

ZESZYTY NAUKOWE TOWARZYSTWA DOKTORANTÓW
UNIwersytetu Jagiellońskiego

RADA NAUKOWA

PRZEWODNICZĄCY RADY NAUKOWEJ
PROF. DR HAB. WOJCIECH NOWAK
REKTOR UNIwersYTETU JagIELLOŃskiego

PROF. HUGH J. BYRNE
FOCAS RESEARCH INSTITUTE, DUBLIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY

PROF. DR HAB. MARIA FLIS
UNIwersYTET JagIELLOŃski

PROF. DR HAB. TADEUSZ GADACZ
UNIwersYTET PEDAGOGICZNY W KRAKOWIE

PROF. DR HAB. KATARZYNA KIEĆ-KONONOWICZ
UNIwersYTET JagIELLOŃski

PROF. DR HAB. ANDRZEJ KOTARBA
UNIwersYTET JagIELLOŃski

PROF. DR HAB. MARTA KUDELSKA
UNIwersYTET JagIELLOŃski

PROF. DR HAB. TOMASZ MACH
UNIwersYTET JagIELLOŃski

PROF. DR HAB. ANDRZEJ MANIA
UNIwersYTET JagIELLOŃski

PROF. DR HAB. KAROL MUSIOŁ
UNIwersYTET JagIELLOŃski

PROF. DR HAB. JACEK SKŁADZIEN
UNIwersYTET JagIELLOŃski

DR HAB. LESZEK SOSNOWSKI
UNIwersYTET JagIELLOŃski

PROF. DR HAB. BOGDAN SZLACHTA
UNIwersYTET JagIELLOŃski

ZESZYTY NAUKOWE TOWARZYSTWA DOKTORANTÓW
UNIwersytetu Jagiellońskiego

NAUKI ŚCISŁE

NUMER 7 (2/2013)



KRAKÓW 2013

Zeszyty Naukowe Towarzystwa Doktorantów UJ
ul. Straszewskiego 25/3, 31-113 Kraków

Redaktor naczelny:
Marcin Lubecki

Zastępczyni redaktora naczelnego:
Paulina Tendera

Sekretarz redakcji:
Rafał Opulski

Redaktorzy tomu:
Klaudyna Śpiewak (red. prowadząca),
Anna Bogdali

Recenzenci artykułów:
prof. dr hab. Piotr Kuśtrowski
prof. dr hab. Lech Longa
prof. dr hab. Zbigniew Ustrnul
dr hab. Andrzej Eilmes
dr Agnieszka Węgrzyn
dr Agnieszka Wypych

Redakcja językowa:
Marcin Lubecki,
Dagmara Zajac

Skład:
Marcin Lubecki

Projekt okładki:
Szymon Drobnik

Obsługa strony internetowej:
Damian Marchewka

Współpraca wydawnicza:
Wydawnictwo LIBRON – Filip Lohner

© Copyright by Zeszyty Naukowe Towarzystwa Doktorantów UJ
All rights reserved
Wydanie I, Kraków 2013
Nakład 200 egz.

e-ISSN 2082-3827
p-ISSN 2084-977X

SPIS TREŚCI

Magdalena J a b ł o ń s k a, Lucjan C h m i e l a r z	7
Nitrogen Oxides Removal by SCR Process – State of the Art	
Sławomir S z o t	25
Synoptyczne uwarunkowania zjawisk niebezpiecznych dla lot- nictwa	
Paweł N o w a k, Tomasz S e i d l e r	39
Schemat różnicowy	
Klaudyna Ś p i e w a k	59
Stan obecny i perspektywy rozwoju przemysłu chemicznego w Polsce	
Noty o autorach	73

CONTENTS

Magdalena Jabłońska, Lucjan Chmielarz	7
Nitrogen Oxides Removal by SCR Process – State of the Art	
Sławomir Szot	25
Synoptic Conditions of Weather Phenomena Hazardous for Aviation	
Paweł Nowak, Tomasz Seidler	39
The Differential Pattern	
Klaudyna Śpiewak	59
Chemical Industry in Poland. The Current State and Prospects of Development	
Notes on Authors.	73

MAGDALENA JABŁOŃSKA, LUCJAN CHMIELARZ

(UNIwersytet Jagielloński)

NITROGEN OXIDES REMOVAL BY SCR PROCESS – STATE OF THE ART

INTRODUCTION

Air pollution is one of the most important environmental concerns. Due to the increasing awareness in global environmental protection, the government and consumer demands for cleaner emissions and lower fuel consumption grow worldwide. The major primary source of air pollution is combustion of fossil fuels used in power plants, vehicles and other incineration processes. Basic air contaminants are sulfur oxides (especially SO_2), particulate matter, carbon monoxide (CO), unburned hydrocarbons (HC) and nitrogen oxides (NO_x). Among them NO_x are considered as the primary pollutants of the atmosphere¹.

Various technologies can be applied for the NO_x emissions abatement. NO_x storage/reduction (NSR) process is a promising technology for the elimination of NO_x from diesel exhausts. This technology is based in the sequential lean-rich changes of the diesel engines, i.e. when the engine is operating in an oxygen excess (lean conditions) NO_x is stored on the NSR catalysts in the form of surface nitrates, and then after changing from lean to rich conditions (excess of fuel) the nitrates are catalytically reduced and/or decomposed to N_2 . Another alternative is the use of the three way catalysts for the removal of NO_x , CO and unburned hydrocarbons in spark-ignition engine exhausts; however, it cannot be applied for diesel engines. One promising technology for the elimination of NO_x used in electric power stations is a process that is based on the selective catalytic

¹ K. Skalska, J. S. Miller, S. Ledakowicz, *Trends in NO_x abatement: A review*, „Science of the Total Environment” 2010, nr 408 (19), s. 3976–3989.

reduction of NO_x with ammonia (NH_3 -SCR). Recently, this commercial method, in a modified version, was also applied for the elimination of NO_x from diesel exhausts².

The aim of this paper is to review the sources of the formation of nitrogen oxides and its influence on the environment and human life as well as different catalytic technologies used for removal of NO. The main point in this short review will be the discussion of SCR technology used for the reduction of NO by utilizing ammonia. The catalysts for this process, including commercial catalysts based on titania, are discussed. Another goal of this review is to present the mixed metal oxides derived from hydrotalcite-like materials as potential catalyst-applicants for the NH_3 -SCR process in vehicles. In addition, general conclusions and some research directions are given.

NITROGEN OXIDES POLLUTION PROBLEM

Numerous types of nitrogen oxides, such as N_2O , NO, NO_2 , N_2O_3 , N_2O_4 , NO_3 , and N_2O_5 exist in the environment. The abbreviation NO_x refers to the cumulative emissions, mainly of nitric oxide (NO) and nitrogen dioxide (NO_2)³. NO_x emitted in incineration processes typically consist of a mixture of 95% of NO and 5% of NO_2 due to the thermodynamics of the combustion process⁴. NO_x are one of the primary pollutants formed during the combustion of fossil fuels and biomasses in three basic, interdependent processes of the NO_x formation⁵: (i) thermal NO_x (the Zeldovich mechanism) – direct reaction between air N_2 and O_2 at high (flame) temperature, (ii) fuel NO_x – oxidation of N-containing compounds present in fuel or biomass, and (iii) prompt NO_x – formation of volatile-N (an intermediate gaseous compound) species via the reaction of N_2 and hydrocarbon radicals in the rich zone of the flame as a primary process, followed by oxidation of HCN to NO, or reduced back to N_2 .

The contribution of thermal NO_x increases with increasing the flame temperature and in the aftermath at high temperatures, thermal NO_x usually represents

² N. Takahashi, H. Shinjoh, T. Iijima, T. Suzuki, K. Yamazaki, K. Yojota, H. Suzuki, N. Miyoshi, S. Matsumoto, T. Tanizawa, T. Tanaka, S. Tateishi, K. Kasahara, *The new concept 3-way catalyst for automotive lean-burn engine: NO_x storage and reduction catalyst*, „Catalysis Today” 1996, nr 27 (1–2), s. 63–69; S. Matsumoto, Y. Ikeda, H. Suzuki, M. Ogai, N. Miyoshi, *NO_x storage-reduction catalyst for automotive exhaust with improved tolerance against sulfur poisoning*, „Applied Catalysis B” 2000, nr 25 (2–3), s. 115–124.

³ K. Skalska, J. S. Miller, S. Ledakowicz, op. cit., s. 3976–3989.

⁴ Z. Wang, J. Zhou, Y. Zhu, Z. Wen, J. Liu, K. Cen, *Simultaneous removal of NO_x , SO_2 and Hg in nitrogen flow in a narrow reactor by ozone injection: Experimental results*, „Fuel Processing Technology” 2007, nr 88 (8), s. 817–823.

⁵ F. Normann, K. Andersson, B. Leckner, F. Johnsson, *Emission control of nitrogen oxides in the oxy-fuel process*, „Progress in Energy and Combustion Science” 2009, nr 35 (5), s. 385–397.

most of the total NO_x formed. The formation of fuel NO_x is independent of the combustion temperature and depends on the nature of N-containing compounds. The formation of prompt NO_x has a slight temperature dependence and a short lifetime, and in principle it is only significant in very fuel-rich flames. Accordingly, at high temperatures, thermal NO_x usually represents most of the total NO_x formed⁶.

NO_x are blamed for the formation of acid rain, photochemical smog⁷, tropospheric ozone, ozone layer depletion⁸, as well as global warming caused by N_2O ⁹. Further, NO_x cause many health problems in humans exposed to high concentrations of these gases (e.g. lowering the body's resistance to bacterial infections, eye and respiratory system irritation, problems with breathing, and allergic diseases¹⁰). Their negative impact both on the environment and on human health led to the legislations that limit NO_x emissions from stationary and mobile sources. Limits on emission in most countries have been established by setting standards of NO_x concentration emitted in flue gas, in ppm related to 3% O_2 (reference oxygen concentration on dry basis).

Until now, to control NO_x emission several technologies – such as the above-mentioned catalytic reduction of NO in the presence of CO, H_2 or hydrocarbons as well as decomposition of NO – have been developed to meet the standards¹¹. In this work, some technologies for the selective catalytic reduction of NO with ammonia are reviewed.

SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION OF NO_x WITH AMMONIA

Among flue gas treatment methods, the selective catalytic reduction (SCR) of NO_x by ammonia is a well-developed and widespread technology for removing NO_x at moderate temperatures (250–500°C) due to its efficiency, selectivity and economics¹². Generally, the NH_3 -SCR process is based on the reaction between

⁶ S. Matsumoto, Y. Ikeda, H. Suzuki, M. Ogai, N. Miyoshi, op. cit., s. 115–124.

⁷ V. I. Pârvulescu, P. Grange, B. Delmon, *Catalytic removal of NO*, „Catalysis Today” 1998, nr 46 (4), s. 233–316.

⁸ X. Tang, S. Madronich, T. Wallington, D. Calamari, *Changes in tropospheric composition and air quality*, „Journal of Photochemistry and Photobiology B” 1998, nr 46 (1–3), s. 83–95.

⁹ K. H. Becker, J. C. Lörzer, R. Kurtenbach, P. Wiesen, T. E. Jensen, T. J. Wallington, *Contribution of vehicle exhaust to the global N_2O budget*, „Chemosphere – Global Change Science” 2000, nr 2 (3–4), s. 387–395.

¹⁰ C. Rusznak, S. Jenkins, P. R. Mills, R. J. Sapsford, J. L. Devalia, R. J. Davies, *Mechanism of pollution-induced allergy and asthma*, „Revue Française d'Allergologie et d'Immunologie Clinique” 1998, nr 38 (7), s. S80–S90.

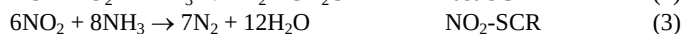
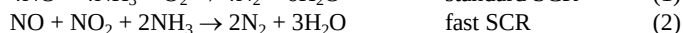
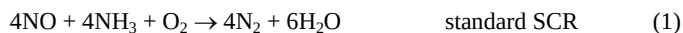
¹¹ X. Tang, S. Madronich, T. Wallington, D. Calamari, op. cit., s. 83–95.

¹² F. Nakahjima, I. Hamada, *The state-of-the-art technology of NO_x control*, „Catalysis Today” 1996, nr 29 (1–4), s. 109–115.

NO_x (including NO , NO_2) and ammonia (NH_3) or urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), injected into the flue gas stream, to produce N_2 and H_2O ¹³.

Selective noncatalytic reduction (SNCR) has also been applied to control the emission of nitrogen oxides. NO_x is selectively reduced in the gas phase by ammonia (or urea, cyanuric acid), which is introduced into the upper part of the boiler¹⁴. NO_x can be reduced into N_2 and H_2O rapidly and effectively at rather high temperatures ($800\text{--}1100^\circ\text{C}$)¹⁵, which is the major drawback of the SNCR process. In comparison, in the presence of catalysts, the temperature of the reaction depends on the catalysts nature and can be below 250°C for the most active catalysts¹⁶.

The SCR process is based on the reduction of NO_x (NO , NO_2) with ammonia into N_2 and H_2O according to the following main reactions (equations 1-3)¹⁷:



The standard SCR reaction (equation 1) is the most desirable and it proceeds rapidly at temperatures between 250 and 450°C in excess of oxygen¹⁸. The fast SCR process (equation 2) was reported to be much faster than standard SCR and can be used in the lower temperature range ($180\text{--}300^\circ\text{C}$)¹⁹. Both fast SCR and $\text{NO}_2\text{-SCR}$ (equations 2-3) play less significant role in technologies of NO_x con-

¹³ X. Tang, S. Madronich, T. Wallington, D. Calamari, op. cit., s. 83–95.

¹⁴ R. Rota, E. F. Zanoelo, *Influence of oxygenated additives on the NO_x OUT process efficiency*, „Fuel” 2003, nr 82 (7), s. 765–770; S. M. Lee, K. N. Park, B. H. Kim, *Characteristics of reducing NO using urea and alkaline additives*, „Combustion and Flame” 2005, nr 141 (3), s. 200–203.

¹⁵ B. K. Gullett, P. W. Groff, M. L. Lin, J. M. Chen, *NO_x removal with combined selective catalytic reduction and selective noncatalytic reduction: pilot-scale test results*, „Journal of the Air & Waste Management Association” 1994, nr 44 (10), s. 1188–1193.

¹⁶ B. K. Yun, M. Y. Kim, *Modeling the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over a vanadia-based catalyst from heavy duty diesel exhaust gases*, „Applied Thermal Engineering” 2013, nr 50 (1), s. 152–158.

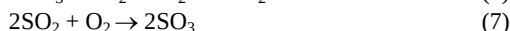
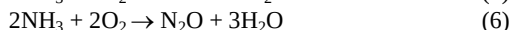
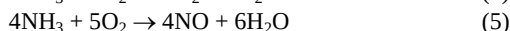
¹⁷ R. Nedyalkova, K. Kamasamudram, N. W. Currier, J. Li, A. Yezerets, L. Olsson, *Experimental evidence of the mechanism behind NH_3 overconsumption during SCR over Fe-zeolites*, „Journal of Catalysis” 2013, nr 299, s. 101–108.

¹⁸ P. Forzatti, *Present status and perspectives in de- NO_x SCR catalysis*, „Applied Catalysis A” 2001, nr 222 (1–2), s. 221–236.

¹⁹ J.-Y. Luo, X. Hou, P. Wijayakoon, S. J. Schmieg, W. Li, W. S. Epling, *Spatially resolving SCR reactions over a Fe/zeolite catalyst*, „Applied Catalysis B” 2011, nr 102 (1–2), s. 110–119; A. Grossale, I. Nova, E. Tronconi, D. Chatterjee, M. Weibel, *The chemistry of the $\text{NO}/\text{NO}_2\text{-NH}_3$ „fast” SCR reaction over Fe-ZSM-5 investigated by transient reaction analysis*, „Journal of Catalysis” 2008, nr 256 (2), s. 312–322.

