NAUKA, BADANIA I DONIESIENIA NAUKOWE 2019

NAUKI TECHNICZNE I ŚCISŁE

Część II

ISBN 978-83-953882-3-1

Nauka, Badania i Doniesienia Naukowe

2019

Nauki techniczne i ścisłe

Część II

Idea Knowledge Future

Świebodzice, 2019

Redakcja
mgr inż. Tobiasz Wysoczański

Opracowanie materiałów
dr inż. Katarzyna Dereń

ISBN 978-83-953882-1-7
ISBN (całość kolekcji) 978-83-953882-0-0

Wydawca: Idea Knowledge Future

Spis treści

Kryteria wyboru środków transportuna przykładzie miasta Szczecin w świetle badań pierwotnych
Borecka Nicola, Jarmuł Paweł, Swatowski Damian 6
Szybkość usuwania azotu i fosforu z syntetycznych ścieków ogrodniczych
Kamil Łukasz Bryszewski 16
Wykorzystanie procesów elektrochemicznych do usuwania azotu i fosforu ze ścieków
Kamil Łukasz Bryszewski 26
Mechanizm dezaktywacji bakterii w wyniku fotokatalitycznego działania TiO_2
Mateusz Dubicki, Ewelina Kusiak-Nejman 35
Odsalanie wody przy zastosowaniu procesu destylacji membranowej
Patrycja Idziaszek 44
Tlenek tytanu (IV) – fotokataliza heterogeniczna
Daria Kądziołka 56
Fotokatalityczne usuwanie metali ciężkich ze środowiska wodnego
Daria Kądziołka 66
NMR analysis of the 14-3-3 protein
Marta Kolonko 75
Statystyczna analiza decyzji jako metoda wspomagania podejmowania decyzji w warunkach niepewności
Jakub Kubiczek 86
Drukowane struktury energochłonne – badania i zastosowanie
Michał Kucewicz 97
Wpływ polityki energetycznej Unii Europejskiej na rozwój transportu kolejowego w Polsce
Dominik Kuryło, Kacper Nowacki, Marcin Rabe 107
Analysis of applications of additive manufacturing in the production of pharmaceuticals
Julia Mika, Martyna Adach, Viktoria Hoppe, Patrycja Szymczyk 116
Badanie percepcji barwy dźwięku przez osoby z niedosłuchem starczym
Małgorzata Muth, Maurycy Kin 126
Przestrzeń mieszkalna dla osób bezdomnych względem obowiązującego prawa w Polsce i w Zjednoczonym Królestwie. Analiza porównawcza
Magdalena Podczaska 136
Różnorodność paliw gazowych – biogaz jako substytut gazu ziemnego
Mathias Romańczyk 145

Potencjał nawozowy fosforowych surowców odpadowych oraz mikroorganizmów solubilizujących
Marcin Sojka, Agnieszka Saeid 159
Wpływ wygrzewania stali C45 na zmiany struktury oraz właściwości mechanicznychw warstwie wierzchniej materiału stosowanego w elementach układu kierowniczego
Krzysztof Surma..... 168
Koncepcja rozwoju osadnictwa mobilnego z wykorzystaniem morskich szlaków komunikacyjnych
Mikołaj Szurlej..... 182
O koncepcjach czasu- pogranicze fizyki i filozofii
Agnieszka Matylda Schlichtinger, Jan Mateusz Szyller 192
Lunarium – stacja księżycowa. Studium projektowe
Witold Szymański, Karol Wojtkowski, Michał Kiela..... 201
Biozgodne formulacje kosmetyczne stabilizowane przez surowce naturalne
Ewelina Waglewska, Urszula Bazylińska 214
Energetyczne i ekonomiczne aspekty zastosowania nowoczesnych technologii energetycznych w budownictwie
Sylwia Złowodzka..... 225

Kryteria wyboru środków transportuna przykładzie miasta Szczecin w świetle badań pierwotnych

Borecka Nicola [(1)], Jarmuł Paweł [(1)], Swatowski Damian [(1)]

[1] Wydział Zarządzania i Ekonomiki Usług, Uniwersytet Szczeciński, Szczecin
Borecka Nicola: nicola0@op.pl

Streszczenie
W artykule przedstawiono transport indywidualny oraz komunikację miejską, jako podstawę formy mobilności mieszkańców na przykładzie miasta Szczecin. Zawiera część teoretyczną oraz empiryczną. Pierwsza część przedstawia definicje: transportu, infrastruktury transportu, transportu własnego, komunikacji miejskiej, kongestii oraz funkcje transportu. W części empirycznej przedstawiono ankietę, prezentującą kryteria wyboru transportu. Wskazano przyczyny wyboru danego środka transportu, uwarunkowania wyboru środków transportu przez pasażerów, uwzględniając takie cechy wyboru jak częstotliwość korzystania z transportu i występowania kongestii na drogach oraz ocenę poziomu komunikacji miejskiej na terenie miasta Szczecin. W ankiecie respondenci mogli również przedstawić zmiany, które można wprowadzić w komunikacji miejskiej Szczecina, w celu podniesienia jej, jakości.

Słowa kluczowe: środki transportu, transport indywidualny, komunikacja miejska, Szczecin

The criteria of choosing the means of transport on an example of the city of Szczecin in the light of primary research

Summary
The article presents individual transport and public means of transport as basics of inhabitants' mobility on an example of the city of Szczecin. The article consists of a theoretical part and an empirical part. The first part contains the definition of transport, infrastructure of transport, individual transport, public means of transport, congestion and functions of transport. In the empirical part a survey was conducted, which shows the criteria of choosing a form of transport. The causes of choosing a particular way of travelling and conditions of picking the means of transport by passangers were shown, which include such selection criteria like frequency of travelling and encountering road congestion. The article also contains an evaluation of public transport in the area of Szczecin. In addition, the survey includes an evaluation of public transport in Szczecin, In addition, the respondents could suggest possible changes to public transport in Szczecin that may improve its quality.

Keywords: Means of transport, private transport, public transport, Szczecin

1. Wstęp

W Polsce, w tym na obszarach miejskich, widoczny jest trend wzrostu samochodów osobowych (rosnący wskaźnik motoryzacji). Skutkiem jest spadek przepustowości infrastruktury drogowej, czego efektem jest spadek prędkości poruszania się oraz nasilająca się kongestia. Ograniczenia na drodze prowadzą do wyższego obciążenia infrastruktury transportu drogowego miasta, co niesie za sobą wyższe koszty jej utrzymania oraz krótszy czas żywotności.

Alternatywą dla transportu własnego jest komunikacja miejska, która z założenia powinna być tania, ogólnodostępna oraz powszechna. Dzięki środkom komunikacji miejskiej

mieszkańcy mogą swobodnie przemieszczać się w stosunkowo krótszym czasie także względem środków transportu indywidualnego, jak i po niższych kosztach.

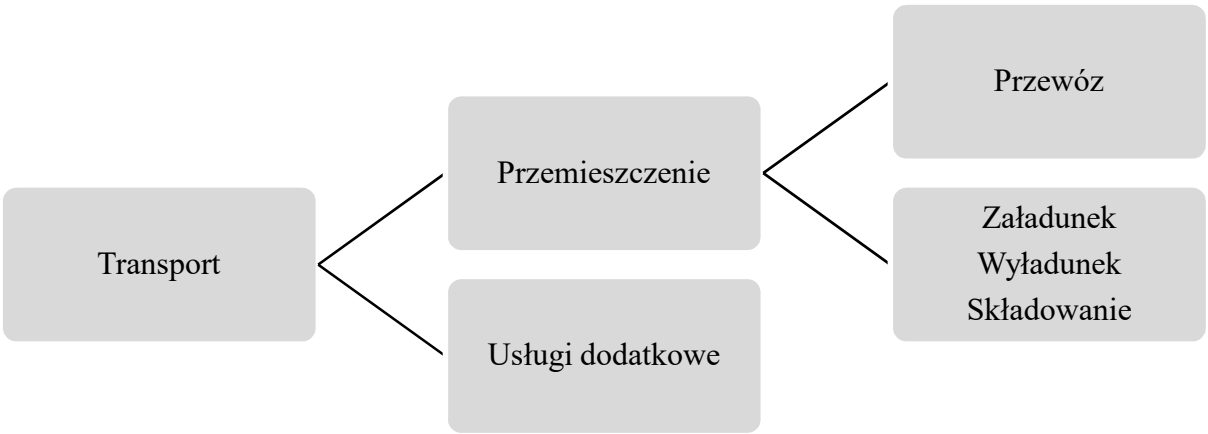
2. Teoretyczne aspekty transportu

Wraz z rozwijającą się technologią wzrasta znaczenie transportu. Jest on nieodzowną częścią życia społeczeństwa. Przemieszczanie się stało się codziennością dla wszystkich ludzi żyjących w dużych miastach.

Transport związany jest z przemieszczaniem ładunków oraz ludzi w przestrzeni przy wykorzystaniu odpowiednich środków transportu (indywidualnego oraz zbiorowego). Obejmuje zarówno samo przemieszczenie z miejsca na miejsce, jak i wszelkie czynności konieczne do osiągnięcia tego celu, tj. czynności ładunkowe (załadunek, wyładunek, przeładunek), oraz czynności manipulacyjne (np. opłaty).Transport może być analizowany w trzech ujęciach (Tomanek2004), (Grzywacz 1989):

- czynnościowym, jako działalność polegająca na przemieszczaniu (fizyczne przemieszczenie),
- podmiotowym, jako elementy techniczne, organizacyjne i ekonomiczne wyodrębnione zinnych działalności,
- rzeczowym, jako wyposażenie służące przemieszczaniu (infrastrukturalne, suprastrukturalne i taborowe).

Transport uwzględnia: przemieszczenie (przewóz, załadunek, wyładunek, składowanie) oraz usługi dodatkowe (Neider2008) (rysunek 1).



Rys.1. Podstawowe elementy transportu**.** Źródło: opracowanie własne na podstawie J. Neider, 2008

Transport w gospodarce narodowej pełni określone funkcje. Po pierwsze jest instrumentem wymiany dóbr i usług oraz warunkuje przemieszczanie towarów będących przedmiotem handlu. Jest również czynnikiem wzrostu PKB oraz wpływa na rozwój innych

działów gospodarki narodowej. Warunkuje rozwój lokalizacji produkcji i osadnictwa (sieć transportowa i jej poziom decydują o lokalizacji inwestycji). Kolejną pełnioną funkcją transportu jest realizacja celów społecznych, jak np. zaspokajanie potrzeb komunikacyjnych czy zwiększenie dostępności sfer życia gospodarczego, np. kultury, oświaty czy sportu (Grzywacz 1989).

Szczególnie ważną rolę w procesie integracji międzynarodowej odgrywa jeden z podstawowych elementów transportu, czyli infrastruktura transportu. W polskiej literaturze pojęcie infrastruktury określane jest, jako ogół podstawowych urządzeń i instytucji, koniecznych do prawidłowego funkcjonowania gospodarki (Mała encyklopedia PWE 1974) lub produkcyjnych działów gospodarki (Wielka encyklopedia powszechna 1965).

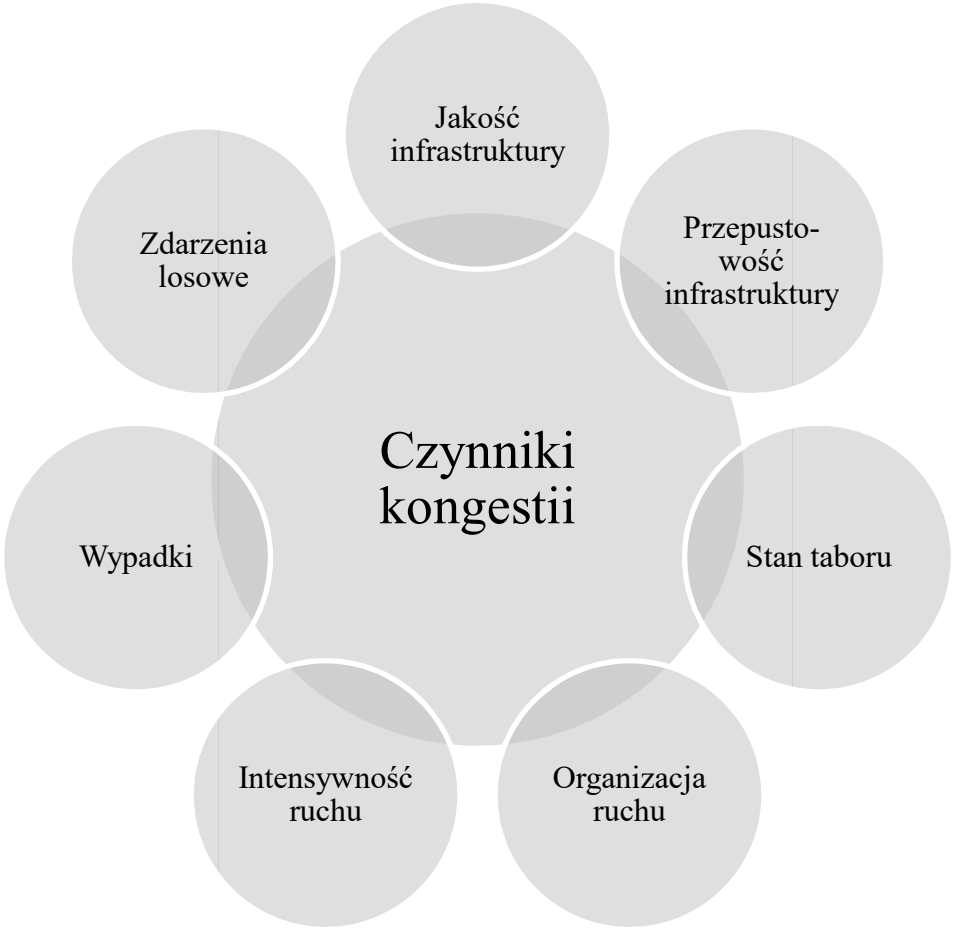
Zbyt niska przepustowość infrastruktury transportu ma wpływ na powstawanie i pogłębianie się zjawiska kongestii. Kongestia jest definiowana, jako wzajemne utrudnianie ruchu przez pojazdy w związku z istniejącą zależnością między prędkością poruszających się pojazdów a wielkością przepływów w warunkach wyczerpywania się przepustowości infrastruktury (Szołtysek 2011).

Czynniki powstawania (zwiększania) kongestii to między innymi: niedostateczna, jakość infrastruktury, niedostateczna przepustowość infrastruktury, niedobór lub zły stan taboru, zła organizacja ruchu, zbyt duża intensywność ruchu, wypadki oraz zdarzenia losowe (rysunek 2).

Wzrost liczby poruszających się pojazdów na jezdniach powoduje następstwo, jakim jest wydłużenie czasu jazdy. To z kolei przyczynia się do wzrostu długości trwania szczytów komunikacyjnych w miastach i ostatecznie powoduje zwiększenie kosztów wśród użytkowników infrastruktury. Podczas jazdy w zatłoczeniu następuje zwiększenie emisji spalin do atmosfery, w tym substancji szkodliwych, takich jak dwutlenek siarki, tlenek azotu, tlenek węgla oraz gazów cieplarnianych (Wappa 2011).

Transport własny składa się z transportu gospodarczego i indywidualnego. W transporcie gospodarczym, czyli własnym przedsiębiorstw, przewozy wykonywane są nieodpłatnie na rzecz własnego przedsiębiorstwa pozatransportowego, własnymi środkami transportu. Mogą być też świadczone odpłatne usługi na rzecz innych przedsiębiorstw, ale nie będzie to działalność podstawowa. Natomiast transport indywidualny łączy się z motoryzacją indywidualną (Koźlak 2007). Zwiększona liczba pojazdów poruszających po drogach publicznych przyczynia się do wzrostu wielkości kongestii, czego wynikiem jest niewystarczająca przepustowość infrastruktury miejskiej w godzinach szczytowych. Rosnąca tendencja do zakupu samochodów osobowych oraz decydowanie się na transport własny ma

swoje źródło w zmianie hierarchii wartości ludzi mieszkających w dużych miastach. W dzisiejszych czasach coraz większa liczba osób preferuje wyższy komfort oraz krótszy czas podróży. Wzrost zamożności społeczeństwa umożliwia wybór droższego środka transportu, jakim bez wątpienia jest posiadanie własnego środka transportu.



Rys. 2. Czynniki powstawania (zwiększania) kongestii**.** Źródło: opracowanie własne

Komunikacja miejska według ustawy o publicznym transporcie zbiorowym jest określana, jako „przewozy pasażerskie wykonywane wyłącznie w granicach miasta na prawach powiatu lub gminy o statusie miasta oraz gminne lub powiatowe przewozy pasażerskie" (Dz. U. 2011 Nr 5, poz. 13).

Świadczeniem usług komunikacji miejskiej zajmują się przedsiębiorstwa komunikacji miejskiej. Mogą to być jednostki powoływane przez odpowiedzialną za komunikację administrację publiczną lub też jednostki, którymi administracja publiczna powierzy realizację zadań w dziedzinie komunikacji miejskiej (Wyszomirski 1998).

3. Wyniki badań wyboru środka transportu na przykładzie Szczecina

Wśród mieszkańców Szczecina została przeprowadzona ankieta dotycząca kryteriów wyboru środka transportu. Podstawowym celem badania było poznanie preferencji

mieszkańców w zakresie przemieszczania się po mieście wybranymi środkami transportu oraz przesłanek dotyczących wyboru danego środka transportu. Dzięki ankiecie respondenci mogli wskazać najistotniejsze problemy związane z przewozami organizowanymi przez Zarząd Dróg i Transportu Miejskiego w Szczecinie (ZDiTM) oraz usługami taksówkarskimi.

Grupę badawczą stanowiły osoby zamieszkujące okresowo bądź stale obszar miasta. Badania zostały przeprowadzone w okresie od 16 kwietnia do 7 maja 2019 roku. Ankietę tworzył formularz elektroniczny, który składał się z siedemnastu pytań zamkniętych. Do badania przystąpiło 113 respondentów, z czego 60 osób stanowiły kobiety (53,1%), a pozostałe 53 mężczyźni (46,9%). Uwzględniając wiek to trzyosoby mieściły się w przedziale od 0 do 18 lat (2,7 %), 96 osób miało pomiędzy 19 a 24 lata(85 %), w przedziale od 25 do 40 lat było 12 osób (10,6%). Pozostałe 2 osoby miały więcej niż 40 lat (czyli 1,8%). Większość (44,2%) z odpowiadanych, byli to studenci. Nie wiele mniej, bo 45 osób (39,8%), ukończyło edukację na poziomie szkoły średniej. Wykształceniem wyższym legitymowało się tylko 14 osób (12,4%), natomiast zaledwie 4 osoby posiadały wykształcenie gimnazjalne. Nikt z respondentów nie zakończył edukacji na poziomie podstawowym. Aż 79,6% (90 osób) zamieszkiwało aglomerację szczecińską. Pozostałe 20,4% (23 osoby) ankietowanych zamieszkiwało inne obszary (tabela 1).

Tabela 1. Charakterystyka próby badawczej (opracowanie własne)

Wyszczególnienie		KOBIETA (60)	MĘŻCZYZNA (53)
		Liczba osób	Liczba osób
Wiek	0-18	1	2
	19-24	54	42
	25-40	6	6
	powyżej 40	-	2
Wykształcenie	podstawowe	-	-
	gimnazjalne	1	3
	średnie	24	21
	wyższe	6	8
	student*	29	21
Miejsce zamieszkania	aglomeracja szczecińska	43	47
	inne	17	6

Większość respondentów (60 osób, czyli 53,1%) przyznało, iż korzysta z transportu indywidualnego na terenie miasta Szczecina. Natomiast niewiele mniej respondentów, czyli 53 osoby (46,9%) odpowiedziało, iż nie korzysta z transportu indywidualnego na terenie miasta Szczecin. Na pytanie o posiadaniu własnego środka transportu (samochodu) przez respondentów, 52 osoby odpowiedziały „tak”, a pozostałe 61 osób odpowiedziało „nie”.

Tabela 2. Przyczyny wykorzystywania motoryzacji indywidualnej dla mobilności w Szczecinie (opracowanie własne)

Pytanie: „Jeśli KORZYSTA Pan/Pani z transportu indywidualnego, to dlaczego?				
Odpowiedź	Ilość odpowiedzi	Udział procentowy	Ilość odpowiedzi kobiet	Ilość odpowiedzi mężczyzn
Ze względu na tańszy koszt transportu	7	10,4	2	5
Ze względu na „komfort”	60	89,6	34	26
Ze względu na elastyczność czasową	46	68,7	21	25
Ze względu na trudny dojazd do wyznaczonego miejsca	17	25,4	7	10
Ze względu na dużą odległość	22	32,8	10	12
Ze względów ekologicznych	2	3	1	1
Inne	6	9	4	2

Respondenci, którzy przyznali, iż korzystają z transportu indywidualnego zostali poproszeni o udzielenie odpowiedzi, która uzasadniała ich wybór samochodu osobowego. Wynika z niego, że komfort podróży oraz czas przemieszczania są najbardziej preferowanymi cechami wyboru tego środka transportu. Natomiast najmniejsza liczba respondentów, iż robi to „ze względów ekologicznych”.

Osoby, które odpowiedziały, iż nie korzystają z motoryzacji indywidualnej zostały zapytane o przesłanki braku wyboru tego środka transportu (tabela 3).

Tabela 3. Przesłani braku wyboru motoryzacji indywidualnej w mobilności na obszarze Szczecina (opracowanie własne)

Pytanie: „Jeśli NIE KORZYSTA Pan/Pani z transportu indywidualnego, to dlaczego?				
Odpowiedź	Ilość odpowiedzi	Udział procentowy	Ilość odpowiedzi kobiet	Ilość odpowiedzi mężczyzn
Ze względu na brak prawa jazdy	30	45,5	19	11
Ze względu na brak samochodu	34	51,5	19	15
Ze względu na wysokie koszty utrzymania	24	36,4	10	14
Ze względu na odległość	4	6,1	1	3
Ze względów ekologicznych	6	9,1	4	2
Ze względu na występujące utrudnienia na drodze	13	19,7	9	4
Inne	6	9,1	2	4

Największa liczba respondentów przyznała, iż korzysta z transportu indywidualnego „ze względu na komfort” poruszania się po Szczecinie. Największa liczba respondentów przyznała, iż nie korzysta z transportu indywidualnego ze względu na brak samochodu, natomiast najmniejsza ilość, iż nie porusza się transportem indywidualnym po Szczecinie ze względu na odległość, jaką musi pokonać podczas przejazdu.

Kolejne pytania dotyczyły osób, które korzystały z transportu indywidualnego na terenie miasta Szczecin. Na pytanie: „Jak często korzysta Pan/Pani z transportu indywidualnego?” w skali od 1 do 5 (gdzie 1 oznacza wcale, a 5 bardzo często), najwięcej osób (30) odpowiedziało, iż „bardzo często” korzysta z własnego samochodu. Niewiele mniej (25 osób) przyznało, iż „wcale” nie korzysta z tego transportu. Na podobnym poziomie

kształtowały się odpowiedzi „bardzo rzadko” oraz „rzadko”, natomiast najmniej osób, przyznało, iż „często” korzysta z transportu indywidualnego.

W dalszej części zapytano respondentów „Czy doświadczali kongestii na drodze?”. Ze 113 odpowiadających, aż 106 (czyli 93,8%), odpowiedziało „tak”, a pozostałe 7 osób (6,2%), że „nie” (respondenci nie korzystający z motoryzacji indywidualnej także doświadczają kongestii na drodze, podczas poruszania się komunikacją miejską). Z kolei na pytanie „Jak często doświadcza Pan/Pani kongestii na drodze?” w skali od 1 do 5, gdzie 1 oznacza „wcale”, a 5 „bardzo często”. Najwięcej respondentów przyznało, iż „rzadko”, natomiast najmniej, iż „wcale” nie doświadcza kongestii na drogach miasta Szczecin.

Druga część ankiety dotyczyła wyboru komunikacji miejskiej, jako formy transportu służącej mobilności po Szczecinie. Na wstępie zapytano „Czy korzysta Pan/Pani z komunikacji miejskiej na terenie Szczecina?”. Znaczna ilość ankietowanych odpowiedziała, że „tak”, ponieważ aż 105 osób (92,9%), natomiast pozostałe 8 osób (7,1%) odpowiedziało, iż „nie” korzysta z komunikacji miejskiej. W dalszej kolejności, w zależności od odpowiedzi zostało postawione pytanie: dlaczego respondenci korzystają lub nie korzystają z danego środka transportu (tabela 4 i 5).

Tabela 4. Przesłanki wyboru komunikacji miejskiej w Szczecinie (opracowanie własne)

Pytanie: „Jeśli Korzysta Pan/Pani z komunikacji miejskiej na terenie Szczecina, to dlaczego?”				
Odpowiedź	Ilość odpowiedzi	Udział procentowy	Ilość odpowiedzi kobiet	Ilość odpowiedzi mężczyzn
Ze względu na koszt transportu (taniość)	65	60,7	29	36
Ze względu na brak prawa jazdy	29	27,1	21	8
Ze względu na odległość	28	26,2	12	16
Ze względu na okoliczności (np. awarie)	43	40,2	20	23
Inne	8	7,5	3	5

Tabela 5. Przyczyny braku wyboru komunikacji miejskiej w Szczecinie(opracowanie własne)

Pytanie: „Jeśli Nie Korzysta Pan/Pani z komunikacji miejskiej na terenie Szczecina, to dlaczego?”				
Odpowiedź	Ilość odpowiedzi	Udział procentowy	Ilość odpowiedzi kobiet	Ilość odpowiedzi mężczyzn
Ze względu na zbyt duże napełnienie środka komunikacji miejskiej	17	40,2	10	7
Ze względu na niską częstotliwość połączeń	5	13,9	2	3
Ze względu na posiadanie prawa jazdy oraz indywidualnego środka transportu	21	58,3	9	12
Ze względu na brak zaufania do kierowcy	1	2,8	-	1
Inne	8	22,2	7	1

Największa część osób odpowiedziała, iż korzysta z komunikacji miejskiej w przemieszczaniu się po Szczecinie ze względu na niższy koszt podróży, natomiast najmniejsza część odpowiadających przyznała, iż wybiera komunikację miejską z przyczyn „innych” niż zostały podane (np. w czasie wolnym).

Zgodnie z tabelą 5 największa część osób odpowiedziała, iż nie korzysta ze środków komunikacji miejskiej w Szczecinie „ze względu na posiadanie prawa jazdy oraz indywidualnego środka transportu". Natomiast najmniejsza część osób przyznała, iż nie wybiera danego rodzaju transportu „ze względu na brak zaufania do kierowcy".

Respondenci, którzy wykazali, iż korzystają ze środków transportu komunikacji miejskiej w Szczecinie, zostali poproszeni o udzielenie odpowiedzi na pytanie: „W jakim celu korzysta Pan/Pani z komunikacji miejskiej?" (tabela 6).

Tabela 6. Cele podróży komunikacją miejską w Szczecinie(opracowanie własne)

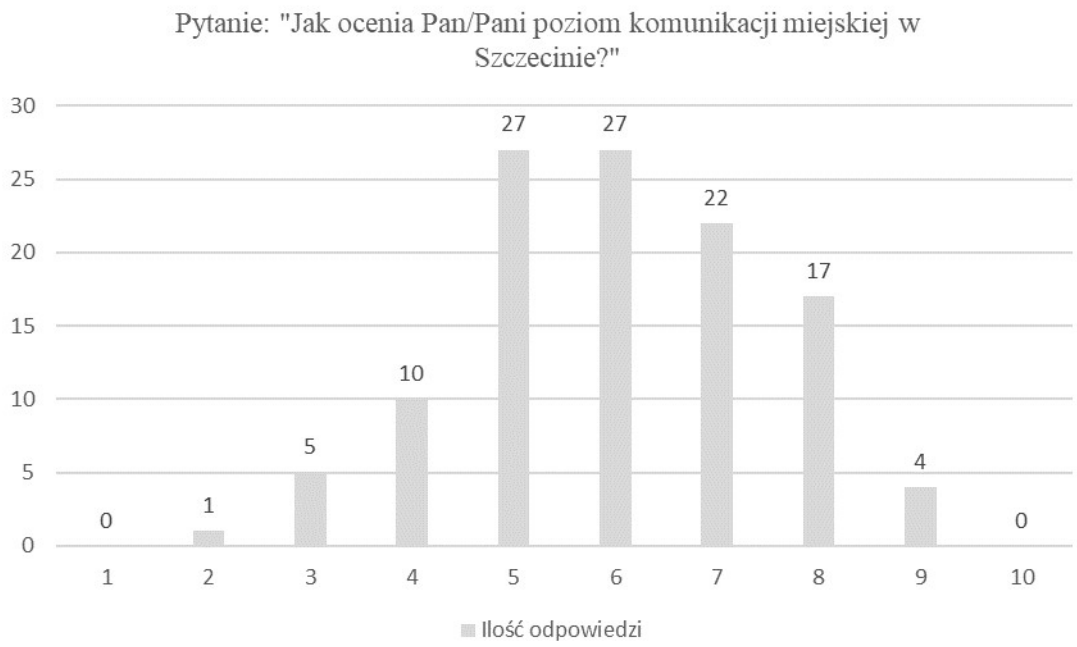
Pytanie: „W jakim celu korzysta Pan/Pani z komunikacji miejskiej?"				
Odpowiedź	Ilość odpowiedzi	Udział procentowy	Ilość odpowiedzi kobiet	Ilość odpowiedzi mężczyzn
Dojazdu do pracy	29	25,7	15	14
Dojazdu do szkoły/na uczelnię	72	63,7	41	31
W wolnym czasie (rozrywka)	75	66,4	43	32
Dojazd do domu	37	32,7	21	16
Inne	4	3,9	2	2

Najczęściej respondenci korzystali z komunikacji miejskiej w Szczecinie w celu rozrywkowym (75 osób), czy dojazdu do szkoły lub na uczelnię (72 osoby). Najmniej jednak osób (4), odpowiedziało, iż wybiera komunikację miejską w celach innych niż zostały zaproponowane w ankiecie.

Z odpowiedzi respondentów wynika, iż największym problemem występującym w wyborze komunikacji miejskiej, jako głównego środka transportu w Szczecinie jest „zbyt duże napełnienie autobusów/tramwajów". Takiej odpowiedzi udzieliło aż 89 osób, czyli 78,8%. Najmniejszymi jednak z zaproponowanych problemów, według ankietowanych jest „brak bezpieczeństwa" oraz „inne" niedogodności niż zostały przedstawione w ankiecie (tabela 7).

Tabela 7. Problemy funkcjonowania komunikacji miejskiej w Szczecinie(opracowanie własne)

Pytanie: „Jakie dostrzega Pan/Pani problemy w komunikacji miejskiej?				
Odpowiedź	Ilość odpowiedzi	Udział procentowy	Ilość odpowiedzi kobiet	Ilość odpowiedzi mężczyzn
Zbyt duże napełnienie autobusów/tramwajów	89	78,8	48	41
Niski poziom czystości	59	52,2	37	22
Hałas	29	25,7	15	14
Ograniczony dostęp do biletów	37	32,7	26	11
Brak bezpieczeństwa	9	8	5	4
Inne	9	8	4	5



Rys. 3. Poziom jakości usług komunikacji miejskiej w Szczecinie. Źródło: opracowanie własne

Nikt z respondentów nie ocenił poziomu jakości usług komunikacji miejskiej w Szczecinie niżej niż na ocenę 2 (ocenę 2 wystawiła jedna osoba). Pięć osób oceniło poziom, jakości transportu publicznego na 3, dziesięć osób na ocenę 4, dwadzieścia siedem osób na ocenę 5 oraz 6, dwadzieścia dwie osoby oceniły poziom komunikacji miejskiej na ocenę 7, siedemnaście osób na ocenę 8 oraz cztery osoby na ocenę 9. Nikt z respondentów nie wystawił najwyższej oceny (10). Średnia ocen poziomu środków transportu komunikacji miejskiej w Szczecinie wyniosła 6,06.

4. Podsumowanie

Z przeprowadzonych badań wynika, iż znaczna część respondentów (105 osób) korzysta z komunikacji miejskiej, a nie ze środków transportu indywidualnego (60 osób) na terenie miasta Szczecin. Głównym powodem, dla którego respondenci nie korzystali z transportu indywidualnego jest brak środka transportu (samochodu osobowego). Respondenci, którzy jednak wybrali transport indywidualny, sugerowali się komfortem podróży. Występowanie utrudnień na drodze (kongestii) nie przyczyniło się do zmiany wyboru środka transportu, gdyż ankietowani odpowiedzieli, iż „rzadko" doświadczają tego zjawiska na uczęszczanych przez nich odcinkach drogowych miasta Szczecin.

Główną przyczyną podjęcia decyzji o przemieszczaniu się respondentów komunikacją miejską jest niższy koszt przemieszczania, natomiast celem podróży: dojazd do szkoły/na uczelnię lub wykorzystywanie w celu rozrywkowym. Nieliczna część osób przyznała, iż nie poruszą się komunikacją miejską, ponieważ posiada prawo jazdy, własny środek transportu

oraz zbyt duże napełnienie tramwajów/autobusów. Większość osób poruszających się komunikacją miejską posiada wykształcenie podstawowe. Największym problemem komunikacji miejskiej przez ankietowanych jest zbyt duże napełnienie środków transportu (autobusów, tramwajów), natomiast najmniejszym bezpieczeństwo, co oznacza, iż ankietowani czują się bezpiecznie korzystając z komunikacji miejskiej. Średnia ocen respondentów co do komunikacji miejskiej na terenie miasta Szczecin ukształtowała się na poziomie 6,06 na 10.

5. Literatura

Dz. U. 2011 Nr 5 poz. 13, Ustawa z dnia 16 grudnia 2010 r. o publicznym transporcie zbiorowym, Dział I, Przepisy ogólne, s. 3-4.

Grzywacz W., J. Burnewicz, Ekonomika transportu, WKiŁ, Warszawa 1989r., s.32-33, 43-44.

Koźlak A., Ekonomika transportu. Teoria i praktyka gospodarcza, Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk 2007, s.16.

Mała encyklopedia, Polskie Wydawnictwo Ekonomiczne, Warszawa 1974, s.293.

Neider J., Transport międzynarodowy, Polskie Wydawnictwo Ekonomiczne, Warszawa 2008, s.12.

Szołtysek J., Kreowanie mobilności mieszkańców miast, Wolters Kluwer, Warszawa 2011, s. 48.

Tomanek R., Funkcjonowanie transportu, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej, Katowice 2004r., s.11-14.

Wappa P., Halicka K., Znaczenie i źródło kongestii transportowej na przykładzie białostockiej aglomeracji miejskiej, Economy and Management, Politechnika Białostocka 4/2011, s. 64-65.

Wielka encyklopedia powszechna, Encyklopedyczny słownik techniczny, Warszawa 1965, s.54.

Wyszomirski O., Funkcjonowanie rynku komunikacji miejskiej, Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk 1998, s.10.

Szybkość usuwania azotu i fosforu z syntetycznych ścieków ogrodniczych

Kamil Łukasz Bryszewski [(1)]

[1] Katedra Inżynierii Środowiska, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie
Kamil Łukasz Bryszewski: kamil.bryszewski@uwm.edu.pl

Streszczenie
W pracy został przedstawiony problem związany ze ściekami powstającymi podczas bezglebowej uprawy pomidorów. Celem zrealizowanych badań było określenie szybkości usuwania fosforanów oraz azotanów (V) w układzie opartym o elektrochemiczne procesy oczyszczania syntetycznych ścieków ogrodniczych. Ponadto określono efektywność usuwania azotu ogólnego oraz fosforu ogólnego ze ścieków. Ścieki syntetyczne o parametrach ścieków pochodzących z uprawy bezglebowej oczyszczano w reaktorze o objętości 600 cm^3. Wewnątrz reaktora zainstalowano elektrody aluminiowe. Gęstość prądu zastosowana w badaniach wynosiła: 1,2, 2,1 oraz 3,9$A \cdot m^{-2}$. Cykl pracy reaktora wynosił 24h. Najwyższą efektywność usuwania fosforu i azotu uzyskano przy gęstości 3,9 $A \cdot m^{-2}$ i wynosiła odpowiednio 95% oraz 22%.

Słowa kluczowe: ścieki z upraw bezglebowych, usuwanie azotu i fosforu, prąd stały

The rate of nitrogen and phosphorus removal from synthetic garden wastewater

Summary
The work presents a problem related to wastewater formed during soilless tomato growing. The aim of the conducted research was to determine the rate of removal of phosphates and nitrates in a system based on electrochemical processes of purification of synthetic garden wastewater. In addition, the efficiency of removing total nitrogen and total phosphorus from wastewater was determined. Synthetic sewage with parameters of sewage originating from soilless culture was purified in a reactor with a volume of 600 cm^3. Aluminum electrodes were installed inside the reactor. The current density used in the research was: 1.2, 2.1 and 3.9 $A \cdot m^{-2}$. The total operating cycle of the reactor was 24 h. The highest efficiency of phosphorus and nitrogen removal was obtained at a density of 3.9 $A \cdot m^{-2}$ and was 95% and 22% respectively.

Keywords: wastewater from soilless cultivation, removal of nitrogen and phosphorus, direct current

1. Wstęp

Głównym źródłem związków fosforu i azotu, które zanieczyszczają wody powierzchniowe i gruntowe jest sektor rolniczy (Kiryluk i Rauba 2011) (Sapek 2008). Według danych Głównego Urzędu Statystycznego w Polsce w roku 2016 do nawożenia gleb zużyto 142 tys. ton nawozów fosforowych oraz 1043 tys. ton nawozów azotowych. Pod względem ilości zużycia nawozów Polskę wyprzedzają Niemcy i Francja zużywając w sumie nawozów azotowych i fosforowych odpowiednio 1837 tys. ton oraz 2413 tys. ton (Bochenek i in. 2018).

Zwiększona ilość związków biogennych (azotu i fosforu) odprowadzana do środowiska może powodować przeżyźnienie zbiorników wodnych, czyli eutrofizację (Sapek 2008). Następstwem tego procesu jest pogorszenie stanu jakości wód, nadmierny rozwój fitoplanktonu oraz wzrost zużycia rozpuszczonego w wodzie tlenu, na potrzeby rozkładu

i mineralizacji materii organicznej (Berleć i in. 2015). Według opracowań GUS w latach 2012-2017 85% wód jeziornych charakteryzowało się złym stanem, spowodowanym ich przeżyźnieniem (Bochenek i in. 2018).

Wśród upraw, które w rolnictwie powodują największe zanieczyszczenia wód powierzchniowych i gruntowych są uprawy hydroponiczne (Dyśko i in. 2013) (Kowalczyk i Felczyńska 2014). Aktualnie na świecie obserwowany jest ciągły wzrost powierzchni uprawach bezglebowych. W latach 80-tych XX wieku powierzchnia tych upraw wynosiła w przybliżeniu 6000 tys. ha, przy czym powierzchnia samych warzyw uprawianych w systemie bezglebowym wzrosła do poziomu 35000 tys. ha w roku 2010. W Polsce powierzchnia upraw pod osłonami w roku 2017 wynosiła 5629 ha, przy czym 2150 ha stanowią uprawy pomidorów w systemie bezglebowym. Z podanej powierzchni upraw zebrano 643,5 tys. ton pomidorów (Dubieniecka i in. 2017).

Uprawy hydroponiczne prowadzone są bez użycia gleby. Rolę stabilizacyjną roślin pełni podłoże wykonane najczęściej z wełny mineralnej. Do strefy korzeniowej roślin doprowadzany jest roztwór odżywczy, który dostarcza niezbędne składniki (makro- i mikroelementy oraz wodę) do rozwoju roślin (Mehboob i in. 2019). Nawożenie w uprawie hydroponicznej możne odbywać się z wykorzystaniem dwóch systemów:

- system otwarty - roztwór pożywki po przepłynięciu przez układ nie jest ponownie wykorzystywany. Najczęściej trafia w formie nieoczyszczonej do środowiska.
- system zamknięty - nadmiar pożywki jest zbierany w zbiornikach. Następnie po skorygowaniu odczynu, przewodności elektrolitycznej oraz zawartości poszczególnych składników odżywczych za pomocą odpowiedniej ilości wody, nawozów i kwasów jest ponownie wprowadzany do układu naważenia (Di Lorenzo i in. 2013) (Magen 1999).

Pożywka po przepłynięciu przez uprawę ulega zatężaniu, czyli następuje zwiększenie koncentracji składników odżywczych w roztworze nawozowym. Proces ten jest szczególnie widoczny w słoneczne dni, kiedy rośliny pobierają więcej wody z pożywki niż składników odżywczych. Podczas nawożenia upraw bezglebowych stosowany jest przelew (wody drenarskie), czyli dodatkowa ilość pożywki. Zadaniem przelewu jest zmniejszenie negatywnego wpływu zatężania pożywki w systemie korzeniowym oraz stworzenie optymalnych warunków rozwoju i wzrostu roślin (Dyśko i in. 2013) (Komosa 2002). W przypadku upraw pomidorów na wełnie mineralnej nadmiar pożywki może stanowić 50% (Dyśko i in. 2013).

Wody drenarskie odpływające z uprawy charakteryzują się wysoką koncentracją związków azotu i fosforu. Według danych zawartych w literaturze koncentracja ortofosforanów w odcieku z uprawy hydroponicznej może wynosić 100 mg $P \cdot dm^{-3}$ (Saxena i Bassi 2013) (Dunets i in. 2015). Natomiast koncentracja azotu azotanowego może wynosić 500 mg $N \cdot dm^{-3}$ (Grasselly i in.2005). Ponadto charakterystyczną cechą tego typu ścieków jest niska zawartość związków organicznych, która wyrażona wskaźnikiem ChZT wynosi 39,3 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$ (Bryszewski i in. 2018).

Ścieki o powyższej charakterystyce głównie w formie nieoczyszczonej trafiają do środowiska, gdzie mogą powodować eutrofizację oraz zanieczyszczenie wód gruntowych. Należy również podkreślić, że według Instytutu Ogrodnictwa w Polsce większość upraw bezglebowych funkcjonuje przy otwartych systemach nawożenia (Wójcik 2014).

Wysoka koncentracja azotanów oraz niska zawartość związków organicznych uniemożliwia oczyszczanie ścieków w oparciu o konwencjonalne biologiczne metody oczyszczania (Gagnon i in. 2010).

Celem zrealizowanych badań było określenie szybkości usuwania fosforanów oraz azotanów (V) w układzie opartym o elektrochemiczne procesy oczyszczania syntetycznych ścieków ogrodniczych. Ponadto określono efektywność usuwania azotu ogólnego oraz fosforu ogólnego ze ścieków.

2. Materiały i metody

W doświadczeniu zostały zastosowane 3 reaktory elektrochemiczne o pojemności czynnej 0,6 dm^3 każdy. W skład każdego z reaktora wchodziły dwie elektrody aluminiowe. Powierzchnia całkowita zarówno anody jak i katody wynosiła 0,0033 m^2. Ścieki w reaktorach były mieszane mieszadłem magnetycznym z prędkością obrotowąrówną100 obr.$\cdot min^{-1}$, co pozwoliło na wymieszanie całej objętości reaktora. Przed rozpoczęciem badań skorygowano przewodność elektrolityczną za pomocą NaCl do poziomu wynoszącego w przybliżeniu 5,500 $ms \cdot cm^{-1}$. Do zamontowanych wewnątrz elektrod został doprowadzony prąd stały o następujących gęstościach prądu (J): 1,2 (R1); 2,1 (R2) oraz 3,9 $A \cdot m^{-2}$ (R3).

W badaniach zastosowano ścieki syntetyczne o parametrach odpowiadających ściekom pochodzącym z uprawy bezglebowej pomidorów. Ścieki przygotowano wykorzystując: KH_2PO_4 oraz $NaNO_3$. Wartości wskaźników fizykochemicznych ścieków surowych zastosowanych w badaniach przedstawiono w tabeli 1.

Tab. 1. Średnie wartości wskaźników fizykochemicznych ścieków zastosowanych w badaniach

Wskaźnik	Wartość [jednostka]
Fosfor ogólny	76,4±5,3 [mg $P \cdot dm^{-3}$]
Azot ogólny	538,3 ±12,2 [mg $N \cdot dm^{-3}$]
Azot azotanowy(V)	538,1 ±12,2 [mg $N \cdot dm^{-3}$]
Azot azotanowy(III)	<0,01±0,00 [mg $N \cdot dm^{-3}$]
Azot amonowy	<0,01±0,00 [mg $N \cdot dm^{-3}$]
Odczyn	5,869±0,276
Przewodność elektrolityczna(EC)	5,520±0,019 [$mS \cdot cm^{-1}$]
Temperatura	17,7±1,2 [ºC]

Cykl pracy reaktora wynosił 24 h. Badania prowadzono przy następujących hydraulicznych czasach zatrzymania ścieków (HRT): 3 h, 6 h, 12 h, 24 h.

Do badań pobierano próbki o objętości 25 cm^3. Ścieki następnie filtrowano za pomocą filtrów o średnicy porów 1,2 μm.

Kontrolowano następujące wskaźniki fizyczno-chemiczne w ściekach dopływających i oczyszczonych:

- Fosfor ogólny (metodą kolorymetryczną, Hach Lange LCK 348-350),
- Azot ogólny (metodą kolorymetryczną, Hach Lange LCK 338),
- Azot amonowy, azot azotanowy(III), azot azotanowy(V) (metodą kolorymetryczną, PN-73/C-04576/01, PN-73/C-04576/06, PN–C–04576–08:1982),
- pH, przewodność elektrolityczna i temperatura (z wykorzystaniem miernika CX-461 Elemetron, Poland).

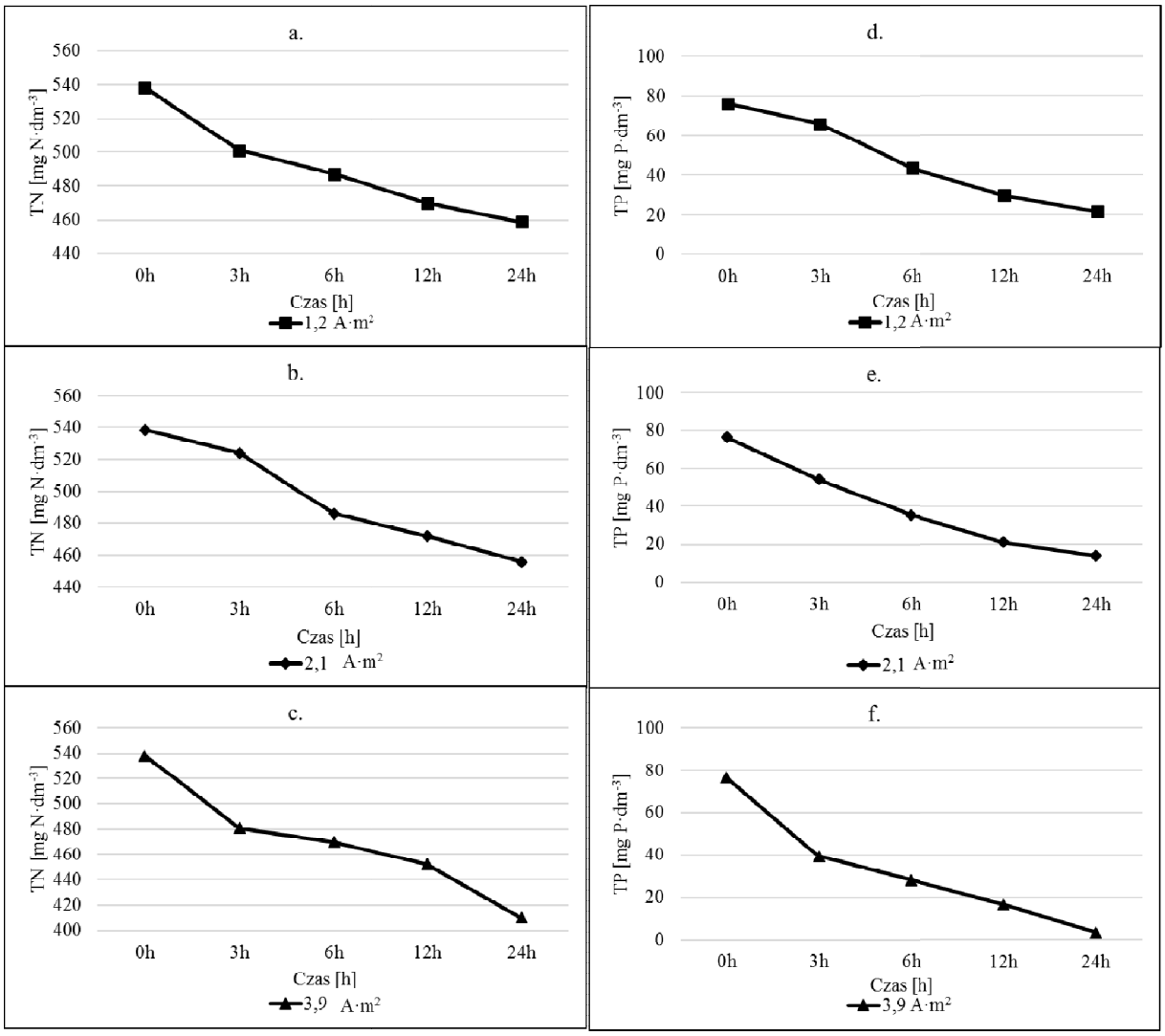
3. Wyniki i dyskusja

Badania miały na celu określenie szybkości usuwania fosforanów oraz azotanów (V) w układzie opartym o elektrochemiczne procesy oczyszczania syntetycznych ścieków ogrodniczych.

Usuwanie azotu i fosforu ze ścieków w niniejszych badaniach było możliwe dzięki przepływowi prądu elektrycznego przez roztwór. W warunkach przepływu prądu elektrycznego, następuje elektrochemiczna redukcja azotu azotanowego (V) oraz elektrokoagulacja fosforu.

Na rysunku 1 przedstawiono zmiany stężenia azotu ogólnego(a-c) oraz fosforu ogólnego (d-f). W ciągu pierwszych 3h najwyższą efektywność usuwania azotu ogólnego obserwowano w warunkach przepływu prądu o gęstości 1,2 $A \cdot m^{-2}$ oraz 3,9 $A \cdot m^{-2}$, w których

koncentracja zmniejszyła się odpowiednio o 47% oraz 45%. Dla gęstości 2,1 $A \cdot m^{-2}$ po 3 godzinach trwania badań zanotowano najmniejszy spadek stężenia azotu (17%). Koncentracja azotu ogólnego w reaktorze R2 po 6h zmniejszyła się o kolejne 46%. Był to największy spadek stężenia azotu w reaktorze R2. W reaktorze R3 między 12, a 24 h trwania eksperymentu usunięto 32,7% azotu ogólnego.



Rys. 1. Zmiany koncentracji azotu ogólnego(a-c) i fosforu ogólnego(d-f) w syntetycznych ściekach ogrodniczych w zależności od zastosowanej gęstości prądu.

W wyniku przeprowadzonej elektro-redukcji azotu azotanowego (V), stężenie azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych zmniejszało się wraz ze wzrostem gęstości prądu. Najwyższą koncentrację azotu ogólnego po zakończeniu cyklu uzyskano przy gęstości prądu 1,2 $A \cdot m^{-2}$ i wynosiła 459,0 ± 7,1 mg $N \cdot dm^{-3}$, natomiast najniższe stężenie odnotowano przy gęstości 3,9 $A \cdot m^{-2}$, i wyniosło 410,0 ± 2,9 mg $N \cdot dm^{-3}$.

Elektrokoagulacja pozwala na efektywne usuwanie związków fosforu, w wyniku adsorpcji oraz wytrącania. W reaktorach, gdzie zastosowano gęstość prądu stałego 2,1 $A \cdot m^{-2}$ oraz 3,9 $A \cdot m^{-2}$ w ciągu pierwszych 3 godzin usunięto odpowiednio 35% oraz 51% fosforu.

Stosując gęstość prądu 1,2 $A \cdot m^{-2}$ oraz 3 godzinny czas zatrzymania ścieków zanotowano usunięcie 19% fosforu. Wraz z wydłużaniem czasu zatrzymania ścieków, koncentracja fosforu malała. Po zakończeniu 24 h cyklu badań otrzymano ścieki o następujących stężeniach fosforu ogólnego: 21,7 ± 3,6 mg $P \cdot dm^{-3}$ (J=1,2 $A \cdot m^{-2}$), 13,9 ± 0,9 mg $P \cdot dm^{-3}$ (J=2,1$A \cdot m^{-2}$) oraz 3,5 ± 0,6 mg $P \cdot dm^{-3}$ (3,9$A \cdot m^{-2}$).

Ścieki z bezglebowych upraw pomidorów składają się w 99% z azotu azotanowego (V). W przeprowadzonych badaniach koncentracja azotu w ściekach surowych wynosiła 538,0 ± 12,0 mg $N \cdot dm^{-3}$. Stężenie azotu azotanowego(V) malało między 3h, a 24h cyklu odpowiednio z 501,4 ± 15,0 do 457,0 ± 1,4 mg $N \cdot dm^{-3}$(R1), z 476,0 ± 11,3 do 441,0 ± 1,4 mg $N \cdot dm^{-3}$(R2) oraz z 467,0 ± 24,0 do 330,0 ± 14,1 mg $N \cdot dm^{-3}$(R3).

W trakcie stosowania prądu elektrycznego wraz ze zmniejszaniem stężenia azotu azotanowego (V) notowano wzrost stężenia azotu amonowego i azotu azotanowego (III), których powstawanie było wynikiem reakcji chemicznych opisanych poniższymi równaniami (Xu i in. 2018):

$$NO_3^- + H_2O + 2e^- \rightarrow NO_2^- + 2OH^- \quad (1)$$

$$NO_2^- + 5H_2O + 6e^- \rightarrow NH_3 + 7OH^- \quad (2)$$

W przedstawionych badaniach zarówno stężenie azotu amonowego jak i NO_2^- w ściekach surowych wynosiło poniżej 0,01 mg $N \cdot dm^{-3}$. Koncentracja azotu amonowego po 3 h cyklu wynosiła odpowiednio 0,311 ± 0,328 mg $N \cdot dm^{-3}$ (R1), 2,855±2,359 mg $N \cdot dm^{-3}$ (R2) oraz 7,976±1,163 mg $N \cdot dm^{-3}$ (R3). Na koniec cyklu najwyższe stężenie jonów NH_4^+ odnotowano w reaktorze R3, gdzie wyniosło 71,6 mg $N \cdot dm^{-3}$. Reaktory R1 i R2 charakteryzowały się znacznie niższym wzrostem stężenia azotu amonowego, którego koncentracja wynosiła odpowiednio 1,8 ± 0,1 mg $N \cdot dm^{-3}$i 15,6±1,1 mg $N \cdot dm^{-3}$.

Ścieki oczyszczone charakteryzowały się znacznie mniejszym wzrostem stężenia azotu azotanowego (III), w porównaniu z azotem amonowym. Stężenie NO_2^- w ściekach oczyszczonych wynosiło odpowiednio 0,71 ± 0,94 mg $N \cdot dm^{-3}$ (R1), 7,48 ± 1,99 mg $N \cdot dm^{-3}$ (R2) oraz 8,94 ±4,50 mg $N \cdot dm^{-3}$ (R3). Jednocześnie na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że ilość jonów NH_4^+ oraz NO_2^- powstających podczas elektro-redukcji wzrastała wraz ze zwiększeniem gęstości prądu elektrycznego.

Przed rozpoczęciem badań do reaktora został dodany chlorek sodu w celu podniesienia przewodności roztworu. Jony chloru na anodzie mogę być utleniane do ClO^- (jon podchlorawy). Za pomocą tego jonu azot amonowy, który powstaje głównie na katodzie, może zostać przekształcony bezpośrednio do azotu cząsteczkowego według równania 3. Natomiast azot azotanowy (III) może byś utleniany do azotu azotanowego(V)-(równanie 4).

Wytworzone jony NO_3^- zmniejszają efektywność usuwania azotanów (V) (Xu i in. 2018).

$$2NH_3 + 2OCl^- \rightarrow N_2 + 2HCl + 2H_2O + 2e^- \quad (3)$$

$$NO_2^- + OCl^- \rightarrow NO_3^- + Cl^- \quad (4)$$

Znacznie mniejsza ilość azotu amonowego i azotu azotanowego (III), w reaktorze o gęstości 1,2 $A \cdot m^{-2}$prawdopodobnie wynikała z obecności jonów chloru, których ilość w tym reaktorze była wystarczająca na utlenienie azotu amonowego i azotu azotanowego (III). Należy zaznaczyć, że azot amonowy w postaci amoniaku i azot azotanowy (III) są toksyczne dla wielu organizmów wodnych (Xu i in. 2018).

W badaniach odnotowano wzrost odczynu oraz temperatury wraz z zwiększaniem gęstości prądu elektrycznego oraz wraz z wydłużaniem czasem trwania eksperymentu.

Gęstość prądu elektrycznego równa1,2 $A \cdot m^{-2}$ powodowała najmniejszy wzrost odczynu, przewodności i temperatury, które po zakończeniu cyklu wynosiły odpowiednio 7,46 ± 0,09, 5,70 ± 0,02 $mS \cdot cm^{-1}$ oraz 24,5 ±1,9 ^oC. Najszybszy wzrost odczynu zanotowano w reaktorach R2 i R3. Po 3 godzinach cyklu odczyn w tych reaktorach wynosił odpowiednio 7,38 ± 0,93 oraz 9,45 ± 0,15. Natomiast po 24 h pH wzrosło odpowiednio do wartości 9,83 ± 0,02 oraz 10,39 ± 0,06. Wzrost pH w reaktorach, w których stosowany jest prąd elektryczny wiąże się głównie z powstaniem jonów wodorotlenkowych, w wyniku elektrolizy wody na katodzie. (Flores i in. 2018).

Temperatura ścieków na początku badań wynosiła 17,7 ± 1,2 ^oC. Najszybszy wzrost temperatury nastąpił podczas pierwszych 3h cyklu. Temperatura wynosiła odpowiednio 23,85 ± 0,78^oC (R1), 24,25 ± 0,93 ^oC (R2) oraz 24,75 ± 0,15 ^oC (R3). W kolejnych godzinach cyklu pracy reaktora temperatura wzrastała znacznie wolniej. Po zakończeniu 24 godzinnej pracy reaktora temperatura wynosiła: 25,35 ± 1,91^oC(R1), 25,80 ± 1,48^oC (R2) oraz 26,20 ± 1,41^oC (R3). Vasudevan i in. (2009) oczyszczając ścieki syntetyczne o koncentracji fosforu wynoszącym 100 mg $P \cdot dm^{-3}$ wykazali, że wraz ze wzrostem temperatury rośnie sprawność defosfatacji. W temperaturze 293 K sprawność była niższa o 29% niż w temperaturze powyżej 305 K (Vasudevan i in. 2009).

Stosowanie elektrokoagulacji pozwala w efektywny sposób usuwać związki fosforu, ponadto uważana jest za metodę konkurencyjną do koagulacji chemicznej (Smoczyński et al., 2009). W przeprowadzonych badaniach sprawność usuwania fosforu wzrastała wraz ze zwiększeniem gęstości prądu elektrycznego. Przy gęstości prądu 1,2 $A \cdot m^{-2}$ po zakończeniu 24 h cyklu pracy reaktora sprawność usuwania była najmniejsza i wynosiła 70%. Natomiast największą efektywność odnotowano w reaktorze R3 (J=3,9 $A \cdot m^{-2}$), gdzie wyniosła po

24 h 95%. Efektywność usuwania azotu była znacznie mniejsza niż fosforu. Maksymalną efektywność usuwania azotu odnotowano przy gęstości 3,9 $A \cdot m^{-2}$ gdzie wyniosła 22%. W pozostałych reaktorach sprawność usuwania azotu była niższa i wynosiła 12,7% oraz 13,3 % dla gęstości prądu odpowiednio 1,2 $A \cdot m^{-2}$ oraz 2,1 $A \cdot m^{-2}$.

Pak (2015) oczyszczał ścieki syntetyczne o zawartości azotu azotanowego (V) zbliżonej do wartości w ściekach z uprawy bezglebowej (500 mg $N \cdot dm^{-3}$). Podczas elektrokoagulacji tych ścieków uzyskał 70% efektywność usuwania azotu azotanowego (V) przy gęstości prądu 10 $mA \cdot cm^{-2}$ oraz HRT 100 minut (Pak 2015).

Wśród innych metod, w których oczyszczano ścieki pochodzące z upraw bezglebowych można wyróżnić zastosowanie reaktora hybrydowego oraz sekwencyjnych reaktorów porcjowych z błoną biologiczną (SBBR).

Zastosowanie reaktora hybrydowego, w którym odcieki z fermentacji odpadów z upraw bezglebowych pomidorów i ogórków stanowiły źródło węgla organicznego pozwoliło na uzyskanie wysokich sprawności usuwania azotu azotanowego (V) oraz ortofosforanów, które wynosiły odpowiednio 95% i 81% (Park i in. 2009)

Natomiast Bryszewski i in. (2018), wykorzystując octan sodu, jako zewnętrzne źródło węgla do oczyszczania ścieków pochodzących z bezglebowej uprawy pomidorów, w reaktorze SBBR w zależności od zastosowanych warunków tlenowych uzyskali następujące sprawności: usuwanie azotu ogólnego (81% - reaktor anoksyczny), fosforu ogólnego (91% - reaktor tlenowy) oraz związków organicznych wyrażonych wskaźnikiem ChZT (63% - reaktor anoksyczno-tlenowy) (Bryszewski i in. 2018).

4. Wnioski

Mając na uwadze ciągły wzrost powierzchni upraw bezglebowych, problem z powstającymi w tych uprawach ściekami będzie narastał. Zastosowanie prądu elektrycznego do oczyszczania ścieków z upraw bezglebowych pozwala na efektywne oczyszczanie ich ze związków fosforu. Przy gęstości prądu elektrycznego 3,9 $A \cdot m^{-2}$ uzyskano 95% efektywność usuwania fosforu. Jednak wykorzystanie prądu elektrycznego do usuwania azotu azotanowego(V) jest znacznie mniej efektywne. Maksymalna efektywność, którą uzyskano przy najwyższej gęstość prądu wynosiła 22%.

Podziękowania

Badania zostały sfinansowane w ramach Projektu nr 18.610.008-300 Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie, Polska

5. Literatura

Berleć K. i in. 2015. Wpływ niewłaściwej gospodarki ściekowej i rolnej na stan

fizykochemiczny wód jeziora Głęboczek kilka lat po rekultywacji. Rocznik Ochrona Środowiska 17(2). 1449–1462.

Bochenek D. i in. 2018. Ochrona środowiska 2018. Główny Urząd Statystyczny.

Bryszewski K. i in. 2018. Usuwanie w reaktorze typu Sequencing Batch Biofilm Reactor (SBBR) azotu i fosforu ze ścieków pochodzących z bezglebowej uprawy pomidorów. Gaz, Woda i Technika Sanitarna 1(5): 26–28.

Di Lorenzo R. i in. 2013. From soil to soil-less in horticulture: quality and typicity. Italian Journal of Agronomy 8(4):255-260.

Dubieniecka H. i in. 2017. Wyniki produkcji roślinnej w 2017 r. Główny Urząd Statystyczny.

Dunets C. S. i in. 2015. Use of phosphorus-sorbing materials to remove phosphate from greenhouse wastewater. Environmental Technology 36(14): 1759–1770.

Dyśko J. i in. 2013. Wpływ bezglebowych upraw szklarniowych na zanieczyszczenie płytkich wód gruntowych odciekami nawozowymi. Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich 2/1: 127-135.

Flores N. i in 2018. Treatment of olive oil mill wastewater by single electrocoagulation with different electrodes and sequential electrocoagulation/electrochemical Fenton-based processes. Journal of Hazardous Materials 347: 58-66

Gagnon V. i in 2010. Treatment of hydroponics wastewater using constructed wetlands in winter conditions. Water, Air, and Soil Pollution 212(1-4): 483-490.

Grasselly D. i in . 2005. Denitrification of soilless tomato crops run-off water by horizontal subsurface constructed wetlands. Acta Horticulturae 691: 329–332.

Kiryluk A., Rauba M., 2011. Wpływ rolnictwa na stężenie fosforu ogólnego w wodach powierzchniowych zlewni rzeki Śliny. Inżynieria Ekologiczna 26:122-132.

Komosa A. 2002. Podłoża inertne - postęp czy inercja? Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych 485: 147-167.

Kowalczyk W., Felczyńska A. 2014. Monitorowanie składu mineralnego wody z ujęć zlokalizowanych na terenach uprawy warzyw szklarniowych. Instytut ogrodnictwa. Skierniewice: 1–8.

Magen H.1999. Recirculating nutrient solutions in greenhouse production.W 9th IPI-ISSAS Regional Workshop: 1–9.

Mehboob A. i in. 2019. Automation and Control System of EC and pH for Indoor Hydroponics System.

Pak K. S. 2015. Factors Influencing Treatment of Nitrate Contaminated Water using Batch Electrocoagulation Process. International Journal of Current Engineering and Technology 5:

714–718.
Park J. B. K. i in. 2009. Removal of nitrate and phosphorus from hydroponic wastewater using a hybrid denitrification filter (HDF).Bioresource Technology 100(13): 3175–3179.
Sapek A. 2008. Nawożenie fosforem a jego skutki w środowisku. Artykuł dyskusyjny. Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie 8(2b): 127–137.
Saxena P. i Bassi A. 2013 Removal of nutrients from hydroponic greenhouse effluent by alkali precipitation and algae cultivation method. Journal of Chemical Technology & Biotechnology 88(5): 858–863.
Smoczyński L.i in. 2009. Statyczna elektrokoagulacja ścieków modelowych. Proceedings of ECOpole 3(2):501-507.
Vasudevan S. i in. 2009. Remediation of phosphate-contaminated water by electrocoagulation with aluminium, aluminium alloy and mild steel anodes. Journal of Hazardous Materials 164(2–3): 1480–1486.
Wójcik P. 2014. Zrównoważone nawożenie roślin ogrodniczych. Opracowanie zbiorowe. Instytut Ogrodnictwa, Skierniewice.
Xu D. i in. 2018. Electrochemical removal of nitrate in industrial wastewater. Frontiers of Environmental Science & Engineering 12(1):1-14.

Wykorzystanie procesów elektrochemicznych do usuwania azotu i fosforu ze ścieków

Kamil Łukasz Bryszewski [(1)]

[1] Katedra Inżynierii Środowiska, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie
Kamil Łukasz Bryszewski: kamil.bryszewski@uwm.edu.pl

Streszczenie
Celem badań było określenie efektywności usuwania azotu azotanowego (V) w wyniku elektrochemicznej redukcji azotanów (V) oraz ortofosforanów w procesie elektrokoagulacji z modelowych ścieków o wysokiej koncentracji związków azotu i fosforu. Zastosowanie biologicznych procesów w ściekach o niskim stosunku C/N jest niemożliwe. Oczyszczanie tego typu ścieków ze związków azotu i fosforu możliwe jest dzięki zastosowaniu elektrochemicznych procesów oczyszczania ścieków(elektrokoagulacji oraz elektrochemicznej redukcji azotu azotanowego (V)).W przedstawionych badaniach zastosowano procesy elektrochemiczne do oczyszczania ścieków o wysokiej zawartości związków fosforu (72,2 mg $P \cdot dm^{-3}$) i azotu (547,3 mg $N \cdot dm^{-3}$). Do reaktora, w którym zostały zainstalowane elektrody aluminiowe został doprowadzony prąd stały o następujących gęstościach prądu: 1,2, 2,1 oraz 3,9 $A \cdot m^{-2}$. Najwyższe efektywności usuwania azotu i fosforu uzyskano stosując prąd elektryczny o gęstości 3,9$A \cdot m^{-2}$oraz hydrauliczny czas zatrzymania ścieków wynoszący 24 h. Uzyskana sprawność usuwania fosforu wynosiła 99,6%, natomiast efektywność usuwania azotu 42,7%.

Słowa kluczowe: elektrokoagulacja, usuwanie azotu, usuwanie fosforu, elektrochemiczna redukcja azotu azotanowego (V), niski stosunek C/N

The use of electrochemical processes to remove nitrogen and phosphorus from wastewater

Summary
The aim of the research was to determine the effectiveness of nitrate nitrogen (V) removal as a result of electrochemical reduction of nitrates (V) and orthophosphate in the electrocoagulation process from model sewage with high concentration of nitrogen and phosphorus. The use of biological processes in wastewater with a low C / N ratio is impossible. Removal of nitrogen and phosphorus compounds from this type of wastewater is possible thanks to electrochemical processes of wastewater treatment (electrocoagulation and electrochemical reduction of nitrate nitrogen (V)). In this study the electrochemical processes used for the purification of wastewater with a high content of phosphorus (72.2 mg $P \cdot dm^{-3}$) and nitrogen (547.3 mg $N \cdot dm^{-3}$). The following current densities were used for the reactor in which the aluminum electrodes were installed: 1.2 $A \cdot m^{-2}$, 2.1 $A \cdot m^{-2}$ and 3.9 $A \cdot m^{-2}$. The highest efficiency of nitrogen and phosphorus removal was obtained with 3.9A $\cdot m^{-2}$ current density and hydraulic retention time of 24 hours. The obtained phosphorus removal efficiency was 99.6%, while the removal efficiency of the nitrogen was 42.7%.

Keywords: electrocoagulation, removal nitrogen, removal phosphorus, electrochemical reduction of nitrate nitrogen (V), low C / N ratio

1. Wstęp

Oczyszczanie ścieków przed odprowadzeniem do środowiska jest niezbędne by ochronić wody powierzchniowe przed postępującą eutrofizacją (Sun i in. 2010). Zapobieganie eutrofizacji, jest możliwe dzięki usuwaniu azotu i fosforu ze ścieków (Mielcarek i in. 2015).

Usuwanie azotu i fosforu może odbywać się z wykorzystaniem biologicznych procesów takich jak denitryfikacja heterotroficzna oraz defosfatacja. Sprawność tych procesów może

być ograniczona przez niedostateczną ilość związków organicznych (Mielcarek i in. 2018) (Sun i in.2010).

Zastosowanie procesów elektrochemicznych pozwala ma wyeliminowanie zapotrzebowania na związki organiczne w trakcie oczyszczania ścieków. Wśród procesów elektrochemicznych do usuwania azotu i fosforu należy wyróżnić elektrokoagulację oraz elektrochemiczną redukcję azotanów(V). Według Nawarkar i in. (2019) elektrokoagulacja pozwala na oczyszczanie różnych typów ścieków. Ponadto proces uważany jest za przyjazny dla środowiska, gdyż prąd elektryczny dostarczany do reaktora można uzyskiwać z przetwarzania energii słonecznej (Nawarkar i Salkar 2019).

Elektrokoagulacja opiera się na procesach elektrochemii i koagulacji. Podczas przepływu prądu elektrycznego przez elektrody następuje roztwarzanie anody, która najczęściej wykonana jest z aluminium lub żelaza (Janpoori in. 2011). Roztworzone metale w roztworze wodnym mogą łączyć się z jonem hydroksylowym, powstałym w wyniku elektrolizy wody, tworząc wodorotlenki. Powstałe nierozpuszczalne wodorotlenki metali (Al^{3+} lub Fe^{3+}) destabilizują i agregują zawieszone cząstki lub powodują wytrącanie się i adsorpcję rozpuszczonych zanieczyszczeń (Ozyonar i in. 2011).

Zanieczyszczenie środowiska azotanami jest wszechobecnym problemem środowiskowym na całym świecie. Proces denitryfikacji heterotroficznej może być zastąpiony elektrochemiczną redukcją azotu azotanowego (V), w której nie jest konieczne zastosowanie związków węgla organicznego. Proces elektrochemicznej redukcji azotanów (V) jest bardzo złożony. Ogólnie polega na redukcji jonów NO_3^- na powierzchni katody do jonów NO_2^-, następnie do azotu gazowego(N_2), który jest najbardziej pożądanym produktem. Poza tym powstają tlenki diazotu, tleni azotu oraz hydroksyloamina. Produktem, który najbardziej wpływa na obniżenie sprawności elektrochemicznej denitryfikacji jest powstający amoniak (Dash i Chaudhari 2005). Równocześnie z elektrochemiczną redukcją występuje elektrokoagulacja, podczas której może być usunięta cześć azotu dzięki powstającemu koagulantowi (Govindan i in. 2015).

Celem badań było określenie efektywności usuwania azotu azotanowego (V) w wyniku elektrochemicznej redukcji azotanów (V) oraz ortofosforanów w procesie elektrokoagulacji z modelowych ścieków o wysokiej koncentracji związków azotu i fosforu.

2. Materiały i metody

Przedmiotem badań były syntetyczne ścieki o wysokiej zawartości fosforu (etap I) oraz azotu (etap II). Do sporządzenia syntetycznych ścieków został wykorzystany KH_2PO_4 oraz $NaNO_3$.

Wartości wskaźników fizykochemicznych ścieków surowych zastosowanych w badaniach przedstawiono w tabeli 1.

Tab. 1. Średnie wartości wskaźników fizykochemicznych ścieków zastosowanych w badaniach

Wskaźnik	Wartość	
Fosfor ogólny	72,2±1,2 [mg P·dm^{-3}]	Etap I
Odczyn	5,590±0,359	
Przewodność elektrolityczna(EC)	5,566±0,150 [mS·cm^{-1}]	
Temperatura	19,6±1,5[ºC]	
Azot ogólny	547,3 ±23,1 [mg N·dm^{-3}]	Etap II
Azot azotanowy(V)	547,1 ±23,1 [mg N·dm^{-3}]	
Azot azotanowy(III)	<0,01±0,0 [mg N·dm^{-3}]	
Azot amonowy	<0,01±0,0 [mg N·dm^{-3}]	
Odczyn	7,221±0,419	
Przewodność elektrolityczna(EC)	5,549±0,054 [mS·cm^{-1}]	
Temperatura	22,8±0,4 [ºC]	

Badania zostały podzielone na 2 etapy i polegały na oddzielnym prowadzeniu procesów elektrokoagulacji oraz redukcji azotu azotanowego (V). Etap pierwszy obejmował usuwanie związków fosforu w procesie elektrokoagulacji.

W etapie drugim ścieki zawierały wysokie stężenie azotu azotanowego (V). Do oczyszczania ścieków w tym etapie wykorzystano proces elektrochemicznej redukcji azotanów(V). Objętość reaktora wynosiła 600 cm^3. Dodatkowo w celu podniesienia przewodności roztworu został przed rozpoczęciem badań dodany NaCl (chlorek sodu). Przewodność w każdym etapie badań została podniesiona do poziomu 5,500 mS·cm^{-1}. Ścieki w reaktorze były mieszane za pomocą mieszadła magnetycznego. Prędkość obrotowa mieszadła wynosiła 100 obr.·min^{-1} i pozwalała na wymieszanie całej objętości reaktora. W badaniach w etapie I i II zastosowano 3 gęstości prądu elektrycznego (J): 1,2;2,1oraz 3,9 A·m^{-2}. Podane gęstości odpowiadały następującym natężeniom prądu elektrycznego odpowiednio: 0,004 A, 0,008A oraz 0,013A. Do elektrod zamontowanych wewnątrz reaktora został doprowadzony prąd stały. Elektrody (anoda i katoda) zostały wykonane z blachy aluminiowej o wymiarach 0,035 m x 0,095 m x 0,002 m. W badaniach (etap I i II), w każdym reaktorze, zastosowano następujące hydrauliczne czasy zatrzymania ścieków (HRT) wynoszące: 3h, 6h, 12h, 24h. Próbki do badań o objętości 20 cm^3 pobierano z reaktora po każdym z wymienionych czasów zatrzymania ścieków. Ścieki następnie filtrowano za pomocą filtrów o średnicy porów 1,2 um.

Zakres analiz fizykochemicznych wykonanych w ściekach surowych i oczyszczonych obejmował następujące wskaźniki:

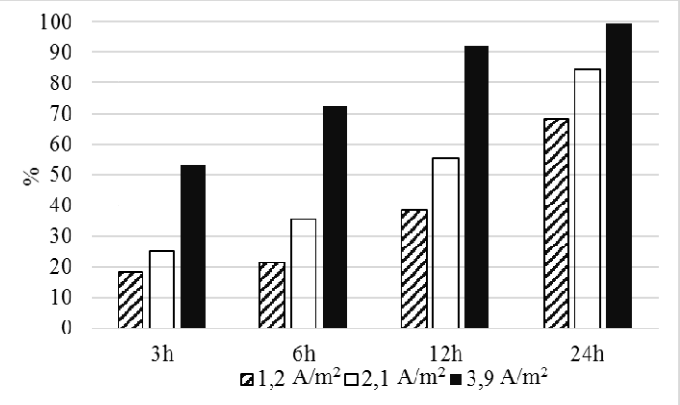
- Etap I
    - pH, przewodność elektrolityczna i temperatura (z wykorzystaniem miernika CX-461 Elemetron, Poland),
    - Fosfor ogólny (metodą kolorymetryczną, Hach Lange LCK 348-350),
- Etap II:
    - Azot całkowity (metodą kolorymetryczną, Hach Lange LCK 338)
    - Azot amonowy, azot azotanowy (III), azot azotanowy (V) (metodą kolorymetryczną, PN-73/C-04576/01, PN-73/C-04576/06, PN–C–04576–08:1982)
    - pH, przewodność elektrolityczna i temperatura(z wykorzystaniem miernika CX-461 Elemetron, Poland)

Wyniki badań fizykochemicznych posłużyły do obliczenia efektywności usuwania związków azotu i fosforu z oczyszczanych ścieków.

3. Wyniki i dyskusja

W badania zastosowano syntetyczne ścieki o wysokich zawartościach azotu i fosforu. Ścieki te oczyszczano z wykorzystanie procesów elektrochemicznych (elektrokoagulacja oraz elektrochemiczna reedukacja azotu azotanowego (V)).

W etapie pierwszym wykorzystano ścieki o wysokiej zawartości fosforu ogólnego. Średnie stężenie fosforu ogólnego w ściekach surowych wynosiło 72,2 ± 1,2 mg $P \cdot dm^{-3}$. W wyniku przeprowadzonej elektrokoagulacji w etapie I stężenie usuwanego fosforu ogólnego wzrastała wraz z wzrostem gęstości prądu elektrycznego oraz hydraulicznym czasem zatrzymania. Przy hydraulicznym czasie zatrzymania ścieków wynoszącym 3h i gęstości prądu 1,2 $A \cdot m^{-2}$ oraz 2,1 $A \cdot m^{-2}$ uzyskano zbliżone stężenia fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych, które wynosiły odpowiednio 58,1±14,6 mg $P \cdot dm^{-3}$ oraz 53,5±16,0 mg $P \cdot dm^{-3}$. Przy gęstości prądu 3,9 $A \cdot m^{-2}$ oraz HRT=3h uzyskano najniższe stężenia fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych, równe 33,5±2,8 mg $P \cdot dm^{-3}$. Najniższe stężenie fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych w każdym reaktorze odnotowano przy HRT=24h i wynosiło odpowiednio: 22,3 ± 1,6 mg $P \cdot dm^{-3}$ (J=1,2 $A \cdot m^{-2}$), 10,9 ± 6,1 mg $P \cdot dm^{-3}$ (J=2,1 $A \cdot m^{-2}$) oraz 0,3 ± 0,02 mg $P \cdot dm^{-3}$(J=3,9 $A \cdot m^{-2}$).



Rys. 1. Efektywność usuwania fosforu w zależności od zastosowanej gęstości prądu elektrycznego i hydraulicznego czasu zatrzymania ścieków

Rysunek 1 przedstawia sprawności usuwania fosforu ogólnego ze ścieków. Wydłużenie czasu zatrzymania ścieków w reaktorze oraz wzrost zastosowanej gęstości pozwala na zwiększenie efektywności. Najwyższą efektywność usuwania fosforu uzyskano przy gęstości prądu 3,9 $A \cdot m^{-2}$ oraz HRT=24 h, która wynosiła 99,6%. Przy powyższej gęstości prądu elektrycznego i HRT=12h uzyskano również bardzo wysoką efektywność oczyszczania ścieków, równą92,2%. Najwyższe efektywności dla gęstość prądu 1,2 $A \cdot m^{-2}$ oraz 2,1 $A \cdot m^{-2}$ przy HRT=24h wynosiły odpowiednio 68,7% oraz 84,7%. Najniższa efektywność usuwania fosforu ze ścieków wynosiła 18,4%. Efektywność tę uzyskano przy HRT=3h i gęstości prądu 1,2$A \cdot m^{-2}$. Janpoor i in.(2010) wykorzystali elektrokoagulację do oczyszczania ścieków z pralni. Stężenie fosforu ogólnego w badanych ściekach wynosiło 27,6 mg $P \cdot dm^{-3}$. Stosując natężenia prądu elektrycznego: 0,49 A, 0,81 A oraz 1,32A, uzyskano następujące efektywności usuwania fosforu przy HRT 90 minut odpowiednio: 81,2%, 88% i 90,9% (Janpoor i in.2011).

Przed rozpoczęciem badań do ścieków dodano nasycony roztwór chlorku sodu w celu podniesienia przewodności elektrolitycznej. Średnia przewodność elektrolityczna w każdym z reaktorów wynosiła 5,566 ± 0,150 $mS \cdot cm^{-1}$. W trakcie badań wraz z wydłużeniem czasu zatrzymania ścieków w reaktorze przewodność nieznacznie wzrastała. Zmiana EC w trakcie trwania badań między HRT 3 h, a 24 h wynosiła dla badanych gęstości prądu 1,2 $A \cdot m^{-2}$, 2,1 $A \cdot m^{-2}$, 3,9$A \cdot m^{-2}$ odpowiednio: 5,528 ± 0,02-5,724 ± 0,05 $mS \cdot cm^{-1}$, 5,537 ± 0,01-5,716 ± 0,05 $mS \cdot cm^{-1}$ oraz 5,575 ± 0,02-5,7420 ± 0,12$mS \cdot cm^{-1}$. Zbyt wysoka temperatura w reaktorze może powodować zmniejszenie powierzchni aktywnej $Al(OH)_3$, która może sorbować rozpuszczone w ściekach związki. W konsekwencji zwarte kłaczki w większym stopniu osadzają się na powierzchni elektrody (Chen 2004).

W wyniku prowadzenia elektrokoagulacji i zachodzącej elektrolizy wody powstają jony OH^-. Powstające jony powodują wzrost pH w reaktorze (Flores i in. 2018). Odczyn ścieków

surowych w etapie I wynosił 5,590±0,359 i wzrastał wraz z wydłużeniem hydraulicznego czasu zatrzymania i wzrostem gęstości prądu elektrycznego. W każdym z reaktorów najwyższe pH odnotowano przy HRT 24h i wynosiło 8,627 ± 0,1 (J=1,2 $A \cdot m^{-2}$), 9,165 ± 0,27 (J=2,1 $A \cdot m^{-2}$), 9,551 ± 0,05 (J=3,9 $A \cdot m^{-2}$). Średnia temperatura ścieków przygotowanych do badań wynosiła 19,6 ± 1,5 ^{o}C. Największy wzrost temperatury nastąpił podczas pierwszych 3 godzin trwania eksperymentu. Przy HRT 3h temperatura ścieków wraz ze zwiększeniem gęstości prądu wzrosła do poziomu odpowiednio: 24,7 ± 0,5 ^{o}C, 24,8 ± 0,4 ^{o}C oraz 26,7 ± 0,1^{o}C. Najwyższe temperatury po 24h hydraulicznym czasie zatrzymania ścieków wynosiły 26,7 ± 0,2 ^{o}C oraz 26,7 ± 0,1^{o}C, odpowiednio przy gęstości prądu 2,1 $A \cdot m^{-2}$ oraz 3,9 $A \cdot m^{-2}$.

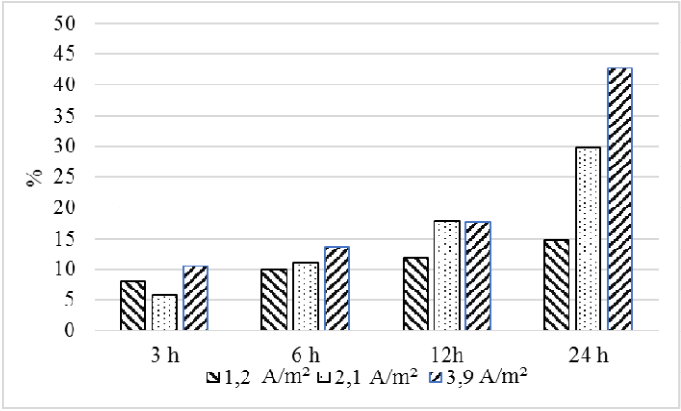
Stężenie azotu ogólnego w ściekach dopływających do reaktora wynosiła 547,3 ± 23,1 mg $N \cdot dm^{-3}$ (99% stanowił azot azotanowy (V)). Stężenia azotu ogólnego oraz azotu azotanowego (V) malało wraz ze wzrostem gęstości prądu elektrycznego oraz hydraulicznego czasu zatrzymania ścieków.

Stosując HRT 24 h stężenie azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych przy gęstościach prądu 1,2 $A \cdot m^{-2}$, 2,1 $A \cdot m^{-2}$ oraz 3,9 $A \cdot m^{-2}$ wynosiła odpowiednio 462,0 ± 14,1 mg $N \cdot dm^{-3}$, 381,3 ± 69,6 mg $N \cdot dm^{-3}$ oraz 311,0 ± 63,6 mg $N \cdot dm^{-3}$. Mając na uwadze, że ścieki dopływające składały się głównie z azotu azotanowego (V) wraz ze zmniejszeniem się zawartości azotu ogólnego następował również spadek azotu azotanowego (V), który prawdopodobnie był redukowany do azotu cząsteczkowego (N_2). Stężenie azotu azotanowego(V) było najmniejsze w każdym reaktorze przy najdłuższym czasie zatrzymania ścieków i wynosiło 442,0 ± 5,7 mg $N \cdot dm^{-3}$(J=1,2$A \cdot m^{-2}$), 328,1 ± 107,6 mg $N \cdot dm^{-3}$ (J=2,1 $A \cdot m^{-2}$) oraz 311,0 ± 23,6 mg $N \cdot dm^{-3}$ (J=3,9 $A \cdot m^{-2}$). Natomiast wraz z wydłużeniem czasu zatrzymania ścieków w reaktorach wzrastało znacznie stężenie azotu amonowego oraz w mniejszym stopniu azotu azotanowego (III). Na podstawie wykonanych analiz można stwierdzić, że głównym produktem elektrochemicznej redukcji azotu azotanowego (V) był azot amonowy. W mniejszym stopniu powstawał azot azotanowy (III). Stężenie azotu amonowego w ściekach surowych wynosiła poniżej 0,01 mg $N \cdot dm^{-3}$. W ściekach oczyszczonych stężenie azotu amonowego było najwyższe dla HRT wynoszącego 24 h i wzrastało wraz ze zwiększeniem gęstości prądu elektrycznego. Najniższą koncentrację azotu amonowego w ściekach oczyszczonych odnotowano dla gęstości prądu wynoszącej: J= 1,2 $A \cdot m^{-2}$- 12,9±13,5 mg $N \cdot dm^{-3}$. Natomiast najwyższym stężeniem azotu amonowego charakteryzował się reaktor, w którym zastosowano gęstość prądu 3,9 $A \cdot m^{-2}$

(127,8 ± 27,8 mg $N \cdot dm^{-3}$). Również ten reaktora charakteryzował się najwyższą zawartością azotu azotanowego(III), która wynosiła 11,5 ± 1,2 mg $N \cdot dm^{-3}$

Dash i Chaudhari (2005) podają, że wykorzystując elektrody aluminiowe, azot azotanowy (V) jest głównie przekształcany do azotu amonowego. Autorzy tekstu również podają, że elektrody aluminiowe powodują większą koncentrację azotu azotanowego (III) niż elektrody wykonane z żelaza (Dash i Chaudhari 2005).

