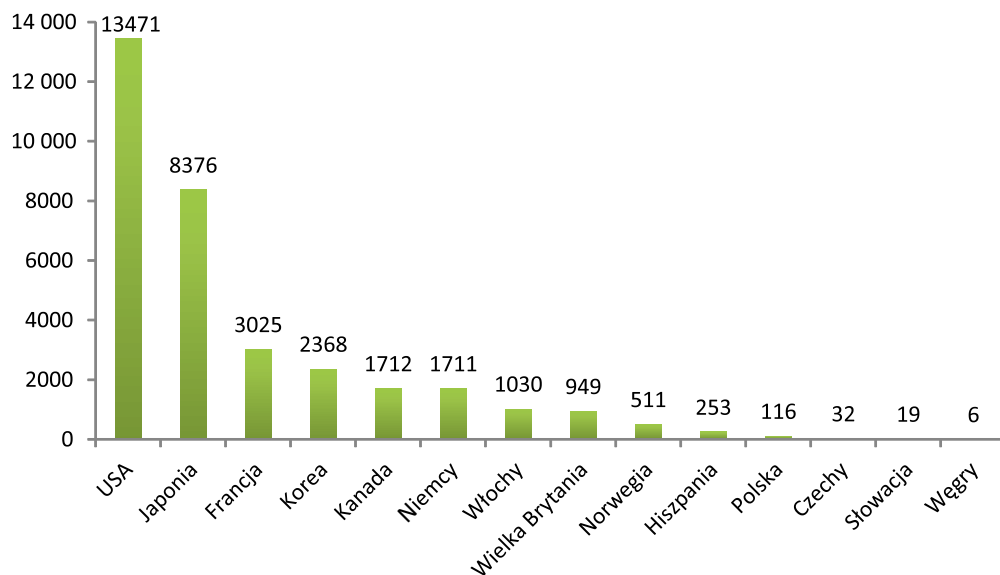
1. Rynek wodoru w Europie i na świecie

Rynek wodoru ciągle się rozwija. Jego zużycie na świecie pomiędzy 1975 a 2018 rokiem wzrosło z 29 do 115 mln ton rocznie. Prognozuje się, że do 2050 roku zapotrzebowanie roczne na energię wodorową wzrośnie dziesięciokrotnie (Chmielniak 2021). Prawdopodobnie rozwój rynku wodoru i jego użycie będzie znajdować się w pobliżu miejsc instalacji wytwórczych. Jeżeli nastąpi wzrost popytu w najbliższych latach, to będzie rosło znaczenie transportu wodoru (Suski 2021).

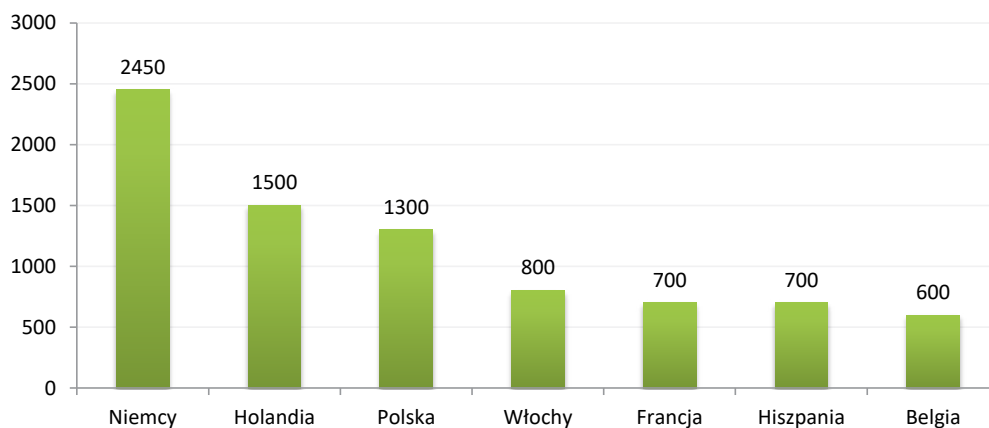
Według obliczeń przedstawionych przez Polski Instytut Ekonomiczny (PIE 2020) na podstawie danych Międzynarodowej Agencji Energetycznej (IEA) od 2002 roku przeznaczono ponad 37 mld złotych na badania i rozwój wodoru i ogniw paliwowych (rys. 1). Na szczycie uplasowały się Stany Zjednoczone oraz Japonia, które kolejno przeznaczyły prawie 13,5 mld i ponad 8 mld złotych. Z krajów europejskich najwięcej środków przeznaczyły Francja, Niemcy i Włochy na sumę blisko 5,8 mld złotych.