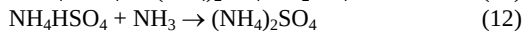
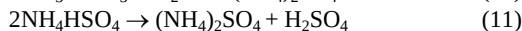
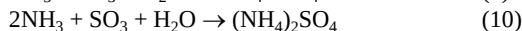
version, since NO_2 accounts only for 5% of the total NO_x in the engine exhaust²⁰.

Numerous undesirable oxidation reactions, which can take place alongside the desired ones in the presence of NH_3 -SCR catalysts, can also lead to the emission of unwanted products and a decrease in NO_x conversion²¹. For example, ammonia oxidation reactions (equations 4-6) are undesirable because they imply the consumption of NH_3 , thus limiting the NO_x conversion and partially leading to the formation of NO and N_2O as by-products²²:



In the presence of NO_x , these reactions (equations 4-6) become negligible due to the ability of the catalysts and the reducing agent (ammonia) to favor reduction of nitrogen oxides (equation 1)²³.

In case of sulfur-containing fossil fuels (e.g. coal, oil), SO_x (SO_2 with a minor percentages of SO_3) is generated during combustion in boilers. Further oxidation of SO_2 , which takes place over the catalysts (equation 7), is highly undesirable. SO_3 is known to react with water and unreacted ammonia (NH_3 slip) present in flue gas to form sulfuric acid and ammonium sulfates according to the following reactions (equations 8–12)²⁴:



Ammonium sulphates are deposited and accumulated on the catalyst surface, especially if it is working at a low temperature ($<300^\circ\text{C}$), and therefore lead to its deactivation. The deposition of ammonium sulphates on the catalyst's surface

²⁰ P. Forzatti, I. Nova, E. Tronconi, *Enhanced NH_3 selective catalytic reduction for NO_x abatement*, „Angewandte Chemie“ 2009, nr 121 (44), s. 8516–8518.

²¹ F. Normann, K. Andersson, B. Leckner, F. Johnsson, op. cit., s. 385–397.

²² M. Kobel, M. Elsener, M. Kleemann, *Urea-SCR: a promoting technique to reduce NO_x emissions from automotive diesel engines*, „Catalysis Today“ 2000, nr 59 (3–4), s. 335–345; I. Nova, L. dall'Acqua, L. Lietti, E. Giamello, P. Forzatti, *Study of thermal deactivation of de- NO_x commercial catalyst*, „Applied Catalysis B“ 2001, nr 35 (1), s. 31–42.

²³ Ibidem.

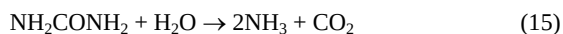
²⁴ X. Tang, S. Madronich, T. Wallington, D. Calamari, op. cit., s. 83–95; A. Grossale, I. Nova, E. Tronconi, D. Chatterjee, M. Weibel, op. cit., s. 312–322.

can be inhibited upon heating. Apart from the sulfuric acid and ammonium sulphates formation, two additional unselective reactions may occur, namely the formation of ammonium nitrate and N_2O^{25} . The ammonium nitrate prevails at temperatures below $200^{\circ}C$, and – similarly to ammonium sulfates – leads to reversible catalyst deactivation²⁶. Decomposition of NH_4NO_3 leads to NH_3 and HNO_3^{27} .

SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION SYSTEM

The catalytic converter is the most important part of SCR system, and its location – together with a system used for ammonia injection – are the critical design parameters²⁸.

Ammonia is injected into the flue gas stream through a distribution grid. The source of ammonia is usually 32.5 wt.% urea solution (also referred to as AdBlue)²⁹. The SCR systems are designed to produce gaseous mixture of ammonia and carbon dioxide by the hydrolysis reaction of the urea solution (equation 15)³⁰:



The hydrolysis reaction is endothermic, and thus requires heat input (it proceeds rapidly at temperature above $130^{\circ}C^{31}$, temperature flash vaporization³² or

²⁵ Ibidem.

²⁶ Ibidem.

²⁷ C. Ciardelli, I. Nova, E. Tronconi, D. Chatterjee, B. Bandl-Konrad, *A „Nitrate Route” for the low temperature „Fast SCR” reaction over a $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ commercial catalyst*, „Chemical Communications” 2004, nr 23, s. 2718–2719.

²⁸ R. M. Heck, *Catalytic abatement of nitrogen oxides–stationary applications*, „Catalysis Today” 1999, nr 53 (4), s. 519–523.

²⁹ M. Eichelbauma, R. J. Farrautoa, M. J. Castaldia, *The impact of urea on the performance of metal exchanged zeolites for the selective catalytic reduction of NO_x . Part I. Pyrolysis and hydrolysis of urea over zeolite catalysts*, „Applied Catalysis B” 2010, nr 97 (1–2), s. 90–97.

³⁰ P. Forzatti, I. Nova, E. Tronconi, op. cit., s. 8516–8518.

³¹ M. A. Isla, H. A. Irazoqui, C. M. Genoud, *Simulation of a urea synthesis reactor. Part 1. Thermodynamic framework*, „Industrial & Engineering Chemistry Research” 1993, nr 32 (11), s. 2662–2670; B. Claudel, E. Brousse, G. Shehadeh, *Novel thermodynamic and kinetic investigation of ammonium carbonate decomposition into urea*, „Thermochimica Acta” 1986, nr 102, s. 357–371.

³² S. Grout, J.-B. Blaisot, K. Pajot, G. Osbat, *Experimental investigation on the injection of an urea-water solution in hot air stream for the SCR application: Evaporation and spray/wall interaction*, „Fuel” 2013, nr 106, s. 166–177.

catalysts³³). The primary issue is the safety of transportation, storage, and handling of the required bulk reagent.

The required injection molar ratio of ammonia to NO, according to stoichiometry, is 1 (equation 1), although it is generally kept below 1 to avoid ammonia slip at very low values under less than 5 ppm³⁴. Besides the NH₃ slip control system, the installation should be equipped with: (i) an effective SCR catalyst, (ii) advanced process control instrumentation, (iii) optimal operating conditions (reaction temperature and the NH₃/NO feed ratio), and (iv) NH₃ distributor. For the scheme of the commercial SCR process, the reaction kinetics forecasting NH₃ slip must be involved in the model of SCR reactor³⁵.

The SCR reactor operating in thermal power plants can be placed according to four different configurations: (i) immediately behind the boiler (high dust arrangement, HD), (ii) upstream of the air preheater unit (low dust arrangement, LD), and (iii) behind the sulfur dioxide removal by a flue gas desulfurization unit (tail end arrangement, TE). More information about the SCR location configuration is available in paper of Forzatti³⁶ and Heck³⁷.

NITROGEN OXIDE REDUCTION CATALYSTS

Different types of catalytic materials have been considered for use in the selective catalytic reduction of NO with ammonia reaction stationary applications. These catalysts can be divided into three main groups: (i) noble metals, (ii) metal oxides, and (iii) transition metal-modified zeolites. Among these categories, metal oxides based catalysts are the most widely utilized SCR systems nowadays.

Supported noble-metal (mainly Pt, Rh, Pd) catalysts are very active in the SCR reaction in the low temperature region (170–300°C)³⁸. Unfortunately, they

³³ M. Casapu, A. Bernhard, D. Peitz, M. Mehning, M. Elsener, O. Kröcher, *A niobia-ceria based multi-purpose catalyst for selective catalytic reduction of NO_x, urea hydrolysis and soot oxidation in diesel exhaust*, „Applied Catalysis B” 2011, nr 103 (1–2), s. 79–84.

³⁴ J. B. Lefers, P. Lodders, G. D. Gerd, *Modeling of selective catalytic DeNO_x reactors – strategy for replacing deactivated catalyst elements*, „Chemical Engineering & Technology” 1991, nr 14 (3), s. 192–200.

³⁵ H. J. Chae, S. T. Choo, H. Choi, I. S. Nam, Y. G. Kim, H. S. Yang, H. Ch. Choi, *Direct use of kinetic parameters for modeling and simulation of a selective catalytic reduction process*, „Industrial & Engineering Chemistry Research” 2000, nr 39 (5), s. 1159–1170.

³⁶ P. Forzatti, I. Nova, E. Tronconi, op. cit., s. 8516–8518.

³⁷ R. M. Heck, op. cit., s. 519–523.

³⁸ M. Radojevic, *Reduction of nitrogen oxides in flue gases*, „Environmental Pollution” 1998, nr 102 (1, S1), s. 685–689; A. A. Nikolopoulos, E. S. Stergioula, E. A. Efthimiadis, I. A. Vasalos, *Selective catalytic reduction of NO by propene in excess oxygen on Pt- and Rh-supported alumina catalysts*, „Catalysis Today” 1999, nr 54 (4), s. 439–450.

also effectively oxidize both NH_3 and SO_2 ³⁹ and are not sulfur tolerant⁴⁰. For these reasons, and also because of the high cost of this type of materials, noble metal-based catalysts were soon replaced by the second group of catalysts, consisting of transition metal oxides.

Single- and multi-metal oxide catalysts, based on Co, Cr, Cu, Fe, Mn, V⁴¹, and other oxides, either unsupported or supported on Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , and carbon materials, were investigated as potential candidates for NO_x reduction by ammonia⁴². Among the various studied oxide compositions, V_2O_5 supported on TiO_2 (in the form of anatase) and additionally promoted with WO_3 or MoO_3 showed superior catalytic properties in the selective NO reduction with ammonia¹⁶. These catalysts operate at temperatures significantly higher than noble metals (260–425°C) and additionally present high sulfur tolerance⁴³.

Zeolites (e.g. ZSM-5, faujasite – both of X and Y types, mordenite, beta) modified with transition metal ions such as Co, Cu, Fe, Mn, Ce, Ni⁴⁴ are another group of materials intensively tested as potential catalysts for stationary SCR applications, mainly in gas-fired cogeneration plants. The studies of zeolite materials as catalysts for the SCR process have resulted in very high NO_x conversion, selectivity towards the desired products (N_2 and H_2O) even at temperatures as high as 600°C and sulfur tolerance⁴⁵.

³⁹ P. Forzatti, I. Nova, E. Tronconi, op. cit., s. 8516–8518.

⁴⁰ R. M. Heck, op. cit., s. 519–523

⁴¹ M. F. Irfan, J. H. Goo, S. D. Kim, *Co₃O₄ based catalysts for NO oxidation and NO_x reduction in fast SCR process*, „Applied catalysis B” 2008, nr 78 (3–4), s. 267–274; H. E. Curry-Hyde, H. Musch, A. Baiker, M. Schraml-Marth, A. Wokaun, *Surface structure of crystalline and amorphous chromia catalysts for the selective catalytic reduction of nitric oxide I. Characterization by temperature-programmed reaction and desorption*, „Journal of Catalysis”, 1992, nr 133 (2), s. 397–414; G. Centi, S. Perathoner, D. Biglino, E. Giamello, *Adsorption and reactivity of NO on copper-on-alumina catalysts: I. Formation of nitrate species and their influence on reactivity in NO and NH₃ conversion*, „Journal of Catalysis” 1995, nr 151 (1), s. 75–92; G. Ramis, M. A. Larrubia, *An FT-IR study of the adsorption and oxidation of N-containing compounds over Fe₂O₃/Al₂O₃ SCR catalysts*, „Journal of Molecular Catalysis A” 2004 nr 215 (1–2), s. 161–167; F. Kapteijn, L. Singoredjo, N. J. J. Dekker, J. A. Moulijn, *Kinetics of the selective catalytic reduction of nitrogen oxide (NO) with ammonia over manganese oxide (Mn₂O₃)-tungsten oxide (WO₃)/gamma-alumina*, „Industrial & Engineering Chemistry Research” 1993, nr 32 (3), s. 445–452; M. Takagi, T. Kawai, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru, *The mechanism of the reaction between NO_x and NH₃ on V₂O₅ in the presence of oxygen*, „Journal of Catalysis” 1977, nr 50 (3), s. 441–446.

⁴² J. Li, H. Chang, L. Ma, J. Hao, R. T. Yang, *Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over metal oxide and zeolite catalysts – A review*, „Catalysis Today” 2011, nr 175 (1), s. 147–156.

⁴³ R. M. Heck, op. cit., s. 519–523.

⁴⁴ J. Li, H. Chang, L. Ma, J. Hao, R. T. Yang, op. cit., s. 147–156; W. Wang, S.-J. Hwang, *Effects of the pretreatment of Cu-Y zeolite catalysts on the reduction of nitric oxide with ammonia*, „Applied Catalysis B” 1995, nr 5 (3), s. 187–197.

⁴⁵ R. M. Heck, op. cit., s. 519–523.

More detail and comprehensive review of SCR catalysts was given by Bosch and Janssen⁴⁶ (and references herein), Janssen and Meijer⁴⁷, Brandenberger et al.⁴⁸, and Li et al.⁴⁹

COMMERCIAL METAL OXIDE SCR CATALYSTS

The widely used commercial catalysts for the SCR process in power plants are based on V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 and V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 oxide systems. Titania in form of anatase is used as high surface area carrier to support the active components (vanadium pentoxide, tungsten trioxide or molybdenum trioxide)⁵⁰. Anatase shows activating properties in the supported V_2O_5 , which makes for a very active catalyst, more active than those obtained with other supports. This type of support is only weakly and reversibly sulfated under conditions of SCR reaction, and this sulfation even enhances the SCR catalytic activity⁵¹. V_2O_5 is an active phase and is responsible for high activity and selectivity to N_2 ⁵² and for undesired oxidation of SO_2 to SO_3 in case of sulfur-containing fuels. The content of vanadium oxide is usually below 1 wt.% in high sulfur applications. WO_3 or MoO_3 are introduced into the V_2O_5 / TiO_2 catalyst structure in larger amounts (ca. 10 and 6 wt.%, respectively)⁵³. It is proposed that WO_3 is added to improve stability of the catalysts. The V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 catalyst was found to be more resistant to thermal deactivation and poisoning by metal oxides (e.g. As_2O_3) in comparison to V_2O_5 / TiO_2 . Additionally, the V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 catalyst is less

⁴⁶ H. Bosch, F. Janssen, *Formation and control of nitrogen oxides*, „Catalysis Today” 1988, nr 2 (4), s. 369–379.

⁴⁷ F. Janssen, R. Meijer, *Quality control of DeNO_x catalysts: Performance testing, surface analysis and characterization of DeNO_x catalysts*, „Catalysis Today” 1993, nr 16 (2), s. 157–185.

⁴⁸ S. Brandenberger, O. Kroeher, A. Tissler, R. Althoff, *The state of the art in selective catalytic reduction of NO_x by ammonia using metal-exchanged zeolite catalysts*, „Catalysis Reviews Science and Engineering” 2008, nr 50 (4), s. 492–531.

⁴⁹ J. Li, H. Chang, L. Ma, J. Hao, R. T. Yang, op. cit., s. 147–156

⁵⁰ S. Brandenberger, O. Kroeher, A. Tissler, R. Althoff, op. cit., s. 492–531.

⁵¹ P. Forzatti, I. Nova, E. Tronconi, op. cit., s. 8516–8518; B. Roduit, A. Wokaun, A. Bairo, *Global Kinetic Modeling of Reactions Occurring during Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃ over Vanadia/Titania-Based Catalysts*, „Industrial & Engineering Chemistry Research” 1998, nr 37 (12), s. 4577–4590.

⁵² M. Takagi, T. Kawai, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru, *The mechanism of the reaction between NO_x and NH₃ on V₂O₅ in the presence of oxygen*, „Journal of Catalysis” 1977, nr 50 (3), s. 441–446.

⁵³ G. Busca, L. Lietti, G. Ramis, F. Berti, *Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: A review*, „Applied Catalysis B” 1998, nr 18 (1–2), s. 1–36.

active in undesired oxidation of NH_3 and SO_2 ⁵⁴. The introduction of MoO_3 prevents the catalyst's deactivation in the presence of As-containing compounds in flue gases, even as the mechanics of the process is not fully understood⁵⁵. Finally, other inert compounds (e.g. aluminosilicates, fiberglass) are used in commercial catalysts as additives to improve its mechanical resistance⁵⁶.