Emamjomeh i in. (2005) wykorzystali elektrokoagulację do usuwania azotu azotanowego(V). W badaniach tych również zaobserwowano, że wraz ze zmniejszeniem się stężenia azotu azotanowego (V) zwiększa się stężenie azotu amonowego. Podczas gdy koncentracja NO_3^- zmniejszyła się z 45 mg $N \cdot dm^{-3}$ do 5 mg $N \cdot dm^{-3}$ w ściekach oczyszczonych, stężenie azotu amonowego wzrosło z początkowego stężenia 0,02 mg $N \cdot dm^{-3}$ w ściekach dopływających do wartości 35 mg $N \cdot dm^{-3}$ w ściekach oczyszczonych. Według autorów, aby elektrokoagulacja była efektywna w oczyszczaniu ścieków ze związków azotu konieczne jest zastosowanie procesów usuwających jony NH_4^+(Emamjomeh i in. 2005).



Rys. 2 Efektywność usuwania azotu ogólnego w zależności od zastosowanej gęstości prądu elektrycznego i hydraulicznego czasu zatrzymania ścieków

Rysunek 2 przedstawia sprawność usuwania azotu ogólnego w każdym z reaktorów. Wydłużenie hydraulicznego czasu zatrzymania oraz wzrost gęstości prądu wpływa na sprawność usuwania azotu ogólnego. Najwyższą efektywność uzyskano w reaktorze, w którym zastosowano gęstość prądu wynoszącą 3,9$A \cdot m^{-2}$ oraz hydrauliczny czas zatrzymania wynoszący 24h. Efektywność przy tej gęstości prądu wynosiła 42,7%. Najniższą efektywność dla 24h czasu zatrzymania ścieków uzyskano w reaktorze z zastosowaną gęstością prądu 1,2 $A \cdot m^{-2}$(14,9%).

Część azotu może być również usuwana w wyniku elektrokoagulacji, w której związki azotu mogą być sorbowane na kłaczkach powstających w wyniku rozpuszczania elektrody. Pak (2015) wykorzystując elektrokoagulację do oczyszczania syntetycznych ścieków, w których zawartość azotu azotanowego (V) wynosiła 500 mg $N \cdot dm^{-3}$ uzyskał w przybliżeniu

70% efektywność, wykorzystując prąd elektryczny o gęstości 10mA·cm^{-2} (HRT=100 minut) (Pak 2015).

Odczyn, przewodność elektrolityczna oraz temperatura podobnie jak w etapie I wzrastały wraz ze wzrostem gęstości prądu elektrycznego oraz wydłużeniem hydraulicznego czasu zatrzymania ścieków.

Najwyższymi wartościami pH, temperatury oraz przewodności elektrolitycznej charakteryzował się reaktor o gęstości prądu 3,9A·m^{-2}z zastosowaniem 24h czasu zatrzymania ścieków. Powyższe wskaźniki w tym reaktorze wynosiły odpowiednio: 11,510 ± 0,222, 27,2 ± 0,9^{o}C oraz 5,872 ± 0,081 mS·cm^{-1}. Przy tej gęstości prądu (3,9A·m^{-2}) również nastąpił najszybszy wzrost pH. Stosując HRT 3h odczyn wzrósł do poziomu 9,562±0,080. Najniższy wzrost odczynu ścieków został odnotowany w reaktorze o gęstości prądu 1,2A·m^{-2}. Odczyn w tym reaktorze przy HRT=3h wynosił 7,960 ± 1,098, następnie wzrósł do wartości 9,061 ± 0,998 (HRT 24h). Na wzrost pH prawdopodobnie wpływają te samych procesy, jak w etapie I, czyli elektroliza wody na katodzie i powstające jony OH^{-} (Flores i in. 2018).

4. Wnioski

Zastosowanie procesów elektrokoagulacji pozwala na efektywne oczyszczanie ścieków. Uzyskana w badaniach efektywność usuwania fosforu na poziomie 99,6% (stężenie fosforu ogólnego wynosiło0,3 ± 0,02mg P·dm^{-3}),pozwala na bezpieczne odprowadzenie ścieków do środowiska zgodnie z aktualnie obowiązującymi aktami prawnymi w Polsce. Zastosowanie prądu elektrycznego o natężeniu prądu 3,9A·m^{-2} (HRT 24h) pozwoliło na usunięcie 42,7% azotu ogólnego. Głównymi produktami elektrochemicznej redukcji azotu azotanowego był azot amonowy i azot azotanowy (III). Nadmierna koncentracja tych związków powoduje osiągnięcie niskich sprawności usuwania azotu ze ścieków. Efektywne oczyszczanie w wyniku elektrochemicznej redukcji azotu azotanowego (V), byłoby możliwe po usunięciu azotu amonowego ze ścieków.

Podziękowania

Badania zostały sfinansowane w ramach Projektu nr 18.610.008-300 Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie, Polska

5. Literatura

Chen G. 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment. Separation and Purification Technology. 38(1): 11–41.

Dash B. P., Chaudhari S., 2005 Electrochemical denitrificaton of simulated ground water. Water Research 39(17): 4065–4072.

Emamjomeh M., Sivakumar M., 2005. Electrocoagulation (EC) technology for nitrate removal, Environmental Postgrad Conference. Environmental change: Making it Happen: 18.

Flores N. i in., 2018. Treatment of olive oil mill wastewater by single electrocoagulation with different electrodes and sequential electrocoagulation/electrochemical Fenton-based processes. Journal of Hazardous Materials 347: 58-66.

Govindan K., Noel M. i Mohan R., 2015. Removal of nitrate ion from water by electrochemical approaches. Journal of Water Process Engineering 6: 58–63.

Janpoor F., Torabian A. iKhatibikamal V., 2011. Treatment of laundry waste-water by electrocoagulation. Journal of Chemical Technology & Biotechnology 86(8): 1113-1120.

Mielcarek A. i in., 2015. Effect of the C:N:P ratio on the denitrifying dephosphatation in a sequencing batch biofilm reactor (SBBR). Journal of Environmental Sciences 38: 119-125.

Mielcarek, A. i in., 2018. Effect of acetic acid on denitrification and dephosphatation process efficiencies in sequencing batch biofilm reactor, Journal of Ecological Engineering 19 (4): 176-180.

Nawarkar C. J. i Salkar V. D., 2019. Solar powered Electrocoagulation system for municipal wastewater treatment. Fuel 237: 222–226.

Ozyonar F. iKaragozoglu B., 2011. Operating cost analysis and treatment of domestic wastewater by electrocoagulation using aluminum electrodes. Polish Journal of Environmental Studies 20(1): 173-179.

Pak K. S., 2015. Factors Influencing Treatment of Nitrate Contaminated Water using Batch Electrocoagulation Process. International Journal of Current Engineering and Technology 5(2): 714–718.

Sun S. P.,i in., 2010. Effective Biological Nitrogen Removal Treatment Processes for Domestic Wastewaters with Low C/N Ratios: A Review. Environmental Engineering Science, 27(2): 111–126.

Mechanizm dezaktywacji bakterii w wyniku fotokatalitycznego działania TiO_2

Mateusz Dubicki [(1)], Ewelina Kusiak-Nejman [(1)]

[1] Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin
Mateusz Dubicki: mateusz.dubicki@zut.edu.pl

Streszczenie
W dzisiejszych czasach coraz większe wpływ na jakość naszego życia ma czyste powietrze, w szczególności w miejscach pracy. Na pogorszenie jakości powietrza wpływają zanieczyszczenia, zwłaszcza biologiczne zwane bioaerozolami. Cząstki te zawierają w swoim składzie bakterie, grzyby, pleśnie itp. Rozwój nanotechnologii zdecydowanie przyczynił się do rozwoju i praktycznego wykorzystania powierzchni o właściwościach samoczyszczących się. Powierzchnie te są pokryte z reguły nanomateriałami, które odgrywają kluczową rolę także w procesach dezynfekcji. Jednym z nanomateriałów jest ditlenek tytanu. Proces eliminacji bakterii z użyciem fotokatalizatora jakim jest TiO_2 pod wpływem promieniowania, skutecznie prowadzi do dezaktywacji bakterii gram-dodatnich jak i gram-ujemnych. Mechanizm tej reakcji oparty jest na wytwarzaniu reaktywnych form tlenu (np. rodników hydroksylowych czy nadtlenku wodoru), które uczestniczą w utlenianiu składników komórkowych mikroorganizmów. Mechanizm dezaktywacji komórek bakteryjnych z wykorzystaniem ditlenku tytanu uważany jest za obiecujące narzędzie do rozwiązywania trudnych problemów związanych z poprawą jakości powietrza, zwłaszcza pod kątem usuwania bioaerozoli. Poniższa praca przedstawia fotokatalityczny mechanizm dezynfekcji bakterii przy użyciu TiO_2.

Słowa kluczowe: ditlenek tytanu, fotokataliza, bakterie, reaktywne formy tlenu, dezynfekcja powietrza

Inactivation of bacteria cells as a result of the photocatalytic effect of TiO_2

Summary
Nowadays, clean air is increasingly affecting the quality of our lives at workplaces. Impurities of the air are affected by pollutants, especially biological ones called bioaerosols. These particles contain in their composition bacteria, fungi, molds, etc. The development of nanotechnology has definitely contributed to the development and practical use of surfaces with self-cleaning properties. These surfaces are usually covered with nanomaterials, which play a key role in disinfection processes as well. One of the nanomaterials is titanium dioxide. The process of bacterial elimination with the use of a photocatalyst, TiO_2 under the influence of radiation, effectively leads to the deactivation of gram-positive and gram-negative bacteria. The mechanism of this reaction is based on the production of reactive oxygen species (e.g., hydroxyl radicals or hydrogen peroxide), which are involved in the oxidation of cellular components of microorganisms. The mechanism of bacteria cell inactivation with the use of titanium dioxide is considered a promising tool to solve difficult problems related to improving air quality, especially for the removal of bioaerosols. The following work presents a photocatalytic mechanism of bacteria disinfection using TiO_2.

Keywords: titanium dioxide, photocatalysis, bacteria, reactive oxygen species, air disinfection

1. Wstęp

Bioaerozole definiuje się, jako unoszące się w powietrzu cząsteczki pochodzenia biologicznego. Do bioaerozoli zalicza się m.in.: bakterie, wirusy, grzyby oraz inne zanieczyszczenia biologiczne, jak choćby uboczne produkty ich przemiany materii (Lee i in. 2011). Rosnące obawy dotyczące zakażeń i chorób powodowanych drogą powietrzną, spowodowały wzrost zainteresowania problemem czystości powietrza w pomieszczeniach.

W związku z tym narodziła się potrzeba poprawy warunków dla ludzi i tym samym eliminacji mikroorganizmów z powietrza dzięki różnym technikom dezynfekcji (Xu i in. 2011). W przeciągu ostatnich lat wprowadzono na rynek różne systemy oczyszczania powietrza z zastosowaniem TiO_2 jako fotokatalizatora. Utlenianie fotokatalityczne zyskało na znaczeniu w ujęciu oczyszczania powietrza, ponieważ proces ten stanowi atrakcyjną alternatywę dla metod konwencjonalnych, jak np.: adsorpcji z wykorzystaniem węgli aktywnych, spalania lub utleniania katalitycznego (Kalousek i in. 2008). Fotokatalizatory TiO_2 są skuteczne i wykazują duże znaczenie w oczyszczaniu środowiska z patogenów (Ollis i in. 1991). Ponadto działanie utleniające ditlenku tytanu stosuje się jako środek przeciwbakteryjny (Fujishima i in. 2006). W wyniku wzbudzenia TiO_2, dochodzi do generowania reaktywnych form tlenu, które biorą udział w procesie rozkładania związków organicznych poprzez ich utlenianie. Proces fotokatalitycznego utleniania powoduje uszkodzenie części składowych komórek mikroorganizmów, które zbudowane są właśnie ze związków organicznych. Przypisuje się wysoką toksyczność nanocząstek TiO_2 względem bakterii *Escherichia. coli* (Menard i in. 2011, Desai i in. 2009, Castro-Alarcon i in. 2016), kładąc nacisk na rozmiar stosowanych nanocząstek (Chen i in. 2007). Efektywność procesu fotokatalitycznej dezaktywacji komórek bakteryjnych została również potwierdzona w przypadku *Staphylococcus aureus* (Desai i in. 2009, Castro-Alarcon i in. 2016, Jiang i in. 2017), *Pseudomonas aeruginosa* (Desai i in. 2009, Arora i in. 2014), czy *Klebsiella pneumoniae* (Desai i in. 2009). Spoczynkowe stadia endospor bakteryjnych, zarodników, grzybów czy pierwotniaków wykazują oporność na dezaktywację z powodu zewnętrznej, grubszej ściany komórkowej. Mechanizm degradacji związany jest z degradacją zewnętrznej ściany komórkowej i błony cytoplazmatycznej, na które działają reaktywne formy tlenu, głównie rodniki hydroksylowe ($^{\bullet}OH$) oraz nadtlenek wodoru (H_2O_2). Początkowo dochodzi do wycieku zawartości komórki bakteryjnej, a w dalszych etapach lizy komórkowej, aż do pełnej mineralizacji mikroorganizmu (Foster i in. 2011). Największą efektywność obserwuje się w przypadku bezpośredniego kontaktu pomiędzy mikroorganizmem a fokatalizatorem. Znaczącą rolę przypisuje się także małej wielkości cząstek TiO_2 (Park i in. 2012). W badaniach wykazano również, że nanocząstki ditlenku tytanu o strukturze anatazu są bardziej toksyczne w porównaniu do nanocząstek rutylu (Jin i in. 2011, Planchon i in. 2013). Generowanie reaktywnych form tlenu (RTF) może prowadzić do toksyczności komórkowej lub indukcji mitochondrialnego mechanizmu apoptozy, jeśli poziom jego produkcji przewyższa obronę antyoksydacyjną komórki bakteryjnej. Co więcej, ditlenek tytanu wykazuje także w procesach dezaktywacji bakterii niszczenie niektórych białek i zakłócenia

w mechanizmach naprawczych DNA (Jin i in. 2010). Anataz w porównaniu do rutylu szybciej generuje wytwarzanie RTF, a także wywołuje stres oksydacyjny u bakterii. Nanocząstki TiO_2 w formie anatazu są bardziej skuteczne w rozkładzie związków organicznych niż nanocząstki TiO_2 rutylu. Nanocząstki TiO_2 o formie anatazu nie tylko powodują cytotoksyczność, ale także genotoksyczność. Kolejna różnica między anatazem a rutylem uwidacznia się w przenikalności do organelli komórkowych. Nanocząstki TiO_2 w formie anatazu są w stanie przeniknąć do mitochondriów, przyczyniając się tym samym do zakłócenia przenoszenia elektronów w mitochondrialnym łańcuchu oddechowym, który równocześnie może wywołać wzmożoną produkcję $O_2^{\bullet-}$. Oznacza to, że pory, odpowiadające za przepuszczalność substancji komórkowych, znajdujące się w błonie mitochondrialnej zaczynają się otwierać i dochodzi do inicjowania sygnału apoptycznego lub nekrotycznego komórki, prowadząc tym samym do jej śmierci (Long i in. 2006, Jin i in. 2010). Coraz częściej do dezynfekcji powietrza wykorzystuje się filtry pokryte TiO_2 ze względu na właściwości samoczyszczące tych filtrów (Chan i in. 2005).

2. Ditlenek tytanu

- Proces fotowzbudzenia półprzewodnika

Proces utleniania fotokatalitycznego jest zasadniczo oparty i wyjaśniany na zasadzie tworzenia się elektronów i dziur poprzez napromieniowanie półprzewodnika (np. TiO_2), odpowiednim światłem (Reddy i in. 2017). Właściwości półprzewodników uzależnione są od ich struktury elektronowej. Jednym z nich jest ditlenek tytanu. Nanometryczny ditlenek tytanu ma obsadzone elektronami pasmo walencyjne (ang. *valence band*, VB) oraz nieobsadzone pasmo przewodnictwa (ang. *conduction band*, CB). Przeniesienie elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa jest możliwe dzięki dostarczeniu kwantu energii, w wyniku, czego następuje wzbudzenie fotokatalizatora. W konsekwencji, elektron (e^-) przemieszcza się do pasma przewodnictwa, a w paśmie walencyjnym pozostaje dodatnio naładowana dziura (h^+) (Bogdan i in. 2014), jak to przedstawiono za pomocą równania 1 (Armon i in. 2004):

(1) $TiO_2 + h\upsilon \rightarrow TiO_2 (h^+ + e^-)$

Następnie nośniki ładunku (para e^-/h^+) migrują na powierzchnię fotokatalizatora i uczestniczą w reakcjach redoks (Reddy i in. 2017). Zarówno elektrony jak i dodatnio naładowane dziury mogą reagować z tlenem molekularnym, cząsteczkami wody bądź jonami hydroksylowymi. Efektem jest powstawanie reaktywnych form tlenu (ang. *reactive oxygen species*, ROS), którymi są: nadtlenek wodoru (H_2O_2), anionorodniki ponadtlenkowe ($O_2^{\bullet-}$) czy rodniki

hydroksylowe ($^{\bullet}OH$) (Bogdan i in. 2014). Reakcję fotokatalityczną można przedstawić w postaci poniższych równań (Fujishima i in. 2000):

(2) $TiO_2 (h^+) + H_2O \rightarrow TiO_2 + {}^{\bullet}OH + H^+$

(3) $TiO_2 (h^+) + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + H_2O_2 + 2H^+$

(4) $TiO_2 (h^+) + OH^- \rightarrow TiO_2 + {}^{\bullet}OH + OH^-$

(5) $TiO_2 (e^-) + O_2 \rightarrow TiO_2 + O_2^{\bullet-}$

(6) $TiO_2 (e^-) + O_2^{\bullet-} + 2\ H^+ \rightarrow TiO_2 + H_2O_2$

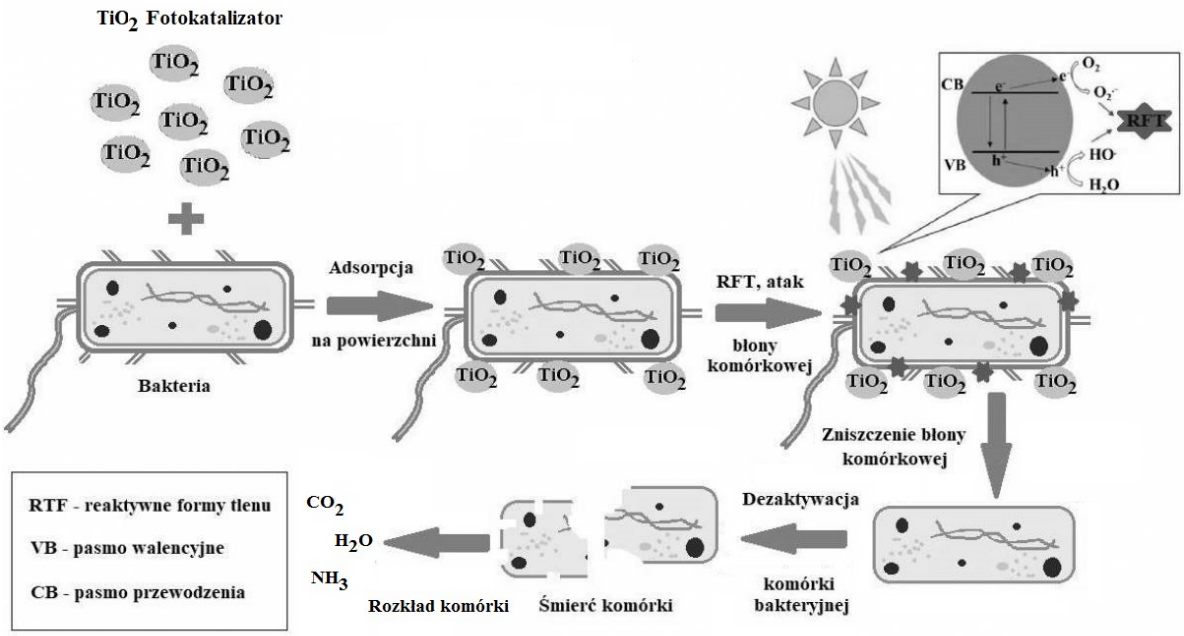
(7) $TiO_2 (e^-) + H_2O_2 \rightarrow TiO_2 + {}^{\bullet}OH + OH^-$

- Mechanizm działania antybakteryjnego TiO_2

Działanie antybakteryjne ditlenku tytanu aktywowanego promieniowaniem UV-A było jednym z pierwszych badań prowadzonych przez Matsunagę i współpracowników (Matusunga 1985, Matsunaga i in. 1985). Zdolność do eliminacji mikroorganizmów na fotokatalitycznych powierzchniach samodezynfekujących stanowi przydatne rozwiązanie w hamowaniu chorób przenośnych (Foster i in. 2011). Wykazano, że w procesie fotokatalizy dochodzi do unieszkodliwienia wielu grup mikroorganizmów, w tym bakterii gram-dodatnich i gram-ujemnych, glonów, grzybów, wirusów, pierwotniaków (Paspaltsis i in. 2006, Kubacka i in. 2013). Wykazane zostało, że proces fotokatalizy niszczy również toksyny wytwarzane przez drobnoustroje. Bakterie gram-ujemne są łatwiej podatne na mechanizm fotokatalitycznego działania TiO_2. Bakterie gram-dodatnie zaś są ogólnie bardziej odporne na działanie fotokatalizatora (Sheel i in. 2008, Skorb i in. 2008). Skuteczny efekt biobójczy i siła działania antybakteryjnego TiO_2 na komórkę bakteryjną zależna jest od budowy morfologicznej zewnętrznej ściany komórki. Znacząca różnica uwidocznia się w budowie bakterii gram-ujemnych, które posiadają trójwarstwową ścianę komórkową z wewnętrzną membraną, cienką warstwą peptydoglikanu oraz zewnętrzną błoną ochronną. W stosunku do bakterii gram-dodatnich posiadają one grubszą warstwę peptydoglikanu i odznaczają się brakiem błony zewnętrznej (Talaro i Chess 2009). Ponadto bakterie gram-dodatnie posiadają silny szkielet mureinowy, który wzmocniony jest także mostkami peptydowymi wraz z cząsteczkami kwasów tejchojowych. Grubość ściany zewnętrznej może osiągać u tych bakterii 40 nm Natomiast grubość ściany komórkowej u bakterii gram-ujemnych wynosi około 2 nm i jest zbudowana przeważnie z fosfolipidów, białek i lipopolisacharydów. Ze względu na występowanie w budowie u bakterii gram-ujemnych cienkiej ściany komórkowej, w początkowych etapach dezaktywacji fotokatalitycznej dochodzi do szybkiej inaktywacji bakterii przez rodniki hydroksylowe. Szybkość fotoinaktywacji bakterii zależy głównie od grubości ściany komórkowej, ale także od morfologii części zewnętrznej komórki bakteryjnej.

Im grubsza zewnętrzna ściana komórkowa tym większa oporność bakterii na działanie dezaktywacyjne reaktywnych form tlenu generowanych na powierzchni fotokatalizatora. Co więcej, odporność na działanie TiO_2 w wynika z różnic w metabolizmie bakterii. Tlenowe bakterie gram-ujemne (np. *Pseudomonas fluorescens*) magazynują energię w wyniku fosforylacji oksydacyjnej. Siłą napędową syntezy ATP jest gradient protonowy powstający w wyniku oddychania komórkowego. Reaktywne formy tlenu zdolne są do utleniania lipidów na powierzchni ściany komórkowej i tym samym uszkodzenia błony cytoplazmatycznej. Dochodzi do wzrostu przepuszczalności jonów oraz zaburzenia funkcjonowania gradientu protonowego, a to utrudnia bakteriom funkcjonowanie układu oddechowego. Beztlenowe bakterie gram dodatnie (np. *Lactococcus lactis*) nie prowadzą procesów gromadzenia energii, poza fermentacją kwasu mlekowego. W związku z tym, że u tej grupy bakterii fosforylacja zachodzi w cytozolu, wpływ uszkodzeń na błonę cytoplazmatyczną nie jest tak zauważalny, jak w przypadku bakterii gram-ujemnych - *Pseudomonas fluorescens* (Skorb i in. 2008).

Uznaje się jednak, że to rodniki hydroksylowe, które pochodzą z utleniania cząsteczki wody, są głównie odpowiedzialne za właściwości dezynfekcyjne, zwłaszcza w odniesieniu do komórek bakteryjnych (rys. 1) (Reddy i in. 2017). Co więcej, reaktywne formy tlenu takie jak tlen singletowy i nadtlenek wodoru, również odgrywają kluczową rolę w procesach dezynfekcyjnych, ponieważ mogą aktywnie uczestniczyć w utlenianiu składników komórkowych, powodując pękanie i wyciek składników błony i ściany komórkowej drobnoustrojów (Reddy i in. 2016a i b).



Rys. 1. Możliwy mechanizm działania fotokatalitycznego na bakterie (opracowane na podstawie Reddy i in. 2017)

Rodniki hydroksylowe mają tendencję do przyłączania się do ściany komórkowej bakterii, powodując trwałe uszkodzenia komórki w wyniku szybkiego wycieku zawartości cytoplazmatycznej komórki (Bogdan i in. 2014). Działanie dezynfekujące początkowo zawężono do wyczerpania koenzymu A, w wyniku dimeryzacji, a następnie zahamowania procesu oddychania w łańcuchu oddechowym (Matsunaga i in. 1985, 1988). W dalszych badaniach potwierdzono, że działanie śmiertelne TiO_2 jest spowodowane uszkodzeniem ściany i błony komórkowej u bakterii (Foster i in. 2011) oraz degradacją błon fosfolipidowych (Reddy i in. 2017). Efekt letalny komórki bakteryjnej związany był z peroksydacją lipidów, wyciekiem składników wewnątrzkomórkowych, np. kationów, białek, RNA (Foster i in. 2011). W badaniach Saito i in. (1992) zostało wykazane, że uszkodzeniu błony towarzyszy wyciek składników komórkowych, w szczególności dochodzi do szybkiego wycieku jonów potasowych (K^+) z komórek *Streptococcus sobrinus*, po 1 minucie od ekspozycji na działanie ditlenku tytanu, z jednoczesną utratą żywotności. Następnie dochodziło do wolniejszego uwalniania RNA oraz białek, do przestrzeni zewnątrzkomórkowej. Przy wycieku jonów potasowych dochodzi do równoległej śmierci komórki *E. coli* (Hu i in. 2007). Reaktywne formy tlenu, które powstały na powierzchni nanocząstek ditlenku tytanu, nie tylko przyczyniają się do dezaktywacji form wegetatywnych oraz przetrwalników mikroorganizmów (w wielu przypadkach są groźnymi patogenami), ale też utleniają komórki bakteryjne do prostych związków nieorganicznych, np. H_2O, CO_2 i NH_3 (Pan i in. 2011).

Podziękowania

Autorzy składają podziękowania prof. dr hab. inż. Antoniemu W. Morawskiemu za opiekę naukową oraz wsparcie merytoryczne przy tworzeniu niniejszej publikacji.

3. Literatura

Armon R., Weltch-Cohen G., Bettane P., 2004. Disinfection of Bacillus spp. spores in drinking water by TiO_2 photocatalysis as a model for Bacillus anthracis. Water Science and Technology. 4: 7-14.

Arora B., Murar M., Dhumale V., 2014. Antimicrobial potential of TiO_2 nanoparticles against MDR Pseudomonas aeruginosa. Journal of Experimental Nanoscience 10, 11: 819-827.

Bogdan J., Szczawiński J., Zarzyńska J., Pławińska-Czarnak J., 2014. Mechanizmy inaktywacji bakterii na powierzchniach fotokatalityznych. Medycyna Weterynaryjna 70, 11: 657-662.

Castro-Alarcon N., Herrera-Arizmendi J.,L., Marroquin-Carteno L., A., Guzman-Guzman I., P., Perez-Centeno A., Santana-Aranda M., A., 2016. Antibacterial activity of nanoparticles of

titanium dioxide, intrinsic and doped with indium and iron. Microbiology Research International 4, 4: 55-62.

Chan D., W., T., Law K., C., Kwan C., H., S., Chiu W., Y., 2005. Application of an air purification system to control air-borne bacterial contamination in a university clinic. Trans Hong Kong Institution of Engineers 12,1: 17–21.

Chen X., Mao S., S., 2007. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. Chemical Reviews 107: 2891–2959.

Desai V., S., Kowshik M., 2009. Antimicrobial Activity of Titanium Dioxide Nanoparticles Synthesized by Sol-Gel Technique. Research Journal of Microbiology 4,3: 97-103.

Foster H., A., Ditta I., B., Varghese S., Steele A., 2011. Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity. Applied Microbiology and Biotechnology 90, 6: 1847–1868.

Fujishima A., Rao T., N., Tryk D., A., 2000. Titanium dioxide photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 1,1: 1-21.

Fujishima X., Zhang C., R., 2006. Titanium dioxide photocatalysis: Present situation and future approaches. Comptes Rendus Chimie 9,5: 750-760.

Jiang X., Lv B., Wang Y., Shen Q., Wang X., 2017. Bactericidal mechanisms and effector targets of TiO_2 and Ag-TiO_2 against Staphylococcus aureus. Journal of Medical Microbiology 66: 440-446.

Jin C., Tang Y., Yang F., G., Li X., L., Xu S., Fan X.,Y., Huang Y., Y., Yang Y., J. 2011. Cellular Toxicity of TiO_2 Nanoparticles in Anatase and Rutile Crystal Phase. Biological Trace Element Research 141,1-3: 3-15.

Kalousek V., Tschirch J., Bahnemann D., Rathous J., 2008. Mesoporus layers of TiO_2 as highly efficient photocatalysts for the purification of air. Superlattice Microsat 44: 506-5013.

Kubacka A., Diez M. S., Rojo D., Bargiela R., Ciordia S., Zapico I., Albar J., P., Barbas C., Martins dos Santos V., A., P., Fernandez-Garciaa M., Ferrer M., 2014. Understanding the antimicrobial mechanism of TiO_2-based nanocomposite films in a pathogenic bacterium. Scientific Reports 4: 1-9.

Lee B., U., 2011. Life Comes from the Air: A Short Review on Bioaerosol Control. Aerosol and Air Quality Research 11: 921–927.

Long T., C., Saleh N., Tilton R., D., Lowry G., V., Veronesi B., 2006. Titanium dioxide (P25) produces reactive oxygen species in immortalized brain microglia (BV2): implications for nanoparticle neurotoxicity. Environmental Science & Technology 40,14: 4346–4352.

Matsunaga T., Tomoda R., Nakajima T., Nakamura N., Komine T., 1988. Continuous-sterilization system that uses photosemiconductor powders. Applied and Environmental Microbiology 54,6: 1330–1333.

Matsunaga T., Tomoda R., Nakajima T., Wake H., 1985. Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders. FEMS Microbiology Letters 29,1–2: 211–214.

Matusunga T., 1985. Sterilization with particulate photosemiconductor. Journal of Antibacterial and Antifungal 13: 211–220.

Menard A., Drobne D., Jemec A., 2011. Ecotoxicity of nanosized TiO_2: review of in vivo data. Environmental Pollution 159: 677–684.

Nel A., Xia T., Madler L., Li N., 2006. Toxic potential of materials at the nanolevel. Science 311,5761: 622–627.

Ollis D., F., Pelizzetti E., Serpone N., 1991. Photocatalyzed destruction of water contaminants. Environmental Science and Technology 25,9: 1522-1529.

Pan D., Zhan Z., Chen D., Wu Z., Pang A., Wang Y., Lin Z., 2011. Photocatalytic bactericidal mechanism of nanoscale TiO_2 films on Escherichia coli. Journal of Nanoscience and Nanotechnology 11,9: 7621-7626.

Park S., Lee S., Kim B., Lee S., Lee J., Sangjun S., Gu M., Yi J., Lee J., 2012. Toxic effects of titanium dioxide nanoparticles on microbial activity and metabolic flux. Biotechnology and Bioprocess Engineering 17,2: 276–282.

Paspaltsis I., Kotta K., Lagoudaki R., Grigoriadis N., Poulios I., Sklaviadis T., 2006. Titanium dioxide photocatalytic inactivation of prions. Journal of General Virology 87,10: 3125–3130.

Planchon M., Ferrari R., Guyot F., Gélabert A., Menguy N., Chanéac C., Thill A., Benedetti M., F., Spalla O., 2013. Interaction between Escherichia coli and TiO_2 nanoparticles in natural and artificial waters. Colloids and surfaces B: Biointerfaces 102: 158-164.

Reddy P., A., K., Reddy P., V., L., Kwon E., Kim K., H., Akter T., Kalagara S., 2016a. Recent advances in photocatalytic treatment of pollutants in aqueous media. Environment International 91: 94–103.

Reddy P., V., L., Hernandez-Viezcas J., A., Peralta-Videa J., R., Gardea-Torresdey J., L., 2016b. Lessons learned: are engineered nanomaterials toxic to terrestrial plants? Science of The Total Environment 568: 470–479.

Reddy P., V., L., Kavitha B., Reddy P., A., K., Kim K-H., 2017. TiO_2-based photocatalytic disinfection of microbes in aqueous media: A review. Environmental Research 154: 296–303.

Saito T., Iwase T., Horie J., Morioka T., 1992. Mode of photocatalytic bactericidal action of powdered semiconductor TiO_2 on mutans streptococci. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology 14,4: 369–379.

Sheel D., W., Brook L., A., Ditta I., B., Evans P., Foster H., A., Steele A., Yates H., M., 2008. Biocidal silver and silver/titania composite films grown by chemical vapour deposition International Journal of Photoenergy, 1-11.

Skorb E., V., Antonouskaya L., I., Belyasova N., A., Shchukin D., G., Möhwald H., Sviridov D., V., 2008. Antibacterial activity of thin-film photocatalysts based on metal-modified TiO_2 and TiO_2: In_2O_3 nanocomposite. Applied Catalysis B: Environmental 84,1–2: 94–99.

Talaro K., P., Chess B., 2009. Foundations in Microbiology. McGraw-Hill. 1-937.

Xia T., Kovochich M., Brant J., Hotze M., Sempf J., Oberley T., Sioutas C., Yeh J., I., Wiesner M., R., Nel A., E., 2006. Comparison of the abilities of ambient and manufactured nanoparticles to induce cellular toxicity according to an oxidative stress paradigm. Nano Letters 6,8: 1794–1807.

Xu Z., Wu Y., Shen F., Chen Q., Tan M., Yao M., 2011. Bioaerosol science, technology, and engineering: past, present, and future. Aerosol Science and Technology 45: 1337-1349.

Odsalanie wody przy zastosowaniu procesu destylacji membranowej

Patrycja Idziaszek [(1)]

[1] Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, Zakład Biotechnologii
Patrycja Idziaszek: wesolowska.patrycja@zut.edu.pl

Streszczenie
Niniejszy artykuł stanowi ogólne wprowadzenie do technologii oczyszczania i uzdatniania wody przy wykorzystaniu procesu destylacji membranowej. W zależności od rodzaju zanieczyszczeń, które chcemy usunąć z wody stosuje się membrany wykonane z odpowiedniego materiału i o odpowiedniej wielkości porów. Ze względu na niskie koszty eksploatacji oraz dość łatwe skalowanie, techniki membranowe wypierają obecnie większość tradycyjnych rozwiązań. W pracy przedstawiono wyniki badań destylacji membranowej zastosowanej w celu odsolenia roztworu. W testach eksperymentalnych potwierdzono przydatność wykorzystanych membran do doświadczeń, W oparciu o literaturę w pracy zawarto postawy teoretyczne procesu separacji membranowej, przedstawiono opis rodzajów i własności membran, a także zaprezentowano praktyczne przykłady zastosowań.

Słowa kluczowe: destylacja membranowa, membrany, odsalanie wody

Desalination of water by using membrane distillation process

Summary
This article is a general introduction to the technology of purification and treatment of water using the membrane distillation process. Depending on the type of contamination that we want to remove from the water, membranes made of a suitable material and with a suitable pore size are used. Due to the low operating costs and fairly easy scaling, membrane techniques are currently replacing most of the traditional solutions. The paper presents the results of research on membrane distillation used for the purpose of the solution's desalination. The experimental tests confirmed the usefulness of the used membranes for experiments. Based on the literature, the theoretical attitudes of the membrane separation process were presented, a description of the types and properties of membranes was presented, as well as practical examples of applications.

Key words: membrane distillation, membranes, desalination of the water

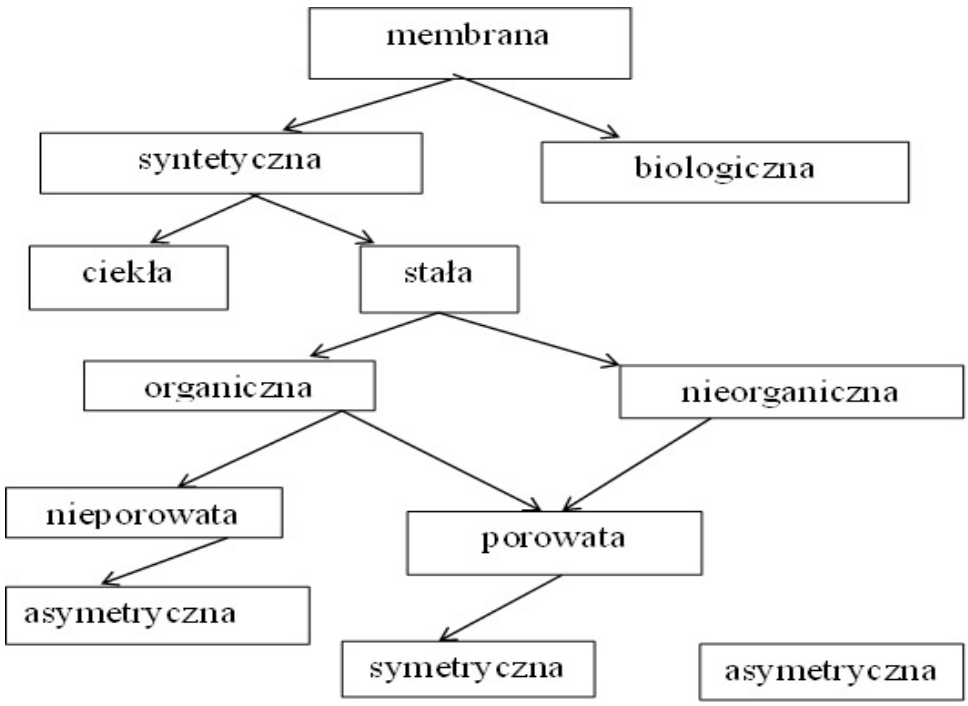
1. Wstęp

Według Światowej Organizacji Zdrowia około 4,4 miliarda ludzi nie ma dostępu do podstawowych urządzeń sanitarnych. Natomiast ponad dwa miliardy ludzi nie ma dostępu do bezpiecznej wody pitnej (Report 2017). Postępujące zanieczyszczenie wód oraz rozwijające się prężnie gospodarki zmuszają firmy do rozważenia metod odsalania, jako rozwiązań problemów z zaopatrzeniem w wodę. Badania nad wykorzystaniem membran w procesie uzdatniania wody oraz oczyszczania ścieków są prowadzone już od wielu lat (Khayet i in. 2001). Dążą w kierunku budowy zawansowanych układów technologicznych z maksymalnym uproszczeniem ich eksploatacji oraz konieczności budowy dodatkowych pomieszczeń i zbiorników, włączając je wprost w sprawnie działające instalacje. W wielu stacjach uzdatniania wody w krajach ubogich w słodką wodę coraz częściej w procesie odsalania wykorzystuje się techniki membranowe z zastosowaniem przede wszystkim odwróconej osmozy, elektrolizy oraz destylacji membranowej stanowiących alternatywę dla procesu

chlorowania (Hsu i in. 2002). Jednym z kilku znanych procesów rozdziału jest destylacja membranowa.

2. Charakterystyka membran

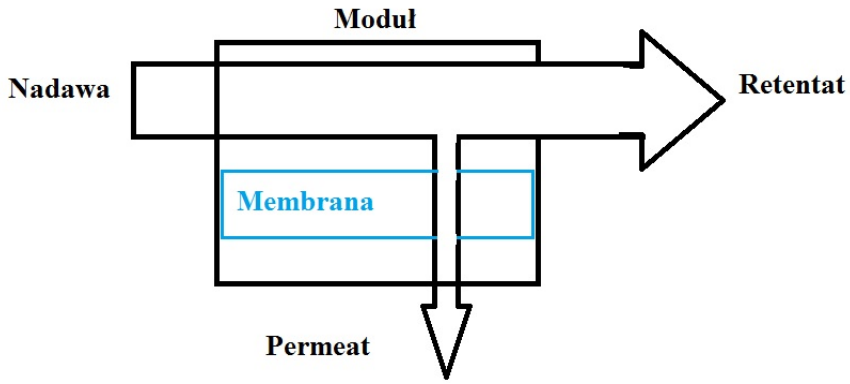
Według terminologii opracowanej w 1984 roku z inicjatywy Europejskiego Towarzystwa Membranowego (European Membrane Society) pojęciem membrany określono fazę rozdzielającą dwie inne fazy i działającą, jako przegroda pasywna lub aktywna w transporcie materii pomiędzy tymi fazami. Membrany stosowane w technikach membranowych najogólniej można podzielić na naturalne i syntetyczne (rys.1). Membrany są wytwarzane z przeróżnych materiałów, najczęściej jednak z polimerów, metali oraz cieczy organicznych. Struktura powstałych membran może być homogeniczna bądź porowata. Występuje jeszcze jeden podział membran ze względu na strukturę w przekroju poprzecznym- mogą być symetryczne bądź asymetryczne (Khayet i in. 2001). Membrany symetryczne mają taką samą wielkość porów w całym przekroju, z tego względu można je w całości wykorzystać do separacji roztworów. Natomiast w przypadku membran asymetrycznych różnica polega na zmniejszającej się średnicy porów w kierunku pokrywającej ją cienkiej, nieporowatej warstwy naskórkowej. Separacja ma wówczas miejsce od strony naskórkowej, której właściwości decydują, jakie składniki mieszaniny zostaną przez membranę oddzielone (Khayet 2011).



Rys.1 Podział membran. Źródło: opracowanie własne

Proces rozdziału prowadzi się za pomocą membran z ich konstrukcją nośną (moduły membranowe). Moduły te zabezpieczają membrany przed uszkodzeniami mechanicznymi, ale

także pozwalają na uzyskanie ogromnej powierzchni separacyjnej w niewielkiej objętości (Drioli 2000). Poniżej zaprezentowano schemat pracy modułu stosowanego w procesach membranowych.

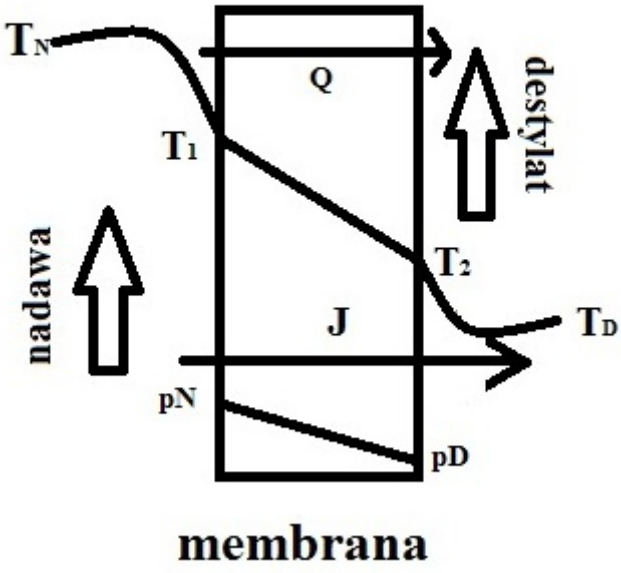


Rys.2. Zasada rozdziału strumienia zasilającego w trakcie jego przepływu przez moduł membranowy. Źródło: opracowanie własne

Wpływający do modułu membranowego roztwór zasilający (nadawa) rozdzielany jest na dwa strumienie: permeat i retentat (rys.2). Permeat tworzy część strumienia zasilającego, która przeniknęła przez powierzchnię membrany, zaś retentat tworzy pozostałą część, składająca się z zatrzymanych składników przez membranę (Gryta i in. 1998).

3. Proces destylacji membranowej i jej zastosowanie

Destylacja membranowa (MD) jest to proces odparowania lotnych składników roztworów przez porowatą, hydrofobową membranę. Roztwór zasilający znajduje się w bezpośrednim kontakcie z powierzchnią membrany (rys.3). Podstawowym warunkiem procesu jest zachowanie niezwilżalności membran (Smolders i in. 1987). Oznacza to, że roztwory z którymi kontaktuje się membrana nie mogą wpływać do wnętrza jej porów (Lawson i in.1996, 1997). Podczas procesu destylacji membranowej pory membrany wypełnia jedynie faza gazowa, a mechanizm transportu polega na dyfuzji wydzielanych składników przez gaz wypełniający pory (Drioli 2000). Z ciepłego roztworu (nadawy) składniki lotne odparowują na granicy faz (ciepła nadawa/gaz w porach membrany). Cząsteczki pary dyfundują przez pory membrany hydrofobowej, a następnie w zależności od konfiguracji następuje kondensacja pary po drugiej (zimnej) stronie membrany bądź permeat w formie pary odprowadzany jest na zewnątrz modułu, gdzie następuje kondensacja. Siłą napędową procesu, powodującą transport masy przez pory hydrofobowej membrany to różnica potencjału chemicznego składników, która sprowadza się do różnicy prężności par lotnych składników po obu stronach membrany (Curcio i in. 2005).



Rys. 3. Bezpośrednia kontaktowa destylacja membranowa. Źródło: opracowanie własne

Właściwości procesu destylacji membranowej (MD) sprawiają, że proces ten z powodzeniem może być wykorzystany w inżynierii środowiska oraz technologii chemicznej (Nowak 1998). Badania aplikacyjne mają szeroki zakres wdrożeniowy, jednakże można je sklasyfikować na trzy zasadnicze kierunki zastosowania:

a. odsalania wody,
b. wydzielanie lotnych składników z roztworów (separacja),
c. zatężanie roztworów do stanu bliskiego nasyceniu bądź przesyceniu (krystalizacja)

Początki badań procesu MD sięgają lat 60-tych ubiegłego stulecia i ściśle związane są z poszukiwaniami efektywnych metod odsalania wody (Bobik i in. 2014). Wykorzystanie wody przez człowieka jest niezbędne do prawidłowej egzystencji. Oprócz wody pitnej, wymagana jest również woda dobrej jakości dla potrzeb gospodarstw domowych, dla rolnictwa oraz dla przemysłu (Tomaszewska 2000). Zatem technologia membranowa ma ogromny udział w ochronie środowiska (Sychecka i in. 2010). Proces destylacji membranowej jest stosowany do wielu celów: odsalanie wody zasolonej, oczyszczania wód zaolejonych, wód gruntowych oraz ścieków (Gryta 2008). Z powodzeniem wykorzystywany jest przy koncentracji soków owocowych, krystalizacji soli, produkcji chemikaliów, ale także w hemodializie (usuwanie wody z krwi) (Bobik i in. 2014).

Bardzo często w badanych aplikacjach procesu destylacji membranowej jedynym lotnym składnikiem jest woda. W takim przypadku można zatężać roztworów lub otrzymywać czystą wodę z zanieczyszczonych źródeł, albo jednocześnie prowadzić oba

warianty (Franken i in. 1987). Od tradycyjnej destylacji proces destylacji membranowej odróżnia fakt, że odparowanie roztworów prowadzi się poniżej temperatury wrzenia (Drioli 2000).

Procesy membranowe mają obecnie pierwszorzędne znaczenie w sektorze uzdatniania wody w gospodarkach wielu narodów. Przemawiają za tym liczne zalety separacji membranowej w porównaniu z innymi technologiami. Dobierając odpowiednią konfigurację destylacji membranowej (MD) z powodzeniem można stosować ją do rozwiązania konkretnego problemu. Proces destylacji membranowej (MD) odznacza się wieloma atrakcyjnymi cechami (Lawson 1997, Khayet 2011). Przewagą konkurencyjną procesu jest to, że może być przeprowadzany w niższych temperaturach i ciśnieniach, ponieważ wymaga mniejszej przestrzeni parowej (Jamaly i in. 2014).

Porównując proces destylacji membranowej z innymi technikami membranowymi szczególną uwagę zasługuje przewaga procesu destylacji membranowej nad odwróconą osmozą. Proces destylacji membranowej działa w miarę ze stabilnymi przepływami w umiarkowanych temperaturach przy niezwykle wysokich stężeniach substancji rozpuszczonej w roztworze zasilającym. Natomiast w procesie odwróconej osmozy (RO) konieczne jest zastosowanie znacznie podwyższonego ciśnienia w celu przekroczenia ciśnienia osmotycznego roztworu (Petrovic 2003). Z tego względu, oczekuje się, że destylacja membranowa będzie bardziej opłacalnym procesem, który wymaga mniejszej ilości parametrów. Ponadto zgodnie z zasadą równowagi para-ciecz, proces MD ma wysoki współczynnik odrzucenia- teoretycznie następuje całkowity rozdział roztworu (Schofield i in. 1987). Kolejną zaletą zastosowania jest rozmiar porów membrany, wymagany dla destylacji jest stosunkowo większy niż dla innych procesów separacji membranowej, takich jak wcześniej wspomniany proces odwróconej osmozy (Khayet 2011). Ponadto system techniki destylacji membranowej może być łączony z innymi procesami separacji w celu stworzenia zintegrowanego systemu separacji, takiego jak ultrafiltracja (UF) lub z jednostką odwróconej osmozy (RO). Podsumowując proces destylacji membranowej ma dobrą kompatybilność ze źródłami ciepła odpadowego lub odnawialną energią, i z powodzeniem może być używany do aplikacji zdecentralizowanych ze względu na jego skomplikowane konfiguracje (Alkhudhiri i in. 2012).

4. Materiał i metoda

Do przeprowadzenia badań zastosowano polipropylenowe membrany kapilarne niemieckiej firmy Membrana GmbH Accurel PP S6/2 oraz Accurel PP V8/2 HF. Dane podane przez producenta: średnica membran S6/2 wynosi dz/dw=2,6/1,8 mm, natomiast

membran V8/2 HF dz/dw= 8,6/5,5 mm. Rozmiary porów oraz stopień porowatości w obu przypadkach są podobne. Wielkość porów wynosi około 0,2 mikrometra, a porowatość wynosiła około 73% stopnia porowatości. Membrany zamontowano w modułach własnej konstrukcji typu tzw. zanurzeniowego (bez obudowy zewnętrznej), które włożono do wnętrza kolby kulistej (4dm^3) umieszczonej na płycie grzejnej wraz z mieszaniem (temperatura nadawy 313 K) (rys.4). Moduł MK1wykonano z czterech równolegle połączonych membran S6/2 (długość 0,2 m), natomiast moduł MK2 stanowiła jedna membrana V8/2 HF (długość 0,28 m). Destylat tłoczono pompą perystaltyczną do wnętrza membran kapilarnych, po czym powracał on do chłodzonego wodą wodociągową zbiornika destylatu. Obieg destylatu na początku badań był napełniany wodą destylowaną (4 dm^3), następnie do roztworu dodawana była określona ilość chlorku sodu w celu osiągnięcia stanu przesycenia. Roztwór był intensywnie mieszany (600 obrotów na minutę). W celu usunięcia osadzonych kryształów chlorku sodu, membrany były cyklicznie płukane w wodzie destylowanej.

Badania MD prowadzono w opcji długoterminowej, instalacja pracowała w sposób ciągły, co pozwoliło zbadać odporność membran na zwilżanie, odsalanie wody oraz cykliczne osadzanie się kryształów soli na powierzchni membran.

Rys.4. Instalacja badawcza destylacji membranowej. 1.zbiornik nadawy z zanurzonymi modułami, 2.płyta grzejna z mieszaniem, 3.pompa perystaltyczna, 4.zbiornik destylatu, 5.zbiornik destylatu z chłodnicą. Źródło:fotografia własna

Główne prowadzenie badań pod kątem metodologicznym oparte było na:

-utrzymaniu przesycenia roboczego w krystalizatorze membranowym w zakresie metastabilnym

-dobraniu odpowiednich warunków hydrodynamicznych cyrkulacji procesu

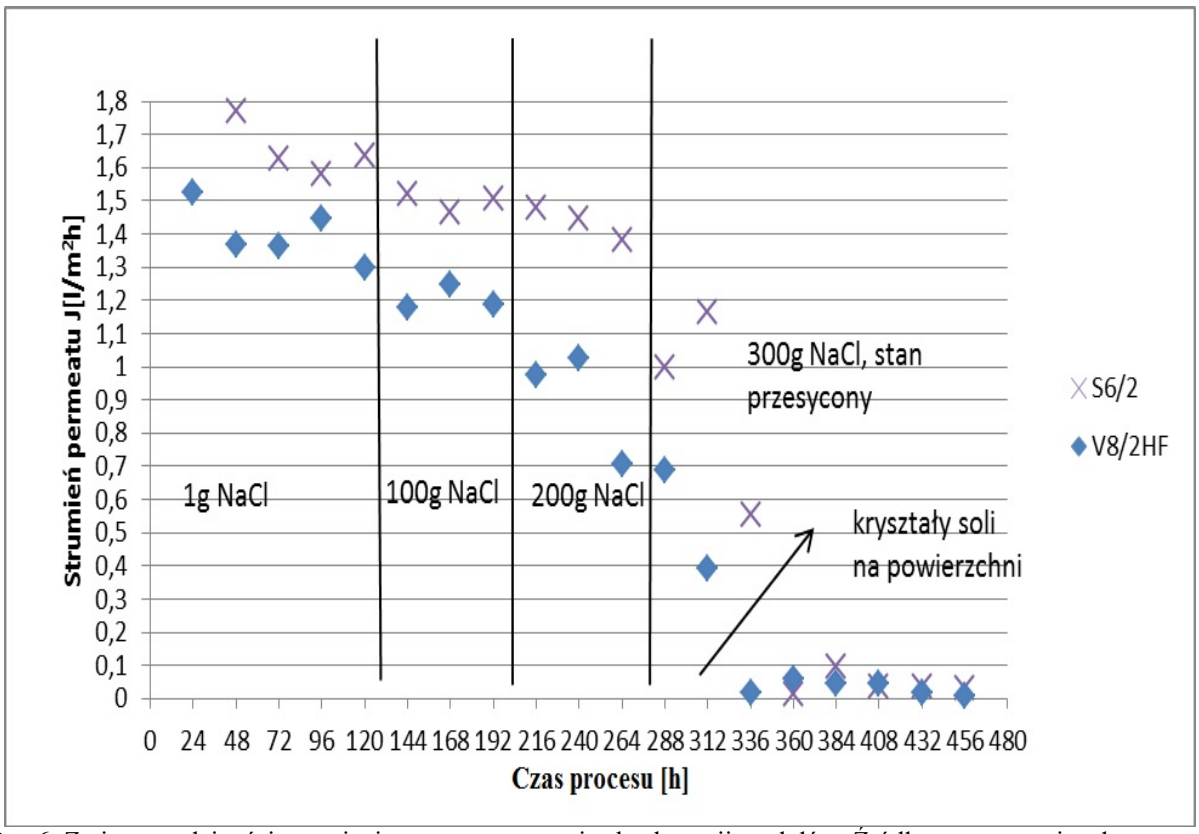
-obserwacji membran podczas tworzenia się warstwy kryształów na ich powierzchni

Pomiaru przyrostu objętości destylatu dokonywano raz dziennie (po 24h pracy modułu). Dokonywano również pomiarów elektrycznego przewodnictwa właściwego, zastosowano miernik wielofunkcyjny 6P Ultrameter (Myron L Company, USA).

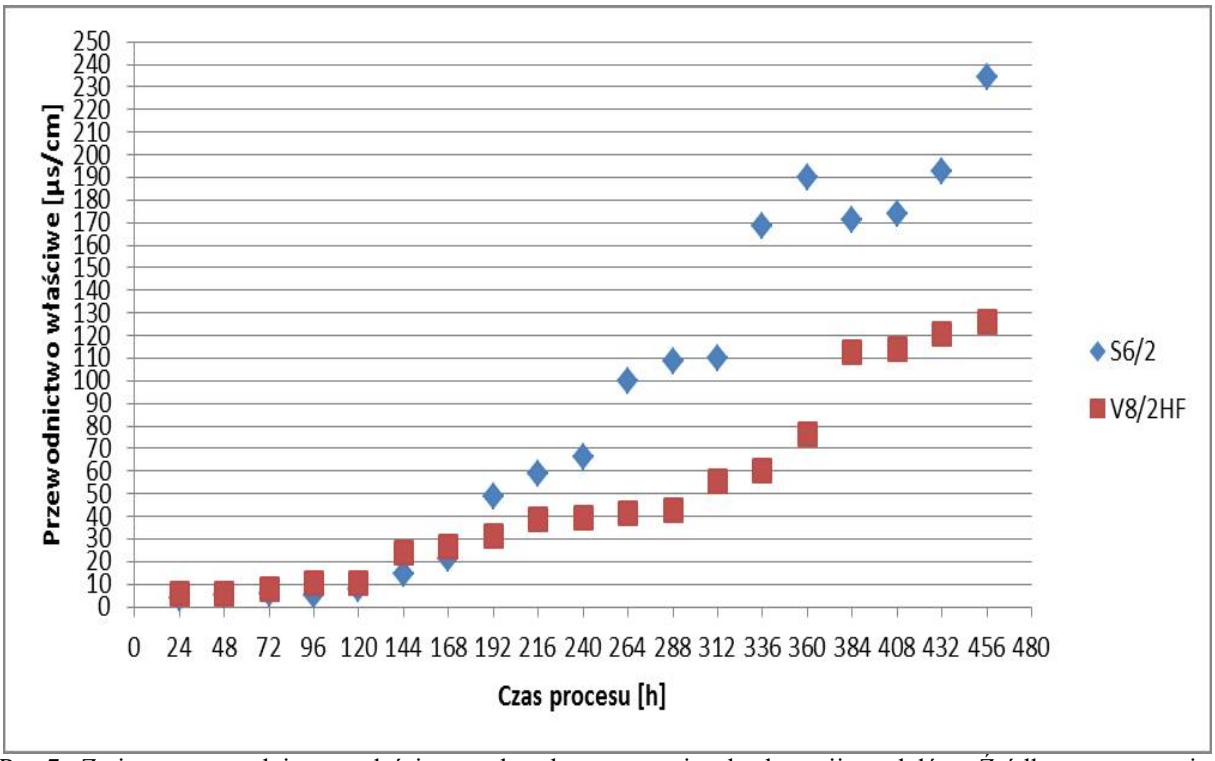
Rys.5. Miernik wielofunkcyjny 6P Ultrameter (Myron L Company, USA). Źródło: http://www.myronl.com/products/ultrameter_II.html

5. Wyniki

W trakcie procesu destylacji membranowej określano zmiany wielkości uzyskiwanego strumienia permeatu w zależności od stężenia nadawy, wyrażanego zawartością NaCl g/dm^3 roztworu. Jednocześnie oznaczano wartości przewodnictwa właściwego.

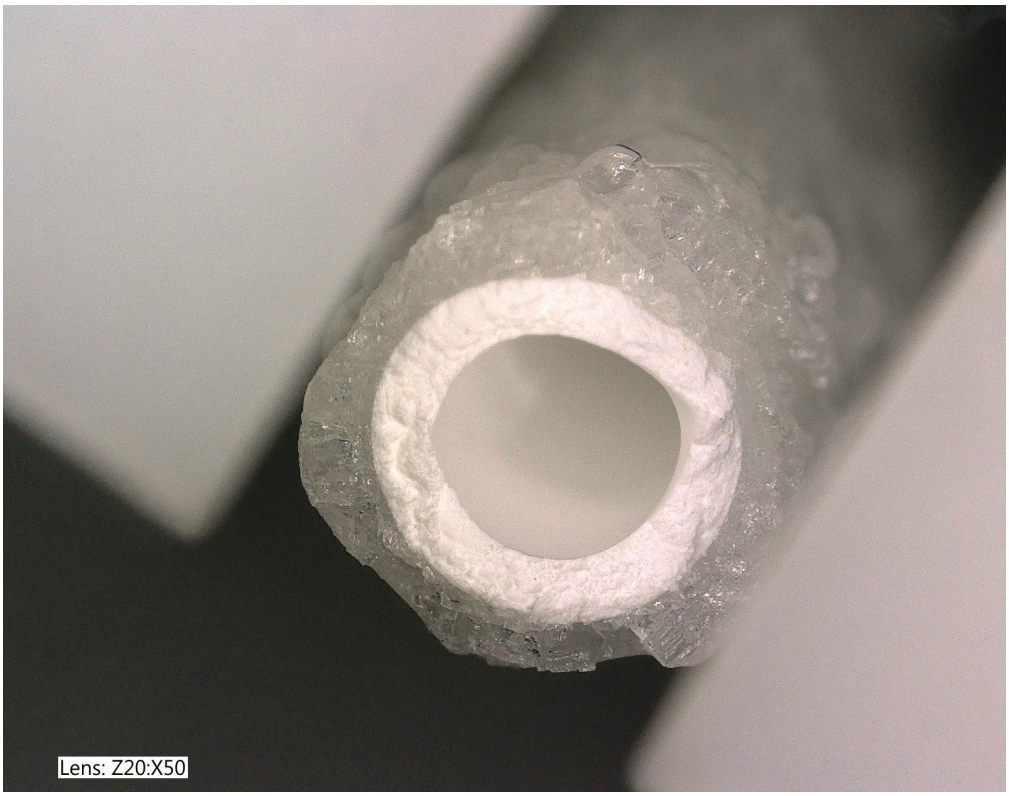


Rys.6. Zmiany wydajności strumienia permeatu w czasie eksploatacji modułów. Źródło: opracowanie własne



Rys.7. Zmiany przewodnictwa właściwego destylatu w czasie eksploatacji modułów. Źródło: opracowanie własne

Przeprowadzone badania potwierdziły, że wraz ze wzrostem stężenia soli w wodzie oraz upływem czasu strumień permeatu uległ zmniejszeniu, w efekcie spadał do wartości bliskich zeru. Kryształy soli pokryły powierzchnie membran, które zablokowały pory i w znacznym stopniu zmniejszyły powierzchnię do odparowania wody. Wskazuje to, że pomimo znacznego wzrostu liczby zawieszonych kryształów, krystalizacja soli była nie tylko na ich powierzchni, ale także w porach membran (Gryta 2008). Zmiany w morfologii membran oraz powstały osad na powierzchni polipropylenu badano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego. Po ukończeniu badań MD próbki membran pobrano z modułu MD1 dla obserwacji SEM (rys.8,9). Powierzchnie membran zostały przepłukane wodą destylowaną, a próbki następnie suszono w sposób naturalny w temperaturze pokojowej/otoczenia.



Rys.8. Zdjęcie SEM powierzchni membrany po odsalania wody. Źródło: opracowanie własne

Rys.9. Zdjęcie SEM wnętrza membrany z wnikającymi kryształami soli w głąb struktury. Źródło: opracowanie własne

W trakcie pracy modułu często występuje powolny spadek jego wydajności. Spowodowane jest to zjawiskami polaryzacyjnymi, zmianami w budowie membrany oraz odkładaniem na powierzchni membrany i w jej porach składników rozdzielanej mieszaniny. Zjawisko zmian przepuszczalności membran wskutek ich postępującego zanieczyszczenia określa się mianem foulingu (Gryta 2008). Ponadto dla uzyskania dużej efektywności procesów membranowych stosuje się wysokie stopnie odzysku wody, rzędu około 75-95%. Niestety w konsekwencji stężenie substancji zatrzymanych w retentacie jest kilkakrotnie wyższe od ich wejściowego stężenia w roztworze zasilającym. Powoduje to, że w modułach membranowych dochodzi do wytrącenia substancji trudno rozpuszczalnych.

Po przeszło 450 godzinach eksploatacji modułów membranowych nastąpiło zablokowanie funkcji separacyjnych membran. Ponadto, w przypadku membran S6/2 zauważono pogorszenie właściwości mechanicznych membran, nastąpiło łuszczenie warstwy zewnętrznej polimeru. Jednakże po oczyszczeniu z kryształów soli wydajność jej powróciła do stanu początkowego. Fakt ten potwierdza wnioski innych badaczy, wskazujący, iż pomimo znacznego uszkodzenia membrana zachowuje swoje separacyjne właściwości.

Aktualne problemy związane z zastosowaniem MD w procesach rozdzielania obarczają niską produktywnością membran. Jest ona spowodowana ograniczeniem, które jest wywołane niskim ciśnieniem roztworu zasilającego (by uniknąć zwilżenia membran). Aby uniknąć zwilżania porów, ciśnienie transmembranowe nie powinno być większe niż ciśnienie wnikania cieczy - najniższe ciśnienie potrzebne do zwilżenia membrany hydrofobowej. Dążenie do zwiększenia zewnętrznego ciśnienia poza dopuszczalną granicę mogło spowodować destrukcję membran i powolne zwilżanie polimeru (Khayet i in. 2001). Brak specjalnie zaprojektowanych membran do komercyjnych zastosowań MD jest częściowo odpowiedzialne za ograniczenia dotyczące wydajności membrany MD, ponieważ membrany zaprojektowane do konwencjonalnych technologii membranowych (takich jak MF lub UF) są obecnie używane w większości badań destylacji membranowej.

6. Wnioski

W testach eksperymentalnych potwierdzono przydatność membran Accurel PP stosowanych do odsalania wody metodą destylacji membranowej. Niezależnie od przypadku, dla każdej z badanych membran uzyskano stopień retencji soli zbliżony do 100%. Dodatkowo zastosowane membrany polipropylenowe wykazały dobrą odporność na zwilżanie, która jest wyższa w przypadku grubszych membran. Zwiększenie stężenia soli w zasilaniu zmniejsza przepływ permeatu, co wynika z obniżenie prężności pary nad roztworem.

7. Literatura

A. Alkhudhiri, N. Darwish, N. Hilal,2012. Membrane distillation: a comprehensive re-view, Desalination 287, 2–18.

Bobik, M., Labus K., 2014. Metody odsalania wód kopalnianych w praktyce przemysłowej - stan obecny technologii i nowe wyzwania.Przegląd Górniczy T. 70, nr 4,99—105.

Curcio E., Drioli E., 2005. Membrane Distillation and Related Operations—A Review. Separation & Purification Reviews , Volume 34, Issue 1,35-86.

Drioli E.,2000. Direct contact membrane distillation: modelling and concentration experiments.Journal of Membrane Science, Volume 166, Issue 1, 1-11.

Franken A.C.M., Nolten J.A.M., Mulder M.H.V, Bargeman D., Smolders C.A., 1987. J.Membr. Sci, 33, 315.

Gryta M., 2008. Fouling in direct contact membrane distillation process. Journal of Membrane Science. Volume 325, Issue 1,383-394.

Gryta M., Tomaszewska A., Morawski A.W., 1998. Sep. Purif. Technol,.14, 183.

Hsu S.T., Cheng K.T., Chiou J.S., 2002. Seawater desalination by direct contact membrane distillation. Desalination, Volume 143, Issue 3, 279-287.

Jamaly, N.N. Darwish, I. Ahmed, S.W. Hasan,2014. A short review on reverse osmosis pretreatment technologies, Desalination 354, 30–38.

Khayet M., 2011. Membranes and theoretical modeling of membrane distillation: A review. Advances in Colloid and Interface Science. Volume 164, Issues 1–2,56-88.

Khayet M., Matsuura T., 2001. Preparation and Characterization of Polyvinylidene Fluoride Membranes for Membrane Distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, *40* (24),5710–5718.

Lawson K. W.,1997. Membrane distillation. Journal of Membrane Science. Volume 124,1-25.

Lawson K.W., Lloyd D.R.,1997, Review membrane distillation, J.Membrane Science.124.

Lawson K.W., Lloyd D.R.,1996, Membrane distillation. II. Direct contact MD, J.Membr.Sci., 120, 123-133.

Nowak M., 1998. Zatężanie rozcieńczonych roztworów odpadowych metodą destylacji membranowej. Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej. Instytut Technologii Nieorganicznej Nr 547, 201-204.

Petrovic M., 2003. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water, TrAC Trends Anal. Chem. 22, 685–696.

Report, 2017, "Progress on Drinking Water, Sanitation and Hygiene: 2017 Update and Sustainable Development Goal Baselines".

Schofield R.W., Fane A.G., Fell C.J.D., 1987. Heat and mass transfer in membrane distillation. Journal of Membrane Science Volume 33, Issue 3, 299-313.

Smolders C.A., Franken A.C.M., Nolten A.M., Mulder M.H.V.,1987. Wetting criteria for the applicability of membrane distillation . Journal of Membrane Science. Volume 33, Issue 3, 315-328.

Sychecka T., Szwast M., Piątkiewicz W., 2010, Kostrukcja CIP- wybrane zagadnienia optymalizacji instalacji membranowych typu „cross flow", Membrany i Procesy Membranowe w Ochronie Środowiska, 66, 195-207.

Tomaszewska M., 2000. Membrane Distillation - Examples of Applications in Technology and Environmental Protection. Polish Journal of Environmental Studies Vol. 9, No. 1, 27-36.

Tlenek tytanu (IV) – fotokataliza heterogeniczna

Daria Kądziołka [(1)]

[1] Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Streszczenie
Fotokatalityczne właściwości TiO_2 wykorzystywane są m.in.: w degradacji związków organicznych i nieorganicznych, fotokonwersji CO_2 oraz do wytwarzania powierzchni samoczyszczących. Tlenek tytanu (IV) absorbuje wyłącznie promieniowanie ultrafioletowe, co stanowi bezpośrednią przyczynę ograniczenia stosowania tego związku na szeroką skale. Otrzymane na drodze modyfikacji TiO_2 katalizatory drugiej generacji, wykazujące aktywność w zakresie promieniowania widzialnego (λ>400 nm), znacząco rozszerzają możliwości aplikacyjne fotokatalizatora oraz obniżają koszty prowadzenia samego procesu fotokatalizy. Tym samym stanowią konkurencje dla konwencjonalnych, powszechnie stosowanych metod ochrony środowiska.

Słowa kluczowe: ditlenek tytanu, fotokataliza heterogeniczna, ochrona środowiska.

Titanium oxide (IV) – properties and application

Summary
The photocatalytic properties of TiO_2 are widely used in the degradation of organic and inorganic compounds, CO_2 photoconversion and the production of self-cleaning surfaces. Titanium dioxide absorbs only ultraviolet radiation, which significantly reduces its use on a large scale. The second generation catalysts obtained through the modification of TiO_2 are active in visible light (λ>400 nm), which undoubtedly expand the application possibilities of the photocatalysts and can reduce the costs of the photocatalysis process. Therefore, modified TiO_2 may be used as an alternative for conventional environmental protection methods.

Keywords: titanium dioxide, heterogeneous photocatalysis, environmental protection.

1. Wstęp

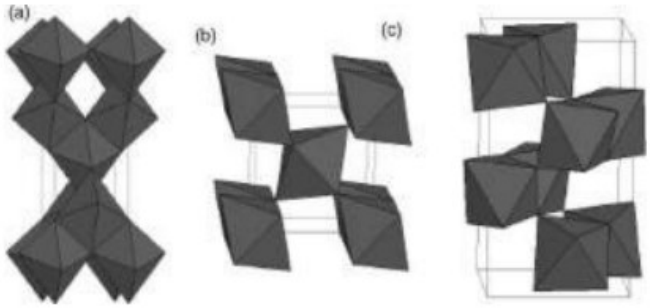
Woda, obok tlenu, jest najważniejszym komponentem środowiska gwarantujący życie na Ziemi. Stąd, dbanie o czystość wody jest priorytetowe i niezbędne. Niestety, wraz ze wzrostem populacji i rozwojem przemysłu, wzrasta stopień zanieczyszczenia, często nowymi związkami chemicznymi, wód powierzchniowych i gruntowych. Wypracowane przez lata metody neutralizacji i/lub eliminacji zanieczyszczeń są niewystarczające. Konieczne jest poszukiwanie nowych metod oczyszczania wody, nie tylko efektywnych ale również odznaczających się wysoką ekonomią stosowania (Khaki i in. 2017). W trend nowoczesnych metod wpisują się związki o specyficznych właściwościach. Jedną z takich substancji jest tlenek tytanu(IV), którego właściwości fotokatalityczne zostały obszernie opisane w literaturze (Daghrir i in. 2013, Akpan i Haamed 2009, Wang i in. 2013, Ahmed i Haider 2018, Banerjee i in. 2006, Fujishima i Honda 1969, Ohtani 2010). Wzbudzenie cząsteczek TiO_2, następuje tylko przy zastosowaniu promieniowania o długości fali <400 nm, które stanowi zaledwie 3 – 5% światła słonecznego docierającego do powierzchni ziemi. W efekcie, stosowanie TiO_2, wymaga korzystania ze sztucznych form naświetlania, co jest

kosztowne i energochłonne (Rauf i Ashraf 2009). Obecnie, badania ośrodków naukowych, skupione są na poszukiwaniu metod modyfikacji ditlenku tytanu, zwiększających jego wrażliwość na działanie promieniowania widzialnego. Sukces tych działań, pozwoli na otrzymanie nowych komponentów na bazie tlenku tytanu (IV) i rozszerzy jego możliwości aplikacyjne. Modyfikacje TiO_2 często skutkują otrzymaniem produktu o całkiem nowych właściwościach (Khaki i in. 2017).

W niniejszej pracy opisano tlenku tytanu(IV) i jego udział w fotokatalizie heterogenicznej.

2. Budowa i właściwości tlenku tytanu(IV)

Tlenek tytanu(IV) jest najbardziej rozpowszechnionym i najczęściej używanym związkiem tytanu. W przyrodzie tworzy trzy odmiany polimorficzne: tetragonalne rutyl i anataz oraz rombowy brukit (Rys.1.). W naturalnie powstającej strukturze TiO_2, każdy jon tytanu jest otoczony sześcioma jonami tlenu tworzącymi naroża ośmiościanu, a wzajemne ułożenie oktaedrów w sieci każdej z odmian polimorficznych jest inne (Haggerty i in. 2017). Wszystkie odmiany polimorficzne TiO_2 można znaleźć w rudach żelaza, leukoksenie oraz w perowskicie, gdzie w czystej odmianie są przezroczyste (Menard i in. 2011).



Rys. 1. Struktura odmian polimorficznych ditlenku tytanu (Grzechowiak, Wereszczako-Zielińska 2000)

Najtrwalszą odmianą polimorficzną tlenku tytanu (IV) jest wysokotemperaturowy rutyl (ang. *rutile*), którego złoża występują na całym świecie, m.in. w Austrii, Rosji, Szwecji, Indiach, Kanadzie, czy w Polsce. Cechą charakterystyczną rutylu jest zdolność do podwójnego załamywania światła, tzw. dwójłomność, której nie posiadają pozostałe dwie odmiany polimorficzne. Rutyl jest związkiem stosowanym na szeroką skalę w przemyśle chemicznym, metalurgicznym i jubilerskim. Na skale przemysłową źródło ditlenku tytanu stanowi ilmenit, z którego wytwarza się ok. 90% zużywanego rocznie TiO_2 (Ślusarczyk 2009). Tlenek tytanu(IV) jest używany w wielu gałęziach przemysłu, głównie, jako biały pigment- ok. 98% światowej produkcji. Anataz (ang. *anatase*) jest niestabilną formą ditlenku tytanu. Minerał ten charakteryzuje się kruchością, metaliczno-diamentowym połyskiem, przezroczystością i polichromizmem. W przeciwieństwie do rutylu, anataz jest minerałem

występującym rzadko, zazwyczaj w postaci małych i rozproszonych kryształów. W niektórych złożach minerał ten występuje w ilościach eksploatacyjnych (m.in. w Polsce) i w przemyśle chemicznym wykorzystywany jest do pozyskiwania ditlenku tytanu (Periyat i in. 2016). Brukit (ang. *brookite*) tworzy kryształy cienkotabliczkowe i słupkowe o charakterystycznych prążkowanych ścianach. Jest najrzadziej występującą odmianą ditlenku tytanu. Ze względu na bogatą gamę kolorystyczną, brukit wykorzystywany jest w jubilerstwie.

Do najczęściej stosowanych procesów wytwarzania ditlenku tytanu należą: metoda hydrotermalna i solwotermalna, synteza zol-żel oraz utlenianie anodowe. Rzadziej stosuje się metodę mikrofalową, odwróconej mikroemulsji, sonochemiczną, czy bezpośredniego utleniania (Wang i in. 2014). Otrzymane w sztucznych warunkach wysokociśnieniowe odmiany TiO_2 posiadają strukturę PbO_2 i strukturę hollandytu (Carp i in. 2004). Ditlenek tytanu należy do półprzewodników nadmiarowych (typu n). W praktyce oznacza to, że liczba elektronów w pasmie przewodnictwa przekracza liczbę dziur w paśmie walencyjnym. Pasmo przewodnictwa ditlenku tytanu pochodzi głównie od orbitali 3d tytanu z niewielkim udziałem orbitali 2p tlenu. Dla każdej odmiany polimorficznej TiO_2, położenie dolnego skraju pasma przewodnictwa zajmuje inny poziom. Stąd, wielkość przerwy wzbronionej jest różna i wynosi 3,23 eV, 3,02 eV i 2,96 eV, odpowiednio dla anatazu, rutylu i brukitu (Banerjee i in. 2006; Long i in. 2006). Położenie pasma walencyjnego, zbudowanego ze zhybrydyzowanych orbitali 2p tlenu i 3d tytanu, jest takie same we wszystkich odmianach TiO_2. Różnice wybranych właściwości fizykochemicznych tetragonalnych odmian polimorficznych ditlenku tytanu przedstawiono w Tabeli 1.

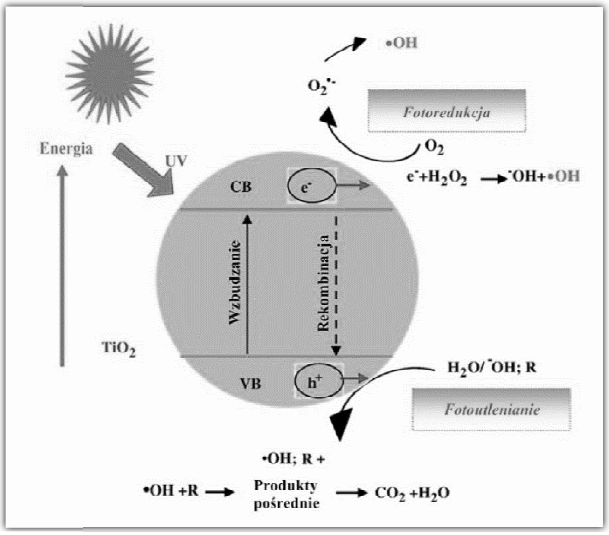
Tab. 1. Wybrane właściwości fizykochemiczne rutylu i anatazu (opracowanie własne na podstawie literatury)

Właściwości	Rutyl	Anataz
twardość wg Mohsa	6,0÷6,5	5,5÷6,0
powierzchnia właściwa (m^2/g)	<50	50÷120
gęstość w temp. 25° g/cm^3	4,27	3,90
temperatura topnienia	1850	konwersja do rutylu
stała dielektryczna	114	48
termiczna stabilność (°C)	>1500	400÷800
współczynnik załamania światła	2,616	2,554
ciepło tworzenia H^0 (kJ/mol)	941,6	866,7

3. Fotokataliza heterogeniczna

Fotokataliza heterogeniczna jest reakcją katalityczną, aktywowaną kwantami promieniowania świetlnego i obejmującą szereg procesów wzajemnego oddziaływania fotokatalizatora w stanie stałym a reagentami i produktami reakcji zawieszonymi w fazie ciekłej lub gazowej (Ahmed i Haider 2018; Guo 2018). W latach 70-tych Fujishima i Honda

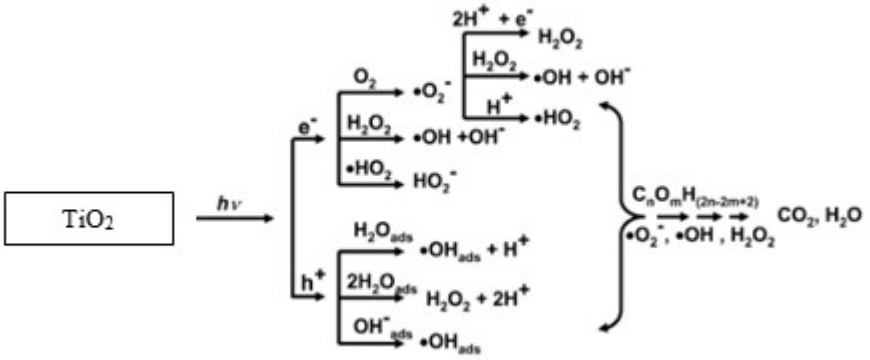
(1969) opublikowali pierwsze wyniki badań nad fotokatalitycznym rozkładem wody na elektrodach z tlenku tytanu(IV). Badania te dały początek stosowania TiO_2 jako półprzewodnika w fotokatalizie heterogenicznej. Pierwszą fotokatalistyczną degradacje zanieczyszczenia w obecności TiO_2 przeprowadzono wobec bifenylu oraz chlorobifenyli (Carey i in. 1976). Specyficzne właściwości fotokatalityczne ditlenku tytanu kształtowane są przez budowę jego struktury elektronowej charakteryzująca się zapełnionym pasmem walencyjnym oraz pustym pasmem przewodnictwa (Ravelli i in. 2009; Hunge i Yadaw 2018). Ekspozycja TiO_2 na promieniowanie o energii fotonów równej lub przewyższającej energię pasma wzbronionego (dł. fali promieniowania <400 nm), może powodować wzbudzenie elektronów w jego pasmie walencyjnym (ang. *valence band*, VB) i przejście ich do pasma przewodnictwa (ang. *conduction band*, CB). W efekcie w paśmie walencyjnym pozostają luki elektronowe, które zachowują się jak dodatni nośnik ładunku elektrycznego. Generowanie par nośników ładunku: elektron (e^-) dziura (h^+) zachodzi w całej objętości fotokatalizatora (Rys.1).



Rys. 1. Mechanizm wzbudzenia półprzewodnika pod wpływem promieniowania UV (Ahmed i in. 2010)

Długość czasu migracji dziur i elektronów na powierzchnię fotokatalizatora jest czynnikiem decydującym o efektywności procesu fotokatalizy. Przy braku donorów i akceptorów elektronów nośniki te ulegają rekombinacji zaledwie w kilka nanosekund a zgromadzona energia zostaje rozproszona w postaci ciepła (Keane i in. 2014; DuChene i in. 2014; Adepu i in. 2017). Proces redukcji substratu zachodzi, gdy jego potencjał redox znajduję się poniżej pasma walencyjnego tlenku tytanu (IV), fotoredukcja. Gdy potencjał redox substratu znajduje się powyżej pasma przewodnictwa, zachodzi proces utleniania, fotoutlenianie (Benerjee i in. 2006; Simon i in. 2014). W środowisku wodnym, wiązka promieniowania o odpowiedniej energii może spowodować dwa rodzaje reakcji katalitycznej. W pierwszej reakcji następuje

fotowzbudzenie fotokatalizatora i przeniesienie ładunku w kierunku reagentów w stanie podstawowym, tzw. reakcja sensybilizowana (Kudo i Miseki 2009). Drugi rodzaj reakcji to fotoreakcja katalizowana, gdzie pod wpływem energii promieniowania ma miejsce wzbudzenie adsorbatu z przeniesieniem ładunku do fotokatalizatora (Rajeshwar i in.2008; Akpan i Hameed 2009; Wang i in. 2013). Dodatkowo, powstałe po aktywacji światłem ditlenku tytanu luki elektronowe (h^+) z łatwością reagują z cząsteczkami wody (Rys. 2). Tym samym, powstają reaktywne formy tlenu (RFT, ang. *reactive oxygen species*, ROS), które odgrywają kluczową rolę w procesie degradacji zanieczyszczeń (Min i in. 2014, Banerjee i in. 2006).



Rys. 1. Przebieg reakcji redox luk elektronowych z cząsteczkami wody (Banerjee i in. 2006)

Proces fotokatalityczny przy udziale ditlenku tytanu zachodzi w temperaturze pokojowej i nie wytwarza produktów pośrednich reakcji. Zanieczyszczenia organiczne są zwykle całkowicie mineralizowane do wody i ditlenku węgla. Samo otrzymywanie ditlenku tytanu nie jest kosztowne, a fotokatalizator może być używany cyklicznie, bez konieczności wymiany w oczyszczanym środowisku (Minella i Minero 2019). Stąd, tlenek tytanu (IV) jest jednym z najczęściej stosowanych półprzewodników w fotokatalizie heterogenicznej. Zakres promieniowania niezbędnego do wzbudzenia TiO_2, mieszczący się w przedziale promieniowania ultrafioletowego (UV A: 300-388 nm), stanowi główne ograniczenie w wykorzystaniu właściwości fotokatalitycznych tego półprzewodnika (Fujishima i in. 2000). Docierające do powierzchni ziemi promieniowanie słoneczne, zawiera tylko 3–5% promieniowania ultrafioletowego. W efekcie, w procesie fotokatalizy przy udziale ditlenku tytanu, wymagane jest stosowanie dodatkowych źródeł światła- lamp UV, które z uwagi na duże zużycie energii, powodują znaczne zwiększenie kosztów procesu.