Według danych przedstawionych przez Hydrogen Europe (HE 2020) pod koniec 2018 roku w Europie największą produkcję wodoru odnotowały Niemcy, które osiągnęły prawie 2,5 Mt w ciągu roku, co stanowi 21% całkowitej produkcji (rys. 2). Na kolejnych miejscach znalazły się odpowiednio Holandia (1,5 Mt), Polska (1,3 Mt, 11%), Włochy (0,8 Mt, 7%), Francja i Hiszpania (0,7 Mt, 6%) oraz Belgia (0,6 Mt, 5%). W większości krajów dominuje produkcja na własne potrzeby. Większa część wodoru na polskim rynku pochodzi z nadwyżek mocy wytwórczych w zakładach chemicznych i rafineryjnych albo jest sprowadzana z zagranicy, głównie z Niemiec i Czech (HE 2020).

8–10 grudnia 2021



Rysunek 1.
Wydatki od 2002 r. na badania i rozwój w dziedzinie wodoru i ogniw paliwowych
(w mln PLN) (opracowanie własne na podstawie PIE 2020)

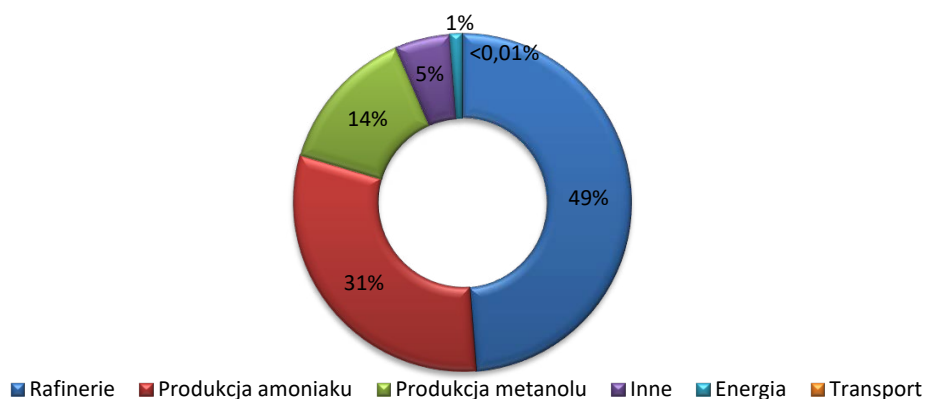


Rysunek 2.
Całkowita produkcja wodoru w kraju (w tys. ton) (HE 2020)

Całkowite zapotrzebowanie na wodór w 2019 roku oszacowano na 8,4 Mt (rys. 3). Największy udział w zapotrzebowaniu na ten pierwiastek pochodził z rafinerii, która odpowiadała za 49% (4,08 Mt) całkowitego zużycia wodoru, następnie przemysł amoniakalny odpowiadał za 31% (2,58 Mt). Te dwa sektory odpowiadały za 4/5 całkowitego zużycia wodoru w strefie Europejskiego Obszaru Gospodarczego. Przemysł



chemiczny zużywał około 12% głównie do produkcji metanolu. Pojawiające się zastosowania dla czystego wodoru, np. w transporcie, stanowią znikomą część rynku (<0,01% w 2019 roku) (HE 2021).