The NO conversion obtained over the V_2O_5 - TiO_2 commercial catalysts depends on the vanadium pentoxide loading: e.g. for high V_2O_5 loading, the temperatures about 327°C is needed for total removal of NO. At higher temperatures, the NO conversion slowly decreases due to the side process of ammonia oxidation⁵⁷.

The SCR catalyst forms are represented mainly by honeycomb monoliths, plates and coated metal monoliths. These catalyst forms are preferred because of: (i) lower pressure drop, (ii) higher geometric surface areas, (iii) abrasion resistance, and (iv) lower tendency to fly ash plugging⁵⁸. Many studies are focused on design and modeling of the honeycomb-type monolith reactor for the SCR process [e.g.⁵⁹].

If we consider the applications of the SCR technology to vehicles, there is a clear trend in the automobile industry to replace V-based SCR catalysts with zeolite or other catalytic materials, mainly due to narrow operating temperature

⁵⁴ J. P. Chen, R. T. Yang, *Role of WO_3 in mixed V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 catalysts for selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia*, „Applied Catalysis A” 1992, nr 80 (1), s. 135–148; L. J. Pinoy, L. H. Hosten, *Experimental and kinetic modeling study of DeNO_x on an industrial V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 catalysts*, „Catalysis Today” 1993, nr 17 (1–2), s. 151–158; L. J. Pinoy, L. H. Hosten, *Experimental and kinetic modeling study of DeNO_x on an industrial V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 catalysts*, „Catalysis Today” 1993, nr 17 (1–2), s. 151–158.

⁵⁵ F. Hilbrig, H. E. Göbel, H. Knözinger, H. Schmelz, B. Langelier, *Interaction of arsenious oxide with DeNO_x -catalysts: An X-ray absorption and diffuse reflectance infrared spectroscopy study*, „Journal of Catalysis” 1991, nr 129 (1), s. 168–176; F. C. Lange, H. Schmelz, H. Knözinger, *Infrared-spectroscopic investigations of selective catalytic reduction catalysts poisoned with arsenic oxide*, „Applied Catalysis B” 1996, nr 8 (2), s. 245–265.

⁵⁶ P. Forzatti, I. Nova, E. Tronconi, op. cit., s. 8516–8518.

⁵⁷ P. Forzatti, L. Lietti, E. Tronconi, *Nitrogen oxides removal-industrial*, „Encyclopedia of Catalysis” 2002, s. 1–57.

⁵⁸ H. J. Chae, S. T. Choo, H. Choi, I.-S. Nam, Y. G. Kim, H. S. Yang, H. Ch. Choi, *Direct use of kinetic parameters for modeling and simulation of SCR process*, „Industrial & Engineering Chemistry Research” 2000, nr 39 (5), s. 1159–1170.

⁵⁹ E. Tronconi, P. Forzatti, *Adequacy of lumped parameters models for SCR reactors with monolith structure*, „AIChE Journal” 1992, nr 38 (2), s. 201–210; E. Tronconi, L. Lietti, P. Forzatti, S. Malloggi, *Experimental and theoretical investigation of the dynamics of the SCR- DeNO_x reaction*, „Chemical Engineering Science” 1996, 51 (11), s. 2965–2970; A. Berretta, C. Orsenigo, N. Ferlazzo, E. Tronconi, P. Forzatti, *Analysis of the performance of plate-type monolithic catalysts for selective catalytic reduction DeNO_x applications*, „Industrial & Engineering Chemistry Research” 1998, nr 37 (7), s. 2623–2633.

window of the V_2O_5/TiO_2 catalysts⁶⁰, anatase to rutile phase transformation under reaction conditions⁶¹, and vanadium pentoxide toxicity⁶².

LAYERED DOUBLE HYDROXIDES AS SCR CATALYSTS

One group of the potential catalysts for SCR application in vehicles suggested by research is the layered double hydroxides (LDHs) referred also as hydroxalcalite-like materials (HTs). They are either natural or synthetic minerals described with the general formula $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]A^{n-}_{x/n} \cdot zH_2O$, where M^{II} is a divalent cation (e.g. Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} etc.), M^{III} is a trivalent cation (e.g. Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} etc.), A^{n-} can be organic or inorganic anion (e.g. CO_3^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$ etc.), x can generally have values between $0.2 < x < 0.4$ and z is normally 4-5. Hydroxalcalite-like compounds are very interesting materials due to highly developed surface area ($>200 \text{ m}^2/\text{g}$), homogeneous dispersion of components, and high thermal stability⁶³. Different composition of mixed metal oxides obtained from hydroxalcalite-like material such as $Mg-Cu-Al$ ⁶⁴, $Mg-Co-Al$, $Mg-Cu-Co-Al$ ⁶⁵, $Mg-Cu-Fe$ ⁶⁶ have been studied. Among them, the highest catalytic activity in the SCR process was observed for the series of $Mg-Cu-Al$ mixed oxides.

In order to improve the catalytic activity and selectivity of the Cu-containing materials ($Mg/Cu/Al=66/5/29$), further modifications of the catalysts composition with small amounts of: (i) noble metals (0.2 wt.% of Pd, Rh, Pt), and (ii) alkaline metal (2 wt.% of K) were carried out. According to research data

⁶⁰ R. M. Heck, op. cit., s. 519–523.

⁶¹ E. Abi Aad, A. Aboukaïs, *Characterization by EPR spectroscopy*, „Catalysis Today” 2000, nr 56 (4), s. 371–378.

⁶² F. Liu, H. He, Ch. Zhang, *Novel iron titanate catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH_3 in the medium temperature range*, „Chemical Communications” 2008, nr 17, s. 2043–2045.

⁶³ F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Hydroxalcalite-type anionic clays: Preparation, properties and applications*, „Catalysis Today” 1991, nr 11 (2), s. 173–301.

⁶⁴ M. Trombetta, G. Ramis, G. Busca, B. Montanari, A. Vaccari, *Ammonia adsorption and oxidation on Cu/Mg/Al mixed oxide catalysts prepared via hydroxalcalite-type precursors*, „Langmuir” 1997, nr 13 (17), s. 4628–4637; B. Montanari, A. Vaccari, M. Gazzano, P. Käßner, H. Papp, J. Pasel, R. Dziembaj, W. Makowski, T. Lojewski, *Characterization and activity of novel copper-containing catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH_3* , „Applied Catalysis B” 1997, nr 13 (3–4), s. 205–217; L. Chmielarz, P. Kuśtrowski, A. Rafalska-Łasocha, D. Majda, R. Dziembaj, *Catalytic activity of Co-Mg-Al, Cu-Mg-Al and Cu-Co-Mg-Al mixed oxides derived from hydroxalcalites in SCR of NO with ammonia*, „Applied Catalysis B” 2002, nr 35 (3), s. 195–210.

⁶⁵ Ibidem.

⁶⁶ L. Chmielarz, A. Węgrzyn, M. Wojciechowska, S. Witkowski, M. Michalik, *Selective catalytic oxidation (SCO) of ammonia over hydroxalcalite originated Mg-Cu-Fe mixed metal oxides*, „Catalysis Letters” 2011, nr 141 (9), s. 1345–1354.

such selected metals are the most often used to increase activity and selectivity of the catalysts in the SCR process. The influence of the composition modifications on the catalytic activity and selectivity to N_2 over prepared catalysts has been examined. Examples of the catalytic results are presented in Fig. 1. More results of the catalytic studies of the SCR process for a series of the Cu-containing samples doped with noble metals were presented in a paper given by Chmielarz et al.⁶⁷ The deposition of noble metals enhanced the activity of the catalysts in the low temperature range; however, such modification of the Mg-Cu-Al oxide system decreased selectivity to N_2 . On the contrary, the deposition of potassium promoter decreased both activity and selectivity of the Mg-Cu-Al oxide catalysts, which could be related to the changes in the redox properties of copper oxide species⁶⁸. At higher temperatures for all the catalysts, the NO conversion decreased due to the side process of ammonia oxidation.

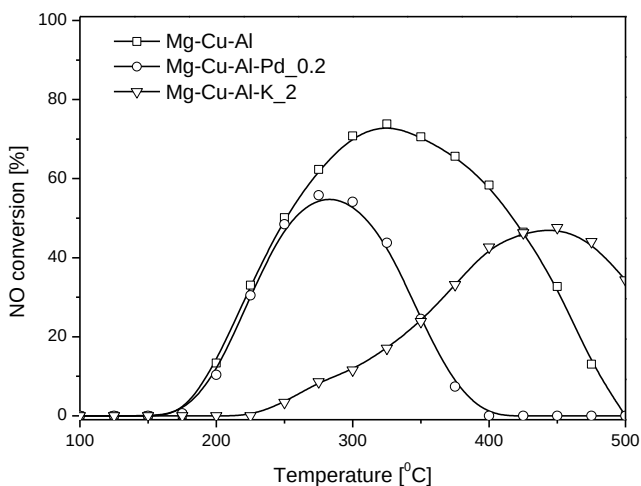


Fig. 1. Selective catalytic reduction of NO with ammonia performed for Mg-Cu-Al oxides and its modifications with Pd/K. Conditions: mass of catalysts = 100 mg, $[NH_3] = [NO] = 0.25\%$, $[O_2] = 2.5\%$, $[He] = 97\%$, total flow rate = $40 \text{ cm}^3/\text{min}$, linear heating of $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

⁶⁷ L. Chmielarz, M. Jabłońska, A. Strumiński, Z. Piwowarska, A. Węgrzyn, S. Witkowski, M. Michalik, *Selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen over Mg-Al, Cu-Mg-Al and Fe-Mg-Al mixed metal oxides doped with noble metals*, „Applied Catalysis B” 2013, nr 130–131, s. 152–162.

⁶⁸ L. Chmielarz, Z. Piwowarska, M. Rutkowska, M. Wojciechowska, B. Dudek, S. Witkowski, M. Michalik, *Total oxidation of selected mono-carbon VOCs over hydrotalcite originated metal oxide catalysts*, „Catalysis Communications” 2012, nr 17, s. 118–125.

The results revealed that Mg-Cu-Al oxides derived from hydrotalcite-like material could be considered as potential SCR catalysts in the vehicle application. Further studies and longer tests in the presence of typical exhaust gases (H_2O , CO_2 , SO_2) are still required. The reaction mechanism over this type of catalysts should be determined to specify the role of the individual components in the process and to identify the key properties of the catalytic systems that determine their activity. Moreover, the comparison with the vanadium-containing reference catalyst should be carried out.

SUMMARY AND CONCLUDING REMARKS

Nowadays, NO_x reduction has become one of the major issues in environmental protection. Looking for an active and selective catalyst is one of the challenges. Up to now, tungsten and molybdenum promoted $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalysts exhibit the best performance in the NO_x reduction process, and these catalysts have already been industrialized. For the vehicle applications there is a trend for considering other catalysts due to some drawbacks of titania-supported catalysts. Application of Cu-containing mixed metal oxides obtained from hydrotalcite-like materials as catalysts for this process could be a potential solution; however, further research in real operating conditions is needed.

USUWANIE TLENKÓW AZOTU METODĄ SCR – PRACA PRZEGLĄDOWA

W pracy omówiono źródła powstawania tlenków azotu, wpływ NO_x na środowisko i życie człowieka, jak również katalityczne reakcje ich usuwania. W szczególności omówiono technologię procesu selektywnej katalitycznej redukcji NO amoniakiem (proces NH_3 -SCR), w tym stosowane w procesie komercyjne katalizatory oparte na tlenku tytanu oraz mieszane tlenki pochodzenia hydrotalkitowego. Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują na duży potencjał materiałów hydrotalkitowych jako katalizatorów technologii SCR.

REFERENCES

1. Abi Aad E., Aboukaïs A., *Characterization by EPR spectroscopy*, „Catalysis Today” 2000, nr 56, s. 371–378.
2. Becker K. H., Lörzer J. C., Kurtenbach R., Wiesen P., Jensen T. E., Wallington T. J., *Contribution of vehicle exhaust to the global N_2O budget*, „Chemosphere – Global Change Science” 2000, nr 2, s. 387–395.
3. Beretta A., Orsenigo C., Ferlazzo N., Tronconi E., Forzatti P., *Analysis of the performance of plate-type monolithic catalysts for selective catalytic reduction DeNO_x applications*, „Industrial & Engineering Chemistry Research” 1998, nr 37, s. 2623–2633.
4. Bosch H., Janssen F., *Formation and control of nitrogen oxides*, „Catalysis Today” 1988, nr 2, s. 369–379.

5. Brandenberger S., Kroeher O., Tissler A., Althoff R., *The state of the art in selective catalytic reduction of NO_x by ammonia using metal-exchanged zeolite catalysts*, „Catalysis Reviews Science and Engineering” 2008, nr 50, s. 492–531.
6. Busca G., Lietti L., Ramis G., Berti F., *Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: A review*, „Applied Catalysis B” 1998, nr 18, s. 1–36.
7. Casapu M., Bernhard A., Peitz D., Mehring M., Elsener M., Kröcher O., *A niobia-ceria based multi-purpose catalyst for selective catalytic reduction of NO_x, urea hydrolysis and soot oxidation in diesel exhaust*, „Applied Catalysis B” 2011, nr 103, s. 79–84.
8. Cavani F., Trifiro F., Vaccari A., *Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications*, „Catalysis Today” 1991, nr 11, s. 173–301.
9. Centi G., Perathoner S., Biglino D., Giamello E., *Adsorption and reactivity of NO on copper-on-alumina catalysts: I. Formation of nitrate species and their influence on reactivity in NO and NH₃ conversion*, „Journal of Catalysis” 1995, nr 151, s. 75–92.
10. Chae H. J., Choo S. T., Choi H., Nam I. S., Kim Y. G., Yang H. S., Choi H. Ch., *Direct use of kinetic parameters for modeling and simulation of a selective catalytic reduction process*, „Industrial & Engineering Chemistry Research” 2000, nr 39, s. 1159–1170.
11. Chae H. J., Choo S. T., Choi H., Nam I.-S., Kim Y. G., Yang H. S., Choi H. Ch., *Direct use of kinetic parameters for modeling and simulation of SCR process*, „Industrial & Engineering Chemistry Research” 2000, nr 39, s. 1159–1170.
12. Chen J. P., Yang R. T., *Role of WO₃ in mixed V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts for selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia*, „Applied Catalysis A” 1992, nr 80, s. 135–148.
13. Chmielarz L., Jabłońska M., Strumiński A., Piwowarska Z., Węgrzyn A., Witkowski S., Michalik M., *Selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen over Mg-Al, Cu-Mg-Al and Fe-Mg-Al mixed metal oxides doped with noble metals*, „Applied Catalysis B” 2013, nr 130–131, 152–162.
14. Chmielarz L., Kuśtrowski P., Rafalska-Lasocha A., Majda D., Dziembaj R., *Catalytic activity of Co-Mg-Al, Cu-Mg-Al and Cu-Co-Mg-Al mixed oxides derived from hydrotalcites in SCR of NO with ammonia*, „Applied Catalysis B” 2002, nr 35, s. 195–210.
15. Chmielarz L., Piwowarska Z., Rutkowska M., Wojciechowska M., Dudek B., Witkowski S., Michalik M., *Total oxidation of selected mono-carbon VOCs over hydrotalcite originated metal oxide catalysts*, „Catalysis Communications” 2012, nr 17, s. 118–125.
16. Chmielarz L., Węgrzyn A., Wojciechowska M., Witkowski S., Michalik M., *Selective catalytic oxidation (SCO) of ammonia to nitrogen over hydrotalcite originated Mg-Cu-Fe mixed metal oxides*, „Catalysis Letters” 2011, nr 141, s. 1345–1354.
17. Ciardelli C., Nova I., Tronconi E., Chatterjee D., Bandl-Konrad B., *A „Nitrate Route” for the low temperature „Fast SCR” reaction over a V₂O₅-WO₃/TiO₂ commercial catalyst*, „Chemical Communications” 2004, nr 23, s. 2718–2719.
18. Claudel B., Brousse E., Shehadeh G., *Novel thermodynamic and kinetic investigation of ammonium carbonate decomposition into urea*, „Thermochimica Acta” 1986, nr 102, s. 357–371.
19. Curry-Hyde H. E., Musch H., Baiker A., Schraml-Marth M., Wokaun A., *Surface structure of crystalline and amorphous chromia catalysts for the selective catalytic reduction of nitric oxide I. Characterization by temperature-programmed reaction and desorption*, „Journal of Catalysis” 1992, nr 133, s. 397–414.
20. Eichelbauma M., Farrautoa R. J., Castaldia M. J., *The impact of urea on the performance of metal exchanged zeolites for the selective catalytic reduction of NO_x. Part I.*