4. Modyfikacje tlenku tytanu(IV)

Aktywność fotokatalityczna TiO_2 jest zależna od jego właściwości fizykochemicznych. Do najważniejszych należą: odmiana polimorficzna, skład fazowy, wielkość krystalitów i kształt nanocząstek, wielkość powierzchni właściwej i porowatość fotokatalizatora (Yu i in.

2005, Amano i in. 2010). Anataz zazwyczaj wykazuje dużo większą efektywność w procesach fotokatalitycznych niż rutyl. Głównie jest to spowodowane dłuższym czasem rekombinacji pomiędzy fotogenerowanymi parami nośników ładunku: elektronem (e^-) i dziurą elektronową (h^+). Proces transformacji anatazu do rutylu wymaga wysokiej temperatury (ok. 800ºC), która powoduję aglomerację i spiekanie ziaren fotokatalizatora. W efekcie następuje wzrost wielkości cząstek i zmniejszenie powierzchni właściwej TiO_2. Przejście anatazu w rutyl jest procesem nieodwracalnym (Su i in. 2006, Grzechulska-Damszel i in. 2006). Jednakże, badania Rauf i Ashraf (2009) wykazały, że fotokatalizatory będące mieszaniną anatazu i rutylu w stosunku 3:1 wykazują znacznie wyższą aktywność niż czysty anataz. Postać amorficzna tlenku tytanu(IV) uznawana jest za nieaktywną fotokatalitycznie (Carp i in 2004). Wielkość powierzchni właściwej półprzewodnika uzależniona jest od ilości i wielkości cząstek fazy amorficznej oraz krystalicznej. Większa powierzchnia właściwa TiO_2 przekłada się na większą ilość miejsc aktywnych na jego powierzchni. Tym samym wzrasta ilość rodników hydroksylowych na powierzchni półprzewodnika, co przekłada się na zwiększenie efektywności procesów fotoutleniania. Anataz odznacza się większą powierzchnia właściwą i porowatością, a ilość miejsc aktywnych i grup hydroksylowych na jego powierzchni jest znacznie wyższa niż w przypadku rutylu (Banerjee i in. 2006). Dowiedziono jednak, że zbyt duża powierzchnia właściwa powoduje powstawanie defektów krystalicznych sprzyjających rekombinacji elektronów i dziur, co znacznie zmniejsza aktywność fotokatalityczną TiO_2 (Carp i in. 2004). Sterowanie właściwościami fizykochemicznymi ditlenku tytanu jest często praktykowane w celu otrzymania fotokatalizatora o określonych właściwościach.

Głównym celem modyfikowania TiO_2 innymi związkami chemicznymi jest otrzymanie półprzewodnika tytanowego nowej generacji, którego aktywność fotokatalityczna znajduje się w zakresie promieniowania widzialnego (λ>400 nm) stanowiącego dużą cześć promieniowania słonecznego. Takie rozwiązanie pozwala na rozszerzenie możliwości aplikacyjnych TiO_2. Wprowadzenie domieszki w strukturę ditlenku tytanu powinno prowadzić przede wszystkim do pojawienia się dodatkowych stanów energetycznych w paśmie wzbronionym półprzewodnika umożliwiających absorpcję światła widzialnego przez fotokatalizator. Pozytywnym zjawiskiem przeprowadzonej modyfikacji jest również nakładanie się dodatkowych stanów energetycznych z pasmami TiO_2. Zjawisko te sprzyja przenoszeniu wzbudzonych nośników ładunku do miejsc reaktywnych na powierzchni fotokatalizatora. Zachowanie położenia lub lokalizacji pasma przewodzenia pozwala na zachowanie aktywności fotoredukcyjnej ditlenku tytanu (Asahi i in. 2001). Modyfikator

można dodać do fotokatalizatora na etapie prowadzenia syntezy i otrzymywania TiO_2 (in-situ) lub bezpośrednio do gotowego ditlenku tytanu (ex-situ). Właściwości zmodyfikowanego produktu końcowego zależą od użytych substratów, stopnia ich przereagowania oraz warunków prowadzonej reakcji (Raza i in. 2014). Do ważnych metod modyfikacji ditlenku tytanu należy również: domieszkowanie jonami metali i anionami, dodatek substancji elektrodonorowych oraz sensabilizacja barwnikiem. Wśród najbardziej popularnych związków organicznych stosowanych jako modyfikatory ditlenku tytanu wymienia się: kwasy karboksylowe, tiole, silany, aminy i surfaktanty (Janotti i Van de Walle 2011; Serpone 2006).

5. Podsumowanie

Właściwości fotokatalityczne modyfikowanego ditlenku tytanu coraz częściej stosowane są w procesach służących oczyszczaniu wód gruntowych, w ujęciach wody pitnej oraz w oczyszczaniu powietrza w pomieszczeniach zamkniętych. Metody i rodzaje modyfikacji TiO_2, stanowią podstawy prac badawczych wielu ośrodków naukowych na świecie a nowe układy kompleksowe ditlenku tytanu dają szersze możliwości w stosowaniu fotokatalizy heterogenicznej (Wang i in. 2016, Makowska i in. 2017, Ahmed i Heider 2018, Hunge i Yadav 2018).

6. Literatura

Adepu A.K., Katta V., Narayanan V. 2017. Synthesis, characterization, and photocatalytic degradation of Rhodamine B dye under sunlight irradiation of porous titanosilicate (TS)/bismuth vanadate (BiVO4) nanocomposite hybrid catalyst. New Journal of Chemistry 6: 2498-2504.

Ahmed S., Rasul M.G., Martens W.N., Brown R., Hashib M.A. 2010. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. Desalination 261: 3-18.

Ahmed S.N., Haider W. 2018. Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review. Nanotechnology 29(34): 342001.

Akpan U.G., Hameed B.H. 2009. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO2-based photocatalysts: A review. Journal of Hazardous Materials 170,2-3: 520-529.

Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Aoki K., Taga Y. 2001. Visible-light photocatalysis in nitro gen-doped titanium 293: 299-303.

Banerjee S., Gopal J., Muraleedharan P., Tyagi A.K., Ray B. 2006. Physics and chemistry of photocatalytic titanium dioxide: visualization of bactericidal activity using atomic force microscopy. Current Science 90,10: 1378-1383.

Carey J.H., Lawrence J., Tosine H.M. 1976. Photodegradation of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspension, Bulletin Environmental Contamination and Toxicology 16: 697-701.

Carp O., Huisman C.L., Reller A. 2004. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. Progress in solid state chemistry 32: 33-177.

Daghrirt R., Drogui P., Robert D. 2013. Modified TiO2 for environmental photocatalytic applications: a review. Industrial and Engineering Chemistry Research 52,10: 3581-3599.

DuChene J.S., Sweeny B.C., Johnston-Peck A.C., Su D., Stach E.A., Wei W.D. 2014. Prolonged hot electron dynamics in plasmonic-metal/ semiconductor heterostructures with implications for solar photocatalysis. Angewandte Chemie 53,30: 7887-7891.

Fujishima A., Honda K. 1972. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. Nature 238: 37-38.

Fujishima A., Rao T. N., Tryk D.A. 2000. Titanium dioxide photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 1, 1-21.

Grzechowiak J. , Wereszczako-Zielińska I. 2000. Kataliza w ochronie środowiska-zastosowanie TiO_2. Przemysł Chemiczny 79, 8: 263-266.

Grzechulska-Damszel J., Morawski A.W., Grzmil B. 2006. Thermally modiefied titania photocatalysts for phenol removal from water. International Journal of Photoenergy: 1-7.

Guo Q., Zhou C., Ma Z., Ren Z., Fan H., Yang X. 2018. Elementary chemical reactions in surface photocatalysis. Annual Review of Physical Chemistry 69: 451-472.

Haggerty J.E.S., Schelhas L.T., Kitchaev D.A., Mangum J.S., Garten L.M., Sun W., Stone K.H., Perkins K.H., J.D., Toney M.F., Ceder G., Ginley D.S., Gorman B.P., Tate J. 2017. High-fraction brookite films from amorphous precursors. Scientific Reports 7: 1-11.

Hunge Y.M., Yadav A.A. 2018. Basics and advanced developments in photocatalysis – a review (mini review). International Journal of Hydrology 2,4: 539-540.

Janotti A., Van de Walle C.G. 2011. LDA+U and hybrid functional calculations for detects in ZnO, SnO_2 and TiO_2. Physica Status Solidi 248,4:799-804.

Keane D., Mcguigan K., Fernande-Ilbanez P., Polo-Lopez M.I., Byrne J.A., Dunlop P.S.M., O'Shea K.E., Dionysiou D.D., Pillai S.C. 2014. Solar photocatalysis for water disinfection: materials and reactor design. Catalysis Science and Technology 4,5: 1211-1226.

Khaki M.R.D., Shafeeyan M.S., Raman A.A.A., Daud W.M.A.W. 2017. Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation – a review. Journal of Environmental Management 198: 78-94.

Kudo A., Miseki Y. 2009. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. Chemical Society Reviews 38: 253-278.

Long M., Cai W., Wang Z., Liu G. 2006. Correlation of electronic structures and crystal structures with photocatalytic properties of undoped, N-doped and I-doped TiO_2. Chemical Physics Letters 420:71-76.

Makowska H., Bobowska I., Wypych-Puszkarz A. 2017. Synteza i modyfikacja nanocząstek TiO2. Eliksir 2(6): 15-21.

Menard A., Drobne D., Jemec A. 2011. Ecotoxicity of nanosized TiO_2. Review of in vivo data. Environmental Polution 159,3: 677-684.

Min Y., Qi F.X., Xu Q., Chen Y. 2014. Enhanced reactive oxygen species on a phosphate modified C3N4/graphene photocatalyst for pollutant degradation. CrystEngComm 16: 1287-1295.

Minella M., Minero C. 2019. Quantification of the photocatalytic self-cleaning ability of non-transparent materials. Materials 12, 508: 1-15.

Ohtani B. 2010. Photocatalysis A to Z – What we know and what we do not know in a scientific sense. Journal of Phtochemistry and Photobiology C 11: 157-178.

Periyat P., Naufal B., Ullatil S.G. 2016. A review on high temperature stable anatase TiO_2 photocatalysts. Materials Science Forum 855: 78-93.

Rajeshwar K., Osugi M. E., Chanmanee W., Chenthamarakshan C.R., Zanoni M.V.B., Kajitichyanukal P. 2008. Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. Journal of Photochemistry and Photobiology C: 9(4): 171-192.

Rauf M.A., Ashraf S. 2009. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. Chemical Engineering Journal 151: 10-18.

Ravelli D., Dondii D., Fagnoni M., Albini A. 2009. Photocatalysis. A multi-faceted concept for green chemistry. Chemical Society Reviews 38: 1999-2011.

Raza M., Bechinger A., Zahn N., Kickelbick G. 2014. Interaction and UV-stability of various organic capping agent on the surface of anatase nanoparticles. Materials 4,7: 2890-2912.

Serpone N. 2006. Is the band gap of pristine TiO_2 narrowed by anion- and cation- doping of titanium dioxide in second-generation photocatalyst? Journal of Physical and Chemistry B 110, 48: 24287-24293.

Simon T., Bouchonville N., Berr M.J., Vaneski A., Adrović, Volbers D., Wyrwich R., Döblinger M., Susha A.S., Rogach A.L., Jäckel F., Stolarczyk J.K., Feldmann J. 2014. Redox shuttle mechanism enhances photocatalytic H2 generation on Ni-decorated CdS nanorods. Nature Materials 13: 1013-1018.

Su C., Hong B.Y., Tseng C.M. 2004. Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide, Catalysis Today 96: 119-126.

Wang Y., Wang Q., Zhan X., Wang F., Safdar M., He J. 2013. Visible light driven type II heterostructures and their enhanced photocatalysis properties: a review. Nanoscale 5: 8326-8339.

Wang Y., Sun C., Zhao X., Cui B., Zeng Z., Wang A., Liu G., Cui H. 2016. The application of nano-TiO_2 photo semiconductors in agriculture. Nanoscale Research Letters 11: 529-534.

Fotokatalityczne usuwanie metali ciężkich ze środowiska wodnego

Daria Kądziołka [(1)]

[1] Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
Daria Kądziołka: Daria.Kadziolka@zut.edu.pl

Streszczenie
W literaturze naukowej termin 'metale ciężkie' jest powszechnie stosowany do wspólnego określenia metali i pierwiastków metaloidalnych o gęstości od 3,5 do 7 g×cm^{-3}. Niektóre z metali ciężkich, m.in. rtęć (Hg), arsen (As), ołów (Pb) wykazują działanie toksyczne nawet w niewielkich ilościach ppb (*ang. parts per bilion*). Stąd, obecność metali ciężkich w wodzie jest zjawiskiem wysoce niepożądanym. Spośród wielu metod usuwania metali ciężkich ze środowiska wodnego, na szczególną uwagę zasługuje fotokataliza heterogeniczna charakteryzująca się szerokim spektrum zastosowania i wysoką skutecznością działania.

Słowa kluczowe: metale ciężkie, fotokataliza heterogeniczna, ochrona środowiska

Photocatalytic removal of heavy metals from the aquatic environment

Summary
In the scientific literature, the term 'heavy metals' is commonly used to describe metals and metalloid elements with a density between 3.5 and 7.0 g × cm^{-3}. Some of heavy metals, for example mercury (Hg), arsenic (As), lead (Pb) are toxic even in small amounts of ppb (parts per billion). Therefore, the presence of heavy metals in water is highly undesirable. Among the many methods of removing heavy metals from the aquatic environment, particularly noteworthy is heterogeneous photocatalysis, which is characterized by a wide range of applications and high efficiency of action.

Keywords: heavy metals, heterogeneous photocatalysis, environmental protection

1. Wstęp

Działalność antropogeniczna, m.in. hydrometalurgia, fotografia, przemysł włókienniczy i farbiarski, wprowadzają do środowiska duże ilości nie podlegających biodegradacji metali ciężkich. Pierwiastki te raz wprowadzone do środowiska pozostają w nim, a przy korzystnych warunkach fizykochemicznych migrują między elementami środowiska (abiotycznymi i biotycznymi) powodując zakłócenia równowagi ekologicznej i geologicznej. Szczególnie w krajach rozwijających się, gdzie obserwowany jest szybki rozwój przemysłu nastąpił znaczny wzrost ilości ścieków skażonych metalami ciężkimi. Pierwiastki te są łatwo przyswajane przez organizmy żywe i wykazują działanie toksyczne oraz zdolność do biokumulacji (Khan i in. 2015, Honda i in. 2015). Według badań, toksyczność metali ciężkich produkowanych rocznie jest znacznie wyższa niż łączna toksyczność wszystkich odpadów radioaktywnych i organicznych obecnych w środowisku (Litter 2015). Konwencjonalne techniki usuwania metali ciężkich ze środowiska wodnego (m.in. chemiczne, ozonowanie, węgiel aktywny, wymiana jonowa, wytrącanie elektrochemiczne) często generują toksyczne osady, są kosztowne i wykazują słabą efektywność przy niskich stężeniach (<50 ppm)

(Bhattacharyya i Gupta 2008). Stąd, poszukuje się metod alternatywnych, które w sposób bezpieczny, ekonomiczny i kompletny usuną metale ciężkie ze środowiska wodnego (Berekat 2011, Gunatilake 2015). W trend tych założeń wpisują się procesy zaawansowanego utleniania (ang. *advanced oxidation process*, AOP) lub procesy redukcyjne (ang. *advanced reduction process*, ARP) oparte na fotokatalizie heterogenicznej. Przy odpowiednich warunkach fotokataliza heterogeniczna może prowadzić do przemiany metali ciężkich w jony o niższej toksyczności dla organizmów żywych i/lub łatwiejsze do usunięcia w kolejnym etapie oczyszczania (Ngo i in. 2018).

W niniejszej pracy scharakteryzowano właściwości metali ciężkich i opisano metodę fotokatalitycznego usuwania tych związków ze środowiska wodnego.

2. Metale ciężkie

- Właściwości fizyko-chemiczne

Metale ciężkie to metale i pierwiastki metaloidalne o stosunkowo wysokiej gęstości od 3,5 do 7 g×cm^{-3}. Pierwiastki te w reakcjach chemicznych wykazują tendencje do oddawania elektronów, tworząc proste kationy. Charakteryzują się metalicznym połyskiem, nieprzezroczystością, kowalnością i ciągliwością. W stanie stałym i ciekłym pierwiastki te wykazują dobrą przewodność cieplną i elektryczną, a większość soli metali ciężkich łatwo ulega rozpuszczeniu w środowisku wodnym (Verma i Dwivedi 2013). Do najważniejszych metali ciężkich zaliczamy: rtęć, kadm, arsen, chrom, cynk, nikiel, miedź i ołów (Tab. 1.)

Tabela. 1. Właściwości fizykochemiczne wybranych metali ciężkich (opracowanie własne na podstawie literatury)

Właściwości fizykochemiczne	Rtęć (Hg)	Kadm (Cd)	Arsen (As)	Chrom (Cr)	Cynk (Zn)	Nikiel (Ni)	Miedź (Cu)	Ołów (Pb)
Liczba atomowa	80	48	33	24	30	28	29	82
Masa atomowa, u	200,59	112,41	74,92	51,99	65,41	58,69	63,55	207,20
Gęstość, g×cm^{-3}	13,54	8,65	5,78	7,19	7,14	8,91	8,95	11,34
Temp. topnienia, °C	-38,8	321,0	817,0	1907,0	419,5	1454,0	1083,0	327,5
Temp. wrzenia, °C	356,6	765,0	613,0	2672,0	907,0	2920,0	2570,0	1756,0
Stopień utlenienia	+1,+2	+2	+5, +3, -3	+6, +3, +2	+2	+3, +2, +1	+1, +2	+4, +2
Liczba izotopów	33	32	22	14	23	16	18	34
Izotopy trwałe	7	8	1	4	5	5	2	4

- Występowanie

Metale ciężkie są klasyfikowane, jako substancje istotnie zanieczyszczające środowisko o znaczeniu ekologicznym, ewolucyjnym, środowiskowym i żywieniowym (Jaishankar i in. 2013). Znaczna część metali ciężkich stanowi naturalny komponent środowiska

przyrodniczego, których obieg i migracja jest możliwa przez procesy fizyczno-chemiczne, m.in.: erozje gleb, wietrzenie skorupy ziemskiej, parowanie oceanów i erupcje wulkanów. Jednak, działalność człowieka i związany z nim rozwój przemysłu przyczyniły się do znacznego wzrostu stężeń metali ciężkich w środowisku (Tab.2.).

Tabela. 2. Zastosowanie w przemyśle wybranych metali ciężkich (opracowanie własne na podstawie literatury)

Pierwiastek	Zastosowanie w przemyśle
Rtęć	produkcja: środków ochrony roślin, baterii, sody kaustycznej, celulozowni, kwasu fosforowego.
Kadm	produkcja: barwników, baterii, akumulatorów, tworzyw sztucznych; ochrona roślin, zakłady graficzne i drukarskie.
Arsen	produkcja półprzewodników, impregnacja drewna, przemysł metalurgiczny
Chrom	przemysł: garbarski, włókienniczy, galwanizerski; produkcja barwników i tworzyw sztucznych; zakłady drukarskie i graficzne.
Cynk	produkcja: baterii, farb, tworzyw sztucznych, opon samochodowych; przemysł: tekstylny, drukarski i graficzne
Nikiel	rafinerie, stalownie, przemysł: galwanizerski, papierniczy, nawozów sztucznych.
Miedź	przemysł: metalurgiczny, tekstylny, farbiarski; produkcja nawozów i środków ochrony roślin.
Ołów	produkcja: barwników, akumulatorów, baterii, opon samochodowych; przemysł: energetyczny, ochrony roślin, elektrochemiczny.

2. Metale ciężkie – działanie biologiczne

Metale ciężkie mają znaczący wpływ na florę i faunę środowiska wodnego. Poprzez biomagnifikacje wchodzą na stałe do łańcucha pokarmowego i ostatecznie wpływają również na organizm ludzki (Nagajvoti i Sreekanth 2010). Ilości śladowe większości metali ciężkich (m.in. cynk, miedź, nikiel, arsen) wykazują wpływ na prawidłowe funkcjonowanie organizmów żywych. Spełniają role czynników regulujących procesy biochemiczne lub stanowią składowe enzymów niezbędnych do prawidłowego funkcjonowania organizmu (Piontek i in. 2014). Dla kadmu, rtęci i ołowiu nie wykazano korzystnych interakcji z organizmem żywym. Jednakże, wszystkie metale ciężkie cechuje wysoka toksyczność, ściśle zależna od przyjętej przez organizm dawki ustalanej na podstawie: roli biochemicznej w procesach metabolicznych oraz stopnia wchłaniania i wydalania przez organizm żywy danego pierwiastka (Lakshmi i Sung- Ok 2017). Przekroczenie stężenia progowego (ang. *paralysis concentration*, PR) metali ciężkich prowadzi do zmian procesów metabolicznych w organizmie: biochemicznych, fizjologicznych oraz klinicznych. Zmiany biochemiczne dotyczą zaburzeń wytwarzania ATP, syntezy białka oraz reagowania metali ciężkich z grupami karboksylowymi, fosforanowymi i sulfhydrylowymi. Wpływ fizjologiczny obserwowany jest na poziomie budowy i działania pojedynczej komórki i jej organelli: uszkodzenie błony komórkowej, lizosomów, mitochondrii i jądra komórkowego. W efekcie obserwuje się uszkodzenia tkanek poszczególnych układów organizmu: pokarmowego, nerwowego, oddechowego i krwiotwórczego (Tab.3.). Nadmierna obecność każdego z metali

ciężkich w wodzie może stanowić realne zagrożenie dla zdrowia i życia organizmów żywych (Chowdhury 2016). Zanieczyszczenia wody pitnej metalami ciężkimi są restrykcyjnie monitorowane na całym świecie. Na potrzeby jednolitej oceny czystości wód i przydatności w procesach gospodarczych opracowano wskaźnik- maksymalny poziom zanieczyszczenia (ang. *maximum contaminant level* ($mg \times L^{-1}$), MCL) (Mohod i Dhote 2013, Gunatilake 2015) (Tab.3.).

Tabela. 3. Wybrane metale ciężkie- działanie toksyczne na organizm ludzki i ich dopuszczalne, maksymalne poziomy zanieczyszczenia wód (opracowanie własne na podstawie literatury)

Pierwiastek	Działanie toksyczne na organizm ludzki	MCL ($mg \times L^{-1}$)
Rtęć	reumatoidalne zapalenie stawów, choroby nerek, układu krążenia i układu nerwowego	0,00003
Kadm	uszkodzenie nerek, zmiany patologiczne w układzie kostnym, zanik mięśni, zanik powonienia, karcynogenny	0,01
Arsen	zapalenia skórne, choroba naczyniowa, karcynogenny	0,05
Chrom	uszkodzenie układu nerwowego, zaburzenia funkcjonowania układu pokarmowego, niedokrwistość, karcynogenny	0,05
Cynk	uszkodzenie układu nerwowego, letarg, depresja, zaburzenia gospodarki elektrolitowej organizmu.	0,80
Nikiel	zapalenia skóry, przewlekła astma, karcynogenny	0,20
Miedź	uszkodzenie wątroby, tkanki mózgowej i nerek, choroba Wilsona, zaburzenia psychiki, nadciśnienie tętnicze	0,25
Ołów	choroby nerek i układu nerwowego, retikulocytoza i niedokrwistość, uszkodzenie mózgu płodu, agresja	0,006

3. Fotokataliza heterogeniczna w usuwaniu metali ciężkich

Fotokataliza heterogeniczna obejmuje szereg procesów wzajemnego oddziaływania między półprzewodnikiem w stanie stałym, a fazą ciekłą lub gazową zawierającą reagenty i produkty reakcji. Aktywacja półprzewodnika następuje pod wpływem kwantów promieniowania (Ahmed i Haider 2018). W publikowanych pracach badawczych dowiedziono, że na drodze fotokatalitycznego rozkładu, ze środowiska wodnego można usunąć wiele zanieczyszczeń, m.in.: związki aromatyczne, chlorowcopochodne alkenów, barwniki aromatyczne, kwasy karboksylowe (Watanebe 2017, Hunge 2017, Ożóg 2015, Grzechulska-Damszel i in. 2006). Udowodniono również działanie przeciwdrobnoustrojowe procesu fotokatalizy (Zhang 2016, Yaday 2014). Wiele zespołów badawczych, m.in. Mohapatra i in. 2005, Ismail i in. 2008, Zhang i in. 2013, Li in. 2016, Barakat 2011, wykazało, że w wyniku fotokatalizy heterogenicznej metale i pierwiastki metaloidalne ulegają przekształceniu do form mniej toksycznych (o niższej wartościowości) i/lub zostają trwale zdeponowane na powierzchni półprzewodnika.

Reakcja fotokatalitycznego usuwania metali ciężkich z fazy wodnej rozpoczyna się od wzbudzenia półprzewodnika (P) przez absorpcje energii równej lub przewyższającej energię jego pasma wzbronionego. Wzbudzone elektrony przechodzą z pasma walencyjnego

(ang. *valence band*, VB) do pasma przewodnictwa (ang. *conduction band*, CB) tworząc pary elektron-dziura, e_{CB}^--h_{VB}^+ [1] (Wang i in. 2013):

$$P + hv \rightarrow e_{CB}^- + h_{VB}^+ \quad [1]$$

Elektrony pasma przewodnictwa (e_{CB}^-) redukują (proces fotoredukcji) metale ciężkie (M^{n+}) do jonu o niższej wartościowości [2] (Litter 2017):

$$Mn^+ + e_{CB}^- \rightarrow M^{(n-1)+} \quad [2]$$

Powstałe w paśmie przewodnictwa luki elektronowe (h_{VB}^+) wykazują właściwości utleniające [3,4]. Uwolniony z cząsteczek wody tlen (O_2) ulega fotoredukcji [5] i w mieszaninie reakcyjnej powstaje anionorodnik ponadtlenkowy ($O_2^{\bullet-}$) o silnych właściwościach redukujących cząsteczki wody [6] (Banerjee 2006):

$$h_{VB}^+ + HO^- + H_2O \rightarrow HO^\bullet + H^+ \quad [3]$$

$$4\ h_{VB}^+ + 2\ H_2O \rightarrow O_2 + 4\ H^+ \quad [4]$$

$$O_2 + e_{CB}^- (+ H^+) \rightarrow O_2^{\bullet-} (HOO^\bullet) \quad [5]$$

$$O_2^{\bullet-} + H_2O \rightarrow HOO^\bullet + OH^- \quad [6]$$

Luki elektronowe pasma przewodnictwa (h_{VB}^+) oraz powstałe na drodze reakcji redoks rodniki hydroksylowe $OH^\bullet$ i wodoronadtlenkowe ($HOO^\bullet$) wykazują silne działanie utleniające metale ciężkie [7] (Meichty i in. 2007, Litter 2015):

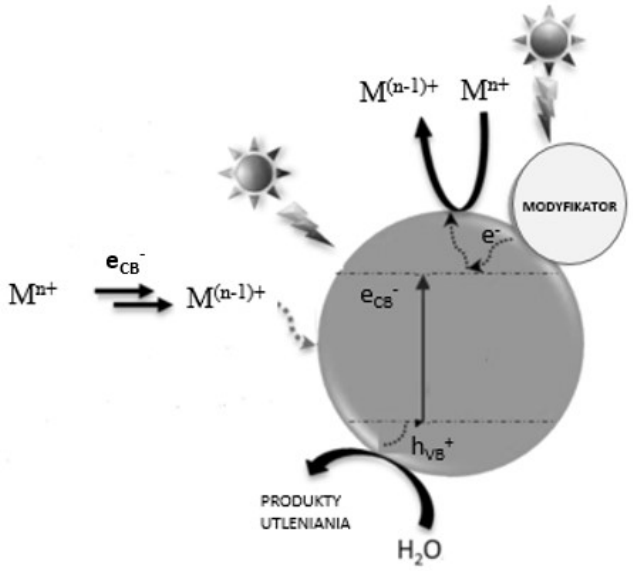
$$M^{(n-1)+} + h_{VB}^+/HO^\bullet/HOO^\bullet \rightarrow Mn^+ \quad [7]$$

Tym samym proces redukcji metali ciężkich zostaje zakłócony, a efektywność całego procesu obniżona (Litter 2017). Obecnie, stosowane są dwie metody minimalizowania wtórnego utleniania metali ciężkich. Pierwsza metoda polega na dodaniu do mieszaniny reakcyjnej substancji protektorowych (donory elektronów, R), wykazujących powinowactwo do utlenienia przez luki elektronowe (h_{VB}^+) i/lub rodniki hydroksylowe [8] (Chowdhury i in. 2014):

$$RH + h_{VB}^+/HO^\bullet/HOO^\bullet \rightarrow R^\bullet + H^+/H_2O \quad [8]$$

Do dobrze opisanych związków protektorowych należy kwas cytrynowy Meichtry i in. 2008, Ngo i in. 2018) oraz kwasy humusowe (Wang-Wang i in. 2014).

Druga metoda wzmacniania fotoredukcji metali ciężkich polega na stosowaniu w reakcjach fotokatalitycznych półprzewodników modyfikowanych. Wzbogacenie materiału wyjściowego (m.in. o srebro, krzemionkę, platynę, związki organiczne) pozwala na otrzymanie fotokatalizatora o nowych właściwościach fizykochemicznych. Rola substancji modyfikujących polega na ułatwianiu separacji ładunków i transfer międzyfazowy wzbudzonego elektronu (Rys. 1).



Rys. 1. Mechanizm fotokatalitycznego usuwania metali ciężkich ze środowiska wodnego przy użyciu półprzewodnika modyfikowanego metalami szlachetnymi, takimi jak złoto (Au), srebro (Ag) lub pallad (Pd) (opracowanie własne na podstawie literatury)

Domieszkowanie tlenku cynku selenem (Shruthi i in. 2016) i srebrem (Nagaraju i in. 2017) zwiększa wydajność fotokatalityczną nanokompozytu i powoduje znaczną redukcję lub całkowite usunięcie metali ciężkich (Cd, Ni, Pb, Zn, Cu, Cr) ze środowiska wodnego. Modyfikowanie powierzchni tlenku tytanu(IV) krzemionką (Ismailin i in. 2008 Harraz i in. 2013), grafenem (Li i in. 2016), kwasami organicznymi (Wang i in. 2010), związkami siarki (Mohapatra i in. 2005) również pozwala na eliminowanie metali ciężkich z mieszaniny reakcyjnej. Wykazano (Lajayer i in. 2018, Ngo i in. 2018), że połączenie obu metod minimalizowania wtórnego utleniania (wprowadzenie substancji protektorowych oraz modyfikacja półprzewodnika), pozwala na uzyskanie najwyższej efektywności usuwania metali ciężkich ze środowiska wodnego.

4. Podsumowanie

Fotokataliza heterogeniczna może stanowić skuteczną alternatywę dla konwencjonalnych metod usuwania metali ciężkich ze środowiska wodnego. Wiele możliwości modyfikacji półprzewodników pozwala na otrzymanie kompleksów o całkiem nowych właściwościach fizykochemicznych, bezpośrednio wpływających na zwiększenie aktywności fotokatalitycznej materiału wyjściowego. W efekcie, otrzymujemy możliwości skutecznego, taniego i bezodpadowego oczyszczania wody pitnej, nie tylko z metali ciężkich, ale i innych substancji niepożądanych, w tym toksycznych dla organizmów żywych.

5. Literatura

Banerjee S., Gopal J., Muraleedharan P., Tyagi A.K., Ray B. 2006. Physics and chemistry of photocatalytic titanium dioxide: visualization of bactericidal activity using atomic force microscopy. Current Science 90, 10: 1378-1383.

Barakat M.A. 2011. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. Arabian Journal of Chemistry 4: 361-377.

Bhattacharyya K.G., Gupta S.S. 2008. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. Advenced in Colloid and Interface Science 140: 114-131.

Chowdhury P., Elkamel A., Ray A. 2014. Heavy metals in water: presence, removal and safety; Chapter 2: photocatalytic processes for the removal of toxic metal ions [Publikacja w: Royal Society of Chemistry]: 25-43.

Chowdhury S., Mazumder M.A.J., Al-Attas O., Husain T. 2016. Heavy metals in drinking water: occurrences, implications and future needs in developing countries. Science of the Total Environment 569-570: 476-488.

Grzechulska-Damszel J., Morawski A.W., Grzmil B. 2006. Thermally modiefied titania photocatalyst for phenol removal from water. International Journal of Photoenergy: 1-7.

Gunatilake S.K. 2015. Methods of removing heavy metals from industrial wastewater. Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies 1,1: 2912-1309.

Honda A., Tsuji K., Matsuda Y., Hayashi T., Fukushima W., Sawahara T., Kudo H., Murayama R., Takano H. 2015. Effects of air pollution-related heavy metals on the viability and inflammatory responses of human airway epithelial cells. International Journal of Toxicology 34,2: 195-203.

Hunge Y.M. 2017. Photoelectrocatalytic degradation of methylene blue using spray deposited ZnO thin films under UV illumination. MOJ Poly Sci. 1(4): 00020.

Ismail A.A., El-Midany A.A., Ibrahim I.A., Matsunaga H. 2008. Heavy metal removal using SiO_2-TiO_2 binary oxide: experimental design approach. Adsorption 14: 21-29.

Khan A., Khan S., Khan M.A., Oamar Z., Wagas M. 2015. The uptake and bioaccumulation of heavy metals by food plants, their effects on plant nutrients, and associated health risk: a review. Environmental Science and Pollution Research 22,18: 13772-13799.

Lakshmi N.S., Sung-Ok B. 2017. Determination of heavy metals in the ambient atmosphere: a review. Toxicology and Industrial Health 33,1: 79-96.

Li Y., Cui W., Liu L., Zong R., Yao W., Liang Y., Zhu Y. 2016. Removal of Cr(VI) by 3D TiO_2-graphene hydrogel via adsorption enriched with photocatalytic reduction. Applied Catalysis B: Environmental 199,15: 412-423.

Litter M.I. 2015. Mechanism of removal of heavy metals and arsenic from water by TiO_2-heterogeneous photocatalysis. Pure and Applied chemistry 87,6: 557-567.

Litter M.I. 2017. Last advances on TiO_2-photocatalytic removal of chromium, uranium and arsenic. Current Opinion Green and Sustainable Chemistry 6: 150–158.

Meichtry J.M., Brusa, M., Mailhot G., Grela M.A., Litter M.I. 2007. Heterogeneous photocatalysis of Cr(VI) in the presence of citric acid over TiO_2 particles: Relevance of Cr(V)–citrate complexes. Applied Catalysis B *71*: 101–107.

Mohapatra P., Samantaray S.K., Parida K. 2005. Photocatalytic reduction of hexavalent chromium in aqueous solution over sulphate modified titania. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 170: 189-194.

Mohod C.V., Dhote J. 2013. Review of heavy metals in drinking water and their effect on human health. International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology 2,7: 2992-2996.

Nagajyoti P.C., Lee K.D., Sreekanth T.V.M. 2010. Heavy metals. Occurrence and toxicity for plants: a review. Environmental of Chemistry Letters 8: 199-216.

Ngo A.B., Nguyen H.L., Hollmann D. 2018. Critical Assessment of the photocatalytic reduction of Cr(VI) over Au/TiO_2. Catalysts 8,12: 606.

Ożóg S. 2015. Fotokatalityczna degradacja herbicydów – nowe katalizatory na bazie TiO_2. Wiadomości Chemiczne 69,7-8: 605-616.

Piontek M., Fedyczak Z., Łuszczyńska K., Lechów H. 2014. Toksyczność miedzi, cynku oraz kadmu, rtęci i ołowiu dla człowieka, kręgowców i organizmów żywych. Zeszyty Naukowe, Inżynieria Środowiska, 155,35: 71-83.

Verma R., Dwivedi P. 2013. Heavy metal water pollution- a case study. Recent Research in Science and Technology 5,5: 98-99.

Wang Y., Wang Q., Zhan X., Wang F., Safdar M., He J. 2013. Visible light driven type II heterostructures and their enhanced photocatalysis properties: a review. Nanoscale 5: 8326-8339.

Watanebe M. 2017. Dye-sensitized photocatalyst for effective water splitting catalyst. Science and Tehnology of Advanced Materials 18,1: 705-723.

Yadav H.M., Otari S.V., Koli V.B., Mali S.S., Hong C.K., Pawar S.H., Delekar S.D. 2014. Preparation and characterization of copper-doped anatase TiO_2 nanoparticles with visible light

photocatalytic antibacterial activity. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 280: 32-38.

Zhang B.Y., Ke M.R., Lan W.L., Hou L., Wan D.H., Cheong L.Z., Huang J.D. 2016. Mono- and tetra-substituted zinc(II) phthalocyanines containing morpholinyl moieties: synthesis, antifungal photodynamic activities and structure-activity relationships. Eur J Med Chem. 23,114: 380-389.

Zhang N., Yang M-Q, Tang Z-R., Xu Y-J. CdS-graphehe nanocomposites as visible light photocatalyst for redox reactions in water: a green route for selective transformation and environmental remediation. Journal of Catalysis 303: 60-69.

Lajayer B.A., Najafi N., Moghiseh E., Mosaferi M., Hadian J. 2018. Removal of heavy metals (Cu_2^+ and Cd_2^+) from effluent using gamma irradiation, titanium dioxide nanoparticles and methanol. Journal of Nanostructure in Chemistry 8: 483-496.

Shruthi L., Shyni., Jagadish K., Srikantaswamy Dr.S., Abhilash M.R. 2016. Photocatalytic degradation and removal of heavy metals in pharmaceutical waste by selenium doped ZnO nano composite semiconductor. Journal for Research 2,5: 2395-7549.

Wang N., Zhu L., Deng K., She Y., Yu Y., Tang H. 2010. Applied Catalysis B: Environmental. Visible light photocatalytic reduction of Cr(VI) on TiO_2 in situ modified with small molecular weight organic acids. Applied Catalysis B: Environmental 95: 400-407.

Wang-Wang T., Guang-Ming Z., Ji-Lai G., Jie L., Piao X., Chang Z., Bin-Bin H. 2014. Impact of humic/fulvic acid on the removal of heavy metals from aqueous solutions using nanomaterials: a review. Science of the Total Environment 468-469: 1014-1027.

Harraz F.A., Abdel-Salam O.E., Mostafa A.A., Mohamed R.M., Hanafy M. 2013. Rapid synthesis of titania-silica nanoparticles photocatalyst by a modified sol-gel method for cyanide degradation and heavy metals removal. Journal of alloys and compounds 551,25: 1-7.

Nagaraju G., Udayabhanu, Shivaraj, Prashanth S.A., Shastri M., Yathish K.V., Anupama C., Rangappa D. 2017. Electrochemical heavy metal detection, photocatalytic, photoluminescence, biodiesel production and antibacterial activities of Ag-ZnO nanomaterial. Materials Research Bulletin 94: 54-63.

NMR analysis of the 14-3-3 protein

Marta Kolonko [(1)]

[1] Department of Biochemistry, Faculty of Chemistry, Wroclaw University of Science and Technology
Marta Kolonko: marta.kolonko@pwr.edu.pl

Summary
NMR is the only method allowing the determination of protein structures in a solution phase, with atomic resolution. It allows the protein dynamics analysis under nearly physiological conditions, and analysis of interactions with potential partners/small molecule ligands. In this chapter, the expression and purification method of *Homo sapiens* 14-3-3ζ protein is presented. This protein belongs to a large family of regulatory factors interacting with a number of partners and modulating their functions by changing the structure or the cellular localization and inducing interactions with partner proteins. Finally, 14-3-3 NMR spectrum is presented. Two-dimensional HSQC analysis were performed using protein expressed in deuterated water and labeled with a ^{15}N nitrogen isotope. This expression methodology is related to the size of the studied molecule: 14-3-3 creates homodimers in solution, resulting in a huge mass (58 kDa). 14-3-3 protein spectrum is a high quality, indicate well folded protein and contain well-dispersed peaks of roughly equal intensity.

Keywords: NMR, 14-3-3 proteins, labeled proteins expression

Analiza NMR białka 14-3-3

Streszczenie
NMR jest jedyną metodą umożliwiającą badanie struktury cząsteczek biologicznych z atomową rozdzielczością w roztworze. Pozwala to na analizę dynamiki cząsteczek w warunkach zbliżonych do warunków fizjologicznych, oraz analizę oddziaływań z potencjalnymi partnerami/drobnocząsteczkowymi ligandami. W rozdziale zaprezentowano metodę ekspresji i oczyszczania dla białka 14-3-3ζ z *Homo sapiens.* Białko to należy do rodziny czynników regulatorowych oddziałujących z dużą liczbą partnerów i modulujących ich funkcje poprzez zmianę struktury, zmianę lokalizacji komórkowej, czy indukcję oddziaływań z partnerem. Na koniec przedstawione zostało widmo NMR uzyskane dla białka 14-3-3. Analizy dwuwymiarowe (HSQC) zostały przeprowadzone na białku ekspres jonowanym w wodzie deuterowanej, znakowanym izotopem azotu ^{15}N. Taki sposób preparacji białka wiąże się z jego wielkością: 14-3-3 występuje w formie homodimeru, którego masa to około 58 kDa. Uzyskane widmo jest wysokiej jakości, wskazuje na poprawnie sfałdowane białko. Piki są dobrze zdyspergowane, charakteryzują się porównywalną intensywnością.

Słowa kluczowe: NMR, białka 14-3-3, ekspresja białek znakowanych

1. Introduction

- NMR in Protein Studies

Nuclear magnetic resonance (NMR) and X-ray crystallography, are the only twomethods allowing the study of three-dimensional proteinstructures at atomic resolution. While X-ray requires proteins crystals, NMR allows thedetermination of structures in the solutionphase, in near physiological conditions (Frueh et al.2013). What important, NMR can provide types of information that is hardly amenable by crystallography (Marion 2013):

1) Protein dynamic can be investigated over a wide range of time scales, (from slow exchange to fast motion),

2) In the field of biological macromolecules interactions studies (like drug discovery), chemical shift mapping provides information on which part of the protein is interacting with the ligand,
3) NMR spectroscopy is a very useful method for the study of kinetic reactions and properties of proteins at the atomic level.

NMR is a spectroscopic technique to observe local magnetic fields around atoms subjected to a magnetic field. Atoms with an odd mass number (^{1}H, ^{15}N, ^{13}C) possess“spin” and behave as dipolesarranging along the axis of applied field.While most of spins arrange according to the field direction, some of them arrange opposite. The later form occupy a higher energy state (Fig. 1). In NMR experiment, a spin flip between the energy levels must occur. The energy difference between the two states relates to the energy of the electromagnetic radiation that causes the nuclei to change their energy levels (Fig. 1) (Lambert et al. 2004).

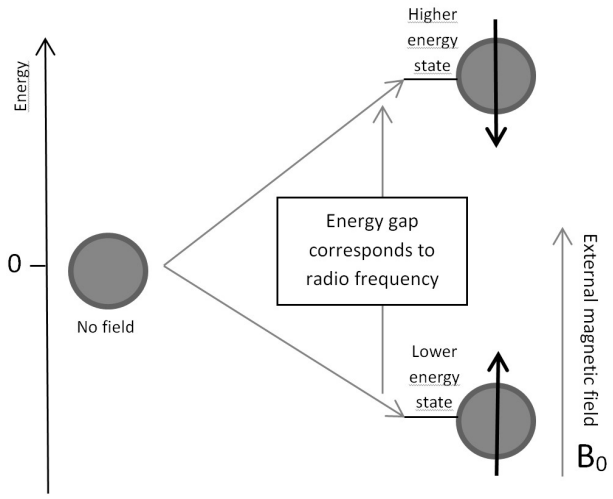


Fig. 1. Energy change of nucleus with spin in the external magnetic field. The left side corresponds to the situation with no external field applied. The right side - to the situation with external magnetic field.

NMR signal is produced by the excitation of nuclei sample with radio waves. The excitation is followed by relaxation, when radiofrequency signals are generated and detected with sensitive radio receivers. These signals are transformed into a frequency spectrum (Tognarelli et al. 2015).

NMR involves the quantum mechanical properties of the atom nucleus (Hehenberger 2015). These properties depend on the local chemical environment, it means are influenced by the motions of nearby electrons (Tognarelli et al. 2015).Differently sited protons exist in different effective applied fields and resonate at different frequencies. This effect is called ‘chemical

shift'. If the nucleus is surrounded by higher electron density, NMR frequency will be slightly shifted, and if thenucleus is surrounded by lower electron density, NMR frequency willbe shifted much more (Tognarelli et al. 2015). As the local environment is a function of the precise chemical structure of the molecule, NMR provides a map of how the atoms are linked chemically, how close they are in space, and how rapidly they move with respect to each other (Hehenberger 2015).

- Difficulties

Traditionally, NMR has been limited to proteins smaller than 25 kDa. The two major complications during larger proteins studies are sensitivity losses and increased spectral complexity (Frueh et al.2013). Multidimensional NMR and the introduction of isotope labeling can be a great extend to overcome a problem of resolving overlapping chemical shift peaks. However, a larger issue is that the sample magnetization relaxes faster in large proteins, which setsa limit on the time to detect the NMR signal (Frueh et al.2013). All described difficulties causes the peaks to become broader and weaker, and eventually disappear (Leake 2016).

- 14-3-3 Proteins Family

14–3–3 genes encode a ubiquitous family of highly conserved in amino acid sequence eukaryotic proteins, with several molecular and cellular functions (Tzivion at al. 2002, Darling et al. 2005). 14-3-3 proteins have been foundin all eukaryotic organisms studied so far, ranging from yeast tomammals (Paul at al. 2005). 14-3-3 proteins are present in allcells and tissues types, and are able to bind over 200functionally distinct cellular proteins (Paul at al. 2005). 14-3-3 has the ability to bind kinases, phosphatases, signal proteins and receptors. Multiplicity of interaction allows 14-3-3 to participate in many different processes, like apoptosis, cell cycle control, nervous system development and neurodegeneration (Obsilova et al. 2008). Interactions with 14-3-3 modulate protein activity, structure and stability, alter association of bound ligands with other cellular components and change the intracellular localization of 14-3-3-bound cargo (Obsilova et al. 2014; Yaffe 2002). The target protein function can be regulated by several mechanisms. 14-3-3 can change the conformation of its partner, function as scaffold molecule that stimulates protein-protein interactionsor act as allosteric cofactors modulating the catalytic activity of their binding partners (Tzivion et al. 2002; Yaffe 2002).

In many, but not all cases, 14-3-3proteins bind to the phosphorylated form of proteins (Paul at al. 2005, Masters et al. 1999). 14-3-3 proteins usually binds classical RSXpSXP, RX(Y/F) XpSXP or non-classical motifs, containing aphosphoserine (pS) residue flanked by an

arginine and proline (Paul et al. 2005). It is speculated that 14-3-3 binds to multiple sites on one ligand, what results in global ligand conformational changes that mediate their biological effects. One of the binding sites is always phosphorylated and function asa 'gatekeeper'. If correct, then 14-3-3 may prove to be a bona fide phosphodependent signaling chaperone (Yaffe 2002).

The three-dimensional structures of many 14-3-3 proteins, including mammalian ones, have been resolved. All 14-3-3 proteins create homo- and heterodimeric (Aitken 1996, Fu et al. 2000) U-shaped structures, coupled by short N-terminal peptides of binding partners (Fig. 2) (Paul et al. 2005). The sides of the U-shape are formed by the C-terminal domains.

Each monomer includes nine antiparallelα-helices (Fig. 2), forming negatively chargedgroove. The residues that are involved in thetarget proteinbinding cleft are highly conserved between the differentisoforms.

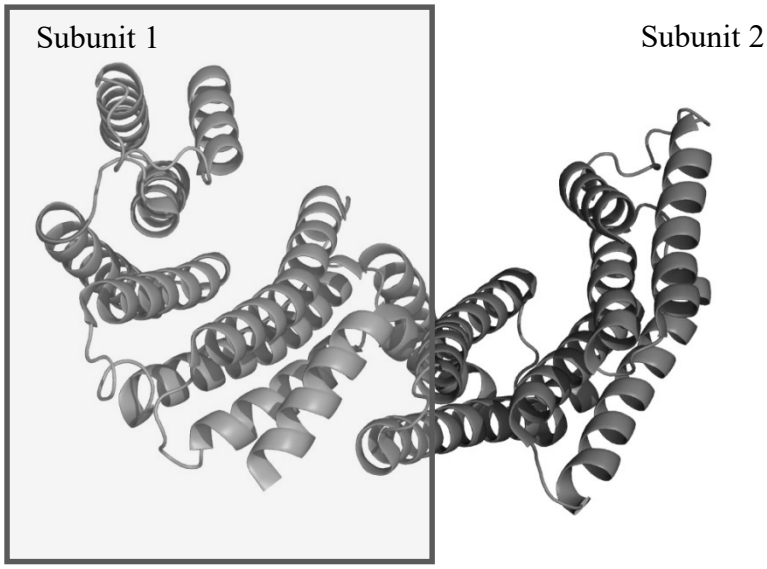


Fig. 2. X-ray structure of the Homo sapiens 14-3-3 protein zeta isoform (PDB: 1IB1, Obsil et al. 2001). As the protein exists as homodimer, two subunits are indicated. The molecule U-shape is visible. Fig. 2 was prepared usingPyMOL(DeLano 2002).

2. Materials and methods

- Construction of Expression Vector

Homo sapiens 14-3-3 zeta cDNA was subcloned into the pQE-80L vector (Qiagen) with EcoRI and HindIII restriction enzymes (MBI Fermentas). The obtained construct contains full-length 14-3-3 protein with N-terminal His-tag (6xHis-14-3-3) to facilitate purification. The construct was verified by DNA sequencing.

- 14-3-3 Expression in DeuteretedWater (D_2O)

14-3-3 zeta protein is quite small (29 kDa), but forms homodimers. Therefore we were obliged to express protein in minimal medium based on the deuterated water (M9-D_2O; Studier).

Escherichia coli strain BL21 (DE3) pLysS (Novagen) was transformed with 2 ng of purified vector encoding the desired 6xHis-14-3-3 protein and plated on Lysogeny Broth (LB) agar plates containing antibiotics: 35 μg/ml chloramphenicol and 50 μg/ml carbenicillin. After an overnight incubation at 37 °C a single colony was used to inoculate 20 ml LB media with the appropriate amounts of antibiotics. The overnight incubation was conducted in 37°C and 182 rpm. The starting culture was centrifuged (4 000 rpm, 20 min, RT) and the cell pellet was resuspended in 20 ml of the M9-D_2Omedium supplemented with ^{15}N isotope labeled ammonium chloride ($^{15}NH_4Cl$). One milliliter of the prepared culture was used to inoculate 50 ml of the second starting culture. Again, the overnight incubation was conducted in 37°C and 182 rpm.The second starting culture was used to inoculate 1 l of the M9-D_2O medium with antibiotics.The incubation was conducted in 37°C and 182 rpm, until the optical density (OD600) reached 1.5-2. Expression of the recombinant protein was induced by the addition of the isopropyl-β-thiogalactopyranoside (IPTG). After overnight incubation at 20°C, the cells were harvested by centrifugation at 4000 × g (20 min, 4°C), resuspended in lysis buffer (20 mMTris, 150 mMNaCl, 5 mM β-mercaptoethanol) supplemented with 0.2 mg/ml phenylmethylsulfonyl fluoride (PMSF) and frozen (-80 °C).

- 14-3-3 Purification

The bacterial lysis was induced by subsequent thawing and freezing [37]. Next PMSF, β-mercaptoethanol, DNaseI and RNase A were added to prevent protein degradation and facilitate the complete digestion of the nucleic acids. The cell extracts were clarified by centrifugation at 18 000 x g, 1 h, 4°C. The soluble fraction containing recombinant 6xHis-14-3-3 protein was collected.

The expressed recombinant protein had a 6×His tag, so immobilized metal affinity chromatography (IMAC) has been chosen for the effective purification. We have used 1 ml of the Ni^{2+} resin (QIAgen). The soluble fraction after cells lysis was passed twice through the Ni^{2+} resin, equilibrated with lysis buffer. Then, the resin was washed with 20 ml of lysis buffer. The 6xHis-14-3-3 protein was eluted with 10 ml of buffer supplemented with 200 mM imidazole. The eluted protein was concentrated to 2 mland the protein concentration (A_{280}) was determined spectrophotometrically at 280 nm.

The concentrated protein was centrifuged at 14 000 rpm, 5 min, 4°C, to exclude all insoluble particles. The final purification was performed using Superdex 200 10/300 GL column (GE HealthcareLife Sciences) equilibrated with PBS buffer supplemented with 5 mMβ-mercaptoethanol (Fig. 3). The column was connected to an ÄKTAexplorer (Amersham Biosciences) system operated at 0.5 ml/min at room temperature. The fractions containing14-3-3 (Fig. 3) was collected and concentrated to 0,5 mM for NMR analysis.

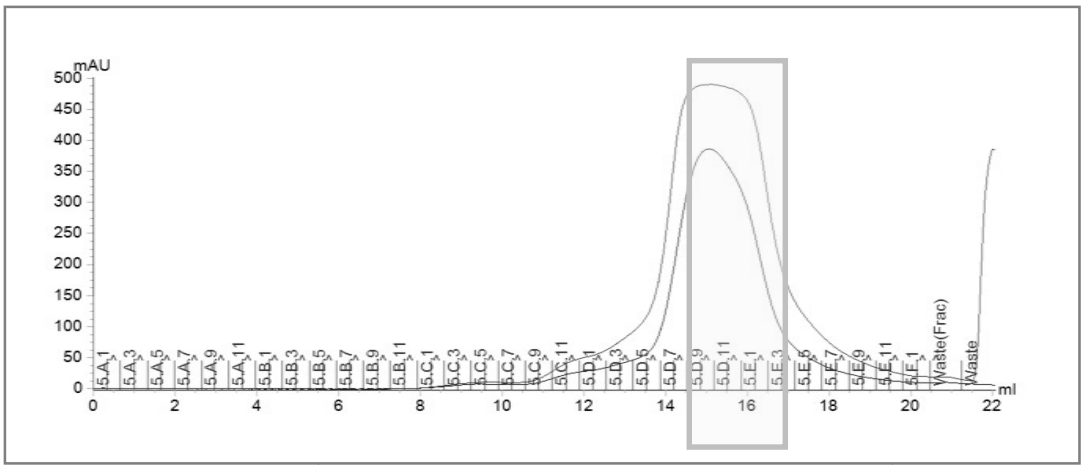


Fig. 3. Chromatogram presenting 14-3-3 protein purification with Superdex 200 column. The higher curve corresponds to the absorption in 220 nm, lower curve - 280 nm. Collected fractions are described. Fractions selected for NMR analysis are marked (D8-E1, grey).

- SDS-PAGE Analysis

The protein content and purity were verified after each step of the expression and purification, using SDS-PAGE (Laemmil et al. 1970) After electrophoresis the proteins were stained with Coomassie Brilliant Blue R-250. The Unstained Protein Standard, Broad Range (10-200 kDa, NEB), was used as a molecular mass protein standard.

- NMR Analysis

Samples were measured at concentrations of 0.5 mM. NMR spectra were recorded at 25°C on Bruker Avance III HD 800 MHz spectrometer with triple resonance probe. Backbone and side-chain chemical shifts were obtained using standard triple resonance experiment: 2D ^{1}H-^{15}N HSQC (Heteronuclear single quantum correlation). Spectra were processed and analyzed with TOPSPIN 2.1 (Bruker) program.

3. Results

- Expression and Purification

In the presented study the recombinant14-3-3 protein was expressed in fusion with the 6xHis tag, allowing affinity purification The SDS-PAGE analysis of the fractions collected during protein expression indicate that the recombinant protein was obtained in both: the soluble and

insoluble form (Fig. 4, line 2-4). It can be explained by the amount of obtained protein - the excess was transformed into inclusion bodies during expression.

The 14-3-3 protein purification process was also monitored with SDS-PAGE. We verified fractions eluted from Ni^{2+} resin and collected after size exclusion chromatography (SEC) with Superdex 200 10/300 GL column. The purification procedure was very effective and resulted in high amounts of protein (2 mg/1 L culture). The buffer used during SEC, was suitable for NMR studies (PBS).

The MM of 6His×14-3-3 calculated with ProtParam was 29.0 kDa, whereas that determined based on electrophoretic mobility in SDS-PAGE was 30.0 kDa. The size of the overexpressed protein is adequate: the expressed and purified protein corresponds to 14-3-3.

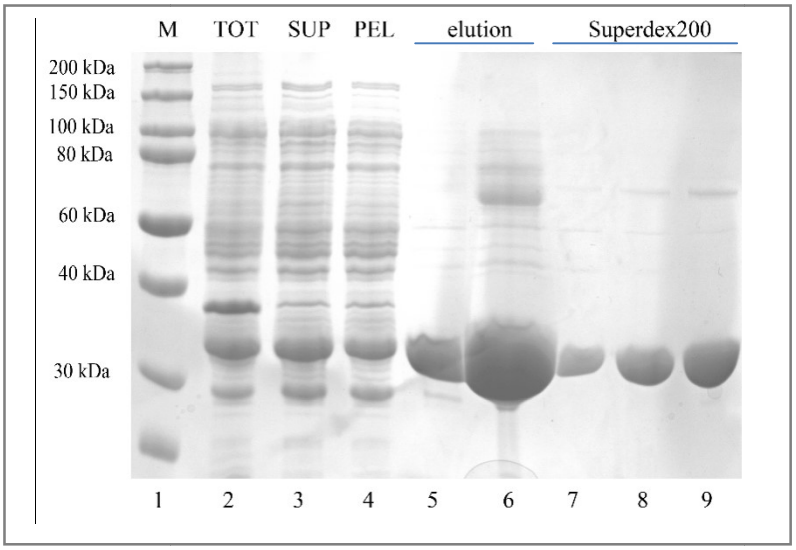


Fig. 4. SDS-PAGE analysis of the 14-3-3 expression and purification
Line 1 - Unstained Protein Standard, Broad Range (10-200 kDa, NEB); line 2 - the E. coli whole cell lysates; line 3 - soluble supernatants; line 4 – insoluble precipitates; line 5 and 6 - elution from Ni2+ resin; line 7-9 - Superdex 200 peak fractions (D8, D9, D10, compare with Fig. 1).The arrow denote the position of 14-3-3.

- NMR Analysis

The NMRHSQC experiment is recommended for large, isotopic labeled proteins analysis. It is highly sensitive and allows to distinguish nuclei characterized by very similar environment.The basic scheme of this experiment involves proton excitation and then, the transfer of magnetization from the proton to the connected^{15}N, via an INEPT (Insensitive nuclei enhanced by polarization transfer) step. After a time delay (t_1), the magnetization is transferred back to the proton via a retro-INEPT step and the signal is finally recorded. In HSQC, a series of experiments is recorded while the time delay t_1 is incremented (Atta-ur-Rahman et al. 1996).

Well dispersed ^{1}H and ^{15}N resonances in an HSQC spectrum are a good indication that the protein adopts a globular fold and is stable in a given NMR buffer. The classification if the

spectrum is good or bad is currentlya subjective decision, but the “poor” ones can be clearly dismissed (Yee et al. 2005).

Fig. 5 presents 14-3-3 protein 2D NMR spectrum. The spectrum is a high quality, indicate well folded protein and contain well-dispersed peaksof roughly equal intensity.

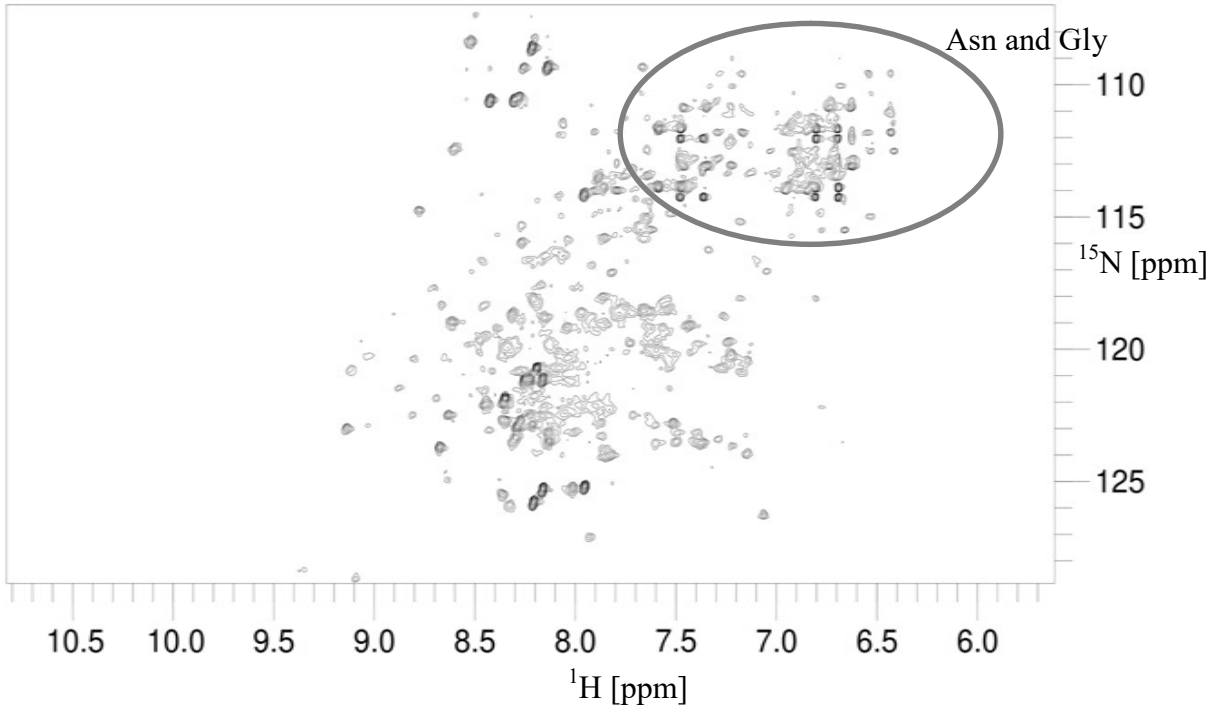


Fig. 5. HSQC NMR studies of the 14-3-3 protein haracteristic peaks observed for Asn and Gln residues are indicated.

The HSQC spectrum correlates the nitrogen atom of an amide group (NH_X) with the directly attached proton. It means that each proton bound to a nitrogen atom yields a peak in the spectrum.

In the protein, each amino acid residue (with the exception of proline) has an amide proton attached to a nitrogen in the peptide bond. Therefore, each residue (except proline) can produce an observable peak in the spectra (Pascal 2008).The spectrum contains also signals from the NH_2 groups of the Asn and Gln side chains and of the aromatic protons of Trp (Mailavaram et al. 2011).

The number of amide peaks in 14-3-3 protein presented spectrum is roughly the expected. It allows to assign peaks to appropriate amino acid residues if necessary. Most characteristic peaks for Asn and Gln (10 and 14 residues respectively) can be found in the right top of the spectrum (Fig. 5). The quality of the spectrum suggest that the process of the three-dimensional structure determination should be effective and fast (Yee et al. 2005).

4. Discussion/Future Perspectives

Currently, NMR is an unique tool for studying protein-protein interactions and 'rational drug discovery'. Protein interactions with other macromolecules or small molecules play important roles in most biological processes and are often weak and transient. That is why it is hard to obtain complexes crystals. NMR spectroscopy has the ability to retrieve information about these interactions in solution. Recent NMR methodology development led to characterization of weak interactions and have been used to the study of natively unfolded proteins, forming well-defined complexes upon interaction. NMR have been applied to screen small chemicals groups, to identify and characterize protein function inhibitors - a primary objective of rational drug design. The experiment depends on the changes in the position of individual signals in obtained NMR spectrum (Takeuchi et al. 2006).

The obtained 14-3-3 spectrum will be used for protein interaction characterization. After 1h incubation with suggested protein partner (like *Germ-cell-expressed* protein from *Drosophila melanogaster*), the 14-3-3 protein spectrum will be measured again. Finally two spectra – obtained for native protein and after partner binding, will be compared. All the differences, including peaks shifts and intensity changes, will be useful for binding properties determination. The aim of experiments is to find out which of the residues are involved in the interaction and how the partner protein binding influences the 14-3-3 protein structure.

5. Literature

Atta-ur-Rahman, Muhammad Iqbal Choudhary, Atia-tul- Wahab, 1996. Solving Problems with NMR Spectroscopy. ISBN: 9780124115897.

Darling D.L., Yingling J., Wynshaw-Boris A., 2005. Role of 14-3-3 proteins in eukaryotic signaling and development. Curr Top Dev Biol. 68: 281–315.

DeLano W.L., 2002. The PyMOL Molecular Graphics System.DeLano Scientific, San Carlos,USA. Available online: http://www.pymol.org

Frueh D.P., Goodrich A., Mishra S., Nichols S., 2013. NMR methods for structural studies of large monomeric and multimeric proteins.CurrOpinStruct Biol. 23(5): 734–739.

Hehenberger M., 2015. Nanomedicine: Science, Business, and Impact. ISBN: 13:978-981-4613-77-4.

Laemmli U.K., 1970. Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of bacteriophage T4. Nature 227: 680–685.

Lambert J.B., Mazzola E.P., 2004. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: An Introduction to Princliples, Applications, and Experimental Methods. Upper Saddle River: Pearson Education.

Leake M.C., 2016. Biophysics: Tools and Techniques. ISBN: 13:978-1-4987--0243-0

Mailavaram R.P., Devarakonda M., 2011. NMR - A Gate Way to Drug Discovery. Structure-activity Relationship Studies in Drug Development by NMR Spectroscopy (Atta-ur- Rahman, M. Iqbal) 1, 1-35.

Marion D., 2013. An Introduction to Biological NMR Spectroscopy. Mol Cell Proteomics 12(11): 3006–3025.

Masters S.C., Pederson K.J., Zhang L., Barbieri J.T., Fu H., 1999. Interaction of 14-3-3 with a nonphosphorylated protein ligand, exoenzyme S of Pseudomonas aeruginosa. Biochemistry 38: 5216–5221.

Obsil T., Ghirlando R., Klein D.C., Ganguly S., Dyda F., 2001. Crystal structure of the 14-3-3zeta:serotonin N-acetyltransferase complex. a role for scaffolding in enzyme regulation. Cell.105(2):257-67.

Obsilova V., Kopecka M., Kosek D., Kacirova M., Kylarova S., Rezabkova L., et al., 2014. Mechanisms of the 14-3-3 protein function: regulation of protein function through conformational modulation. Physiol Res. 63 Suppl 1: S155–64.

Obsilová V., Silhan J., Boura E., Teisinger J., Obsil T., 2008. 14-3-3 proteins: a family of versatile molecular regulators.Physiol Res.57 Suppl 3:S11-21.

Pascal S.M., 2008. NMR Primer: An HSQC-based Approach with Vector Animations. IM Publications LLP. pp. 29–31. ISBN 978-1901019087.

Paul G., van Heusden H., 2005. 14-3-3 Proteins: Regulators of numerous eukaryotic proteins. IUBMB Life 57: 623-629.

Takeuchi K., Wagner G., 2006. NMR studies of protein interactions. CurrOpinStruct Biol. 16(1):109-17.

Tognarelli J.M., Dawood M., I.F. Shariff M.I.F., Grover V.P.B., Crossey M.M.E., Cox I.J., Taylor-Robinson S.D., McPhail M.J.W., 2015. Magnetic Resonance Spectroscopy: Principles and Techniques: Lessons for Clinicians. J ClinExpHepatol.5(4): 320–328.

Tzivion G., Avruch J., 2002. 14-3-3 proteins: active cofactors in cellular regulation by serine/threonine phosphorylation. J Biol Chem. 277: 3061–3064.

Yaffe M.B., 2002. How do 14-3-3 proteins work?-- Gatekeeper phosphorylation and the molecular anvil hypothesis. FEBS Lett.513(1):53-7.

Yee A.A., Savchenko A., Ignachenko A., Lukin J., Xu X., Skarina T., Evdokimova E., Liu C.S., Semesi A., Guido V., Edwards A.M., Arrowsmith C.H., 2005. NMR and X-ray crystallography, complementary tools in structural proteomics of small proteins. J Am Chem Soc. 127(47):16512-7.

The work was supported by The National Science Centre (NCN): PRELUDIUM pre-doctoral grant UMO-2017/27/N/NZ1/01783 and ETIUDA doctoral scholarship UMO-2018/28/T/NZ1/00337, and partially supported by a statutory activity subsidy 0401/0143/18 from the Polish Ministry of Science and Higher Education for the Faculty of Chemistry of Wroclaw University of Science and Technology.

Statystyczna analiza decyzji jako metoda wspomagania podejmowania decyzji w warunkach niepewności

Jakub Kubiczek [(1)]

[1] Katedra Analiz Gospodarczych i Finansowych, Wydział Finansów i Ubezpieczeń, Uniwersytet Ekonomiczny w Katowicach
Jakub Kubiczek: jakub.kubiczek@edu.uekat.pl

Streszczenie
Decyzje są podejmowane każdego dnia, chociaż nie zawsze decydenci posiadają wszystkie potrzebne informacje. W związku z tym pojawia się zjawisko niepewności. Z pomocą przychodzi statystyka oraz teoria podejmowania decyzji. Opracowanie przedstawia wybrane metody statystycznej analizy decyzji i wspomagania decyzji w warunkach niepewności. Celami opracowania są: systematyzacja pojęć ryzyka i niepewności, przybliżenie teorii podejmowania decyzji i wykazanie, że korzystanie z dodatkowej informacji istotnie zwiększa prawdopodobieństwo wyboru dobrego wariantu. Rozważania są poparte analizą danych subindeksu WIG-ENERGIA i wybranych spółek z tego indeksu. Przyjęte kryteria bazują na oczekiwanym zysku i minimalnym żalu.

Słowa kluczowe: teoria podejmowania decyzji, statystyczna analiza decyzji, niepewność, ryzyko

Statistical analysis of decisions as a method of supporting decision making in conditions of uncertainty

Summary
Decisions are made every day, although decision makers do not always have all the information they need. Therefore, uncertainty appears. Statistics and decision theory could help. The paper presents selected methods of statistical analysis of decisions and decision support under conditions of uncertainty. The objectives of the study are to systematize the concepts of risk and uncertainty, to approximate the theory of decision-making and to demonstrate that the use of additional information significantly increases the likelihood of choosing a good variant. The considerations are supported by the data analysis of the WIG-ENERGIA subindex and selected companies from it. The adopted criteria are based on the expected profit and minimal regret.

Keywords: decision theory, statistical analysis of decisions, uncertainty, risk

1. Wstęp

Problemy codziennie spotykane w życiu każdego człowieka sprowadzają się do pytań odnośnie wyboru trafnej decyzji. Pierwotnie człowiek głównie formułował pytania pozwalające podjęcie decyzji, której skutki gwarantowały mu przeżycie. Jak podaje Piśniak (2015b) pierwsze oznaki ryzyka w ekonomii, a dokładniej w procesach produkcyjnych sprowadzały się do pytań dotyczących zbiorów w rolnictwie oraz sposobów ich przechowywania (magazynowania). W obecnych czasach informacja jest najcenniejszym zasobem. Dzięki niej można ograniczać niepewność w podejmowaniu decyzji. Zarządzanie (Karcz i Kędzior, 1999, s. 9; za Kubiczek, 2019) nie może opierać się wyłącznie na doświadczeniu i intuicji niezbędnej w prowadzeniu interesów, lecz powinno bazować także na profesjonalnie zbieranych i przetwarzanych informacjach.

Artykuł ma na celu przedstawienie podejścia menadżerów do podejmowania decyzji, schematu podejmowania decyzji i ich kryteriów. Ponadto zostanie w nim pokazana systematyzacja pojęć ryzyka i niepewności, przybliżona teoria podejmowania decyzji i znaczenie dodatkowej informacji. Rozważania są poparte empiryczną analizą historycznych danych subindeksu WIG-ENERGIA oraz spółek wchodzących w jego skład. Praca składa się z dwóch części, w których zostanie opisane znaczenie informacji w teorii podejmowania decyzji oraz podejście menadżerów do informacji, a także zostanie przedstawiona przeprowadzona analiza (na podstawie rzeczywistych notowań giełdowych) z punktu widzenia inwestora.

2. Znaczenie informacji w podejmowaniu decyzji

W celu zaprezentowania skutków podjęcia decyzji przedstawmy przykład przytoczony przez Strzeszewskiego (1997). Rozważając inwestycję, która ma na celu zmniejszenie zużycia energii na ogrzewanie, rzeczywiste oszczędności zależeć będą od przebiegu zapotrzebowania na ciepło w sezonie grzewczym. Jeśli temperatury w zimie nie będą drastycznie poniżej zera, to oszczędności mogą być niższe od zakładanego przeciętnego sezonu grzewczego. Z drugiej strony, gdyby zima okazała się „zimą stulecia", wysokie oszczędności przełożą się na wysoką stopę zwrotu z podjętej inwestycji. Strzeszewski (1997) wyróżnia dwie podstawowe metody uwzględniania ryzyka towarzyszącego projektowanym inwestycjom:

- korygowanie wartości procentowej o tzw. premię ryzyka,
- wykorzystanie rachunku prawdopodobieństwa przy szacowaniu przyszłych przepływów pieniężnych.

Teoria podejmowania decyzji (Piśniak, 2015b) jest abstrakcyjna, a jednocześnie mierzalna. Obowiązkowym założeniem tej teorii, podobnie jak w ekonomii matematycznej, jest zachowanie konsumenta charakteryzujące się racjonalnością wyboru. W związku z tym teorię podejmowania decyzji można inaczej nazwać teorią podejmowania racjonalnych decyzji. Kolejnym jej założeniem jest występowanie przynajmniej dwóch mierzalnych rozwiązań, mogących się dać co najmniej uszeregować. Analogicznie decydent – zarządca albo kierownik w organizacji, dzięki podejmowaniu decyzji dąży do osiągnięcia maksymalnych korzyści. Na jego wybór wpływa więcej zmiennych, wśród których Piśniak (2015b) wymienia m.in. utrzymywanie zapasów, ceny surowców oraz działania konkurencji sytuacji gospodarczej.

Informacja wspiera proces zarządzania przedsiębiorstwa, tworząc zasób wiedzy, który można określić ogólnie mianem kompetencji decydentów (Wale, 1999). Warto zwrócić uwagę (Kubiczek, 2018), że uzyskanie rzetelnych informacji jest czasami bardzo kosztowne.

Jednym z popularniejszych metod pozyskiwania informacji dla inwestycji jest śledzenie wskaźników makroekonomicznych. Współcześnie ludzie coraz częściej są otoczeni informacjami. Ten proces z roku na rok jest coraz silniejszy (Narożna i Jeż, 2018) – media walczą o najnowsze informacje i o to, aby je opublikować jak najszybciej, co w efekcie prowadzi do chaosu informacyjnego.

3. Teoria podejmowania decyzji

- **Podejścia w teorii podejmowania decyzji**

Teoria i praktyka wskazują, że budowa systemów wspomagania decyzji wymaga wiedzy na temat istoty podejmowania decyzji, sposobów rozwiązywania problemów oraz roli menedżera w organizacji. Karcz i Kędzior (1999) wyróżniają dwa skrajne podejścia menedżerów do posiadania informacji. Pierwsza grupa przywiązuje bardzo dużą wagę do gromadzenia różnorodnych informacji. Najlepiej, aby pochodziły one z różnych źródeł i były w jak największym stopniu szczegółowe. Dlatego popularyzatorzy tej koncepcji decydują się często na przeprowadzenie badań masowych, aby maksymalnie ograniczyć niepewność i tym samym ryzyko podjęcia niewłaściwej decyzji. Druga grupa podejmuje decyzje, bazując wyłącznie na swoich doświadczeniach i na swojej intuicji. Ograniczają oni dopływ informacji, poruszając się w polu decyzyjnym „na wyczucie". Jednym z problemów podczas podejmowania decyzji jest wyznaczenie wariantów decyzji. Lewis (1981) poddaje pod dyskusję problematykę formułowania hipotez i stawiania celów; proponuje jasno określić możliwości decyzji. Zwraca też uwagę, że często jest to skomplikowane oraz zakłada, że postępowanie decydenta powinna charakteryzować racjonalność (tak jak wcześniej założono). Odnieśmy się do praktycznego zastosowania omówionej teorii.

Przykładowo w naukach medycznych podejmowanie decyzji na podstawie danych zyskało uznanie dopiero w 1990 roku, kiedy to Guyatt (za Leśniak, Bała, Jaeschke i Brożek 2015) użył po raz pierwszy terminu „evidence based medicine" do określenia zasad praktykowania medycyny. Opierało się ono na podejmowaniu decyzji klinicznych na podstawie znajomości i zrozumienia piśmiennictwa medycznego, bądź wiedzy, że nie ma opublikowanych danych naukowych na określony temat. Leśniak i inni (2015) podkreślają, że „celem takiego podejścia było świadome podejmowanie decyzji, wiedząc, na jakich danych naukowych opiera się decyzja, w jakim stopniu dane te są wiarygodne i jakie wnioski można z nich wyciągnąć. Stosowanie tej strategii wymagało jasnego sformułowania odpowiednich pytań, dokładnego przeszukania piśmiennictwa odnoszącego się do tych pytań, krytycznej oceny danych i możliwości ich odniesienia do określonej sytuacji klinicznej oraz wyważonego zastosowania wyciągniętych wniosków do rozwiązania problemu klinicznego".

Według Piśniak 2(015b) proces podejmowania decyzji składa się z trzech etapów: rozpoznania, czyli identyfikacji problemu, projektowania i wyboru. Etap rozpoznania problemu decyzyjnego ukierunkowany jest na jego pełną identyfikację, zdiagnozowanie przyczyn jego powstania, określenie jego skutków i możliwości rozwiązania. Etap projektowania polega na określeniu kryteriów decyzyjnych – w oparciu, o które zostaną opracowane i ocenione warianty decyzyjne – oraz sformułowaniu tych wariantów. Etap wyboru polega na porównaniu ze sobą wariantów decyzyjnych i wyborze jednego z nich w oparciu o wcześniej ustalone kryteria.

Proces podejmowania decyzji jest zadaniem złożonym i wieloaspektowym, na który mają wpływ elementy otoczenia i elementy wewnętrzne organizacji. Według Grzegorzewskiego (www) proces decyzyjny składa się z 6 etapów:

1. Sformułowanie jasno problemu decyzyjnego,
2. Wyliczenie wszystkich możliwych decyzji,
3. Zidentyfikowanie wszystkich możliwych stanów natury,
4. Określenie wypłaty dla wszystkich możliwych sytuacji (tzn. kombinacji decyzji/stan natury),
5. Wybranie modelu matematycznego w celu rozwiązania problemu decyzyjnego,
6. Zastosowanie wybranego model i podjęcie decyzji.

- **Ryzyko a niepewność**

Autorzy literatury przedmiotu (Jajuga i Jajuga, 2015; Strzeszewski, 1997) podkreślają istotę rozróżniania pojęcia ryzyka i niepewności (zob. Tab. 1). Jako pierwszy pojęcia rozróżnił Knight (1921; za Szewiczek, 2014, s. 11). Ryzyko (Strzeszewski, 1997) można najprościej opisać jako sytuację, gdy istnieją różne możliwe scenariusze jej rozwoju i istnieje doświadczenie, które umożliwia statystyczne przewidywanie rozwoju sytuacji. Zaś niepewność zakłada, że dotychczasowe doświadczenie nie jest wystarczające by dokonywać predykcji. Jednakże w języku powszechnym (np. Strzeszewski, 1997) ludzie używają zamiennie pojęć ryzyko i niepewność, traktując je, jako synonimy.

Tabela 1. Pewność, ryzyko i niepewność(opracowanie własne)

Pewność	**Pełna wiedza – 100% informacji**
Ryzyko	Możliwe do określenia na podstawie rozkładu prawdopodobieństwa
Niepewność	Brak danych, bądź niemożliwe do wyrażenia liczbowo

Natomiast Piśniak (2015a; za Piśniak 2015b) na podstawie literatury dzieli ryzyko na trzy grupy:

1. Ryzyko niedające się zmierzyć (niepewność),

2. Ryzyko dające się intuicyjnie zmierzyć (bez wskazania odpowiedniego sposobu pomiaru),

3. Ryzyko mierzalne w sposób empiryczny. Wyszczególnia typowe mierniki – prawdopodobieństwo, oraz miary zmienności (np. odchylenie standardowe).

W pomiarze ryzyka (Piśniak 2015b) wystąpienia danego zdarzenia należy uwzględnić jego przyczyny oraz skutki, zwłaszcza nieprzewidywalność zdarzeń. Jest to nieodłącznie powiązane z probabilistyczną naturą zjawisk. Piśniak (2015b) dodaje, że „aby właściwie zmierzyć ryzyko, należy odpowiednio przeprowadzić klasyfikację uwzględniającą uwarunkowania wynikające ze specyfiki danej działalności. Za pomocą tej klasyfikacji można określić rodzaje ryzyka, co w konsekwencji umożliwi jego kontrolę i ograniczenie".

- **Decyzja w przypadku niepewności**

Jak wcześniej zaznaczono – niepewność to sytuacja, gdy każdej decyzji odpowiada więcej niż jeden wynik. Nieznane jest prawdopodobieństwo, z jakim dany wynik może wystąpić. Natomiast ryzyko występuje, gdy każdej decyzji odpowiada więcej niż jeden wynik, ale znane jest prawdopodobieństwo, z jakim dany wynik może wystąpić.

Poniżej zostaną przedstawione kryteria, którymi może kierować się decydent podczas podejmowania decyzji w warunkach niepewności, a następnie na ich podstawie dokonano analizy na danych subindesku WIG-ENERGIA. Poprzez e_{ij} oznaczmy oczekiwaną wypłatę podczas wyboru *i*-tego wariantu w przypadku wystąpienia *j*-tego stanu natury. Natomiast żal obliczamy zgodnie ze wzorem:

$$r_{ij} = | \{\max_i \{e_{ij}\} - e_{ij}\} |. \quad (1)$$

Kryteria wyboru decyzji optymalnej w przypadku wstępowania niepewności (Grzegorzewski, www):

1. maximax (skrajne postępowanie ryzykanta, optymisty) – należy wybrać decyzję, której odpowiada najwyższa wypłata. Zakłada się, że wydarzy się najlepsza sytuacja (manager optymista), zatem powinno wybrać się inwestycję, która przyniesie najwyższy zysk;

$$\max_i \{\max_j \{e_{ij}\}\} \quad (2)$$

2. maximin (Walda, skrajne postępowanie asekuranta, pesymisty) – należy wybrać decyzję, której odpowiada najwyższa spośród najgorszych wypłat dla każdej decyzji. Wyraża zachowawczą strategię postępowania w sytuacji ryzyka, gwarantując najmniejszą stratę (minimalizacja maksymalnej straty), a zarazem maksymalizując zysk. Zakłada się, że

wydarzy się najgorsza możliwa sytuacja (manager pesymista), zatem powinno się wybrać projekt, który minimalizuje straty;

$$\max_i\{\min_j\{e_{ij}\}\} \tag{3}$$

3. Hurwitza – należy wybrać decyzję, której odpowiada największa wypłata. Jest kompromisem między podejściem optymistycznym a pesymistycznym;

$$\max\{\alpha \min_j\{e_{ij}\} + (1-\alpha)\min_j\{e_{ij}\}\}, \alpha \in [0,1], \tag{4}$$

gdzie α – współczynnik optymizmu decydenta.

4. Laplace'a – należy wybrać decyzję, której odpowiada najwyższa oczekiwana wypłat. Zakłada się, że oba stany natury są jednakowo prawdopodobne;

5. żalu Savage'a (postępowanie minimalizujące straty z tytułu źle podjętej decyzji) – należy dokonać wyboru tej decyzji, która minimalizuje maksymalne straty w stosunku do decyzji optymalnej, która mogłaby zostać podjęta, w przypadku znania przyszłego stan natury. Wyraża ona pesymistyczną strategię postępowania w sytuacji ryzyka i minimalizuje maksymalny żal. Kryterium żalu (Strzeszewski, 1997) ma na celu ograniczenie późniejszego żalu, z wyboru nieoptymalnego projektu.

$$\min_i\{\max_j\{r_{ij}\}\} \tag{5}$$

W przypadku podejmowanie decyzji w warunkach ryzyka dla każdego stanu natury $s_j, (j = 1,2, \dots, n)$ określone jest prawdopodobieństwo zaistnienia tego stanu i wynosi $P(s_j)$. Natomiast działając w warunkach niepewności inwestor może posłużyć się następującymi kryteriami wyboru decyzji:

1. kryterium maksymalnej oczekiwanej wartości (MOW) zysku,
2. kryterium minimalnego oczekiwanego "żalu".

W celu określenia stanów natury posłużymy się wykresem cen indeksu WIG-ENERGIA za badany okres (01.2017-09.2018). Prezentuje go Rys.1.

Na podstawie Rys. 1 wyszczególniono 2 stany natury:

- hossa – od stycznia do końca sierpnia 2017,
- bessa – od początku września 2017 do końca września 2018.

Trend boczny nie występuje. W analizowanych stanach natury (hossy i bessy) zostały wyznaczone wartości wypłat dla poszczególnych spółek – prezentuje to Tab. 2, przy założeniu, że wystąpienie hossy i bessy są tak samo prawdopodobne. Na podstawie macierzy wypłat stworzono macierz żalu, zgodnie ze wzorem (1). Wyniki zaprezentowano w Tab. 3.

Rys. 2. Wykres cen indeksu WIG-ENERGIA – 01.2017-09.2018 (opracowanie własne)

Tabela 2. Macierz wypłat – hossa i bessa (opracowanie własne)

	hossa	**bessa**	**min**
BDZ	-0,00049	-8,8E-05	-0,00049
ENA	0,002805	-0,00218	-0,00218
CEZ	0,000304	0,00117	0,000304
END	0,002536	-0,00186	-0,00186
PGE	0,001915	-0,00104	-0,00104
TPE	0,001897	-0,00269	-0,00269
max	0,002805	0,00117	

Tabela 3. Macierz żalu – hossa i bessa (opracowanie własne)

	hossa	**Bessa**	**max**
BDZ	0,003295	0,001259	0,003295
ENA	0	0,003355	0,003355
CEZ	0,002501	0	0,002501
END	0,00027	0,003028	0,003028
PGE	0,00089	0,002214	0,002214
TPE	0,000908	0,003865	0,003865

Na podstawie powyższych dwóch macierzy zostało wyznaczone kryterium maximax, maximin oraz Savage'a. Wyniki zaprezentowano w Tab. 4.