Rysunek 3.
Zużycie wodoru według sektorów w Europie na koniec 2019 roku (HE 2021)

2. Europa zielonego wodoru

Europejski Zielony Ład (EZŁ) to projekt reform polityki klimatycznej, którego głównym celem jest osiągnięcie neutralności klimatycznej w UE do 2050 roku. W lipcu 2020 roku Komisja Europejska wydała komunikat dotyczący strategii w zakresie wodoru na rzecz Europy neutralnej dla klimatu. Zostały w nim przedstawione plany i cele strategiczne dla rozwoju ekosystemu wodorowego zgodne z założeniami EZŁ. Do osiągnięcia tych celów konieczna jest współpraca podmiotów publicznych i prywatnych, inwestycji w zakresie badań naukowych, dopracowania technologii pozyskiwania wodoru oraz zaprojektowania i stworzenia odpowiedniej infrastruktury. Priorytetem UE jest rozwój produkcji wodoru odnawialnego z naciskiem na wykorzystanie energii wiatrowej i słonecznej, czyli tzw. wodór odnawialny lub wodór zielony (KE 2020). Do wytworzenia tego rodzaju wodoru potrzebne są elektrolizery, dzięki którym powstaną nowe miejsca pracy oraz nastąpi wzrost gospodarczy.

Proces wdrażania wodoru jako jednego z elementów EZŁ jest podzielony na trzy fazy:

- I faza – zainstalowanie zasilanych OZE elektrolizerów o mocy co najmniej 6 GW mogących wyprodukować 1 mln ton wodoru odnawialnego do 2024 roku. Faza ta zakłada m.in. zwiększenie produkcji elektrolizerów. W celu rozpowszechnienia wodoru, wymagane jest budowanie stacji tankowania wodoru dla autobu-



- sów napędzanych wodorowymi ogniwami paliwowymi oraz w późniejszym etapie samochodów ciężarowych. Elektrolizery w tym przypadku będą potrzebne do lokalnego zaopatrywania rosnącej liczby stacji tankowania wodoru;
- II faza – zainstalowanie elektrolizerów o mocy 40 GW, które mogą wyprodukować 10 mln ton wodoru do 2030 roku. Zakłada się, że wodór stanie się integralną częścią systemu energetycznego. W tym czasie wodór odnawialny powinien stawać się coraz bardziej konkurencyjny, pod względem kosztów w stosunku do innych form produkcji wodoru;
 - III faza – wdrażanie na dużą skalę technologii do wszystkich sektorów, w których trudno doprowadzić do obniżenia emisyjności do 2050 roku. Zakłada się, że technologie związane z wodorem odnawialnym staną się uprzemysłowione na dużą skalę (KE 2020).

W celu przyspieszenia realizacji celów EZŁ wymagana jest współpraca z sąsiednimi krajami oraz regionami. Takie działania pozwolą na poprawienie dywersyfikacji dostaw oraz pomogą w projektowaniu stabilniejszych oraz bezpieczniejszych łańcuchów dostaw. Planuje się zainwestować łącznie w wodór odnawialny w Europie do 2050 roku 180–470 mld EUR, z tego 3–18 mld EUR w niskoemisyjny wodór z paliw kopalnych. Według szacunków czysty wodór będzie w stanie zaspokoić 24% światowego zapotrzebowania na energię do 2050 roku przy założeniu, że roczna sprzedaż wodoru wyniesie 630 mld EUR (KE 2020).

Strategia EZŁ dotyczy również transportu, który odpowiada za 25% emisji gazów cieplarnianych w UE, dlatego istotne jest, aby rozwijać odpowiednio infrastrukturę transportu wodoru poprzez rurociągi oraz transport drogowy i kolejowy. Planuje się, aby źródła pozwalające na wytwarzanie wodoru znajdowały się w stosunkowo bliskiej odległości od źródeł OZE. Infrastruktura gazowa w dużej mierze może być wykorzystana do transportu wodoru, zwłaszcza gdy zmniejszy się w przyszłości popyt na gaz ziemny. Aby osiągnąć ten cel, potrzebne jest wypracowanie wspólnych norm technicznych dotyczących odpowiednich norm jakościowych wodoru oraz jego transportu i magazynowania (Adruszkiewicz 2021). System energetyczny w krajach UE różni się między sobą infrastrukturą, rodzajami nośników energii, strukturą zużycia energii oraz normami. EZŁ podkreśla, że istotne jest przekształcenie systemów, tak aby zmniejszyć występujące różnice w krajach członkowskich. Zintegrowany system pozwoli nadać wspólny kierunek, aby osiągnąć cel dekarbonizacji Europy (Ciechanowska 2020).