- Pyrolysis and hydrolysis of urea over zeolite catalysts*, „Applied Catalysis B” 2010, nr 97, s. 90–97.
21. F. Janssen, R. Meijer, *Quality control of DeNO_x catalysts: Performance testing, surface analysis and characterization of DeNO_x catalysts*, „Catalysis Today” 1993, nr 16, s. 157–185.
 22. Forzatti P., Lietti L., Tronconi E., *Nitrogen oxides removal-industrial*, „Encyclopedia of Catalysis” 2002, s. 1–57.
 23. Forzatti P., Nova I., Tronconi E., *Enhanced NH₃ selective catalytic reduction for NO_x abatement*, „Angewandte Chemie” 2009, nr 121, s. 8516–8518.
 24. Forzatti P., *Present status and perspectives in de-NO_x SCR catalysis*, „Applied Catalysis A” 2001, nr 222, s. 221–236.
 25. Grossale A., Nova I., Tronconi E., Chatterjee D., Weibel M., *The chemistry of the NO/NO₂-NH₃ „fast” SCR reaction over Fe-ZSM-5 investigated by transient reaction analysis*, „Journal of Catalysis” 2008, nr 256, s. 312–322.
 26. Grout S., Blaisot J.-B., Pajot K., Osbat G., *Experimental investigation on the injection of an urea-water solution in hot air stream for the SCR application: Evaporation and spray/wall interaction*, „Fuel” 2013, nr 106, s. 166–177.
 27. Gullett B. K., Groff P. W., Lin M. L., Chen J. M., *NO_x removal with combined selective catalytic reduction and selective noncatalytic reduction: pilot-scale test results*, „Journal of the Air & Waste Management Association” 1994, nr 44, s. 1188–1193.
 28. Heck R. M., *Catalytic abatement of nitrogen oxides–stationary applications*, „Catalysis Today” 1999, nr 53, s. 519–523.
 29. Hilbrig F., Göbel H. E., Knözinger H., Schmelz H., Langelier B., *Interaction of arsenious oxide with DeNO_x-catalysts: An X-ray absorption and diffuse reflectance infrared spectroscopy study*, „Journal of Catalysis” 1991, nr 129, s. 168–176.
 30. Irfan M. F., Goo J. H., Kim S. D., *Co₃O₄ based catalysts for NO oxidation and NO_x reduction in fast SCR process*, „Applied catalysis B” 2008, nr 78, s. 267–274.
 31. Isla M. A., Irazoqui H. A., Genoud C. M., *Simulation of a urea synthesis reactor. Part 1. Thermodynamic framework*, „Industrial & Engineering Chemistry Research” 1993, nr 32, s. 2662–2670.
 32. Janssen F., Meijer R., *Quality control of DeNO_x catalysts: Performance testing, surface analysis and characterization of DeNO_x catalysts*, „Catalysis Today” 1993, nr 16, s. 157–185.
 33. Kapteijn F., Singoredjo L., Dekker N. J. J., Moulijn J. A., *Kinetics of the selective catalytic reduction of nitrogen oxide (NO) with ammonia over manganese oxide (Mn₂O₃)-tungsten oxide (WO₃)/gamma.-alumina*, „Industrial & Engineering Chemistry Research” 1993, nr 32, s. 445–452.
 34. Kobel M., Elsener M., Kleemann M., *Urea-SCR: a promoting technique to reduce NO_x emissions from automotive diesel engines*, „Catalysis Today” 2000, nr 59, s. 335–345.
 35. Lange F. C., Schmelz H., Knözinger H., *Infrared-spectroscopic investigations of selective catalytic reduction catalysts poisoned with arsenic oxide*, „Applied Catalysis B” 1996, nr 8, s. 245–265.
 36. Lee S. M., Park K. N., Kim B. H., *Characteristics of reducing NO using urea and alkaline additives*, „Combustion and Flame” 2005, nr 141, s. 200–203.
 37. Lefers J. B., Lodders P., Gerd G. D., *Modeling of selective catalytic DeNO_x reactors – strategy for replacing deactivated catalyst elements*, „Chemical Engineering & Technology” 1991, nr 14, s. 192–200.
 38. Li J., Chang H., Ma L., Hao J., Yang R. T., *Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over metal oxide and zeolite catalysts - A review*, „Catalysis Today” 2011, nr 175, s. 147–156.

39. Liu F., He H., Zhang Ch., *Novel iron titanate catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH₃ in the medium temperature range*, „Chemical Communications” 2008, nr 17, s. 2043–2045.
40. Luo J.-Y., Hou X., Wijayakoon P., Schmieg S. J., Li W., Epling W. S., *Spatially resolving SCR reactions over a Fe/zeolite catalyst*, „Applied Catalysis B” 2011, nr 102, s. 110–119.
41. Matsumoto S., Ikeda Y., Suzuki H., Ogai M., Miyoshi N., *NO_x storage-reduction catalyst for automotive exhaust with improved tolerance against sulfur poisoning*, „Applied Catalysis B” 2000, nr 25, s. 115–124.
42. Montanari B., Vaccari A., Gazzano M., Käßner P., Papp H., Pasel J., Dziembaj R., Makowski W., Lojewski T., *Characterization and activity of novel copper-containing catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH₃*, „Applied Catalysis B” 1997, nr 13, s. 205–217.
43. Nakahjima F., Hamada I., *The state-of-the-art technology of NO_x control*, „Catalysis Today” 1996, nr 29, s. 109–115.
44. Nedyalkova R., Kamasamudram K., Currier N. W., Li J., Yezerets A., Olsson L., *Experimental evidence of the mechanism behind NH₃ overconsumption during SCR over Fe-zeolites*, „Journal of Catalysis” 2013, nr 299, s. 101–108.
45. Nikolopoulos A. A., Stergioula E. S., Efthimiadis E. A., Vasalos I. A., *Selective catalytic reduction of NO by propene in excess oxygen on Pt- and Rh-supported alumina catalysts*, „Catalysis Today” 1999, nr 54, s. 439–450.
46. Normann F., Andersson K., Leckner B., Johnsson F., *Emission control of nitrogen oxides in the oxy-fuel process*, „Progress in Energy and Combustion Science” 2009, nr 35, s. 385–397.
47. Nova I., dall’Acqua L., Lietti L., Giamello E., Forzatti P., *Study of thermal deactivation of de-NO_x commercial catalyst*, „Applied Catalysis B” 2001, nr 35, s. 31–42.
48. Pârvulescu V. I., Grange P., Delmon B., *Catalytic removal of NO*, „Catalysis Today” 1998, nr 46, s. 233–316.
49. Pinoy L. J., Hosten L. H., *Experimental and kinetic modeling study of DeNO_x on an industrial V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts*, „Catalysis Today” 1993, nr 17, s. 151–158.
50. Radojevic M., *Reduction of nitrogen oxides in flue gases*, „Environmental Pollution” 1998, nr 102, s. 685–689.
51. Ramis G., Larrubia M. A., *An FT-IR study of the adsorption and oxidation of N-containing compounds over Fe₂O₃/Al₂O₃ SCR catalysts*, „Journal of Molecular Catalysis A” 2004 nr 215, s. 161–167.
52. Roduit B., Wokaun A., Baiker A., *Global Kinetic Modeling of Reactions Occurring during Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃ over Vanadia/Titania-Based Catalysts*, „Industrial & Engineering Chemistry Research” 1998, nr 37, s. 4577–4590.
53. Rota R., Zanoelo E. F., *Influence of oxygenated additives on the NO_xOUT process efficiency*, „Fuel” 2003, nr 82, s. 765–770.
54. Rusznak C., Jenkins S., Mills P. R., Sapsford R. J., Devalia J. L., Davies R. J., *Mechanism of pollution-induced allergy and asthma*, „Revue Française d’Allergologie et d’Immunologie Clinique” 1998, nr 38, s. S80–S90.
55. Skalska K., Miller J. S., Ledakowicz S., *Trends in NO_x abatement: A review*, „Science of the Total Environment” 2010, nr 408, s. 3976–3989.
56. Takagi M., Kawai T., Soma M., Onishi T., Tamaru K., *The mechanism of the reaction between NO_x and NH₃ on V₂O₅ in the presence of oxygen*, „Journal of Catalysis” 1977, nr 50, s. 441–446.

57. Takagi M., Kawai T., Soma M., Onishi T., Tamaru K., *The mechanism of the reaction between NO_x and NH_3 on V_2O_5 in the presence of oxygen*, „Journal of Catalysis” 1977, nr 50, s. 441–446.
58. Takahashi N., Shinjoh H., Iijima T., Suzuki T., Yamazaki K., Yojota K., Suzuki H., Miyoshi N., Matsumoto S., Tanizawa T., Tanaka T., Tateishi S., Kasahara K., *The new concept 3-way catalyst for automotive lean-burn engine: NO_x storage and reduction catalyst*, „Catalysis Today” 1996, nr 27, s. 63–69.
59. Tang X., Madronich S., Wallington T., Calamari D., *Changes in tropospheric composition and air quality*, „Journal of Photochemistry and Photobiology B” 1998, nr 46, s. 83–95.
60. Trombetta M., Ramis G., Busca G., Montanari B., Vaccari A., *Ammonia adsorption and oxidation on Cu/Mg/Al mixed oxide catalysts prepared via hydrotalcite-type precursors*, „Langmuir” 1997, nr 13 (17), s. 4628–4637.
61. Tronconi E., Forzatti P., *Adequacy of lumped parameters models for SCR reactors with monolith structure*, „AIChE Journal” 1992, nr 38, s. 201–210.
62. Tronconi E., Lietti L., Forzatti P., Malloggi S., *Experimental and theoretical investigation of the dynamics of the SCR-De NO_x reaction*, „Chemical Engineering Science” 1996, 51, s. 2965–2970.
63. Wang W., Hwang S.-J., *Effects of the pretreatment of Cu-Y zeolite catalysts on the reduction of nitric oxide with ammonia*, „Applied Catalysis B” 1995, nr 5, s. 187–197.
64. Wang Z., Zhou J., Zhu Y., Wen Z., Liu J., Cen K., *Simultaneous removal of NO_x , SO_2 and Hg in nitrogen flow in a narrow reactor by ozone injection: Experimental results*, „Fuel Processing Technology” 2007, nr 88, s. 817–23.
65. Yun B. K., Kim M. Y., *Modeling the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over a vanadia-based catalyst from heavy duty diesel exhaust gases*, „Applied Thermal Engineering” 2013, nr 50, s. 152–158.

SŁAWOMIR SZOT

(UNIwersytet Jagielloński)

SYNOPTYCZNE UWARUNKOWANIA ZJAWISK NIEBEZPIECZNYCH DLA LOTNICTWA

WSTĘP

Powszechnie wiadomo, że lotnictwo jest w dużej mierze uzależnione od pogody. Część zjawisk atmosferycznych, a także skrajne wartości niektórych elementów meteorologicznych znaczenie komplikują, a często wręcz uniemożliwiają wykonywanie operacji lotniczych. Ponadto stanowią zagrożenie zarówno dla statku powietrznego, jak i dla znajdującego się na jego pokładzie człowieka. Jako pierwsi przekonywali się o tym prekursorzy lotnictwa, którym silny wiatr niejednokrotnie utrudniał pionierskie loty¹. W miarę rozwoju awiacji, gdy statki powietrzne zaczynały latać coraz dalej i coraz wyżej, wiatr stał się tylko jednym z wielu elementów meteorologicznych i zjawisk pogody determinujących realizację zadań lotniczych. Większość autorów wyróżnia najczęściej ograniczoną widzialność, niską podstawę chmur, silny wiatr, burzę, oblodzenie, uskok wiatru oraz turbulencję². Według danych Międzynarodowej Organizacji Lotnictwa Cywilnego (ICAO) jedną z przyczyn około 40% wypadków lotniczych jest pogoda³. Istnieje więc uzasadniona potrzeba skutecznego prognozowania zjawisk

¹ D. Simons, T. Withington, *Historia lotnictwa*, Bath 2008, s. 384.

² M. Wickson, *Meteorology for Pilots*, Shrewsbury 1997, s. 348; H. Jaferník, Z. Wilczek, J. Ziarko, *Meteorologiczna osłona działań lotnictwa*, Warszawa 2000, s. 324; M. Ostrowski, *Meteorologia dla lotnictwa sportowego*, Warszawa 2004, s. 387; P. F. Lester, *Aviation Weather*, Englewood 2007, s. 466; P. Szewczak, *Meteorologia dla pilota samolotowego*, Poznań 2010, s. 532.

³ M. Ostrowski, op. cit., s. 387.

oraz wartości elementów meteorologicznych niebezpiecznych dla lotnictwa. Jest ono jednakowoż możliwe dopiero po poznaniu przyczyn ich występowania.

Dotychczasowe badania wskazują, że występowanie zjawisk oraz określonych wartości elementów meteorologicznych jest w dużym stopniu uwarunkowane cyrkulacją atmosfery⁴. Takimi zależnościami w skali lokalnej i regionalnej zajmuje się klimatologia synoptyczna, w której wyróżnia się dwa zasadnicze etapy badań. Pierwszym z nich jest wydzielenie typów cyrkulacji atmosfery, a drugim określenie dla nich wartości elementów meteorologicznych⁵. Pierwszy z wymienionych etapów badań synoptyczno-klimatologicznych został zrealizowany przez autorów wielu klasyfikacji typów cyrkulacji. W przypadku Polski należy wyróżnić klasyfikacje J. Lityńskiego, B. Osuchowskiej-Klein, T. Niedźwiedzia, Z. Ustrnula, a także Grosswetterlagen⁶. Ta ostatnia przeznaczona jest do oceny warunków cyrkulacyjnych w Europie Środkowej. Drugi etap badań, czyli powiązanie zjawisk i elementów meteorologicznych z typami cyrkulacji, był i nadal jest realizowany przez wielu badaczy. Ich prace dotyczą najczęściej związków między cyrkulacją atmosferyczną a temperaturą powietrza⁷ oraz opadami atmosferycznymi⁸. Powstały również opracowania dotyczące niemal wszystkich elementów klimatologicznych⁹. Niestety, nie można wśród nich

⁴ R. G. Barry, A. M. Carleton, *Synoptic and Dynamic Climatology*, London–New York 2001, s. 620; Z. Ustrnul, D. Czekierda, *Atlas ekstremalnych zjawisk meteorologicznych oraz sytuacji synoptycznych w Polsce*, Warszawa 2009, s. 182.

⁵ R. G. Barry, A. H. Perry, *Synoptic Climatology, Methodes and Applications*, London 1973, s. 555.

⁶ Z. Ustrnul, D. Czekierda, op. cit., s. 182.

⁷ K. Kozuchowski, E. Żmudzka, *Cyrkulacja atmosferyczna i jej wpływ na zmienność temperatury powietrza w Polsce*, „Przegląd Geograficzny” 2002, nr 74, s. 591–604; E. Łupikasza, Z. Bielec-Bąkowska, *Synoptyczne uwarunkowania dni ekstremalnych pod względem termicznym w Małopolsce w drugiej połowie XX wieku*, „Folia Geographica ser. Geographica-Physica” 2004–2005, nr 35–36, s. 113–131; M. Panfil, *Duże zmiany międzydobowe temperatur ekstremalnych w drugiej połowie XX wieku*, „Acta Agrophysica” 2007, nr 10 (3), s. 649–658.