Tabela 4. Kryteria maximax, maximin, Savage'a i decyzje decydenta (opracowanie własne)

Kryterium	**wartość**	**spółka**
maximax	0,002805	ENA
maximin	0,000304	CEZ
Savage'a	0,002214	PGE

Gdyby inwestor był ryzykantem, to powinien wybrać inwestycję w spółkę ENA, a gdyby charakteryzował się awersją do ryzyka to powinien zainwestować w spółkę CEZ (kryterium maximin). Natomiast chcąc minimalizować straty z tytułu źle podjętej decyzji, powinien wybrać PGE (kryterium Savage'a). Następnie zostanie rozważone kryterium Hurwitza ze względu na przyjęty współczynnik optymizmu (0 – pesymista, 1 – optymista).

Tabela 5. Macierz kryteriów Hurwitza ze względu na przyjęty współczynnik optymizmu (opracowanie własne)

	współczynnik optymizmu						
	1	0,8	0,6	0,5	0,4	0,2	0
BDZ	-0,00049	-0,00041	-0,00033	-0,00029	-0,00025	-0,00017	-0,00009
ENA	**0,00281**	**0,00181**	**0,00081**	0,00031	-0,00019	-0,00119	-0,00218
CEZ	0,00030	0,00048	0,00065	**0,00074**	**0,00082**	**0,00100**	**0,00117**
END	0,00254	0,00166	0,00078	0,00034	-0,00010	-0,00098	-0,00186
PGE	0,00191	0,00132	0,00073	0,00044	0,00014	-0,00045	-0,00104
TPE	0,00190	0,00098	0,00006	-0,00040	-0,00086	-0,00178	-0,00269
max	**0,00281**	**0,00181**	**0,00081**	**0,00074**	**0,00082**	**0,00100**	**0,00117**

Jeżeli inwestor jest optymistą (współczynnik optymizmu od 0,6 do 1), to na podstawie wyznaczonych kryterium Hurwitza powinien wybrać spółkę ENA, natomiast w przypadku pesymisty (współczynnik od 0 do 0,5) to dobrym wyborem zgodnie z rozważanym kryterium jest spółka CEZ. Następnie zostało przedstawione kryterium Laplace'a.

Tabela 6. Wartości kryterium Laplace'a dla poszczególnych wariantów decyzji (opracowanie własne)

	wartość
BDZ	-0,00029
ENA	0,00031
CEZ	0,000737
END	0,000339
PGE	0,000435
TPE	-0,0004

Gdyby prawdopodobieństwo hossy było równe prawdopodobieństwu bessy (nie uwzględniając trendu bocznego) to maksymalna wartość oczekiwaną osiąga spółka CEZ. Załóżmy prawdopodobieństwo hossy na poziomie $P(s_j)$, a prawdopodobieństwo bessy $1 - P(s_j)$. Na tej podstawie oszacowano wartości oczekiwane wypłat oraz start dla badanych spółek. Wyniki zaprezentowano w Tab. 7 i 8.

Tabela 7. Macierz wypłat dla poszczególnych spółek ze względu na przyjęte prawdopodobieństwo hossy (opracowanie własne)

	0,2	**0,4**	**0,5**	**0,6**	**0,8**
BDZ	-0,00017	-0,00025	-0,00029	-0,00033	-0,00041
ENA	-0,00119	-0,00019	0,00031	**0,000809**	**0,001807**
CEZ	**0,000997**	**0,000824**	**0,000737**	0,00065	0,000477
END	-0,00098	-0,0001	0,000339	0,000778	0,001657
PGE	-0,00045	0,00014	0,000435	0,000731	0,001323
TPE	-0,00178	-0,00086	-0,0004	6,07E-05	0,000979

Tabela 8. Macierz żalu dla poszczególnych spółek ze względu na przyjęte prawdopodobieństwo hossy(opracowanie własne)

	0,2	**0,4**	**0,5**	**0,6**	**0,8**
BDZ	0,001666	0,002073	0,002277	0,00248	0,002887
ENA	0,002684	0,002013	0,001678	**0,001342**	**0,000671**
CEZ	**0,0005**	**0,001**	**0,001251**	0,001501	0,002001
END	0,002477	0,001925	0,001649	0,001373	0,000821
PGE	0,001949	0,001685	0,001552	0,00142	0,001155
TPE	0,003273	0,002682	0,002386	0,00209	0,001499

Gdyby inwestor kierował się kryterium maksymalnej wartości oczekiwanej to powinien wybrać spółkę:

- CEZ – gdy bessa jest bardziej prawdopodobna od hossy, bądź tak samo prawdopodobna (0,5),
- ENA – gdy hossa jest bardziej prawdopodobna od bessy.

Analogiczna sytuacja ma w przypadku kierowania się kryterium minimalnego żalu.

- **Cena doskonałej informacji**

Oczekiwaną korzyścią w warunkach doskonałej (perfekcyjnej) informacji (OKPI) (Miszczyński, www) nazywamy korzyść, jaką osiągniemy gdyby nasza informacja była w 100% pewna (doskonała).

$$\mathrm{OKPI} = \sum_{j=1}^{n} P\{s_j\}a_j \tag{6}$$

Natomiast maksymalna kwota (Miszczyński, www), jaką warto zainwestować w dodatkowe badanie związane z poznaniem przyszłego zachowania się natury (rynku) nazywa się ceną graniczną doskonałej (perfekcyjnej) informacji. Cena graniczna doskonałej informacji (CGPI) wynika z porównania korzyści osiąganej w warunkach doskonałej informacji z korzyścią osiąganą w warunkach rzeczywistych, czyli gdy nie jest możliwe przewidzenie przyszłości. Stanowi różnicę pomiędzy kwotą OKPI i kwotą MOW.

$$\mathrm{CGPI} = \mathrm{OKPI} - \mathrm{MOW} \tag{7}$$

Dla rozważanego przypadku wyniki obliczeń oczekiwanej korzyści w warunkach doskonałej informacji oraz ceny granicznej doskonałej informacji przedstawiono w Tab. 9.

Największy zysk z dodatkowej informacji inwestor uzyska, jeżeli prawdopodobieństwo hossy wynosiłoby 0,6. Wtedy maksymalnie za dodatkową informację mógłby zapłacić 0,1342% zainwestowanej kwoty.

Tabela 9. Macierz żalu dla poszczególnych spółek ze względu na przyjęte prawdopodobieństwo hossy (opracowanie własne)

OKPI				
0,2	0,4	0,5	0,6	0,8
0,001497	0,001824	0,001988	0,002151	0,002478
CGPI				
0,2	0,4	0,5	**0,6**	0,8
0,0005	0,001	0,001251	**0,001342**	0,000671

4. Podsumowanie

Każda decyzja pociąga za sobą skutki, jednakże nie we wszystkich sytuacjach należy ją podjąć. W przypadku niezrealizowania inwestycji nie zostaną wygenerowane późniejsze straty. Z drugiej strony decydent może później odczuwać żal z braku podjęcia, gdyż jej skutki mogłyby się okazać wielkim sukcesem. Rodzaj decyzji, jaką decydent podejmie i jakimi kryteriami będzie się kierował zależy od jego indywidualnego podejścia do zagadnienia ryzyka. Ryzykant będzie skłonny poświęcić fundusze, aby zarobić więcej. Osoba z awersją do ryzyka będzie starała się minimalizować ewentualną stratę.

Statystyczna analiza decyzji ma pomóc w podjęciu obiektywnej decyzji ze względu na preferencje decydenta i określone stany natury. Z perspektywy czasu, nie gwarantuje wyboru słusznego wariantu, ale na pewno ogranicza ryzyko. Rozważony przykład subindesku WIG-ENERGIA i spółek wchodzących w jego skład pozwala zaobserwować korzyść, wynikającą z wykorzystania informacji dodatkowej. Należy zwrócić szczególną uwagę na wpływ informacji dodatkowej. Wskaźniki makroekonomiczne mogą stanowić podstawę predykcji przyszłychtrendów rynkowych. W związku z tym należy je uwzględnić podczas inwestowania.

Trzpiot (2011) zachęca do przeprowadzania badań rynkowych przed podejmowaniem kluczowych decyzji w przedsiębiorstwie. Pokazuje jak reprezentatywna próba może przyczynić się do zmniejszenia ryzyka niewielkim kosztem. Istotne jest, aby menedżer nie polegał tylko i wyłącznie na swojej intuicji, ale podczas podejmowania decyzji rozmawiał z ekspertami.

5. Literatura

Grzegorzewski P., (www). Statystyczne metody wspomagania decyzji: Decyzje. Wyższa Szkoła Informatyki Stosowanej i Zarządzania, Warszawa [dostęp 2019-03-21].
http://dervish.wsisiz.edu.pl/~colszews/swd.html

Jajuga K., Jajuga T., 2015. Inwestycje, Polskie Wydawnictwo Naukowe, Warszawa.

Karcz K., Kędzior Z., 1999. Badania marketingowe w praktyce, Polskie Wydawnictwo Ekonomiczne, Warszawa.

Knight F., 1921. Risk, Uncertainty and Profit, Hart, Scaffner&Marx, New York.
Kubiczek J., 2018. Identyfikacja potrzeb wdrażania innowacji w sektorze polskiego górnictwa, [w:] Potencjał innowacyjny w inżynierii produkcji i technologii materiałów, Staniewska E. (red.), Częstochowa, 77-80.
Kubiczek J., 2019. Rodzaje zmiennych w badaniach rynkowych, [w:] "Nauka, Badania i Doniesienia Naukowe 2019, Nauki humanistyczne i społeczne", Idea Knowledge Future, Świebodzice (pozytywna recenzja).
Leśniak W., Bała M.M., Jaeschke R., Brożek J.L., 2015. Od danych naukowych do praktycznych zaleceń – tworzenie wytycznych według metodologii GRADE, Polskie archiwum medycyny wewnętrznej, nr 125, 26-41.
Lewis D., 1981. Causal decision theory. Australasian journal of philosophy, 59(1), 5-30.
Miszczyński M., (www). Elementy teorii decyzji, KBO UŁ [dostęp 2019-04-25].http://www.zim.pcz.czest.pl/znwz/files/Ryzyko-w-teorii-podejmowania-decyzji.pdf
Narożna, D., Jeż, A., 2018. Studium politologiczne nad informacją i jej kontekstami społeczno-kulturowymi. Com.press, (2 (1)), 76–80.
Piśniak M., 2015a. Taksonomia definicji ryzyka i próba ich klasyfikacji, [w:] Ekonomiczne i prawne wyzwania roku, Lwów.
Piśniak, M., 2015b. Ryzyko w teorii podejmowania decyzji. Zeszyty Naukowe Politechniki Częstochowskiej. Zarządzanie, 19, 116-126.
Strzeszewski, M., 1997. Podejmowanie decyzji w warunkach ryzyka i niepewności.
Szewiczek D., 2014. Współczesne ubezpieczenia – ujęcie ideowe [w:] Systemy ubezpieczeń – aspekty finansowe, Znaniecka K., Wieczorek-Kosmala M. [red.], CeDeWu, 11-22.
Trzpiot G., 2011. Statystyczna analiza decyzji, Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego w Katowicach, Katowice.
Wale A.H., 1999. From marketing research to competitive intelligence: usefull generalization or less of Focus management Decision, 37/6, 519-525.

Drukowane struktury energochłonne – badania i zastosowanie

Michał Kucewicz [(1)]

[1] Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Mechaniczny, Katedra Mechaniki i Informatyki Stosowanej, Warszawa
Michał Kucewicz: michal.kucewicz@wat.edu.pl

Streszczenie
W pracy przedstawiono przegląd rozwiązań z zakresu struktur energochłonnych wykonanych głównie z wykorzystaniem technologii przyrostowych w tym druku 3D (FDM – Fused Deposition Moldelling). Głównym celem badań jest znalezienie rozwiązań pozwalających na poprawę zdolności pochłaniania energii bez znacznego wzrostu całkowitej masy konstrukcji. Jako poprawę możemy uznać zwiększenie ilość pochłoniętej energii lub poprawę jej charakterystyki tak, aby zakres „plateau sił" był możliwie największy. W tym celu stosuje się badania eksperymentalne oraz symulacje numeryczne z wykorzystaniem Metody Elementów Skończonych (MES)

Słowa kluczowe: Struktury energochłonne, badania eksperymentalne, badania numeryczne, energochłonność

Energy Absorbing Structures manufactured with 3D printing – research and application

Summary
The paper consists an overview of solutions in the field of energy absorbing structures (EAS) manufactured using an additive technologies including 3D printing (FDM – Fused Deposition Modeling). The main scope is finding and elaboration of existing and new approaches resulting in increase of energy absorbing capability of construction without significant increase in its total mass. Two cases can be considered as an improvement of EAS: the increase in amount of total absorbed energy or flattening and elongation of "plateau phase" in force – displacement curve. An experimental and numerical tests are adopted to achieve those assumptions.

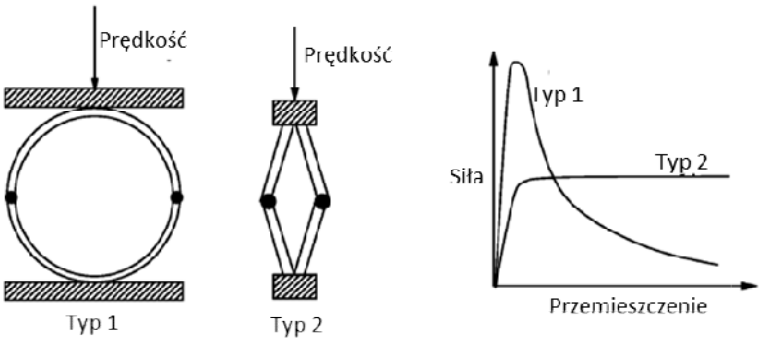
Keywords: Energy absorbing structures, experimental tests, numerical simulations, Energy absorbing Capability

1. Wstęp

Od struktur energochłonnych oczekuje się przede wszystkim niskiej masy, relatywnie wysokich właściwości wytrzymałościowych, wspomnianej przewidywalności zachowania oraz wysokiej plastyczności. Ponadto niezwykle istotne jest, aby przejście w stan plastyczny było jak najłagodniejsze. Osiąga się to wybierając plastyczne materiały oraz geometrię rdzenia wpływającą na postępowy sposób jego niszczenia. Wyróżniamy dwie podstawowe charakterystyki tego typu struktur, wynikające z układu komórek oraz sztywności i rodzaju materiału (Rys. 1). Typ 1 charakteryzuje się możliwością przeniesienia dużego obciążenia statycznego, jednak po przekroczeniu zakresu sprężystego następuje gwałtowny spadek siły spowodowany utratą stateczności bądź ciągłości. Typ 2 pozwala na przeniesienie mniejszego obciążenia maksymalnego, jednak po przekroczeniu granicy plastyczności deformuje się on w sposób stabilny przy niemal niezmiennej wartości siły. Energię zaabsorbowaną przez strukturę energochłonną obliczamy, jako pole pod wykresem siła – przemieszczenie (1).

Drugim parametrem pozwalającym określić, czy struktura energochłonna została zaprojektowana prawidłowo jest średnia siła zgniatania dla całej konstrukcji, wyliczana, jako iloraz pochłoniętej energii podzielonej przez zmianę długości elementu absorpcyjnego.

$$E = \int_0^l P dl \tag{1}$$



Rys. 1. Dwa podstawowe typy charakterystyk siła – przemieszczenie zależne od budowy struktury energochłonnej

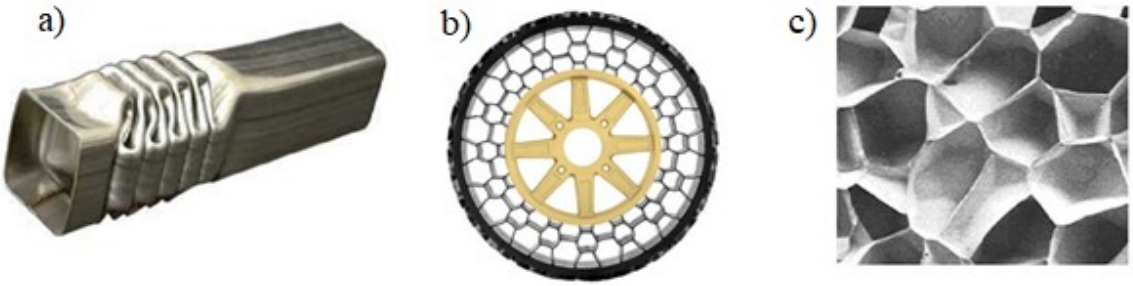
- **Klasyfikacjastrukturenergochłonnych**

Pierwszym z typów są profile cienkościenne (Rys. 2 a) Są stosowane głównie przy produkcji ram pojazdów m. in. samochodów osobowych (podłużnice). Tworzone są przede wszystkim ze stali oraz aluminium a swą popularność zawdzięczają prostocie oraz relatywnie niskim kosztom wytwarzania. Jako podstawowe przekroje stosuje się cienkościenne okręgi (ze względu na symetrię deformacji) oraz prostokąty/kwadraty, jednak coraz więcej badań prowadzonych jest w kierunku optymalizacji profili cienkościennych pozwalających uzyskać z tej samej ilości materiału kilkudziesięcioprocentowy wzrost absorbowanej energii – przykładem może być struktura origami. Mechanizmem odpowiedzialnym za dyssypację energii jest progresywne i dynamiczne lokalne wybaczanie się ścianek w przegubach plastycznych na całej długości struktury. Kontrolę nad sztywnością układu można osiągnąć np. poprzez wstępne zagięcie, zmianę przekroju czy pochylenie ścianek oraz dodanie lokalnych imperfekcji w postaci nacięć (Kopczyński i in.).

Drugim typem struktur energochłonnych są geometrie ażurowe (Rys. 2 b). To połączone w zwartą całość periodycznie powtarzalne struktury cienkościenne, które mogą być ściskane osiowo oraz poprzecznie z odmiennym skutkiem. Od kierunku przyłożenia siły zależy otrzymany typ charakterystyki siła – przemieszczenie zgodne z Rys. 2.1. Oznacza to, że elementy te są ortotropowe. Dla ściskania w osi normalnej do geometrii komórek otrzymujemy Typ 1 przebiegu krzywej, podczas gdy dla ściskania poprzecznego otrzymamy Typ 2 (oba typy omawiane były wcześniej). Konstrukcje tego rodzaju cechują się dużą sztywnością i wysokim stosunkiem wytrzymałości do masy własnej w związku z czym

stosowane są w absorberach energii np. w pociągach, w panelach balistycznych oraz do wypełnienia struktur typu Sandwich (Panowicz i in., Tyrell i in., Schultz i in.). To w tym zakresie mieszczą się struktury energochłonne będące przedmiotem zainteresowania tego artykułu.

Trzecim z podstawowych typów struktur energochłonnych są tworzywa spienione, czyli tzw. piany (Rys. 2 c). Są to materiały z tworzyw sztucznych lub metali charakteryzujące się dużą porowatością. Cechuje je wysoki stosunek wytrzymałości do masy właściwej. Ze względu na swoją budowę posiadają dobre właściwości tłumienia dźwięków oraz drgań, dobrą izolacją cieplną, ekranowanie pola elektromagnetycznego i przede wszystkim świetną energochłonność. Wykorzystuje się je, jako wypełnienie pustych profili cienkościennych w podłużnicach samochodów, wypełnienie zderzaków czy budowę siedzisk i paneli energochłonnych w pojazdach opancerzonych. Średnia gęstość pian mieści się w zakresie 0,4-0,9 g/cm3, co czyni ją użyteczną bez konieczności znacznego zwiększania masy konstrukcji. Ze względu na dużą nieregularność porów znacznie utrudnione jest określenie miejsca, w którym zainicjowana zostanie deformacja plastyczna piany. W związku z niewielkim przekrojem ścianek materiału ulegają one łatwemu wyboczeniu. Mechanizm ten pomaga w zachowaniu stałego obciążenia podczas ściskania zarówno statycznego jak u dynamicznego, bez względu na kierunek działającego obciążenia. Ta quasi-izotropowość jest kolejną zaletą tego typu materiałów (Barnat i in.).



Rys. 2. Przykłady podstawowych struktur energochłonnych: a) profile cienkościenne, b) struktury ażurowe, c) piany

- **Cel pracy**

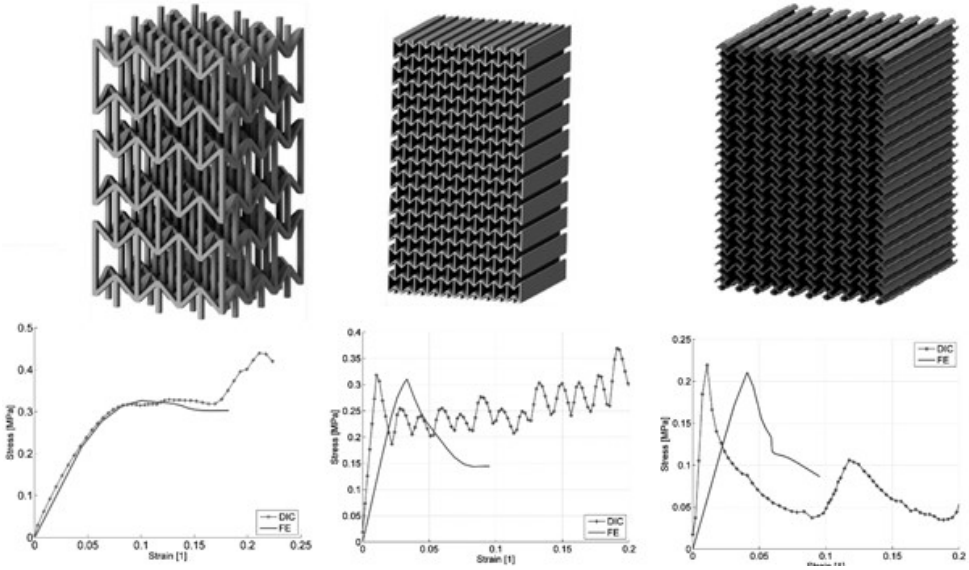
Celem pracy jest przedstawienie znanych rozwiązań z zakresu badań eksperymentalnych oraz numerycznych struktur energochłonnych wykonanych w technologii druku 3D. Zastosowanie takiej technologii pozwala na dowolne mieszanie ze sobą materiałów oraz wykonanie złożonych geometrii, których wykonanie tradycyjnymi metodami niesie za sobą duże koszty. W pracy porównano ze sobą różne kształty oraz koncepcje tego typu elementów, sposoby ich modelowania ze szczególnym zwróceniem uwagi na prawidłowe odwzorowanie mechanizmu niszczenia. Poruszono także temat badań optymalizacyjnych

mających na celu maksymalizację właściwości mechanicznych poprzez porównanie ze sobą wielu konfiguracji i ułożenia ścianek struktur energochłonnych.

2. Przegląd badań eksperymentalnych drukowanych struktur energochłonnych

Rozdział ten poświecono badaniom aktualnego stanu wiedzy w zakresie struktur energochłonnych opublikowanych w czasopismach krajowych oraz zagranicznych wraz z krótkim opisem przeprowadzonych w wybranych artykułach badań.

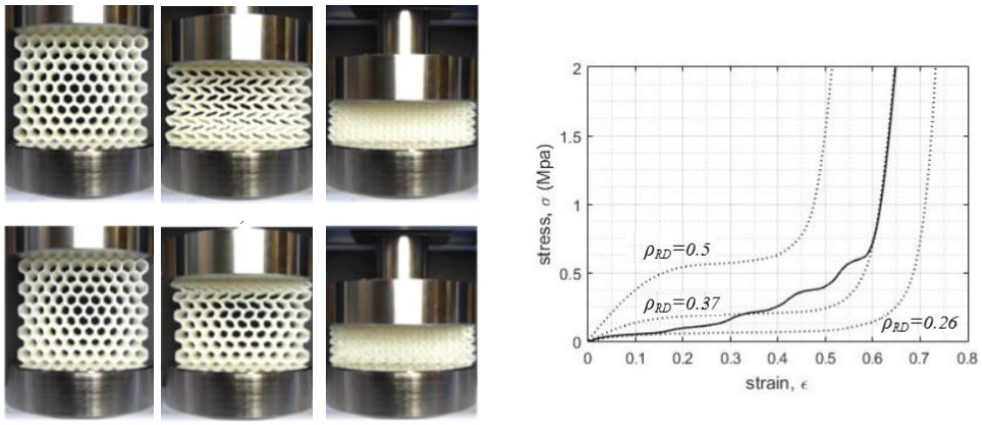
W pracy (Jiroušeki in.) przeprowadzono badania numeryczne i doświadczalne na strukturach wykonanych w technologii druku 3D poddanych quasi – statycznemu ściskaniu. Wynikło z nich, że pierwsza ze struktur przedstawionych Rys. 3charakteryzuje się gładkim przejściem ze stanu sprężystego do plastycznego, podczas gdy w pozostałych widoczny jest znaczny spadek obciążenia po uplastycznieniu oraz stopniowe niszczenie struktury (kolejność wykresów naprężenie - odkształcenie na Rys. 3odpowiada kolejności zdjęć struktur). Obliczenia numeryczne wykazały wysoką zgodność granicy plastyczności struktur pomiędzy eksperymentem i numeryką. Najkorzystniejszą geometrią z punktu widzenia rozpraszania energii jest kształt krzyżowy.



Rys. 3. Geometrie auksetyczne struktur energochłonnych wraz z porównaniem wyników w postaci krzywych naprężenie – odkształcenie (Jiroušek i in.)

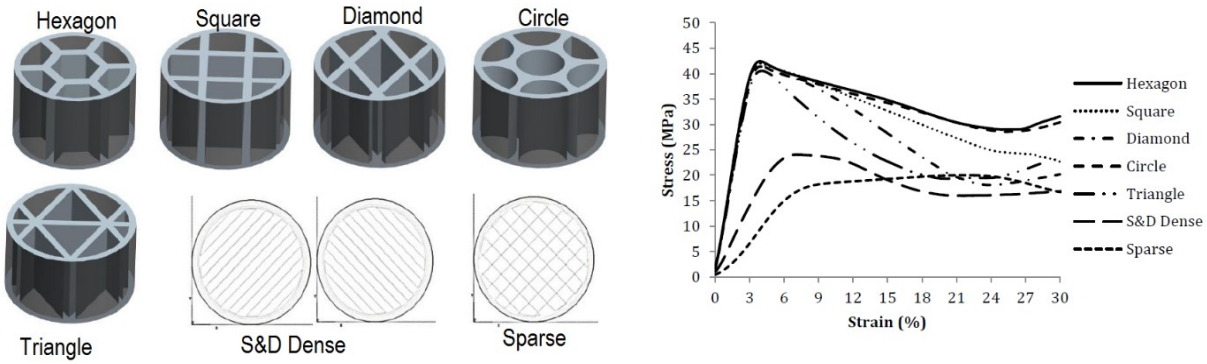
Autorzy pracy (Bates i in.) skupili się na analizie drukowanych i poprzecznie ściskanych struktur o rdzeniu plastra miodu, badając przy tym wpływ stopniowego zwiększania gęstości względnej materiału zwiększając grubość ścianek od 0,8 do 2,4 mm (występuje od 2-ch do 5-ciu warstw). Próbki wykonano z termoutwardzalnego poliuretanu. Podczas badań szybkość odkształceń wyniosła $\dot{\varepsilon}=0{,}03$. Bazując na otrzymanych wykresach naprężenie – odkształcenie widać, że dla przypadku struktury jednorodnej po uplastycznieniu uzyskujemy stałe naprężenie zgniatania aż do zagęszczenia, a w pozostałych widoczny jest

jego schodkowy wzrost wynikający ze ściskania kolejnych warstw. Zgodnie z oczekiwaniami początkowo zniszczeniu uległy komórki o najmniejszej gęstości. Z eksperymentu wynika, że jest to dobry sposób na zwiększenie ilości zmagazynowanej energii bez modyfikacji kształtu komórki. Na Rys. 4przedstawiono kolejne stany deformacji dla struktury bez i z gradientem, na których widać, że dla drugiego przypadku deformacja inicjuje się w najcieńszych komórkach.



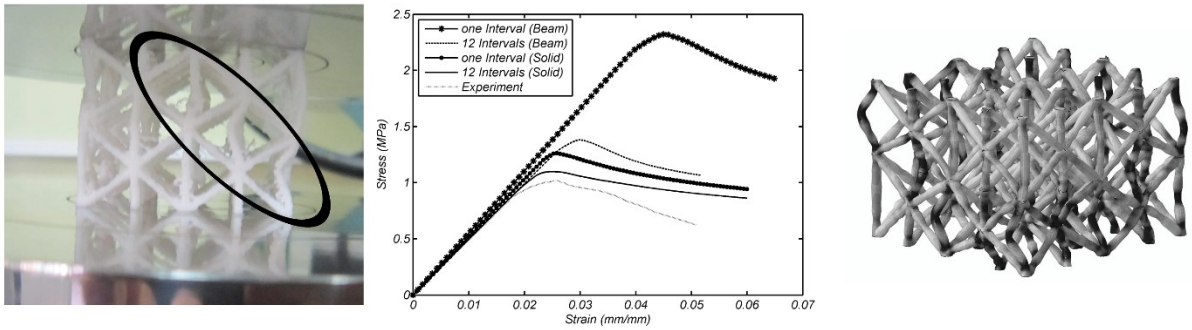
Rys. 4. Widok deformacji struktury plastra miodu o jednakowej oraz zmiennej gęstości względnej podczas próby ściskania oraz wykres naprężenie – odkształcenie dla struktur jednorodnych o różnej gęstości (linia przerywana) oraz 3 poziomowego gradientu (linia ciągła) (Bates i in.)

W pracy (Iyibilgin i in.) przeprowadzono badania wytrzymałościowe struktur komórkowych o różnym kształcie. Wykonano je ze wzmocnionego ABS (M30) za pomocą technologii FDM. Każda z próbek cechuje się taką samą porowatością. Poddano je testowi ściskania, a wynikowe krzywe dla kolejnych próbek przedstawiono na Rys. 5. Granica plastyczności dla typowych struktur ażurowych (pierwszych 6) jest na podobnym poziomie i wynosi około 42 MPa. Po przekroczeniu jej następuje spodziewany spadek siły, jednak dla klasycznego kształtu plastra miodu oraz kwadratów jest on znacznie mniejszy niż dla pozostałych. Wynika to między innymi z wzajemnego kontaktu ścianek bocznych. Ostatnie dwie struktury wykazały wysoką podatność na obciążenia ściskające.



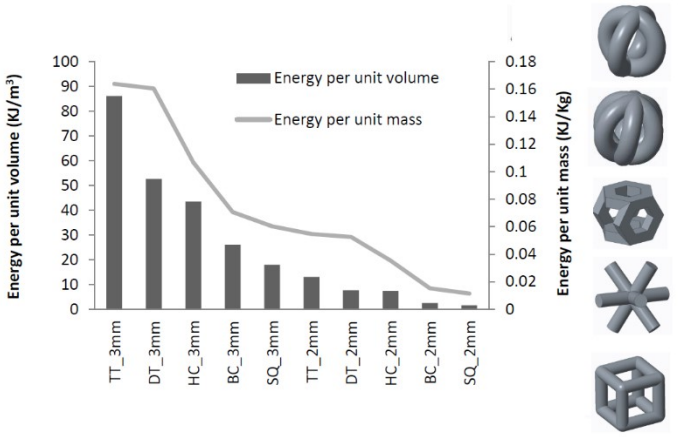
Rys. 5. Rodzaje badanych struktur komórkowych wraz z krzywą naprężenie –przemieszczenie (Iyibilgin i in.)

W pracy (Karamoozi in.) autorzy poddali analizie numerycznej i badaniom eksperymentalnym strukturę kratownicową wydrukowaną w technologii FDM z wcześniej opisanego materiału PLA. Próby wykonania pokazały, że występują ogromne trudności w wydrukowaniu prętów o jednorodnej średnicy. Model numeryczny wykonany za pomocą elementów belkowych podzielono na sekcje, którym przydzielono losowe średnice z pewnego zakresu. Model bryłowy również uwzględniał nierównomierność przekroju. Wyniki pokazały dobrą korelację między modelem z elementów tetragonalnych a eksperymentem, podczas gdy model belkowy był dwukrotnie przesztywniony (Rys. 6). Może to być efektem złego odwzorowania miejsca połączeń kolejnych prętów. Na skutek działania obciążenia pręty kratownicy zostały ścięte pod kątem 45 stopni, po czym ustępowała ona warstwa po warstwie.



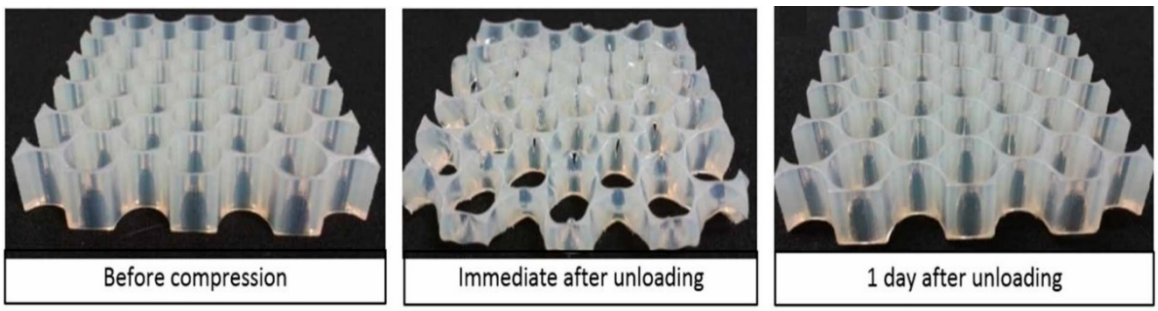
Rys. 6. Prezentacja wyników doświadczalnych i numerycznych dla testów ściskania drukowanej struktury kratownicowej (Karamooz i in.)

Kolejne badania nad drukowanymi strukturami kratownicowymi wykonanymi z termoplastów przeprowadzono w Cardiff University (Soei in.). Porównano 5 typów kształtu rdzenia (Rys. 7) pod względem sztywności na ściskanie. Poprzedzono je badaniami materiałowymi wynikło, że materiał NinjaFlex można odwzorować, jako model hiper sprężysty Mooney-Rivlina, wykorzystany później w badaniach numerycznych. Struktura o kulistym rdzeniu z dodatkowo zagęszczonymi żeberkami wykazała się zarówno prawie największą sztywnością jak i największą energią zaabsorbowaną na jednostkę masy. Jest to jednak wynikiem dużej gęstości względnej struktury. Wykazano też, że największy wpływ na sztywność ma ułożenie i kształt prętów struktury, a największą wartość ok 3,5 MPa wykazała struktura o rdzeniu kwadratowym.



Rys. 7. Ilość absorbowanej energii na podstawie badań struktur kratownicowych poddanych ściskaniu (Soe i in.)

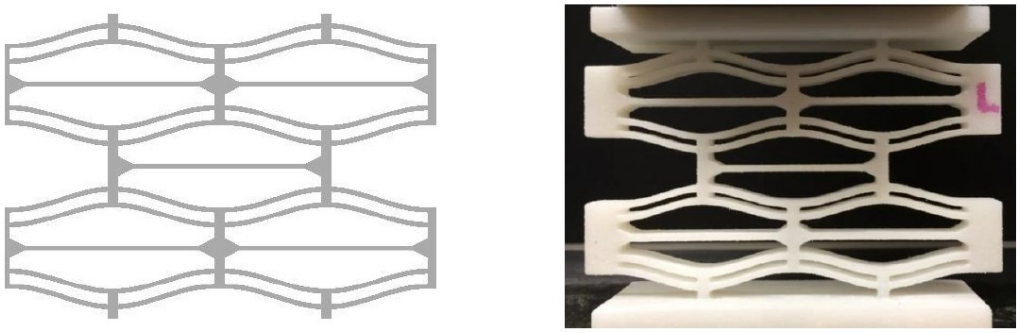
Innym ciekawym rozwiązaniem są struktury energochłonne wyprodukowane z wykorzystaniem szybkiego prototypowania 3D charakteryzujące się możliwością powrotu do oryginalnego kształtu po odciążeniu (Yapi in.). Bez względu na wielkość deformacji ich odkształcenie pozostaje sprężyste, a powrót do poprzedniego kształtu zajmuje od kilku sekund do kilku dni. Jako materiał o takich właściwościach wykorzystuje się między innymi viskoelastyczny polipropylen (RDG430). Główną zaletą tego typu materiałów jest relatywnie wysoka sztywność, co pomaga w zwiększeniu absorbcji energii. Wadą natomiast okazał się jej stopniowy spadek wraz z kolejnymi próbami obciążania. Także i w tego typu materiałach widoczny jest wzrost wytrzymałości na ściskanie wraz ze wzrostem szybkości odkształcania. Struktury takie mogą być łatwo aplikowane w miejsca trudno dostępne z niewielką ilością wolnej przestrzeni, np. jako dodatkowe umocnienie konstrukcji zderzaków. Przykładowe zachowanie tego typu struktury przed w trakcie oraz po relaksacji przedstawiono na Rys. 8.



Rys. 8. Przykład struktury plastra miodu zbudowanej z materiału wracającego do początkowego stanu po odciążeniu. Zdjęcia dla struktury przed, chwilę po i dzień po ściśnięciu (Yap i in.)

Podobne do opisanych powyżej cech posiadają bardzo miękkie piany polimerowe, jednak ich sztywność i zdolności tłumienia energii są często niewystarczające do obciążeń, jakie powinny przenieść. Nowatorskim rozwiązaniem o takich właściwościach jest zastosowanie struktur o ujemnej sztywności (Negative Stifness Honeycombs), które także wracają do pierwotnego stanu (Correai in.). Można je otrzymać w technologii wydruku 3 D m.in. z materiałów o rdzeniu nylonowym. Efekt ujemnej sztywności spowodowany jest utratą

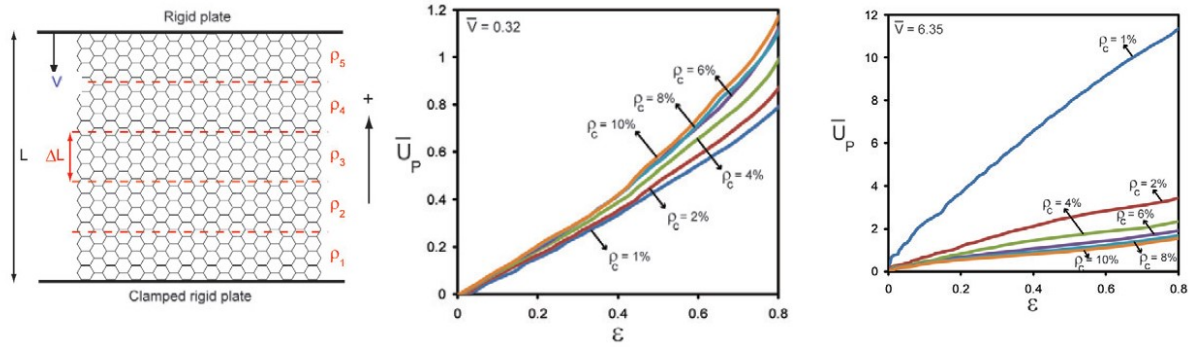
stateczności nachylonych prętów wywołanej siłą ściskającą, co powoduje zmianę położenia równowagi. Takie zachowanie przypomina efekt obciążania kratownicy Misesa, w której to po przekroczeniu pewnej siły następuje spadek obciążenia przy narastającym przemieszczeniu aż do osiągnięcia położenia równowagi po przeciwległej stronie (Gawęcki). W przypadku dobrze zaprojektowanej struktury o ujemnej sztywności powinna ona powrócić po odciążeniu do stanu pierwotnego. Ponadto możliwe jest osiągnięcie takich samych zdolności absorbcji energii jak w przypadku tradycyjnego kształtu plastra miodu. Zbadano także wpływ szybkości odkształcenia na charakterystykę takiej konstrukcji oraz porównano ją z wynikami numerycznymi. Po zbadaniu obciążeń uderzenia w powierzchnię bez oraz z obecną strukturą energochłonną spiętrzenie mierzonej siły zredukowano z 3000 N do ok. 200 N, zwiększając przy tym czas rozpraszania energii niemal trzykrotnie.



Rys. 9. Przykład struktury energochłonnej o ujemnej sztywności (Correa i in.)

Autorzy pracy (Ajdariai in.) skupili się na analizie właściwości mechanicznych i zdolności do rozpraszania energii podczas poprzecznego ściskania geometrii typu plaster miodu z prędkościami 3 m/s oraz 60 m/s. Symulacje numeryczne z wykorzystaniem MES zaimplementowanej w programie Abaqus przeprowadzono dla różnych wartości gęstości względnej wypełnienia (ρc), którą regulowano za pomocą zmiany grubości ścian. Okazało się, że dla niskich szybkości odkształceń nie ma większej różnicy w ilości zaabsorbowanej energii między próbkami 1% i 10% ρc (Rys. 2.17 b). Dla próby dynamicznej obserwujemy dużą rozbieżność wyników oraz zależność, że im grubsze są ścianki (większe ρc), tym mniejsza jest zabsorbowana energia (Rys. 10).Autorzy sprawdzili także jaki wpływ ma stopniowa zmiana gęstości względnej struktury plastra miodu zgodnie z Rys. 10, dla dwóch konfiguracji: największa gęstość przy utwierdzeniu i największa gęstość przy płaszczyźnie obciążającej. Zakładano, że w ten sposób uda się zmaksymalizować rozpraszaną energię w stosunku do konstrukcji o stałej gęstości. Dla próby quasi – statycznej (3 m/s) energia zaabsorbowana przez strukturę o stałym ρc była większa, jednak w przypadku obciążenia dynamicznego, obserwujemy wzrost rozproszonej energii dla struktury o największej gęstości

w górnej części struktury (ρ5 na Rys. 10). Podobne symulacje przeprowadzili także inni badacze, którzy potwierdzili przedstawione powyżej zależności (Zhangi in.).



Rys. 10. Wykresy wpływu gęstości względnej i prędkości trawersy na zaabsorbowaną przez strukturę plastra miodu energię dla różnych prób: a. geometria struktury, b. quasi-statycznej z prędkością V=3 m/s, c. dynamicznej z prędkością V=60 m/s. Up – zaabsorbowana energia, V – prędkość, ρc - gęstość względna struktury(Ajdaria i in.)

3. Podsumowanie i wnioski

Na podstawie przeprowadzonego przeglądu literaturowego można stwierdzić, istnieje wiele rozwiązań mających na celu tłumienie energii, a co za tym idzie poprawę bezpieczeństwa różnego rodzaju konstrukcji. Do najpopularniejszych rozwiązań drukowanych należą geometrie ażurowe, a kształtem, który jest zbadany najszerzej jest geometria plastra miodu, która równocześnie cechuje się najlepszymi właściwościami energochłonnymi. Kolejne prace poświęcone zostaną wypracowaniu autorskiej metody modelowania tego typu struktur.

4. Literatura

Kopczyński, A., Rusiński, E., 2010, „Bezpieczeństwo bierne. Pochłanianie energii przez profile cienkościenne", pierwsza ed., Wrocław, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej

Panowicz, R., Barnat, W., Niezgoda, T., Dybcio, P., 2011, "Numeryczno doświadczalne badanie właściwości mechanicznych materiałów typu aramidowy plaster miodu", Modelowanie Inżynierskie.p. 319-324

Tyrell, D., Tsai, T., 2006,"Improved Crashworthiness of Rail Passenger Equipment in the United States". Washington: Federal Railroad Administration

Schultz, J., Griese, D., Ju, J., Shankar, P., Summers, J., Thompson, L., 2012, "Design of Honeycomb Mesostructures for Crushing Energy Absorption", Journal of Mechanical Design

Barnat, W., Bogusz, P., Ochelski, S., 2009, „Wpływ wypełnienia rurek na zdolność pochłaniania energii uderzenia", Biuletyn WAT, p. 87 - 101

Jiroušek, O., Fíla, T., Doktor T.,2016, "Compressive properties of auxetic structures produced with direct 3D printing",Materiali in Tehnologije, p. 311-317

Bates, S., G., Farro, I.,R., Trask, R.,S.,2016, “3D printed elastic honeycombs with graded density for tailorable energy absorption”, Active and Passive Smart Structures and Integrated Systems

Iyibilgin, O., Yigit, C., Leu, M., 2013, “Experimental investigation of different cellular lattice structures manufactured by fused deposition modeling”, Solid Freeform Fabrication Symposium, p. 895-907

Karamooz, R., Kadkhodaei, M., Badrossamay, M., Rezaei, R., 2014,“Numerical Investigation on mechanical properties of cellular lattice structures fabricated by fused deposition modeling”, International Journal of Mechanical Sciences, p. 154–161

Soe, S., Ryan, M., McShane, G., Theobald, P., 2015“Energy Absorbing Characteristics of Additively Manufactured TPE Cellular Structures”, KES Transactions on Sustainable Design and Manufacturing, p. 145-158

Yap. Y., Yeong, W.,Y., 2015, “Shape recovery effect of 3D printed polymeric honeycomb”, Virtual and Physical Prototyping, p. 91-99

Correa, D., Bostwick, K., Preston, W., Haberman, M., Seepersad, C., 2015, “Mechanical Impact Performance of Additively Manufactured Negative Stiffness Honeycombs”, Integrating Materials and Manufacturing Innovation, p. 1422-1433

Gawęcki, A., 2003„„Mechanika materiałów i konstrukcji prętowych”, wyd.PolitechnikaPoznańska

Ajdaria, A., Babaeea,V, Vaziria, A.,2011 “Mechanical properties and energy absorption of heterogeneous and functionally graded cellular structures”, Procedia Engineering, p. 219–223

Zhang. X., An, L., Ding, H., 2014, “Dynamic crushing behavior and energy absorption of honeycombs with density gradient”, Journal of Sandwich Structures and Materials, p. 125-146

Wpływ polityki energetycznej Unii Europejskiej na rozwój transportu kolejowego w Polsce

Dominik Kuryło [(1)], Kacper Nowacki [(1)], Marcin Rabe [(2)]

[1] Koło Naukowe Lean&Smart, WZiEU Uniwersytet Szczeciński, Szczecin, Polska
[2] Centrum Zarządzania w Energetyce, WZiEU Uniwersytet Szczeciński, Szczecin, Polska
Dominik Kuryło:dominikm.kurylo@gmail.com

Streszczenie
Celem artykułu jest ukazanie wpływu polityki energetycznej na rozwoju transportu kolejowego. W publikacji przedstawiona została polityka energetyczna Unii Europejskiej oraz jej wpływ na konkurencję. Przedstawiono również stan transportu kolejowego w Polsce oraz analizę założeń Projektu Strategii Zrównoważonego Rozwoju Transportu do 2030 roku. Badania, przedstawione w opracowaniu, zostały prowadzone metodą reprezentacyjną zgodnie z postanowieniami rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 70/2012 z dnia 18 stycznia 2012 r. w sprawie sprawozdań statystycznych. Odpowiednia polityka energetyczna Unii Europejskiej może stanowić syntezę oczekiwań, aspiracji i możliwych dokonań w danym okresie. W ten sposób polityka energetyczna stanowi punkt odniesienia w projekcji procesu zmierzającego do osiągnięcia pożądanego stanu w przyszłości.

Słowa kluczowe: transport kolejowy, polityka energetyczna

The impact of the European Union energy policy on the development of rail transport

Summary
The aim of the article is to show the impact of energy policy on the development of rail transport. The study presents the energy policy of the European Union and its impact on competition. The article presents the state of railway transport in Poland and the analysis of the assumptions of the Sustainable Transport Development Strategy Project until 2030. The research presented in the study were conducted using the representative method in accordance with the provisions of Regulation (EU) No 70/2012 of the European Parliament and of the Council of 18 January 2012 on statistical reports. An appropriate energy policy of the European Union may be a synthesis of expectations, aspirations and possible achievements in a given period. In this way, energy policy is a reference point for the projection of a process aimed at achieving the desired state of the future.

Keywords: railway transport, energy policy

1. Wstęp

Współczesny transport kolejowy stoi wobec problemu wzrastających potrzeby klientów w zakresie jakości świadczonych usług, w kontekście zmian klimatycznych. W latach 1951-2010 gazy cieplarniane przyczyniły się do wzrostu globalnej średniej temperatury 0,5-1,3°C powierzchni Ziemi (IPCC 2013).

Rozwój transportu kolejowego może przyczynić się do ograniczenia zmian klimatu. Dostęp do funduszy unijnych, programów regionalnych oraz strategia rozwoju koleiw Europie spowoduje wzrost zamówień na prace modernizacyjne, związane z infrastrukturą kolejową. Stan infrastruktury kolejowej wpływa na jakość życia ludności poprzez zmniejszenie emisji dwutlenku węgla, które następuje wskutek przejęcia ładunków

z innych rodzajów transportu przez transport kolejowy. W Polskim projekcie Strategii Zrównoważonego Rozwoju Transportu do 2030 roku skierowanego do konsultacji przez Ministerstwo Infrastruktury z dnia 9 listopada 2018 roku, występuje zapis o optymalizacji działania multimodalnych łańcuchów logistycznych, m.in. poprzez większe wykorzystanie energooszczędnych gałęzi transportu. Jednym z nich jest kolej.

Celem opracowania jest ukazanie znaczenia kolejowej infrastruktury transportowej, jako elementu polityki energetycznej, spełniającej potrzeby klientów w zakresie jakości świadczonych usług transportowych. W artykule wskazane zostały bariery, jakie winny zostać pokonane, aby transport kolejowy był konkurencyjny względem transportu samochodowego.

2. Polityka energetyczna

Europa zmuszona jest sprostać wielu wyzwaniom w dziedzinie ograniczenia zmian klimatu, wprowadzając odpowiednie regulacje prawne.

Termin polityka energetyczna definiuje ramy idei, do której należy dostosować działania mające na celu rozwiązanie problemów energetycznych. W rzeczywistości oznacza to tworzenie regulacji, decyzji i planów dla zarządzania postępem w obszarze energii. O jej zakresie decydują władze państwowe (Olken 2009).

Polityka energetyczna w niemałej mierze uzależniona jest od dostępu do zasobów naturalnych, tła historycznego oraz sytuacji gospodarczej. Polityka energetyczna odnosi się do działań długoterminowych, ich częstym asumptem do jej redefiniowania są powtarzające się kryzysy energetyczne (Malko 2009).

Polityka energetyczna, zwłaszcza krajów rozwiniętych, skupia się na problemie zmian klimatycznych. W dniach 24 października 2014 roku Rada Europejska przyjęła ramy polityki klimatyczno-energetycznej UE do roku 2030, ustalając następujące cele (ec.europa.eu, pobranie 21.04.2019):

- redukcja o przynajmniej 40proc. emisji gazów cieplarnianych w porównaniu z poziomami z1990roku;
- zwiększenie do 27proc. udziału energii odnawialnej we wszystkich źródłach zużywanej energii;
- poprawa efektywności energetycznej o20proc. zmyślą o osiągnięciu poziomu 30proc.;
- podniesienie poziomu elektroenergetycznych połączeń wzajemnych, do co najmniej 15 proc.

Powyższe ramy zostały zaakceptowane przez przywódców poszczególnych krajów UE w październiku 2014 r.

Komisja Europejska 30 listopada 2016 roku opublikowała pakiet legislacyjny (tzw. Pakiet Zimowy) pod nazwą Czysta energia dla wszystkich Europejczyków. Pakiet Zimowy jest w szczególności realizacją celów politycznych wyznaczonych w konkluzjach Rady Europejskiej w październiku 2014 roku (EUCO 169/14, 2014) oraz strategii unii energetycznej, opublikowanej przez Komisję Europejską na początku 2015 roku (COM 2015). W pakiecie Unia Europejska zobowiązała się do zmniejszenia emisji dwutlenku węgla, o co najmniej 40proc.do 2030roku, mając na uwadze unowocześnienie gospodarki Unii Europejskiej oraz przymus zapewniania miejsc pracy i zagwarantowania rozwoju dla wszystkich obywateli Unii. Pakietowi przyświecają trzy główne cele: efektywność energetyczna, jako priorytet, osiągnięcie pozycji lidera na polu energii odnawialnej oraz zadbanie o to, aby konsumenci byli traktowani uczciwie.

Unia Europejska dąży do uzyskania większej integracji rynku energii i przyjęcia ambitnych, prawnie wiążących celów dotyczących energii odnawialnej, efektywności energetycznej i redukcji gazów cieplarnianych.

W tym kontekście Unia popiera przyjęcie bardziej stanowczych zobowiązań w zakresie realizacji tzw. Mapy Drogowej do 2050 roku. W Projekcie polityki energetycznej Polski do 2050 r. podkreśla się, że nowa polityka energetyczna musi wspierać długofalowy cel polegający na redukcji emisji gazów cieplarnianych w UEo 80-95 proc., która dla Polski może być szansą na uczestnictwo w wyścigu technologicznym, w biotechnologii i elektronice, a także w przemyśle, w ochronie środowiska i energetyki OZE, a w przyszłości również wiedzy (ec.europa.eu, pobranie 21.04.2019).

Zgodnie z The World Economic Forum całościowo rozumiana infrastruktura jest jednym z dwunastu filarów konkurencyjności gospodarek (The Global Competitiveness Report 2010). Infrastruktura, jako jedna z zasadniczych podstaw konkurencyjności jest swoistego rodzaju kręgosłupem gospodarki, dlatego wartość poszczególnych elementów infrastruktury jest tak ważna dla zapewnienia efektywnego funkcjonowania i rozwoju gospodarki (Żak 2009).

3. Stan transportu kolejowego w Polsce

Stopień rozwoju infrastruktury transportowej jest istotnym czynnikiem lokalizacji rodzajów działalności lub sektorów, które mogą rozwijać się w poszczególnych regionach. Rozwoju infrastruktury zmniejsza odległości między regionami i korzystnie oddziałuje na jedność rynku krajowego oraz włącza go w system gospodarki światowej. Przy tym, jakość infrastruktury ma znaczący wpływ na wzrost gospodarczy, likwidację ubóstwa (Koźlak 2010).

Długość sieci kolejowej w 2017 roku wyniosła ogółem 19,2 tys. km i była o 77 km dłuższa niż przed rokiem. Sieć PKP wydłużyła się o 84 km, natomiast sieć kolejowa zarządzana przez inne podmioty skróciła się o 4 km do 271 km. W ogólnej długości linii kolejowych eksploatowanych normalnotorowych i szerokotorowych linie zelektryfikowane stanowiły 61,7 proc.

Tabela 1. Dynamika przewozu ładunków w Polsce w 2017 roku

WYSZCZEGÓLNIENIE	**2016**	**2017**	**2017**	
			2015=100	**2016=100**
PRZEWOZY ŁADUNKÓW (w tysiącach ton)	1 836 652	2 053 244	113,8	111,8
Transport kolejowy	222 523	239 501	106,8	107,6
Transport samochodowy	1 546 572	1 747 266	116,0	113,0
w tym zarobkowy	954 459	1 104 209	123,8	115,7
w tym przedsiębiorstwa transportu samochodowego	761 160	867 816	123,1	114,0
Transport rurociągowy	54 058	52 393	95,5	96,9
Transport morski	7 248	8 254	118,5	113,9
Śródlądowy transport wodny	6 210	5 777	48,4	93,0
Transport lotniczy	41	53	140,0	127,2
PRZEWOZY ŁADUNKÓW (w milionach tonokilometrów)	385 678	434 932	120,6	112,8
Transport kolejowy	50 650	54 797	108,3	108,2
Transport samochodowy	303 560	348 559	127,6	114,8
w tym zarobkowy	261 560	302 259	130,1	115,6
w tym przedsiębiorstwa transportu samochodowego	228 631	258 677	128,5	113,1
Transport rurociągowy	22 204	21 080	96,5	94,9
Transport morski	8 242	9 362	73,5	113,6
Śródlądowy transport wodny	832	877	40,1	105,4
Transport lotniczy	190	257	164,6	134,7

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Przewozy ładunków i pasażerów w 2017 roku, GUS 2017.

W 2017 roku zostało zmodernizowanych 902 km torów, w tym 457 km na liniach dostosowanych do prędkości 120 – 160 km (Transport 2017). W 2017 roku transportem kolejowym przewieziono ogółem 239,5 mln ton ładunków, tj. o 7,6% więcej niż w 2016 roku, a praca przewozowa osiągnęła poziom 54,8 mld tonokilometrów i była większa o 8,2%. Przewozy manewrowe wyniosły 15,4 mln ton (o 28,9% mniej) oraz 0,10 mld tonokilometrów

(o 34,0% mniej) (Antonowicz 2017).Poziom przewozów ładunków mierzony pracą przewozową lokuje polski transport kolejowy na drugim miejscu wśród 28 krajów UE (Transport, 2017).

W ramach transportu intermodalnego transportem kolejowym przewieziono o 14,6 proc. kontenerów więcej niż w 2016 roku, przy czym w większym stopniu wzrosła liczba kontenerów w komunikacji międzynarodowej o 22,2 proc. niż w komunikacji krajowej o 0,3 proc. Udział komunikacji międzynarodowej w liczbie przewiezionych kontenerów wzrosła z 64,9 proc. w 2016 r. do 69,3 proc. w 2017 roku.

Masa przewiezionych ładunków w kontenerach była większa o 17,0 proc. niż w 2016 roku. Liczba przewiezionych nadwozi samochodowych „swap body" zwiększyła się o 27 proc., natomiast liczba naczep ciężarowych była mniejsza o 40,9 proc. Udział masy ładunków transportu intermodalnego w ogólnej masie ładunków przewiezionych transportem kolejowym wyniosła 6,1 proc. a w 2016 roku wynosiła 5,7 proc (Transport 2017).

4. Perspektywy rozwoju transportu do 2030 roku w Polsce

W projekcie strategii zrównoważonego rozwoju transportu do 2030 roku, skierowanym do konsultacji przez Ministerstwo Infrastruktury zdnia 9 listopada 2018 roku, zakłada się większy wzrost przewozów samochodowych niż kolejowych.

Tabela 2. Rozwój transportu do 2030

	Rok 2015	Rok 2030 min/max	Różnica 2030-2015 min/max
Transport ogółem	1911	2168/2432	257/521
Transport kolejowy	224	254/280	30/56
Transport samochodowy	1550	1746/1958	196/408

Źródło: Projekt Strategii Zrównoważonego Rozwoju Transportu do 2030 roku, Ministerstwo Infrastruktury, 2018

Projekt Strategii Zrównoważonego Rozwoju Transportu do 2030 roku zakłada wzrost przewozów samochodowych minimum o 196 mln ton w latach 2015- 2030, zaś przewozy kolejowe wzrosną minimum o 30 mln ton w latach 2015- 2030, czyli o 6,5 razy mniej niż transport samochodowy. Projekt zakłada także, wzrost transportu drogowego maksymalnie o 408 mln ton w latach 2015- 2030, zaś transport kolejowy może wzrosnąć maksymalnie o 56 mln ton w latach 2015- 2030, czyli o 7,5 razy mniej niż transport samochodowy (SRT 2018)

Jedynym z programów dotyczących przewozów ładunków koleją wspieranym przez Państwo jest „Program rozwoju transportu morskiego, śródlądowych dróg wodnych

i połączeń intermodalnych POIiŚ". Kwota dofinansowania tego programu wynosi 1 mld 133 mln złotych.

Tabela 3. Kwota dofinansowania programu rozwoju transportu morskiego, śródlądowych dróg wodnych i połączeń intermodalnych POIiŚ

	Kwota dofinansowania POIiŚ (w mln złotych)
Terminale intermodalne	100
Organizacja przewozów z portów morskich	50

Źródło: Program rozwoju transportu morskiego, śródlądowych dróg wodnych i połączeń intermodalnych POIiŚ

W obowiązującej obecnie Strategii Rozwoju Transportu do 2020 r. (z perspektywą do 2030 r.) do 2030 r. w Polsce przewidziano rozbudowę i oddanie do eksploatacji, co najmniej 21 platform multimodalnych w tym:

- 10 platform multimodalnych przy dużych aglomeracjach miejskich (Szczecin, Świnoujście, Gdańsk, Gdynia, Poznań, Warszawa, Łódź, Wrocław, Sławków, Kraków);
- 11 platform multimodalnych w sieci kompleksowej (Braniewo, Bydgoszcz, Ełk, Białystok, Rzepin, Stryków, Małaszewicze/ Terespol, Dorohusk, Pyrzowice, Gliwice, Medyka / Żurawica).

Na konferencji konsultacyjnej w dniu 21 listopada 2018 r. Ministerstwo Infrastruktury przedstawiło następujące kolejowe projekty strategiczne między innymi Krajowy Program Kolejowy do 2030 roku, Program Inwestycji Dworcowych oraz Rozwój transportu intermodalnego.

5. Analiza transportu kolejowego w Polsce

Przedstawione powyżej wyniki badań prowadzone były metodą reprezentacyjną zgodnie z postanowieniami rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 70/2012 z dnia.18 stycznia 2012 r. w sprawie sprawozdań statystycznych (Transport, 2017).

Pomimo, że wyniki badań z roku na rok są coraz lepsze, nie mogą być w pełni satysfakcjonujące. Udział przewozów ładunków rynku kolejowym powinien być zdecydowanie większy.

Projekt Strategii Zrównoważonego Rozwoju Transportu do 2030 roku zakłada wzrost transportu drogowego minimum o 196 mln ton w latach 2015-2030, zaś transport kolejowy wzrośnie minimum o 30 mln ton w latach 2015-2030, czyli o 6,5 razy mniej niż transport samochodowy. W wersji maksymalnej projekt zakłada wzrost transportu samochodowego

o 7,5 razy więcej niż transport kolejowy. Ograniczeniami rozwoju transportu kolejowego są rozmaite bariery takie jak (Transport, 2017):

a) zła jakość usług kolejowych, do których zaliczyć należy:
- długi czas przejazdu,
- częste opóźnienia w przewozach,
- długi czas postoju pociągów na stacjach granicznych,

b) brak konkurencyjności cenowej transportu kolejowego w odniesieniu do transportu drogowego, która charakteryzuje się przede wszystkim wysokimi:
- frachtami kolejowymi,
- cenami za usługi przeładunkowe,
- cenami za dowozy, odwozy kontenerów.

c) brak centrów logistycznych powodujący rozproszenie potoku ładunków,

d) brak kompleksowych i efektywnych instrumentów promujących przewozy kolejowe w ramach polityki transportowej państwa,

e) mała skuteczność dotychczasowych instrumentów promujących przewozy ładunków transportem kolejowym.

Dlatego właściwe wydaje się wdrożenie rozwiązań systemowych, które wyrównałyby warunki konkurencyjności kolei z innymi gałęziami transportu, w tym przede wszystkim z transportem samochodowym poprzez (Transport, 2017):

- zwiększenie wsparcia publicznego do zarządzania i utrzymania infrastruktury kolejowej, spowoduje obniżkę stawek dostępu do infrastruktury kolejowej,
- eskalacja systemu opłat za dostęp do infrastruktury transportu drogowego na całą sieć dróg krajowych,
- wzrost wsparcia publicznego dla przedsiębiorstw świadczących usługi kombinowanego transportu drogowo-kolejowego poprzez ulgę intermodalną do opłaty za dostęp do infrastruktury kolejowej.
- wdrożenie trwałych w dłuższym okresie, możliwie niskich stawek za dostęp do infrastruktury dla przewozów intermodalnych i zróżnicowania marż zarządcy infrastruktury.

Problemem przewozów ruchu mieszanego droga-kolej i kolej-droga jest przepustowość linii kolejowych, która ogranicza prędkość handlową pociągów towarowych.

W gronie możliwych działań ulepszających konkurencyjność transportu kolejowego względem transportu drogowego, niezwiązanych z opłatami, znajdują się (Transport, 2017):

1. Polepszanie dostępności terminali intermodalnych poprzez budowę nowych i wprowadzanie innowacyjnych technologii skracających czas przeładunku. Wzrost skuteczności zarządzania infrastrukturą kolejową poprzez automatyzację sterowania ruchu kolejowego.
2. Wzrost szybkości handlowej przewozów towarowych oraz inwestycje zwiększające przejezdność infrastruktury kolejowej.
3. Udoskonalenie praktyk związanych z przydzielaniem tras i alokacją możliwości przepustowej w transporcie kolejowym.
4. Zaopatrzenie taboru kolejowego w elektroniczne identyfikatory.
5. Usunięcie barier administracyjnych w transporcie kolejowym.
6. Wdrożenie systemu rekompensat za niepokryte koszty środowiskowe, związane z wypadkami i infrastrukturą.

6. Podsumowanie i wnioski

Odpowiednia polityka energetyczna Unii Europejskiej może stanowić syntezę oczekiwań, aspiracji i możliwych dokonań w danym okresie. W ten sposób stanowi punkt odniesienia w procesie zmierzającego do osiągnięcia pożądanego stanu przyszłości. Odpowiednia polityka energetyczna może przyczynić do przekształcenia Polski w gospodarkę o wysokiej efektywności energetycznej i niskich emisjach dwutlenku węgla. Infrastruktura kolejowa, jako jeden z zasadniczych podstaw konkurencyjności jest swoistego rodzaju kręgosłupem gospodarki, dlatego jest tak ważna dla zapewnienia efektywnego funkcjonowania i rozwoju gospodarki. Zrównoważenie kosztów transportu kolejowego z transportem samochodowym, jedynie w niedużym stopniu poprawi konkurencyjność kolei. Zakładając, że dostępu do infrastruktury kolejowej będzie darmowy, prawdopodobnie cena frachtu kolejowego spadłaby nie więcej niż o 20 proc. Jest to zbyt mało, żeby transport kolejowy skutecznie konkurować z transportem drogowym na większości tras. Wdrożenie niskich stawek w dłuższym czasie za dostęp przewozów intermodalnych jest prawdopodobny pod warunkiem uwypuklenia przez zarządcę infrastruktury segmentów rynku przewozowego i zróżnicowania marż.

Nieodzowne jest podjęcie szerszych działań ulepszających efektywność i jakość usług w transporcie kolejowym. Transport kolejowy i kombinowany boryka się z wieloma problemami obniżającymi konkurencyjność, które nie występują w transporcie drogowym. Usunięcie barier pozwoliłoby przedsiębiorstwom zdecydowanie chętniej i częściej korzystać z tej formy przewozu.

7. **Literatura**

Antonowicz M., 2017: Kolej musi wpisywać się w założenia polityki zrównoważonego rozwoju, Kurier Kolejowy, 26 października 2017.

COM (2015), 2015: Ekonomiczno-Społecznego, Komitetu Regionów i Europejskiego Banku Inwestycyjnego. Strategia ramowa na rzecz stabilnej unii energetycznej opartej na przyszłościowej polityce w dziedzinie klimatu, COM (2015) 80 final, Bruksela, 25 lutego 2015.

EUCO 169/14,2014: Konkluzje Rady Europejskiej w sprawie ram polityki klimatyczno-energetycznej do roku 2030, Bruksela, 24 października 2014.

IPCC (2013), 2013: Zmiana Klimatu 2013. Fizyczne podstawy naukowe.

Koźlak A., 2010:Ekonomika transportu, teoria i praktyka gospodarcza, Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk 2010.

Malko J., 2009: Publiczna polityka energetyczna, Rynek Energii – nr 12/2009.

Olken M., 2009: Public Policy in Energy – directives from ground the World – From the editor. IEEE Power & Energy Mag., Vol 7, No 5, Sept/Oct. 2009.

PPEP do 2050 roku, 2015: Projekt Polityki Energetycznej Polski do 2050 roku Sierpień 2015, Warszawa.

Tatarzyński M., 2007:Polityka energetyczna Unii Europejskiej, Bezpieczeństwo Narodowe, Warszawa 2007, s. 2- 24.

The Global Competitiveness Report2009–2010, 2010: World Economic Forum, Geneva, Wydawnictwo Instytutu Technologii Eksploatacji, Warszawa 2006.

Transport 2017: Activity results in 2017, GUS.

Żak J., 2009: Podstawowe obszary działań logistycznych. Transport, w: D. Kisperska-Moroń, S. Krzyżaniak (red.), Logistyka, Instytut Logistykii Magazynowania, Poznań 2009.

Analysis of applications of additive manufacturing in the production of pharmaceuticals

Julia Mika [(1)], Martyna Adach [(1)], Viktoria Hoppe [(2)], Patrycja Szymczyk [(2)]

[1] Koło Naukowe BioAddMed, Wydział Mechaniczny, Politechnika Wrocławska
[2] Katedra Technologii Laserowych, Automatyzacji i Organizacji Produkcji, Centre for Advanced Manufacturing Technologies (CAMT/FPC), Wydział Mechaniczny, Politechnika Wrocławska
Patrycja Szymczyk: patrycja.e.szymczyk@pwr.edu.pl

Summary
Additive technologies are becoming more and more popular in medicine and related fields. They are hoping for revolutionizing the pharmaceutical industry and give the possibility to personalized medicines. The goal of the present work is to review some 3D printing technologies used in pharmaceutical production. Processes of SLA, SLS, FDM, MJ and BJ printing are described. Subsequently, the advantages and disadvantages of 3D printing applications in the pharmaceutical industry are presented. The first printed 3D drug approved by the FDA- Spritam® is mentioned. Then "Polypills" – medicines include multiple active compounds are described. The influence of the geometry of printlets on their properties is analyzed. Finally, applications of 3D printing in the drug development process are discussed.

Keywords: 3D printing (3DP), additive manufacturing, printing medicines, personalized medicine

Analiza zastosowań technologii addytywnych w produkcji farmaceutyków

Streszczenie
Technologie addytywne cieszą się coraz większym zainteresowaniem w medycynie oraz dziedzinach pokrewnych. Stanowią nadzieję dla zrewolucjonizowania przemysłu farmaceutycznego i dają możliwość personalizacji produkowanych leków. Celem niniejszej pracy jest dokonanie przeglądu technologii druku 3D stosowanych w produkcji farmaceutycznej. Opisano procesy drukowania technologiami SLA, FDM, SLS oraz MJ i BJ. Kolejno przedstawiono zalety oraz wady zastosowań druku 3D w przemyśle farmaceutycznym. Wspomniano o pierwszym zatwierdzonym przez FDA leku - Spritam®. Scharakteryzowano farmaceutyki zawierające kilka substancji czynnych. Przeanalizowano wpływ geometrii na właściwości drukowanych tabletek. Na końcu skupiono się na zastosowaniu druku 3D w badaniach nad rozwojem i dopuszczeniem leków na rynek farmaceutyczny.

Słowa kluczowe: druk 3D, technologie addytywne, drukowanie farmaceutyków, medycyna personalizowana

1. Introduction

Currently, the application of the 3DP methods is the main possibility to revolutionize pharmaceutical production (Awad, et al., 2018). The bases of the traditional manufacturing methods of drugs are focused to produce hundreds of thousands of tablets with specified doses to benefit the most patients, although lower or higher doses could be more appropriate for individuals (Ajmal, et al., 2019). Patients are often forced to divide or crush pills to get an appropriate quantity of medicine. Application of the additive manufacturing in the pharmaceutical industry is believed to be the most revolutionary tool which could convert a one-size-fits-all approach to personalized medicines with doses tailored to the individual needs (Trenfield, et al., 2018). Furthermore, using 3DP methods during the whole drug

development process could minimalize costs, accelerate and enhance the quality of this procedure (Awad, et al., 2018).

2. 3D printing methods used in pharmaceutical applications

Three-dimensional printing (3DP) is a process based on overlapping layers to obtain a 3D object created from a digital design. This rapid prototyping technique is also known as an additive manufacturing (AM) or a solid free-form fabrication. There are many 3DP technologies e.g. photopolymerization (SLA), extrusion (FDM/FFF), printing from powders (SLS, SLM) and jetting (MJ, BJ) (Vithani, et al., 2019).

3DP is known as a technique of many applications. It is used in industry and medical fields but creating a printed food is also possible. In this article, we will focus on the medical and pharmaceutical AM possibilities.

- SLA

The first 3D printing technology created by Chuck Hull in 1984 was stereolithography (SLA) – a method based on photopolymerization of liquid resin by ultraviolet light and the first printed object was a cup, made for Hull's wife (Jamróz, et al., 2018). In the pharmaceutical field, SLA is used by incorporating active compounds with a resin. During the cross-linking process, the medications are trapped in the matrix. The advantage of SLA is a possibility using for the thermo-labile active compounds due to small location heating. When FDA approves resin for human use, stereolithography can be a powerful tool for drug production (Vithani, et al., 2019).

- FDM/ FFF

Fused deposition modeling, also known as fused filament fabrication FFF is a low-cost 3DP technique. In FDM the 3D object is printing from thermoplastic polymer named filament. This polymer can be polylactic acid (PLA), polyvinyl alcohol (PVA), acrylonitrile butadiene styrene (ABS), thermoplastic polyurethane (TPU), high-impact polystyrene (HIPS) or aliphatic polyamides (nylon). The filament is melted through a metal nozzle and laid on the work table layer by layer. The process takes place in a special temperature adapted to the material (Vithani, et al., 2019) (Basit & Gaisford, 2018). Schematic representation of a pharmaceutical fused deposition (FDM) 3D printer with indications of the specific point in which adaptations will be required for pharmaceutical production has been shown in Figure 1. An example tablet created by the FDM method has been shown in Figure 2.

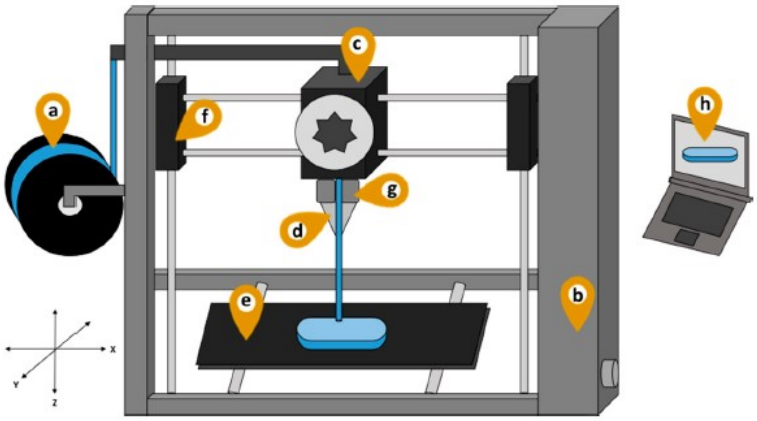


Fig. 1. Fused deposition modeling (FDM) scheme. (a) Spool with filament, (b) printer enclosure, (c) extruder head, (d) nozzle, (e) build platform, (f) motor, (g) heater, (h) 3D design software (Araújo, et al., 2019)

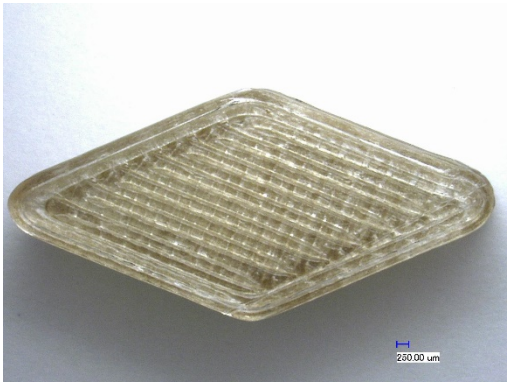


Fig. 2. Example of 3D printed drug delivery system (own study)

- SLS

Selective laser sintering (SLS) uses a powder bed to build up the three-dimensional object. The powder particles are connected to each other by laser and the specific pattern is made. After finishing the first layer, a roller distributes another portion of the powder and a new layer is created. Materials used in this technology are powdered forms of plastics, ceramics, and metals, but for the pharmaceutical field, there are used PLA, nylon, polyamide or Eudragit®. A high energy laser generating high temperature which is needed to sinter the powder can cause degradation of the sensitive drug substances. Due to this, selective laser sintering is usually used in drug delivery devices in which the drug is included after the printing process. Nevertheless, some research shows that application paracetamol as an active pharmaceutical ingredient (API) with maximum temperature during sintering about 80, 90, 110, 135˚C almost do not cause degradation of the active compound (Dumitrescu, et al., 2018). Furthermore, scaffolding production is possible thanks to SLS (Finaa, et al., 2017). Functional diagram of the SLS technology has been shown in Figure 3.

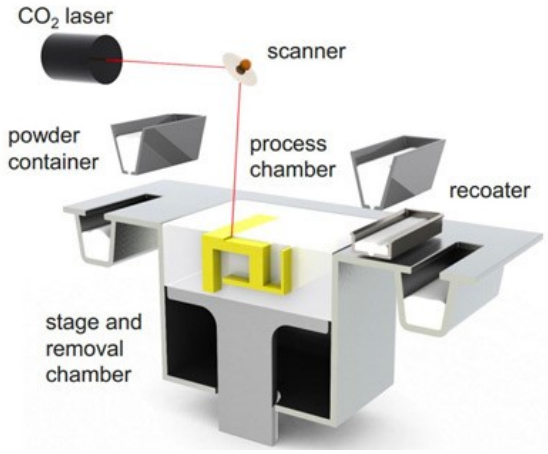


Fig. 3. Selective Laser Sintering (SLS) 3D printing technology; source: sculpteo.com

- Jetting

Material jetting is based on jetting by printhead droplets of photopolymer onto a build plate. The object is created layer by layer and the tray is lowered to the height of the resulting layer. The photosensitive material solidifies under ultraviolet (UV) light. Support structures like gel or wax are needed in MJ. For this reason, the printer has two or more printheads. In the pharmaceutical manufacturing, the most useful are piezoelectric printheads with crystal or ceramic elements, which allow the production of the opportune pressure to push the drop out of the nozzle (Vithani, et al., 2019) (Mitsouras, et al., 2015). The Binder jetting (also known as a 3DP technology) is an analogous method. In contrast to MJ, the binding agent in the form of liquid material is dropped into a powder. This is required to achieve the binging of powder particles (Mitsouras, et al., 2015). Benefits of using BJ are a process at room temperature and the ability to produce a highly porous matrix (Vithani, et al., 2019).

The printing process was presented in Figure 4.

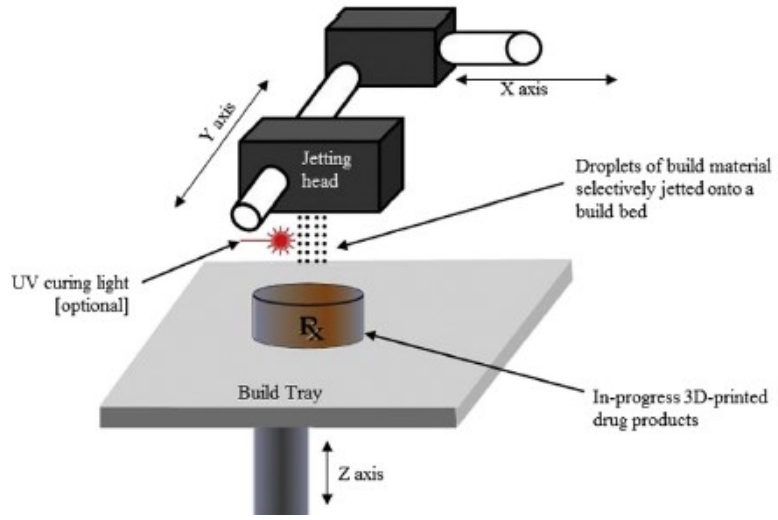


Fig. 4. Schematic of a Material jetting technology (Norman, et al., 2017)

3. General advantages, disadvantages, and challenges of using 3D printing technology

3D printing technology as an approach for drug manufacturing presents many benefits. First of all, complete customization and personalization in drug dosing at affordable prices that are nearly impossible using traditional mass-scale production methods can be obtained by the application of additive manufacturing (Lepowsky & Tasoglu, 2018). For each person dosing requirements can be various due to physical characteristics and pharmacokinetics (e.g. age, body weight or metabolic capacity). In the case of multidrug therapy, it is possible to produce one personalized pill containing all of the needed dosages. Additionally, the shape and colour of printlets can be modified for the patients with swallowing difficulties or children to potentially improve medication adherence and ease administration. Furthermore, medicines contained APIs with narrow therapeutic windows require precise dosages of drugs to preserve treatment efficiency and patient safety. Typical commercial drugs manufacturing methods do not ensure meet all of the above requirements (Basit & Gaisford, 2018).

Using of 3DP of pharmaceuticals allows obtainment defined and tailored drugs release characteristics. The drug release profile can be modified by changing the geometry and the structure of medicine. Multilayer delivery systems are adapted to obtain complex drug release rates, such as immediate release and sustained release profiles in the same medicine. Selected material for printlet has also influence on release characteristic of the drug (Lepowsky & Tasoglu, 2018). Furthermore, very low quantities of API can be printed which reduce the side effects due to too high doses.

As production of printlets using 3DP is really quick, it seems to be the perfect technology for on-demand manufacture personalized medicines and also those with low stability for immediate administration what could prevent the need for measures improving stability (Basit & Gaisford, 2018). On-demand printing could reduce the long term storage of finished products and also the cost of transport of drugs, as digital projects of printlets could be sent electronically and printed in a local pharmacy, clinic or hospital. Local 3D printers would be adapted to produce small batches of customized medicines. Additionally editing the CAD digital files is easier and less expensive than changing industrial equipment (Awad, et al., 2018). Early phase drug development could also benefit from 3DP, as this technology enabling flexible production of wide dosage printlets (Agrawal & Gupta, 2019).

Despite all benefits, 3DP technology is still in its developmental stages. There is a limitation in appropriate materials for 3D printed drugs. Postprocessing including high-temperature operations may be entered when remaining solvents need to be removed from the final product. Furthermore, the print resolution might affect the reproducibility and accuracy

of doses. The significant issue for the development of polypills can be limitations of the size of final medicine (Dumitrescu, et al., 2018).

4. An overview of 3D printing applications

- First 3D printed medicine approved by FDA

One of the major breakthroughs in the application of AM methods in the pharmaceutical field was approved by the FDA (Food and Drug Administration) in 2015 Spritam®, the first and currently only printed drug product. Spritam® of Aprecia Pharmaceuticals, being a reformulation of the anti-epileptic drug levetiracetam used as an adjunctive treatment, is facilitation for patients who have problems in swallowing, also children and elders. To solve the problem of adherence orally disintegrating tablets were developed, but their main limitation is the low dose of medicine (from 10 to 30 mg) (Trenfield, et al., 2018). Spritam® with its highly porous structure and rapid disintegration with a sip of liquid enable load up to 1000 mg of levetiracetam (Jose & Christoper GV, 2018). Application so big dose to a traditional tablet makes it too large to be swallowed. Furthermore, Spritam® contains taste-masking technologies, therefore enhance drug ingested (Trenfield, et al., 2018). The first FDA approved 3D printed pill is created applying binder jetting process known as ZipDose® technology. Layers are composed of the API and excipients (Jose & Christoper GV, 2018).

- Medicines include multiple active compounds

A term ‘polypill’ refers to a single drug product that contains a combination of several APIs. Polypills can be made by putting together a few drugs, materials with different dosages of the same or different medicine and with various release orders (Lepowsky & Tasoglu, 2018). One of the advantages of polypills is that they can reduce the number of oral solid dosage forms that the patient needs to take, so that could improve medication adherence (Jose & Christoper GV, 2018). It is possible to produce polypills using traditional manufacturing methods. However, they do not ensure fully individualization and 3DP is a more effective approach. Multi-drug combination can be obtained by printing with various drug loaded filaments or inks (Basit & Gaisford, 2018). It is possible to separate incompatible components and to obtain different release rates of various parts of the polypill. For example, polypill to treat diabetics who suffer from hypertension was successfully created by using extrusion-based 3DP. This drug contains three different active compounds: captopril, nifedipine, and glipizide. It consists of three main sections (Figure 5A.). The first involved captopril shows zero-order drug release kinetics. The other compartments with sustained release include nifedipine and glipizide. Joining layer is located between sections with different order release. This layer disintegrates immediately after taking the polypill (Park, et al., 2018).

Another created polypill for prevention and treatment of cardiovascular issues is capable of delivering the five different APIs via two release profiles (Figure 5B.). The extended-release compartment containing pravastatin, atenolol, and ramipril is physically separated from aspirin and hydrochlorothiazide that form the immediate release compartment by cellulose acetate membrane (Park, et al., 2018). Polypills were examined and results show that 3DP did not cause affecting changes in the physical form of the active compounds (Khaled, et al., 2015).

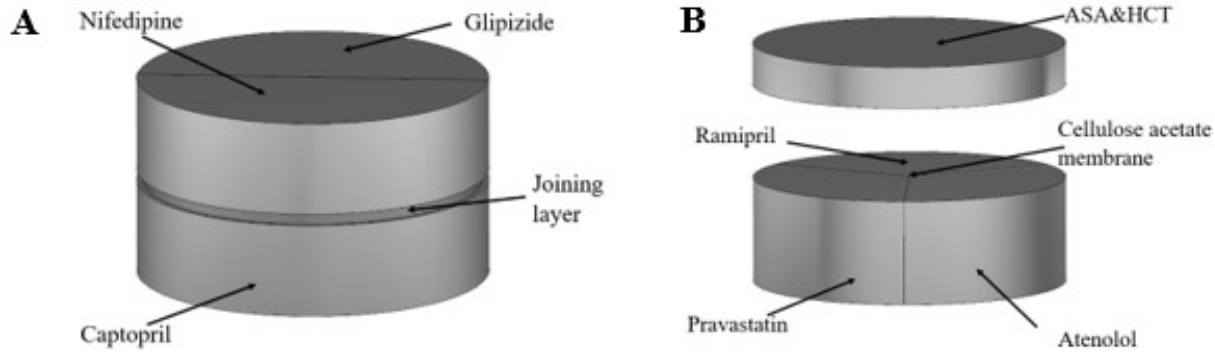


Fig. 5. Schematic presentation of polypills containing **(A)** three APIs and **(B)** five different APIs; illustration based on Park, et al., 2018 and Jose & Christoper GV, 2018

- Influence of geometry and structure of 3D printed medicines on the drug release profiles

The drug release kinetics from oral dosage forms can be defined by different parameters like dimension, geometrical shape, polymer ratio or presence of diluents in the formulation. Several studies showed that geometry, and more precisely surface area/volume ratio (SA/V), is the main determinant of drug release profile (Martinez, et al., 2018). Martinez, et al. (2018) compared various shaped printed pills with similar initial surface areas and the results did not show similar drug release characteristics. In this study, it was also presented that printlets with different form and constant SA/V ratio had comparable drug release profiles. Furthermore, the speed of drug release becoming faster as the SA/V increases.

By changing the shape of drug it is possible to obtain various release profiles such as constant release, increasing release, decreasing release, and multiple-pulse release (Park, et al., 2018). Special various shaped molds of pills are designed to achieve more complicated drug release characteristics than just immediate or sustained release from medicines made by 3DP techniques. Such tablets are composed of three compartments: an impermeable polymer serves as a protective shell, a surface-eroding polymer without the drug and another with the drug, respectively in order from the outside to the center of the template (Park, et al., 2018).