3. Magazynowanie i transport wodoru

Celem magazynowania wodoru jest w głównej mierze minimalizacja kosztów związanych z dostarczaniem wodoru. Magazynowanie wodoru jest bardzo trudnym wyzwaniem, ze względu na bardzo niską gęstość tego pierwiastka: 1 kg wodoru



w stanie gazowym zajmuje ponad 11 m^3 w temperaturze pokojowej i ciśnieniu normalnym. Aby przechowywanie wodoru w magazynach było ekonomicznie korzystne, należy zwiększyć gęstość przechowywania. Wodór zależnie od wielu czynników można magazynować na wiele możliwych sposobów.

- Magazynowanie wodoru w gazowym stanie skupienia

Magazynowanie wodoru odbywa się zarówno w magazynach pod ziemią pod ciśnieniem do 200 barów, jak i na powierzchni ziemi w zbiornikach do 100 barów. Jednym z rozwiązań do magazynowania wodoru są metalowe kontenery; w przypadku tego rozwiązania trzeba liczyć się z dużymi kosztami inwestycyjnymi, natomiast z drugiej strony jest to stabilny sposób magazynowania oraz można to rozwiązanie wykorzystywać niezależnie od lokalizacji. Do magazynowania wodoru można używać tych samych typów zbiorników co do magazynowania gazu ziemnego, takich jak:

- gazometr – przechowywanie pod ciśnieniem nieco wyższym niż ciśnienie atmosferyczne;
- kuliste zbiorniki ciśnieniowe – maksymalne ciśnienie przechowywania to około 20 barów;
- rurociągi – maksymalne ciśnienie przechowywania to około 100 barów.

Biorąc pod uwagę aspekt wyższego ciśnienia przechowywania, najkorzystniejszą opcją jest magazynowanie wodoru w rurach. Rury mogą mieć długość nawet kilku kilometrów. Przy użyciu średnicy i ciśnienia istniejących rur, w których obecnie magazynuje się gaz ziemny, na każdy kilometr rurociągu przypadałoby około 12 t wodoru. Problemem technicznym jest zjawisko kruchości wodorowej, która wpływa negatywnie na właściwości mechaniczne materiałów stalowych. To sprawia, że konstrukcja staje się o wiele droższa dla rur wodorowych (Andersson 2019).

- Ciekły wodór

Gęstość czystego wodoru można również zwiększyć za pomocą jego kondensacji. Dla wodoru warunkiem tego procesu jest osiągnięcie temperatury $-252,8^\circ\text{C}$ oraz ciśnienia 0,5 MPa (Rievaj 2019). Największym problemem związanym z przechowywaniem wodoru w formie ciekłej jest proces upłynniania, ze względu na to, że jest to proces energochłonny. Podczas przechowywania skroplonego wodoru bardzo istotne jest redukcje odparowywania ciekłego wodoru. Z tego względu zbiorniki przechowujące ciekły wodór składają się najczęściej z podwójnych ścian, pomiędzy którymi znajduje się próżnia. Pomiedzy ścianami występują również inne dodatkowe materiały mające na celu ochronę przed odparowywaniem wodoru. Większe kuliste zbiorniki do przechowywania ciekłego wodoru mają potencjał pomieścić powyżej 900 t ładowności, przy dziennej stracie wodoru w granicach 0,1% (Andersson 2019).