⁸ E. Cebulak, *Wpływ sytuacji synoptycznej na maksymalne opady dobowe w dorzeczu górnej Wisły*, „Folia Geographica ser. Geographica-Physica” 1992, nr 23, s. 81–95; R. Twardosz, *Wieloletnia zmienność sum dobowych opadów w Krakowie w powiązaniu z sytuacjami synoptycznymi*, „Zeszyty Naukowe UJ, Prace Geograficzne” 2000, nr 105, s. 19–72.

⁹ T. Niedźwiedź, *Sytuacje synoptyczne i ich wpływ na zróżnicowanie przestrzenne wybranych elementów klimatu w dorzeczu górnej Wisły*, Kraków 1981, s. 165; W. Chelmiecki, M. Klimek, *Związek między sytuacjami synoptycznymi a pH opadów atmosferycznych w Łazach na Pogórzu Wielickim*, „Zeszyty Naukowe UJ, Prace Geograficzne” 1995, nr 100, s. 47–53; Z. Bielec, *Przebieg dobowy i charakterystyka synoptyczna burz w Krakowie w latach 1896–1995*, „Zeszyty Naukowe UJ, Prace Geograficzne” 2000, nr 105, s. 73–83; D. Matuszko, *Frequency of Occurrence of Particular Cloud Genera at Noon and During Certain Synoptic Situations in Cracow*, „Zeszyty Naukowe UJ, Prace Geograficzne” 2000, nr 105, s. 85–110; E. Bednorz, *Pokrywa śnieżna a kierunki napływu mas powietrza w Polsce północno-zachodniej*, Poznań 2001, s. 132; A. Wypych, *Air Humidity and Fogs in Cracow in the Period 1961–2000 in Relation to Synoptic Situations*, „Zeszyty Naukowe UJ, Prace Geograficzne” 2003, nr 112, s. 105–114; K. Piotrowicz, R. Bąkowski, M. Kozłowski, *Energia wiatru w wy-*

znaleźć rozpraw dotyczących stricte meteorologii lotniczej. Wynika to częściowo z braku danych (głównie na temat oblodzenia, uskoków wiatru oraz turbulencji), a także z niewielkiego zainteresowania tą problematyką wśród klimatologów. Dostępne są jednocześnie profesjonalne dane dotyczące pozostałych, istotnych z punktu widzenia awiacji, zjawisk i elementów pogody, takich jak widzialność, wysokość podstawy chmur, prędkość wiatru oraz burza. W związku z powyższym celem niniejszej pracy jest określenie wpływu sytuacji synoptycznych, a konkretnie typów cyrkulacji, na występowanie ograniczonej widzialności, niskiej podstawy chmur, silnego wiatru oraz burz.

MATERIAŁY I METODA OPRACOWANIA

W pracy wykorzystano dane meteorologiczne z lat 1996–2005, pochodzące ze stacji synoptycznej Kraków-Balice zlokalizowanej na terenie lotniska i należącej do sieci Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej (IMGW). Dane uzyskano w formie (i) najmniejszych dobowych wartości widzialności poziomej, (ii) najmniejszych dobowych wartości wysokości podstawy chmur, (iii) największych dobowych wartości średniej 10-minutowej prędkości wiatru oraz (iv) listy dni, w których przynajmniej jeden raz zanotowano burzę. Najmniejsze i największe wartości dobowe wyznaczano na podstawie 24 terminów pomiarowych.

Do przeprowadzenia badań nad cyrkulacyjnymi uwarunkowaniami wymienionych zjawisk i elementów pogody wykorzystano kalendarz T. Niedźwiedzia¹⁰, w którym podstawą wydzielania typów cyrkulacji jest kierunek adwekcji oraz rodzaj dominującego układu barycznego. Kalendarz ten liczy 21 typów cyrkulacji, przy czym w rozpatrywanym dziesięcioleciu powtarzalność niektórych jest zbyt mała, aby obliczać dla nich charakterystyki statystyczne. W związku z tym, zgodnie zresztą z sugestią twórcy kalendarza¹¹, zredukowano ich liczbę do 11 poprzez łączenie typów pokrewnych. Wyjaśnienie znaczenia symboli typów cyrkulacji zamieszczono w opisie ryc. 1.

Za podstawę do przeprowadzenia niezbędnych obliczeń przyjęto, podobnie jak w wielu opracowaniach klimatologicznych, liczbę dni charakterystycznych, tj. dni z poszczególnymi zjawiskami atmosferycznymi oraz z określonymi wartościami wybranych elementów meteorologicznych. Dni charakterystyczne wyznaczono na podstawie poniższych kryteriów:

branych sytuacjach synoptycznych w południowo-wschodniej Polsce, „Folia Geographica ser. Geographica-Physica” 2004–2005, nr 35–36, s. 133–151; W. Wiązewski, R. Bąkowski, *Sytuacje synoptyczne sprzyjające występowaniu mgieł na lotnisku Kraków-Balice*, [w:] *Wahania klimatu w różnych skalach przestrzennych i czasowych*, red. K. Piotrowicz, R. Twardosz, Kraków 2007, s. 337–345.

¹⁰ T. Niedźwiedź, *Kalendarz typów cyrkulacji atmosfery dla Polski południowej – zbiór komputerowy*, Uniwersytet Śląski, Katedra Klimatologii, Sosnowiec 2013.

¹¹ Idem, *Sytuacje...*, op. cit., s. 165.

- dzień z ograniczoną widzialnością: doba, w której przynajmniej w jednym z 24 terminów pomiarowych widzialność pozioma była mniejsza niż 1000 m;
- dzień z niską podstawą chmur: doba, w której przynajmniej w jednym z 24 terminów pomiarowych wysokość podstawy chmur była mniejsza lub równa 200 m n.p.g.;
- dzień z silnym wiatrem: doba, w której przynajmniej w jednym z 24 terminów pomiarowych średnia 10-minutowa prędkość wiatru była równa lub przekroczyła 10 ms^{-1} ;
- dzień z burzą: doba, w której przynajmniej jeden raz zaobserwowano burzę.

Kryterium dnia z burzą jest powszechnie wykorzystywane w klimatologii¹² i nie wymaga szczegółowego komentarza. W przypadku ograniczonej widzialności, niskiej podstawy chmur oraz silnego wiatru kierowano się koniecznością postawienia progu stanowiącego utrudnienie dla ruchu lotniczego podczas startu i lądowania. Niestety nie udało się przyjąć progów mających uniwersalne zastosowanie, gdyż szczegółowe warunki meteorologiczne wymagane do wykonania danej operacji lotniczej są zróżnicowane. Zależą one od rodzaju statku powietrznego, jego wyposażenia, stopnia wyszkolenia pilotów, a także przepisów wykonywania lotów (IFR lub VFR). Przyjęto więc kryteria wynikające częściowo z doświadczeń lotniczych autora. Wzięto również pod uwagę podstawową definicję mgły¹³, a także popularną w klimatologii klasyfikację prędkości wiatru W. Parczewskiego¹⁴. Ponieważ mgła stanowi najczęstszą przyczynę ograniczenia widzialności poziomej poniżej 1000 m, w kolejnych rozdziałach zamiast pojęcia „ograniczona widzialność” stosowano pojęcie „mgła”.

W zasadniczej części pracy każdej dobie z poszczególnymi dniami charakterystycznymi przypisano występujący typ cyrkulacji. Następnie obliczono prawdopodobieństwo wystąpienia dni charakterystycznych przy poszczególnych typach cyrkulacji. Analizę przeprowadzono dla roku oraz dla poszczególnych sezonów, które wyznaczono na podstawie kryterium kalendarzowego. Wyjątek stanowią burze, w przypadku których analizę przeprowadzono wyłącznie dla okresu ich najczęstszego występowania (od kwietnia do września włącznie).

¹² Z. Bielec-Bąkowska, *Zróżnicowanie przestrzenne i zmienność wieloletnia występowania burz w Polsce*, Katowice 2002, s. 160.

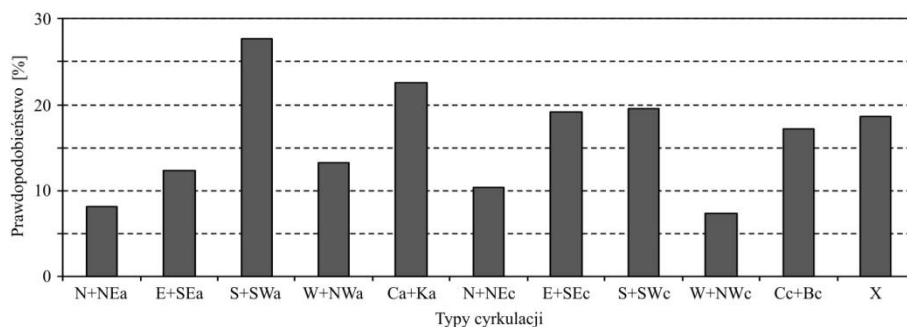
¹³ *Słownik meteorologiczny*, red. T. Niedźwiedź, Warszawa 2003, s. 496.

¹⁴ W. Parczewski, *Klasyfikacja przedziałów prędkości wiatru w zastosowaniu do opracowań klimatycznych i bioklimatycznych*, „Przegląd Geofizyczny” 1960, nr 2, s. 117–122.

DNI Z MGŁĄ

Widzialność jest jednym z najważniejszych elementów meteorologicznych determinujących stopień trudności wykonywania operacji lotniczych¹⁵. Ograniczenie widzialności poniżej 1000 m, spowodowane zawiesiną kropelek wody lub kryształków lodu w przyziemnej warstwie powietrza, określane jest mianem mgły. W latach 1996–2005 na lotnisku Kraków-Balice wystąpiło 576 dni z mgłą, czyli około 58 dni rocznie. Mgła występowała najczęściej w chłodnej połowie roku – jesienią notowano średnio 22 dni z tym zjawiskiem, a zimą około 19 dni. Zdecydowanie rzadziej występowała ona wiosną (10 dni) i latem (8 dni). Największym prawdopodobieństwem wystąpienia dnia z mgłą (ryc. 1) charakteryzowały się typy cyrkulacji S+SWa (27,7%) oraz Ca+Ka (22,6%). Nieco mniejsze prawdopodobieństwo towarzyszyło typom S+SWc oraz E+SEc (po około 19%), a także typowi Cc+Bc (17,2%). Dni z mgłą występowały z najmniejszym prawdopodobieństwem podczas adwekcji powietrza z północy oraz z zachodu.

Ryc. 1. Prawdopodobieństwo [%] wystąpienia dnia z mgłą przy poszczególnych typach cyrkulacji w Krakowie-Balicach w latach 1996–2005 (N, NE... – kierunek adwekcji, a – sytuacje antycyklonalne, c – sytuacje cyklonalne, Ca – centrum wyżu, Ka – klin wyżowy, Cc – centrum niżu, Bc – bruzda niżowa, X – typ nieokreślony i siodła baryczne; objaśnienia dotyczą wszystkich rycin)



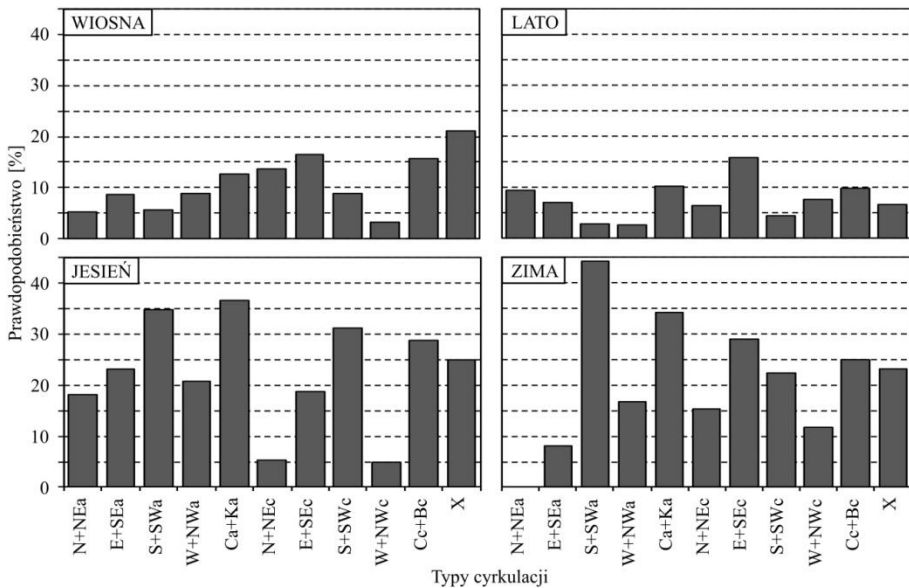
Źródło: Opracowanie własne.

Podział na sezony (ryc. 2) wskazuje, iż wyraźnie wyższe prawdopodobieństwo występowało jesienią i zimą. Wynika to głównie z większej częstości formowania się mgły w tej połowie roku. Wiosną i latem prawdopodobieństwo wystąpienia dnia z mgłą przy poszczególnych typach cyrkulacji było mało zróżnicowane i w żadnym przypadku, z wyjątkiem typu nieokreślonego (X), nie

¹⁵ J. Domicz, L. Szutowski, *Podręcznik pilota samolotowego*, Poznań 2004, s. 485.

przekroczyło 20%. Jesienią omawiane prawdopodobieństwo było większe podczas sytuacji antycyklonalnych. Osiągało najwyższe wartości podczas występowania centrum wyżu i klina wyżowego (36,6%), a także podczas adwekcji powietrza z południa i południowego zachodu, związanej tak z układem antycyklonalnym (34,7%), jak i cyklonalnym (31,1%). Dużym prawdopodobieństwem charakteryzował się również typ cyrkulacji Cc+Bc (28,7%). W sezonie zimowym prawdopodobieństwo wystąpienia dnia z mgłą było największe podczas typu cyrkulacji S+SWa (44,2%). Duże wartości osiągało również w przypadku typów Ca+Ka (34,1%) oraz E+SEc (29,0%). W pozostałych przypadkach, z wyjątkiem typu Cc+Bc, prawdopodobieństwo nie osiągało 25%.

Ryc. 2. Prawdopodobieństwo [%] wystąpienia dnia z mgłą przy poszczególnych typach cyrkulacji w Krakowie-Balicach w latach 1996–2005 (pory roku)



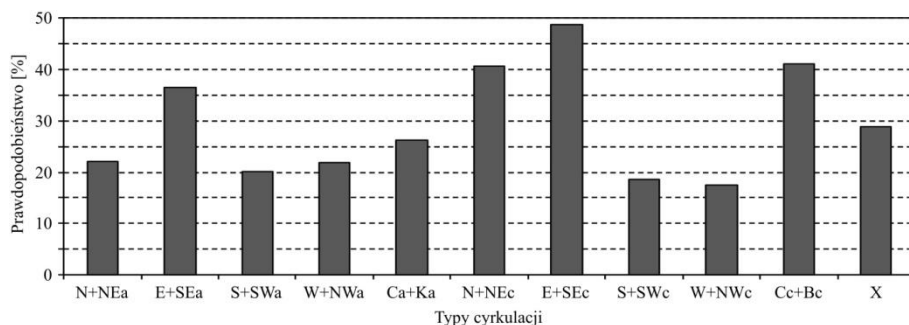
Źródło: Opracowanie własne.

DNI Z NISKĄ PODSTAWĄ CHMUR

Wysokość podstawy chmur należy pojmować jako odległość między powierzchnią terenu a dolną granicą zasięgu chmur¹⁶. Niska podstawa chmur utrudnia przelot pod nimi¹⁷, a także podejście do lądowania i lądowanie. Ponadto, z lotem w chmurach mogą wiązać się niebezpieczeństwa takie jak turbulencja oraz oblodzenie¹⁸.