- Adoption of 3D printing to improve and expedite drug discovery and development

The use of 3D printing during the drug development process is considering and examining. Early phase drug development contains preclinical studies, first-in-human (FIH) trials, and Phase I clinical trials (Basit & Gaisford, 2018). The drug discovery process is marked by the high drug failure rate during these first steps, so it is very important and desirable to rapidly identify suited drugs to increase efficiency and reduce costs (Awad, et al., 2018). The appropriate formulation for early stages of drug development should be inexpensive, have high dose flexibility and support study progression. Unfortunately, traditional manufacturing methods usually do not measure up to such requirements (Trenfield, et al., 2018). Application of 3DP could better meet these demands by enabling the inexpensive, efficient and flexible production of small or 'one-off' batches of formulations (Basit & Gaisford, 2018). Dose flexibility is one of the main requirement within early phase drug discovery. Dosages of printlets can be manipulated by changing pill dimensions, geometry or infill percentage (Trenfield, et al., 2018). In addition, using 3DP enables immediate production of drugs (can last only a few seconds), so it can be an advantage for trials where decisions on dosing are made on the basis of real-time clinical data. Furthermore, recent advancements in bioprinting, in particular, 3DP of animal and human tissues, could be used for drug toxicity screening and metabolic studies. All of this could expedite the development of a suitable drug without increasing lead-times or development costs (Awad, et al., 2018).

5. Conclusion

3D printed drugs represent a big revolution in pharmaceutical production. A lot of methods can be used to create medicines. Nonetheless, each of them has some disadvantages and development of the ideal technology is still in progress. By application of 3D printing, personalized medicines have a big chance to become a reality. However, there is a need to create any regulatory rules that precisely sort application of AM during drug manufacturing out.

Acknowledgments: This work was supported by the National Centre for Research and Development in Poland (Grant No. LIDER/23/0098/L-9/17/NCBR/2018).

6. Bibliography

Agrawal, A. & Gupta, A., 2019. 3D Printing Technology in Pharmaceuticals and Biomedical: A Review. Journal of Drug Delivery and Therapeutics, April, 9(2-A).

Ajmal, A. et al., 2019. The Use od 3D Printed Molds to Cast Tablets with a Designed Disintegration Profile. American Association of Pharmaceutical Scientists, February, 20(127), pp. 1-10.

Araújo, M. R. P. et al., 2019. The Digital Pharmacies Era: How 3D Printing Technology Using Fused Deposition Modeling Can Become a Reality. Pharmaceutics, Issue 128, pp. 1-14.

Awad, A. et al., 2018. Reshaping drug development using 3D printing. Drug Discovery Today, August, 23(8), pp. 1547-1555.

Basit, A. W. & Gaisford, S., 2018. 3D Printing of Pharmaceuticals. s.l.: American Association of Pharmaceutical Scientists.

Dumitrescu, I.-B.et al., 2018. The Age of Pharmaceutical 3D Printing. Technological and Therapeutical Implications of Additive Manufacturing. Farmacia, 66(3), pp. 365-389.

Fina, F., Goyanes, A., Gaisford, S. & Basit, A., 2017. Selective laser sintering (SLS) 3D printing of medicines. International Journal of Pharmaceutics, Issue 529.

Jamróz, W., Szafraniec, J., Kurek, M. & Jachowicz, R., 2018. 3D Printing in Pharmaceutical and Medical Applications – Recent Achievements and Challenges. Pharm Res, Issue 35: 176.

Jose, P. A. & Christoper GV, P., 2018. 3D Printing of Pharmaceuticals - a Potential Technology in Developing Medicine. Asian Journal of Pharmaceutical Research and Development, 6(3), pp. 46-54.

Khaled, S. A. et al., 2015. 3D Printing of five-in-one dose combination polypill with defined immediate and sustained release profiles. Journal of Controlled Release, November, Volume 127, pp. 308-314.

Lepowsky, E. & Tasoglu, S., 2018. 3D printing for drug manufacturing: A perspective on the future of pharmaceuticals. International Journal of Bioprinting, 4(1), pp. 1-13.

Martinez, P. R., Goyanes, A., Basit, A. W. & Gaisford, S., 2018. Influence of Geometry on the Drug Release Profiles of Stereolithographic (SLA) 3D-Printed Tablets. American Association of Pharmaceutical Scientists, November, 19(8), pp. 3355-3361.

Mitsouras, D. L. P. et al., 2015. Medical 3D Printing for the Radiologist. In: RadioGraphics., pp. 1965-1988.

Norman, J. et al., 2017. A new chapter in pharmaceutical manufacturing: 3D printed drug products. Advanced Drug Delivery Reviews, pp. 39-50.

Park, B. J. et al., 2018. Pharmaceutical applications of 3D printing technology: current understanding and future perspectives. Journal of Pharmaceutical Investigation, October.

Trenfield, S. et al., 2018. 3D Printing Pharmaceuticals: Drug Development to Frontline Care. Trends in Pharmacological Sciences, May, 39(5), pp. 440-451.

Trenfield, S., Madla, C., Basit, A. & Gaisford, S., 2018. Binder Jet Printing in Pharmaceutical Manufacturing. American Associaton of Pharmaceutical Scientists, pp. 41-54.
Uhlmann, E. et al., 2015. Additive manufacturing of titanium alloy for aircraft components., pp. 55-60.
Vithani, K. et al., 2019. An Overview of 3D Printing Technologies for Soft Materials and Potential Opportunities for Lipid-based Drug Delivery System. Pharm Res, Issue 36:4.
Yap, C. Y. et al., 2015. Review of selective laser melting: Materials and applications. Applied Physics Reviews, December.

Badanie percepcji barwy dźwięku przez osoby z niedosłuchem starczym

Małgorzata Muth [(1)], Maurycy Kin [(2)]

[1] Wydział Elektroniki Politechniki Wrocławskiej
Małgorzata Muth: gosiamuth@gmail.com,

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań percepcji barwy dźwięku przez osoby z niedosłuchem starczym i porównano je do ocen uzyskanych dla osób otologicznie zdrowych. Stwierdzono, że dla pewnych dźwięków atrybut barwy oceniany jest różnie, lecz bywają przypadki, gdzie ocena barwy dźwięku nie zależy od ubytku słuchu i jest taka sama jak dla osób zdrowych. Stwierdzono również, że przewidywanie ocen barwy dźwięku na podstawie audiogramu może nie być właściwą metodą do poprawy komfortu słuchającego.

Słowa kluczowe: badania subiektywne, barwa dźwięku, niedosłuch starczy

Research of sound color perception by people with age-caused hearing loss

Summary
Paper presents the results of research on the sound color perception by the people featured the age-caused hearing loss in comparison to the normal listeners. It turned out that for some kinds of sounds this attribute is assessed as different as for the normally-hearing persons with the exceptions when sound color evaluation does not depends on hearing loss. It has also been assumed that the prediction of sound color evaluation on the base of audiogram is not the proper way for listening comfort improvement.

Keywords: subjective evaluation, sound color, presbyacusis

1. Wstęp

Według Światowej Organizacji Zdrowia około 466 milionów ludzi na całym świecie cierpi na problemy ze słuchem. Niedosłuch może być spowodowany uwarunkowaniem genetycznym, komplikacjami podczas porodu, powikłaniami chorobowymi, spożywaniem leków ototoksycznych, narażeniem na hałas oraz ze względu na starzenie się organizmu (Hojan 2015, Składzień 2001). Ucho ludzkie, tak samo jak inne narządy człowieka starzeje się z upływem lat. Niedosłuch odbiorczy wysokoczęstotliwościowy, który pogłębia się z wiekiem nazywany jest głuchotą starczą. Wiele światowych badaczy próbowało zbadać dokładny przebieg zmian inwolucyjnych w narządzie słuchu człowieka. Niestety nie jest to jeszcze do końca poznane zjawisko. Nie ma na nie żadnego lekarstwa i ta patologia uszna może dopaść każdego człowieka w podeszłym wieku. Można tylko domniemać jak różni się percepcja dźwięku przez osoby z presbyacusis w porównaniu do normalnego słyszenia. Oczywiste jest, że przy dużych ubytkach wysokoczęstotliwościowych osoba nie słyszy dźwięku, którego częstotliwość znajduje się w zakresie jej niedosłuchu. A co się dzieje, gdy sygnały dźwiękowe są słyszane przez osoby z presbyacusis? Czy głuchota starcza ma wpływ

na percepcję barwy dźwięku? Na te pytania autorzy starali się odpowiedzieć w niniejszej pracy.

Celem pracy było wykonanie testów percepcji barwy dźwięku dla osób z niedosłuchem starczym oraz dla grupy kontrolnej, czyli osób ze słuchem w normie. Otrzymane wyniki porównano ze sobą i opisano zależności w odpowiedziach dla różnych sygnałów. Wyniki poddano również wnioskowaniu statystycznemu.

2. Założenia teoretyczne

- **Barwa dźwięku**

Barwa dźwięku jest złożoną cechą wrażenia słuchowego. Nie istnieje jej jedna, ściśle określona definicja. Można zdefiniować ten parametr następująco: „Barwa dźwięku jest to taki atrybut wrażenia słuchowego, za pomocą, którego możemy rozróżnić dwa dźwięki prezentowane w podobny sposób i mające tę samą głośność i wysokość. Zależy przede wszystkim od jego struktury widmowej, poziomu ciśnienia akustycznego oraz przebiegu czasowego dźwięku". W odróżnieniu od cech prostych wrażenia słuchowego takich jak głośność i wysokość dźwięku oraz subiektywny czas trwania, które zależą tylko i wyłącznie od jednego parametru fizycznego, barwa dźwięku jest cechą wielowymiarową (Fastl, Zwicker 2007, Ozimek 2002). Barwa dźwięku jest złożeniem takich parametrów jak pełnia brzmienia, formantowość i równowaga brzmienia. Jest parametrem, którego nie da się uporządkować pod względem wywołanego wrażenia. Ze względu na to, że decydujący wpływ na barwę dźwięku ma jego struktura widmowa, cechę barwy dźwięku można przypisać jedynie dźwiękom o złożonych widmach.

Występuje kilka metod oceny barwy dźwięku:

1) Metoda semantyczna (opisowa), która polega na przyporządkowaniu percypowanej barwie dźwięku określonej nazwy – przymiotnika. Przymiotniki te mogą: określać cechę wrażenia słuchowego – np. wysoki, głośny, ostry, wskazywać na skojarzenia emocjonalne związane z dźwiękiem – spokojny, przyjemny, opisywać źródło dźwięku czy warunki akustyczne. Ten sposób oceny umożliwia werbalną skalę oceny barwy.

2) Metoda dyferencjału semantycznego to zmodyfikowana metoda semantyczna. Polega ona na zestawieniu ze sobą przeciwstawnych par przymiotników, które stanowią bieguny stosowanej skali barwy dźwięku. Przykłady używanej separacji biegunowej: jasny – ciemny, gładki – chropowaty, ostry – łagodny. Często w zamian tego używa się pojedynczych nazw, czyli np. „jasność", a nie jasny – ciemny.

3) Metoda identyfikacji źródła dźwięku – tu barwa dźwięku traktowana jest, jako cecha wrażenia słuchowego umożliwiającą rozpoznanie źródła dźwięku.

4) Metoda skalowania wielowymiarowego – zbiór procedur pozwalających na przedstawienie zależności między skalowanymi zmiennymi za pomocą geometrycznego położenia punktów w n-wymiarowej przestrzeni. Metoda MDS w przypadku pomiaru oceny barwy dźwięku polega na przyporządkowaniu przez badanych prezentowanym podczas badania kolejnym parom dźwięków ich stopnia niepodobieństwa używając liczb z przedziału liczb naturalnych.

Ostrość dźwięku jest elementem barwy dźwięku. Można rozpatrywać ją osobno, a także porównywać ostrość dźwięku jednego sygnału dźwiękowego z ostrością drugiego. Zmienność ocen ostrości barwy dźwięku jest porównywalna z ocenami głośności. Jedną z ważnych zmiennych, które mają wpływ na wrażenie ostrości jest obwiednia widma. Najważniejszymi parametrami wpływającymi na ostrość jest zawartość widmowa i częstotliwość środkowa składowych tonalnych dźwięku (Fastl, Zwicker 2007).

2.2. Niedosłuch starczy

Głuchotą starczą (łac. presbyacusis) powszechnie nazywa się niedosłuch, który występuje u osób w podeszłym wieku. Jest on następstwem zmian inwolucyjnych w przebiegu starzenia się organizmu człowieka bez udziału dodatkowych szkodliwych czynników zewnętrznych.

Natura wyostrzyła słuch ludzki tylko na bardzo krótki okres życia – wiek dziecięcy. Powodem może być rozwój mowy u dzieci, który wymaga bardzo dużej i dobrej wrażliwości słuchu, właśnie w tym wieku.

Z upływem lat ucho ludzkie, tak jak inne narządy człowieka, starzeje się. Starzenie narządu słuchu nie zawsze jest zgodne z wiekiem metrykalnym i cechuje je duża zmienność osobnicza. Większość badaczy twierdzi, że proces starzenia się narządu słuchu człowieka rozpoczyna się po 30 roku życia. Nie da się ściśle określić granicy wieku, po której próg słyszenia człowieka znajdzie się poza normą. U niektórych osób głuchota starcza rozpoczyna się przedwcześnie – przed ukończeniem 60 roku życia, natomiast u innych narząd słuchu może mieć dobrą sprawność znacznie dłużej (Pruszewicz, Obrębowski 2002).

Głuchota starcza jest spowodowana zmianami w odbiorczej części narządu słuchu, czyli w uchu wewnętrznym, w zwoju spiralnym i nerwie ślimakowym oraz ośrodkach i drogach słuchowych ośrodkowego układu nerwowego (Śliwińska-Kowalska 2005).

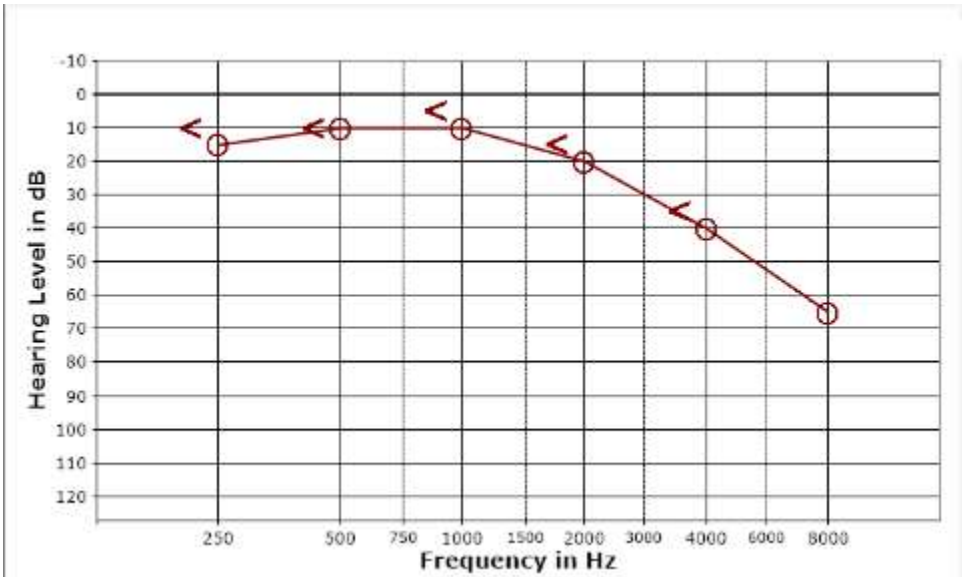
3. Badania

- **Pomiary progów słyszalności**

Badania progów słyszalności wykonano zgodnie z metodologią zawartą w Polskiej Normie PN-EN ISO 8253-1/2005. Badania obejmowały pomiar progu na przewodnictwo powietrzne oraz progu na przewodnictwo kostne. Użyto audiometru ręcznego MAICO MA 52. Badania odbywały

się w pomieszczeniach o małym poziomie tła akustycznego (poniżej 40 dBA). Każda badana osoba podczas wykonywania pomiaru przebywała w pomieszczeniu tylko z osobą wykonującą badanie, w celu uniknięcia rozpraszania uwagi. Osoba badana siedziała tyłem do osoby badającej i nie widziała jak zmieniane są parametry sygnału generowanego przez audiometr. W pierwszej kolejności wykonano pomiar progu przewodnictwa powietrznego dla obu uszu, a następnie pomiar progu przewodnictwa kostnego. Przykładowe audiogramy dla osób ze słuchem zdrowym oraz z niedosłuchem starczym przedstawiono na rysunkach 1 i 2.

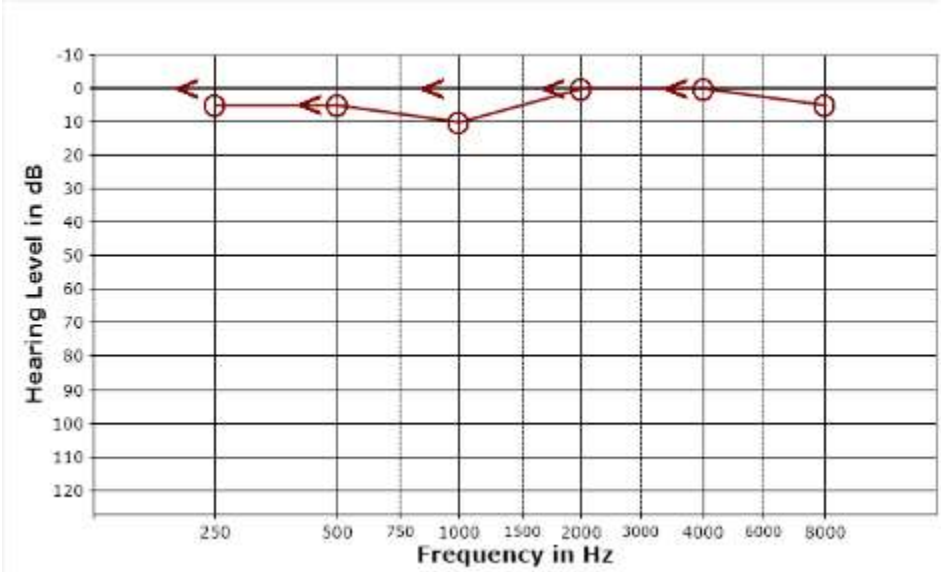
Przebadano 10 osób z niedosłuchem starczym w wieku od 59 lat do 84 lat. W skład grupy wchodziło 5 kobiet i 5 mężczyzn. Otrzymano charakterystyczne dla tej patologii ucha audiogramy. Krzywa progu przewodnictwa powietrznego w zakresie niskich częstotliwości jest płaska i leży w normie – w zakresie mniejszym niż 20 dB HL, lub w zakresie lekkiego niedosłuchu (wg BIAP 21-40 dB HL) natomiast w zakresie wysokich częstotliwości ma kształt opadający. Krzywa progu przewodnictwa kostnego znajduje się nad progiem przewodnictwa powietrznego, a rezerwa ślimakowa – różnica pomiędzy wartościami progu przewodnictwa kostnego i progu przewodnictwa powietrznego nie przekracza 10 dB HL. Wartości i zależności pomiędzy progiem przewodnictwa kostnego i progiem przewodnictwa powietrznego wskazują na niedosłuch odbiorczy, natomiast kształt audiogramu i wiek grupy badanej na występowanie presbyacusis.



Rys. 1. Przykładowy audiogram ucha prawego osoby z niedosłuchem starczym

Pomiar progów słyszalności grupy kontrolnej w skład, której wchodziło 10 osób - 6 mężczyzn i 4 kobiety w wieku 20-25 lat wykonano w ten sam sposób. Otrzymano audiogramy zawierające progi przewodnictwa powietrznego oraz kostnego mieszczące się w normie, czyli nieprzekraczające 20 dB HL, według BIAP słuch normalny określa się dla średniej wartości progu przewodnictwa powietrznego mniejszej od 20 dB HL (Hojan 2015). Żadna z osób nie

miała problemów ze słuchem oraz nie cierpiała na żadne patologie ucha. Przykładowy przebieg krzywych progowych na audiogramach dla pierwszej osoby z grupy kontrolnej zamieszczono na rysunku 2.



Rys. 2. Przykładowy audiogram ucha prawego osoby ze słuchem w normie

- **Test rozpoznania barwy dźwięku**

Ponieważ są to testy wykonywane po raz pierwszy, rodzaje dźwięków, które należy użyć w badaniu nie były ściśle określone. Zastosowano 10 różnych sygnałów dźwiękowych; autorzy starali się wybrać zróżnicowane próbki dźwiękowe, z którymi przeciętny człowiek styka się, na co dzień. Zastosowano, zatem takie dźwięki, jak mowa żeńska oraz męska, skrzypce, fragment IX Symfonii Beethovena oraz piosenki, szum biały oraz szum różowy, a także dźwięk dzwonka do drzwi, domofonu oraz klaksonu samochodowego. Wybrano krótkie fragmenty każdego sygnału (ok. 10 s.), z 10 sekundową przerwą pomiędzy każdym z nich. Fragmenty były odtwarzane w sposób losowy, a sygnały zamieszczono na płycie CD.

W kwestionariuszu odpowiedzi słuchacze zaznaczali swoje odpowiedzi na zadane pytania dotyczące atrybutu barwy. Pierwszym zadaniem była ocena przez słuchaczy jasności barwy dźwięku próbki dźwiękowej. Drugie pytanie dotyczyło ostrości barwy dźwięku. Skala ocen parametrów była zgodna z zaleceniami ITU-RBS.1284-1. Badany miał do dyspozycji pięcioskalowy system oceny. Wartości ocen wynosiły od -2 do 2. W przypadku pytania o jasność barwy dźwięku ocena -2 oznaczała „jasna”, 0 – „neutralna”, 2 – „ciemna”, -1 i 1 były wartościami pośrednimi. Natomiast dla oceny ostrości barwy dźwięku wartość -2 oznaczała „ostra”, 0 – „neutralna”, 2 – „łagodna”.

Badania percepcji barwy dźwięku przeprowadzono w pomieszczeniach o niskim poziomie tła akustycznego, tego samego, w którym badano poziomy progowe słyszenia.

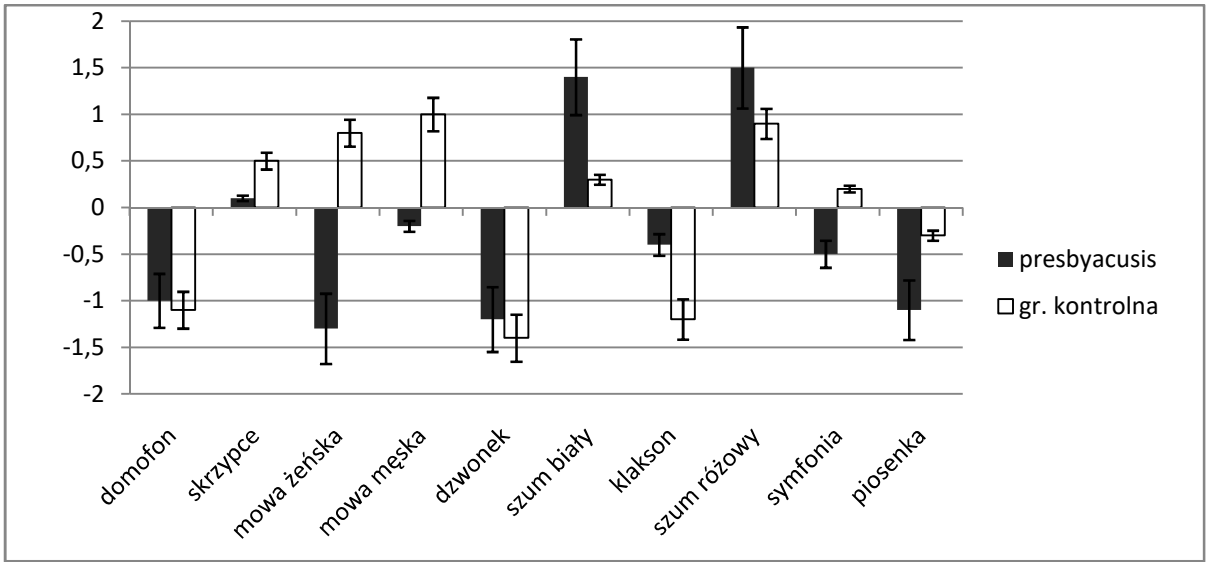
Sygnały testowe były odtwarzane za pomocą słuchawek AKG K240. Odsłuchy były wykonywane indywidualne i w czasie każdego pomiaru w pomieszczeniu przebywał tylko jeden słuchacz i osoba przeprowadzająca badanie. Przed wykonaniem badania każdy uczestnik był poddany badaniu słuchu za pomocą audiometrii progowej tonalnej. Następnie każdorazowo tłumaczone były kluczowe pojęcia, które były badane oraz przedstawiono przebieg badania.

Badania wykonano dla 10 osób z niedosłuchem starczym. Osoby te nie uczestniczyły wcześniej w podobnych testach dotyczących percepcji dźwięku. Test przeprowadzono również dla 10 osób mających słuch w normie, będących grupą kontrolną. Osoby wchodzące w skład tej grupy miały małe doświadczenie w uczestnictwie w badaniach percepcji dźwięku. Natomiast wszystkie te osoby, na co dzień mają do czynienia z muzyką – w pracy, na studiach oraz w życiu codziennym. Przebieg badania polegał na ocenie przez słuchaczy barwy dźwięku prezentowanych 10 sygnałów. Ocenie podlegały dwa atrybuty wchodzące w skład oceny barwy dźwięku – jasność oraz ostrość.

4. Wyniki

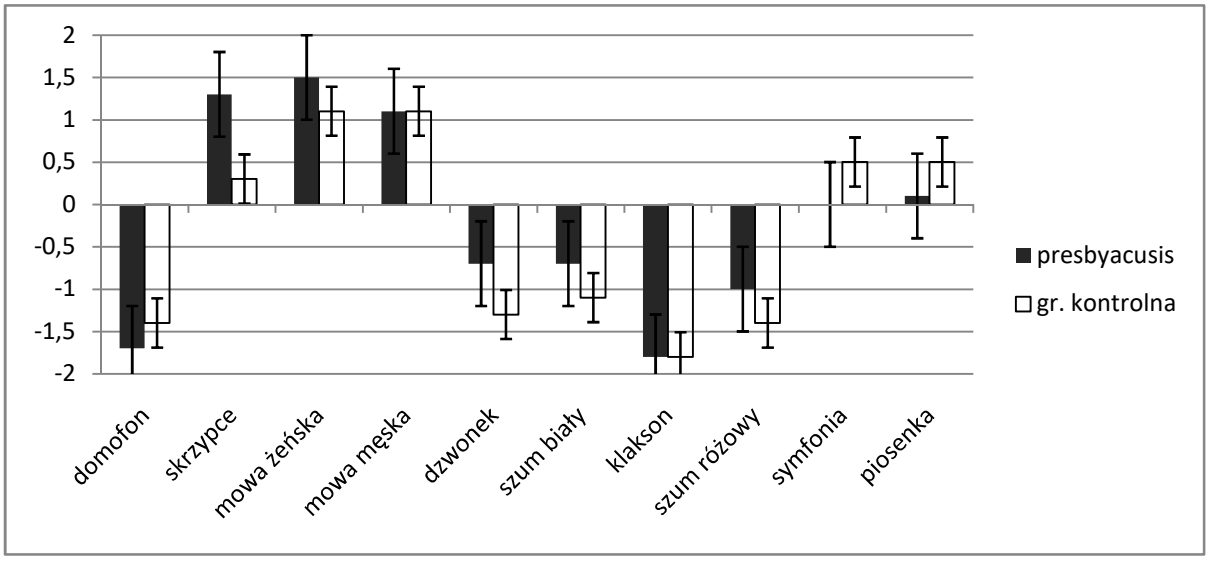
Na podstawie przeprowadzonego testu jednorodności wariancji (test Bartleta) i wartości statystyki $\chi 2$ jedynie w przypadku sygnału klaksonu samochodowego oraz szumu różowego wartość wyliczona była większa od krytycznej (χ^2_α = 3,8419) przy poziomie istotności α = 0,05, co oznacza, że we wszystkich sygnałach oprócz szumu różowego i klaksonu samochodowego, wariancje odpowiedzi obu grup są równe i nie udowodniono różnego stopnia rozproszenia ocen dla obu grup (Greń 1974). Uzyskane odpowiedzi w obu grupach: badanej i kontrolnej, można, zatem traktować, jako jednorodne dla wszystkich sygnałów za wyjątkiem wyżej wymienionych.

W celu zbadania, czy odpowiedzi obu grup różnią się istotnie statystycznie, przeprowadzono test *t*-Studenta dla dwóch średnich. Okazało się, że oprócz dźwięku dzwonka, dla wszystkich pozostałych sygnałów potwierdzono statystyczną istotność różnic ocen jasności i ostrości barwy dźwięku dokonywanych w grupie kontrolnej oraz z niedosłuchem starczym (obliczone wartości statystyki są większe od wartości krytycznej t_α = 1,093 na poziomie istotności α = 0,05). Wykresy porównujące średnie arytmetyczne ocen jasności oraz ostrości dźwięku obu badanych grup umieszczono na rysunkach 3 i 4.



Rys. 3. Wykres średnich arytmetycznych ocen jasności barwy dźwięku obu grup

Analizując wartości średnich arytmetycznych ocen jasności barwy dźwięku, można zauważyć, że wyniki obu grup różnią się od siebie. Warto zauważyć, że odchylenia standardowe dla wszystkich sygnałów za wyjątkiem szumu różowego są większe dla grupy z niedosłuchem starczym w porównaniu z odchyleniem standardowym dla grupy kontrolnej. Barwę dźwięku większości sygnałów obie grupy oceniły, jako jasne (wszystkie oceny znajdują się poniżej zera), natomiast oceny barwy dźwięku mowy żeńskiej i męskiej oceniono różnie: dla osób z niedosłuchem starczym została oceniona, jako jasna, natomiast dla grupy ze słuchem w normie oceny znajdują się powyżej zera, czyli barwa dźwięku oceniana jest, jako ciemna.



Rys. 4. Wykres średnich arytmetycznych ocen ostrości barwy dźwięku obu grup

Analizując wartości średnich arytmetycznych ocen ostrości barwy dźwięku, można zauważyć, że wyniki obu grup w większości przypadków różnią się od siebie. Barwę dźwięku

dzwonka domofonowego obie grupy oceniły, jako ostre, wszystkie oceny znajdują się poniżej zera. Grupa z niedosłuchem starczym oceniła barwę dźwięku dzwonka domofonowego, jako ostrzejszą w porównaniu do odpowiedzi grupy kontrolnej.

W przypadku oceny ostrości barwy dźwięku skrzypiec obie grupy oceniły ją, jako łagodną, grupa z niedosłuchem starczym oceniła ją, jako łagodniejsza w stosunku do odpowiedzi grupy kontrolnej. Oceny barwy dźwięku mowy żeńskiej dla odpowiedzi osób z niedosłuchem starczym i grupy ze słuchem w normie znajdują się powyżej zera. Grupa z presbyacusis oceniła barwę dźwięku mowy żeńskiej, jako łagodniejszą w stosunku do grupy ze słuchem w normie. Średnie arytmetyczne ocen ostrości barwy dźwięku mowy męskiej dla obu grup są takie same i znajdują się powyżej zera, czyli barwa dźwięku została oceniona, jako łagodna. Barwa dźwięku dzwonka do drzwi przez obie grupy została oceniona, jako ostra, średnie arytmetyczne ocen obu grup znajdują się poniżej zera. Przez grupę z głuchotą starczą została oceniona, jako łagodniejsza w porównaniu do odpowiedzi grupy kontrolnej. Średnie arytmetyczne ocen barwy dźwięku szumu białego obu grup plasują się poniżej zera. Grupa z presbyacusis oceniła barwę szumu białego, jako łagodniejszą w porównaniu do odpowiedzi grupy ze słuchem w normie. Oceny barwy dźwięku klaksonu samochodowego obu grup znajdują się poniżej zera. Wszystkie osoby z obu grup oceniły barwę dźwięku klaksonu samochodowego, jako maksymalnie ostrą. Wartość odchylenia standardowego ocen dla tego sygnału równa się zero. Barwa dźwięku szumu różowego przez obie grupy została oceniona, jako ostra. Grupa z niedosłuchem oceniła barwę dźwięku szumu różowego, jako łagodniejszą w stosunku do odpowiedzi grupy ze słuchem w normie. Dla ocen barwy dźwięku fragmentu symfonii odchylenia standardowe obu grup są duże i wskazują na dużą rozbieżność odpowiedzi. Średnia arytmetyczna ocen grupy z presbyacusis równa jest zero, natomiast w przypadku grupy kontrolnej średnia arytmetyczna znajduje się powyżej zera. Dla piosenki oceny grupy z głuchotą starczą były rozbieżne i znajdowały się po obu stronach zera, średnia arytmetyczna ocen tej grupy znajduje się trochę powyżej zera. Średnia arytmetyczna ocen grupy kontrolnej znajduje się powyżej zera, jest ona większa od średniej dla badanej grupy.

5. Podsumowanie

Można by się spodziewać, że presbyacusis, wysokoczęstotliwościowy ubytek słuchu spowoduje zmniejszenie jasności i ostrości barwy dźwięku, ze względu na gorsze słyszenie wysokich częstotliwości, w porównaniu z percepcją barwy dźwięku przez osoby ze słuchem w normie. W przypadku ocen jasności barwy dźwięku dla pięciu sygnałów: skrzypce, mowa damska, mowa męska, fragment symfonii i piosenki, otrzymano odwrotne od spodziewanych wyniki. Osoby z niedosłuchem starczym oceniły te sygnały, jako jaśniejsze w porównaniu do

ocen osób ze słuchem w normie. Pozostałych pięć sygnałów: dzwonek domofonowy, dzwonek do drzwi, szum biały, klakson samochodowy oraz szum różowy zostały ocenione przez osoby z głuchotą starczą, jako ciemniejsze w porównaniu do ocen grupy kontrolnej.

Oceny ostrości barwy dźwięku są bardziej zbliżone do wartości oczekiwanych. Jedynie dla trzech sygnałów: dzwonek domofonowy, fragmentu symfonii oraz fragmentu piosenki oceny grupy z niedosłuchem starczym są niższe od ocen grupy kontrolnej i osoby z presbyacusis percypują te sygnały, jako ostrzejsze. Oznacza to, że w większości sygnałów: skrzypce, mowa żeńska, dzwonek do drzwi, szum biały, szum różowy, osoby z presbyacusis percypują je, jako łagodniejsze w porównaniu do osób ze słuchem w normie.

Osoby, z presbyacusis nie miały wcześniejszego doświadczenia z podobnymi testami percepcji dźwięku, nie miały wykształcenia muzycznego oraz przed badaniem nie wiedziały, co oznaczają pojęcia jasność i ostrość barwy dźwięku. Oceny doświadczonych osób w testach percepcji dźwięku i z codziennym kontaktem z muzyką mogłyby być inne i bardziej wiarygodne. Nie da się zapobiec upośledzeniu słuchu związanego z procesem starzenia się organizmu. Sama istota i mechanizmy zachodzące w uchu podczas tego procesu są nadal nie do końca poznane. U osób z niedosłuchem starczym możliwości poprawy słuchu są niewielkie i ograniczają się jedynie do ogólnego leczenia zapobiegawczego procesowi starzenia się, profilaktyki i prewencji słuchu. Dobór aparatu słuchowego z reguły przynosi poprawę u osoby z głuchotą starczą w stopniu utrudniającym komunikację.

Podziękowania

Praca została w ramach działalności statutowej Wydziału Elektroniki Politechniki Wrocławskiej - zlecenie nr 0401/0045/18.

6. Literatura

Fastl H., Zwicker E., 2007. Psychoacoustics. Facts and Models, Springer, Berlin, 159-233.

Greń J., 1974. Statystyka matematyczna. Modele i zadania, PWN, Warszawa, 64-99.

Hojan E., 2015. Protetyka słuchu, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań, 202-245.

http://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/deafness-and-hearing-loss

ITU-R BS.1284. Methods for the subjective assessment of sound quality – general requirements.

Ozimek E., 2002. Dźwięk i jego percepcja. Aspekty fizyczne i psychoakustyczne, PWN, Warszawa – Poznań, 126-141.

PN-EN ISO 8253-1/2005. Metodyka pomiarów audiometrycznych – część 1: Audiometria tonowa dla przewodnictwa powietrznego i kostnego (zastąpiona przez angielska wersję PN-EN ISO 8253-1/2011).

Pruszewicz A., Obrębowski A., 2010. Audiologia kliniczna. Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Medycznego im. K. Marcinkowskiego w Poznaniu, Poznań, 188-203.

Składzień J., 2002. Głuchota starcza. Terapia [dostęp 12.06.2018], https://terapia.com.pl/publ/id,125985,ed.60.

Śliwińska – Kowalska M., 2005. Audiologia kliniczna, MEDITON, Łódź, 99-118.

Przestrzeń mieszkalna dla osób bezdomnych względem obowiązującego prawa w Polsce i w Zjednoczonym Królestwie. Analiza porównawcza

Magdalena Podczaska [(1)]

[1] Wydział Architektury Politechniki Warszawskiej
Magdalena Podczaska: magda.podczaska@wp.pl

Streszczenie
Nowe budownictwo mieszkaniowe, powstające w miastach i na terenach wiejskich jest stale unowocześniane. Wprowadzane są coraz nowsze technologie. Inne formy budownictwa mieszkaniowego, tymczasowego lub długoterminowego, przeznaczone dla osób bezdomnych, takie jak schroniska dla bezdomnych czy noclegownie nie mają określonych standardów dotyczących projektowania przestrzeni mieszkalnej. W 2018 roku, zostało wydane Rozporządzenie Ministra Rodziny Pracy i Polityki Społecznej, gdzie po raz pierwszy zawarte zostały standardy dotyczące minimalnych powierzchni mieszkalnych w noclegowniach i schroniskach przeznaczonych dla osób bezdomnych z usługami opiekuńczymi. Prawo obowiązujące w Zjednoczonym Królestwie, na przykładzie Anglii i Szkocji, dokładnie opisuje formy pomocy mieszkaniowej oraz standardy powierzchni w m^2 przypadających na jedną osobę bezdomną. W Polsce, temat architektury dla bezdomnych jest tematem niszowym, wciąż nieobecnym w przestrzeni projektowania mieszkaniowego.

Słowa kluczowe: bezdomność, osoba bezdomna, powierzchnia mieszkalna, schronisko, noclegownia

Living space for homeless people according to the Polish law and United Kingdom law. Comparative analysis

Summary
Nowadays, there is a widespread belief that housing for the homeless should improve. Housing for the homeless in Poland is mostly comprised of shelters and night shelters run by the Helping Society of Father Albert, The Camillian Mission for Social Assistance (KMPS), Caritas and many other catholic organizations or non-governmental organizations (NGO), such as Monar. In 2018 the Polish law of housing regulations for living space for homeless people staying in night shelters and shelters for homeless. This is a first regulation after a long time saying that they have a right for a minimum space for living according to the Polish law. The same law is in United Kingdom. In England and Scotland housing law specify: emergency housing, temporary housing and long term housing. Good examples of design are in London –Marston Court and Tiny Houses in Scotland.
However, the most important issue at this point is the dialog between NGO and governmental institutions, as well as the introduction of new regulations in the Polish law.

Keywords: homeless people, housing for homeless, emergency housing, temporary housing, housing exclusion

1. Wstęp

Temat architektury przeznaczonej dla osób bezdomnych jest tematem szeroko dyskutowanym w organizacjach pozarządowych Unii Europejskiej i innych państw Europy. Obserwuje się z roku na rok coraz większyzwrost liczby osób bezdomnych. W Rozdziale II, Konstytucji Rzeczpospolitej Polskiej, jest zawarte stwierdzenie o wolności, prawach i obowiązkach człowieka i obywatela oraz o godności człowieka: art.30 „ przyrodzona i niezbywalna godność człowieka stanowi źródło wolności i praw człowieka i obywatela” i „jest nienaruszalna, a jej poszanowanie i ochrona jest obowiązkiem władz publicznych.

”Koncepcja przywrócenia godności osobom bezdomnym oraz ważność tematu z perspektywy zawodu architekta jest motywacją do analizy i nowego spojrzenia na architekturę. Architektura ma nie tylko spełniać rolę zaspokojenia potrzeb człowieka dobrze funkcjonującego w społeczeństwie, ale również zaspokojenia potrzeb osoby słabej i bezbronnej. Przestrzeń mieszkalna powinna być zapewniona w takim samym stopniu każdej osobie żyjącej w społeczeństwie, również tej, która nie może jej sobie zapewnić samodzielnie. W poniższym tekście podjęta jest próba opisania standardów powierzchni mieszkalnych w dwóch krajach Unii Europejskiej, w Polsce i w Zjednoczonym Królestwie (Anglia i Szkocja).

2. Rodzaje pomocy mieszkaniowej oferowane osobom bezdomnym w Polsce

W aktach prawnych nie ma jednego sformułowania opisującego budownictwo przeznaczone na pobyt tymczasowy lub stały osób bezdomnych, których podstawową funkcją byłoby zapewnienie im schronienia, godnego miejsca do życia. Wyróżnia się cztery kategorie obiektów spełniających podobną funkcję w odniesieniu do osób bezdomnych. Pierwszym rodzajem jest zabudowa określana, jako miejsce zamieszkania w nagłych wypadkach - noclegownia, drugim rodzajem jest schronisko dla osób bezdomnych, niekiedy nazywane „pensjonatem” oraz hostel, jako miejsca zamieszkania tymczasowego i trzecim rodzajem - niezależne mieszkanie, w Polsce nazywane chronionym, readaptacyjnym lub treningowym. W Polsce budynki mieszkalne, w których znajdują się schroniska i noclegownie, to obiekty zwykle adaptowane i dostosowywane w ramach istniejących środków finansowych z budżetu samorządów lokalnych. W dużych miastachschroniska i noclegownie są często przepełnione i nie zawszespełniają wymogi techniczne. W Polsce, jednym z najlepiej działających domów zamieszkania tymczasowego, przeznaczonym dla osób bezdomnych, jest pensjonat socjalny św. Łazarza w Warszawie. Założony w lipcu 1999 r., przez Kamiliańską Misję Pomocy Społecznej, której inicjatorem i pomysłodawcą był ojciec Bogusław Paleczny, działa w strukturze Zakonu Ojców Kamilianów. W tym też roku zostają zakupione przez ojców Kamilianów dwa budynki przy ul. Traktorzystów w Warszawie. Po gruntownym remoncie, zostają przeznaczone na Pensjonat św. Łazarza. Budynki są trzy kondygnacyjne, usytuowane w niewielkiej odległości od siebie, których układ tworzy wewnętrzny dziedziniec, przestrzeń wspólną dla ich mieszkańców.Obecnie w budynkach mieszka 100 bezdomnych mężczyzn i jest to w Polsce jeden z najlepiej dostosowanych do potrzeb mieszkańców obiekt.

- **Standardy powierzchni mieszkalnych i użytkowych w noclegowniach i schroniskach dla osób bezdomnych**

W 2018 roku zostało wydane Rozporządzenie przez Ministerstwo Rodziny Pracy i Polityki Społecznej w sprawie minimalnych standardów noclegowni, schronisk dla osób bezdomnych z usługami opiekuńczymi i ogrzewalni (Dziennik Ustaw Rzeczpospolitej Polskiej, Warszawa, dnia 14 maja 2018 r. Poz. 896, Rozporządzenie Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 27 kwietnia 2018 r.). Zawarty jest w nim spis pomieszczeń, które muszą być uwzględnione w tego typu placówce oraz powierzchnia liczona w m2 na osobę przebywającą w danym budynku. W pomieszczeniu noclegowym noclegowni powinno przebywać nie więcej niż 20 osób (Tabela 1.), natomiast w schronisku nie więcej niż 10 osób (Tabela 2).

Tabela 1. Minimalne standardy noclegowni

Liczba miejsc w placówce	**Liczba miejsc nie większa niż 100**
Liczba osób w pomieszczeniach noclegowych	Nie więcej niż 20 osób w jednym pomieszczeniu
Powierzchnia przypadająca na osobę w pomieszczeniu noclegowym	Nie mniej niż 3 m2/osobę. W pomieszczeniach z łóżkami piętrowymi nie mniej niż 2 m2/osobę
Wyposażenie pomieszczeń noclegowych	Pomieszczenia noclegowe z co najmniej 1 otwieranym oknem na pomieszczenie lub wentylacją przewidzianą dla pomieszczeń mieszkalnych bez otwieranych okien. Pomieszczenia noclegowe ze swobodnym dostępem do łóżek. Miejsca do spania wyposażone w materac i komplet pościeli (tj. poduszkę, koc, prześcieradło i pokrycie na koc)
Sanitariaty	Urządzenie natryskowe – 1 dla 15 osób, miska ustępowa – 1 dla 10 kobiet oraz 1 dla 20 mężczyzn, pisuar – 1 dla 20 mężczyzn, umywalka – 1 dla 5 osób. Pomieszczenia sanitariatów zapewniające stały dostęp do bieżącej ciepłej i zimnej wody oraz gwarantujące możliwość przeprowadzenia zabiegów higienicznych
Jadalnia/świetlica	Pomieszczenie do spożywania posiłków, które poza porami posiłków może pełnić funkcję świetlicy lub sali spotkań grupowych
Pomieszczenie biurowe	Wydzielone pomieszczenie do prac biurowych oraz indywidualnych rozmów z osobami bezdomnymi
Magazyn odzieży, bielizny, pościeli	Pomieszczenia wyposażone w regały, szafy i inne meble umożliwiające wymianę ubrań
Magazyn środków chemicznych	Wydzielone pomieszczenie na środki czystości i higieny
Pralnia	Wydzielone pomieszczenie wyposażone co najmniej w 1 pralkę dla 30 osób

Tabela 2. Minimalne standardy schronisk dla osób bezdomnych

Liczba miejsc w schronisku	**Liczba miejsc nie większa niż 80**
Liczba osób w pomieszczeniach mieszkalnych	Nie więcej niż 10 osób w jednym pomieszczeniu
Powierzchnia przypadająca na osobę w pomieszczeniu mieszkalnym	Nie mniej niż 4 m2 /osobę. W pomieszczeniach z łóżkami piętrowymi nie mniej niż 3 m2 /osobę
Wyposażenie pomieszczeń mieszkalnych	Pomieszczenia mieszkalne mają co najmniej 1 okno, zapewniają swobodny dostęp do łóżek wyposażonych w materac i komplet pościeli (tj. poduszkę, koc, prześcieradło i pokrycie na koc) oraz dostęp do szafy
Sanitariaty	Urządzenie natryskowe – 1 dla 15 osób, miska ustępowa – 1 dla 10 kobiet oraz 1 dla 20 mężczyzn, pisuar – 1 dla 20 mężczyzn, umywalka – 1 dla 5 osób. Pomieszczenia sanitariatów zapewniające stały dostęp do bieżącej ciepłej i zimnej wody oraz gwarantujące możliwość przeprowadzenia zabiegów higienicznych
Kuchnia do sporządzania indywidualnych posiłków	Wydzielone pomieszczenie do samodzielnego przygotowywania posiłków wyposażone, w co najmniej jedną kuchenkę i lodówkę oraz szafki kuchenne
Jadalnia/świetlica	Pomieszczenie do spożywania posiłków, które poza porami posiłków może pełnić funkcję świetlicy lub sali spotkań grupowych
Sanitariaty	Sanitariaty wyposażone stosownie do potrzeb osób korzystających z tych pomieszczeń m.in. w: – urządzenie natryskowe – 1 dla 15 osób, – miskę ustępową – 1 dla 10 kobiet oraz 1 dla 20 mężczyzn, – pisuar – 1 dla 20 mężczyzn, – umywalkę – 1 dla 5 osób. Przynajmniej 1 sanitariat (lub jego część) wyposażony w urządzenie natryskowe, umywalkę i miskę ustępową, dostosowany do potrzeb osób niepełnosprawnych. Pomieszczenie sanitariatów zapewniające stały dostęp do bieżącej ciepłej i zimnej wody oraz gwarantujące możliwość przeprowadzenia zabiegów higienicznych
Kuchnia	Pomieszczenie do przygotowywania posiłków lub porcjowania i wydawania
Jadalnia/świetlica	Pomieszczenie do spożywania posiłków, które poza porami posiłków może pełnić funkcję świetlicy lub sali spotkań grupowych
Pralnia i suszarnia	Pomieszczenie na pralnię i suszarnię, wyposażone, w co najmniej jedną pralkę na 30 osób. W przypadku, gdy schronisko nie posiada suszarni, zapewnia dostęp, do co najmniej jednej suszarki elektrycznej na 30 osób
Pomieszczenie biurowe	Wydzielone pomieszczenie do prac biurowych
Magazyn odzieży, bielizny, pościeli	Pomieszczenia wyposażone w regały, szafy i inne meble umożliwiające wymianę ubrań
Magazyn środków chemicznych	Wydzielone pomieszczenie na środki czystości i higieny
Pokój spotkań indywidualnych	Wydzielone pomieszczenie do spotkań indywidualnych
Pracownia komputerowa	Wydzielone pomieszczenie lub jego część, wyposażone w komputer z dostępem do Internetu

- **Osoba bezdomna i jej prawa określone w prawie polskim**

W Dzienniku Ustaw z 1 stycznia 2015 roku, Art. 6, pkt 8.określa: „osoba bezdomna – osobę niezamieszkującą w lokalu mieszkalnym w rozumieniu przepisów o ochronie praw lokatorów i mieszkaniowym zasobie gminy i niezameldowaną na pobyt stały, w rozumieniu przepisów o ewidencji ludności, a także osobę niezamieszkującą w lokalu mieszkalnym i zameldowaną na pobyt stały w lokalu, w którym nie ma możliwości zamieszkania; „(Nowe brzmienie pkt 8 w art. 6 wchodzi w życie z dn. 1.01.2015 r (dz. U. z 2010 r. Nr 2017, poz.1427 oraz z 2012 r. poz. 1407). Konstytucja Rzeczpospolitej Polskiej, w dziale Wolności i Prawa Ekonomiczne, Socjalne i Kulturalne, w art. 75 stanowi, że „ władze publiczneprowadzą politykę sprzyjającą zaspokojeniu potrzeb mieszkaniowych obywateli, w szczególności przeciwdziałają bezdomności, wspierają rozwój budownictwa socjalnego oraz popierają działania obywateli zmierzające do uzyskania własnego mieszkania.” W preambule Konstytucji Rzeczpospolitej Polskiej wyrażona jest zasada pomocniczości, zgodnie, z którą państwo powinno wspierać obywateli i ich wspólnoty w działaniach mających na celu zaspakajanie ich życiowych potrzebw tych sytuacjach, w których nie mogą tego zapewnić struktury niższego rzędu.

3. Rodzaje pomocy mieszkaniowej oferowane osobom potrzebującym w Zjednoczonym Królestwie na przykładzie Anglii i Szkocji.

Wyróżniamy następujące formy pomocy mieszkaniowej:

- Miejsce zamieszkania w nagłej sytuacji
- Tymczasowe miejsce zamieszkania
- Mieszkanie lub dom długotrwałego pobytu
- Schronisko
- Hostel
- **Lokal mieszkalny przyznawany w nagłej sytuacji, z powodu braku miejsca zamieszkania, według prawa obowiązującego w Zjednoczonym Królestwie**

Pomoc mieszkaniowa w nagłych wypadkach, jest krótkoterminowym zakwaterowaniem, udzielanym przez władze lokalne (ang. Council), osobie, która jest osobą bezdomną, po wcześniejszym złożeniu stosownego wniosku. Mogą to być lokale mieszkalne typu: bed&breakfast (B&B), hostel/schronisko dla bezdomnych, dom lub mieszkanie w pełni wyposażone pod wynajem. Kwalifikują się do takiej pomocy np.: osoby bezdomne w danym momencie życia lub osoby posiadające nagłą potrzebę otrzymania lokalu mieszkalnego. Władze lokalne danego miasta lub gminy muszą rozważyć, jakie miejsce byłoby najbardziej

odpowiednie w tej sytuacji i czy dysponują lokalem mieszkalnym w dzielnicy, w której dotychczas mieszkała osoba aplikująca. Brane są także pod uwagę: miejsce pracy danej osoby, miejsce nauki dziecka, jeśli posiada rodzinę, obowiązki, które posiada oraz lokalne wsparcie, z którego korzysta. Oferowana jest także pomoc w innej, dogodnej lokalizacji. Prawo brytyjskie mówi o możliwości pobytu osoby bezdomnej w tymczasowym miejscu zamieszkania (ang.temporaryhousing), aż do momentu udostepnienia mieszkania lub domu na długotrwały pobyt (ang.long term housing). Pobyt osoby bezdomnej w B&B nie może trwać dłużej niż 6 tygodni, z wyjątkiem kobiet w ciąży lub matek z dziećmi. Jeśli osoba jat zakwalifikowana do pobytu w miejscu długotrwałego pobytu, jest informowana przez władze lokalne 7 dni przed datą opuszczenia lokalu lub jeśli osoba jest z dziećmi, 28 dni wcześniej.Mieszkanie z rodziną lub z przyjaciółmi może być również rozumiane, jako tymczasowe miejsce zamieszkania w nagłym wypadku (ang. emergencyhousing). Według prawa osoba taka ma status osoby „bezdomnej w domu". Odpowiedni urząd decyduje o tym, czy dana osoba kwalifikuje się i może ubiegać się o lokal mieszkalny przyznawany w nagłej sytuacji. Nieodpowiednim lokalem mieszkalnym jest miejsce niedostępne dla osoby niepełnosprawnej, kobiety w ciąży lub matki z dzieckiem, osoby wymagającej opieki zdrowotnej lub w wieku 16 – 17 lat pozostających w B&B oraz osoby pozostającejw hotelu typu B&Bna czas dłuższy niż 6 tygodni Jednym z przykładów jest projekt Emergencyhousing w Marston Court w Londynie.

- **Tymczasowe miejsce zamieszkania według prawa obowiązującego w Zjednoczonym Królestwie**

Prawo stanowi, że jeśli osoba jest w trudnej sytuacji mieszkaniowej może ubiegać się o tymczasowe miejsce zamieszkania, określając, że jest osobą bezdomną. Władze lokalne mają obowiązek pomóc takiej osobie. Tymczasowe miejsce zamieszkania jest oferowane przez odpowiedni urząd. Są to przykładowo: prywatne mieszkania, mieszkania komunalne lub spółdzielcze oraz mieszkania przyznawane w ramach specjalnego „programu chronionego" (ang. housing with suport).Urząd przydzielający dane mieszkanie decyduje, w którym miejscu będzie ono najlepiej usytuowane względem jej potrzeb. Brane są pod uwagę następujące kryteria: czas dojazdu do pracy, szkoła, do której uczęszczają jej dzieci oraz inne obowiązki, które posiada osoba zgłaszająca potrzebę pomocy.Istnieje prawdopodobieństwo, że miejsce zamieszkania zmieni się, jeśli jest brak mieszkań w dyspozycji władz lokalnych, samorządowych. Jest również możliwość zgłoszenia zażalenia do urzędu, jeśli: nie stać danej osoby na płacenie czynszu, lokal mieszkalnyjest zatłoczony, znajduje się w złym stanie technicznym, jest niedostępny dla osoby niepełnosprawnej lub

chorej lub jest zbyt daleko od miejsca pracy bądź szkoły, do której uczęszczają dziecitej osoby.Stosowny urząd, odpowiedzialny za pomoc mieszkaniową, może pozbawić osobę prawa do korzystania z przydzielonego mu mieszkania, jeśli: odmówiła przeniesienia się do odpowiedniego długoterminowego lokalu mieszkalnego lub domu, nie płaci czynszu, opuściła miejsce pobytu bez poinformowania urzędu lubnie przestrzega regulaminu. Przykład mieszkań tymczasowych: 60 mieszkań wActon'sHopeGardens, Meath Court w Londynie.

- **Mieszkania lub domy długotrwałego pobytu**

Mieszkanie lub dom długotrwałego pobytu przydzielany jest osobom, które spełniają następujące kryteria:

1) Osoba ma status osoby bezdomnej według obowiązującego prawa, tj.: osoba bezdomna została zmuszona do opuszczenia swojego domu, została poproszona o wyprowadzenie się z domu swojej rodziny lub przyjaciół, musiała opuścić dom z powodu przemocy fizycznej lub psychicznej, dom mieszkalny uległ zniszczeniu z powodu pożaru lub powodzi, mieszka na ulicy.

2) Osoba ma status emigranta według obowiązującego prawa.Prawo określa taką osobę, jako „kwalifikującą się do pomocy" (ang.eligible for assistance), tj.: mieszkaniec Wielkiej Brytanii lub Irlandii Północnej mieszkający w Zjednoczonym Królestwie, obywatel Unii Europejskiej pracujący w Zjednoczonym Królestwie lub ze stałym miejscem pobytu, osoba z poza Unii Europejskiej, kwalifikująca się do otrzymania pomocy socjalnej. Jeżeli właściwy urząd zdecyduje, że dana osoba, z dwóch pierwszych opisów zamieszczonych powyżej, kwalifikuje się, otrzymuje pomoc mieszkaniową w ramach programu pomocowego, dostosowanego do indywidualnych potrzeb.

3) Osoba o statusie „ pierwszeństwa pomocy"(ang. priorityneed), tj.: rodzina z dziećmi poniżej 16 r.ż. (lub z dziećmi poniżej 19 r.ż. jeśli są wciąż na utrzymaniu rodziców), kobieta w ciąży, osoba pod opieką lekarską (ang. careleaver), w wieku od 18 – 20 r.ż., osoba bezdomna, która straciła dobytek w skutek powodzi, pożaru lub w podobnym przypadku, osoba „bezbronna", narażona na niebezpieczeństwo (ang. vulnerable). Do ostatniej grupy należą: osoby z niepełnosprawnościami, osoby z poważnymi problemami zdrowotnymi, osoby z podejrzeniem używania względem nich„przemocy domowej" oraz osoby w wieku od 16 do 17 lat.

4) Osoba, która jest „intencjonalnie bezdomną" (ang. intentionallyhomeless),

5) Osoba, która jest związana z danym miejscem (ang. localconnection), poprzez: miejsce zamieszkania lub pracę, rodzinę mieszkającą w pobliżu lub specjalistyczny ośrodek opieki zdrowotnej, w którym leczy się.

Przykład mieszkań długotrwałego pobytu to: Great Arthur House w Londynie.

4. Standardy obowiązujące w Zjednoczonym Królestwie, dotyczące ilości osób zamieszkujących daną powierzchnię

Standardy pomieszczeń mieszkalnych dotyczą ilości osób i płci osób w nich mieszkających. Każde pomieszczenie, w którym można spać jest ujęte w tych obliczeniach i jest tonie tylko sypialnia. Liczone są pomieszczenia typu: salon, jadalnia, studio.

- **Standardy powierzchni**

Metoda obliczeń nazywa się „ standardami powierzchni". Zgodnie z obowiązującym prawem istnieją dwie drogi, aby określić czy dana powierzchnia jest powierzchnią zbyt małą na ilość osób ją zamieszkujących.Ilość osób określana jest względem wieku:

- każda osoba powyżej 10 roku życia jest liczona jako 1 osoba (ang. one person)
- dziecko miedzy 1 a 9 rokiem życia liczone jest jako 0.5 osoby
- dziecko poniżej 1 roku życia nie jest ujęte w obliczeniach.

Nie bierze się pod uwagę następujących powierzchni:pokoju, który ma powierzchnię mniejszą niż 4.6 m2 oraz pokoju, który nie jest sypialnią, bądź salonem (ang.: livingroom).

Powierzchnia podłogi	Dopuszczalna ilość osób
4.6 m2 – 6.4 m2	0.5 osoby
6.5 m2 – 8.3 m2	1 osoba
8.4 m2 – 10.1 m2	1.5 osoby
10.2 m2	2 osoby

- **Statystyka**

W latach 2017–2018 w programach proponowanych przez organizację charytatywną Shelter, działającą w ramach kampanii społecznej „ the NationalCampaign for Homeless People Ltd." w Anglii i Szkocji, pomoc mieszkaniową i doradczą otrzymało 36 000 osób.

- 12 000 osób – otrzymało pomoc w swoim miejscu zamieszkania
- 5 400 bezdomnych – otrzymało schronienie
- 3 300 osób – otrzymało nowe mieszkanie, bądź dom
- 13 600 osób – uzyskało pomoc w związku ze złymi warunkami mieszkaniowymi w wynajmowanym mieszkaniu

5. Wnioski

Odpowiednie formy mieszkalnictwa mogą zatrzymać proces wykluczania osób bezdomnych i wspomóc przywracanie ich społeczeństwu. Władze samorządowe, we współpracy

z organizacjami pozarządowymi oraz środowiskiem architektów, mogą efektywnie wypracowywać standardy odpowiednich przestrzeni mieszkalnych dla osób bezdomnych, zarówno dla tych osób, które znalazły się w nagłej sytuacji bez schronienia, jak również dla tych, których okres pozostawania bezdomnymi wydłuża się. W Europie, w dobie wykluczenia mieszkaniowego (ang. housingexclusion), niezbędnym jest włączenie się w pomoc osobom bezdomnym również społeczeństw europejskich, poprzez edukację i wolontariat.

6. Literatura

http://prawo.sejm.gov.pl/, Ustawa z Dnia 12 marca 2004, o pomocy społecznej https://www.sejm.gov.pl/prawo/konst/polski/kon1.htm

http://www.misja.com.pl/, „Mieszkania treningowe", „Pensjonat mieszkalny Św. Łazarz "https://www.feantsa.org, Raport Feantsa i Fundacji Abbe Pierre," 4 th Overview of HousingExclusion in Europe 2019 "

https://www.gov.pl/, "Wyniki Ogólnopolskiego badania liczby osób bezdomnych – Edycja 2019"

https://tinyhousescotland.co.uk/ „Social Bite HomelessTiny House Village"

LidijaGrozdanic, 2017. „ London's Marston Court transforms shipping containers into emergency housing for a homeless." https://inhabitat.com/

Kate Youde, 2016.„ Temporary solution "https://www.insidehousing.co.uk/

"The UK's largest temporary housing scheme." www.futurebuild.co.uk

"Golden Lane Estate" www.openhouselondon.open-city.org.uk) www.england.shelter.org.uk

Różnorodność paliw gazowych – biogaz jako substytut gazu ziemnego

Mathias Romańczyk [(1)]

[1] Instytut Maszyn Cieplnych, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Informatyki, Politechnika Częstochowska
Mathias Romańczyk: mathias@imc.pcz.czest.pl

Streszczenie
W przeciągu ostatnich lat można było zaobserwować systematyczny wzrost zainteresowania odnawialnymi źródłami energii (OZE) w Unii Europejskiej. Wynika to przede wszystkim z nieustannego wzrostu zapotrzebowania na energię elektryczną oraz systematycznego wzrostu cen energii elektrycznej produkowanej w konwencjonalnych systemach energetycznych. Odnawialne źródła energii (OZE) jako sposób na uzupełnienia, a według niektórych nawet zastąpienie tychże paliw konwencjonalnych to temat gorący już od wielu lat. Dla każdego rodzaju paliw kopalnych można znaleźć kilka jego zamienników. W zależności od aktualnych trendów dostępnych w technologii, czy przede wszystkim regulacji prawnych, uwaga specjalistów kierowana jest szczególnie na „zamienniki" paliw kopalnych. Zainteresowanie to nie zawsze jest proporcjonalnie do realnych korzyści, ani możliwości pozyskania danego źródła energii w Polsce. W artykule tym zwrócono uwagę na paliwa gazowe, ich właściwości fizyko-chemiczne a w szczególności biogaz, jako paliwo bardzo perspektywiczne i o dużym potencjale energetycznym, które w najbliższej przyszłości będzie w stanie zwiększyć bezpieczeństwo energetyczne m. in. jako substytut gazu ziemnego.

Słowa kluczowe: Paliwa gazowe, Klasyfikacja węglowodorów, Liczba metanowa, Laminarna prędkość spalania, Indeks Wobbego

Variety of gaseous fuels - biogas as a substitute for natural gas

Summary
Over the last years, a systematic increase in interest in renewable energy sources (RES) in the European Union could have been observed. This is mainly due to the continuous increase in demand for electricity and the systematic increase in the prices of electricity produced in conventional energy systems. Renewable energy sources (RES) as a way to supplement, and according to some, even replacement of these conventional fuels is a hot topic for many years. You can find several substitutes for each type of fossil fuel. Depending on the current trends available in technology, or above all, legal regulations, the attention of specialists is directed specifically at the "substitutes" of fossil fuels. This interest is not always in proportion to the real benefits or the possibility of obtaining a given source of energy in Poland. This article focuses on gaseous fuels, their physical and chemical properties, in particular biogas as a very perspective fuel with high energy potential, which in the near future will be able to increase energy security, among others as a substitute for natural gas.

Keywords: Gaseous fuels, Classification of hydrocarbons, Methane number, Laminar Flame Speed, Wobbe Index

1. Wprowadzenie

Pierwszymi silnikami cieplnymi o spalaniu wewnętrznym były silniki gazowe. Pojawiły się one pod koniec dwudziestego wieku. Były to silniki stacjonarne, które posiadały niewielką moc (Herdin G. 2012). Wzorowane były one na silnikach parowych o zbliżonej zasadzie działania. W silnikach tych do cylindra doprowadzane były gorące spaliny, które rozprężając się wykonywały pewną pracę. Ze względu na ich większą sprawność dość szybko zaczęły one wypierać w wielu dziedzinach przemysłu silniki parowe. Pierwszym użytecznym silnikiem gazowym, który zastosowano w przemyśle, był silnik napędzany mieszaniną gazowo-powietrzną, skonstruowany przez francuskiego wynalazcę E. Lenoira w 1860 r. Silnik ten

posiadał jednak małą sprawność. Niewiele różnił się od silnika parowego a do tego posiadał również wiele innych wad. Jako paliwo stosowano w nim gaz miejski pochodzący z drewna. Ciśnienia użyteczne oraz sprawności uzyskane tymi silnikami były w porównaniu do dzisiejszego stanu techniki bardzo skromne. Pierwszy, a zarazem zadowalająco na ówczesne czasy pracujący silnik spalinowy, zasilany gazem miejskim, zbudował w 1876 r. Niemiec Nicolaus August Otto. Zrealizował on w swoim silniku spalinowym obieg cieplny ze spalaniem przy stałej objętości. Silnik Otto stanowił pierwowzór dzisiejszego czterosuwowego silnika spalinowego z zapłonem iskrowym. Początkowo stosowano w tym silniku jedynie paliwa gazowe, jednak z rozwojem technologicznym oraz ze względów bezpieczeństwa zaczęto stosować paliwa płynne (Mollenhauer K. 2007). Silniki na paliwa płynne wykazywały bowiem większe sprawności oraz w krótkim czasie stały się niezastąpione jako źródło napędu wszelkiego rodzaju pojazdów mechanicznych i samolotów. Wraz z rozwojem silników spalinowych na paliwa płynne, silniki spalinowe na paliwa gazowe zeszły w zapomnienie. Sytuacja ta zmieniła się wraz z postępem technologicznym ludzkości. Zaczęto znów zajmować się silnikami gazowym jak również ich paliwami w aspekcie pozyskiwania prądu elektrycznego. Szukano różnorodnych alternatyw, z czego i jak najefektywniej móc pozyskiwać prąd elektryczny. Różnorodne badania poświęcono analizie procesów spalania w silnikach gazowych, badano, które z paliw jest najbardziej optymalne pod względem sprawności spalania do emisyjności całego procesu. Zauważono, że spalanie paliw gazowych pozwala na uzyskiwanie wysokich sprawności już przy niskich mocach poniżej 0,3 MW. Dodatkowo kładąc nacisk na eliminację nadmiernych emisji spalin, okazało się, że proces spalania paliw gazowych daje niższe emisję w porównaniu do innych paliw typu benzyna lub diesel. Paliw gazowych i ich odmian jest mnóstwo. Różnią się między sobą właściwościami fizyko-chemicznymi w zależności od wartości opałowej, liczby metanowe czy temperatury samozapłonu (Oleszkiewicz J. 1999). Prawdziwym przełomem okazało się spalanie mieszanki ubogiej tj. przy podwyższonej zawartości powietrza. Okazało się, że spalanie paliwa gazowego w takich warunkach wpływa nie tylko korzystnie na emisyjność procesu spalania, ale również na podwyższenie sprawności całego procesu. W pracy tej przedstawiono szczegółową analizę fizyko-chemiczną różnorodnych paliw gazowych, wymieniono zalety stosowania paliw gazowych, dodatkowo podjęto próbę weryfikacjiczy w Polskim przemyśle energetycznym OZE biogaz w najbliższej przyszłości będzie w stanie zwiększyć bezpieczeństwo energetyczne m. in. jako substytut gazu ziemnego.

2. Paliwa gazowe

Paliwem gazowym nazywane jest paliwo, które w zwykłych warunkach (warunkach otoczenia) występuje w postaci gazowej. Wiele paliw gazowych składa się z węglowodorów (takich jak metan → CH_4 lub propan → C_3H_8), wodoru → H_2, tlenku węgla → CO lub ich mieszanin. Takie gazy są źródłem potencjalnej energii cieplnej, które mogą być łatwo przesyłane i dystrybuowane przez rury z miejsca pochodzenia bezpośrednio do miejsca konsumpcji (www.1). Gaz paliwowy jest skontrastowany z paliwami ciekłymi i paliwami stałymi, chociaż niektóre gazy paliwowe występują również w postaci skroplonej do przechowywania lub transportu. O ile ich gazowa natura ma zalety, unikając trudności związanych z transportem paliw stałych i niebezpieczeństw związanych z wyciekiem, charakterystycznym dla paliw płynnych, ma również ograniczenia. Możliwe jest występowanie zagrożenia w postaci kumulacji gazu w pewnych obszarach, co może doprowadzić w najgorszym wypadku do wybuchu tego gazu. Z tego powodu do większości gazów opałowych dodaje się nawilżacze, aby można było je wykryć za pomocą wyraźnego zapachu (Cebula J. 2009). Najpopularniejszym rodzajem używanego obecnie paliwa gazowego jest gaz ziemny, natomiast w ostatnich latach zauważalny staje się trend, zwłaszcza na zachodzie stosowania Biogazu jako paliwa napędzającego jednostki kogeneracyjne CHP z jednoczesną produkcją energii elektrycznej oraz ciepła (Rusak S. 2006). W Polsce również można zauważyć zwiększone zainteresowanie Biogazem jako źródło energii odnawialnej (OZE) zgodnie z dyrektywą 2009/28/EC w sprawie promocji produkcji energii elektrycznej ze źródeł odnawialnych.

Ogólne definicje obliczeń procesów spalania obowiązują tak samo jak dla paliw płynnych, a więc parametry opisujące właściwości paliw gazowych są następujące (Herdin G. 2012):

- Ho → górna wartość opałowa [kJ/kg] ([kJ/m³])
- Hu → dolna wartość opałowa [kJ/kg] ([kJ/m³])
- L_{min} → minimalne zapotrzebowanie powietrza do całkowitego spalania [-]
- λ → współczynnik nadmiaru powietrza [-]

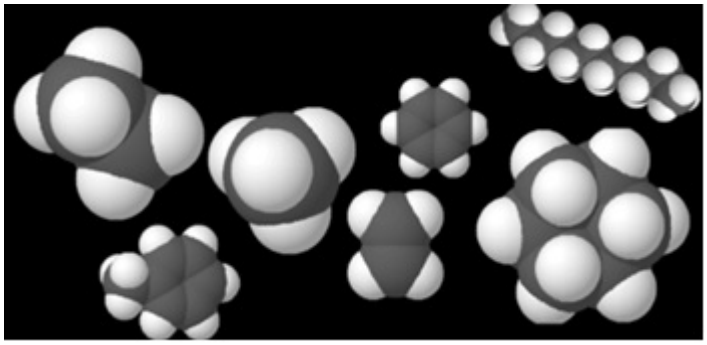
W przypadku paliw gazowych należy również zwrócić uwagę na:

- W → Indeks Wobbego [J/m³]
- ρ_g → gęstość paliwa gazowego [kg/m³]
- ρ_{pow} → gęstość suchego powietrza, [kg/m³]
- LFS → prędkość laminarnego płomienia [cm/s]
- λ_U, λ_O → dolny, górny limit zapłonu [-]
- MZ → liczba metanowa [-]

- Ta → temperatura samozapłonu [°C]

3. Klasyfikacja węglowodorów

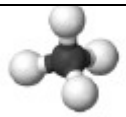
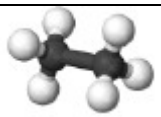
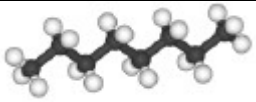
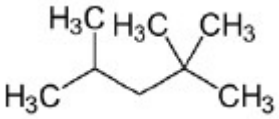
Węglowodorami są organiczne związki chemiczne, które w swojej strukturze zawierają wyłącznie atomy węgla → *C* i wodoru → *H*. Wszystkie te związki składają się z podstawowego szkieletu węglowego (powiązanych z sobą atomów węgla) i przyłączonych atomów wodoru (Morrison i in. 1985).



Rys. 1. Modele wiązań węglowodorowych, kolor szary – atomy węgla, kolor biały – atomy wodoru (www2)

Węglowodory są podstawowym składnikiem ropy naftowej, która stanowi ich podstawowe źródło w przemyśle transportowym jak i przemyśle energetycznym. Węglowodory można sklasyfikować zgodnie ze strukturą ich wiązania (www2)

Tabela 1. Alkany (węglowodory graniczne, dawniej parafiny): CnH2n + 2

Nazwa	**Formuła**	**Wiązanie chemiczne**
Metan	CH_4	
Etan	C_2H_6	
Propan	C_3H_8	
n-Butan	C_4H_{10}	
…	…	…
n-Oktan	C_8H_{18}	
Iso-Oktan	C_8H_{18}	

W przypadku Butanu należy zwrócić uwagę na naturę wiązania pierwiastka węgla → C. Oprócz atomów węgla → C ułożonych szeregowo (wiązanie normalne) może również występować rozgałęzienie (wiązanie izomeryczne). Te izomery mają tę samą masę molową, ale różnią się właściwościami fizycznymi. Te warunki muszą być brane pod uwagę, zwłaszcza w przypadku wykorzystania chemicznych gazów odlotowych w silnikach gazowych. Przedstawiając różne właściwości fizyczne związków n / izo, poniższa tabela pokazuje sytuację z butanem, która ma miejsce z Butanem (Herdin G. 2012).

Tabela 2. Różnice n / izobutan (Herdin G. 2012, Morrison i in. 1985)

C_4H_{10}	λ_u Gaz w powietrzu[% VOL.]	λ_o Gaz w powietrzu[% VOL.]	Temperatura samozapłonu [K]	Masa molowa M [kg/kmol]	Gęstość [kg/m^3]	Temperatura wrzenia 101,325 kPa [K]
iso-Butan	1,8	8,4	733	58,123	2,689	261,43
n-Butan	1,9	8,5	678	58,123	2,701	272,65

Tabela 3. Alkeny (dawniej olefiny): CnH2n

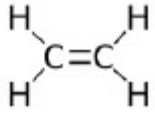
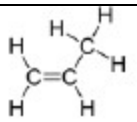
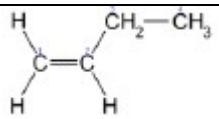
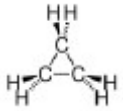
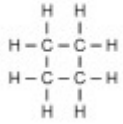
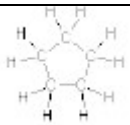
Nazwa	**Formuła**	**Wiązanie chemiczne**
Ethen	C_2H_4	
Propen	C_3H_6	
n-Buten (cis/trans/iso)	C_4H_8	
…	…	…

Tabela 4. Cykloalkany (cykloalkiny, poprzednio: nafteny, cykloparafiny): CnH2n

Nazwa	**Formuła**	**Wiązanie chemiczne**
Cyklopropan	C_3H_6	
Cyklobutan	C_4H_8	
Cyklopentan	C_5H_{10}	

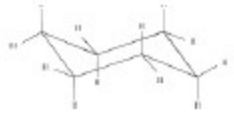
Cyklohexan	C_6H_{12}	
…	…	…

Tabela 5. związki aromatyczne (węglowodory aromatyczne)

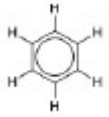
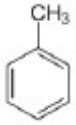
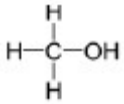
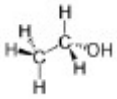
Nazwa	**Formuła**	**Wiązanie chemiczne**
Benzen	C_6H_6	
Toluen	C_7H_8	
…	…	…

Tabela 6. Alkohole(alkanole): **R-OH** (R = rodnik alkilowy)

Nazwa	**Formuła**	**Wiązanie chemiczne**
Methanol	CH_3OH	
Ethanol	C_2H_5OH	
…	…	…

Jak można było zauważyć, organicznych związków chemicznych i ich wiązań jest wiele. Dzielą się na proste węglowodory z rodziny alkanów, bardziej złożonych alkenów oraz cykloalkanów. Każdy z tych węglowodorów posiada w swojej strukturze atomy węgla → *C* i atomy wodoru → *H*, różnie poszeregowane. Dodatkowo należy pamiętać, że każdy z tych związków chemicznych posiada inne właściwości fizyko-chemiczne, a co za tym idzie, inaczej będą się zachowywały podczas procesu spalania, dlatego też należy szczególnie zwracać uwagę, z jakim paliwem gazowym ma się do czynienia i jakie warunku spalania należy spełnić, aby proces ten przebiegał zgodnie z normami emisyjności spalin w Unii Europejskiej. Do tego celu mogą posłużyć inne parametry opisujące właściwości paliw gazowych, co opisano w dalszej części artykułu.

4. Liczba metanowa

Liczba metanowa MZ jest to liczba określająca odporność paliwa gazowego na spalanie stukowe. Im większa jest wartość liczby metanowej, tym większa jest odporność paliwa na spalanie stukowe, podobnie jak to się ma z liczbą oktanową, która określa odporność na spalanie stukowe benzyny. Liczba metanowa (MZ) jest określona przez stosunek

objętościowego mieszania metanu (MZ = 100) lub wodoru (MZ = 0), a zatem daje bezpośrednie wskazanie odporności na spalanie stukowe gazu. Liczba bliska 100 oznacza wysoką natomiast liczba bliska 0, niską odporność na stuk. W związku z tym mieszanina 20% H_2 i 80% CH_4 ma liczbę metanową równą 80. Bardzo ważne jest, aby tą liczbę metanową ustalać przy lambda → λ=1. Liczby metanowe innych gazów zostały zbadane doświadczalnie przez naukowców Cartellieri i Pfeifera na jednocylindrowym silniku CFR (Herdin G. 2012, Mollenhauer K. 2007).

Poniższa tabela pokazuje liczby metanowe (MZ), minimalne zapotrzebowanie powietrza(L_{min}) oraz wartości opałowe (H_u) najważniejszych gazów.

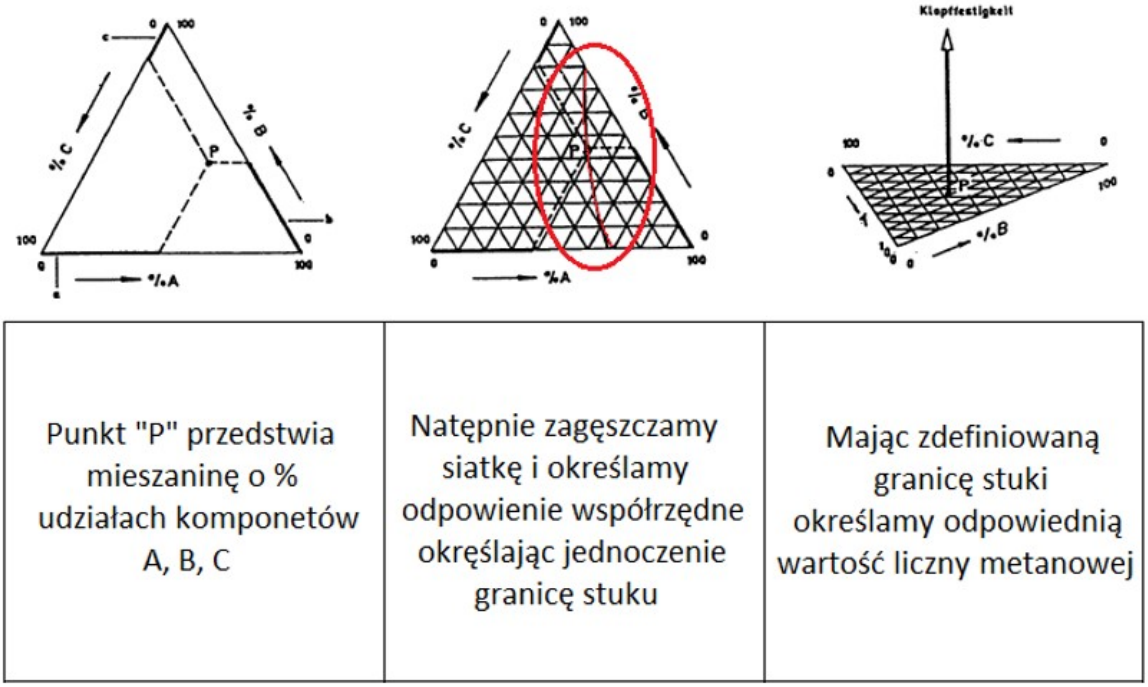
Tabela 7. Parametry najważniejszych gazów (Mollenhauer K. 2007)

Paliwo	Oznaczenie	MZ	L_{min} [Nm^3L/Nm^3]	H_u [kWh/Nm^3]
H_2	Wodór	0	2,379	2,996
CH_4	Methan	100	9,537	9,971
C_2H_4	Ethylen	15	14,39	16,521
C_2H_6	Ethan	43,7	16,85	17,89
C_3H_8	Propan	33	24,24	26,00
C_4H_{10}	Butan	10	32,26	34,34
CO	Tlenek węgla	75	2,381	3,51

L_{min} - minimalne zapotrzebowanie powietrza

H_u - wartość opałowa gazu

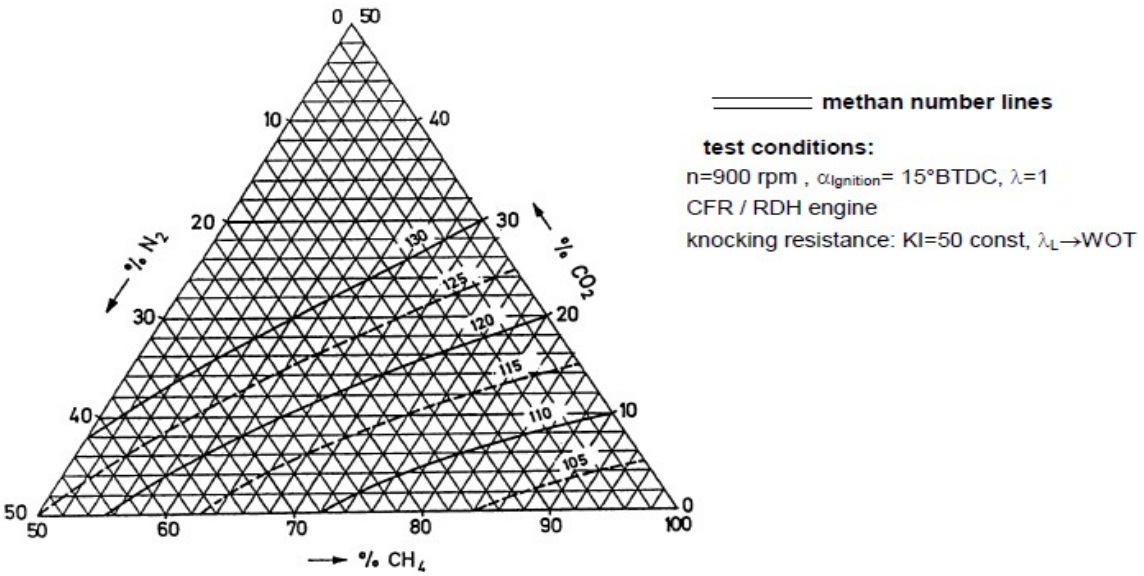
W przypadku mieszanin gazowych wieloskładnikowych (od 3 składników wzwyż) liczba metanowa może być określona za pomocą tak zwanych diagramów trójkątnych. Odczytywanie schematów pokazano na rysunku poniżej.



Rys.2. Struktura diagramu trójkąta

Zasada określenia liczby metanowej jest następujące. W pierwszej kolejności szukamy punktu wspólnego „P" przedstawiającego mieszaninę o [%] udziałach komponentów A, B oraz C. Następnie zagęszczamy siatkę i określamy odpowiednie współrzędne określając jednocześnie granice stuku. Mając z kolei zdefiniowaną granicę stuku określamy odpowiednią wartość liczby metanowej (Herdin G. 2012).

Rysunek poniżej przedstawia trójkątny diagram możliwych składowych gazu ściekowego z naniesionymi liniami metanowymi (MZ).