Plany EZŁ koncentrują się na wykorzystaniu odnawialnego wodoru w sieciach energetycznych, który będzie dodawany do metanu albo stanowił samodzielny element energetyczny. W tym miejscu konieczne jest stworzenie systemu magazynowania wodoru, aby zapewnić ciągłość dostawy energii. Magazyny wodoru potrzebują setek tysięcy metrów sześciennych, dlatego obiekty geologiczne będą głównie wykorzystywane do magazynowania wodoru. Ważne jest, aby takie obiekty były szczelne,



stabilne pod względem procesów chemicznych oraz biologicznych i ze względów ekonomicznych odpowiednio blisko położone od infrastruktury wodorowej. Obiekty geologiczne w Polsce nadające się na magazynowanie wodoru to: kawerny solne, wyeksploatowane złoża gazu i zawadnione struktury porowate (Such 2020).

Paliwo wodorowe może być wykorzystywane w transporcie. Do tego są potrzebne odpowiednie zbiorniki magazynujące wodór w pojeździe, aby zapewnić bezpieczeństwo. Ze względu na wodorowe ogniwa paliwowe, w których przebiega reakcja łączenia wodoru i tlenu, konieczna jest wysoka szczelność zbiorników (Graff 2020). Toyota w swojej ofercie posiada samochód Mirai o napędzie wodorowym. Testy jakościowe i bezpieczeństwa były wykonywane przez 10 lat zanim pojazd został dopuszczony na rynek. Zbiorniki wodorowe składają się z trójwarstwowej struktury: włókna węglowego, wzmocnionego tworzywa oraz włókna szklanego pokrywającego powierzchnię zbiornika (Toyota 2022).

Polska Strategia Wodorowa do roku 2030 zakłada m. in. rozwój stacji tankowania oraz bunkrowania wodoru, zaznaczając, że powstaną przynajmniej 32 takie stacje. Wodór jako paliwo ma być wykorzystywane w transporcie miejskim, drogowym, kolejowym, a w przyszłości w lotnictwie (MKiŚ 2021). Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej przyznał MPK Poznań sp. z o.o. dofinansowanie na zakup 25 autobusów wodorowych. Pierwsze autobusy mają wyruszyć w drugim półroczu 2023 roku. Obecne plany dostawy wodoru oraz tankowanie pojazdów będą realizowane przez podmiot zewnętrzny (MPK Poznań 2022).

4. Projekty wodorowe

Badanie nad rozwojem technologii wodoru nisko- oraz zeroemisyjnego prowadzone są na całym świecie. W ostatnich latach w Polsce prężnie rozwija się wdrażanie gospodarki wodorowej w życie – pojawiły się różnorodne projekty, których celem jest zastosowanie tej technologii, aby obniżyć szkodliwą emisję (PIE 2020).

Polski Koncern Naftowy ORLEN do 2030 roku planuje zainwestować 7,4 mld zł, aby rozwinąć niskoemisyjny wodór oparty na OZE. Strategia będzie obejmowała cztery obszary: mobilność, rafinerię i petrochemię, badania i rozwój oraz przemysł i energetykę. Grupa Orlen chce zainstalować około 0,5 GW nowych mocy wytwórczych wodoru. Dzięki temu powstanie ponad 100 stacji tankowania wodoru głównie na terenie Polski, Słowacji i Czech oraz 10 hubów wodorowych, które będą wytwarzać około 60 kt nisko- i zeroemisyjnego wodoru rocznie. Pierwszy hub powstał w 2021 roku w Trzebini, który produkuje szary wodór przeznaczony dla transportu, ale w ciągu najbliższych lat do jego produkcji będą wykorzystywane OZE. Kolejne huby powstaną m.in. we Włocławku oraz Płocku. Technologia magazynowania i wykorzystania ditlenku węgla pozwoli obniżyć emisję 120 kt wodoru z instalacji produkcyjnych w Płocku. Inwestycje pozwolą do 2030 roku rozwinąć produkcję zie-



lonego wodoru wykorzystywanego w Grupie Orlen. Szacuje się, że prawie połowa wodoru będzie pochodziła z OZE (Orlen 2022).