W rozpatrywanym dziesięcioleciu na podkrakowskim lotnisku odnotowano 1003 dni z niską podstawą chmur, co dało średnio 100 dni w roku. Chmury o niskich podstawach, podobnie jak mgła, występowały najczęściej jesienią i zimą (odpowiednio 30 i 35 dni) oraz rzadziej wiosną (16 dni) i latem (19 dni). Prawdopodobieństwo wystąpienia dnia z niską podstawą chmur osiągało nieco wyższe wartości podczas sytuacji cyklonalnych (ryc. 3). Maksimum przypadało na typy cyrkulacji E+SEc (48,7%), Cc+Bc (41,0%) oraz N+NEc (40,7%). Wśród typów antycyklonalnych największym prawdopodobieństwem wystąpienia dnia z niską podstawą chmur charakteryzowały się typy cyrkulacji E+SEa (36,6%) oraz Ca+Ka (26,3%). Podczas typów pozostałych omawiane prawdopodobieństwo wynosiło około 20%.

Ryc. 3. Prawdopodobieństwo [%] wystąpienia dnia z niską podstawą chmur przy poszczególnych typach cyrkulacji w Krakowie-Balicach w latach 1996–2005



Źródło: Opracowanie własne.

Podział na pory roku (ryc. 4) wskazuje na duże podobieństwo wiosennego oraz letniego rozkładu prawdopodobieństwa. We wspomnianych porach roku prawdopodobieństwo wystąpienia dnia z niską podstawą chmur było najwyż-

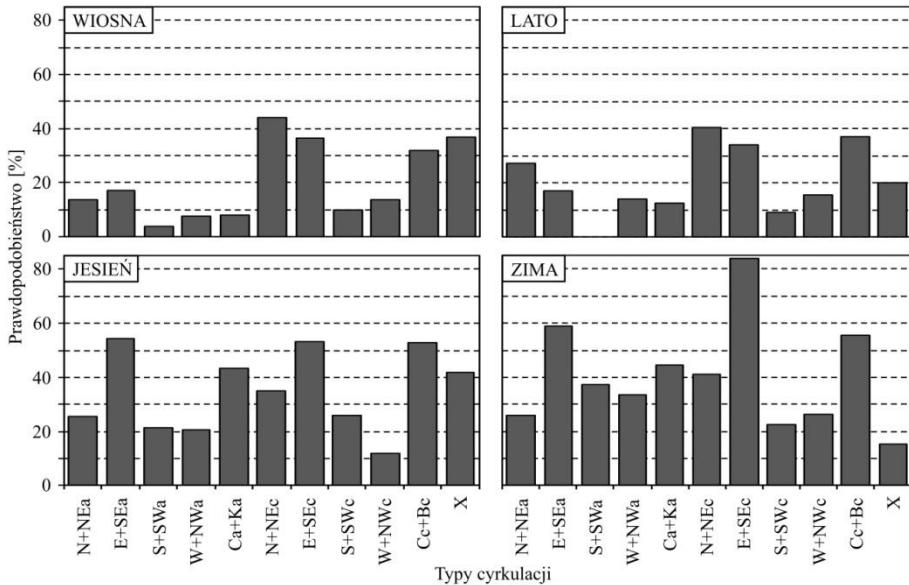
¹⁶ F. Janiszewski, *Instrukcja dla stacji meteorologicznych*, Warszawa 1988, s. 264.

¹⁷ M. Ostrowski, op. cit., s. 387.

¹⁸ J. Ziarko, *Podstawy analizy i oceny pogody w lotnictwie*, Dęblin 1997, s. 260.

sze podczas sytuacji cyklonalnych, w szczególności podczas typów cyrkulacji N+NEc (około 40%), E+SEc oraz Cc+Bc (po około 35%). Zdecydowanie wyższe wartości prawdopodobieństwa odnotowano jesienią. Największe prawdopodobieństwo wystąpienia dnia z niską podstawą chmur towarzyszyło wówczas adwekcji powietrza ze wschodu oraz południowego wschodu, związanej zarówno z układem antycyklonalnym, jak i cyklonalnym (po około 54%), a także podczas typu cyrkulacji Cc+Bc (52,9%). Wysokie prawdopodobieństwo stwierdzono także podczas typu cyrkulacji Ca+Ka (43,5%). W pozostałych przypadkach, z wyjątkiem sytuacji W+NWc (11,8%), analizowane prawdopodobieństwo mieściło się w przedziale od 21 do 26%. Największe prawdopodobieństwo wystąpienia dnia z niską podstawą chmur odnotowano w sezonie zimowym. O tej porze roku, podobnie jak jesienią, osiągało ono najwyższe wartości podczas typów cyrkulacji E+SEc oraz E+SEa, przy czym większe w przypadku typu cyklonalnego (83,9%). Rozkład prawdopodobieństwa przy pozostałych typach cyrkulacji był podobny do jesiennego, z wyjątkiem typów S+SWa, W+NWa oraz W+NWc, w przypadku których odnotowano wartości większe o około 15%.

Ryc. 4. Prawdopodobieństwo [%] wystąpienia dnia z niską podstawą chmur przy poszczególnych typach cyrkulacji w Krakowie-Balicach w latach 1996–2005 (pory roku)



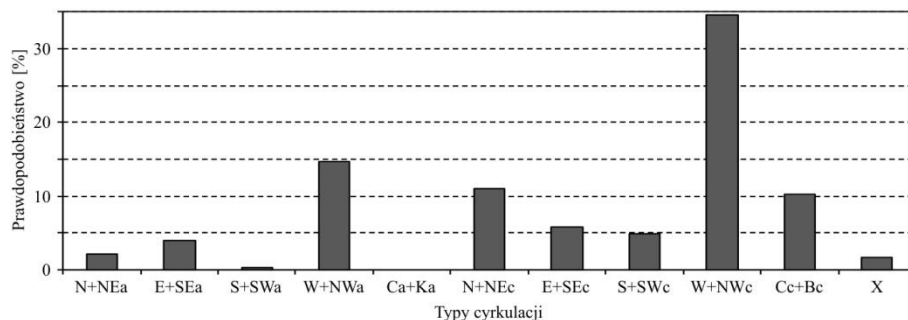
Źródło: Opracowanie własne.

DNI Z SILNYM WIATREM

Silny wiatr, bez względu na jego kierunek względem statku powietrznego, wywiera duży wpływ na wszystkie fazy lotu, przy czym najdotkliwiej odczuwany jest przez pilotów silny wiatr boczny. Powoduje on znaczne odchylenie osi podłużnej samolotu od toru lotu, co stanowi duże utrudnienie, zwłaszcza podczas lądowania. Należy podkreślić, że w pracy wzięto pod uwagę wiatr wiejący ze wszystkich kierunków, a zatem nawet ten wiejący równoległe do drogi startowej podkrakowskiego lotniska.

W latach 1996–2005 na lotnisku Kraków-Balice stwierdzono 359 dni, w których prędkość wiatru osiągnęła lub przekroczyła 10 ms^{-1} , czyli około 36 dni rocznie. Silny wiatr występował najczęściej w sezonie zimowym (14 dni) oraz wiosennym (10 dni). Rzadziej spotykany był jesienią (7 dni) oraz latem (tylko 5 dni w sezonie). Najwyższe prawdopodobieństwo wystąpienia dnia z silnym wiatrem zachodziło podczas adwekcji powietrza z zachodu i północnego zachodu (ryc. 5), przy czym było ono ponad dwa razy większe, gdy adwekcji towarzyszył układ cyklonalny (34,6%). Z prawdopodobieństwem około 10% silny wiatr występował podczas typów cyrkulacji N+NEc oraz Cc+Bc. W pozostałych przypadkach prawdopodobieństwo nie przekraczało 6% (wynosiło około 0% podczas typów Ca+Ka oraz S+SWa).

Ryc. 5. Prawdopodobieństwo [%] wystąpienia dnia z silnym wiatrem przy poszczególnych typach cyrkulacji w Krakowie-Balicach w latach 1996–2005

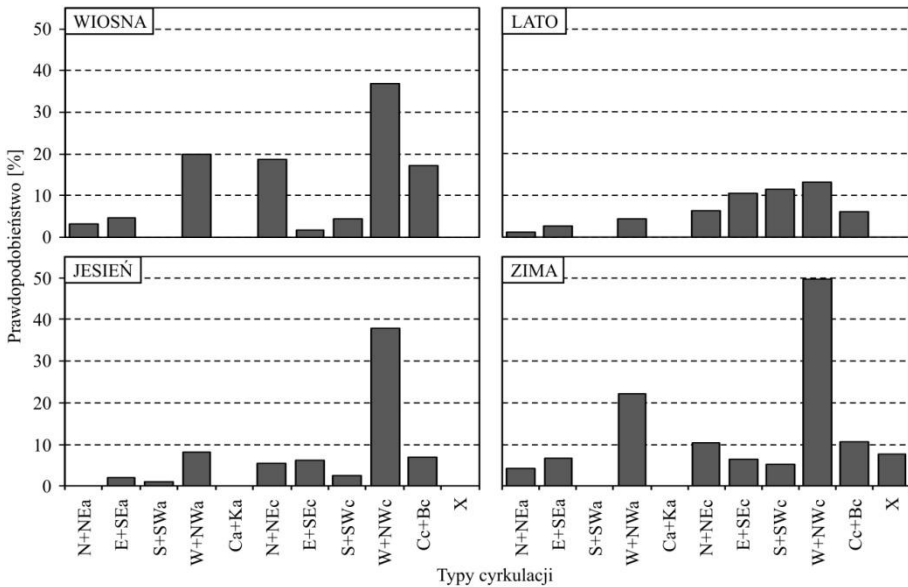


Źródło: Opracowanie własne.

W każdym sezonie, z wyjątkiem lata, pod względem omawianego prawdopodobieństwa przeważał wyraźnie typ cyrkulacji W+NWc (ryc. 6). Prawdopodobieństwo wystąpienia dnia z silnym wiatrem podczas tego typu cyrkulacji było największe zimą (49,7%). Wiosną i jesienią wynosiło około 37%. Podczas typu cyrkulacji W+NWa omawiane prawdopodobieństwo było wysokie zimą

(22,2%) i wiosną (19,8%), a niewielkie latem i jesienią (przyjmowało wówczas zdecydowanie mniejsze wartości). W porze wiosennej zwraca uwagę stosunkowo duże prawdopodobieństwo wystąpienia dnia z silnym wiatrem podczas typów cyrkulacji N+NEc (18,6%) oraz Cc+Bc (17,2%). Pozostałym typom cyrkulacji, nieuwzględnionym w analizie, towarzyszyło niewielkie prawdopodobieństwo (nie większe niż 11%).

Ryc. 6. Prawdopodobieństwo [%] wystąpienia dnia silnym wiatrem przy poszczególnych typach cyrkulacji w Krakowie-Balicach w latach 1996–2005 (pory roku)



Źródło: Opracowanie własne.

DNI Z BURZĄ

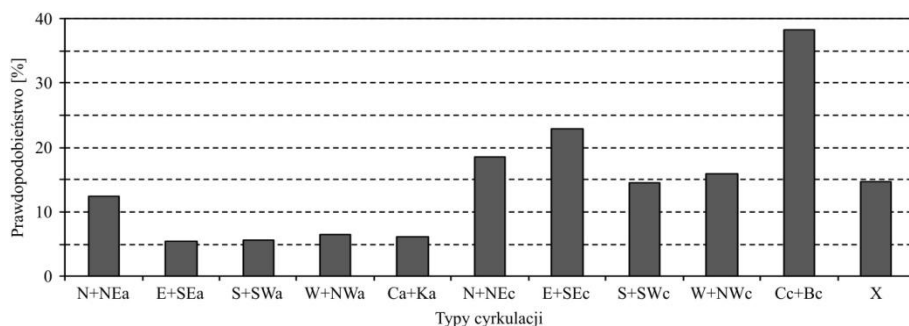
Z wykonywaniem lotów w strefie burzy wiąże się duże ryzyko wynikające z bardzo silnej konwekcji, wyładowań atmosferycznych, stref opadów gradu, a także intensywnego oblodzenia¹⁹. Ponadto, strefie chmur burzowych towarzyszyć mogą szczególnie niebezpieczne dla lotnictwa uskoki wiatru w postaci gwałtownych prądów zstępujących (ang. *downburst* oraz *microburst*)²⁰.

¹⁹ Ibidem.

²⁰ *Manual on low-level windshear*, 2005, ICAO Doc. 9817, s. 211.

W analizowanym dziesięcioleciu na lotnisku w Balicach odnotowano 298 dni z burzą, przy czym większość z nich (95%) przypadało na okres od kwietnia do września (z maksimum w lipcu). Występowały one z największym prawdopodobieństwem podczas sytuacji cyklonalnych (ryc. 7), zwłaszcza typu Cc+Bc (38,2%). Duże wartości prawdopodobieństwa towarzyszyły również typom cyrkulacji E+SEc (22,9%) oraz N+NEc (18,6%). W przypadku pozostałych cyklonalnych typów cyrkulacji prawdopodobieństwo wystąpienia dnia z burzą wynosiło około 15%. Podczas sytuacji antycyklonalnych omawiane prawdopodobieństwo było niewielkie. Jedynie podczas typu cyrkulacji N+NEa wynosiło więcej niż 10%. W pozostałych przypadkach nie przekraczało 7%.

Ryc. 7. Prawdopodobieństwo [%] wystąpienia dnia z burzą przy poszczególnych typach cyrkulacji w Krakowie-Balicach w latach 1996–2005 (kwiecień–wrzesień)



Źródło: Opracowanie własne.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Przeprowadzona analiza wykazała znaczący wpływ cyrkulacji atmosfery na występowanie zjawisk oraz określonych wartości elementów meteorologicznych niebezpiecznych dla lotnictwa. Wpływ ten okazał się szczególnie wyraźny w przypadku silnego wiatru oraz burzy. Nieco mniejszą zależność stwierdzono w wypadku mgły i chmur o niskich podstawach, zwłaszcza w ciepłej połowie roku. Przedstawione wyniki odnosić można nie tylko do najbliższego otoczenia lotniska Kraków-Balice, lecz także do znacznej części Polski południowej, co potwierdzają rezultaty innych badań synoptyczno-klimatologicznych prowadzonych dla tego obszaru²¹. Na podstawie przeprowadzonej analizy zapropono-

²¹ T. Niedźwiedz, *Sytuacje...*, op. cit., s. 165; Z. Bielec-Bąkowska, *Zróżnicowanie...*, op. cit., s. 160; K. Piotrowicz, R. Bąkowski, M. Kozłowski, op. cit., s. 133–151; Z. Ustrnul, D. Czekerda, op. cit., s. 182.

wano następujące wnioski, które stanowią wstępne rozpoznanie dla celów prognozowania zjawisk i wartości elementów meteorologicznych niebezpiecznych dla lotnictwa:

- Mgła występuje przede wszystkim w chłodnej połowie roku. Wówczas jej formowaniu sprzyja najbardziej adwekcja z południa i południowego zachodu związana z układem wyżowym, a także brak wyraźnej adwekcji (występowanie centrum wyżu lub klina wyżowego).
- Wystąpienia chmur o niskich podstawach należy spodziewać się w szczególności podczas adwekcji ze wschodu i południowego wschodu bez względu na rodzaj układu barycznego, a także gdy nad obszarem badań występuje centrum niżu lub bruzda niżowa.
- Silnemu wiatrowi sprzyja nade wszystko napływ powietrza z zachodu i północnego zachodu związany z układem niżowym.
- Wystąpieniu burzy sprzyja w głównej mierze zaleganie centrum niżu lub bruzdy niżowej, a także adwekcja ze wschodu i południowego wschodu związana z układem cyklonalnym.
- Na występowanie chmur o niskich podstawach wpływa przede wszystkim kierunek adwekcji, z kolei rodzaj układu barycznego odgrywa rolę drugorzędną. Rodzaj układu barycznego jest natomiast istotny w przypadku mgły, silnego wiatru i burzy.

SYNOPTIC CONDITIONS OF WEATHER PHENOMENA HAZARDOUS FOR AVIATION

The aim of the paper is to assess the influence of atmospheric circulation on the occurrence of fogs, low-base clouds, strong winds and thunderstorms. The research is based on the data from the period 1996–2005 coming from the Cracow-Balice meteorological station as well as on the synoptic situations' classification elaborated by T. Niedźwiedź.

In the essential part of the research, days when particular phenomena occurred were analyzed and specific weather elements' values were determined. Their probability during particular circulation types was calculated.