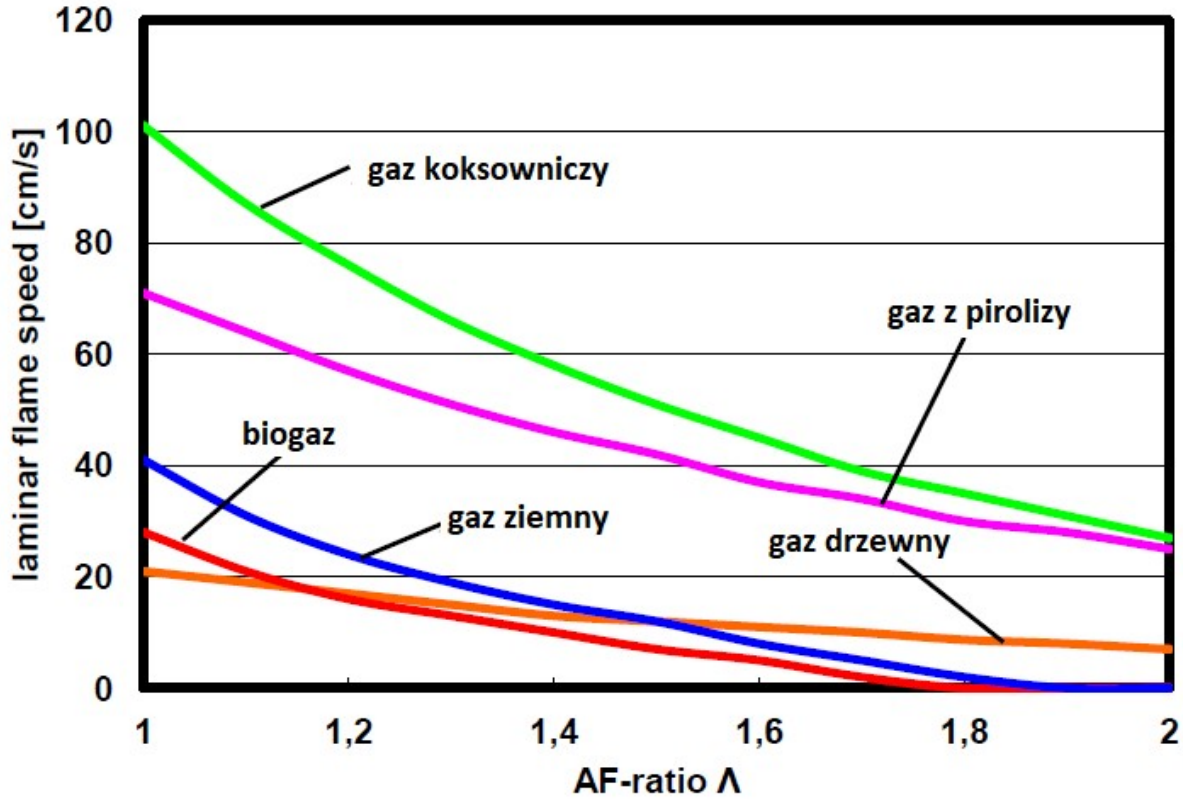


Rys.3. Diagram Delta mieszaniny metanu → CH_4, dwutlenku węgla → CO_2 i azotu → N_2

Od czasu udostępnienia komputera na rynku oferowane są programy obliczeniowe różnych producentów oprogramowania. W Europie głównie wykorzystywany jest program opracowany przez firmę AVL z Austrii. Bardzo ważną zaletą w przypadku stosowania mieszaniny razem z wodorem → H_2 jest to, że w zależności od zawartości wodoru, punkt pracy może zostać przesunięty na stronę bardziej "ubogą", a zatem zachodzi spalanie bez zjawiska stukania. W obecnych czasach nie wykorzystuje się już diagramów trójkątnych do określania liczby metanowej, stosuje się programy komputerowe, które po pierwsze szybciej a zarazem dokładniej potrafią określić prawidłową liczbę metanową nawet gazu wieloskładnikowego (Herdin G. 2012).

5. Laminarna prędkość spalania

Laminarna prędkość spalania wskazuje prędkość, z jaką płomień rozprzestrzenia się w warunkach przepływu laminarnego. W zakresie stosunków stechiometrycznych, laminarna prędkość spalania jest największa, natomiast wraz z ubożeniem mieszanki, laminarna prędkość spalania staje się stopniowo wolniejsza. Podobnie, taki efekt można zaobserwować w przypadku wzbogacania mieszaniny paliwowo-powietrznej (Herdin G. 2012). Różne gazy paliwowe zachowują się inaczej (patrz rysunek 4).



Rys.4. Wpływ lambda (AF-ratio) na prędkość laminarnego płomienia różnych gazów

Analizując rysunek 4 można zauważyć, że najbardziej niekorzystnie wypada biogaz, gdyż prędkość rozchodzenia się płomienia laminarnego jest najniższa wraz ze wzrostem zubożenia mieszaniny. Szczególnie wtedy wymagana jest idealna mieszanina paliwowo-powietrzna, aby proces spalania mógł przebiegać zgodnie z normami emisyjności oraz przy maksymalnej sprawności. Gaz ziemny zachowuje się podobnie, co do biogazu, stąd też jest w stanie zwiększyć bezpieczeństwo energetyczne m. in. jako substytut gazu ziemnego, czyli jako jego zamiennik.

6. Indeks Wobbego

Indeks Wobbego jest ilorazem wartości opałowej lub kalorycznej (Hs oraz Hi) i pierwiastkiem kwadratowym gęstości względnej. Gęstość względna jest ilorazem gęstości paliwa gazowego → ρ i gęstości suchego powietrza → ρD w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury. Można wyznaczyć górny oraz dolny indeks Wobbego.

- Wzór dla górnego indeksu Wobbego: $Ws = \frac{\mathrm{Hs}}{\sqrt{\frac{\rho}{\rho D}}}$
- Wzór dla dolnego indeksu Wobbego: $Wi = \frac{\mathrm{Hi}}{\sqrt{\frac{\rho}{\rho D}}}$

Jednostką indeksuWobbego jest [J/m³] lub [kWh/m³], analogiczna do jednostki wartości opałowej. Poniżej przedstawiono wskaźniki Wobbe dla różnych paliw gazowych.

Tabela 8. Wskaźnik Wobbe dla różnych paliw gazowych (Herdin G. 2012)

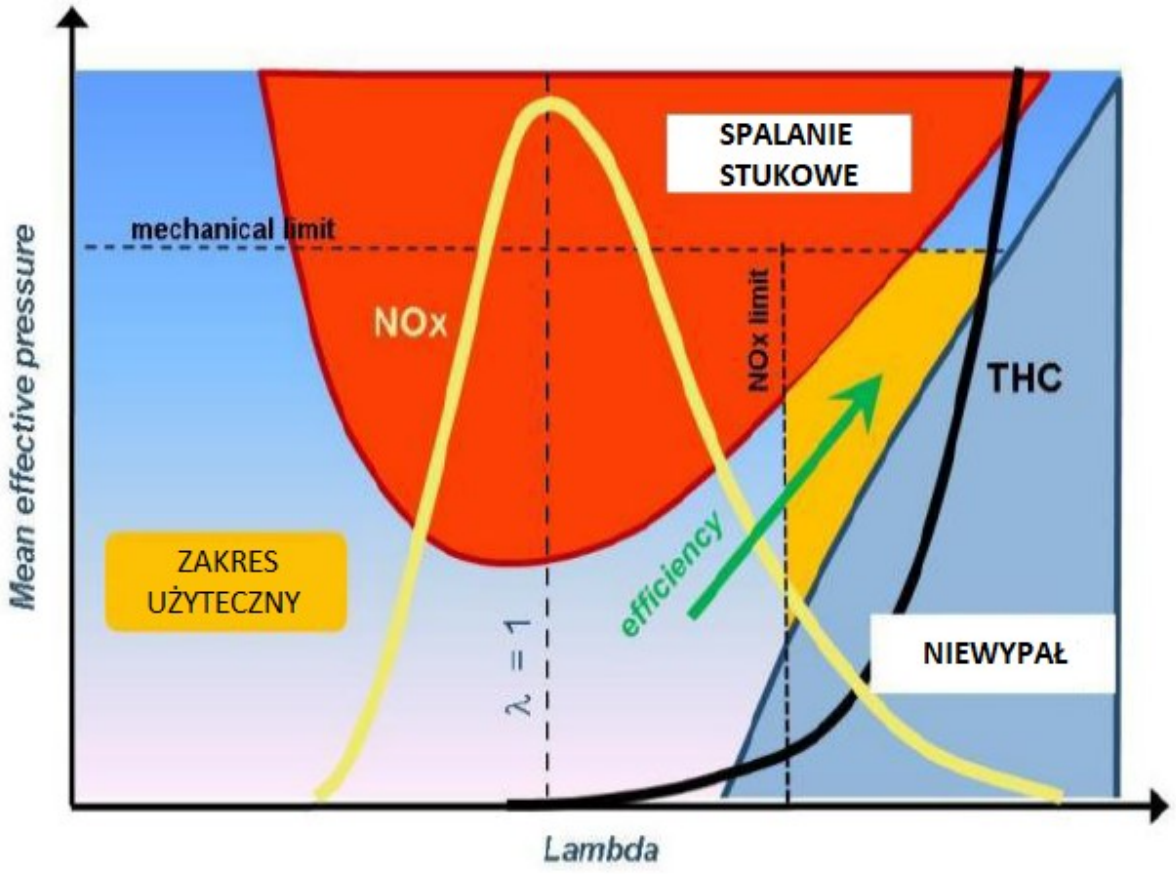
Nazwa	**W_S [MJ/m^3]**	**W_I [MJ/m^3]**
Wodór, H_2	48,34	40,90
Metan, CH_4	53,45	48,17
Propan, C_3H_8	81,18	74,74
Niemiecki gaz ziemny (VerbundNord)	51,55	46,54
Rosyjski gaz ziemny	53,21	47,97
Biogaz (65 Vol% CH_4)	28,44	-

Indeks Wobbego jest potrzebny do oceny zamienności paliw gazowych. Paliwa o tym samym indeksie Wobbe'a dają takie samo obciążenie cieplne w palniku przy tym samym ciśnieniu dyszy. W tym przypadku dysza palnika nie wymaga wymiany. Jeżeli, na przykład, gaz ziemny ma zostać zastąpiony przez mieszaninę propanu i powietrza, nie wystarczy wytworzyć mieszaniny o tej samej wartości opałowej, ponieważ ta mieszanina miałaby inną gęstość, przepływałaby przez palnik inną ilością, a przez to powodowałaby inną konwersję energii. Uwzględnić należy gęstość, jednak dokładniej przepływ objętości, który jest niezbędny do wymuszenia tej samej ilości energii. W silnikach gazowych indeks Wobbego

nie ma tak dużego znaczenia, jeżeli chodzi o obszar zastosowania. Ma to większe zasadnicze zastosowanie w nieregulowanych i stałych palnikach gazowych, natomiast warto o tym pamiętać.

7. Spalanie stukowe oraz limit ubogiej mieszaniny

W obszarze stechiometrycznego zarządzania procesem spalania wydajność silników ograniczona jest limitami procesu spalania tzw. limitem stuku. Maksymalna możliwa moc zmienia się w zależności od użytego paliwa. W przypadku (biogazu) metanu sytuacja wygląda najbardziej korzystnie. Przy bardzo ubogich warunkach spalania obszar możliwych średnich ciśnień przesuwa się do wyższych wartości. Następnie dostosowuje się tzw. limit ubogi mieszaniny, limit ten wyznacza nie palna mieszanina paliwowo-powietrzna (przy zwiększonym nadmiarze powietrza). Rysunek 5 pokazuje te efekty.



Rys. 5. Granica spalania stukowego i granica niewypału

Wydajność przemysłowych silników gazowych mocno zależy, od jakości wymieszania powietrza i paliwa, a więc jednorodności mieszanki. Za jakość przygotowanej mieszaniny odpowiada mieszalnik znajdujący się przed wlotem do komory spalania silnika gazowego. Gwałtowne zmiany koncentracji paliwowo-powietrznych tzw. AFR changes (Air-Fuel-Ratio)

mają negatywny wpływ na emisję spalin jak również zużycie paliwa w przemysłowych silnikach gazowych (Herdin G. 2012).

Niewłaściwa homogeniczność mieszaniny może prowadzić do niestabilnej pracy silnika gazowego oraz nadmiernej emisji spalin, wykraczającej poza obowiązujące normy środowiskowe w Unii Europejskiej. O tym, jak całkowity proces spalania będzie przebiegał, decyduje, jakość mieszaniny paliwa z powietrzem. Kiedy mieszanka paliwowo-powietrzna jest zbyt uboga (tzn. posiada więcej powietrza niż potrzebne), wtedy może dojść do braku zapłonu mieszaniny → niebieski obszar na rysunku 5. W rezultacie w kanale wydechowym pojawiają się niespalone frakcje paliwowe. Dodatkowym, niepożądanym zjawiskiem może być spadek temperatury procesu i obniżenie prędkości spalania. Wiąże się to niestabilnością całego procesu spalania oraz z wysokimi emisjami tlenku węgla CO i węglowodorów aromatycznych THC do atmosfery. Z drugiej strony, gdy mieszanka paliwowo-powietrzna jest zbyt bogata (tzn. posiada więcej paliwa niż to jest potrzebne) mogą zajść nagłe, gwałtowne niepożądane procesy samozapłonu opisywane, jako spalanie stukowe. Najczęściej dochodzi do nich podczas pracy silnika przy maksymalnym obciążeniu. Samozapłon powoduje silną niestabilność procesu spalania, wyższe emisję tlenków azotu NOx a w konsekwencji może doprowadzić do uszkodzenia tego silnika. Różne przyczyny samozapłonu zostały analizowane oraz przebadane w okresie ostatnich lat, jednak najczęstszą przyczyną występowania samozapłonu okazała się właśnie niewłaściwa proporcja mieszanki paliwowo-powietrznej (Gunther M. 2013). Spalanie paliw gazowych jest szczególnie popularne w przemyśle energetycznym w silnikach kogeneracyjnych CHP. Tylko dzięki wykorzystaniu potencjału tak zwanego spalania ubogiego (przy podwyższonej zawartości utleniacza) silnik gazowy jest w stanie dogonić silniki wysokoprężne, zwłaszcza w przemyśle energetycznym.

8. Podsumowanie

W artykule tym zwrócono uwagę na paliwa gazowe, ich właściwości fizyko-chemiczne a w szczególności biogaz, jako paliwo bardzo perspektywiczne i o dużym potencjale energetycznym, które do niedawna jeszcze kojarzone było głównie tylko, jako uzupełniające źródło energii elektrycznej i cieplnej wytwarzanej w instalacjach, które zlokalizowane były na składowiskach odpadów lub przy oczyszczalniach ścieków. Od kilku lat sytuacja ta ulega systematycznej zmianie, nie tylko w Unii Europejskiej, ale również w Polsce dzięki budowie kolejnych biogazowni opartych głównie na odpadach rolniczych. Bardzo ważnym kryterium przy określaniu, jakości paliwa gazowego (Biogazu) jest zwrócenie uwagi na trzy podstawowe parametry, po pierwsze Liczbę metanową (MZ), która daje bezpośrednie

wskazanie odporności na spalanie stukowe tegoż gazu, po drugie Indeksu Wobbego, który potrzebny jest do oceny zamienności paliw gazowych. Należy pod tym rozumieć, że paliwa gazowe o tym samym indeksie Wobbe'a dają takie samo obciążenie cieplne w palniku przy tym samym ciśnieniu tejże dyszy. W tym przypadku dysza palnika nie wymaga wymiany, a po trzecie określenia właściwego stosunku nadmiaru powietrza λ, czyli określenia właściwej granicy spalania stukowego oraz niewypału. Najbardziej perspektywicznym gazowym paliwem odnawialnym jest biogaz. Biogaz, zgodnie z definicją rozporządzenia Ministra Gospodarki, to gaz pozyskiwany z biomasy, w szczególności z instalacji przeróbki odpadów zwierzęcych lub roślinnych, oczyszczalni ścieków oraz składowisk odpadów. Najbardziej rozpowszechnioną technologią wytwarzania biogazu jest tzw. fermentacja metanowa, gdzie w warunkach beztlenowych fizyko-chemiczne procesy, dodatkowo wspierane bakteriami metanowymi rozkładają masę organiczną do postaci gazowej. Biogaz, jako paliwo gazowe, jest gazem palnym a więc może zostać wykorzystany do produkcji energii elektrycznej napędzając turbinę gazową albo, jako paliwo stosowane w kotle energetycznym do wytwarzania ciepła, lub co najczęściej ma miejsce, jako paliwo służące do napędu silnika układu kogeneracyjnego CHP, gdzie w jednym procesie wytwarzana jest energia elektryczna oraz ciepło. W ostatnich latach obserwuje się systematyczny wzrost zainteresowania odnawialnymi źródłami energii (OZE) celem ograniczenia emisji gazów cieplarnianych i zużycia paliw konwencjonalnych w krajach UE. Każdy rodzaj biogazu jest odnawialnym źródłem energii (OZE). Stąd nasuwa się pytanie, czy również w Polskim przemyśle energetycznym OZE biogaz w najbliższej przyszłości będzie w stanie zwiększyć bezpieczeństwo energetyczne m. in. jako substytut gazu ziemnego.

Praca zrealizowana w ramach Grantu BS/MN_1-103-302/2018/P Politechniki Częstochowskiej.

9. Literatura

Cebula J., 2009. Biogaspurification by sorptiontechniques. ACEE Journal, 2/2009.

GuntherM. et al., 2013. Pre-ignition and glow-ignition of gasoline biofuels. RESEARCH FUELS MTZ 1212013 Volume 74: page 46-53.

Herdin G., 2012. Grundlagen Gasmotoren, PGES-Skriptum, Germany.

Mollenhauer K., 2007. Handbuch Dieselmotoren. Berlin : Springer, 9783540721642.

Morrison R., Boyd R., 1985. Chemia organiczna. Warszawa: PWN, 1985, s. 674. ISBN 83-01-04166-8.

Oleszkiewicz J., 1999. Eksploatacja składowiska odpadów. Poradnik decydenta. Lem Projekt s.c., Kraków.

Rusak S., Kowalczyk-Juśko A., 2006. Wykorzystanie biogazu w systemach kogeneracyjnych. Czysta Energia 10(60), 41-42.

www.1 https://en.wikipedia.org/wiki/Fuel_gas

www.2 https://pl.wikipedia.org/wiki/Węglowodory

Potencjał nawozowy fosforowych surowców odpadowych oraz mikroorganizmów solubilizujących

Marcin Sojka [(1)], Agnieszka Saeid [(1)]

[1] Zakład Zaawansowanych Technologii Materiałowych, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska
Marcin Sojka: marcin.sojka.95@gmail.com

Streszczenie
W związku z rosnącą liczbą ludności zwiększa się zapotrzebowanie na żywność, a w związku z tym ilość produkowanych i stosowanych nawozów. Konwencjonalne nawozy fosforowe produkowane są z fosforytu, którego złoża są wyczerpywane, a wydobywany surowiec jest, co raz niższej, jakości m.in. ze względu na jego zanieczyszczenie metalami ciężkimi, głównie kadmem. Istnieje możliwość zastąpienia fosforytu surowcami odpadowymi, jak osady z oczyszczalni ścieków, popioły powstałe po spaleniu osadów, kości zwierzęce, ości rybne, czy mączki mięsno-kostne. Ich wykorzystanie, jako surowiec fosforowy rozwiązuje również problem ich zagospodarowania. Zawarty w nich fosfor występuje w formie niedostępnej dla roślin, który zamiast tradycyjnego chemicznego roztwarzania może być przekształcony do formy dostępnej poprzez wykorzystanie mikroorganizmów solubilizujących fosforany (PSM).

Słowa kluczowe: metale ciężkie; kości; osad; popiół; solubilizacja

Fertilizer potential of phosphorus waste materials and solubilizing microorganisms

Summary
Due to the growing population, the demand for food is increasing, and therefore the amount of produced and used fertilizers. Conventional phosphate fertilizers are produced from phosphate rock, the deposits of which are exhaustible, and the mined raw material is at once lower quality, among others due to its contamination with heavy metals, mainly cadmium. It is possible to replace phosphate rock with waste materials, such as sewage sludge, ashes formed after incineration of sludge, animal bones, fish bones or meat and bone meal. Their use as phosphoric raw material also solves the problem of their utilization. Phosphorus contained in them is in a form unavailable to plants, which instead of traditional chemical dissolution can be transformed into a form available through the use of phosphate-solubilising microorganisms (PSM).

Keywords: heavy metals; bones; precipitate; ash; solubilization

1. Wstęp

Wysokie użycie nawozów mineralnych wraz z postępem medycyny i technologii sprawiły, że populacja ludzka przekroczyła już 7,7 miliarda (Marshall Shepherd 2019) i stale rośnie, co w konsekwencji wymusza produkcję co raz większej ilości żywności, a w związku z tym odpowiedniej ilości i skuteczności nawozów (Günther i in. 2018). Według raportu Ochrona środowiska 2018 Głównego Urzędu Statystycznego, w roku gospodarczym 2016/2017 wykorzystanie nawozów NPK wzrosło do 2,0 mln ton, co dało roczny przyrost o 0,2 mln ton. Zużycie nawozów fosforowych zwiększyło się w ciągu roku o 5%, co dało średnio 24 kg nawozu fosforowego zaaplikowanego na 1 ha użytków rolnych (GUS 2018).

Aktualnie dostępne nawozy fosforowe produkowane są z nieodnawialnego fosforytu, którego dobrej jakości rezerwy stale zmniejszają się, jego cena jest bardzo niestabilna, a jego występowanie ograniczone jest tylko do kilku krajów, od których zależne stały się m.in. kraje UE (Talboys i in. 2016). Około 85% światowych pokładów fosforytu znajduje się w Maroku, Chinach, USA, Jordanii i Południowej Afryce. Współcześnie najwięcej nawozów z fosforytu produkuje się w Chinach, Maroku (Zachodnia Sahara) i USA. W roku 2014 fosforyt została umieszczony na liście materiałów krytycznych Unii Europejskiej. Stało się tak z powodu wysokiego zagrożenia dostaw i dużego ich znaczenia gospodarczego (Günther i in. 2018).

Fosfor pozyskiwany z fosforytu w postaci nawozów fosforowych jest podstawowym składnikiem budującym rośliny i umożliwiającym ich wzrost. Jego średnia zawartość w glebie stanowi około 0,05% (w/w), z tego tylko 0,1% występuje w formie dostępnej dla roślin. Deficyt fosforu uzupełniany jest przez aplikację nawozów fosforowych, które dostarczają fosfor w formie rozpuszczalnej, jednak w roztworze glebowym w obecności jonów m.in. Al i Fe przekształca się w formę nieodstępną, zasilając retrogradacyjną pulę fosforu. Dalsze aplikowanie nawozów nieorganicznych może powodować zanieczyszczenie wód gruntowych i w efekcie prowadzi do eutrofizacji wody (Alori i in. 2017). Gospodarka fosforu w Europie ma charakter liniowej, co powoduje jego akumulację w glebie i stratę z cyklu biogeochemicznego. Aktualnie wytwarzanych jest dużo, bogatych w fosfor, materiałów odpadowych, takich jak ścieki komunalne i przemysłowe, odpady z uboju, czy obornik z produkcji zwierzęcej (Huygens i Saveyn2018), przy jednocześnie niskim stopniu jego odzysku z surowców odpadowych(Roy 2017; Report on Critical Raw Materials and the CircularEconomy 2018).

2. Problem zanieczyszczenia metalami ciężkimi

Nawozy mineralne są aplikowane do gleby w celu dostarczenia roślinom makro- oraz mikroskładników. Jednak aplikacja nawozów fosforowych może powodować wprowadzenie do gleby pierwiastków toksycznych: Cd, F, Hg i Pb (Wuana i Okieimen 2011). Jest to związane z ich naturalną obecnością w fosforycie. Nawozy mineralne w Polsce najczęściej zanieczyszczone są Cd, Pb, Hg, Cr, Cu i Zn. Znaczne ilości metali znaleziono tylko w nawozach fosforowych i wieloskładnikowych (Gambuś i Wieczorek 2012). Metale ciężkie podlegają wyłącznie biotransformacji, co powoduje zwiększenie ich mobilności i biodostępności (Czech i in. 2014). Wysoka zawartość metali ciężkich może powodować niekorzystny wpływ na rośliny, zwierzęta i ludzi. Bioakumulacja mikroskładników w roślinach powoduje wprowadzenie ich do łańcucha pokarmowego (jako efekt biokoncentracji i biomagnifikacji), gdyż metale w formie jonu są łatwo pobierane przez

rośliny (Wołejko i in. 2017). Największym zagrożeniem jest Cd i jego biomagnifikacja. Może być pobierany z gleby, wówczas jest bardzo toksyczny, nawet jeśli występuje w śladowych ilościach (Czech i in. 2014). Cd jest też mutagenny, powoduje choroby kości, anemię, uszkadza także nerki (Cichy i in. 2014). Występuje w fosforycie w stosunkowo dużych ilościach, może go być od 3 do nawet 150 mg na kg surowca. W trakcie chemicznego przetwarzania fosforytu Cd przechodzi w formę rozpuszczalną i w tej postaci trafia do nawozów. Inne metale zwykle przechodzą w formy trudno rozpuszczalnych soli i przechodzą do odpadowego fosfogipsu (Gambuś i Wieczorek 2012). Ze względu na postać jego występowania i zawartość w nawozach, jak również jego niekorzystne właściwości, UE zaostrzyła poziomy jego występowania w nawozach fosforowych. Obecnie obowiązujący poziom to 60 mg Cd/kg P_2O_5. Jednak w niedalekiej przyszłości ten ma się zmniejszać aż do 20 mg Cd/kg P_2O_5(Ulrich 2019). Aby ograniczyć zanieczyszczenie nawozów i gleby na skutek stosowania nawozów fosforowych, należy wytwarzać je z surowców zawierających niskie stężenie Cd. Fosforyty o niskiej zawartości Cd występują miedzy innymi w Rosji, lecz ich pokłady są ograniczone (Mar i Okazaki 2012).

W tab. 1. przedstawiono dopuszczalne wartości zanieczyszczeń nawozów metalami ciężkimi zawarte w Rozporządzeniu Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu, regulujące dopuszczalną zawartość metali ciężkich w 1 kg nawozu.

Tabela 10. Dopuszczalne wartości zanieczyszczeń nawozów metalami ciężkimi (Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi 2008)

Lp.	Rodzaj nawozu	As [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Ni [m/kg]	Pb [mg/kg]	Hg [mg/kg]
1.	Nawozy organiczne i organiczno-mineralne oraz organiczne i organiczno-mineralne środki wspomagające uprawę	n.d.	100*	5[1]	60[1]	140[1]	2[1]
2.	Nawozy mineralne i środki wspomagające uprawę roślin pochodzenia mineralnego – w wapnie nawozowym	n.d.	n.d.	8[2]	n.d.	200[2]	n.d.
3.	Nawozy mineralne i środki wspomagające uprawę roślin pochodzenia mineralnego – w wapnie nawozowym zawierającym magnez	n.d.	n.d.	15[3]	n.d.	600[3]	n.d.
4.	Pozostałe nawozy mineralne i środki wspomagające uprawę roślin pochodzenia mineralnego	50[4]	n.d.	50[4]	n.d.	140[4]	2[4]

n.d. – nie dotyczy
[1] na kg suchej masy nawozu lub środka wspomagającego uprawę roślin
[2] na kg tlenku wapnia (CaO)
[3] na kg sumy tlenku wapnia i tlenku magnezu (CaO + MgO)
[4] na kg masy nawozu lub środka wspomagającego uprawę roślin

3. Alternatywne surowce fosforowe

Alternatywnym źródłem fosforu dla przemysłu nawozowego mogą być osady pochodzące z oczyszczalni ścieków oraz popioły i żużel otrzymywany z ich spalania. Obecny w dużych ilościach w osadach ściekowych fosfor ma swoje źródło głównie w środkach czystości. To właśnie w stałej frakcji ścieku akumuluje się najwięcej fosforu - do 90% (Poluszyńska i Ślęzak 2015). Sucha masa ścieków lub popiół z niej wytworzony mogą zawierać od kilku do kilkunastu procent fosforu (Jastrzębska i in. 2018). Popiół ze spalania osadów ze ścieków komunalnych zawiera do 18% P_2O_5 (Saeid, Labuda i in. 2012). Problemem z zagospodarowaniem ścieków komunalnych jest duża zawartość metali ciężkich, takich: Cd, Cr, Cu, Pb, Mn, Zn, Ni (Smol i in. 2016). Popiół ze spalania osadów z oczyszczalni biologicznych zwiera więcej P_2O_5, bo do 40% oraz mniej metali ciężkich (Saeid, Labuda i in. 2012).

Surowce fosforowe takie jak kości czy ości rybne zawierają także znaczne ilości związków organicznych (Wyciszkiewicz i in. 2017), co więcej pozbawione są substancji niepożądanych. Najwięcej P_2O_5 zawierają kości wieprzowe – 22,90%, kości drobiowe zawierają go 17,5-21,67%, najmniej, bo około 16% zawierają kości wołowe i ości rybne (Saeid 2018). Popiół uzyskany ze spalenia kości zawiera głównie fosfor w formie hydroksyapatytu, nie zawiera on metali ciężkich (Staroń i in. 2010).

Mączki mięsno-kostne miały stosunkowo mały udział w nawożeniu, gdyż używano ich głównie, jako wysokoproteinowe pasze. Zmiana w wykorzystaniu mączek zwierzęcych nastąpiła po wykryciu przypadków BSE (ang. *Bovine Spongiform Encephalopathy*) i po zakazie użycia białka zwierzęcego do karmienia bydła, trzody chlewnej i drobiu, nałożonym decyzją Rady UE z 4.12.2000 roku. Wtedy rozpoczęto prace nad szerszym wykorzystaniem mączek zwierzęcych jako nawozu (Nogalska i in. 2014). Mączki mięsno-kostne zawierają blisko 7% P_2O_5 (Saeid 2018).

Według raportu Ochrona środowiska 2018 Głównego Urzędu Statystycznego, w 2016 roku na terenie całej Unii Europejskiej działalność gospodarcza i gospodarstwa domowe wytworzyły 2,5 mld ton odpadów. W Polsce wytworzono ich wówczas łącznie 182 mln ton. Na tę pulę składały się m.in. odpady mineralne oraz odpady powstałe po spaleniu – 132 mln ton (73%) oraz odpady pochodzenia zwierzęcego i roślinnego – 3,2 mln ton (1,8%). Dodatkowo blisko 30% wszystkich odpadów nie zostaje przetworzone i jest składowane (GUS 2018). Biorąc pod uwagę ich dostępność i zawartość wielu składników należy postrzegać je jako atrakcyjny surowiec np. do produkcji nawozów fosforowych.

4. Solubilizacja fosforanów

Fosfor obecny w surowcach fosforowych najczęściej występuje w formie hydroksyapatytu (Wyciszkiewicz i in. 2017). Jest on słabo rozpuszczalny, a przez to niedostępny dla roślin (Saeid i in. 2018). Składniki obecne np. w mączce mięsno-kostnej wymagają uprzedniej mineralizacji (Stępień i Wojtkowiak 2015). Dodatkowo ładunek fosforu w glebie wciąż rośnie z powodu jego stałego aplikowania (Saeid, Labuda i in. 2012). Nawozy syntetyczne dostarczają dużych ilości ortofosforanów, które dostępne są dla roślin tylko krótko po zaaplikowaniu. Niestabilne aniony fosforanowe w wyniku adsorpcji i precypitacji szybko przechodzą w glebie w formy niedostępne. Jony fosforanowe adsorbują się do Ca, Mg, Al i Fe. Nawet 80% zaaplikowanego fosforu ulega precypitacji i immobilizacji (Stella i Syahren 2016).

Możliwe jest jednak zwiększenie dostępności fosforu zawartego w surowcach lub w glebie poprzez zastosowanie mikroorganizmów glebowych (Saeid i in. 2018). Mikroorganizmy zdolne do zwiększania dostępności fosforu określane są jako mikroorganizmy solubilizujące fosforany (PSM, ang. *Phosphate Solubilizing Microorganisms*). Do PSM należą zarówno bakterie solubilizujące fosforany (PSB, ang. *Phosphate Solubilizing Bacteria*), jak i grzyby solubilizujące fosforany (PSF, ang. *Phosphate Solubilizing Fungi*) (Saeid, Labuda i in. 2012). Zastosowanie mikroorganizmów wytwarzających kwasy organiczne lub nieorganiczne w połączeniu z wtórnymi surowcami fosforowymi skutkuje zwiększeniem puli fosforu dostępnego dla roślin (Wyciszkiewicz i in. 2017). PSB pozwalają na wykorzystanie tańszych materiałów fosforowych jako źródło fosforu. Już samo szczepienie gleby PSM zwiększa pobieranie fosforu przez rośliny dzięki uwolnieniu fosforu uwięzionego (Saeid, Chojnacka 2012).

Mechanizm solubilizacji mikrobiologicznej fosforanów nieorganicznych polega na produkcji związków rozpuszczających minerały, takich jak: kwasy organiczne, siderofory, protony, jony wodorotlenkowe i CO_2. Kwasy organiczne i ich jony karboksylowe i wodorotlenkowe chelatują kationy i obniżają pH, co powoduje uwolnienie fosforu w postaci dostępnej dla roślin (Alori i in. 2017). Wśród kwasów organicznych produkowanych przez PSB można wyróżnić m.in.: kwasy monokarboksylowe (kwas octowy, kwas mrówkowy), kwasy hydroksymonokarboksylowe (kwas mlekowy, kwas glukonowy, kwas glikolowy), kwasy dikarboksylowe (kwas szczawiowy, kwas bursztynowy), kwasy hydroksydikarboksylowe (kwas jabłkowy, kwas maleinowy) i kwasy trikarboksylowe (kwas cytrynowy) (Karpagam i Nagalakshmi 2014). Alternatywnym mechanizmem solubilizacji mikrobiologicznej jest uwalnianie jonów H^+, niektóre bakterie produkują kwasy

nieorganiczne, tj.: siarkowy, azotowy, czy węglowy, jak również substancje chelatujące, lecz to produkcja kwasów organicznych występuje najczęściej. Solubilizacja mikrobiologiczna nieorganicznych form fosforu może przebiegać także przy udziale uwalnianych przez komórki mikroorganizmów enzymów i enzymolizę (Alori i in. 2017).

Znanymi przykładami PSB są *Arthrobacter, Bacillus megaterium, Rhodococcuserythropolis* i *Serratiamarcescens*wytwarzające kwasy organiczne oraz *Acidothiobacillusferrooxidans* i *Thiobacillus ferrooxidans* wytwarzające kwasy mineralne (Saeid, Labuda i in. 2012). Z kolei do przykładowych PSF należy wiele gatunków grzybów z rodzajów *Aspergillus* i *Penicillium* (Karpagam i Nagalakshmi 2014).

Obecność mikroorganizmów PSM, które mają właściwości stymulujące wzrost roślin (PGPB) wspomaga produkcję fitohormonów, proliferację korzenia i produkcję regulatorów wzrostu, co skutkuje poprawą absorbcji wody i składników odżywczych (Karpagam i Nagalakshmi 2014).

5. Efektywność bio-nawozów fosforowych

W badaniach Saeid i in. 2013 przedstawiono skuteczność zwiększania dostępności fosforu przez solubilizację kości drobiowych przy użyciu *Bacillus megaterium*. Wskazano, iż zaszczepienie bakteriami gleby zawierającej 1-10% w/w kości i przemywanie jej pożywką mikrobiologiczną umożliwia uwolnienie 1,5 do 3,3 razy więcej P_2O_5, niż przemywanie wodą destylowaną niezaszczepionego podłoża zawierającego taką samą ilość kości (Saeid i in. 2013).

W badaniach Wyciszkiewicz i in. 2015 przedstawiono wpływ bio-nawozu fosforowego uzyskanego dzięki PSB roztwarzającym kości drobiowe. W hodowli hydroponicznej pszenicy z dodatkiem bio-nawozu masa sucha roślin wzrosła o 44% względem grupy rosnącej na czystej wodzie i o 26% względem grupy rosnącej na wodzie z dodatkiem konwencjonalnego nawozu. Inne parametry roślin były na poziomie porównywalnym z nawozem komercyjnym. Rośliny rosnące na bio-nawozie charakteryzowały się, względem grupy rosnącej na czystej wodzie, większą o 53% długością części nadziemnej, większą o 66% długością korzenia i o 33% intensywniejszym zielonym kolorem liści. W przypadku testów kiełkowania na ziemi uniwersalnej, w której zasiano rzeżuchę, aplikacja bio-nawozu spowodowała uzyskanie podobnych parametrów roślin jak przy zastosowaniu nawozu komercyjnego, a względem roślin podlanych samą wodą, wzrost suchej masy roślin o 23% oraz wzrost intensywności zielonego koloru roślin o 33% (Wyciszkiewicz i in. 2015).

6. Podsumowanie

W perspektywie kilkudziesięciu najbliższych lat będziemy musieli zmierzyć się z narastającym problemem fosforowym. W związku z ograniczonymi ilościami pokładów fosforytu konieczne jest opracowanie metod i technologii zawracania i odzysku fosforu, traconego w gospodarce liniowej. Jego akumulacja w surowcach odpadowych oraz potrzeba właściwego gospodarowania rosnącej ilości odpadów sprawiają, iż to właśnie osady z oczyszczalni ścieków, popioły, kości, ości, czy mączki mięsno-kostne są dobrym i odnawialnym źródłem tego cennego pierwiastka. Przyszłe prace powinny koncentrować się na opracowaniu metod waloryzacji odpadowych surowców wtórnych o podwyższonej zawartości fosforu na produkty nawozowe.

Aktualnie przykłada się dużą wagę do aspektów ekologicznych opracowywanych technologii. Jako alternatywa dla klasycznego uwalniania fosforu z surowców fosforowych możliwe jest zastosowanie naturalnych mikroorganizmów glebowych mających za zadanie solubilizowanie nierozpuszczalnych fosforanów występujących w surowcach odpadowych. Pozwala to ograniczyć ilość wytwarzanego odpadowego fosfogipsu. Solubilizacja fosforu i produkcja auksyn przez PSB mają wysoki potencjał, przez co PSB mogą być stosowane jako bionawozy i bioinokulanty.

7. Literatura

Alori E., Glick B.R., Babalola O.O., 2017. Microbial Phosphorus Solubilization and Its Potential for Use in Sustainable Agriculture. Frontiers in Microbiology 8, 971: 1-8.

Cichy B., Jaroszek H., Paszek A., 2014. Cadmium in phosphate fertilizers; ecologial and economical aspects. Chemik 68, 10: 837-842.

Czech T., Baran A., Wieczorek J., 2014. Zawartość metali ciężki w glebach i roślinach z terenu gminy Borzęcin (Województwo małopolskie). Inżynieria Ekologiczna 37: 89-98.

Gambuś F., Wieczorek J., 2012. Polution of fertilizers with heavy metals. Ecological Chemistry Eng. 19, 4-5: 353-360.

Główny Urząd Statystyczny, 2018. Raport Ochrona środowiska 2018.

Günther S., Grunert M., Müller S., 2018. Overview of recent advances in phosphorus recovery for fertilizer production. Engineering in life sciences 18, 7: 434-439.

Huygens D., SaveynH.G.M., 2018. Agronomic efficiency of selected phosphorus fertilizers derived from secondary raw materials for European agriculture, A meta-analysis. Agronomy for Sustainable Development 38, 52: 1-14.

Jastrzębska M., Saeid A., Kostrzewska M.K., Baśladyńska S., 2018. New phosphorus biofertilizers from renewable raw materials in the aspect of cadmium and lead contents in soil and plants. Open Chemistry 16: 35-49.

Karpagam T., Nagalakshmi P.K., 2014. Isolation and characterization of phosphate solubilizing microbes from agricultural soil. International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences 3, 3: 601-614.

Marshall Shepherd J., 2019. What comes next? Science Advances 5: 1-2.

Mar S. S., Okazaki M., 2012. Investigation of Cd contents in several phosphate rocks used for the production of fertilizer. Microchemical Journal 104: 17-21.

Nogalska A., Chen L., Sienkiewicz S., Nogalski Z., 2014. Meat and bone meal as nitrogen and phosphorus supplier to cereals and oilseed rape. Agricultural and Food Science 23, 1:, 19-27.

Poluszyńska J., Ślęzak E., 2015. Możliwości odzysku fosforu z osadów ściekowych. Scientific Works of Institute of Ceramics and Building Materials 22: 44-55.

Report on Critical Raw Materials and the Circular Economy, 2018. COMMISSION STAFF WORKING DOCUMENT.

Roy E.D., 2017. Phosphorus recovery and recycling with ecological engineering: A review. Ecological Engineering 98: 213-227.

Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu.

Saeid A., 2018. Phosphorus microbial solubilization as a key for phosphorus recycling in agriculture, In: Phosphorus Recovery and Recycling. InTechOpen, Z. Tao, Ed.

Saeid A., Chojnacka K., 2012. Wykorzystanie mikroorganizmów w wytwarzaniu nawozów fosforowych. Przemysł Chemiczny 91, 5: 956–958.

Saeid A., Labuda M., Chojnacka K., Górecki H., 2012. Procesy biotechnologiczne w wytwarzaniu nawozów fosforowych. Przemysł Chemiczny 91, 5: 952–955.

Saeid A., Labuda M., Chojnacka K., Górecki H., 2013. Ocena właściwości użytkowych nowego bionawozu fosforowego. Przemysł Chemiczny 92, 7: 1311-1314.

Saeid A., Prochownik E., Dobrowolska-Iwanek J., 2018. Phosphorussolubilization by Bacillusspecies. Molecules 23, 2897: 1-18.

Smol M., Kulczycka J., Kowalski Z., 2016. Sewage sludge ash (SSA) from large and small incineration plants as a potential source of phosphorus - Polish case study. Journal of Environmental Management 184: 617-628.

Staroń A., Kowalski Z., Banach M., Wzorek Z., 2010. Sposoby termicznej utylizacji odpadów z przemysłu mięsnego. Chemia, Czasopismotechniczne 1: 323-332.

Stella M., Syahren A.M., 2016. Application of phosphate solubilising microorganisms to increase the solubilisation of rock phosphates in soil. Journal of Tropical Agriculture and Food Science 44, 1: 9-18.

Stępień A., Wojtkowiak K., 2015. Effect of meat and bone meal on the content of microelements in soil, wheat grains and oliseed rape seeds. Journal of Elementology 20, 4: 999-1010.

Sultenfuss J.H., Doyle W.J., 1999. Functions of phosphorus in plants. Better Crops 83, 1: 6-7.

Talboys P.J., Heppell J., Roose T., Healey J.R., Jones D.L., Withers P.J.A., 2016. Struvite: a slow-release fertiliser for sustainable phosphorus management? Plant Soil 401: 109–123.

Ulrich A.E., 2019. Cadmium governance in Europe's phosphate fertilizers: Not so fast? Science of the Total Environment 650: 541-545.

Wołejko E., Łozowicka B., Kaczyński P., Konecki R., Grobela M., 2017. The influence of chemical protection on the content of heavy metals in wheat (Triticum aestivum L.) growing on the soil enriched with granular sludge. Environmental Monitoring and Assessment 189: 424.

Wuana R.A., Okieimen F.E., 2011. Heavy metals in contaminated soils: A review of sources, chemistry, risks, and best available strategies for remediation. International Scholarly Research Network Ecology: 1–20.

Wyciszkiewicz M., Saeid A., Górecki H., Chojnacka K., 2015. New generation of phosphate fertilizer from bones, produced by bacteria. Open Chemistry 13: 951-958.

Wyciszkiewicz M., Saeid A., Samoraj M., Chojnacka K., 2017. Solid-state solubilization of bones by B. megaterium in spent mushroom substrate as a medium for a phosphate enriched substrate. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 92: 1397-1405.

Wpływ wygrzewania stali C45 na zmiany struktury oraz właściwości mechanicznychw warstwie wierzchniej materiału stosowanego w elementach układu kierowniczego

Krzysztof Surma [(1)]

[1] Wydział Mechaniczny, Politechnika Wrocławska
Krzysztof Surma: 231127@student.pwr.edu.pl

Streszczenie
Praca poświęcona została analizie wpływu wygrzewania stali dostarczonej w stanie surowym do kuźni, w temperaturze kucia wynoszącej 1150℃ na zwiększenie warstwy odwęglonej i zmianę twardości warstwy wierzchniej. Analizę przeprowadzono na kęsie kuźniczym dostarczonym w postaci pręta walcowego o średnicy ϕ50, następnie poddano ją wygrzewaniu w piecu komorowym. Kolejnym etapem było przygotowanie zgładów do badania i przeprowadzenie ich na mikroskopie świetlnymOlympus GX51, uprzednio trawiąc próbki za pomocą roztworu Nitalu 3% (3% HNO_3 w C_2H_5OH (Rożniata i in. 2014)), co pozwoliło zobaczyć poszczególne struktury uzyskane po wygrzewaniu i hartowaniu. Twardość mierzona była za pomocą twardościomierza Brinelladla materiału przed hartowaniem oraz twardościomierzem Vickersa LM 100AT. Przeprowadzone badania oraz analiza otrzymanych wyników pozwoliła na określenie wpływu wygrzewania stali C45 na wielkość warstwy odwęglonej i zmianę jej właściwość w warstwie wierzchniej.

Słowa kluczowe: C45, badanie metalograficzne, pomiar twardości stali, wpływ wygrzewania

Influence of heating C45 steel on changes in structure and mechanical and physicalproperties in the surfacelayer of materialused in steeringcomponents

Summary
The work is devoted to the analysis of the influence of annealing of steel delivered in the raw state to the smithy, at the forging temperature of 1150℃ to increase the decarburized layer and change the hardness of the surface layer. The analysis was carried out on a forging bill supplied in the form of a cylindrical bar with a diameter of ϕ50, then it was subjected to annealing in a chamber furnace. The next stage was preparing the samples for examination and carrying them out using the Olympus GX51 light microscope, previously digesting the samples with a 3% Nital solution (3% HNO_3 in C_2H_5OH (Rożniata et al., 2014)), which allowed to see the individual structures obtained after heating and hardening . The hardness was measured using a Brinell hardness tester for the material before hardening and a Vickers hardness tester LM 100AT. The tests carried out and the analysis of the obtained results allowed to determine the effect of heating C45 steel on the size of the decarburized layer and change its property in the surface layer.

Keywords: C45, metallographic examination, steel hardness measurement, heating effect

1. Wstęp

Wytwarzanie elementów przy wykorzystaniu metody kucia metalu metodą matrycową oparte jest na przeprowadzeniu szeregu operacji, począwszy od przygotowania materiału, przez ich wygrzewanie po wykonanie gotowego elementu. Do podstawowych etapów kucia zaliczamy: podgrzanie materiału do temperatur, w których możliwe jest jego formowanie za pomocą matrycy, formowanie w matrycy podgrzanego materiału oraz ostatni etap polegający

na uzyskiwaniu odpowiednich właściwości mechanicznych za pomocą przeprowadzonej obróbki cieplnej (Sińczak 2010) (Vorel i in. 2015). Podczas wygrzewania stali do temperatury kucia wynoszącej 1150°C dochodzi do zjawiska odwęglenia powierzchni materiału, którepowoduje obniżenie wytrzymałości warstwy wierzchniej, a co za tym idzie elementy te są narażone na wszelkiego typu wady powierzchniowe. Dla stali C45 wartość strefy odwęglonej wynosi około 0,2 mm (Mikłaszewicz 2014) (PN-EN ISO 3887:2018).

Stal C45 (stal podeutektoidalna) jest jedną z najczęściej wykorzystywanych w przemyśle kuźniczym stali do produkcji średnio obciążonych elementów. Stosowana do ulepszenia cieplnego stal konstrukcyjna wysokiej jakości charakteryzująca się łatwością obróbki. Wykorzystywana do wytwarzaniaelementów maszyn i urządzeń średnio obciążonych, m. in. wrzeciona, koła zębate, drążki, osie i wały, wały silników elektrycznych, tarcze, śruby, dźwignie, korkociągi, do produkcji elementów ważnych charakteryzujących się dobrymi właściwościami mechanicznymi, które są niezbędne do prawidłowego funkcjonowania układu. Stal tę można poddawać hartowaniu w celu zwiększenia twardości warstwy wierzchniej materiału. Skład chemiczny stali C45 (W. nr 1.0503) jest zgodny z normą zestawiającą stale konstrukcyjne niestopowe PN-3/H-84019 oraz zgodnie z normą o stalach niestopowychPN- EN-10200/2003 (Tabela 11.) (Dobrzański 2006) (PN-EN ISO 10020:2003).

Tabela 11. Skład chemiczny stali C45 zgodny z normą PN-EN-10200/2003 (Chmielewski 2019)

Dodatek stopowy	**C**	**Al**	**S**	**P**	**Cu**	**Ni**	**Si**	**Mn**	**Cr**	**Mo**	**Ti**
Ilość dodatku	0,42 ÷ 0,5	$< 0{,}03$	$\leq 0{,}04$	$\leq 0{,}04$	$\leq 0{,}3$	$\leq 0{,}3$	0,1 ÷ 0,4	0,5 ÷ 0,8	$\leq 0{,}3$	$\leq 0{,}1$	$< 0{,}005$

Ze względu na dobre właściwości mechaniczne po hartowaniu stal ta wykorzystywana jest, jako materiał do wytwarzania części układu kierowniczego, będącego jednym z kluczowych elementów układów występujących w samochodach osobowych. Równocześnie jest on układem narażonym na częste występowanie uszkodzeń, co jest związane m. in. z warunkami panującymi na drogach czy prawidłowym doborem materiałów i ich obróbką.Materiał ten jest wykorzystywany również do produkcji elementów przenoszenia napędu (sprzęgła Cardana) oraz wałka rozrządu będącym istotnym elementem silnika, odpowiadającym za zamykanie i otwieranie zaworów dolotowych oraz wylotowych (Rimpell i in. 2004). W związku z tym materiał ten powinien charakteryzować się odpowiednimi parametrami mechanicznymi przy zachowaniu odpowiednich właściwości plastycznych z ciągliwym rdzeniem. Równocześnie powinien być trwały i niezawodny. Odpowiedni dobór obróbki materiału dopasowany do jego składu chemicznego pozwala

uzyskać wymaganą mikrostrukturę, a co za tym idzie wymagane właściwości (Rożniata i in. 2015) (Panasiuk 2017). Obróbka cieplna zwykła polega na przeprowadzeniu procesu hartowania w celu uzyskania wymaganych właściwości mechanicznych i fizycznych przy zabiegach cieplno chemicznych, plastycznych czy magnetycznych. Stal nagrzewa się do temperatury o 30 do 50°C powyżej temperatury A_3 w przypadku stali podeutektoidalnej. Następnie w celu uzyskania struktury martenzytycznej chłodzimy stal z prędkością krytyczną w celu uzyskania przemiany bezdyfuzyjnej (Pomykała i in. 2016).

2. Materiały i metodyka badania – badania laboratoryjne

Badanie metalograficzne zostało przeprowadzone na mikroskopie świetlnym Olympus GX51 po uprzednim wyszlifowaniu wygrzanych próbek i wytrawieniu ichroztworem Nitalu 3%, co pozwoliło określić ich strukturę. Po wygrzaniu próbek materiały te zostały poddane badaniu twardości za pomocą twardościomierza Brinella przed ich zahartowaniem. Po zahartowaniu próbki zostały poddane próbie twardości Vickersa za pomocą twardościomierza typu LM 100AT przy obciążeniu 100 g. Do badania został wykorzystany kęs kuźniczy (Rys. 11 (a)) wykonany ze stali C45, który został pocięty na 4 próbki (Rys. 11. (b)) w celu wygrzania stali w odpowiedniej temperaturze, a następnie zahartowaniu ich.

(a) (b)

Rys. 11. Badany materiał w postaci dostarczonych kęsów (a) i próbki pocięte za pomocą maszyny Struers Secotom-50 (b)

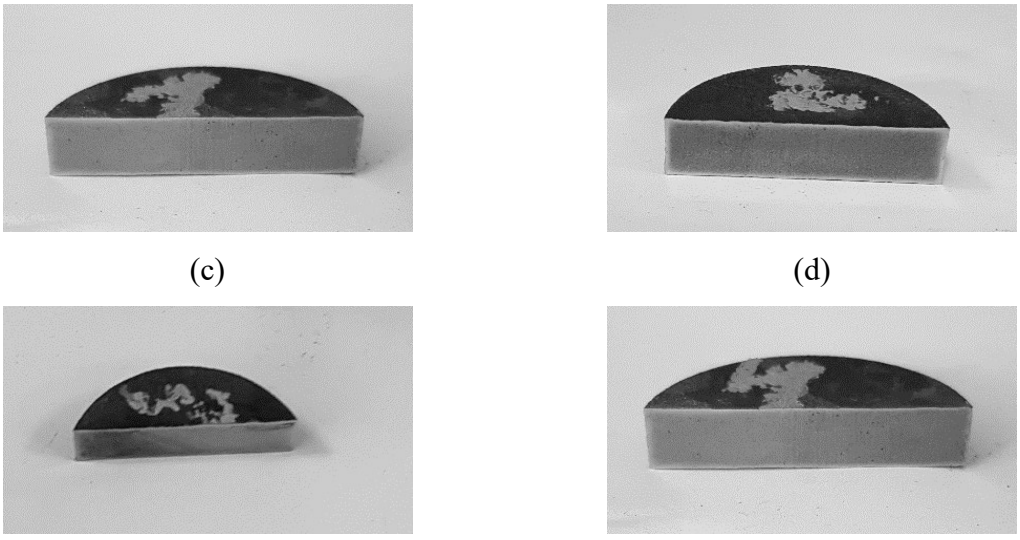
Po pocięciu materiału za pomocą maszyny do cięcia Struers Secotom-15/-50 i wyszlifowaniu ich powierzchni za pomocą szlifierki Struers LabPol-2materiał ten był wygrzewany w temperaturze 1150°Cw 4 etapach.Następnie po nagrzaniu (Rys. 12.) i wychłodzeniu próbek zostały one poddane polerowaniu i szlifowaniu za pomocą szlifierki Struers LabPol-2 oraz polerki Presi Minitech 233 w celu sprawdzenia ich struktury i określenia wielkości warstwy odwęglonej powstałej na skutek wygrzewaniaw kolejnych etapach (Rys. 13.(a) do Rys. 13.(d)). Próbki zostały wytrawione za pomocą roztworu Nitalu 3% co pozwoliło zaobserwować uzyskaną strukturę za pomocą mikroskopu świetlnego Olympus. Przygotowane zgłady zostały przedstawione na Rys. 13. (a) do Rys. 13 (d). Następnie przeprowadzono proces hartowania z temperatury 860°C przez schłodzenie w wodzie. Przeprowadzony proces został przedstawiony w Tabela 12.

Tabela 12. Kolejność przeprowadzonych operacji przygotowania stali C45

Kolejność przeprowadzonych operacji	Czas [min]
Wygrzewanie próbek 1, 2, 3 i 4 w temperaturze 1150℃	20
Chłodzenie próbek na wolnym powietrzu	15
Wygrzewanie próbek 2, 3 i 4 w temperaturze 1150℃	20
Chłodzenie próbek na wolnym powietrzu	15
Wygrzewanie próbek 3 i 4 w temperaturze 1150℃	20
Chłodzenie próbek na wolnym powietrzu	15
Wygrzewanie próbki 4 w temperaturze 1150℃	20
Chłodzenie próbek na wolnym powietrzu	15
Nagrzewanie pieca do temperatury około 860^0C	-
Nagrzewanie próbek w temperaturze 860^0C	30
Hartowanie próbek w wodzie	-

Rys. 12. Próbki po jednokrotnym wygrzaniu w piecu w temperaturze 1150℃ przez 20 min

(a) (b)

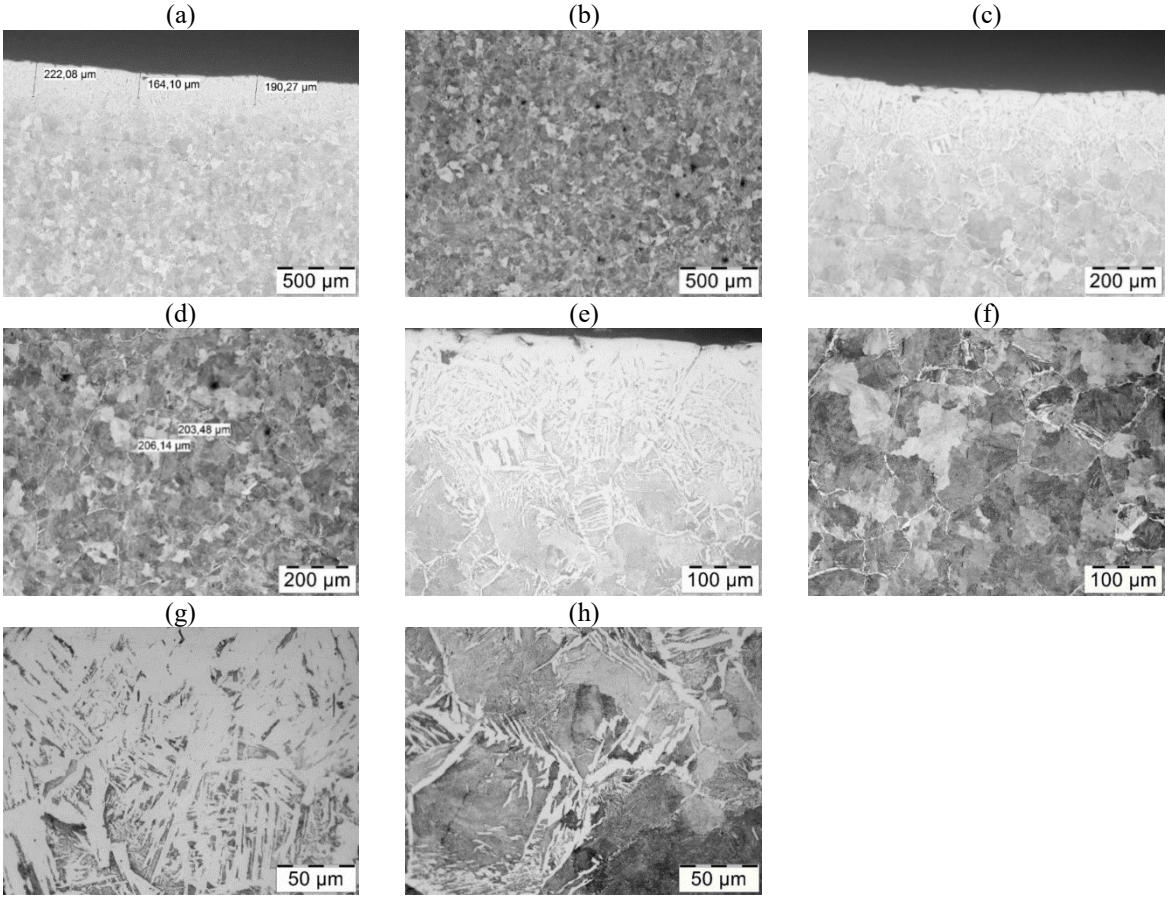


(c) (d)

Rys. 13.Przygotowane zgłady metalograficzne do zmierzenia warstwy odwęglonej przy użyciu mikroskopu optycznego: (a) próbka po jednokrotnym wygrzewaniu, (b) próbka po dwukrotnym wygrzewaniu, (c) próbka po trzykrotnym wygrzewaniu oraz (d) próbka po czterokrotnym wygrzewaniu

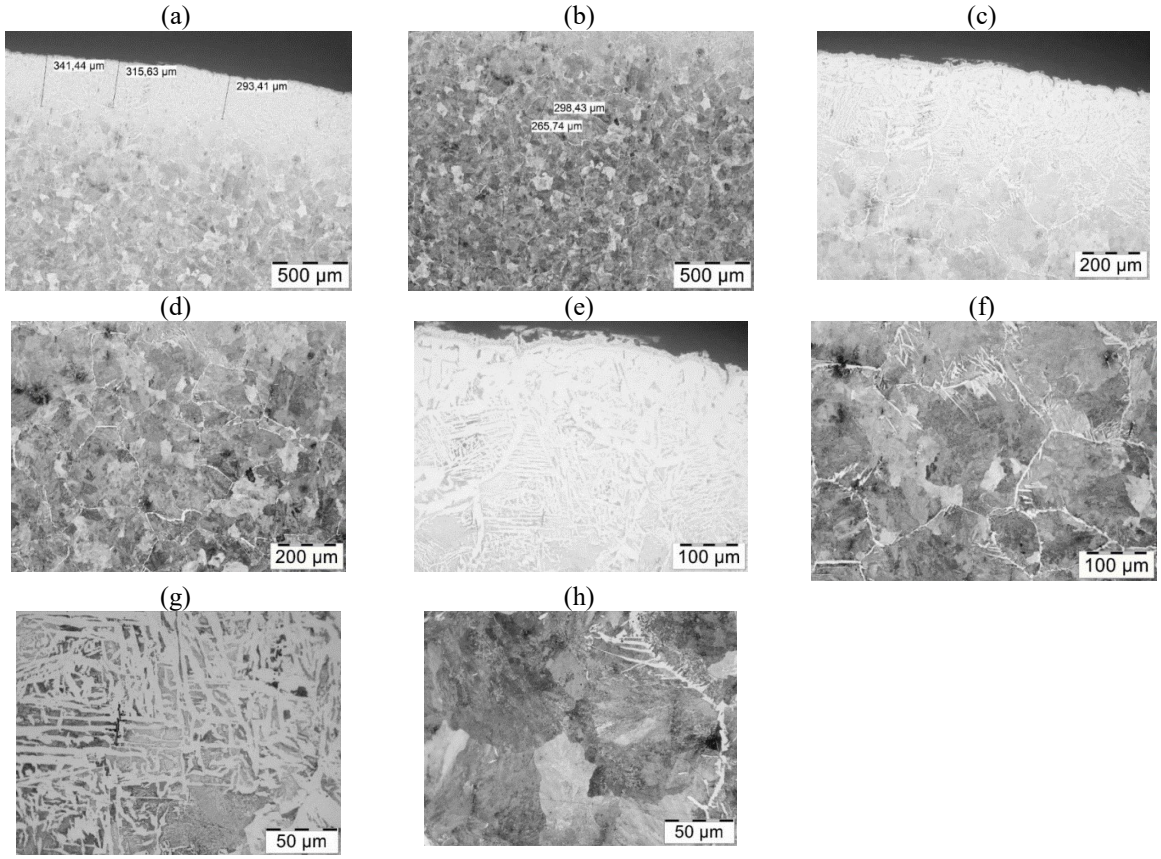
Po jednokrotnym wygrzaniu próbek można zaobserwować strukturę perlityczno-ferrytyczną z widocznymi wydzieleniami ferrytu znajdującego się na granicach ziaren byłego austenitu (Rys. 14. b/d/f/h). Jego obecność ma zasadniczy wpływ na właściwości mechaniczne i fizyczne materiału. Ze względu na wygrzewanie materiału do temperatury

kucia można zaobserwować znaczny rozrost ziaren w materiale (Rys. 14. d). Jest to zjawisko niepożądane, ze względu na fakt, iż jest to stal drobnoziarnista, czyli rozrost ziaren podczas procesu austenityzacji jest anormalnym rozrostem ziarna. Wpływ na strukturę końcową, a co za tym idzie wielkość ziarna odkuwki ma proces kucia, w wyniku, którego uzyskuje się wymaganą drobnoziarnistą strukturę.Znaczącym elementem jest wielkość warstwy odwęglonej, polegającej na spadku zawartości węgla w warstwie wierzchniej elementu po przeprowadzonej obróbce cieplnej czy podczas wyżarzania (Rys. 14. a/c/e/g). Jak można zaobserwować na Rys. 14. a. warstwa odwęglona osiągnęła rozmiar ok. 0,19 mm, gdzie dopuszczalna warstwa wynosi 0,2 mm (graniczna wielkość warstwy, w której można zastosować proces śrutowania warstwy odwęglonej). Jest to warstwa, w której zostaje praktycznie sama struktura miękkiego ferrytu (Rys. 14. g), a co za tym idzie następuje spadek twardości warstwy wierzchniej. Prócz tego można zauważyć strukturę byłego austenitu zarysowanego granicą ziaren perlitu i strukturę ferrytu płytkowego wewnątrz tych ziaren – strukturę Widmannstättena (Rys. 14.f/h).



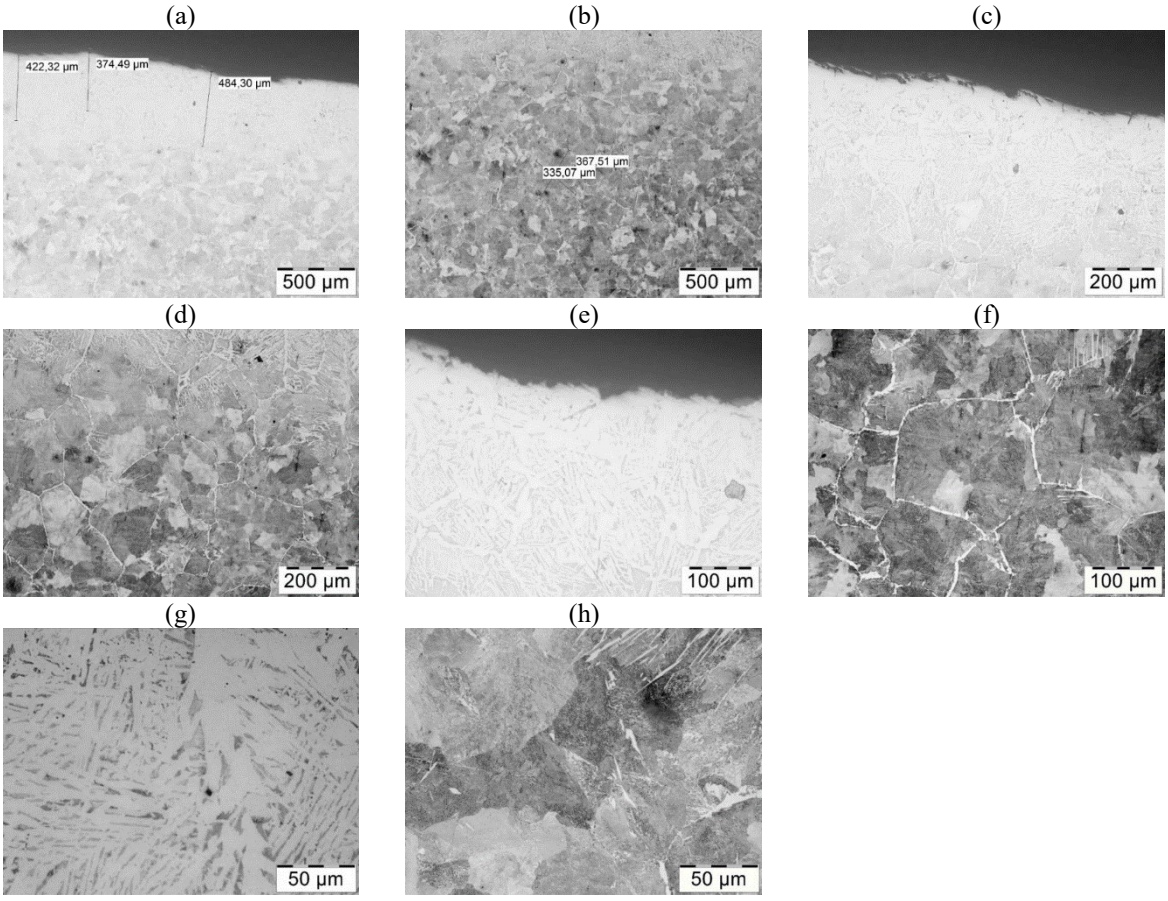
Rys. 14. Mikrostruktura stali C45 po jednokrotnym wygrzewaniu w temperaturze 1150°C, wytrawione Nitalem 3%: (a) grubość warstwy odwęglonej na powierzchni wygrzewanego materiału (pow. 50x), (b) struktura perlityczno-ferrytyczna (pow. 50x), (c) grubość warstwy odwęglonej (pow. 100x), (d) wielkość ziaren perlitu w μm (pow. 100x), (e) grubość warstwy odwęglonej (pow. 200x), (f) gruboziarnisty perlit (pow. 200x), (g) ferryt w warstwie odwęglonej (pow. 500x), (h) struktura perlitu z widoczną strukturą Widmannstättena (pow. 500x)

Po dwukrotnym wygrzaniu próbek można zaobserwować strukturę perlityczno-ferrytyczną z widocznymi wydzieleniami ferrytu znajdującego się na granicach ziaren byłego austenitu (Rys. 15. b/d/f/h). Wraz z kolejnym wygrzewaniem materiału w temperaturze kucia można zaobserwować dalszy rozrost ziaren – dalszy anormalny rozrost ziaren (Rys. 15. b). Zaobserwować można również dalszy rozrost wielkości warstwy odwęglonej z 0,19 do warstwy o głębokości 0,32 mm (Rys. 15. a). Powstało nadmierne odwęglenie warstwy wierzchniej materiału, w którym nie można przeprowadzić usunięcia warstwy odwęglonej w wyniku procesu śrutowania. Jest to znaczna wada materiału mająca wpływ na strukturę warstwy wierzchniej po procesie hartowania. Duże znaczenie ma też wielkość warstwy wierzchniej uwzględnionej jako naddatek na obróbkę skrawaniem –wielkość naddatku może przewyższyć wartość strefy odwęglonej(Rys. 15. g). W Tabela 13. możemy zaobserwować spadek twardości warstwy wierzchniej w porównaniu do próbki wygrzewanej jednokrotnie. Prócz tego można zauważyć strukturę byłego austenitu zarysowanego granicą ziaren perlitu i strukturę ferrytu płytkowego wewnątrz tych ziaren – strukturę Widmannstättena (Rys. 15. h).



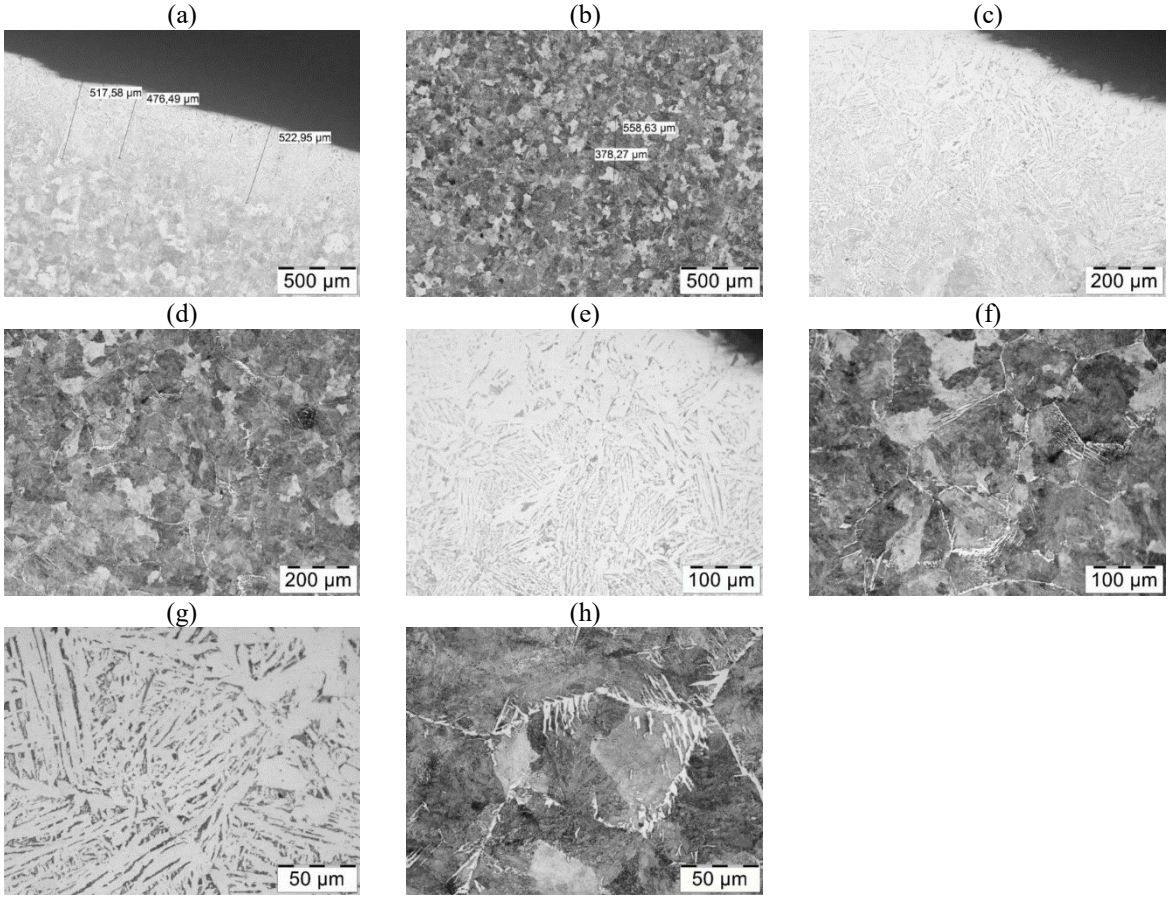
Rys. 15. Mikrostruktura stali C45 po dwukrotnym wygrzewaniu w temperaturze 1150°C, wytrawione Nitalem 3%: (a) grubość warstwy odwęglonej na powierzchni wygrzewanego materiału (pow. 50x), (b) wielkość ziaren perlitu w μm (pow. 50x), (c) grubość warstwy odwęglonej (pow. 100x), (d) struktura perlityczno-ferrytyczna (pow. 50x), (e) grubość warstwy odwęglonej (pow. 200x), (f) gruboziarnisty perlit (pow. 200x), (g) ferryt w warstwie odwęglonej (pow. 500x), (h) struktura perlitu z widoczną strukturą Widmannstättena (pow. 500x)

Trzykrotne wygrzanie materiału spowodowało gwałtowniejszy rozrost ziaren podczas austenityzacji stali drobnoziarnistej, a co za tym idzie uzyskana struktura również miała końcowe ziarno grubsze (Rys. 16. b). Zauważalny również został wpływ wygrzewania na zmniejszenie zawartości węgla w warstwie wierzchniej, a co za tym idzie zwiększeniem się warstwy odwęglonej osiągając wartość ok. 0,427 mm (Rys. 16. a). Wielkość tej warstwy świadczy o znacznym przegrzaniu materiału i nadmiernym jej odwęgleniu. Brak możliwości usunięcia tej warstwy za pomocą śrutowania wpłynie negatywnie na jej strukturę po hartowaniu, a co za tym idzie pogorszeniu właściwości materiału. Zbytnie przegrzanie materiału traktowane jest, jako znaczna wada mająca wpływ na właściwości mechaniczne i fizyczne warstwy wierzchniej. W Tabela 13. można zauważyć, że wraz z pogłębieniem się tej warstwy zmniejszyła się twardość materiału. Wielkość warstwy odwęglonej została przedstawiona na Rys. 16. a/c/e/g, natomiast struktura perlityczna z wielkością ziarna i pojawiająca się strukturą Widmannstättena została przedawniona na Rys. 16. b/d/f/h.



Rys. 16. Mikrostruktura stali C45 po trzykrotnym wygrzewaniu w temperaturze 1150°C, wytrawione Nitalem 3%: (a) grubość warstwy odwęglonej na powierzchni wygrzewanego materiału (pow. 50x), (b) wielkość ziaren perlitu w μm (pow. 50x), (c) grubość warstwy odwęglonej (pow. 100x), (d) struktura perlityczno-ferrytyczna (pow. 50x), (e) grubość warstwy odwęglonej (pow. 200x), (f) gruboziarnisty perlit (pow. 200x), (g) ferryt w warstwie odwęglonej (pow. 500x), (h) struktura perlitu z widoczną strukturą Widmannstättena (pow. 500x)

Czterokrotne wygrzewanie stali C45 spowodowało dalszy rozrost ziaren podczas austenityzacji co odbiło się negatywnie na strukturze poprzez zwiększenie ziarna perlitu (Rys. 17. b). Wielkość warstwy odwęglonej osiągnęło wartość ponad dwukrotnie wyższą niż tą, która została dopuszczona zgodnie z normą PN-EN ISO 3887:2018-03 i wynosiła około 0.506 mm (Rys. 17. a). W przypadku tej próbki nie występuje możliwość usunięcia warstwy wierzchniej w procesie śrutowania – w tym przypadku należało zastosować obróbkę skrawaniem przy uwzględnieniu dużej ilości naddatku materiału.Próbka ta osiągnęła najniższą wartość twardości w warstwie wierzchniej (Tabela 13.). Wielkość warstwy odwęglonej została przedstawiona na Rys. 17. a/c/e/g, natomiast struktura perlityczna z wielkością ziarna i pojawiająca się strukturą Widmannstättena została przedawniona na Rys. 17. b/d/f/h.



Rys. 17. Mikrostruktura stali C45 po czterokrotnym wygrzewaniu w temperaturze 1150°C, wytrawione Nitalem 3%: (a) grubość warstwy odwęglonej na powierzchni wygrzewanego materiału (pow. 50x), (b) wielkość ziaren perlitu w μm (pow. 50x), (c) grubość warstwy odwęglonej (pow. 100x), (d) struktura perlityczno-ferrytyczna (pow. 50x), (e) grubość warstwy odwęglonej (pow. 200x), (f) gruboziarnisty perlit (pow. 200x), (g) ferryt w warstwie odwęglonej (pow. 500x), (h) struktura perlitu z widoczną strukturą Widmannstättena (pow. 500x)

Po preparatyce i badaniu metalograficznym stali C45 wykonanym po wygrzewaniu materiał ten został poddany badaniu twardości za pomocą twardościomierza Brinella w stanie przed hartowniczym. Na próbce zostało wyznaczonych 5 miejsc, w których przeprowadzono

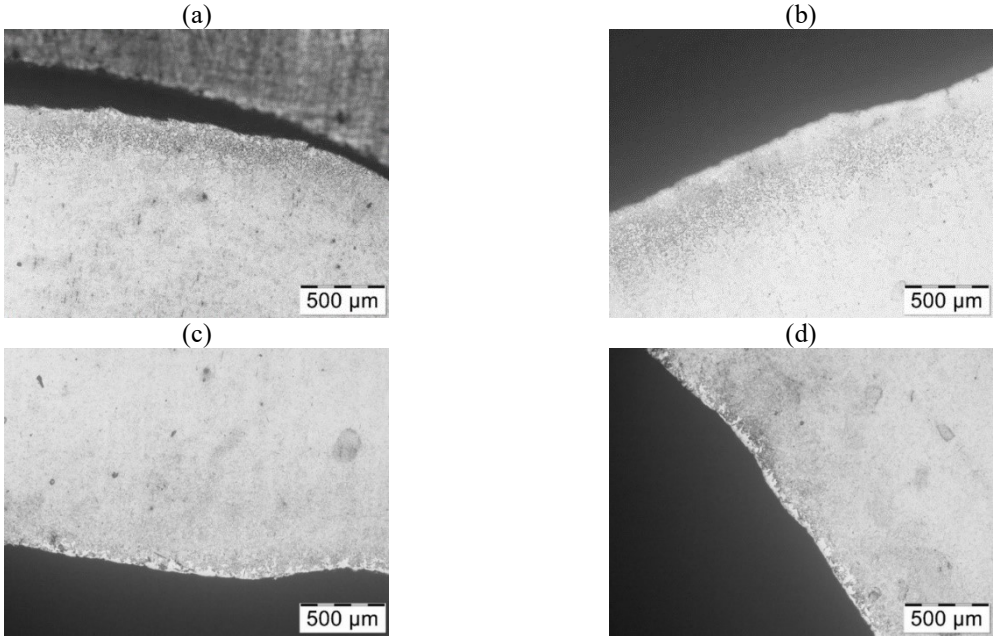
pomiar i wyciągnięto z nich wartość średnią uzyskanej twardości warstwy wierzchniej. Jak widać w Tabela 13 twardość próbki 1 i 2 nie różnią się w sposób znaczący. Nagły spadek zauważalny jest w przypadku próbki nr 3, gdzie widać spadek o ponad 21 HV w porównaniu do próbki pierwszej, czy też w przypadku próbki 4, w której różnica ta wynosi prawie 53 HV. Twardości struktur są w miarę stabilne przy powierzchni w wyznaczonych punktach pomiarowych, w których w nieznaczny sposób odbiegają od siebie.

Tabela 13. Twardość wierzchniej warstwy odwęglonej zmierzona za pomocą twardościomierza Brinella

Ilość prób \ nr próbki	Próbka 1	Próbka 2	Próbka 3	Próbka 4
1	222	201	178	151
2	203	202	202	145
3	217	203	200	167
4	206	202	182	169
5	201	206	188	172
Średnia HB30	209,8	202,8	190,0	160,8
Średnia HV	220,9	212,8	199,1	168,0

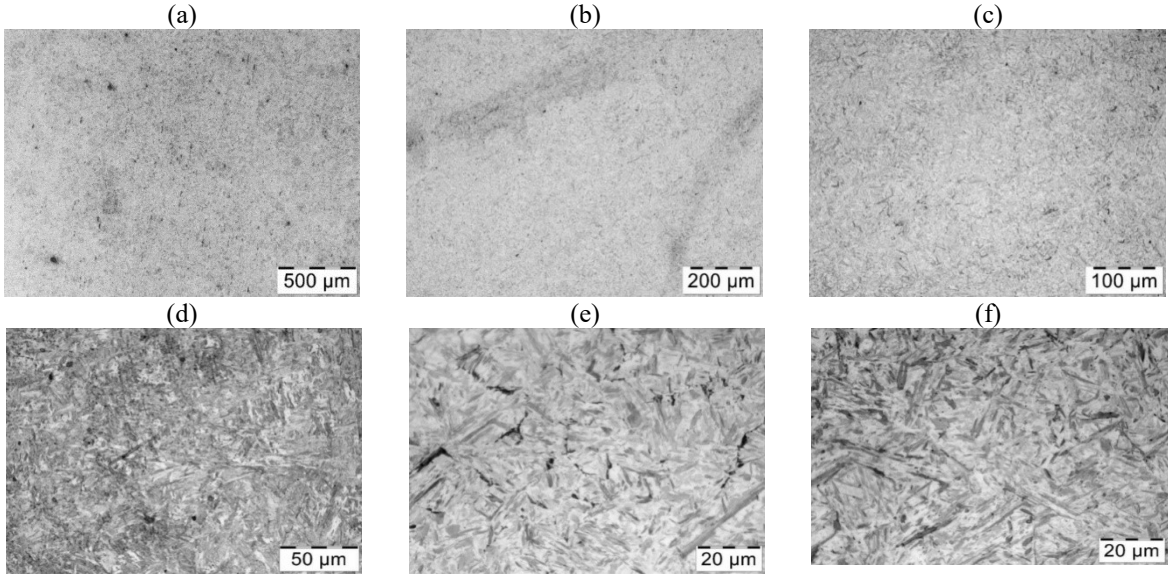
3. Pomiary twardości warstwy wierzchniej – metoda Vickersa

Po przeprowadzeniu pomiarów twardości materiał został wygrzany w piecu w temperaturze 860°C przez 20 min, a następnie został zahartowany w wodzie w celu schłodzenia go do temperatury pokojowej z prędkością krytyczną tak, by nie dopuścić do zajścia przemiany dyfuzyjnej. Dzięki temu uzyskano strukturę martenzytu dla badanej stali. Ponownie przeprowadzono preparatykę próbek w celu przeprowadzenia badania metalograficznego. Zaobserwowana na mikroskopie świetlnym uzyskana struktura pozwoliła zaobserwować jak znaczący wpływ na warstwę wierzchnią ma ilość wygrzań, ich czas oraz temperatura, w której są przeprowadzane. Na Rys. 18. a do Rys. 18. d można zaobserwować uzyskaną strukturę na powierzchni stali C45. Widoczny jest brak struktury martenzytycznej na powierzchni spowodowany brakiem węgla w strukturze. Widać, że wraz z kolejnym wygrzaniem w zahartowanej strukturze martenzyt pojawia się coraz dalej od powierzchni. Jest to zjawisko negatywne, ponieważ uzyskana struktura charakteryzuje się znacznie mniejszymi właściwościami mechanicznymi niż w przypadku materiału, gdzie warstwa ta się nie pojawiła, lub została usunięta po przeprowadzonej obróbce śrutowania.



Rys. 18.Struktura martenzytyczna stali C45 po zahartowaniu (zgłady trawione Nitalem 3%) w temperaturze 860°C (pow. 50x) z widoczną warstwą odwęgloną dla próbek po: (a) jednokrotnym wygrzaniu, (b) dwukrotnym wygrzaniu, (c) trzykrotnym wygrzaniu oraz (d) czterokrotnym wygrzaniu

Widoczne odwęglenie w strukturze ma znaczący wpływ na zwiększenie ilości austenitu szczątkowego w hartowanej stali. Jak można zauważyć na kolejnych zdjęciach uzyskana struktura martenzytyczna przyjęła morfologię martenzytu listwowego, charakteryzującego się mniejszą skłonnością do występowania na granicy listew austenitu szczątkowego. Na Rys. 19 (a) do Rys. 19(e) przedstawiono uzyskaną strukturę martenzytu listwowego, czyli wymaganej struktury zapewniającej odpowiednie właściwości mechaniczne oraz wytrzymałościowe.



Rys. 19. Struktura martenzytyczna stali C45 po zahartowaniu w temperaturze 860°C, zgłady trawione Nitalem 3%: (a) martenzyt listwowy z widocznymi wypaleniami w strukturze (pow. 50x), (b) struktura martenzytyczna w pow. 100x, (c) struktura martenzytu listwowego w pow. 200x, (d) struktura martenzytu listwowego z widocznymi wydzieleniami austenitu szczątkowego (pow. 500x), (e i f) martenzyt listwowy z wydzieleniami austenitu szczątkowego (pow. 1000x)

Kolejność wygrzań materiału miała znaczący wpływ na zmianę twardości warstwy wierzchniej. Przeprowadzono pomiar twardości przy użyciu twardościomierza Vickersa LM 100AT przy nacisku wynoszącym 100 g. Ze względu na dokładność pomiaru dla każdej próbki przeprowadzono pomiary w 15 punktach na odległości od 0,02 do 2,3 mm, z zagęszczeniem pomiarów przy warstwie wierzchniej. Uzyskano 4 tabele z wynikami, na których zobaczyć można poszczególny rozkład twardości od początkowej warstwy w głąb (od Tabela 14. doTabela 17. Można zauważyć, że wraz z kolejnym wygrzewaniem materiału malała twardość warstwy powierzchni materiału. Jest to zjawisko niepożądane, ze względu na warunki, w jakich elementy wykonane z tego materiału pracująoraz w jak istotnych układach występują. Na Rys. 20można zauważyć, że wraz z ilością wygrzań twardość powierzchniowa jest mniejsza.Jednakże wszystkie próbki wraz z zagłębieniem się w materiał wykazują coraz wyższe wartości twardości, które są związane z otrzymaną strukturą martenzytyczną. Ze względu na ilość zagłębień w próbkach można stwierdzić, że realnie odzwierciedlają zachowanie się materiału kutego poddanego procesowi hartowania.