Grupa Lotos uruchomiła program inwestycyjny „Green H2”, w zakresie programu zaplanowana jest wielkoskalowa instalacja złożona z elektrolizerów, magazynów wodoru i ogniw paliwowych lub turbin wodorowych, zarządzanych przez innowacyjne programy. Program składa się z projektu pilotażowego oraz trzech faz:

- Projekt pilotażowy obejmuje lata 2020–2023, mający na celu stworzenie instalacji elektrolizy w mniejszej skali, rozbudowaną o dodatkowe funkcjonalności jak magazyn wodoru oraz ogniwa paliwowe;
- I Faza obejmuje lata 2020–2025, mająca na celu stworzenie wielkoskalowej instalacji wodorowej w celu budowy know-how; produkcja wodoru głównie na potrzeby rafineryjne;
- II Faza obejmuje lata 2025–2030, mająca na celu rozbudowę instalacji do dużej skali; dostawy wodoru dla rafinerii i transportu niskoemisyjnego;
- III Faza obejmuje lata 2030–2040, w tej fazie Grupa Lotos planuje zostać regionalnym liderem produkcji i dystrybucji wodoru; dostarczać wodór dla transportu niskoemisyjnego, energetyki i rafinerii oraz zatłaczać wodór do sieci gazowej (LOTOS 2020).

Polskie Górnictwo Naftowe i Gazownictwo w 2020 roku zaczęło planować możliwości wykorzystania wodoru w energetyce i transporcie. Dodatkowo chcą zbadać możliwość magazynowania i transportu wodoru gazociągami. Projekt Hydra Tank zakłada uruchomienie stacji badawczej tankowania pojazdów wodorowych we współpracy z polsko-brytyjskim konsorcjum. PGNiG chce wykorzystać energię elektryczną generowaną przez panele fotowoltaiczne, aby w 2022 roku produkować zielony wodór. Instalacja ma powstać w ramach projektu InGrid. New Fuel Lab to planowana działalność analityczna, która ma badać czystość produkowanego wodoru jako pierwsza w Polsce (PGNiG 2020).

Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej zamierza przekazać 1,87 mld zł na rozwój infrastruktury ładowania i tankowania pojazdów bezemisyjnych. 870 mln zł zostanie zainwestowane w ładowarki i stacje wodoru, a pozostałe środki zostaną przekazane na rozwój sieci elektroenergetycznych. W 2022 roku rozpoczęto nabór wniosków do udziału w programie. Projekt zakłada stworzenie m.in. 1700 stacji ładowania pojazdów elektrycznych oraz 20 stacji wodorowych (NFOŚiGW 2021).

Podsumowanie

Wodór jest ekologicznym rozwiązaniem, aby zredukować emisję zanieczyszczeń trafiających do środowiska. W trakcie spalania wodoru nie wytwarza się ditlenek węgla, a jego jedyną pozostałością jest woda. Szczególnie ważny jest zielony wo-



dór, który powstaje przy wykorzystaniu energii pochodzącej z OZE. Dzięki ogniom paliwowym może być wykorzystywany w sektorach takich jak transport czy energetyka. Wodór jako nośnik energii jest kluczowy do zrealizowania strategii EZŁ. W tym celu ważne jest wprowadzenie odpowiednich norm technicznych dotyczących transportu i magazynowania wodoru oraz stworzenie współpracy pomiędzy państwami, aby rozwinąć gospodarkę wodorową, zintegrować system transportu i usprawnić łańcuch dostaw. Wodór można przechowywać zarówno w stanie ciekłym, jak i gazowym a obiekty geologiczne pozwalają na magazynowanie setek tysięcy metrów sześciennych wodoru. Prowadzone są liczne badania nad rozwojem wodoru, a jego zużycie z roku na rok rośnie. Przykładami organizacji, które prowadzą badania to, m.in. Polski Koncern Naftowy ORLEN, Grupa Lotos, NFOŚiGW oraz Polskie Górnictwo Naftowe i Gazownictwo. KE w rozporządzeniu dotyczącym strategii w zakresie wodoru na rzecz Europy neutralnej dla klimatu szacuje, że do 2050 roku wodór będzie w stanie zaspokoić prawie jedną czwartą zapotrzebowania na energię na świecie przy rocznej sprzedaży w wysokości 630 mld EUR. Ważne jest, aby rozwijać infrastrukturę transportu wodoru oraz transport drogowy i kolejowy. Do zrealizowania tego celu można wykorzystać infrastrukturę gazową i transportować wodór na dalekie odległości za pomocą rurociągów. Przedsiębiorstwa angażują się w rozwijanie infrastruktury i rynku wodoru. Powstają projekty i inwestycje, które pozwolą między innymi na budowanie stacji tankowania wodoru oraz elektrolizatorów.