The research results would suggest that fogs occur most likely during the advection from S and SW related with the high; moreover, during the high pressure center and the wedge of high pressure. Low-base clouds occur typically during the advection from E and SE, regardless of the pressure pattern; furthermore, during the low pressure center and the trough of low pressure. Strong wind occurrence is most likely accompanied by the advection from W and NW, related with the low. Thunderstorms are mostly favoured by the low pressure center and the trough of low pressure.

BIBLIOGRAFIA

1. Barry R. G., Carleton A. M., *Synoptic and Dynamic Climatology*, London–New York 2001.
2. Barry R. G., Perry A. H., *Synoptic Climatology, Methodes and Applications*, London 1973.
3. Bednorz E., *Pokrywa śnieżna a kierunki napływu mas powietrza w Polsce północno-zachodniej*, Poznań 2001.
4. Bielec Z., *Przebieg dobowy i charakterystyka synoptyczna burz w Krakowie w latach 1896–1995*, „Zeszyty Naukowe UJ, Prace Geograficzne” 2000, nr 105.
5. Bielec-Bąkowska Z., *Zróżnicowanie przestrzenne i zmienność wieloletnia występowania burz w Polsce*, Katowice 2002.
6. Cebulak E., *Wpływ sytuacji synoptycznej na maksymalne opady dobowe w dorzeczu górnej Wisły*, „Folia Geographica ser. Geographica-Physica” 1992, nr 23.
7. Chelmicki W., Klimek M., *Związek między sytuacjami synoptycznymi a pH opadów atmosferycznych w Łazach na Pogórzu Wielickim*, „Zeszyty Naukowe UJ, Prace Geograficzne” 1995, nr 100.
8. Domicz J., Szutowski L., *Podręcznik pilota samolotowego*, Poznań 2004.
9. Jaferník H., Wilczek Z., Ziarko J., *Meteorologiczna osłona działań lotnictwa*, Warszawa 2000.
10. Janiszewski F., *Instrukcja dla stacji meteorologicznych*, Warszawa 1988.
11. Kożuchowski K., Żmudzka E., *Cyrkulacja atmosferyczna i jej wpływ na zmienność temperatury powietrza w Polsce*, „Przegląd Geograficzny” 2002, nr 74.
12. Lester P. F., *Aviation Weather*, Englewood 2007.
13. Łupikasa E., Bielec-Bąkowska Z., *Synoptyczne uwarunkowania dni ekstremalnych pod względem termicznym w Małopolsce w drugiej połowie XX wieku*, „Folia Geographica ser. Geographica-Physica” 2004–2005, nr 35–36.
14. *Manual on low-level windshear*, 2005, ICAO Doc. 9817.
15. Matuszko D., *Frequency of Occurrence of Particular Cloud Genera at Noon and During Certain Synoptic Situations in Cracow*, „Zeszyty Naukowe UJ, Prace Geograficzne” 2000, nr 105.
16. Niedźwiedz T., *Kalendarz typów cyrkulacji atmosfery dla Polski południowej – zbiór komputerowy*, Uniwersytet Śląski, Katedra Klimatologii, Sosnowiec 2013.
17. Niedźwiedz T., *Sytuacje synoptyczne i ich wpływ na zróżnicowanie przestrzenne wybranych elementów klimatu w dorzeczu górnej Wisły*, Kraków 1981.
18. Ostrowski M., *Meteorologia dla lotnictwa sportowego*, Warszawa 2004.
19. Panfil M., *Duże zmiany międzydobowe temperatur ekstremalnych w drugiej połowie XX wieku*, „Acta Agrophysica” 2007, nr 10 (3).
20. Parczewski W., *Klasyfikacja przedziałów prędkości wiatru w zastosowaniu do opracowań klimatycznych i bioklimatycznych*, „Przegląd Geofizyczny” 1960, nr 2.
21. Piotrowicz K., Bąkowski R., Kozłowski M., *Energia wiatru w wybranych sytuacjach synoptycznych w południowo-wschodniej Polsce*, „Folia Geographica ser. Geographica-Physica” 2004–2005, nr 35–36.
22. Simons D., Withington T., *Historia Lotnictwa*, Bath 2008.
23. *Słownik meteorologiczny*, red. T. Niedźwiedz, Warszawa 2003.
24. Szewczak P., *Meteorologia dla pilota samolotowego*, Poznań 2010.
25. Twardosz R., *Wieloletnia zmienność sum dobowych opadów w Krakowie w powiązaniu z sytuacjami synoptycznymi*, „Zeszyty Naukowe UJ, Prace Geograficzne” 2000, nr 105.
26. Ustrnul Z., Czekierda D., *Atlas ekstremalnych zjawisk meteorologicznych oraz sytuacji synoptycznych w Polsce*, Warszawa 2009.

27. Wiązewski W., Bąkowski R., *Sytuacje synoptyczne sprzyjające występowaniu mgieł na lotnisku Kraków-Balice*, [w:] *Wahania klimatu w różnych skalach przestrzennych i czasowych*, red. K. Piotrowicz, R. Twardosz, Kraków 2007.
28. Wickson M., *Meteorology for Pilots*, Shrewsbury 1997.
29. Wypych A., *Air Humidity and Fogs in Cracow in the Period 1961–2000 in Relation to Synoptic Situations*, „Zeszyty Naukowe UJ, Prace Geograficzne” 2003, nr 112.
30. Ziarko J., *Podstawy analizy i oceny pogody w lotnictwie*, Dęblin 1997.

PAWEŁ NOWAK, TOMASZ SEIDLER

(UNIwersytet Jagielloński)

SCHEMAT RÓŻNICOWY

1. STRESZCZENIE

Celem niniejszej pracy jest zaprezentowanie własności pewnego schematu iteracyjnego, zwanego dalej przez nas *schematem różnicowym*. Działanie jego polega na odejmowaniu dwóch sąsiednich elementów ciągu i zwracaniu ich bezwzględnej różnicy w kolejnych krokach. Całą procedurę można dowolnie przedłużać i jednocześnie badać kolejne postacie generowanych ciągów, które tworzą pewną strukturę liczbową. Zgodnie z naszym założeniem, struktura ta może przyjmować formę dwuwymiarowych ugrupowań liczb (macierzy) lub postacie bardziej złożone.

Ewolucja schematu prowadzi do rozmaitych zachowań, wśród których wymienić należy pojawianie się charakterystycznych atraktorów, do których zmierzają kolejne postacie generowanych ciągów. Mogą nimi być cykle graniczne, czyli oscylacje pojawiające się po przekroczeniu pewnej liczby iteracji, które albo są stałe i powtarzają się od pewnego momentu w nieskończoność, albo mogą ulegać tłumieniu. Innym atraktorem jest jednakowa i stała od pewnego momentu wartość wszystkich elementów ciągu, zwykle wartość zerowa. Interesujące jest, że to, czy kolejne postacie ciągów zmierzają będą do cyklu granicznego, czy do ujednolicenia elementów, zależy może od liczby jego elementów oraz przyjętych warunków brzegowych. Jest to swoiste zjawisko, podobne do bifurkacji, zależne od parametrów strukturalnych samego schematu, pojawiające się bez względu na wartości liczbowe elementów tworzonych ciągów.

Podczas ewolucji schematu zaobserwowane zostały także oscylacje złożone, tzn. wykazujące różną częstotliwość. Przykładowo dla ciągów 5-elementowych

odmienna częstotliwość oscylacji ma tendencję do występowania w przypadku trzeciego elementu.

Została podjęta próba wizualizacji ewolucji schematu z wykorzystaniem pakietu *R*, dzięki czemu można było zaobserwować, że schemat generuje rozmaite struktury złożone, wykazujące pewien poziom uporządkowania. Niektóre zachowania są emergentne, możliwe do zaobserwowania po przekroczeniu pewnej złożoności układu. Charakterystycznymi obiektami są rozwidlenia dychotomiczne przypominające błyskawice, a także zachowania nazwane przez nas *ping-pong*.

Ostatnim aspektem pracy jest zaprezentowanie schematu różnicowego jako potencjalnego kandydata na funkcję jednokierunkową, algorytmu mogącego znaleźć zastosowanie w szyfrowaniu danych.

Opisane tutaj reguły prowadzenia iteracji na ciągach liczb znane są już od dawna pod hasłem jednowymiarowych automatów komórkowych (patrz punkt 13). Niniejszy artykuł został jednak w znacznej mierze napisany bez wiedzy autorów o ich istnieniu. Autorzy zaznajomili się z tematem dzięki życzliwym uwagom recenzentów niniejszej pracy.

2. ZASADA DZIAŁANIA

Mając dany dowolny ciąg liczbowy $\{a_i^n\} \in N$, tworzy się ciąg pomocniczy $\{b_i^n\} \in N$, którego elementy stanowią odległości między sąsiednimi elementami pierwszego ciągu mierzone na osi liczbowej, n numeruje kolejne iteracje: $n = 0, 1, 2, \dots$, natomiast i numeruje kolejne elementy ciągu: $i = 1, 2, 3, \dots, K$. Liczba elementów ciągu K wynika z przyjętego przez nas założenia. Tak więc dowolny element b_i^n ciągu pomocniczego wyraża się następująco:

$$b_i^n = |a_{i+1}^n - a_i^n| \quad (1)$$

Wynik ten określimy jako moduł „pochodnej” ciągu. Korzystając z pomocniczego ciągu, elementy ciągu głównego w $(n + 1)$ -szym kroku są zdefiniowane następująco:

$$a_{i+1}^{n+1} = |b_{i+1}^n - b_i^n| \quad (2)$$

Całość iteracji można również zapisać bezpośrednio:

$$a_{i+1}^{n+1} = ||a_{i+2}^n - a_{i+1}^n| - |a_{i+1}^n - a_i^n|| \quad (3)$$

Jeden krok iteracji można zatem określić jako zmodyfikowane „różniczkowanie” ciągu¹. Przykładowo:

$$\begin{array}{cccc} a^{n+1}: & & 3 & \\ b^n: & 4 & & 7 \\ a^n: & 4 & 8 & 1 \end{array}$$

Jak widać, każda kolejna iteracja skraca ciąg o dwa elementy. Można temu zapobiec, przyjmując pewne warunki brzegowe. Jedną z możliwości jest wprowadzenie dodatkowych elementów („zerowych” warunków brzegowych) $a_0 = 0, a_{K+1} = 0$. I tak, przyjmując powyższe założenia:

$$\begin{array}{cccc} a^{n+3}: & 0 & 0 & 0 \\ a^{n+2}: & 3 & 0 & 3 \\ a^{n+1}: & 0 & 3 & 6 \\ a^n: & 4 & 8 & 1 \end{array}$$

Innym możliwym wyborem mogą być cykliczne warunki brzegowe: $a_0 = a_K, a_{K+1} = a_1$.

Pierwszym wnioskiem, jaki możemy wyciągnąć, jest to, że schemat prowadzi do redukcji wartości liczbowych, kolejne ciągi (wiersze macierzy) wypełniane są coraz mniejszymi liczbami. W powyższym przykładzie liczby sprowa-

¹ P. Blanchard, R. L. Devaney, G. R. Hall, *Differential Equations*, London 2006.

dziły się do ciągu samych zer. Czy jest to jednak jedyna możliwa ścieżka ewolucji schematu? Okazuje się, że w tym przypadku, gdy tworzona macierz składa się z trzech kolumn ($K = 3$), niezależnie od początkowych wartości a^1 po przekroczeniu pewnej skończonej liczby iteracji p , elementy kolejnych ciągów przyjmują wartość 0 ($a^{p+1} = 0$). Zostanie to dokładniej omówione w dalszej części pracy. Teraz powiemy, w jakim rozumieniu w przedstawionym schemacie można zastosować pojęcie układu.

3. UKŁAD I PRZESTRZEŃ FAZOWA

W tym momencie zaprezentowana zostanie dodatkowa terminologia, dzięki której możliwy będzie opis badanych ewolucji schematu różnicowego. Przez układ rozumiemy strukturę złożoną z ciągów liczbowych K -elementowych zapisanych jedno nad drugimi wedle przyjętych w danym momencie zasad². Układ jest K -wymiarowy, każda kolumna tworzonej struktury jest osobnym wymiarem. Tworzona jest więc przestrzeń fazowa, w której reprezentacją danego ciągu $\{a_i^n\}$ jest punkt. Jego współrzędne w danym wymiarze zależą od wartości liczbowej danego elementu ciągu. Tak więc reprezentacją ciągu: $\{a_i^n\} = 1, 2, 3$ jest punkt w przestrzeni trójwymiarowej o współrzędnych: $x = 1$, $y = 2$, $z = 3$. Ewolucji układu towarzyszy ciągła zmiana położenia punktu w przestrzeni fazowej, toteż jej obrazowaniem jest trajektoria układu. Dalsze rozważania nad schematem skupione będą na analizie możliwych trajektorii, w tym poszukiwaniu specyficznych zachowań i atraktorów, do których zmierzać może ewolucja układu. Poniżej przedstawiamy wynik naszych analiz.

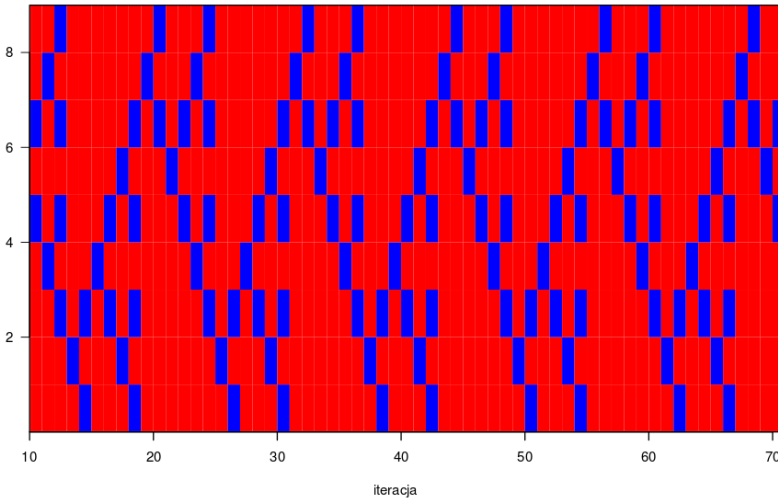
4. ATRAKTOR 1 – CYKL GRANICZNY

Okazuje się, że najczęstszym typem atraktora jest cykl graniczny. Oznacza to, że po przekroczeniu pewnej granicznej liczby iteracji, różnej dla różnych stanów układu, w tworzonej strukturze liczbowej wartości w poszczególnych kolumnach zaczynają powtarzać się cyklicznie. W przypadku liczb całkowitych najczęstsze są powtarzające się zera i jedynek. Gdy na wejściu schematu podamy nawet bardzo duże wartości liczbowe, to po przekroczeniu relatywnie małej liczby iteracji te olbrzymie wartości w wyniku wzajemnego odejmowania maleją, sprowadzają się do zer i jedynek, a te z kolei od pewnego momentu wchodzą

² P. Coveney, R. Highfield, *Granice złożoności. Poszukiwania porządku w chaotycznym świecie*, tłum. P. Amsterdamski, Warszawa 1997; J. D. Murray, *Wprowadzenie do biomatematyki*, tłum. U. Foryś, M. Bodnar, Warszawa 2007; H. Haken, *Synergetics. Introduction and Advanced Topics*, Springer 2004.

na zamkniętą trajektorię i zaczynają oscylować w nieskończoność (Ryc. 1). Osobną obserwacją jest, że wraz z ewolucją rośnie stopień uporządkowania tworzonej macierzy. W przeciwieństwie do układów fizycznych można stwierdzić, że entropia układu i ilość informacji maleje.