Tabela 14. Wyniki pomiarów twardości pierwszej próbki za pomocą twardościomierza Vickersa LM 100AT

	Odległość	Twardość HV	HRC
1	0,0266	226	0
2	0,0466	228	0
3	0,0656	243	20,7
4	0,0859	292	28,7
5	0,106	383	39,1
6	0,125	427	43,4
7	0,146	446	45,1
8	0,165	485	48,1
9	0,183	496	49,0
10	0,205	531	51,3
11	0,305	584	54,4
12	0,806	731	61,4
13	1,31	767	62,8
14	1,8	768	62,9
15	2,31	770	64,5

Tabela 15. Wyniki pomiarów twardości drugiej próbki za pomocą twardościomierza Vickersa LM 100AT

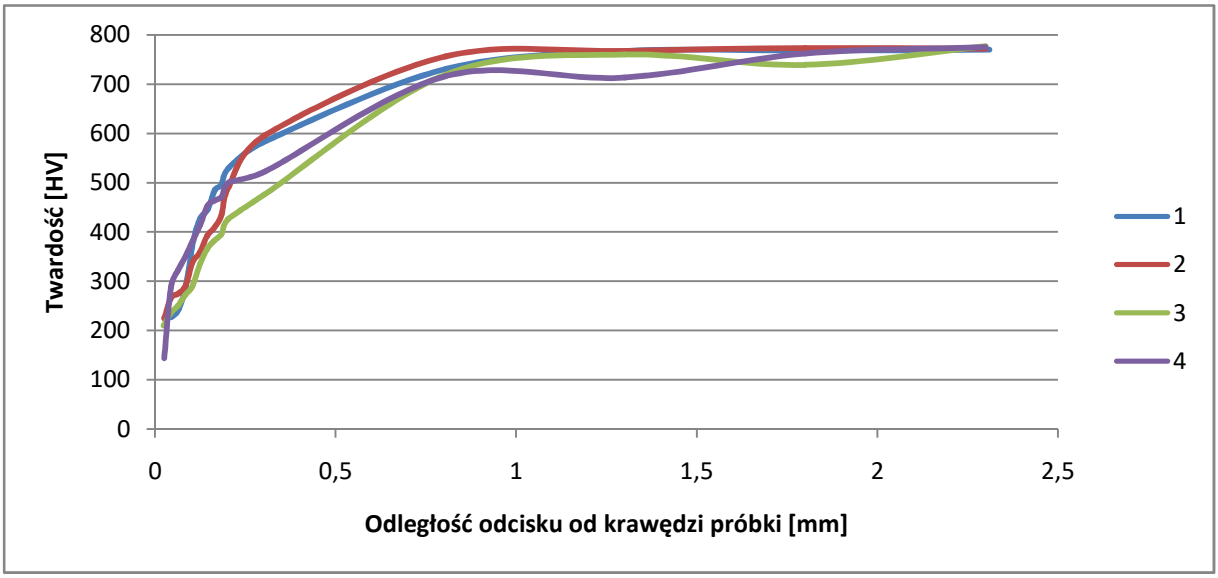
	Odległość	Twardość HV	HRC
1	0,0254	224	0
2	0,0439	266	24,9
3	0,0645	275	26,0
4	0,0844	292	28,7
5	0,104	339	34,3
6	0,124	358	36,3
7	0,144	392	40,0
8	0,165	410	41,8
9	0,184	435	44,1
10	0,204	492	48,6
11	0,304	596	55,0
12	0,804	756	62,4
13	1,3	767	62,8
14	1,8	773	63,0
15	2,3	772	64,6

Tabela 16. Wyniki pomiarów twardości trzeciej próbki za pomocą twardościomierza Vickersa LM 100AT

	Odległość	Twardość HV	HRC
1	0,0239	210	0
2	0,0432	235	0
3	0,0634	250	22,4
4	0,0841	272	25,7
5	0,103	290	28,5
6	0,124	334	33,8
7	0,144	365	37,1
8	0,164	382	39,0
9	0,184	396	40,4
10	0,203	426	43,2
11	0,304	476	47,4
12	0,804	719	61,0
13	1,3	760	62,5
14	1,8	739	61,7
15	2,3	777	65,0

Tabela 17. Wyniki pomiarów twardości czwartej próbki za pomocą twardościomierza Vickersa LM 100AT

	Odległość	Twardość HV	HRC
1	0,0253	144	0
2	0,044	288	28,2
3	0,0636	322	32,4
4	0,0849	351	35,7
5	0,104	382	39,0
6	0,125	413	42,1
7	0,145	453	45,6
8	0,165	464	46,5
9	0,185	472	47,1
10	0,205	501	49,2
11	0,305	523	50,6
12	0,804	716	60,8
13	1,3	713	60,7
14	1,8	762	62,6
15	2,3	775	64,9



Rys. 20. Wykres twardości próbek 1 do 4 po zahartowaniu przy obciążeniu 100 g na twardościomierzu Vickersa LM 100AT

4. Dyskusja i wnioski

Prawidłowo przeprowadzony proces wytwarzania odkuwek jest istotny z punktu widzenia nie tylko producenta, ale również użytkowników maszyn i urządzeń z nich wykonanych. Ze względu na istotność układu kierowniczego w samochodach zarówno osobowych, jak i ciężarowych istotnym faktem jest dobór odpowiednich parametrów przygotowania materiału, kucia i przeprowadzenia obróbki. Odpowiednio przeprowadzona obróbka pozwoli na uzyskanie niezbędnych do prawidłowego działania właściwości

mechanicznych i fizycznych (Wrożyna 2012). Istotna z punktu widzenia wytwarzania, zatem jest ścisła kontrola parametrów wygrzewania materiału, a co się z tym wiąże również ścisła kontrola odwęglania warstwy podczas wygrzewania. Jak można było zauważyć istnieje korelacja pomiędzy zmianą właściwości materiału a zwiększeniem warstwy odwęglonej. Wzrost temperatury austenityzowania podczas wygrzewania dla stali podeutektoidalnych wiąże się z anormalnym rozrostem ziaren austenitu. Ma to szereg negatywnych skutków, m. in. zwiększenie ilości austenitu szczątkowego powstającego podczas hartowania stali, czy też zwiększanie się ziaren struktury perlitycznej przy chłodzeniu stali z temperatury austenityzowania do temperatury otoczenia (Pidvysotskyy 2017).

Odwęglenie próbek 2, 3 oraz 4 było zbyt wysokie i niedopuszczalne dla elementów odpowiedzialnych. Wzrost ten związany był z warunkami nagrzewnia do kucia odkuwek czy przedkuwek (20 min w temperaturze 1150°C). W związku z tym należy wprowadzić czynności mające na celu usunięcie tej warstwy z materiału, m. in. poprzez nagrzanie wsadu w ochronnej atmosferze, poprzez przeprowadzenie obróbki skrawaniem, czy też nawęglaniu materiału podczas wygrzewania w celu ujednolicenia zawartości węgla w strukturze (Skowronek 2007). Obecnie kucie jest jedną z najefektywniejszych metod wykonywania spełniająca wysokie wymagania technologiczne, w przeciwieństwie do m. in. odlewania czy skrawania. Rozwój technologii kucia jest istotny z punktu widzenia zapewnienia wysokiej jakości wykonywanego wyrobu.

5. Literatura

Chmielewski D., 2019. C45 (1.0503). Kronos EDM. [w:] https://www.kronosedm.pl/stal-stal-c45-1-0503 [dostęp: 15.01.2019 r.]

Dobrzański L., 2006. Materiały inżynierskie i projektowanie materiałowe. Podstawy nauki o materiałach i materiałoznawstwo. Wydanie II. Wyd. Naukowo-Techniczne, Gliwie-Warszawa. 428-432.

Mikłaszewicz I., 2014. Odwęglenie a wady powierzchni główki szyny. Problemy Kolejnictwa 165 (2014): 85-96.

Panasiuk K., 2017. Proces technologiczny kucia półfabrykatu wałka rozrządu. Zeszyty Naukowe Akademii Morskiej w Gdyni 100 (2017): 141-151.

Pidvysotskyy V., Kuziak R., 2017. Modelowanie procesu termomechanicznego kucia odkuwek z uwzględnieniem stanu struktury. Prace Instytutu Metalurgii Żelaza 69 (2017): 37-52.

PN-EN 10020:2003. Definicja i klasyfikacja gatunków stali. Polski Komitet Normalizacyjny, 2003.

PN-EN ISO 3887:2018-03. Stale -- Określanie głębokości odwęglenia. Polski Komitet Normalizacyjny, 2018.

Pomykała K., Skibińska A., 2016. Hartowanie stali, klasyfikacja, skład i charakterystyka olejów hartowniczych. Nafta-Gaz 4 (72): 285-293.

Rimpell J., Betzer J.W., 2004. Podwozia samochodów. Podstawy konstrukcji. Wyd. KŁW, Warszawa. 28-37.

Rożniata E., Dziurka R., 2014. Kinetyka przemian fazowych przechłodzonego austenitu stali podeutektoidalnej 37MnCo6-4. Inżynieria materiałowa 1 (35): 25-30.

Rożniata E., Dziurka R., Górecki K., 2015. Analiza mikrostruktury stali podeutektoidalnej Co-Mo po ciągłym chłodzeniu z zakresu austenitu. Inżynieria materiałowa 6 (36): 414-418.

Sińczak J., 2010. Podstawy procesów przeróbki plastycznej. Wyd. AKAPIT, Kraków. 271-319.

Skowronek T., Wiencek K., Kazanecki J., 2007. Badania metalograficzne półwyrobów ze stali 100Cr6. Hutnik - Wiadomości Hutnicze 12 (2007): 668-674.

Vorel I., Vančura F., Pileček V., Jirkova H., Masek B., 2015. Material-Technological Modeling of C45 Steel Die Forgings. Procedia Engineering 100 (2015): 714-721.

Wrożyna A., Kuziak R., 2012. Opracowanie technologii produkcji odkuwek dla przemysłu motoryzacyjnego ze stalu węglowych i średniostopowych z zastosowaniem regulowanej obróbki cieplno-plastycznej i przyspieszonego kontrolowanego chłodzenia po kuciu. Prace Instytutu Metalurgii Żelaza 3 (2012): 3-16.

Koncepcja rozwoju osadnictwa mobilnego z wykorzystaniem morskich szlaków komunikacyjnych

Mikołaj Szurlej [(1)]

[1] Wydział Architektury, Politechnika Wrocławska
Mikołaj Szurlej: carskiszurlej@tlen.pl

Streszczenie
Celem pracy jest zaproponowanie nowego modelu osadnictwa oraz zaprezentowanieprojektu przykładowej mobilnej jednostki wielofunkcyjnej. Model zakłada możliwość swobodnej, nieustannej zmiany lokalizacji, wykorzystując morskie szlaki komunikacyjne. Projekt opiera się na istniejącychzbiornikowcach, tym samym wpisując się w ideę recyklingu i ponownego wykorzystania przestarzałychfrachtowców. Modyfikacji podlega przestrzeń pokładowa oraz zbiorniki ładunkowe. Strefy poszycia oraz modułu napędowego wychodzą poza zakres opracowania.Projekt ukazuje jedną zmożliwości przekształcenia starego statku transportowego na mały pływającyhabitat, zasiedlony przez około 600 mieszkańców z autonomiczną uprawą żywności, źródłem energii, produkcją przemysłową, podstawowymi usługami oraz przestrzenią publiczną. Dla poprawnego działania pojedynczy habitatwymaga stworzenia podobnych modeli o uzupełniających się funkcjach.

Słowa kluczowe: tankowiec, recycling, habitat, mobilność, osadnictwo

The concept of mobile settlement development using maritime routes

Summary
The aim of this paper is to propose a new model of human settlement as well as to present a hypothetic design of a mobile unit. We assume the possibility of permanent relocation with the use of maritime routes. The design is based on a standard tanker ship construction to preserve the idea of recycling and to reuse old transport fleet. We modify the deck space and tanks. The area of shell plating and drive module are beyond our interest. The design shows one of the possible transformations of the old transport ship into a small, mobile maritime colony settled by about 600 citizens with autonomous plant cultivation, source of energy, industrial production, basic services and public space. For optimal functionality the colony should coexist with units of complementary functions.

Keywords: tanker ship, recycling, habitat, mobility, settlement

1. Wstęp

Na przestrzeni wieków powstawały różne traktaty architektoniczne na temat nowatorskich koncepcji miast. Niektóre znalazły powszechne zastosowanie w architekturze, jak starożytne plany miast greckich kolonii w basenie Morza Śródziemnego według założeń Hippodamosa z Miletu (Morrison i in. 2018). Inne w mniejszym stopniu, jak renesansowy Filarete i jego miasta oparte o idealnie wykreślone okręgi oraz wielokąty, jak na przykład Sforzinada (Szpakowska 2013). Różnego rodzaju koncepcje utopijnych miast przysporzyły wiele sławy ich twórcom i są do tej pory omawiane w szkołach architektury, mimo że najczęściej nie sprawdziły się w rzeczywistości, jak np. New Harmony w Indianie (USA) projektu Roberta Owena (Reps 1965). Z kolei wielkie koncepcje miast z XX w. doskonale odpowiadały realnym potrzebom funkcjonalnym rosnącej liczby ludności isamochodów, lecz

wyrządziły z czasem nieodwracalne szkody w tkance społecznej przez niezamierzone potęgowanie patologii oraz utratę ludzkiej skali przestrzeni do życia. Razem zerą eksploracji kosmosu nastąpił gwałtowny rozwój koncepcji jednostek osadniczych naobcych planetach i statkach kosmicznych.Pomysł „Kroczącego Miasta" Rona Herrona (Herron 1966) miał odpowiadać na wyzwania przyszłości i konieczność mobilności, ze względu na wyczerpywanie się zasobów ziemi i zakładanej rabunkowej eksploatacji odległych planet. Powyższe przykładystanowiły inspiracje do stworzenia autorskiego mobilnego modelu osadnictwa.Wykorzystywałby on przestrzeń, graniczącą bezpośrednio z największymi zurbanizowanymi obszarami świata, stanowiącą 71% powierzchni naszej planety, jaką zajmuje darmowa sieć komunikacyjna wód oceanu światowego.

Dotychczasowe koncepcje zasiedlania oceanu są w większości bardzo futurystyczne. Jacque Fresco w swojej pracy „Designing the future"(Fresco 2007) przedstawia koncepcje wykorzystujące najnowsze rodzaje materiałów i złożone formy. PodobnieBuckminster Fuller, tworząc swoje projekty miast podwodnych, np. „Underwater City", opierał swoje wizje na nowatorskich rozwiązaniach konstrukcyjnych, ograniczających zużycie materiałów do minimum. Odmienną koncepcje zasiedlania oceanów reprezentują projekty sztucznych wysp, np. Artisanopolis. Wymienioneprzykładyzakładają tworzenie nowych obiektów od podstaw.

Celem pracy jest zarysowanie problemów, z jakimi trzeba się zmierzyć, tworząc nowy model rozwoju osadnictwa mobilnego, oparty na ponownym wykorzystaniu przestarzałych statków transportowych. Tak jak historycznie pierwsze wagony kolejowe były tylko w lekkim stopniu zmodyfikowanymi powozami konnymi, tak i w tym przypadku koncepcja jest oparta na idei wykorzystania istniejących rozwiązań technicznych z dziedziny transportu morskiego. W pracy pominięty jest aspekt poszukiwania futurystycznej formy na rzecz adaptacji istniejących rozwiązań, w myśl idei„cradle to cradle" oraz ochrony dziedzictwa przemysłowego.

2. Założenia

Model osadnictwa powinien odpowiadać na aktualne potrzeby społeczeństwa, przy wykorzystaniu istniejących rozwiązańtechnicznych. Bazując na badaniach z różnych dziedzin, wyróżnionocztery kluczowe zagadnienia dotyczące zarówno makro-, jak i mikro-otoczenia człowieka w kontekście osadnictwa. Zaproponowany projekt stara się na nie odpowiedzieć.

- Problem ograniczonej przestrzeni a wzrost populacji

Nowoczesne koncepcje redukujące transport indywidualny na rzecz zbiorowego, ograniczające emisję CO2, a także minimalistyczne wzorce mieszkalnictwa, są odpowiedzią na zwiększanie zagęszczenia ludności miast (Clark 2015). Postulowana przez światową społeczność naukową zrównoważona reorganizacja przestrzeni między innymi ma za zadanie powstrzymać zawłaszczanie terenów przyrody pod siedziby ludzkie poprzez ograniczenie się do obszarów od wieków zdominowanych przez człowieka, które ponownie miałyby stać się najbardziej atrakcyjne do życia. Działania te są w równie dużym stopniu odpowiedzią na wciąż rosnącą liczbę ludności, szczególnie krajów rozwijających się jak Angola, Indonezja, Nigeria, Pakistan czy Tanzania oraz państw z populacją powyżej miliarda ludzi jak Chiny i Indie, w których obserwuje się dodatkowo dynamiczny wzrost gospodarczy (Roser i in. 2017). Występujący tam problem ograniczonej przestrzeni rodzi zapotrzebowanie na alternatywne rozwiązania osadnicze.

Proponowanym rozwiązaniem problemu ograniczonej przestrzeni jest wykorzystanie istniejących morskich szlaków wodnych i jednostek o nich pływających oraz zmodernizowanie ich tak, aby spełniały dodatkowe funkcje. Biorąc pod uwagę aktualne problemy z utylizacją starych statków handlowych, jak np. wrakowisko w zatoce Nouadhibou w Mauretanii (Mambra 2019), zakłada się renowację tych jednostek w celu ponownego użycia do nowo wyznaczonych zadań. Ze względu na duże rozmiary mogłyby one stać się podstawą kolejnej rewolucji osadniczej, czyli przenoszenia się populacji z przeludnionej strefy brzegowej stałego lądu na mobilne platformy rozsiane po oceanie światowym. Transportowiec przekształcony na mobilną jednostkę osadniczą mógłby nie tylko stanowić alternatywę dla miejskich ośrodków na lądzie, ale też dowolnie zmieniać swoje położenie na najbardziej atrakcyjne dla mieszkańców, w jednym miesiącu dokując np. w porcie w Tokio, a w kolejnym na Alasce lub w Dubaju.

- Zmiana klimatu

Według badań wraz ze zmianą klimatu, następuje nasilenie niekorzystnych zjawisk pogodowych, które negatywnie wpływają na rolnictwo (EPA 2018). Rodzi to konieczność rozwiązania problemu wyżywienia rosnącej populacji. Coraz częściej dochodzi też do katastrof naturalnych (USGS 2018). Dodatkowo podnoszenie się poziomu wód (Lindsey 2018) jest zagrożeniem dla mieszkańców stref nabrzeżnych. Pojawia się, zatem kwestia ewakuacji ze stref zagrożonych, a także zapewnienia schronienia dla ofiar kataklizmów.

Rozwiązaniem w myśl idei pływających miast może być wykorzystanie części zbiorników ładunkowych na wertykalne farmy żywności i mieszkania dla uchodźców, które

miałyby dostęp do zasobów energii słonecznej, wiatrowej i wodnej (siłownie na fale i prądy morskie), dzięki czemu zapewniłyby wyżywienie mieszkańcom habitatu. W miarę potrzeb mogłyby również przemieszczać się wnajbardziej newralgiczne punkty na świecie, aby sprzedawać swoje plony lub być schronieniem dla osób poszkodowanych przez kataklizmy i klęski głodu.

- Energia

Jednym z głównych problemów energetycznych świata jest wyczerpywanie się złóż paliw kopalnych. Przykładowo według najnowszych raportów opłacalnie dostępne zapasy węgla w Stanach Zjednoczonych przy obecnym poziomie eksploatacji wystarczą na około 30 lat (EIA 2017). Ponadto energia z tych źródeł potęguje efekt cieplarniany i powoduje szkody w środowisku naturalnym.Chcąc zahamować szkodliwe efekty wykorzystywania kopalin, światowym trendem jest zwracanie się w stronę alternatywnych źródeł energii odnawialnej. Niestety tylko energia geotermalna ma charakter stały, w przeciwieństwie do słonecznej i wiatrowej, gdzie mamy doczynienia z nieprzewidywalnością i okazjonalnymi niedoborami lub nadwyżkami prądu, którego nie potrafimy efektywnie magazynować.

Jednym z głównych problemów pływających miast również jest energia. Wielkie statki transportowe zasilane są ropą naftową. Dlatego myśląc o energii wkontekście nowoczesnych pływających miast należy skupić się przede wszystkim na bezemisyjności rodzaju zasilania. Kolejną główną cechą napędu przyszłości powinna być niezależność odzmiennych warunków pogodowych.

Mając na uwadze oba powyższe problemy jednym z najlepszych rodzajów napędu wydaje się być silnik wykorzystujący ogniwa wodorowe. Statek jest wystarczająco duży na tę jednostkę. Obecnie w Japonii energia wiatrowa zaczyna być wykorzystywana do produkcji wodoru napotrzeby nowo powstającej sieci stacji wodorowych obsługujących rosnącą liczbę aut o tym napędzie (Azzaro-Pantel 2016). Na oceanie mogłaby powstać sieć stacji przerabiających morską wodę na wodór dający się zmagazynować i rozdysponowywać do podpływających jednostek.

- Zmiana modelu społeczeństwa

Kolejną kwestią do poruszeniajest zmieniający się model nowoczesnego społeczeństwa. W obecnych czasach ludzie nie są już przywiązani ani do miejsca zamieszkania, ani do zatrudnienia.Podczas swojego życia nowe pokolenie będzie najprawdopodobniej kilkukrotniezmieniać branżę, aby przetrwać na nowym rynku pracy (Peyton-Jones 2014).

Współczesne społeczeństwo staje się w coraz większym stopniu mobilne, nieprzywiązane do miejsca ani krewnych (OECD 2018). Po części jest to spowodowane

nowoczesnymi formami komunikacji, które pozwalają utrzymywać regularny kontakt na nieograniczone odległości. Ponadto model globalizacjiopiera się na wolnej wymianie dóbr i usług w skali ogólnoświatowej.

Zaproponowany model odpowiada na zachodzące zmiany społeczne, czyniąc mobilną całą jednostkę osadniczą w makroskali. Do tej pory migracja nie obejmowała infrastruktury miejskiej, a jedynie człowiek przemieszczał się pomiędzy ośrodkami. Zgodnie z założeniami morskiego modelu osadnictwa, podróż zmieniłaby swój charakter, łącząc cechy życia osiadłego z koczowniczym. Mieszkańcy statku mieliby stałe miejsca pracy i zamieszkania, ale cały kompleks osadniczy wraz z produkcją pożywienia byłby mobilny. Współczesna sieć internetowa daje również możliwość pracy zdalnej.

3. Opis koncepcji

Mając na uwadze opisane w części problemowej zjawiska, zaproponowany model stara się odpowiedzieć przynajmniej po części na każde z wymienionych zagadnień.

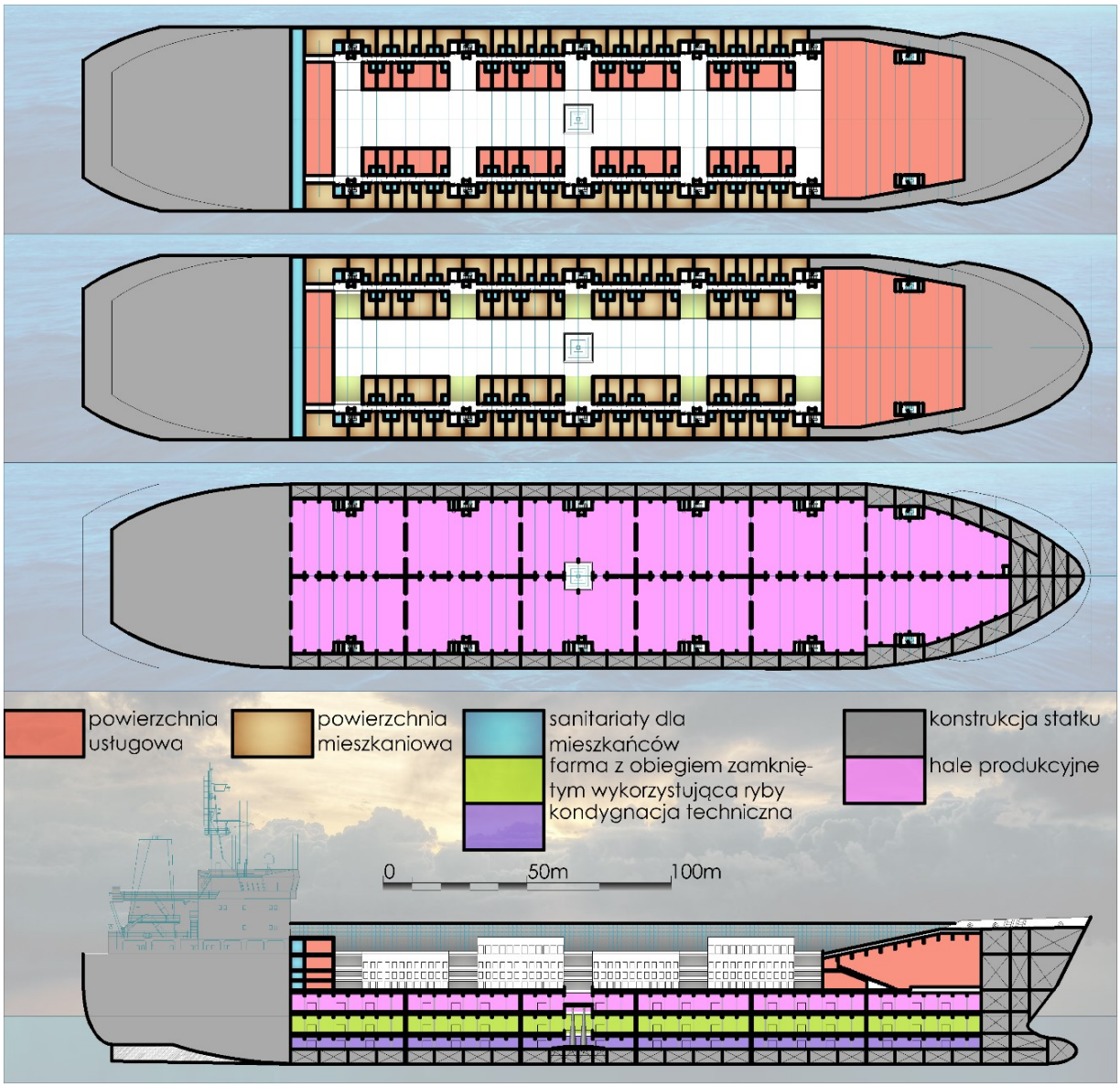
- Wybór jednostki i funkcji

Podstawowym założeniem jest bazowanie na istniejącej flocie handlowej, co wpisuje się w zasady zrównoważonego rozwoju, które kierują zwiększony wysiłek w stronę recyklingu, dzięki któremu stare rzeczy nie są już dla nas odpadem, lecz komponentem o nowej funkcji (Bać 2014). Idea znajduje swoje odzwierciedlenie w podstawowym założeniu zaproponowanego modelu. Dodatkowo projekt wpisuje się we współczesny nurt ochrony dziedzictwa przemysłowego.

Największy potencjał pod kątem osadniczym, głównie ze względu na wyporność i kubaturę, stanowią duże statki transportowe – masowce, kontenerowce i tankowce. Są one projektowane tak, aby spełniały konkretne normy transportu morskiego, które umożliwiają swobodne korzystanie z istniejącej infrastruktury. Dlatego klasy jednostek często określa nazwa kanału, przez które są one w stanie przepłynąć (np.Panama lub Suez). Szerokość statku jest kluczowa dla projektowanego modelu. Po pierwsze, definiuje najmniejszy wymiar projektowy, który w największym stopniu ogranicza decyzje projektowe. Po drugie, wpływa na mobilność, blokując lub umożliwiając wykorzystywanie infrastruktury skracającej drastycznie czas podróży morskiej np. z Singapuru do Londynu.

W celu zwiększenia autonomiczności jednostka mieszkaniowa posiada zróżnicowane przestrzenie na funkcje podstawowe: handel, drobne rzemiosło, zdrowie, oświatę od przedszkola do studiów wyższych (realizowanych za pośrednictwem sieci internetowej), sale widowiskowo-sportową, pomieszczenia biurowe, ogrody oraz plac publiczny. Model zakłada wykorzystanie dawnych zbiorników ładunkowych, jako farmy wertykalne połączone

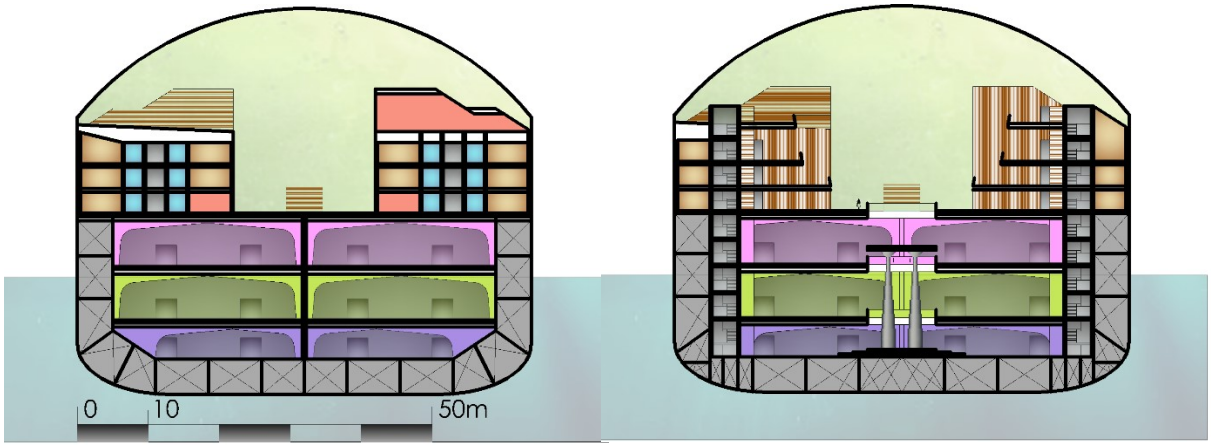
w zamkniętym obiegu z hodowlą ryb, pomieszczenia techniczno-gospodarcze, magazyny oraz hale przemysłowe, które pożytkują czas transportu na obróbkę produktu.



Rys. 3. Przekrój podłużny i rzuty kondygnacji (opracowanie własne)

Konstrukcja i przestrzeń produkcyjna

Bazując na dostępnych projektach zbiornikowców przyjęte wymiary modelu to: 350 m długości, 64 m szerokości i 40 m wysokości (Rys. 1) Puste zbiorniki tankowca planuje się wypełnić lekką konstrukcją ramową z drewna klejonego o rozpiętości 24 m i rozstawie modułowym co 5,1 m dla zmniejszenia grubości stropów. Wymiary są zintegrowane z drewnianą szkieletową konstrukcją zabudowy mieszkaniowo-usługowej na pokładzie. Pod pokładem znajdują się 3 kondygnacje o wysokości w świetle kolejno 6,5 m, 6,5m i 4,6m oraz poszycie statku dodatkowo wzmocnione dla lepszej współpracy z nowymi elementami.



Rys. 4. Przekroje poprzeczne (opracowanie własne)

- Przestrzeń publiczna i mieszkalno-usługowa

Przyjętaszerokość statkuzadecydowała o tym, żewzaproponowanym modelu istnieje jeden głównyciąg pieszy skupiający aktywności społeczne i obsługujący całą zabudowę mieszkaniową. Decyzję uzasadnia przykład miast zakładanych na prawie lubeckim, tj. Elbląg, Münster czy Lubeka, z rynkiem okształcie liniowym, który może współcześnie funkcjonować równie efektywnie, co najpopularniejsze w Europie prostokątne rynki-ringi lokalizowane na prawie magdeburskim (Tołwiński 1947). Stosując sprawdzone przez wieki rozwiązania, przestrzenie usługowe zlokalizowane są w parterach po obu stronach alei, dzięki czemu mają możliwość wystawienia na zewnątrz stoisk i siedzisk.Aby nie być uzależnionym od zmiennych warunków pogodowych w modelu zastosowano hermetyczne przezierne przykrycie całej powierzchni pokładu (Rys. 2). Przez ten zabieg przestrzeń publiczna może być efektywniej wykorzystywana i bardziej ekonomiczna w utrzymaniu poprzez brak konieczności sprzątania po każdym sztormie. Dodatkowo zamknięcie umożliwia stworzenie ogrodów z większą swobodą doboru roślin, ubogacających wnętrze urbanistyczne. Wprowadzenie zieleni poprawia mikroklimat, nie tylko produkuje tlen i redukuje dwutlenek węgla, ale też jest czynnikiem stabilizującym temperaturę i filtruje szkodliwe dla organizmu pyły. Flora ma duży wpływ na komfort psychiczny człowieka, wspierając jego rozwój i rekonwalescencję. Aby wszystko funkcjonowało harmonijnie, do modelu wprowadzono również faunę w postaci np. dżdżownic i pszczół. Wszystko to ma za zadanie odzwierciedlić sprawnie funkcjonujący ekosystem środowiska lądowego.

Projektując główny podłużny plac publiczny dla jednostki osadniczej, warto również zwrócić uwagę na kąt wewnętrzny zabudowy po obu stronach. W modelu wynosi on ~ 45°(Rys., 2) co ma na celu zbudowanie harmonijnego wnętrza urbanistycznego w ludzkiej skali, aby zachęcać do spędzania tam wolnego czasu i przez to sprzyjać

interakcjom mieszkańców jednostki osadniczej. Wzmożona aktywność w miejscach publicznych ma za zadanie budować zdrową społeczność, która jest podstawą korzystnych warunków do życia w każdym mieście

Zaprojektowany model zakłada, że na statku mieszkać będzie około 600 osób w 120 rodzinach-podgrupach, co wynika z idei zrównoważonego habitatu (Bać 2011). Mała populacja ma sprzyjać procesom samorządnym oraz zmniejszać zjawiska patologiczne poprzezzwiększoną samokontrolę społeczeństwa. Zabudowa mieszkaniowo-usługowa jest zbudowana ze zróżnicowanych wielkością komórek, wpisujących się w jednolity moduł konstrukcyjny.

- Instalacje techniczne

Moduł napędowy statku to silnik nowej generacji, wykorzystujący ogniwa wodorowe, uzupełniane w sieci stacji wytwarzających, które wykorzystują energię wiatrową do produkcji paliwa z wody. Dodatkowo stosowane są baterie słoneczne oraz turbiny wiatrowe, wspierające działanie głównego generatora. Wszystkie odpady podlegają segregacji i przynajmniej wstępnemu recyklingowi, aby następnie sprzedać je na lądzie, jako wartościowy surowiec. Woda pitna pozyskiwana jest z odsalania wody morskiej, przy maksymalnym ponownym wykorzystaniu wody szarej oraz retencjonowanej wody deszczowej. Wentylacja opiera się na mieszanym działaniu systemu grawitacyjnego, uruchamianego w korzystnych warunkach poprzez otwieranie wlotów w kopule z polimerów fluorowych (ETFE), oraz w pełni mechanicznego, który zaczyna działać głównie w niesprzyjających warunkach pogodowych, aby zredukować zużycie energii.

4. Podsumowanie

Zaproponowany model to tylko jedna z możliwości przekształcenia starego tankowca.Użytkowanie statku, jako mobilnego obozu dla uchodźców, ofiar kataklizmów, szpitala, więzienia, fabryki lub uniwersytetu, którego studenci mieliby okazję zwiedzić cały świat podczas swojego toku nauczania to już niezamknięty samowystarczalny system, lecz wyspecjalizowany zespół o określonych funkcjach, wymagającyścisłej współpracy z innymi jednostkami, które byłyby na przykład wertykalnymi farmami żywności, hodowlami ryb, mobilnymi „stacjami paliw" przetwarzającymi wodę na wodór dla reszty floty lub nawet dla lądowej części świata. Na morzach i oceanach czekają nieprzebrane zasoby energii odnawialnej oraz niewykorzystanej przestrzeni, która wyczekuje nowej roli adekwatnej do obecnych ludzkich potrzeb i możliwości.

5. Literatura

Bać A., 2016. Zrównoważenie w architekturze. Od idei do realizacji na tle doświadczeń kanadyjskich. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej.

Bać A., 2014. Idea zrównoważenia i jej wybrane przejawy. Architectus 2, 38: 3-14.

Bać Z., 2011. Habitaty - zrównoważony rozwój. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej.

BMBF (Bundesministerium für Bildung und Forschung), 2011. Industrie 4.0, https://www.bmbf.de/de/zukunftsprojekt-industrie-4-0-848.html (dostęp on-line:. 07.04.2019r.)

Clark G., 2015. Korzyści związane z intensyfikacją zabudowy: rozwiązania dla rozwijających i „kurczących się" miast, Urban Land Institute. https://europe.uli.org/wp-content/uploads/sites/127/ULI-Documents/Density-2-Report_Q7_PL_LR-6July2016.pdf (dostęp on-line:.07.04.2019r.)

EIA (U.S. Energy Information Administration), 2017. How much coal is in the United States. https://www.eia.gov/energyexplained/index.php?page=coal_reserves (dostęp on-line:. 07.04.2019r.)

Azzaro-PantelC., 2016. Yokohama partnership to test green hydrogen supply chain, Elsavier. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1464285916300931 (dostęp on-line:. 07.04.2019r.)

EPA (United States Environmental Protection Agency), 2018. Agriculture and Climate. https://www.epa.gov/agriculture/agriculture-and-climate (dostęp on-line:. 07.04.2019r.)

Fresco J., Meadows R., 2007. Designing the future, The Venus Project. https://pl.scribd.com/document/354207711/Jacque-Fresco-Designing-the-Future-pdf (dostęp on-line:. 07.04.2019r.)

Herron, R., 1966., The Walking City on the Ocean.

Lindesey, R., 2018. Climate Change: Global Sea Level. https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-global-sea-level (dostęp on-line:. 07.04.2019r.)

Mambra, S., 2019, 10 Largest Ship Graveyards in the World, Marine Environment. https://www.marineinsight.com/environment/10-largest-ship-graveyards-in-the-world/ (dostęp on-line:. 07.04.2019r.)

OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development), 2018. Social-Mobility-2018-PolicyBrief. https://www.oecd.org/els/soc/Social-Mobility-2018-PolicyBrief.pdf (dostęp on-line:. 07.04.2019r.)

Peyton-Jones, T., 2014. The Future of Work: Jobs and Skills in 2030, UKCES. https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/303335/the_future_of_work_key_findings_edit.pdf (dostęp on-line:. 07.04.2019r.)

Reps, J., 1965. The Making of Urban America: A History of City Planning in the United States. Princeton.

Roser, M., Ortiz-Ospina, E., 2017. World Population Growth.UN Population Database. https://ourworldindata.org/world-population-growth (dostęp on-line:.07.04.2019r.)

Szpakowska E., 2013. Charakterystyka wybranych przykładów miast idealnych, motywowanych wizją społeczną. częśćI. Przestrzeń i forma 19/2013: 177-204.

Tołwiński, T., 1947. Urbanistyka, Tom 1, Budowa miast w przeszłości. Warszawa.

USGS (United States Geological Survey), 2018. How can climate change affect natural disasters. https://www.usgs.gov/faqs/how-can-climate-change-affect-natural-disasters-1?qt-news_science_products=0#qt-news_science_products (dostęp on-line:.07.04.2019r.)

Zalewska, J. 2016. Industrie 4.0 – czwarta rewolucja przemysłowa. Wyzwanie dla systemów biznesowych, Lepszy Biznes. https://www.snp-poland.com/pl/lepszy-biznes/poradnik/industrie-40-czwarta-rewolucja-przemyslowa/ (dostęp on-line:. 07.04.2019r.)

O koncepcjach czasu- pogranicze fizyki i filozofii

Agnieszka Matylda Schlichtinger [(1)], Jan Mateusz Szyller [(1)]

[1] Wydział Fizyki i Astronomii, Uniwersytet Wrocławski
Agnieszka Matylda Schlichtinger: a.m.schlichtinger@gmail.com

Streszczenie
Problem czasu jest przedmiotem rozważań filozofów od tysiącleci. Niniejsza praca ma na celu przedstawić fizyczne oraz filozoficzne koncepcje dotyczące czasu, jak i ich analizę porównawczą. Omówione zostaną koncepty filozofów greckich, średniowiecznych oraz niemieckich filozofów krytycznych. Następnie przedstawione będą możliwe do matematycznego zobrazowania ujęcia czasu w fizyce, poczynając od najwcześniejszych i najbardziej elementarnych, a kończąc na współczesnych- powiązanych z ogólną teorią względności i mechaniką kwantową. Zestawiając chronologiczny rozwój koncepcji filozoficznych z fizycznymi nakreślony zostanie ogólny trend panujący w epistemologii czasu. Wnioski wysunięte na tej podstawie posłużą postawieniu odpowiednich pytań o dalszy rozwój pojęć zmienności i trwałości. Celem jest ukazanie problematyki pojęcia czasu na przestrzeni wieków w kontekście ewolucji poglądów na granicę pomiędzy filozofią a fizyką.

Słowa kluczowe: czas, czasoprzestrzeń, filozofia czasu, czas w fizyce

On concepts of time- one border between physics and philosophy

Summary
The problem of time has been the subject of philosophers' reflections for millennia. This work aims to present physical and philosophical concepts regarding time as well as their comparative analysis. The concepts of Greek philosophers, medieval philosophers and German critical philosophers will be discussed. Then, a mathematical picture of time in physics will be presented, starting with the earliest and most elementary, and ending with contemporary ones - related to the general relativity and quantum mechanics. By juxtaposing the chronological development of philosophical and physical concepts, the general trend in the epistemology of time will be outlined. The conclusions drawn on this basis will be used to raise the right questions for further development of the concepts of volatility and durability. The aim is to show the problem of the concept of time over the centuries in the context of the evolution of views on the border between philosophy and physics.

Keywords: time, space-time, philosophy of time, time in physics

1. Wstęp

Od początku epoki starożytnej do dziś napisane zostało wiele dzieł traktujących o czasie i czasoprzestrzeni. Historia myśli poświęconej problematyce czasu obfituje w koncepcje tworzone na gruncie teorii filozoficznych, fizycznych, czy też matematycznych. Większość z nich przenika się na wielu płaszczyznach, a ich rozróżnienie lub rozważenie przy pominięciu pozostałych zdaje się niezwykle wymagającym zadaniem.

Czas stanowi, bowiem zagadnienie nieopisanie złożone, którego omawianie zgodnie z zasadami wybranego, wąskiego formalizmu, może okazać się błędne. Wobec tego, przenikanie się poszczególnych koncepcji dotyczących czasu może być interpretowane, jako zjawisko pożądane, aczkolwiek podczas rozważań wymagane jest również przyjęcie

określonego dyskursu filozoficznego narzuconego już za czasów pierwszych filozofów przyrody. Ma to na celu zapobieżenie niedomówieniom oraz ekwiwokacjom.

W niniejszej pracy przedstawiony zostanie przegląd kluczowych teorii i hipotez dotyczących czasu i czasoprzestrzeni w kolejności chronologicznej, z niewielkimi odstępstwami, oraz analiza wybranych spośród nich. Celem pracy jest ukazanie złożoności zagadnienia czasu w kontekście omawianych idei. Poczynając od pochodzących ze zmysłowych obserwacji konceptów aż do współczesnego ujęcia wprowadzonego na gruncie mechaniki kwantowej i relatywistycznej przeprowadzona zostanie analiza znanych oraz mniej popularnych przemyśleń dotyczących wspomnianego zagadnienia.

Często pomijany, jako ontologicznie nieistotny dla nauki, czas nie jest traktowany w początkowej edukacji fizycznej, jako byt szczególnie znaczący. Stanowi, bowiem jedynie element oczywisty licznych definicji. Starając się uniknąć błędu definiowania znanego pod pojęciem ignotum per ignotum, czas w całości pracy będzie osią wszelkich rozważań.

Uczasowiony umysł tworzący koncepcje na gruncie logiki uważanej za niezależną od czasu utrudnia sformułowanie jego zupełnej teorii. Z problemem tym mierzyć się będą myśliciele wszystkich epok.

2. Pierwsi przyrodnicy i ich sukcesorzy

Tales z Miletu dostrzegając arcysubtelne własności wody kładł nacisk na możliwość zajścia zmiany stanu skupienia przy jednoczesnym zachowaniu ontologicznego charakteru tej substancji (Krokiewicz 2000). Wspomniana zmienność stanowi podwalinę pod wiele koncepcji czasu opartych o entropię czy powtarzalność eksperymentu. Istotną cechą wody jest jej podległość względem rytmu przyrody.

Anaksymander z Miletu, uważał, iż czas wiąże się z całą materią. Postrzegał go, jako byt wieczny, i pod tym względem, równorzędny z zasadą stojąca u podstaw całej przyrody. Wierzył, że nieskończone światy generowane są przez Apeiron, by następnie zostać przezeń zniszczone. Wszystkie te procesy miały jednak miejsce w bezkresnej czasowości (Krokiewicz 2000).

Na wiele uwagi zasługują koncepcje Heraklita z Efezu. Stwierdzając, że wszystko płynie w sposób niebanalny odniósł się do powtarzalności wszelkiej czynności. Ta, jako składająca się z infinitezymalnych cząstek samej siebie, stanowi szereg pomniejszych aktów rozdzielnych wobec siebie w czasie i przestrzeni. Na podstawie jego nauk inny filozof doszedł do wniosku, że nawet wejście jedną nogą do tej samej rzeki jest niemożliwe, gdyż z każdą chwilą dochodzi do zmiany stanu rzeczywistości (Reale 2012). Odnosi się to wprost do współczesnych koncepcji mechaniki kwantowej, w której to zakłada się powtarzalność

eksperymentu, podczas gdy elementem układu jest sam przyrząd dokonujący pomiaru ingerujący, niczym osoba wchodząca do heraklitejskiej rzeki, w całość eksperymentu. Czas zostaje tu ukazany, jako przeszkoda w dokonywaniu ścisłego pomiaru oraz zestaw następujących po sobie nieskończenie krótkich zdarzeń.

Arche Heraklita był ogień, a raczej jego cechy. Stanowił swoistą walutę, gdyż dla przyrodnika wszystko wymieniało się na ogień. Był postrzegany, jako energia mogąca formować materię. Sam filozof porównywał zjawisko to do handlu opartego na obiegu złota (Reale 2012). Heraklit uważał również, że jedynym, co we Wszechświecie niezmienne jest sama zmiana. Ogień był utożsamiany z nieodzownym dynamizmem świata. Według niego, ogień żyje śmiercią tego, co spala. Podobnie, mówiąc językiem przyrodnika, czas żyje śmiercią tego, co zabiera. Pojawia się tu wzbogacenie koncepcji czasu o jego uniwersalność, niepodważalność oraz swoiste środowisko wszelkich zmian w przyrodzie.

Co najmniej jeden z paradoksów Zenona z Elei dotyczy czasu bezpośrednio. Zanegowany zostaje sam ruch. Strzała wypuszczona z łuku dosięgnąć ma celu, lecz by tego dokonać musi pokonać połowę pozostałej drogi, następnie połowę z połowy, itd. (Reale 2012). Obecny aparat matematyczny pozwala ukazać rzekomy paradoks w nowym świetle, rozwiązując problem wynikający z intuicji filozofa opartej jedynie na postrzeżeniu organoleptycznym. Zenon próbował, bowiem podważyć istnienie ruchu, a co za tym idzie, czasu w całości.

Za Pierwszą w tradycji zachodniej, tematycznie wyczerpującą wykładnię potocznego rozumienia czasu, uważa się natomiast tę, która zawarta jest w Fizyce Arystotelesa. Na kartach wspomnianego dzieła rozważany jest między innymi problem samego istnienia czasu. Czas jest, bowiem bytem, którego część (przeszłość) przeminęła, a inna jego część (przyszłość) nie zdążyła jeszcze zaistnieć. Według Arystotelesa czas złożony jest z takich właśnie części. Równocześnie, zdaniem filozofa „teraz" nie stanowi części czasu. Stagiryta omawia problem odmienności lub tożsamości rozmaitych chwil teraźniejszych względem siebie, co prowadzi do wniosku, że intuicyjnie filozof nie postrzega „teraz" jedynie w kategorii granicy pomiędzy przeszłością, a przyszłością, ale nadaje mu również rolę funkcji spajającej je ze sobą. Należy jednak wspomnieć o tym, że w filozofii Arystotelesa, całość jest to więcej, aniżeli suma jej składników, wobec tego zarówno całość czasu, jako suma chwil przeszłych i przyszłych, jak i całość czasu, jako suma chwil teraźniejszych, czy w końcu całość czasu, jako suma chwil przeszłych, teraźniejszych i przyszłych może wciąż nie spełniać założeń Arystotelejskiej całości. Prawdopodobne jest, więc, iż istnieje dodatkowy element, bez którego całość czasu nie może zostać pojęta nawet na sposób intuicyjny.

3. Myśliciele średniowieczni

Święty Augustyn z Hippony jawnie oddziela sposób bycia czasu od bycia Boga. Istnienie Stwórcy poza czasem rozumie on, jako jego współistnienie z każdą chwilą i uczestniczenie w każdej chwili, która jedynie dla człowieka jest następstwem zdarzeń. Świat dla Boga stał się, a dla człowieka się stawał. Rozłączność ontologiczna wieczności Boga i czasu opiera się na istnieniu poza czasem, jako jego wszelka przyczyna. W tym ujęciu pytanie o bycie Boga przed czasem jest błędne, gdyż wszelkie ludzkie poznanie opiera się właśnie o czas.

Koncepcje Świętego Augystyna wywarły ogromny wpływ na teologię oraz filozofię Wieków Średnich, lecz wraz z początkiem XIII wieku myśl zachodnia zaczęła przejawiać coraz liczniejsze inspiracje ze strony filozofii arabskiej. Dominacja augustianizmu nie była korzystna między innymi dla awerroistów[1], których ideologia stała w sprzeczności z ówczesną doktryną kościoła. Panująca sytuacja okazała się korzystna dla powstania jednego z największych systemów filozoficznych Średniowiecza – tomizmu. Jego twórca, Święty Tomasz z Akwinu w dużej mierze podzielał Arystotelejską koncepcję czasu, ale odwoływał się również do koncepcji Świętego Augustyna. Podobnie, jak jego poprzednik z Hippony, uważał on, iż Bóg z racji, że jest Bytem Absolutnym, nie podlega czasowi. Zarazem jednak, czas Świętego Tomasza, w przeciwieństwie do czasu Świętego Augustyna, jest bytem nieskończonym. Jeśli bowiem Bóg istnieje w sposób bezczasowy, to akt stwarzania również odbywa się poza czasem. Wobec tego następstwo czasowe Boga (jako przyczyny) i aktu stwórczego (jako skutku) nie jest elementem koniecznym.

4. Koncepcje czasu w niemieckiej filozofii krytycznej

Niezwykle istotny dla filozofii, a jak zostanie pokazane później, również dla fizyki, wkład w pojmowanie czasu wnieśli filozofowie niemieccy. Za prekursora niemieckiej filozofii krytycznej uważa się Immanuela Kanta. W *Estetyce Transcendentalnej* filozof rozpoczyna analizę od przyjęcia założenia, iż czas nie jest pojęciem empirycznym, gdyż nie może zostać abstrakcyjnie wyprowadzony z jakiegokolwiek doświadczenia (Kant I. 2010). Kant nie rozważa sytuacji, w której wyobrażenie czasu zastąpione jest innym apriorycznym założeniem, gdyż przyjmuje, że czas jest wyobrażeniem koniecznym. Stwierdza, bowiem, że czas nie może zostać usunięty ze zjawisk, (ale zjawiska mogą zostać usunięte z czasu), ponieważ stanowi warunek konieczny do tego, by zaistnienie zjawisk było możliwe.

[1] Awerroizm jest to doktryna filozoficzna, która była szczególnie popularna na przełomie XIII i XIV wieku. Opierała się ona w dużej mierze na interpretacji poglądów filozoficznych Arystotelesa dokonanej przez Awerroesa – filozofa i teologa arabskiego żyjącego w XII wieku.

Dla Hegla z kolei czas pozostaje w relacji z przestrzenią, którą filozof nazywa *abstrakcyjną wzajemną zewnętrznością.* Zdaniem Hegla, po dialektycznym przemyśleniu istoty przestrzeni jej bycie odsłoni się w postaci czasu. Zgodnie z zasadami intuicyjnej mechaniki świata przestrzeń stanowi wielość punktów, które w jej obrębie są rozróżnialne pomiędzy sobą. Paradoksalnie, punkt ze względu na nieposiadanie objętości, jest niczym innym, jak negacją przestrzeni, której jedną z cech jest właśnie objętość. Z drugiej strony, punkt nie znajduje się na zewnątrz przestrzeni, ani nie wydobywa się z przestrzeni, jako byt od niej odmienny. Następnikiem implikacji powyższych stwierdzeń powinna, więc być teza, że przestrzeń jest niczym innym jak, pozbawioną różnic, *wzajemną zewnętrznością* punktowej rozmaitości. W konsekwencji przytoczonych rozważań, Hegel nazywa przestrzeń *punktualnością*, a czas *prawdą przestrzeni* (Heidegger, 2010).

Edmund Husserl wprowadza natomiast *immanentny czas przemijania świadomości* (Husserl, 1989). Jest to czas wewnętrzny, niebędący zarazem czasem psychologicznym.

Filozof twierdzi, iż zamiast przyjmować jakiekolwiek założenia dotyczące czasu, należy zwrócić się do bezpośredniego doświadczenia czasowości. Punkt wyjścia stanowić mogą jedynie dane fenomenologiczne, ponieważ niezaprzeczalnie istniejący, według Husserla, strumień świadomości pozwala przyjąć immanentny czas własnego przemijania. Co więcej, dla filozofa świadomość manifestuje się, jako miejsce konstytuowania wszystkich zmysłów. Z tego powodu badanie zewnętrznej natury czasu powinno być poprzedzone badaniem wewnętrznej świadomości jego upływu.

5. Fizyczne modele czasu i czasoprzestrzeni

Z punktu widzenia fizyki współczesnej, jeden z istotnych przełomów dotyczących pojmowania czasu stanowiło wydanie przez Izaaka Newtona w 1687 roku dzieła pod tytułem *Philosophiae naturalis principia mathematica* (Smith, 2007).

Newton przedstawił wówczas prawo powszechnego ciążenia, jak i prawa ruchu leżące u podstaw mechaniki klasycznej, które bezpośrednio związane są z czasem. Według fizyka istnieje jeden, uniwersalny i wszechobejmujący czas – płynie on w jednostajnym tempie i nic nie wywiera na niego wpływu. Jest, więc absolutny i obiektywnie jednakowy w całym Wszechświecie (Smith, 2007).

Teoria Newtona, pomimo, iż zdaje się zgodna z intuicją, doczekała się krytyki filozofów takich jak m. in. Gotffried Leibniz oraz George Berkeley.

Leibniz nie zgadzał się z poglądem jakoby czas był absolutny. Zarówno czas jak i przestrzeń uważał on, bowiem za byty względne. Filozof twierdził, że zjawiska zachodzące w czasie determinują samo jego istnienie. Zgodnie z jego poglądami przestrzeń może być

rozumiana, jako porządek współistnienia rzeczy, czas zaś, jako porządek ich następstwa (Blackburn, 1994).

Berkeley twierdził natomiast, że bez umysłu podążającego za zmianą, idea czasu jest jedynie iluzją. Filozof postrzegał czas, jako zjawisko wewnętrzne, stworzone przez umysł obserwatora, podobnie jak całą rzeczywistość (Downing, 2005).

Świadectwem przeciw teorii Newtona była również niezgodność obserwowalnego ruchu Merkurego względem obliczeń wynikających z Newtonowskich praw ruchu i grawitacji (Duhem, 1991). Została ona wyjaśniona dopiero w roku 1916 na gruncie ogólnej teorii względności.

Teoria względności Einsteina składa się z dwóch teorii fizycznych. Ze szczególnej teorii względności (STW), która odnosi się do układów inercjalnych oraz ogólnej teorii względności (OTW) stanowiącej teorię grawitacji i będącej rozszerzeniem STW o opis zjawisk w układach nieinercjalnych. Zgodnie z założeniami szczególnej teorii względności, własności metryczne czasu zależne są od układu odniesienia. Zjawisko to nazywane jest dylatacją czasu (Einstein, 1915).

OTW wprowadziła zjawisko spowolnienia upływu czasu, jako funkcję odległości od środka masy. Efekt ten nazywany jest dylatacją grawitacyjną (Einstein, 1916).

Okazuje się, że poza względnością dotyczącą metrycznych własności czasu, relatywny charakter mają również relacje znacznie bardziej fundamentalne – równoczesność i następstwo czasowe. Zgodnie z założeniami STW górną granicę rozchodzenia się wszelkich sygnałów fizycznych stanowi prędkość światła. Wobec tego, aby ustalić czy dwa zdarzenia zachodzące w dwu różnych punktach przestrzeni są jednoczesne, należy stworzyć sytuację, w której obserwator znajdujący się w równej odległości od każdego z tych punktów zauważy dwa sygnały świetle wysłane z nich dokładnie w chwili zajścia każdego ze zjawisk z osobna. W konsekwencji powyższych założeń, łatwo zauważyć, że gdyby obserwator znajdował się w innym miejscu w przestrzeni, aniżeli dokładnie w środku odcinka łączącego oba punkty, nie uznałby on wspomnianych zdarzeń za jednoczesne.

W OTW czasoprzestrzeń opisywana jest za pomocą rozmaitości różniczkowej, stanowiąc tym samym zbiór punktów, którym przypisane są cztery współrzędne: $x^{\mu} = (x^0 = ct, x^1, x^2, x^3)$ (Einstein, 1916).

Odległość pomiędzy dwoma punktami o współrzędnych x^{μ} oraz $x^{\mu} + dx^{\mu}$ zadana jest wzorem:

$$ds^2 = g_{\mu\nu}(x)dx^{\mu}dx^{\nu},$$

gdzie c oznacza prędkość światła, a $g_{\mu\nu}$ opisuje metrykę rozmaitości różniczkowej i jest tensorem symetrycznym 4×4.

Szczególne znaczenie ma podstawowe równanie ogólnej teorii względności, nazywane równaniem pola grawitacyjnego. Opisuje ono związek pomiędzy czasoprzestrzenią, a przestrzennym rozkładem materii. Jego matematyczna formuła dana jest wzorem

$$R_{\mu\nu} - \frac{1}{2} g_{\mu\nu} R + \Lambda g_{\mu\nu} = -\frac{8\pi}{c^4} G T_{\mu\nu},$$

gdzie: $R_{\mu\nu} -$ tensor krzywizny Ricciego, $R -$ skalar krzywizny Ricciego, $\Lambda -$ stała kosmologiczna, G – stała grawitacyjna, $T_{\mu\nu} -$ tensor energii-pędu. Pozostałe symbole wyjaśnione zostały wyżej.

Lewa strona powyższego równania reprezentuje krzywiznę czasoprzestrzeni określoną przez tensor metryczny $g_{\mu\nu}$, podczas gdy strona prawa opisuje materię i energię wypełniającą czasoprzestrzeń. Z równania wynika, że rozkład materii i energii w czasoprzestrzeni jednoznacznie określa jej krzywiznę.

Dziewiętnastowieczna koncepcja entropii (Boltzmann, 1866), będąca znacznie bardziej intuicyjna niż wspomniana OTW, odnosi się do samorzutnego popadania systemu w stan nieuporządkowania, zaś jedynie wydatek energii umożliwia przywrócenie stanu początkowego. Naturalnym procesem jest rozpad promieniotwórczego jądra, gdyż cały wszechświat dąży do energetycznego minimum, czyli stanu najstabilniejszego. Stąd w chemii występują takie zjawiska jak oktety i dublety elektronowe.

Kierunek czasu może być, więc na tej podstawie rozumiany poprzez samorzutność procesów fizycznych i chemicznych.

Teoria względności produkuje zaś paradoksy, które mogą być rozwiązane jedynie przy użyciu metody matematycznej. Bardziej znane to, rejestrowana przez zewnętrznego wobec układu obserwatora, prędkość obiektu rzuconego przez eksperymentatora znajdującego się w pociągu poruszającym się z prędkością światła. Nie może, bowiem zostać zanotowana prędkość nadświetlna z racji tego, że informacja rozchodzić się może najszybciej z prędkością światła w próżni.

Istnienie granicznej prędkości uświadamia, że przedmiotem obserwacji jest jedynie odległa przeszłość, być może już nieistniejących, układów gwiazdowych w odległych galaktykach. Pojęcie „teraz” staje się wobec tego jedynie immanentną doksą obserwatora. Współczesny obraz naukowy czasu stawia ludzkość przed teorią o nieskończonej rozdzielności wszelkich zjawisk w czasie- niemożliwości zajścia ich w tym samym momencie dla obserwatora.

6. Zestawienie koncepcji fizycznych i filozoficznych w kontekście czasu

Rozumienie czasu w nauce przebywa drogę od niezależnego, totalnego aż do zależnego i tworzącego niemalże jednolitą strukturę z otaczającą materią, oddziaływaniami i przestrzenią. Arystotelejska dążność obiektów do spadku z racji ich natury zostaje zastąpiona przez ruch prostoliniowy obserwowany, jako spadek w kierunku masy uginającej czasoprzestrzeń.

Modele opierające się na względności oraz subiektywności poznania zdają się górować, jeżeli za punkt odniesienia przyjęty zostanie obecny stan wiedzy. Koncepcje Heraklita odnaleźć można w entropii. Czas niezależny wobec jedynie najdoskonalszego obserwatora oraz liniowy i intuicyjny dla ludzi stanowi esencję poglądów na jego temat wspomnianych filozofów średniowiecznych. Podobne ‘myślenie Hegla przestrzeni i czasu’ stanowi swoiste podwaliny pod matematycznie rozumianą czasoprzestrzeń. Kant za podstawę doświadczenia uznawał właśnie czas, twierdził, więc o tym, że jest warunkiem koniecznym wyobrażeń. Teoria Husserla wyodrębnia czas, jako wymiar wewnętrzny umożliwiający poznanie, nie stanowi on dla filozofa pojęcia o współczesnej wadze w np. kwantowej teorii pola. Intuicyjna teoria Newtona przydatna jest jedynie w trakcie pomiarów w skali życia człowieka i stowarzyszonych z nim mas, prędkości oraz oddziaływań. Ludzki umysł nie dysponuje rozdzielczością pozwalającą na zauważenie różnic pomiędzy własnym wiekiem, a wiekiem osoby, która często podróżuje samolotem. Gdyby przyjąć codzienne poznanie za pełne, czas stanowiłby byt niezależny od wszelkich zjawisk. Jedynie doświadczenia na wielką skalę, zaawansowane naukowo zaczynają pokazywać nieadekwatność tej teorii.

Niemniej jednak, wszystko, co do tej pory wiadomo o czasie nie wystarcza do sformułowania zupełnej jego teorii z racji, wspomnianej wcześniej, zależności ludzkiego poznania od logiki, która w myśl założeń nie podlega czasowi.

7. Literatura

Arystoteles. (2010). Zachęta do Filozofii, Fizyka. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, s. 169-219.

Blackburn, S. (1994) The Oxford Dictionary of Philosophy. Oxford University Press, s. 209-210.

Duhem, P. (1991) *The Aim and Structure of Physical Theory*. Princeton University Press, pp. 190-195. Boltzmann, L. (1866). Über die Mechanische Bedeutung des Zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie. Wiener Berichte. 53, s. 195–220.

Downing, L. (2005). Berkeley's natural philosophy and philosophy of science. Cambridge: Cambridge University Press, s. 230-265.

Einstein, A. (1915). Die Feldgleichungen der Gravitation. Berlin: Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, s. 688-696.
Einstein, A. (1916). Die Grundlage der allgemeinen Relativitätstheorie. Annalen der Physik, 49, s. 769-822.
Krokiewicz, A. (2000). Zarys filozofii greckiej. Warszawa: Aletheia.
Smith, G. (2007). Newton's Philosophiae Naturalis Principia Mathematica. Stanford Encyclopedia of Philosophy, “Definitions” and absolute space, time, and motion.
Heidegger, M. (2010). Bycie i Czas. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, s. 549-561.
Husserl, E. (1989). Wykłady z Fenomenologii Wewnętrznej Świadomości Czasu. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, s. 8-24.
Kant, I. (2010). Krytyka Czystego Rozumu. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, s. 81-89.

Lunarium – stacja księżycowa. Studium projektowe

Witold Szymański [(1)], Karol Wojtkowski [(2)], Michał Kiela [(3)]

[1] Wydział Architektury Politechniki Wrocławskiej
[2] Centralne Laboratorium Ochrony Radiologicznej
[3] Ozone Studio Architektoniczne, Wrocław
Karol Wojtkowski: karol_wojtkowski@go2.pl

Streszczenie
Przedmiotem opracowania jest projekt koncepcyjny bazy na Księżycu, która mogłaby pełnić funkcje stacji badawczej.
Specyfika środowiska księżycowego wymaga od projektantów znajomości wyników wieloletnich badań, prowadzonych przez wyspecjalizowane ośrodki badawcze na świecie. Jednak ze względu na ograniczoną ilość, często tajnych, danych z tego zakresu, przedstawione studium opiera się na dostępnych informacjach dotyczących uwarunkowań środowiskowych, technologicznych i technicznych.
W konstrukcji obiektu wykorzystane będą struktury przestrzenne tworzone z płaskich elementów pneumatycznych. Opisywane struktury kształtowane są sprężonym gazem, bez udziału ekip monterskich. Następnie są usztywniane samotwardniejącym materiałem spienionym. Zaletami tego rozwiązania jest lekkość (ułatwiająca logistykę), prosta konstrukcja i szybka instalacja. Należy podkreślić, że powyższe cechy ułatwią wykonanie obiektu w niesprzyjających warunkach księżycowych.
Nowatorski charakter przyjętej przez autorów technologii i systemu konstrukcyjnego, wpisuje się w zakres dyskutowanych i rozwijających się technologii kosmicznych, a przedstawiona koncepcja stanowi ciekawą i oryginalną konkluzję architektoniczną.

Słowa kluczowe: stacja księżycowa, pneumatyczny system konstrukcyjny

Lunarium – a space station. A design study

Summary
The subject of the study is a conceptual design of the base on the Moon, which could act as a research station. Because of flexibility of the application program and modular construction systems, the base can fulfill e.g. residential functions.
The specificity of the lunar environment requires the designers of the Moonbase to know the results of many years of research conducted by specialized research centers around the world.
Spatial structures created will be used in the construction of the object from flat pneumatic components. The shaped structures described they are compressed gas, without the participation of assembly teams. Then they are stiffened with a self-hardening foamed material. The advantages of this solution are lightness, simple construction and its installation speed.
The innovative nature of the technology and construction system adopted by the authors is part of the scope of the discussed and developing space technologies, which is an interesting and original architectural conclusion.

Key words: a lunar base, pneumatic constructions

1. Wstęp

Przedmiotem opracowania jest projekt koncepcyjny bazy na Księżycu, która mogłaby pełnić funkcje stacji badawczej. Specyfika środowiska księżycowego wymaga od projektantów znajomości wyników wieloletnich badań, prowadzonych przez wyspecjalizowane ośrodki badawcze na świecie. Jednak ze względu na ograniczoną ilość, często tajnych, danych z tego zakresu, przedstawione studium opiera się na dostępnych informacjach dotyczących uwarunkowań środowiskowych, technologicznych i technicznych.

Mimo tego koncepcja architektoniczna zawiera oryginalną propozycję zastosowania odmiany pneumatycznego systemu konstrukcyjnego SABM, opracowanego przez jednego z autorów. (Szymański i in. 2006; Szymański i in. 2017)

W konstrukcji obiektu wykorzystane będą struktury przestrzenne tworzone z płaskich elementów pneumatycznych. Struktury kształtowane są sprężonym gazem, bez udziału ekip monterskich, a następnie usztywniane samotwardniejącym materiałem spienionym. Zaletami tego rozwiązania jest lekkość (ułatwiająca logistykę) oraz prostota i szybkość instalacji konstrukcji. Należy podkreślić, że powyższe cechy ułatwią wykonanie obiektu w niesprzyjających warunkach księżycowych.

Obiekt bazy stanowi zwartą formę, złożoną z połączonych ze sobą segmentów o kształcie kielichów i cechach fraktali. Przewidziany jest do zamieszkania przez dwunastoosobową załogę. Przestrzeń użytkowa składa się z części mieszkalnej, rekreacyjnej, sanitarnej, kuchennej powiązanej z chłodnią w strefie agrokultury oraz przestrzenią technologiczną zawierającą instalacje odpowiedzialne za tworzenie i utrzymywanie wymaganych warunków życiowych.

Wejście zawiera dwie śluzy, jedną przystosowaną do bezpośredniego wyjścia na zewnątrz, drugą umożliwiającą połączenie z pojazdem księżycowym.

Na obszarze bazy przewidziane jest lądowisko pojazdów transportowych i załogowych, panele ogniw słonecznych wraz z bateriami, nadajnik odbiorczo-nadawczy oraz składowisko odpadów.

Nowatorski charakter przyjętej przez autorów technologii i systemu konstrukcyjnego, wpisuje się w zakres dyskutowanych i rozwijających się technologii kosmicznych, a przedstawiona koncepcja stanowi ciekawą i oryginalną konkluzję architektoniczną.

2. Uwarunkowania społeczne i ich wpływ na rozwiązania przestrzenne

Określenie uwarunkowań społecznych wymaga zbadania zależności pomiędzy układem stosunków przestrzennych a formami życia społecznego, zjawiskami kulturowymi i formami więzi społecznej. Architekt tworzy dla określonej grupy społecznej, co jest związane z koniecznością zbadania rzeczywistości społecznej związanej z potrzebami i celami danej grupy.

W zależności od zadania i celu społecznego, struktura urbanistyczna przybiera określoną postać. Forma materialna, a więc np. przyjęte układy architektoniczne, czy urbanistyczne mają ściśle określone znaczenie w zakresie funkcji społecznych w zależności od tego, w jaki element rzeczywistości społecznej zostały wmontowane. Urbanista przez nadanie odpowiednich form przestrzennych, kształtuje życie społeczne. Należy podkreślić, iż

jest to relacja wzajemna - znaczenie danej formy przestrzennej jest uzależnione od form więzi społecznych istniejących pomiędzy członkami określonej grupy. Dzieło architekta powinno stanowić nieodzowny element życia społecznego mieszkańców, spełniając jednocześnie indywidualne wymagania jego członków.

Zasadniczą formą więzi społecznej jest więź sąsiedzka np. relacje społeczne wynikające z bliskości przestrzennej. Ten rodzaj więzi odgrywał wielką rolę w społeczeństwach pierwotnych i w społeczeństwach wiejskich zaś w nowoczesnych społeczeństwach miejskich uległ całkowitej destrukcji.

Instytucje ogniskujące życie społeczne funkcjonują w różnej skali. W skali osiedla możemy rozróżnić instytucje, które mają na celu tworzenie więzi społecznej, np. kluby, sale dyskusyjne. Pośrednią rolę może odgrywać lokal z wyszynkiem, gdzie relacje społeczne są elementem wtórnym.

Jeżeli instytucja społeczna spełnia swoje zadanie i zwiększa atrakcyjność danego ośrodka, to może mieć dwojakie skutki: rozszerzanie się zespołu ludzkiego wokół tego ośrodka lub pogłębianie więzi społecznej.

Kształt osiedla może pełnić funkcje społeczne np. sugerować „kształt" grupy społecznej. W zwartych grupach pierwotnych lub w dawnych grupach wiejskich trudno byłoby znaleźć osiedle nieposiadające organicznej zamkniętej budowy. Ta organiczna budowa niewątpliwie była związana z silnym poczuciem przynależności grupowej.

*

Nakreślona problematyka społeczna, z którą spotyka się planista czy architekt odnosi się w tym przypadku do społeczności grupy ekspedycyjnej. Rozstrzygnięć problemów z tego zakresu nie badano w sytuacjach rzeczywistych. Potrzeby społeczne i indywidualne mieszkańców bazy można jedynie interpolować na podstawie badań i eksperymentów z zakresu psychologii behawioralnej, psychologii społecznej, psychiatrii, fizjologii oraz medycyny kosmicznej. Dostęp do sprawozdań i danych z zakresu powyższych nauk jest niemożliwy ze względu na ich niejawny charakter. W związku z powyższym autorzy przyjęli uproszczone założenia dotyczące uwarunkowań więzi społecznych, jakie będą tworzyć członkowie grup ekspedycyjnych w funkcji warunków środowiskowych, izolacji przestrzennej, zagrożeń natury technicznej, dotyczących sprawności, niezawodności technologii i jej systemów. Przedstawione studium opiera się na ogólnie znanych warunkach natury środowiskowej, społecznej, technologicznej i technicznej. Przyjęto, że potrzeby społeczne i indywidualne członków grupy są standardowe i zastosowano dla nich uogólnione wytyczne i normy projektowania.

3. Program funkcjonalny

Budynek stacji zapewnia warunki do życia i pracy dla 12 członków załogi.

- Strefa wejściowa

Strefa wejściowa wyposażona jest w dwie śluzy: śluza osobowa (spełniająca funkcję ewakuacyjną i transportową) i druga przewidziana dla obsługi pojazdów i urządzeń.

- Strefa mieszkalna

Moduł mieszkalny składa się z 12 pokoi jednoosobowych, połączonych ze strefą sanitarną oraz węzłem kuchennym modułem, w którym możliwe jest wykonywanie treningów fizycznych.

- Strefa agrokultury

Moduł agrokultury został zaprojektowany do samodzielnej uprawy roślin, glonów oraz hodowli ryb.

3. System konstrukcyjny

Konstrukcja budynku zaprojektowana jest w oparciu o system przestrzennych struktur pneumatycznych, przewidziany do zastosowań w awaryjnych warunkach użytkowania (Szymański i in. 2006; Szymański i in. 2017). Konstrukcja i forma przestrzenna całości utworzona jest z płaskich elementów pneumatycznych łączonych przegubowo cięgnami kevlarowymi i taśmami uszczelniającymi. Łączenia i mocowania pomiędzy obłymi modułami pneumatycznymi konstrukcji wykonane są z lin kevlarowych. Elementy pneumatyczne tworzą powłoki o własnościach anizotropowych. Są one wykonane z elastycznego, sprężystego i nieprzepuszczalnego materiału zbrojonego nylonem lub kewlarem i dystansowane względem siebie na żądany wymiar poprzeczny systemem licznych cienkich cięgien. Elementy pneumatyczne konstrukcji są kształtowane przestrzennie poprzez wypełniane sprężonym gazem a następnie usztywniane samotwardniejącą pianką stanowiącą także izolację termiczną. Nośność konstrukcji i jej elementów jest funkcją przekroju i ciśnienia gazu. Konstrukcja obiektu mieszkalnego bazy jest hermetyczna i zapewnia mieszkańcom warunki porównywalne z ziemskimi.

Tabela. 1 Techniczne możliwości konstruowania i kształtowania formy przestrzennej obiektów bazy. Systematyka i analiza doboru materiałów ze względu na możliwe zastosowania w systemach konstrukcyjnych. Opracowanie własne.

Materiał / Układ konstrukcyjny	Drewno	Stal	Żelbet	Materiały kompozytowe	Celuloza i pochodne	Tkaniny i materiały cienkie	Regolit - grunt księżycowy
Konstrukcje szkieletowe	●	●	●	●	○	○	○
Konstrukcje płytowe	●	●	●	●	●	○	○
Konstrukcje pneumatyczne	○	○	○	○	○	●	○
Konstrukcje prętowe	●	●	○	●	○	○	○
Konstrukcje prętowo - cięgnowe	●	●	○	●	○	○	○
Konstrukcje powłokowe sztywne	○	●	●	○	○	○	○
Konstrukcje powłokowe wiszące	○	●	●	○	○	○	○
Membrany	○	○	○	○	○	●	○
Konstrukcje drukowane 3D	○	○	○	●	●	○	●

4. Rozwiązania techniczne

– Przygotowanie gruntu pod bazę - zastosowany zostanie system elementów pneumatycznych, samopoziomujących, dostosowujących się do nieregularności podłoża, co umożliwi posadowienie obiektu w naturalnie ukształtowanym terenie, bez konieczności prowadzenia robót adaptacyjnych.

– Fundamenty – stanowią kotwy mocowane w gruncie.

– Podłoga – Moduły konstrukcji wsporczej wyposażone są w samopoziomujące profile pneumatyczne o kształcie sześciokątnym, wypełniane gazem w funkcji ukształtowania terenu. Po wypoziomowaniu podłoga zostaje wypełniona twardniejącym polimerem.

– Ściany i stropy - Użycie struktur pneumatycznych znajduje swoje zastosowanie w obiektach, które wymagają szybkiego zamontowania i umożliwienia użytkowania (Szymański i in. 2006; Szymański i in. 2017). Wysokie temperatury w dzień i ekstremalnie niskie w nocy, zmuszają do zastosowania elementów pneumatycznych składających się z następujących warstw:

  – refleksyjnej, złożonej z arkuszy folii aluminiowej

  – elastycznej powłoki konstrukcyjnej elementów pneumatycznych, odpornej na

uszkodzenia zewnętrzne wykonanej, jako kompozyt, z materiałów elastycznych, zbrojonych nylonem i włóknem węglowym

- izolacyjnej – przestrzeń pomiędzy powłoką zewnętrzną elementów pneumatycznych, wypełniona jest wtryskiwanym aerożelem mającym w środowisku próżni przewodność cieplną 0,0005 W/(m·K) (web.spi.pt/aersus/project.htm)
- Ściany wewnętrzne - działowe - konstrukcja pneumatyczna. Dla uzyskania dodatkowej sztywności, wypełnione zostaną pianką poliuretanową. Połączenia ze ścianami zewnętrznymi wykonane będą z elastycznych profili
- Konstrukcja nośna - całość konstrukcji składa się z płaskich elementach pneumatycznych tworzących dowolne formy przestrzenne – powłoki wielościenne, w tym przypadku są to sklepienia oparte na słupach, przypominające formą kielichy. Płaskie elementy pneumatyczne połączone są ze sobą systemem lin i uszczelniane elastycznymi profilami. Stabilność formy zapewniają kotwy mocowane w gruncie.

5. Instalacje

- Wentylacja

Odpowiednią temperaturę i jakość powietrza zapewnia system wentylacyjny oraz filtry kaskadowe. Strefa agrokultury wymaga wyższej temperatury oraz większej wilgotności od pozostałych pomieszczeń bazy, tworząc warunki do hodowli i rozwoju roślin. Wejście do obiektu prowadzi przez śluzę klimatyczną. Strefa zawiera chłodnię, w której w temperaturze -8°C odbywa się magazynowanie wyprodukowanej żywności. Powietrze w pozostałych strefach jest oczyszczane z pyłów i kurzu poprzez system odpylania wyposażony w filtry Petrianowa. Instalacje prowadzone są nad podwieszanymi sufitami.

- Produkcja energii

Baza wyposażona jest w systemy podtrzymywania życia; produkcję mieszanki gazowej niezbędnej do oddychania, produkcję wody pitnej i używanej do celów gospodarczych. Baza wyposażona jest ponadto w generatory prądu elektrycznego.

- Instalacja klimatyzacji

Temperatura na księżycu waha się od -233°C w czasie nocy księżycowej do +123°C w czasie dnia (en.wikipedia.org/wiki/Moon). Baza wyposażona została w system klimatyzacji oraz wspomagającą instalację grzewczą.

- Systemy umożliwiające odzyskiwanie wody, energii oraz służące przetwarzaniu odpadów

Zakłada się zastosowanie technologii uzdatniania wody. Z wykorzystaniem systemu A.L.S. (Advanced Life Support) stosowanego przez Amerykańską agencję kosmiczną NASA (www.nasa.gov).

Ponadto baza winna być wyposażona w instalacje służące do utylizacji odpadów oraz takie, które umożliwiają ich przetwarzanie celem ponownego wykorzystania.

- Oświetlenie

Wnętrze bazy nie będzie poddane bezpośredniemu nasłonecznieniu ze względów ochrony przed szkodliwymi zakresami promieniowania. Księżyc z powodu braku atmosfery, nie jest chroniony przed szkodliwym wpływem promieniowania słonecznego. Ziemska atmosfera absorbuje większość fal ultrafioletowych i podczerwonych, umożliwiając dotarcie na powierzchnię głównie światła widzialnego.

Człowiek do prawidłowego funkcjonowania potrzebuje oświetlenia słonecznego. Wpływa ono na rytm biologiczny, pobudzając do działania w trakcie dnia. Projekt przewiduje w okresie nocy używanie energii elektrycznej z wykorzystaniem systemu lamp LED. W czasie dnia księżycowego, który trwa 14 dni ziemskich, zastosowane zostały zwierciadła słoneczne. Skupione promienie słoneczne padają na głowicę zamontowaną w systemie kabli światłowodowych, które dostarczą do wnętrza bazy światło słoneczne.[6] Dzięki filtrom do wnętrza dotrze światło o charakterystyce dostosowanej do biologicznych potrzeb ludzi i organizmów żywych. Naturalne światło będzie używane do oświetlania przestrzeni agrokultury.

8. Ochrona przeciwpożarowa

W całym obiekcie przewidziane są dwa systemy przeciwpożarowe. Ze względu na sytuację, w jakiej znajdzie się obiekt wykorzystany będzie jeden z nich.

Jedną z możliwości gaszenia pożaru byłoby odcięcie głównego czynnika spalania - tlenu. Sposób bezinwazyjnego dla wyposażenia bazy gaszenia pożaru stanowi problem dla załogi, która musiałaby być ewakuowana do schronu lub wyposażona w maski tlenowe na czas działania. Poprzez system regulujący, jakość oraz ciśnienie powietrza wypompowany zostanie tlen i zastąpiony dwutlenkiem węgla. Pozwala to ugasić rozległy pożar bez wyrządzania szkód urządzeniom wewnątrz bazy.

Kolejnym rozwiązaniem jest wykorzystanie istniejących przewodów wentylacyjnych. System oparty na wprowadzeniu do pomieszczenia wysoko stężonej pary wodnej. Zapewnia

bezpieczeństwo dla ludzi jednak jest problematyczny przy stosowaniu w pomieszczeniach wyposażonych w urządzenia elektryczne.

Dodatkowym i najmniej inwazyjnym sposobem gaszenia pożarów jest rozmieszczenie w odpowiednich miejscach bazy gaśnic proszkowych.

9. Ochrona przed promieniowaniem elektromagnetycznym

Podstawowym czynnikiem utrudniającym przetrwanie rasy ludzkiej na jakimkolwiek ciele niebieskim jest oddziaływanie silnego promieniowania elektromagnetycznego. Można je podzielić na dwie kategorie ze względu na miejsce powstania:

– promieniowanie kosmiczne - według naukowców źródła tego promieniowania nie są do końca znane, przypuszcza się, że powstaje ono podczas wybuchów gwiazd nowych i supernowych, źródłem może być również centrum naszej Galaktyki
– promieniowanie słoneczne - dociera do Ziemi w dwóch postaciach, jako fale elektromagnetyczne oraz w formie cząstek elementarnych. Fale elektromagnetyczne w większej części pochłaniane są przez naturalną warstwę ozonu w atmosferze ziemskiej. Cząstki elementarne swe źródło biorą w rozbłyskach słonecznych i docierają strumieniem, nazywanym wiatrem słonecznym. Absorbowane są poprzez pole magnetyczne Ziemi, deformując magnetosferę oraz powodując burze magnetyczne.

Pokrycie bazy zostało zaprojektowane by chronić wnętrze przed negatywnym wpływem oddziaływania Słońca na powierzchnię Księżyca. Warstwa refleksyjna składająca się z cienkich arkuszy aluminiowych została zastosowana po zewnętrznej stronie powłoki. Jej konstrukcja i właściwości odbijające chronią przed nadmierną ekspozycją na bezpośrednie działanie promieni słonecznych.

Ze względu na koszty związane z transportem na powierzchnię Księżyca projekt nie jest w stanie zapewnić maksymalnej ochrony, która umożliwiłaby zastosowanie grubej warstwy ołowiu, stanowiącego barierę dla większości składowych promieniowania elektromagnetycznego. Wpływ promieniowania kosmicznego częściowo niwelowany jest poprzez osłonięcie budynku warstwą gruntu księżycowego. Na powierzchni zakłada się prowadzenie badań w celu rozwijania technologii umożliwiającej efektywną ochronę przed negatywnym wpływem promieniowania na organizmy żywe.

10. Instalacje zewnętrzne

- Elektrownie

Baza zaopatrzona jest w energię elektryczną z pochodzącą z dwóch źródeł.

Pierwszym źródłem jest zminiaturyzowany reaktor jądrowy stworzony przez współpracujące ze sobą międzynarodowe ośrodki badawcze. Kompaktowe rozmiary umożliwiają łatwy transport na powierzchnię Księżyca.

Drugim źródłem energii bazy są panele fotowoltaiczne. Wykorzystywana ona będzie do bezpośredniego użytku a jej nadmiar magazynowany w bateriach. Zabezpieczy to dostawy energii w przypadku awarii lub odcięcia jej źródeł.

- Oświetlenie zewnętrzne bazy

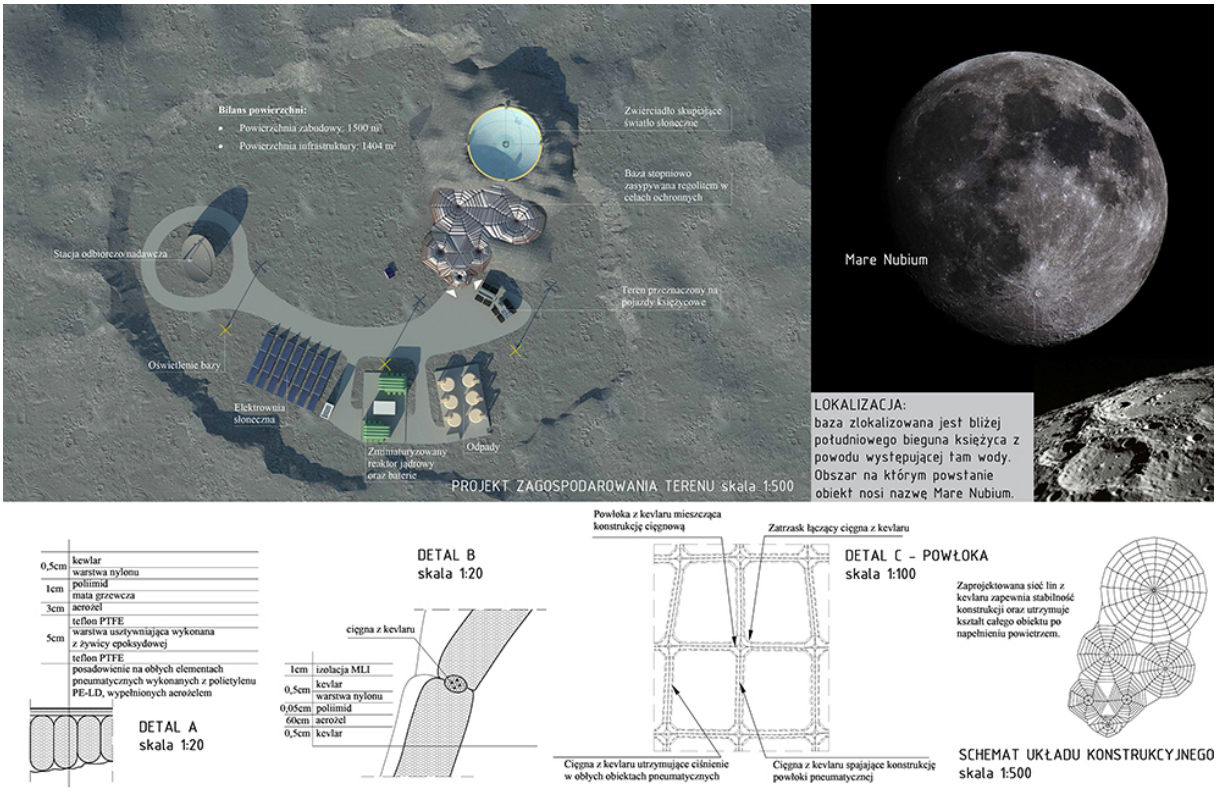
Noce księżycowe trwają 14 dni. W tym czasie konieczne jest oświetlenie terenu bazy. W tym celu wokół obiektu umieszczone zostało oświetlenie obejmujące instalacje zewnętrzne oraz główne wejście do bazy.