LITERATURA

- Andersson J. i Grönkvist S. (2019) Large-scale storage of hydrogen. *ScienceDirect International Journal of Hydrogen Energy* 44(23), 11901–11919, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.063.
- Andruszkiewicz M. (2021) Wodór jako element dekarbonizacji gospodarki w świetle strategii wodorowej Unii Europejskiej i Polski. *Nowa Energia* 3(79)/2021, 54–58.
- Chmielniak T. (2021) Wodór w energetyce. Czy i jakie technologie? Czyli wszystko, co trzeba wiedzieć o nowym globalnym źródle energii. *Magazyn Polskiej Akademii Nauk* 1/65/2021, DOI: 10.24425/academiaPAN.2021.136851.
- Ciechanowska M. (2020) Europejski Zielony Ład wyzwaniem dla transformacji polskiego przemysłu naftowego i gazowniczego. *Nafta-Gaz* 2020 10, 757–761, DOI: 18668/NG.2020.10.12.
- Ciechanowska M. (2020) Strategia w zakresie wodoru na rzecz Europy neutralnej dla klimatu. *Nafta-Gaz* 2020 12, 951–954, DOI: 10.18668/NG.2020.12.09.
- FCH JU (Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking) (2022) CLARIFICATION ON COMPLIANCE WITH CERTIFY GREEN HYDROGEN CRITERIA FOR FCH JU PROJECTS. [Online] <https://www.fch.europa.eu/news/clarification-compliance-certify-green-hydrogen-criteria-fch-ju-projects> [Dostęp: 21.04.2022].
- Felseghi R., Carcadea E., Raboaca M., Trufin C. i Filote C. (2019) Hydrogen Fuel Cell Technology for the Sustainable Future of Stationary Applications. *Energies* 2019, 12, DOI: 10.3390/en12234593.



- Graff M. (2020) Wodór jako paliwo – zalety i wady. TTS Technika Transportu Szynowego 5–6/2020, 16–28.
- HE (Hydrogen Europe) (2020) Hydrogen Generation Capacity. Clean Hydrogen Monitor 2020 report. [Online] <https://hydrogeneurope.eu/reports/> [Dostęp: 22.02.2022].
- HE (Hydrogen Europe) (2021) Hydrogen Demand and Production Capacity. Clean Hydrogen Monitor 2021 report. [Online] <https://hydrogeneurope.eu/reports/> [Dostęp: 22.02.2022].
- KE (Komisja Europejska) (2020) Strategia w zakresie wodoru na rzecz Europy neutralnej dla klimatu, Bruksela, 8.7.2020, COM(2020) 301 final. [Online] <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/pl/TXT/?uri=CELEX:52020DC0301> [Dostęp: 08.07.2020].
- KE (Komisja Europejska) (2021) Pathway to a Healthy Planet for All EU Action Plan: 'Towards Zero Pollution for Air, Water and Soil', Brussels, 12.5.2021, COM(2021) 400 final. [Online] <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A52021D-C0400&qid=1623311742827> [Dostęp: 12.05.2020].
- LOTOS (2020) LOTOS chce produkować zielony wodór. [Online] https://www.lotos.pl/322/p,174,n,5178/centrum_prasowe/aktualnosci/lotos_chce_produkowac_zielony_wodor?fbclid=IwAR2ilZeUcDKi-p0eRt_WRi7ln0dCkOF_65a9UEBNsbZJy8PNay-1zFj-KV5g [Dostęp: 18.12.2020].
- Mędraś K. (2021) Techniczne, ekonomiczne i prawne aspekty magazynowania energii z OZE ze szczególnym uwzględnieniem wodoru. Nowa Energia 4(80), 47–53.
- MKiŚ (Ministerstwo Klimatu i Środowiska) (2021) Polska strategia wodorowa do roku 2030 z perspektywą do 2040 r. Załącznik do uchwały nr 149 Rady Ministrów z dnia 2 listopada 2021 r. (poz 1138). [Online] <https://www.gov.pl/web/klimat/polska-strategia-wodorowa-do-roku-2030> [Dostęp: 02.11.2021].
- MPK Poznań (2022) MPK Poznań zamierza kupić 25 autobusów wodorowych. [Online] <https://www.mpk.poznan.pl/aktualnosci/4584-mpk-pozna-zamierza-kupi-25-autobusow-wodorowych> [Dostęp: 19.01.2022].
- NFOŚiGW (Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej) (2021). [Online] <https://www.gov.pl/web/nfosigw/nfosigw-przeznaczy-187-mld-zl-na-rozwoj-infrastruktury-ladowania-elektrykow-i-stacji-tankowania-wodoru> [Dostęp: 29.11.2021].
- Orlen (2022) Grupa ORLEN inwestuje w wodór. [Online] <https://www.orlen.pl/pl/o-firmie/media/komunikaty-prasowe/2022/luty/Grupa-ORLEN-inwestuje-w-wodor> [Dostęp: 02.02.2022].
- PGNiG (Polskie Górnictwo Naftowe i Gazownictwo) (2020) Startuje nowy program wodorowy PGNiG. [Online] <https://pgnig.pl/aktualnosci/-/news-list/id/startuje-nowy-program-wodorowy-pgnig/newsGroupId/10184> [Dostęp: 12.05.2020].
- PIE (Polski Instytut Ekonomiczny) (2020) Gospodarka wodorowa w Polsce. Policy paper 5/2020. [Online] https://pie.net.pl/wp-content/uploads/2021/01/PIE-PP_Wodor.pdf [Dostęp: 21.01.2021].
- PIE (Polski Instytut Ekonomiczny) (2020) Wartość rynku wodoru osiągnie w 2022 r. 600 mld zł – 35 proc. więcej niż w 2015 r. PIE Report 2020. [Online] <https://pie.net.pl/wartosc-ryнку-wodoru-osiagnie-w-2022-r-600-mld-zl-35-proc-wiecej-niz-w-2015-r/> [Dostęp: 30.06.2020].
- Rievaj V., Gaňa J. i Synák F. (2019) Is hydrogen the fuel of the future? ScienceDirect Transportation Research Procedia 40 (2019), 469–474, DOI: 10.1016/j.trpro.2019.07.068.
- Such P. (2020) Magazynowanie wodoru w obiektach geologicznych. Nafta-Gaz 2020 11, 794–798, DOI: 10.18668/NG.2020.11.04.



8–10 grudnia 2021

- Suski P. (2021) Kierunki rozwoju regulacji dotyczących infrastruktury do transportu wodoru. *Nowa Energia* 2(78)/2021, 37–39.
- Ściążko M., Smółka B. i Wenecki T. (2018) Perspektywy wodoru w transporcie i energetyce. *Nowa Energia* 3(63)/2018, 7–11.
- Toyota (2022) Toyotę Mirai przez Europę. Pierwsza taka podróż auta elektrycznego napędzanego wodorem. [Online] <https://www.toyota.pl/new-cars/mirai/> [Dostęp: 22.02.2022].

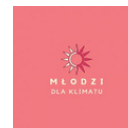


ORGANIZATOR



Instytut Gospodarki
Surowcami Mineralnymi
i Energią
Polskiej Akademii Nauk

PARTNERZY



PATRONAT HONOROWY



Minister
Edukacji i Nauki



PATRONAT



Narodowe Centrum
Badań i Rozwoju



Publikacja współfinansowana przez NAWA w ramach projektu „Monitorowanie gospodarki wodno-ściekowej w kontekście realizacji założeń gospodarki o obiegu zamkniętym” (MonGOS)

MonGOS



NARODOWA AGENCJA
WYMIANY AKADEMICKIEJ