11. Wnioski

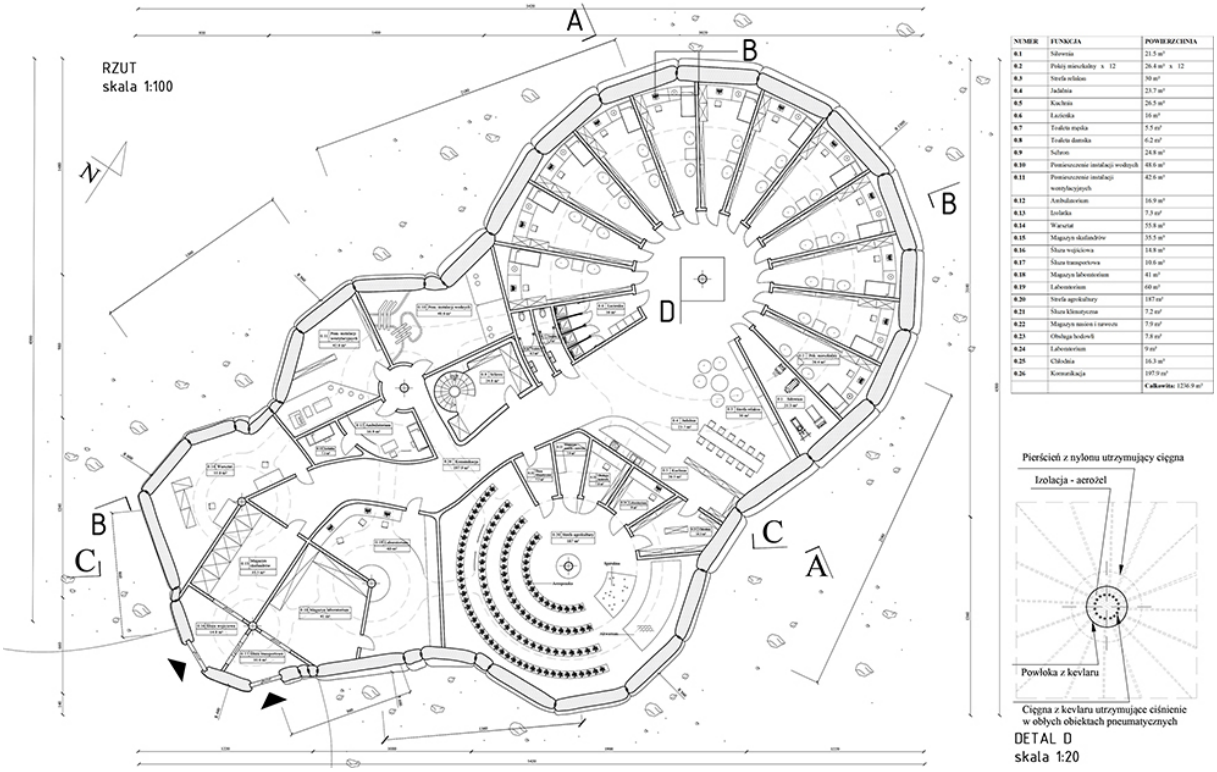
Przedstawiony projekt jest pracą o charakterze rozpoznawczym, będąc przykładem zastosowania niekonwencjonalnego systemu konstrukcyjnego, jednocześnie stanowi ciekawą i oryginalną konkluzję architektoniczną. Warunki panujące na powierzchni Księżyca stanowią duże wyzwanie z zakresu techniki systemów budowlanych.

Nowatorski charakter przyjętego przez autorów systemu konstrukcyjnego wpisuje się w zakres dyskutowanych i rozwijających się technologii kosmicznych. Stacja księżycowa powinna zapewniać środowisko socjalne oraz badawcze. Zastosowanie technologii chroniących przed niekorzystnym wpływem środowiska ma duży wpływ na kształt i jej funkcjonowanie. Tego typu obiekt musi zawierać pomieszczenia do pracy, wypoczynku i rekreacji. Układ funkcjonalny został zaprojektowany tak, by zapewnić możliwie wysokie walory użytkowe, komfort psychiczny oraz bezpieczeństwo załogi.

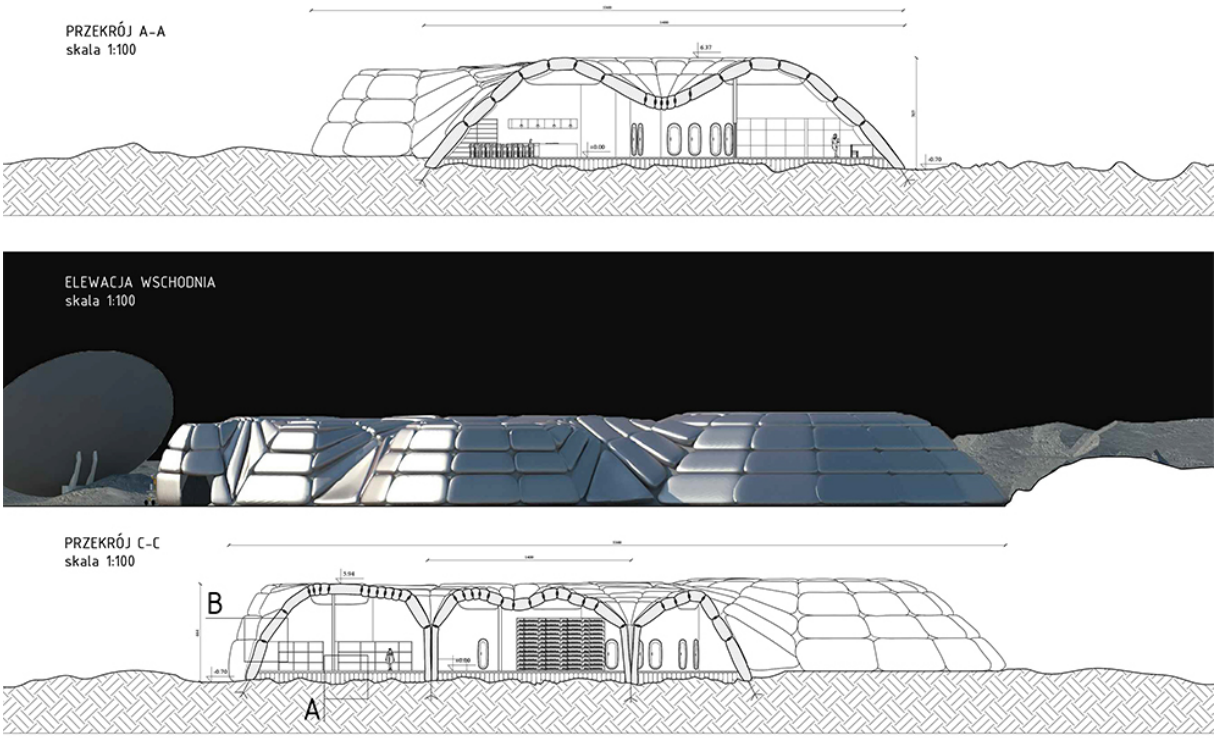
12. Opracowanie graficzne, plansze projektowe



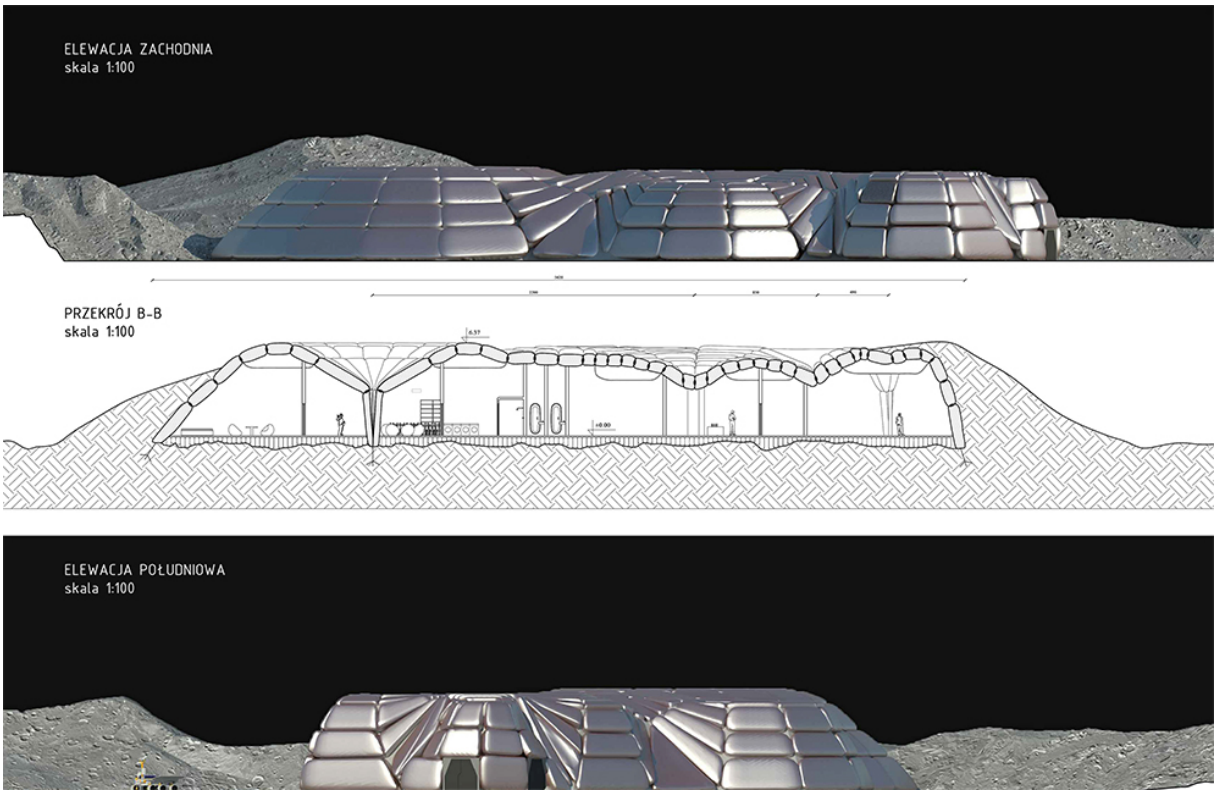
Rys. 1. Plan zagospodarowania terenu, orientacja, detale



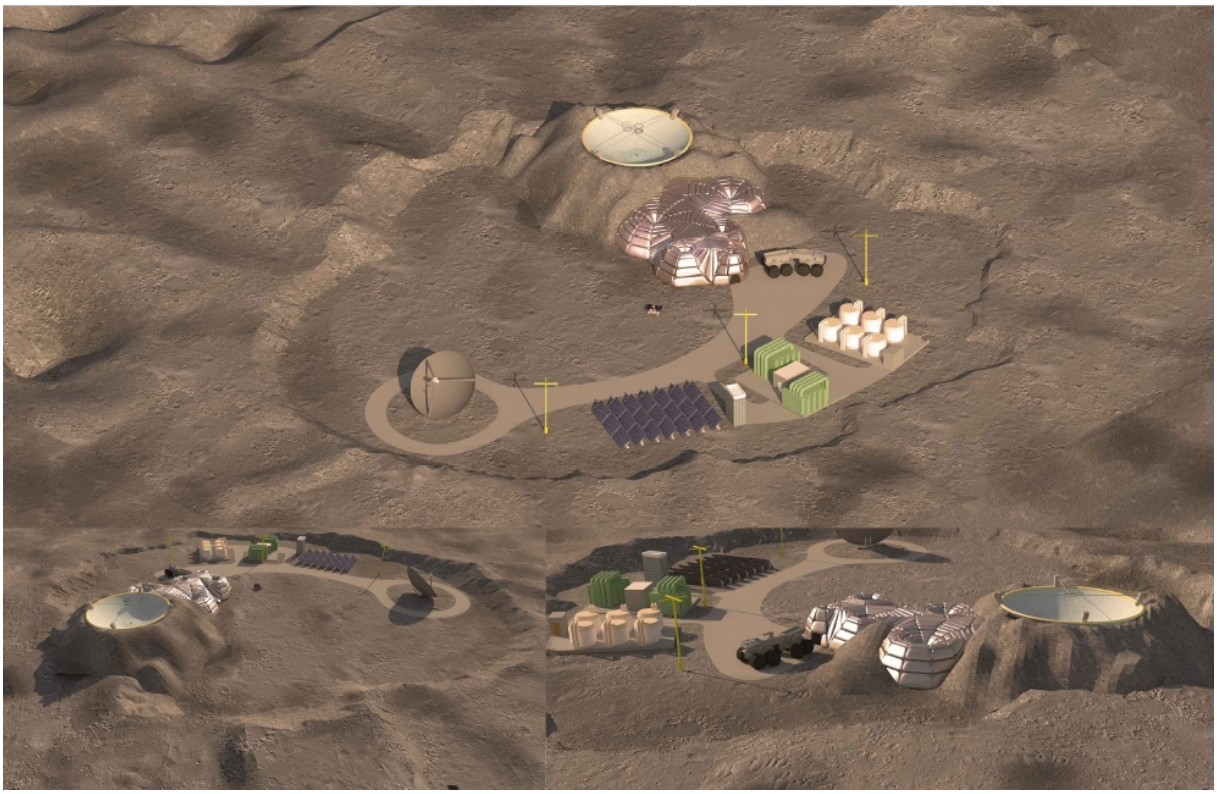
Rys. 2. Rzut parteru



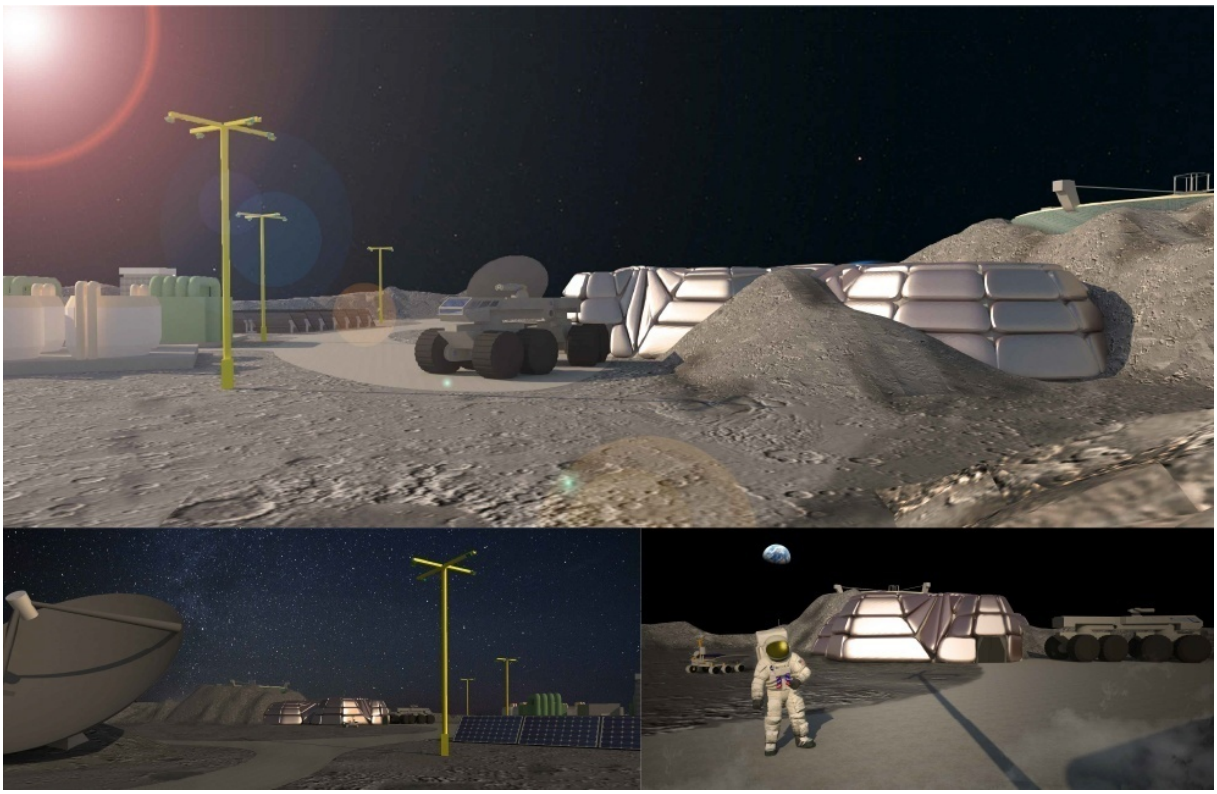
Rys. 3. Przekroje, elewacja



Rys. 4. Przekrój, elewacje



Rys. 5. Wizualizacje



5. Wizualizacje

13. Literatura

Bereza W., Stanuszek M., 1995, FEM analysis of large deformations of pneumatic shells under concentrated loads, XII Polish Conference on Computer Methods in Mechanics. Warszawa

Bożek E., Filipowicz M. 2013, Badanie transportu skoncentrowanego promieniowania słonecznego, Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Energetyki i Paliw, Kraków

Buczkowski i in. 2011, Budownictwo ogólne, tom 4, wyd. Arkady

David T. Vaniman, Bevan M. French 1991, Lunar Sourcebook, Cambridge University Press

en.wikipedia.org/wiki/Moon [dostęp: 20 grudnia 2018]

Freeland R., Bilyeu G., Mikulas M. 1998, Inflatable deployable space structures technology summary, L'Garde Inc. Technical Report

Grandjean E. 1978, Ergonomia mieszkania, aspekty fizjologiczne i psychologiczne w projektowaniu, Warszawa, wyd. Arkady

Jakubowicz A., Orłoś Z., 1995, Wytrzymałość materiałów, WNT. Warszawa

Litewka P., Sygulski R., 2012, Wybrane zagadnienia zaawansowanej mechaniki budowli, Poznań

Niezgodziński M. E., Niezgodziński T., 2009, Wytrzymałość materiałów. PWN. Warszawa

Oñate E., Kröplin B., 2008, Textile Composites and Inflatable Structures II. Dordrecht

Repelewicz A., 2009, Struktury pneumatyczne w budownictwie, w: Warstwy, Dachy i Ściany, tom nr 2. Bydgoszcz

Repelewicz A., Ochocka E., 2001, O konstrukcjach pneumatycznych, Zeszyty Naukowe Politechniki Częstochowskiej. Częstochowa 2001

Szymański W., Patent nr 131 528, pt. Obiekt mieszkalny, z dnia 18.04.1988, Urząd Patentowy PRL

Szymański W., Dąbrowski H. 2006, Przestrzenne struktury pneumatyczne, Architektus, Pismo Wydziału Architektury Politechniki Wrocławskiej, nr 2(20), 89-96

Szymański W., Dąbrowski H. 2017, Przestrzenne struktury pneumatyczne i możliwość ich wykorzystania w systemach awaryjnego budownictwa mieszkaniowego, Lublin, Wydawnictwo Naukowe UMSC

web.spi.pt/aersus/project.htm [dostęp: 20 grudnia 2018]

wiki.meteoritica.pl [dostęp: 20 grudnia 2018]

www.nasa.gov [dostęp: 14 listopada 2018]

Biozgodne formulacje kosmetyczne stabilizowane przez surowce naturalne

Ewelina Waglewska [(1)], Urszula Bazylińska [(1)]

[1] Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska
Ewelina Waglewska: ewelinawaglewska94@gmail.com

Streszczenie
Jednym z najszybciej rozwijających się sektorów dóbr konsumenckich jest przemysł kosmetyczny. W obecnych czasach rośnie coraz większe zainteresowanie naturalnymi produktami kosmetycznymi. Ponadto wykorzystywanie funkcjonalnych składników, a także stosowanie innowacyjnych systemów dostarczania, napędza nową dziedzinę rozwoju produktów. Wśród preparatów kosmetycznych, emulsje szybko stały się obiektem badań, co zawdzięczają swoim zdolnościom do solubilizacji hydrofilowych i hydrofobowych składników aktywnych. W związku z powyższym głównym celem pracy było zaprojektowanie nowych formulacji kosmetycznych stabilizowanych przez surowce naturalne. Określono również ich właściwości fizykochemiczne, które są podstawą do potencjalnego wprowadzenia danego produktu na rynek. Wykorzystana podczas badań metoda wielokrotnego rozpraszania światła pozwoliła na szybką identyfikację niestabilności opracowanych formulacji, za pomocą, której wykazano najwyższą stabilność preparatu na bazie rafinowanego oleju ze słodkich migdałów. Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki wartości pH, uznano, że wszystkie otrzymane emulsje mogłyby być wykorzystane do aplikacji naskórnych.

Słowa kluczowe: emulsje kosmetyczne, oleje naturalne, aplikacje naskórne

Biocompatible cosmetic formulations stabilized by natural raw materials

Summary
One of the fastest growing sectors of consumer goods is the cosmetics industry. At present, there is an increasing attention in natural cosmetic products. Among cosmetic preparations, emulsions have rapidly become the subject of research, which they owe their ability to solubilize hydrophilic and hydrophobic active ingredients. For this reason, the main aim of the present work was to design new cosmetic formulations stabilized by natural raw materials. Their physicochemical properties were also determined, which are the basis for the potential launch for placing on the market of cosmetic products. The multiple light scattering method allowed for rapidly identification of the developed cosmetic emulsions potential instabilities. This method showed that the formulation containing refined sweet almond oil was the most stable of all the products. Considering the results pH obtained, all emulsions designed could be used for dermal application.

Keywords: cosmetic emulsion, natural oils, dermal application

1. Wstęp

Wśród konsumentów coraz większe zainteresowanie wywołują terminy takie jak „naturalny", „organiczny" oraz „bez sztucznych konserwantów". W związku z tym, istnieje potrzeba opracowywania produktów opartych na surowcach naturalnych (Patravale i in.. 2008). Dużym zainteresowaniem cieszą się masła i oleje pozyskiwane z nasion i owoców, m.in. masło z oliwek, masło z mango, olej z pestek arbuza, olej ze słodkich migdałów, olej z nasion truskawek, olej z pestek granatu czy olej sezamowy. Ze względu korzystne właściwości natłuszczające, wygładzające, zmiękczające oraz nawilżające powyższych faz olejowych, bardzo często wykorzystuje się je w preparatach kosmetycznych.

Wynika to również z tego, iż są one cennym źródłem przeciwutleniaczy i naturalnych kwasów tłuszczowych (Zielonka-Brzezicka et al. 2017).

Najczęściej wykorzystywaną formulacją kosmetyczną są emulsje, które wykazują zdolność do solubilizacji zarówno hydrofilowych, jak i hydrofobowych składników (Anchisi et al. 2001). Emulsje definiujemy jako układ dyspersyjny, który składa się z dwóch niemieszających się ze sobą cieczy. Ciecz rozproszona występuję w postaci kropel i definiuje się ją, jako fazę nieciągłą, wewnętrzną lub zdyspergowaną. Natomiast ciecz, która otacza powstałe krople określana jest, jako faza ciągła, zewnętrzna lub dyspersyjna (Mc Clements 2015). Ze względu na układ faz, można wyróżnić trzy podstawowe typy emulsji:

- emulsja typu olej w wodzie (o/w) – fazą ciągłą jest faza polarna (woda), a fazą nieciągłą faza niepolarna (olej);
- emulsja typu woda w oleju (w/o) – fazą zewnętrzną jest olej, natomiast fazą wewnętrzną woda;
- emulsje wielokrotne typu w/o/w (faza wodna rozproszona jest w fazie hydrofobowej, która dodatkowo zdyspergowana jest w wodzie) oraz o/w/o (faza olejowa rozproszona jest w fazie wodnej, która tworzy krople dodatkowo rozproszone w zewnętrznej fazie olejowej) (Zieliński 2017).

Emulsje należą do układów nietrwałych, dlatego też występuje konieczność zastosowania składnika, który poprawi ich stabilność. W tym celu stosuje się związki powierzchniowo czynne, zwane surfaktantami (ang. *surface active agents*) lub emulgatorami. Surfaktanty, dzięki amfifilowej budowie mają zdolność adsorbowania się na granicach faz i obniżania napięcia powierzchniowego (międzyfazowego), dzięki czemu dwie niemieszające się fazy (np. olej i woda) mogą ulegać zdyspergowaniu. Dodatek emulgatora sprzyja również utworzeniu ochronnej błonki na powierzchni kropel, co zapobiega występowaniu koalescencji, czyli nieodwracalnemu zjawisku destabilizacji emulsji (Zieliński 2015). Istotnym parametrem charakteryzującym związki powierzchniowo czynne jest równowaga hydrofilowo-hydrofobowa (HLB, ang. *hydrophilic-lipophilic balance*), której wartość wpływa na rodzaj powstającej emulsji. Surfaktant o niskim HLB (zwykle w zakresie 3-6) ma tendencję do tworzenia formulacji typu w/o, natomiast ten o wysokim HLB (zwykle w zakresie 8-18) będzie dążył do tworzenia emulsji odwrotnej, czyli typu o/w (Tadros 2005).

W przypadku preparatów kosmetycznych bardzo ważne jest ustalenie, po jakim czasie układ emulsyjny zmienia swoje właściwości. W celu określenia stabilności emulsji kosmetycznej wykorzystuje się m.in. zjawisko wielokrotnego rozpraszania światła

(MLS, ang. *multiple light scattering*). Analizę wykonuje się za pomocą aparatu Turbiscan Lab Expert, a pomiar polega na skanowaniu próbki (do około 55 mm), wzdłuż źródła światła z bliskiej podczerwieni (długości fali λ = 880 nm), za pomocą głowicy detekcyjnej. Wyniki zbierane są przez dwa zsynchronizowane detektory – detektor transmisji oraz detektor odbierający światło wstecznie rozproszone. Występujące w układzie emulsyjnym zjawiska destabilizacji (tj. śmietankowanie, sedymentacja, flokulacja, koalescencja) wynikają ze zmian wielkości kropel lub ich migracji (Bru i in. 2004). Badania stabilności wykonuje się po to, aby móc potwierdzić trwałość kinetyczną (stabilność w określonym czasie) oraz bezpieczeństwo stosowania konkretnego produktu kosmetycznego.

2. Materiały i metody

- Preparatyka formulacji kosmetycznych

W zlewce o pojemności 250 ml przygotowano składniki fazy wodnej: alantoinę i wodę destylowaną, które następnie mieszano do rozpuszczenia alantoiny. Kolejno dodano odważoną ilość wodorotlenku potasu i glikolu propylenowego. Do drugiej zlewki wprowadzono składniki fazy olejowej (kwas stearynowy, lanolina, alkohol cetylowy oraz odpowiednio naturalne oleje i masła). Za pomocą płaszcza grzejnego fazę tłuszczową stopiono i ogrzano do temperatury 60°C. Fazę wodną ogrzano do tej samej temperatury, co składniki fazy olejowej i następnie obie fazy połączono. Emulsje mieszano do ustabilizowania się konsystencji kremu przy użyciu szklanej bagietki. Podczas mieszania dodawano limonen, jako kompozycji zapachowej. Wszystkie otrzymane formulacje kosmetyczne przechowywano w lodówce. Skład kremów przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Skład przygotowanych formulacji kosmetycznych (opracowanie własne)

Składnik	**Masa [g]**	**Skład [% ±0,001]**
Kwas stearynowy	5	9,718
Lanolina	1	1,944
Alkohol cetylowy	0,25	0,486
Glikol propylenowy	3	5,831
Wodorotlenek potasu	0,20	0,389
Alantoina	0,10	0,194
Oleje naturalne*/Masła naturalne**	1	1,944
Woda destylowana	40,90	79,495
Kompozycja zapachowa (limonen)	-	-

*olej z pestek arbuza, olej sezamowy, rafinowany olej ze słodkich migdałów
** rafinowane masło z mango i masło z oliwek

Do poszczególnych formulacji kosmetycznych dodawano zamiennie oleje i masła naturalne, w wyniku, czego otrzymano pięć kremów (Tab.2), u których określono typ emulsji metodą rozcieńczania i barwienia, a także przeprowadzono analizę wartości pH oraz badanie stabilności emulsji.

Tabela 2. Otrzymane formulacje kosmetyczne (opracowanie własne)

Nazwa	Olej naturalny/Masło naturalne
Emulsja 1	Olej z pestek arbuza
Emulsja 2	Rafinowane masło z mango
Emulsja 3	Masło z oliwek
Emulsja 4	Olej sezamowy
Emulsja 5	Rafinowany olej ze słodkich migdałów

- Określenie typu emulsji

Typ otrzymanych formulacji kosmetycznych określono za pomocą dwóch metod:

a) metodą rozcieńczania

Do jednej szklanej probówki wprowadzono 2 ml oleju parafinowego, a do drugiej 2 ml wody destylowanej. Kolejno do każdej z nich dodano za pomocą szpatułki małą ilość badanej emulsji kosmetycznej. Na koniec zawartość probówek dokładnie wymieszano poprzez wytrząsanie i oceniono powstały układ zdyspergowany.

b) metodą barwienia

W celu określenia typu otrzymanych emulsji kosmetycznych wykorzystano mikroskop optyczny. Próbki przygotowano poprzez przeniesienie otrzymanych kremów do pięciu małych, przeźroczystych buteleczek o pojemności 10 ml (w dwóch powtórzeniach). Następnie do każdej buteleczki wprowadzono odpowiednio niewielką ilość barwnika hydrofilowego (Rose Bengal) oraz barwnika hydrofobowego (Oil Red i Indoc 6-IR-780 iodide). Ze względu na sproszkowaną formę barwnika Indoc 6, niewielką jego ilość rozpuszczono w DMSO. Zawartość buteleczek wymieszano za pomocą szklanej bagietki. Tak przygotowane emulsje w formie cienkiej warstwy naniesiono na szkiełko podstawowe i przykryto szkiełkiem nakrywkowym.

- Badanie wartości pH otrzymanych preparatów kosmetycznych

W pracy zbadano również pH otrzymanych emulsji kosmetycznych. Badania przeprowadzono 2 tygodnie po sporządzeniu formulacji z wykorzystaniem pehametru wyposażonego w elektrodę kombinowaną. Przez ten czas emulsje przechowywane były w lodówce. Przed wykonaniem pomiarów aparat skalibrowano za pomocą wzorcowego roztworu buforowego o pH równym 4,00. Następnie pomiary przeprowadzono poprzez zanurzenie elektrody pomiarowej pehametru bezpośrednio w badanej formulacji. Odczytu wartości pH dokonano po ustabilizowaniu się aparatu. Każdy pomiar wykonano trzykrotnie.

Następnie obliczono wartość średnią i odchylenie standardowe z otrzymanych wyników. Analizę wartości pH prowadzono w temperaturze pokojowej.

- Badanie stabilności emulsji metodą wielokrotnego rozpraszania światła

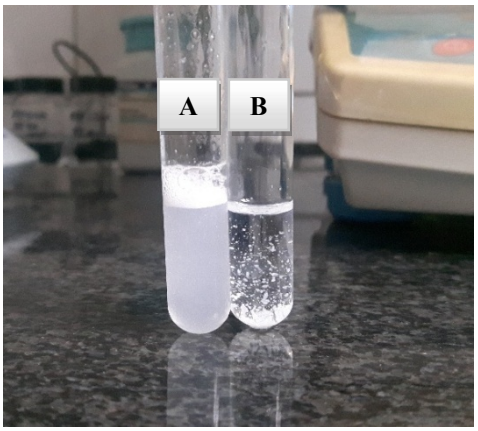
Badanie stabilności otrzymanych formulacji kosmetycznych przeprowadzono za pomocą aparatu Turbiscan Lab Expert. Analizowane emulsje umieszczono w celach pomiarowych, wypełniając je do około ¾ wysokości (Rys. 1). Pomiary prowadzono w temperaturze 25°C i wykonywano je od momentu sporządzenia formulacji przez okres dwóch miesięcy, w odstępach około dwutygodniowych.

Rys. 1. Cele pomiarowe aparatu Turbiscan Lab Expert wypełnione odpowiednio badanymi formulacjami (materiał własny)

3. Wyniki

- Określenie typu emulsji – metoda rozcieńczania

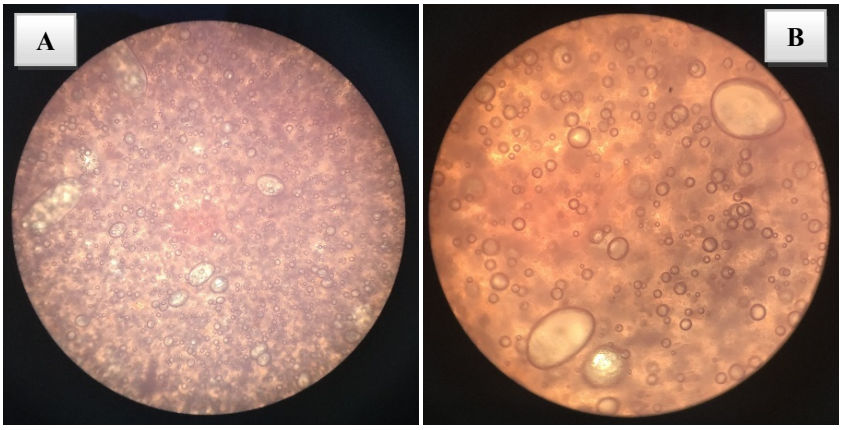
Podczas oznaczania typu emulsji otrzymanych formulacji kosmetycznych metodą rozcieńczania zaobserwowano, że dodana emulsja kosmetyczna ulega rozcieńczeniu w probówce z wodą (Rys.2A), dając przy tym jednorodną emulsję. Natomiast emulsja dodana do probówki zawierającej olej parafinowy (Rys.2B) nie rozprasza się w nim, co świadczy o otrzymaniu emulsji typu olej w wodzie. Wyniki wykazały, że wszystkie otrzymane formulacje kosmetyczne (Emulsja 1-5) należą do emulsji typu o/w.



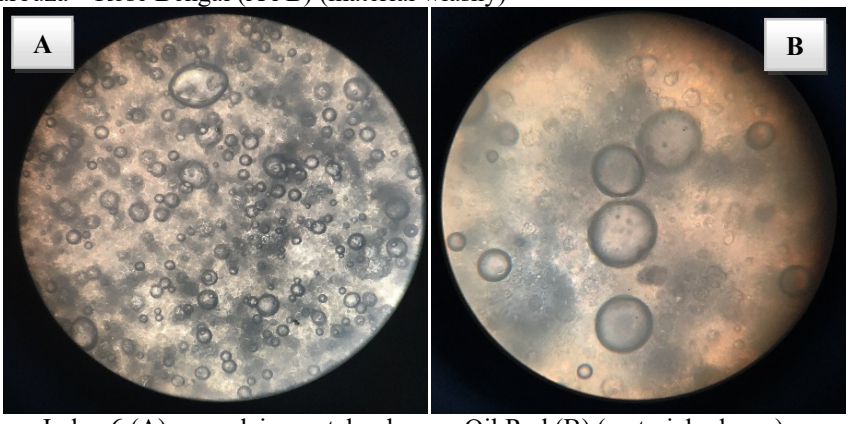
Rys. 2. Wyniki uzyskane podczas oznaczania typu emulsji metodą rozcieńczania (materiał własny)

- Określenie typu emulsji – metoda barwienia

Dla wszystkich opracowanych preparatów kosmetycznych otrzymano podobne obrazy mikroskopowe, w związku, z czym poniżej przedstawiono przykładowe obrazy dla emulsji wytworzonej na bazie oleju z pestek arbuza oraz masła z mango.



Rys. 3. Olej z pestek arbuza – Rose Bengal (A i B) (materiał własny)



Rys. 4. Masło z mango – Indoc 6 (A) oraz olej z pestek arbuza – Oil Red (B) (materiał własny)

Na Rysunku 3 przedstawiono Emulsję 1, która w swoim składzie zawierała olej z pestek arbuza. Zaobserwowano zabarwienie fazy wodnej emulsji, co wiąże się z rozpuszczeniem użytego barwnika hydrofilowego (Rose Bengal) właśnie w tej fazie oraz niezabarwienie kropel fazy tłuszczowej. Na Rysunku 4A i 4B przestawiono odpowiednio Emulsję 2 (na bazie masła z mango) oraz Emulsję 1 (olej z pestek arbuza). W tym przypadku zaobserwowano ciemne zabarwienie kropel fazy olejowej, co jest szczególnie widoczne na większym powiększeniu obrazu mikroskopowego (Rys. 4B), które pochodzi od wykorzystanych barwników hydrofobowych (Indoc 6 – IR-780 iodide oraz Oil Red), rozpuszczających się w fazie niepolarnej. Podczas tego badania potwierdzono, iż wszystkie badane preparaty są emulsjami typu o/w.

- Analiza wartości pH otrzymanych preparatów

W Tabeli 3 przedstawiono uzyskane wyniki pH dla wszystkich przygotowanych formulacji kosmetycznych.

Tabela 3. Wartości pH dla otrzymanych formulacji kosmetycznych (opracowanie własne)

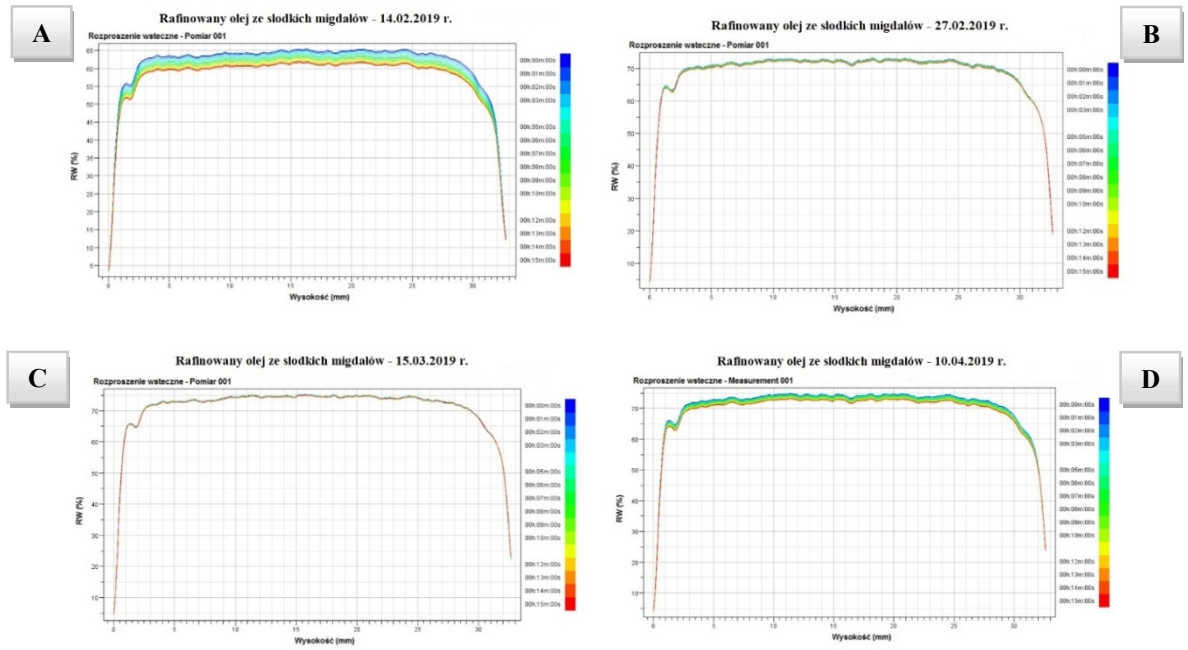
Formulacja	Średnia wartość pH (±SD*)
Emulsja 1	7,34 ± 0,03
Emulsja 2	7,26 ± 0,02
Emulsja 3	7,20 ± 0,02
Emulsja 4	7,22 ± 0,04
Emulsja 5	7,35 ± 0,02

*SD – odchylenie standardowe z próby

Otrzymane wartości pH wszystkich formulacji mieszczą się w zakresie 7,20-7,35, co pozwala na ich potencjalne wykorzystanie do aplikacji naskórnych (transdermalnych). Ponadto dodatek różnych olejów i maseł naturalnych nie spowodował znaczących zmian pH.

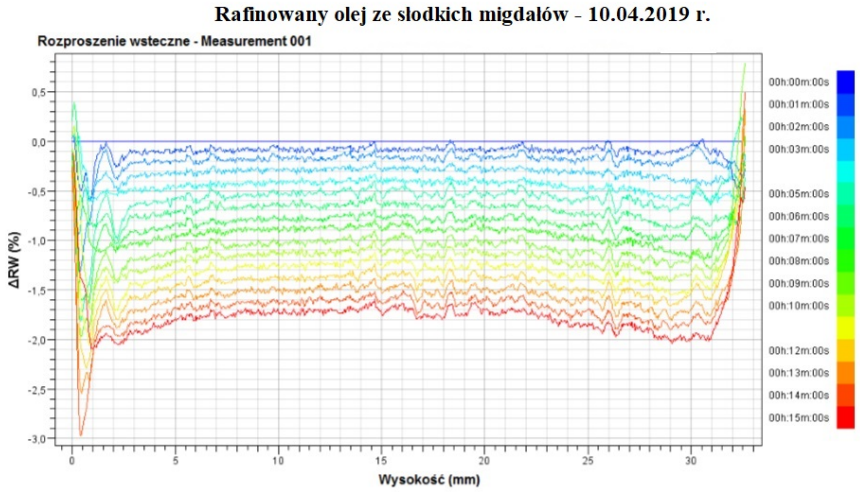
- Badanie stabilności emulsji metodą wielokrotnego rozpraszania światła

W celu oznaczenia stabilności przygotowanych emulsji wykorzystano zjawisko wielokrotnego rozpraszania światła. Uzyskane wyniki przedstawiono zarówno w trybie referencyjnym, jak i niereferencyjnym. Dla trybu niereferencyjnego wyniki przedstawiane są w postaci wykresów zależności intensywności wstecznego rozproszenia światła (RW) od wysokości próbki w czasie. Poniżej przedstawiono wyniki najbardziej stabilnej emulsji, która w swoim składzie zawierała rafinowany olej ze słodkich migdałów – Rysunek 5.



Rys. 5. Uzyskane wyniki badania stabilności emulsji na bazie rafinowanego oleju ze słodkich migdałów dla T=0 (A), T=14 dni (B), T=30 dni (C) oraz T=56 dni (D) (materiał własny)

Na podstawie powyższych wykresów można zauważyć, iż intensywność wstecznego rozproszenia światła tego preparatu utrzymywała się na podobnym poziomie (70-75%) na całej wysokości próbki w czasie – Rysunek 5B, 5C, 5D. W celu określenia rodzaju zmian zachodzących w próbie wyniki przedstawiono w trybie referencyjnym, który pokazuje zmiany intensywności wstecznego rozproszenia światła (ΔRW) od wysokości próbki.



Rys. 6. Zmiana intensywności wstecznego rozproszenia światła od wysokości próbki zawierającej w składzie rafinowany olej ze słodkich migdałów (pomiar około 2 miesiące po sporządzeniu emulsji) (materiał własny)

Pomiar stabilności emulsji zawierającej w swoim składzie rafinowany olej ze słodkich migdałów wykonany po dwóch miesiącach od jej przygotowania wykazał, że preparat ten charakteryzuje się dość dużą stabilnością. Związane jest to z niewielką zmianą parametru ΔRW (poniżej 2%) na praktycznie całej wysokości próbki (Rys.6), co prawdopodobnie mogło być spowodowane wystąpieniem zjawiska flokulacji (zwiększenie wielkości kropel emulsji).

4. Dyskusja i wnioski

Przegląd literaturowy wskazuje na coraz większe zainteresowanie konsumentów naturalnymi produktami kosmetycznymi, w związku, z czym konieczne jest opracowywanie nowych formulacji na bazie surowców naturalnych. Podstawowymi składnikami kosmetyków są masła i oleje roślinne, które posiadają kluczowe substancje biologicznie aktywne, mające korzystny wpływ na działanie preparatów kosmetycznych, a co za tym idzie - na kondycję skóry. Wykorzystane podczas badań składniki naturalne wykazują zróżnicowane działanie, od odżywiającego, natłuszczającego, nawilżającego, regeneracyjnego, łagodzącego, do przeciwbakteryjnego, przeciwzapalnego, przeciwstarzeniowego czy ochraniającego przed promieniowaniem UV. Wszystkie te właściwości zawdzięczają obecnością m.in. naturalnych kwasów tłuszczowych (np. kwas linolowy, stearynowy, palmitynowy, oleinowy) oraz antyoksydantów (m.in. witamina A, E, C, β-karoten) (Torres-León i in.. 2016; Hlava i in. 1984; Ahmad 2010).

Podczas przeprowadzonych badań określono typ powstałej emulsji. Zarówno metoda rozcieńczania, jak i metoda barwienia wykazała, iż wszystkie opracowane formulacje były emulsjami typu olej w wodzie. Emulsje te odgrywają ważną rolę w kosmetykach – mają podstawowe znaczenie w formułowaniu takich produktów jak kremy czy balsamy do ciała

(Sharma i in. 2012). Wynika to z ich działania nawilżającego, odżywczego oraz uelastyczniającego.

Preparaty kosmetyczne muszą być dokładnie przebadane i ocenione pod względem bezpieczeństwa ich stosowania. Jednym z bardzo istotnych parametrów jest wartość pH. W literaturze można znaleźć szeroki zakres pH skóry człowieka, wahający się od 4,0 do 7,0 (Lambers et al. 2006). Jednakże coraz częściej szacuje się, że naturalne pH powierzchni skóry wynosi około 4,7. Należy zwrócić uwagę na to, iż różnice w zewnętrznym pH skóry człowieka mogą zależeć od wielu czynników, w tym m.in. płci, wieku czy miejsca na ciele. Tworzenie lipidowego płaszcza ochronnego na powierzchni skóry zależy nie tylko od wartości pH na powierzchni, ale także od pH w okolicy naskórka. Wartość pH komórek znajdujących się w warstwie żywego naskórka mieści się w zakresie prawie neutralnego pH (7,2-7,4). Jednakże wartość ta zmniejsza się w warstwie rogowej do około 4,0-5,5 (Kmieć 2016). Zmiany te pokazują, że skóra wykazuje zdolność buforowania, co pozwala na zachowanie jej prawidłowej warstwy ochronnej. Wyniki otrzymane podczas analizy pH opracowanych formulacji są zbliżone do neutralnego pH skóry, co daje możliwość ich wykorzystania do aplikacji naskórnych.

Kolejnym kluczowym czynnikiem, który decyduje o możliwości wykorzystania danej emulsji na rynku kosmetycznym jest jej stabilność. Bardzo ważne jest określenie, po jakim czasie dany produkt kosmetyczny ulega procesowi rozkładu, w wyniku, czego traci on swoje pierwotne właściwości. Podczas badań wykorzystano zjawisko wielokrotnego rozpraszania światła, które pozwoliło na szybką identyfikację powstających destabilizacji. Co istotne, badane preparaty były nieprzejrzyste, o gęstej konsystencji, w związku, z czym analizę ich stabilności przeprowadzono opierając się na zmianach intensywności światła wstecznie rozpraszanego przez daną próbkę. Na podstawie uzyskanych wykresów zaobserwowano, że wartość parametru ΔRW po dwóch miesiącach od przygotowania próbki dla wszystkich preparatów, nie przekroczyła 10%, co pozwala uznać je za dość stabilne (Celia et al. 2009). Wyjątkową stabilnością charakteryzowała się emulsja zawierająca w swoim składzie rafinowany olej ze słodkich migdałów, gdzie odnotowano niewielką zmianę parametru ΔRW (<2%) na całej wysokości próbki, które było spowodowane nieznacznym wystąpieniem zjawiska flokulacji. Dlatego właśnie powyższą formulację można z powodzeniem zastosować do terapii transdermalnych, jako emulsję kosmetyczną o wyjątkowych właściwościach pielęgnacyjnych, nawilżających i odżywczych.

Podziękowania

Praca finansowana z dotacji Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego na działalność statutową Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej.

5. Literatura

Ahmad Z., 2010. The uses and properties of almond oil. Complementary Therapies in Clinical Practice 16: 10-12.

Anchisi C., Maccioni A.M., Sinico C., Valenti D., 2001. Stability studies of new cosmetic formulations with vegetable extracts as functional agents. Il Farmaco 56: 427-431.

Bru P., Brunel L., Buron H., Cayrè I., Ducarre X., Fraux A., Mengual O., Meunier G., de Sainte Marie A., Snabre P., 2004. Particle size and rapid stability analyses of concentrated dispersions: Use of Multiple Light Scattering Technique. Particle Sizing and Characterization (Chapter 3): 45-60.

Celia C., Trapasso E., Cosco D., Paolino D., Fresta M., 2009. Turbiscan Lab® Expert analysis of the stability of ethosomes® and ultradeformable liposomes containing a bilayer fluidizing agent. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 72(1), 155-160.

Hlava B., Starý F., Pospiŝil F., 1984. Rośliny kosmetyczne. Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne: 156, 180, 208.

Kmieć M.L., 2016. Znaczenie pomiarów parametrów czynnościowych skóry w ocenie funkcji bariery naskórkowej. Journal of Health Study and Medicine 2: 23-50.

Lambers H., Piessens S., Bloem A., Pronk H., Finkel P., 2006. Natural skin surface pH is on average below 5, which is beneficial for its resident flora. International Journal of Cosmetic Science 28(5): 359-370.

McClements D.J., 2015. Food Emulsions: Principles, Practices, and Techniques, Third Edition. CRC Press: 2.

Patravale V.B, Mandawgade S.D., 2008. Novel cosmetic delivery systems: an application update. International Journal of Cosmetic Science 30(1): 19-33.

Sharma S., Sarangdevot K., 2012. Nanoemulsions for Cosmetics. International Journal of Advanced Research in Pharmaceutical & Bio Sciences, Volume 2(3): 408-415.

Tadros T.F., 2005. Applied Surfactants: Principles and Application. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim: 405.

Torres-León C., Rojas R., Contreras-Esquivel J.C., Serna-Cock L., Belmares-Cerda R.E., Aguilar C.N., 2016. Mango seed: Functional and nutritional properties. Trends in Food Science&Technology, Volume 55: 109-117.

Zieliński R., 2017. Surfaktanty. Budowa – właściwości - zastosowania. Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu. Wydanie 3: 424-427, 437.
Zielonka-Brzezicka J., Synowiec L., Nowak A., Klimowicz A., 2017. Wybrane owoce jako źródło cennych składników stosowanych w kosmetologii. Postępy Fitoterapii 18(2): 126-131.

Energetyczne i ekonomiczne aspekty zastosowania nowoczesnych technologii energetycznych w budownictwie

Sylwia Złowodzka [(1)]

[1] Katedra Gospodarki Przestrzennej i Budownictwa Energooszczędnego, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Politechnika Białostocka.
Sylwia Złowodzka: s.zlowodzka@gmail.com

Streszczenie
W artykule przedstawiono wpływ wybranych trzech typów nowoczesnych technologii energetycznych na charakterystykę energetyczną budynku. Przeanalizowano również opłacalność ekonomiczną ich zastosowania. Na podstawie oceny technicznej wybrano i przeanalizowano następujące koncepcje technologii energetycznych, które zostaną zastosowane w budynku: izolacja ścian z aerożelu, kolektory słoneczne, pompy ciepła z gruntowymi wymiennikami.

Słowa kluczowe: efekt energetyczny, efekt ekonomiczny, izolacja, nowoczesne systemy energetyczne.

Energetic and economic aspects of applying modern energy technologies in the building industry

Summary
The article presents the influence of selected three types of modern energy technologies on the energy performance of a building. The economic viability of their application was also analyzed. On the basis of technical evaluation the concepts of energy technologies to be used in a building have been chosen and analyzed. It involves aerogel wall insulation, solar collectors and heat pumps with ground heat exchangers.

Keywords: energetic effect, economic effect, insulation, modern energy systems.

1. Wstęp

Ważnym problemem dzisiejszego świata jest nadmierne zużycie energii, co stwarza zagrożenie wyczerpania surowców, z których ta energia jest wytwarzana. Według badań przeprowadzonych przez Unię Europejską ponad 50% światowego zużycia energii związane jest z sektorem mieszkalnym (Kukian 2014). W celu ograniczenia skali tego zjawiska, a tym samym poprawienia efektywności energetycznej nowych obiektów, zaczęto systematycznie zaostrzać wymagania odnośnie ochrony cieplnej budynków (Rozporządzenie… 2017). Restrykcyjne wymogi determinują powstawanie innowacyjnych materiałów izolacyjnych, energooszczędnej stolarki okiennej i drzwiowej oraz rozwój nowych technologii energetycznych. Zaczęto też wykorzystywać alternatywne sposoby pozyskiwania i przetwarzania energii pochodzącej ze źródeł odnawialnych.

Rozwój nowych technologii dąży do jak największej samowystarczalności energetycznej budynków, tym samym budynek powinien charakteryzować się jak najniższym zużyciem energii. Podstawowym sposobem na uzyskanie mniejszej energochłonności obiektu

jest zapewnienie odpowiedniej izolacyjności przegród zewnętrznych.Na rynku pojawiło się sporo innowacyjnych produktów o bardzo dobrych parametrach izolacyjnych np. maty z aerożelu, panele typu VIP a także produkty, które oprócz bardzo dobrych parametrów termicznych posiadają i inne energooszczędne właściwości np. absorbowanie energii promieniowania słonecznego- izolacja transparentna. Materiały tego rodzaju z pewnością można określić przyszłością budownictwa energooszczędnego. Obniżenie zapotrzebowania na energię w budynku uzależnione jest również od zastosowanych rozwiązań instalacyjnych. Rosnące ceny energii zmuszają użytkowników do sięgnięcia po alternatywne tańsze rozwiązania wykorzystujące odnawialne źródła energii. Najbardziej dostępną ze źródeł odnawialnych jest energia słoneczna. Można ją w dość prosty sposób zamienić na ciepło, jak również na uniwersalną energię elektryczną. W ten sposób może służyć do przygotowania ciepłej wody użytkowej, a także do zasilania urządzeń elektrycznych. Dobry efekt uzyskuje się przez połączenie różnych technologii energetycznych. Przykładem może być połączenie geotermalnej pompy ciepła wspomaganej ogniwami fotowoltaicznymi (Kulczewska 2015).

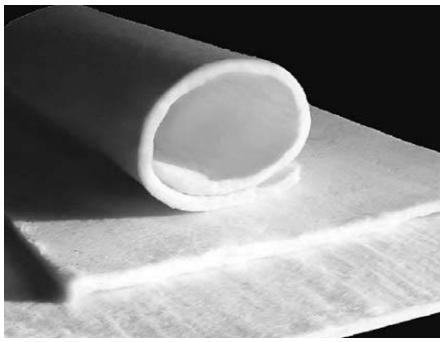
Coraz to większe zainteresowanie nowoczesnymi technologiami energetycznymi spowodowane jest nie tylko wzrostem cen tradycyjnych nośników energii, ale również oferowanymi programami dopłat do instalacji wykorzystujących energię odnawialną. Dzięki temu stają się one bardziej dostępne dla większej grupy użytkowników.

Celem niniejszego artykułu jest analiza nowoczesnych rozwiązań, które mogą być zastosowane w budynku, pod kątem efektywności ekonomicznej i energetycznej. Do analizy wybrane zostałyrozwiązania z trzech grup a mianowicie: dotyczące bryły budynku – zastosowanie izolacji z aerożelu; przygotowania ciepłej wody – kolektory słoneczne; ogrzewania budynku – pompa ciepła z gruntowym wymiennikiem ciepła.

2. Wybrane nowe technologie energetyczne

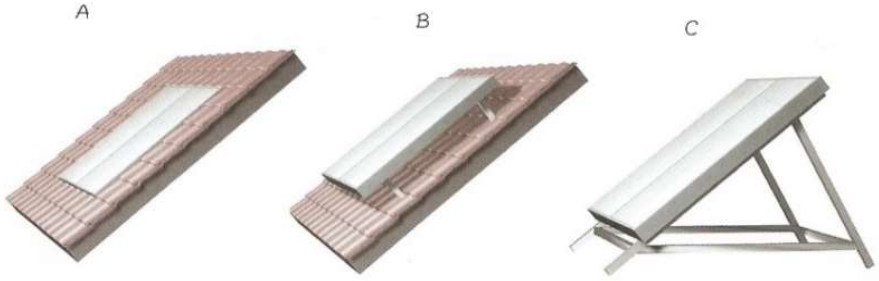
Postęp w termoizolacji polega nie tylko na doskonaleniu dotychczas używanych materiałów izolacyjnych (styropian, wełna mineralna), ale przede wszystkim na wprowadzaniu innowacyjnych produktów. Niewątpliwie jedną z nowoczesnych i rewolucyjnych technologii dociepleń są aerożele. Zostały one wynalezione prawie 90 lat temu. Struktura tego materiału to szkieletprzypominający przestrzenną kratownicę, która otacza pory wielkości rzędu 10-200 nm. Aerożele mają małą gęstość a mimo to charakteryzują się dużą wytrzymałością na ściskanie (Szyszka 2009). Materiał ten do niedawna stosowany przy budowie statków kosmicznych, czy skafandrów kosmicznych, obecnie znalazł swoje zastosowanie również w budownictwie ze względu na niski współczynnik przewodzenia ciepła ($\lambda = 0{,}012 - 0{,}018\ \mathrm{W/(m \cdot K)}$). Tak dobre parametry

cieplne tego materiału są wynikiem ograniczonego strukturą przewodzenia i konwekcją oraz możliwością dużej absorbcji promieniowania przez krzemionkę. Oprócz bardzo dobrych właściwości izolacyjnych materiał ten posiada także dobre właściwości akustyczne (znakomicie tłumi dźwięk), co jest niezwykle istotne w budownictwie. Aerożele krzemionkowe są odporne na działanie wysokich temperatur. Jednak jak każdy materiał ma też swoje wady. Jest on kruchy i nie posiada odporności na uderzenia czy skręcanie. Aerożel w budownictwie występuje między innymi w postaci mat, płyt, paneli czy też granulatu (Zastawna-Rumin 2010).



Rys 2.1. Maty z aerożelu (www.aerogels.pl)

Słońce to najlepsze, darmowe i niewyczerpalne źródło energii. Energia słoneczna określana jest mianem czystej energii, która dostępna jest niemal w każdym miejscu na ziemi. Jednym z rodzajów instalacji służących do bezpośredniej zamiany energii słonecznej na ciepło są kolektory słoneczne. Można je instalować na dachach budynku, na ścianach oraz na ziemi zarówno w nowych budynkach jak i istniejących (rys.2.2).



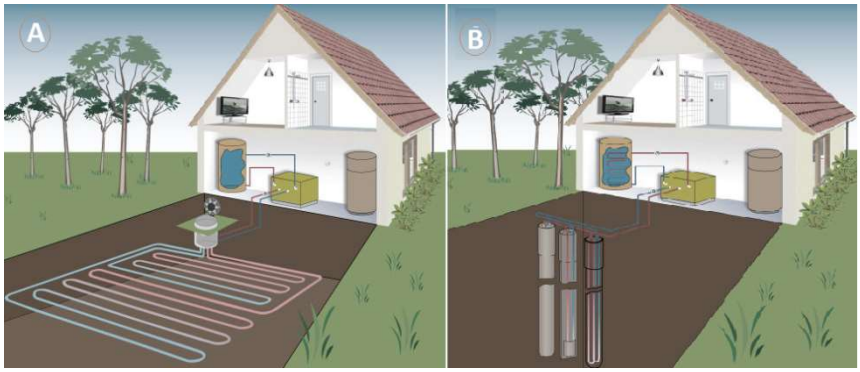
Rys. 2.2 Sposoby montażu kolektorów słonecznych: A) w dachu jako element poszycia, B) na dachy, C) na statywie umieszczonym na tarasie, gruncie lub dachu (Wnuk 2012).

Kolektory słoneczne służą do absorbcji i zamiany promieniowania słonecznego na ciepło. Na rynku dostępne są różne typy kolektorów słonecznych. Najpopularniejsze z nich to kolektory płaskie oraz próżniowe. Kolektory słoneczne najczęściej stosuje się do przygotowania ciepłej wodyużytkowej w domu.Kolektory są elementami systemów solarnych i samodzielnie nie gwarantują właściwych parametrów całych instalacji zwłaszcza w naszej strefie klimatycznej. Dlatego projektując instalację słoneczną należy dostosować ją

do potrzeb odbiorców i warunków architektonicznych budynku. Pozapodgrzewaniem wody, coraz częściej stosuje się kolektory słoneczne do ogrzewania mieszkań i budynków, łącząc je z pompami ciepła (Oszczak 2012).

Nowoczesnym rozwiązaniem instalacji grzewczych jest system oparty o pompę ciepła Pompy te pozwalają na odbiór energii cieplnejze źródeł o niższej temperaturze (dolne źródło ciepła) niż wymagana temperatura czynnika grzewczego (górne źródło ciepła). Źródłami dolnymi ciepła mogą być powietrze atmosferyczne, grunt, woda powierzchniowa i gruntowa, niskoparametrowe wody geotermalne czy też ścieki. Przepływ ciepła ze źródła o niższej temperaturze do wyższej jest możliwy dzięki zjawisku zmiany temperatury gazu przy jego sprężaniu/rozprężaniu oraz parowaniu/skraplaniu. Można, zatem stwierdzić, że pompa ciepła pełni rolę „transformatora temperaturowego ciepła" (Zimny 2010).

Wybierając pompę ciepła należy zwrócić uwagę na rodzaj współpracującego z nią wymiennika. W tym celu należy uwzględnić między innymi rozmiar działki, rodzaj gruntu oraz strefę klimatyczną, w jakiej zlokalizowany jest budynek. W praktyce najczęściej wykorzystywanym dolnym źródłem ciepła jest grunt, gdyż ma on znaczną pojemność cieplną oraz cechuje się stabilnością temperatury. Do poboru ciepła z podłoża służą tak zwane gruntowe wymienniki, które mogą być pionowe lub poziome.



Rys. 2.3 Kolektory gruntowe: A- poziome; B-pionowe (www.kolektory.biz)

Czynnikiem pośredniczącym w wymianie jest substancja krążąca w systemie rur (w wymiennikach), którą może być wodny roztwór glikolu czy też solanka. Duży wpływ na efektywność pracy całego układu ma rodzaj gruntu, w jakim zainstalowano kolektory. Znacznie lepiej sprawdzają się grunty wilgotne i gliniaste, ponieważ suche piaski dostarczają kilkakrotnie mniej ciepła. Przy wyborze rodzaju wymiennika głównym kryterium jest ilość miejsca, jakim dysponujemy na działce (Oszczak 2011).Poziome kolektory gruntowe mogą być instalowane jedynie na dużych działkach (rys.2.3 A). W przypadku, gdy mamy do dyspozycji małą działkę dobrym rozwiązaniem jest instalacja kolektorów w postaci pionowych sond gruntowych (rys 2.3 B).

3. Opis obiektu badań i przyjętych rozwiązań

Do badań wybrano wolnostojący budynek parterowy niepodpiwniczony z poddaszem użytkowym. Obiekt został wzniesiony w 2015 roku, ma prostą bryłę opartą na planie prostokąta i jest przykryty dwuspadowym dachem z blachodachówki. W budynku zastosowano energooszczędną stolarkę okienną i drzwiową.W budynku zastosowano wentylację mechaniczną z odzyskiem ciepła. Obiekt wyposażono we wszystkie niezbędne media (Kulczewska 2015).

Biorąc pod uwagę bryłę budynku do analizy wybrano maty POROGEL MEDIUM Spaceloft (www.aerogels.pl), które można stosować w średnich temperaturach od - 200^{o}C do + 200^{o}C. Izolacja dostępna jest w dwóch wersjach grubości- 5mm i 10mm. W analizowanym przykładzie wykorzystane zostaną maty grubości 10 mm, które będą układane (na ściany zewnętrzne) warstwowo w celu osiągnięcia wymaganego oporu cieplnego przegrody. W tabeli 2.1 zestawiono wybrane właściwości wybranych mat.

Tabela 2.1 Parametry mat z aerożelu (www.aerogels.pl)

POROGEL MEDIUM Spaceloft- MATY		
grubość	5mm	10mm
wymiary	szerokość 1450mm/ rolka 76m	szerokość 1450mm/ rolka 41m
gęstość	150kg/m^3	150kg/m^3
współczynnik przewodzenia ciepła	$\lambda = 0{,}014\ \mathrm{W/(m \cdot K)}$.	$\lambda = 0{,}014\ \mathrm{W/(m \cdot K)}$.
Cena (wartość do obliczeń)	115 zł/m^2	188 zł/m^2

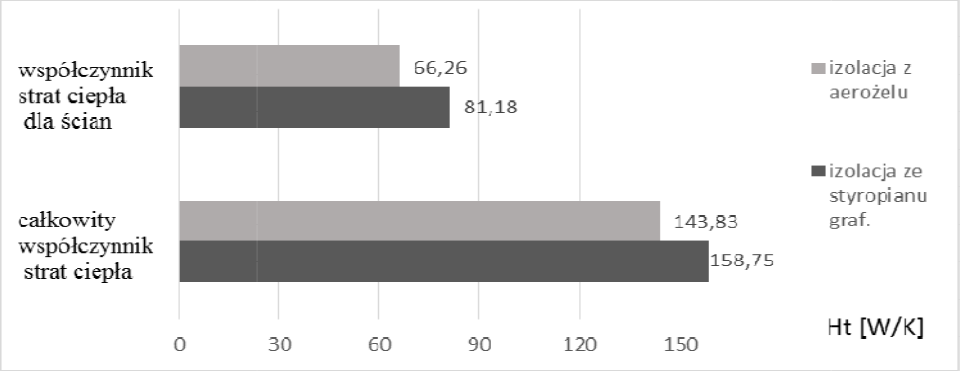
W przypadku systemu c.w.u. do analizy przyjęto system kolektorów wykorzystanych wyłącznie do przygotowania ciepłej wody użytkowej. W okresach, gdy ciepło wytwarzane przez kolektory nie będzie wystarczające do pokrycia zapotrzebowania układ będzie wspomagany kotłem na gaz ziemny. Analizowane będą dwa typy kolektorów: płaski Viessmann Vitosol 100-F (średnia cena przyjęta do obliczeń 1900zł) oraz próżniowy Viessmann Vitosol 200-D20 (średnia cena przyjęta do obliczeń 4200 zł). Przyjęto, że koszt pozostałych elementów systemu wraz z wymiennikiem jest jednakowy dla obu typów kolektorów.

Do analizy (na potrzeby c.o.) wybrano zastosowanie pompy ciepła, która wykorzystywać będzie ciepło skumulowane w gruncie: gruntowy wymiennik w postaci poziomej lub pionowej wężownicy zamkniętej. Pompa będzie współpracować ze szczytowym źródłem w postaci istniejącego już w budynku kotła na gaz ziemny. Na podstawie analiz wykonanych w programie RETScreen otrzymano, że przy poziomym wymienniku użytkownik potrzebuje działki o powierzchni 434m^2 a długość wężownicy wynosi 356 m. W przypadku wymienników pionowych niezbędna powierzchnia działki to 58m^2 natomiast

całkowita długość odwiertów wynosi 291 m. Koszt wykonania wymiennika pionowego jest znacznie wyższy niż poziomego ze względu na potrzebę wykonania odwiertów.

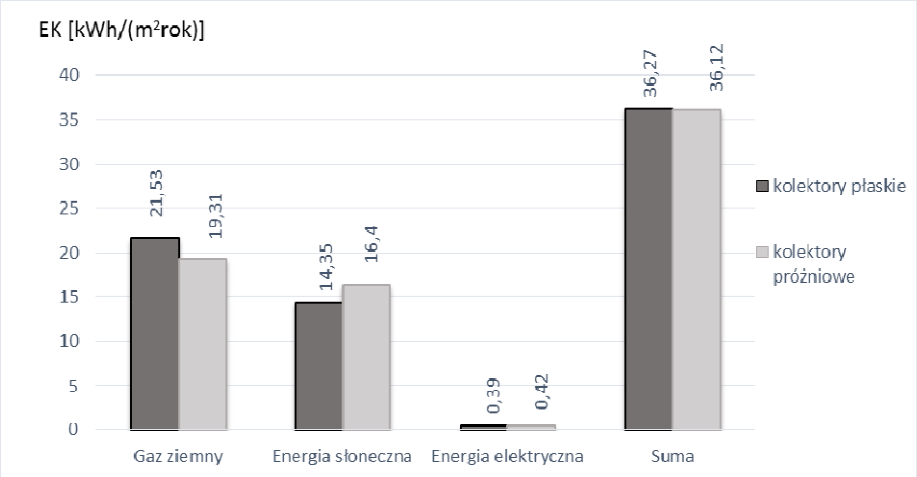
4. Wyniki obliczeń

W analizowanym budynku istnieje tradycyjna izolacja ze styropianu o grubości 10 cm. Przy zamianie 10-centymetrowej warstwy styropianu grafitowego o współczynniku λ=0,032 W/(m K) na maty z aerożelu (o gr. 10 cm) uzyskujemy znacznie niższą wartość współczynnika przenikania ciepła *U*. W stanie istniejącym współczynnik ten dla ścian wynosił 0,20 W/m^{2}K, natomiast po zastosowaniu mat 0,11 W/m^2 K. Wraz z poprawą parametrów cieplnych ścian z izolacją z mat aerożelowych maleją również straty ciepła w budynku. Przy obniżeniu współczynnika przenikania ciepła *U* o 0,09 W/m^2 K całkowite straty w budynku maleją o 9,4 % (w odniesieniu do stanu istniejącego) (Rys. 4.1). Ograniczenie strat ciepła przez przenikanie jest jednoznaczne z mniejszym zapotrzebowaniem na energię użytkową budynku.



Rys. 4.1 Różnice w stratach ciepła w wyniku zmiany izolacji (Kulczewska 2015)

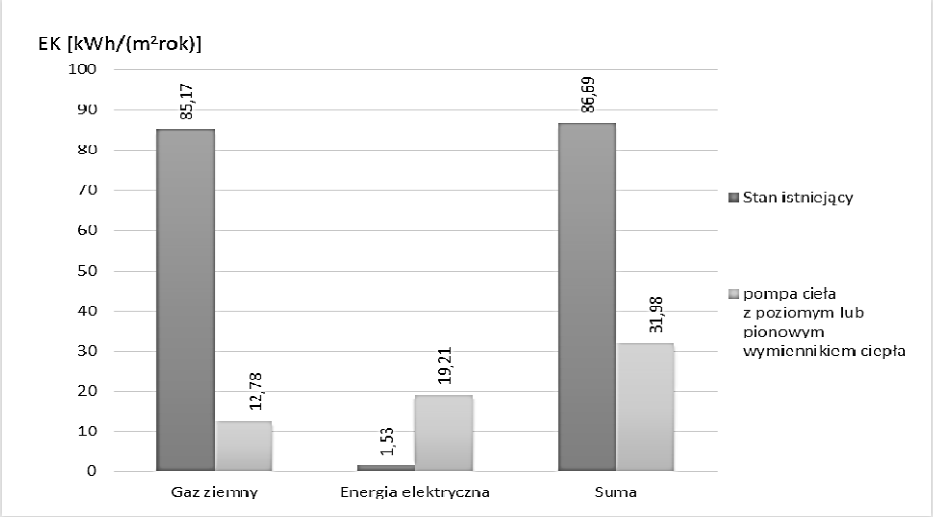
Drugą koncepcją nowoczesnych technologii energetycznych jest wykorzystanie kolektorów słonecznych do przygotowania ciepłej wody użytkowej. Rozważane były dwa warianty zastosowania urządzeń do bezpośredniej zamiany promieniowania słonecznego: kolektory płaskie oraz próżniowe. Na podstawie obliczeń wykonanych w programie RETScreen wyznaczono uzysk ciepła w przypadku obu urządzeń. Dla kolektorów płaskich wynosi on 42% natomiast w przypadku próżniowych jest on nieco większy i kształtuje się na poziomie 48%. Pozostała część energii potrzebnej do przygotowania ciepłej wody zostanie zapewniona przez istniejący wcześniej kocioł na gaz ziemny (będzie to odpowiednio 58% oraz 52%). Na rysunku 4.2 przedstawiono wskaźniki energii końcowej do przygotowania ciepłej wody użytkowej (w rozbiciu na poszczególne paliwa), przy zastosowaniu kolektorów próżniowych i płaskich.



Rys.4.2 Zapotrzebowanie na energię końcową do przygotowania ciepłej wody przy zastosowaniu kolektorów słonecznych [kWh/(m^{2}rok)](Kulczewska 2015)

Całkowite zapotrzebowanie na energię końcową do przygotowania ciepłej wody użytkowej w przypadku obu typów kolektorów jest dość porównywalne a różnice nieznaczne.

Kolejnym nowoczesnych rozwiązaniem energetycznym to zastosowanie pompy ciepła służącej do ogrzewania budynku (rys. 4.3). Założono ze pompa będzie zapewniała 85% zapotrzebowania na energię do ogrzewania i wentylacji natomiast 15% zostanie zapewnione dzięki pracy kotła na gaz Pompa ciepła współpracować będzie z gruntowymi wymiennikamiciepła. Przeanalizowano rozwiązanie z poziomym i pionowym wymiennikiem.

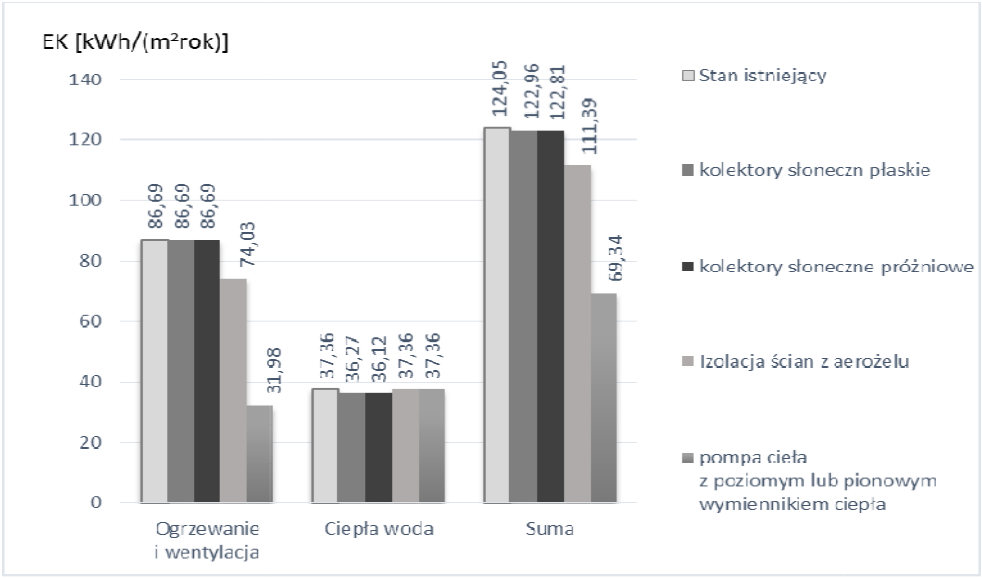


Rys.4.3Zapotrzebowanie na energię końcową do ogrzewania i wentylacji przy zastosowaniu pompy ciepła [kWh/(m^{2}rok)](Kulczewska 2015)

Przy wykorzystaniu pompy ciepła znacznie spada zapotrzebowanie na energię końcową do ogrzewania i wentylacji w stosunku do stanu istniejącego. Instalując w budynku pompę ciepła można zauważyć wzrost zapotrzebowania na energię elektryczną, gdyż pompa jest urządzeniem elektrycznym. Spadek zapotrzebowania na gaz ziemny spowodowany jest tym,

iż kocioł gazowy jest źródłem szczytowym energii i będzie pracował jedynie przy bardzo niskich temperaturach.

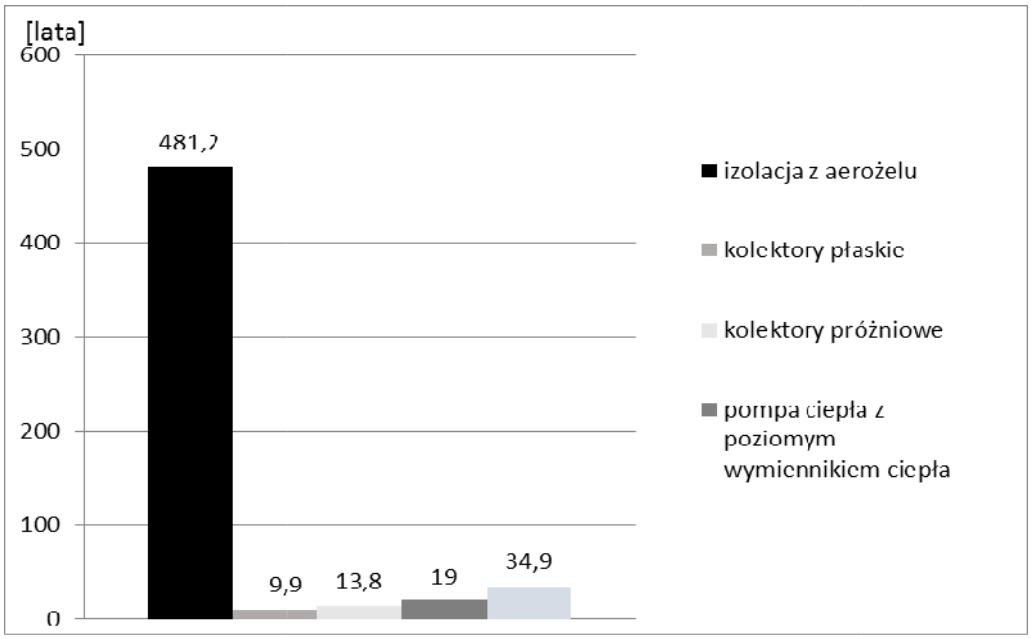
Porównując wybrane typy nowoczesnych rozważań (rys. 4.4) najniższy całkowity wskaźnik energii końcowej otrzymujemy przy zastosowaniu pompy ciepła. Na drugim miejscu znajduję się koncepcja izolacji ścian wykonanej z aerożelu natomiast najwyższym zapotrzebowaniem na energię końcową charakteryzuje się koncepcja przy wykorzystaniu kolektorów słonecznych.



Rys.4.4 Zapotrzebowanie na energię końcową przy zastosowaniu wybranych koncepcji energetycznych [kWh/(m^{2}rok)](Kulczewska 2015)

Biorąc pod uwagę energię pierwotną najlepiej wypada koncepcja przy wykorzystaniu pompy ciepła oraz kolektorów słonecznych. Spadek zapotrzebowania na energię pierwotną zarówno w przypadku kolektorów słonecznych jak i pompy ciepła związany jest z wykorzystywaniem odnawialnych źródeł energii. W przypadku kolektorów słonecznych jest to energia pochodząca ze słońca oraz przy zastosowaniu pomy ciepła z gruntowym wymiennikiem ciepła- energia zmagazynowana w gruncie.

Wraz z oszczędnością energii zmniejsza się zużycie potrzebnego paliwa do ogrzewania i przygotowania ciepłej wody użytkowej, a tym samym skutkuje obniżeniem ponoszonych kosztów. Przekładając uzyskane oszczędności na poniesione nakłady finansowe, w każdej koncepcji możemy określić czas, po którym dana inwestycja się zwróci. W tym celu wyznaczany jest wskaźnik *SPBT*- określający prosty czas zwrotu danego przedsięwzięcia. Na rysunku 4.5 przedstawiono zbiorcze zestawienie wskaźników *SPBT* dla rozważanych rozwiązań

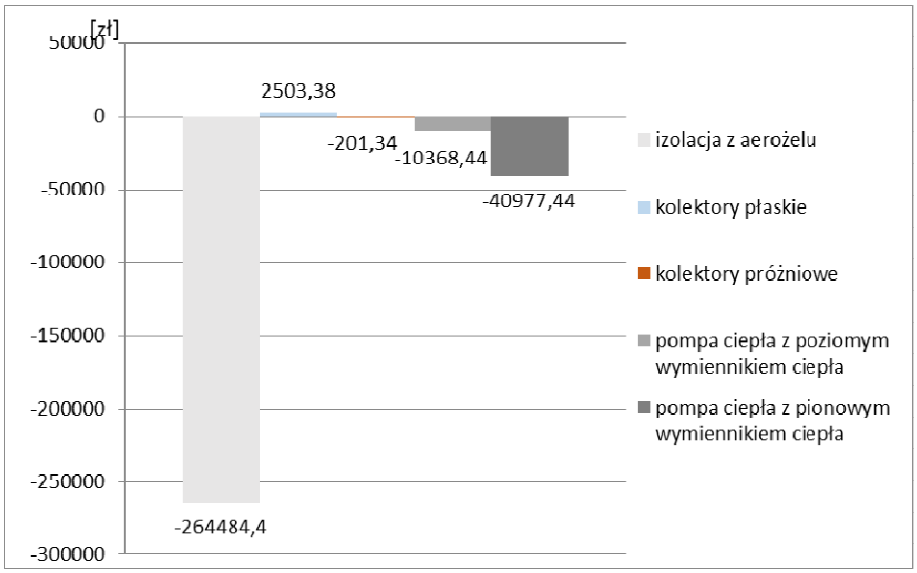


Rys. 4.5 Wskaźniki prostego czasu zwrotu *SPBT* dla poszczególnych koncepcji [lata](Kulczewska 2015)

Najwyższym czasem zwrotu (481 lat) charakteryzuje się koncepcja z zastosowaniem izolacji z aerożelu. Wiąże się to z bardzo dużymi kosztami wykonania takiego rodzaju termoizolacji. Dość długi okres zwrotu inwestycji przypada również dla pompy ciepła z pionowym wymiennikiem ciepła. Przy instalacji pompy ciepła z pionowymi wymiennikami ciepła niezbędne jest wykonanie drogich odwiertów geotechnicznych, aby zamontować pionowy kolektor gruntowy. Prosty czas zwrotu dla pomy z tańszym, poziomym wymiennikiem gruntowym wynosi 19 lat. Najkrótszy czas zwrotu otrzymujemy w przypadku zastosowania kolektorów słonecznych. Przy kolektorach płaskich wynosi on 9,9 lat natomiast przy próżniowych 13,8 lat.

Opłacalność wybranych przedsięwzięć inwestycyjnych można określić za pomocą wartości bieżącej netto *NPV* (rys. 4.5). Opiera się ona na zdyskontowanych przepływach pieniężnych przy danej stopie dyskonta. W przypadku, gdy wartość *NPV> 0* inwestycja jest akceptowalna. Im wyższa wartość tym jej opłacalność jest większa. Jeżeli wskaźnik *NPV=0* dane przedsięwzięcie inwestycyjne jest na granicy opłacalności. Natomiast, gdy wartość *NPV<0* inwestycje należałoby odrzucić, ponieważ jest ona nieopłacalna.

Przy wybranych założeniach koncepcyjnych tylko w przypadku płaskich kolektorów słonecznych inwestycja jest opłacalna, ponieważ wartość *NPV* jest większa od zera. Najmniej rentownym rozwiązaniem jest zastosowanie izolacji z aerożelu, gdyż wartość bieżąca netto jest najwyższa spośród rozważanych koncepcji. *(NPV<0).*



Rys.4.6 Wartość bieżąca netto inwestycji dla poszczególnych wariantów [zł] (Kulczewska 2015)

5. Podsumowanie

Biorąc pod uwagę analizowane koncepcję, przy przyjętych uproszczeniach, najbardziej efektywnym rozwiązaniem pod względem energetycznym jest zastosowanie pomp ciepła. Jednak poniesione nakłady na to rozwiązanie są znaczne, szczególnie w przypadku pionowych wymienników ciepła. Dodatkowo należy pamiętać, że w przypadku zainstalowania pompy ciepła wzrosną rachunki za energię elektryczną. Najbardziej opłacalnym i dostępnym rozwiązaniem dla zwykłego użytkownika jest zastosowanie kolektorów słonecznych. Okres zwrotu takiej inwestycji jest stosunkowo krótki. Rozwiązania wykorzystujące nowoczesne materiały docieplenіowe jak maty z aerożelu w dalszym ciągu są bardzo drogie stąd też są dosyć rzadko stosowane. Każde z analizowanych rozwiązań ma swoje wady i zalety. Decyzja użytkownika o ich zastosowaniu powinna być oparta o efekt, jaki ma być odciągnięty.

6. Literatura

Awex. Ekologiczne systemy grzewcze, www.kolektory.biz/pompy-ciepla-dolne-zrodla/ (data dostępu 15.02.2019).

Firma Aerogels Poland nanotechnology, www.aerogels.pl (data dostępu 01.02.2019)

KukianJ., 2014. Ekoinnowacje w budownictwie, w: www.pi.gov.pl/PARP (data dostępu 01.02.2019).

KulczewskaS., praca magisterska ”Analiza techniczno-ekonomiczna zastosowania nowoczesnych technologii energetycznych w budownictwie”, Politechnik Białostocka, Białystok 2015.

OszczakW., 2011. Ogrzewanie domów z zastosowaniem pomp ciepła, Wyd. Komunikacji i Łączności sp. z o.o., Warszawa, s. 44-70.
OszczakW., 2012. Kolektory słoneczne i fotoogniwa w Twoim domu, Wyd. Komunikacji i Łączności sp. z o.o., Warszawa, s. 36-68.
Rozporządzenie Ministra Infrastruktury i Budownictwa z dnia 14 listopada 2017 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie (Dz.U. 2017 poz. 2285)
SzyszkaJ., 2009. Izolacje Aerożelowe, Izolacje nr 9, s. 34-37.
WnukR., 2012. Budowa domu pasywnego w praktyce, Przewodnik Budowlany, s. 146.
Zastawna-RuminA., 2010.Izolacje aerożelowe na tle izolacji tradycyjnych, Izolacjenr 9, s. 32-38.
ZimnyJ., 2010. Odnawialne źródła energii w budownictwie niskoenergetycznym, Wyd. Naukowo-Techniczne, Kraków, s.81-97.

NAUKA, BADANIA
I DONIESIENIA NAUKOWE 2019

NAUKI TECHNICZNE
I ŚCISŁE

Część II

ISBN 978-83-953882-3-1