Ryc. 1. Oscylacje w układzie o $K = 9$ (wartości: czerwone: 0, niebieskie: 1)³

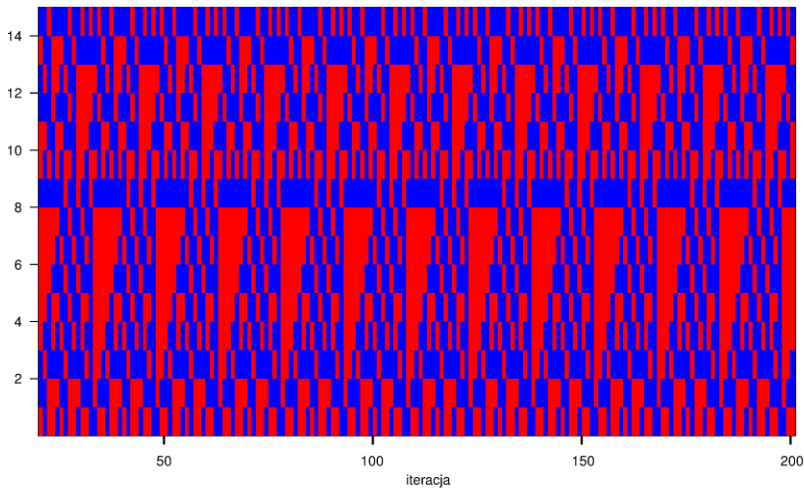


Źródło: Opracowanie własne

Pojawianie się cykli granicznych zaobserwowaliśmy również w schemacie działającym z cyklicznymi warunkami brzegowymi (Ryc. 2). Analogicznie do sytuacji rozważanych poprzednio, po przekroczeniu pewnej liczby iteracji w układzie pojawiają się oscylacje. Niezależnie od wyboru omawianych wcześniej warunków brzegowych graniczna liczba iteracji, po której układ wchodzi na trajektorię zamkniętą, jest różna, zależna od poszczególnych wartości liczbowych elementów ciągu, niemożliwa do przewidzenia *ad hoc*.

³ W wersji kolorowej ryciny dostępne są online na stronie internetowej czasopisma, publikacja papierowa: barwa jasnoszara – 0, barwa ciemnoszara – 1; <http://www.doktoranci.uj.edu.pl/zeszyty>

Ryc. 2. Oscylacje w macierzach o cyklicznych warunkach brzegowych $K = 9$
(wartości: czerwone: 0, niebieskie: 1)

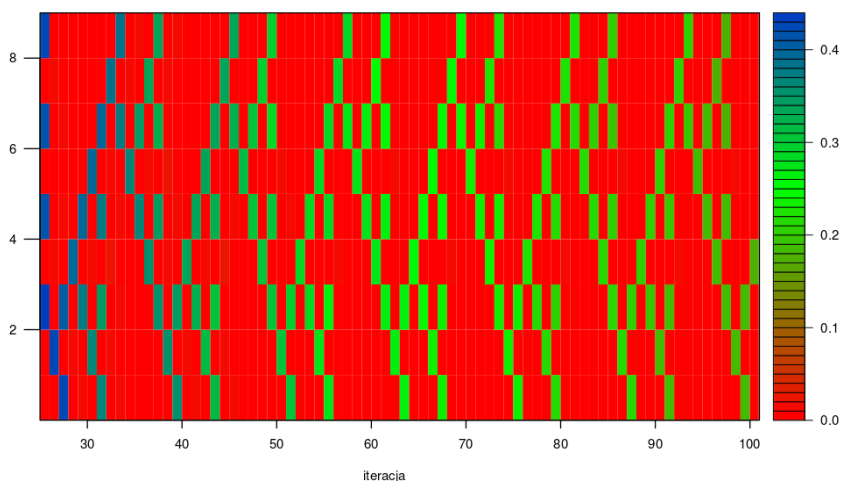


Źródło: Opracowanie własne

5. ATRAKTOR 2 – OSCYLACJE TŁUMIONE

Gdy algorytm operuje na liczbach naturalnych (jak w powyższych wzorach), najmniejszą różnicą pomiędzy nimi pojawiającą się w tworzonej strukturze jest wartość jeden. W przypadku liczb niecałkowitych różnice pomiędzy poszczególnymi elementami ciągu mogą być dowolnie małe. Konsekwencją tego są trajektorie układu, które często, choć nie zawsze okazują się być pseudocykliczne, tzn. wartości liczbowe oscylują z pewną określoną stałą częstotliwością, jednak ciągle maleją, zmierzając do zera. Są to więc oscylacje tłumione (Ryc. 3). Pamiętać jednak należy, że powyższe rozważania nie mogą być prowadzone drogą komputerowej analizy numerycznej w przypadku liczb zmienoprzecinkowych, tzn. takich, których komputerowe odwzorowanie zależałoby od przyjętej dokładności obliczeń. Doprowadziłoby to do sytuacji, w której końcowe wyniki mogłyby być różne dla tego samego stanu początkowego na skutek przyjęcia różnej skali dokładności (tzw. *roundoff error*).

Ryc. 3. Przykład oscylacji tłumionych dla liczb niecałkowitych, których komputerową reprezentacją nie są liczby zmiennoprzecinkowe



Źródło: Opracowanie własne

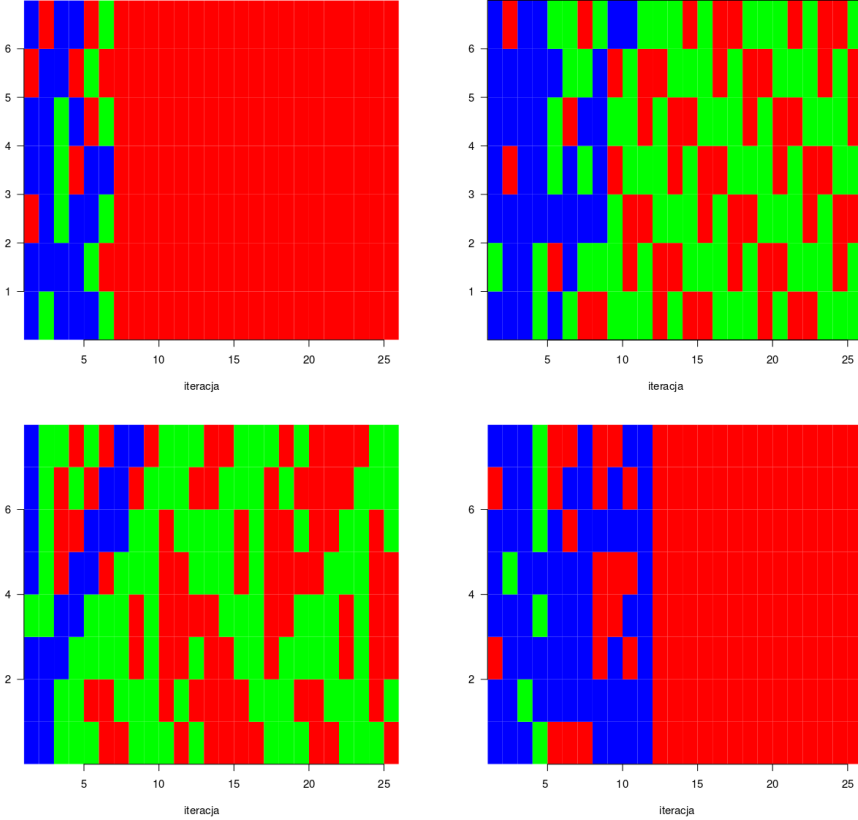
6. ATRAKTOR 3 – STAŁA

Czasami układ zamiast zmierzać do atryktora cyklicznego, zmierza do punktu przestrzeni fazowej (kolejne generowane postacie ciągów nie różnią się od siebie wartościami poszczególnych elementów). Prawie zawsze, poza pewnymi szczególnymi typami ciągów wejściowych, wszystkie elementy przyjmują wtedy wartość 0. Zaobserwowaliśmy pewne ogólne prawidłowości, kiedy układ zmierza do punktu (stałej), a kiedy nie. Prawidłowości te pojawiają się zawsze, gdy spełnione są poniższe warunki:

Atryktorem układu jest stała wartość elementów ciągów równa 0:

- dla ciągów z przyjętymi zerowymi warunkami brzegowymi – gdy liczba kolumn macierzy spełnia zależność: $K = 2^N - 1$, gdzie N – dowolna liczba naturalna;
- dla ciągów z cyklicznymi warunkami brzegowymi – gdy liczba kolumn macierzy spełnia zależność: $K = 2^N$, gdzie N – dowolna liczba naturalna.

Ryc. 4. Przykładowe zachowanie układów w zależności od wymiarowości K (górny wiersz 7, dolny 8) i typu warunków brzegowych (ciągły z zerowymi warunkami brzegowymi – lewa, z cyklicznymi warunkami brzegowymi – prawa). Zastosowano skalę kolorów: czerwony: 0, niebieski: 1, zielony: pozostałe [wersja kolorowa dostępna online]



Źródło: Opracowanie własne

7. PSEUDO-BIFURKACJE ZALEŻNE OD STRUKTURY

Bifurkacja – jakościowa zmiana własności modelu matematycznego przy drobnej zmianie jego parametrów, np. warunków początkowych.

Zgodnie z podaną powyżej definicją zaobserwowana przez nas zmiana własności schematu różnicowego, polegająca na podążaniu dwoma różnymi trajektoriami, nie może być określona jako rodzaj bifurkacji, gdyż wymiarowość nie

może zmieniać się w sposób ciągły, lecz dyskretny. Jest to więc zjawisko jedynie przypominające bifurkację.

Zmiana własności tego modelu polega na możliwości zadania różnej liczby elementów ciągu wejściowego, a także określenia dwóch różnych typów warunków brzegowych. I tak dla ciągu z cyklicznymi warunkami brzegowymi 7-elementowej trajektoria układu jest zdeterminowana, dąży do cyklicznych oscylacji, podczas gdy dla postaci 8-elementowej trajektoria dąży do punktu „0”, zlokalizowanego w 8-wymiarowej przestrzeni fazowej. Natomiast dla 8-elementowego ciągu z zerowymi warunkami brzegowymi układ ponownie będzie dążył do cyklu granicznego, natomiast ciąg 7-elementowy wejdzie na trajektorię dążącą do stałej (Ryc. 4).

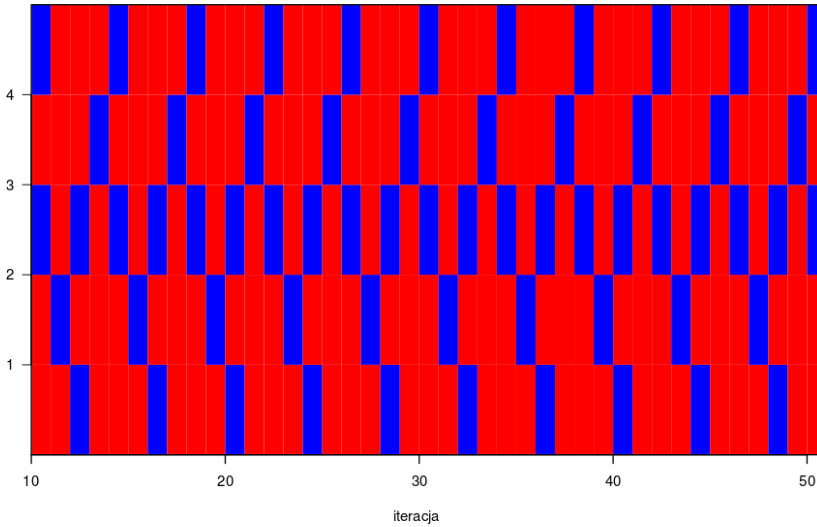
Opisywana pseudo-bifurkacja jest dość specyficzna. Po pierwsze, obserwujemy zmianę własności modelu nie tylko względem jednego warunku początkowego, ale względem dwóch warunków (wymiarowości i typu warunków brzegowych), które wzajemnie uzupełniają się we własnościach, jak to zostało pokazane w przypadku ciągów 7- i 8-elementowych. Jest to obserwowane dla par ciągów o długości spełniającej zależność 2^N i $2^N - 1$.

Po drugie, opisywane zjawisko jest niezależne od usytuowania punktu reprezentującego stan układu w przestrzeni fazowej, zależne zaś od samej natury tej przestrzeni. Jest to więc zjawisko zależne od struktury, własności przestrzeni, w której odbywa się ewolucja układu (patrz Ryc. 4).

8. OSCYLACJE ZŁOŻONE

W niektórych przypadkach pojawiające się w układzie oscylacje mogą być sumą oscylacji o krótszym okresie. Te pierwsze są więc oscylacjami złożonymi. Aby to łatwo przedstawić, warto wprowadzić parametr Σ , oznaczający sumę wszystkich elementów danego ciągu. Analizując zmianę tego parametru w czasie ewolucji schematu, obserwujemy, że jego wartości zmieniają się cyklicznie, gdy układ wchodzi na trajektorię zamkniętą. Czasem jednak okres tych cykli jest większy niż okres cyklicznych zmian wartości poszczególnych kolumn macierzy. Jednym z przykładów, gdzie obserwowane jest to zjawisko, jest ciąg otwarty 5-elementowy (Ryc. 5). Okazuje się, że zarówno wartości Σ , jak i wartości elementów w kolumnach 1, 2, 4, 5 oscylują z większym okresem niż wartości w kolumnie 3. Okres tych pierwszych oscylacji jest zwykle wielokrotnością oscylacji krótszych.

Ryc. 5. Oscylacje złożone algorytmu dla ciągu 5-elementowego
(wartości: czerwone: 0, niebieskie: 1)
[wersja kolorowa dostępna online]

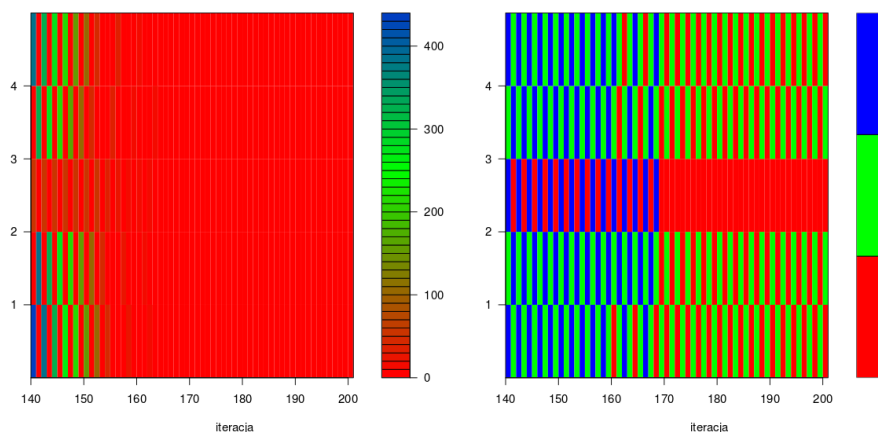


Źródło: Opracowanie własne

Powyższą własność ciągów 5-elementowych należy prawdopodobnie wytłumaczyć specyficznymi własnościami generowanej struktury liczbowej. Trzecia kolumna tworzonej macierzy ma centralne położenie względem pozostałych, jest więc pewną płaszczyzną symetrii całej struktury. Podobne zjawisko obserwowaliśmy dla innych ciągów otwartych, posiadających nieparzystą liczbę elementów, a oscylacje o najkrótszym okresie pojawiały się zawsze w centralnie położonej kolumnie.

W przypadku niektórych ciągów 5-elementowych obserwowaliśmy jeszcze inne zjawisko. Otóż wartości w kolumnach 1, 2, 4, 5 w ostateczności dążą do cykli granicznych, podczas gdy wartości w kolumnie 3. wydają się wchodzić na tor trajektorii zamkniętej dużo wcześniej, jednak jak się okazuje, gdy wartości w pozostałych kolumnach dostatecznie zmniejszą, kolumna 3. ostatecznie zeruje się, czyli osiąga atraktor punktowy. To specyficzne zachowanie obserwowaliśmy przykładowo dla ciągu wejściowego: 22, 33, 4322, 55, 32 (Ryc. 6).

Ryc. 6. Wizualizacja zachowania schematu różnicowego przy danych początkowych: 22, 33, 4322, 55, 32. Po prawej zastosowano maskę ze skalą kolorów: czerwony: 0, zielony: 1, niebieski: pozostałe [wersja kolorowa dostępna online]



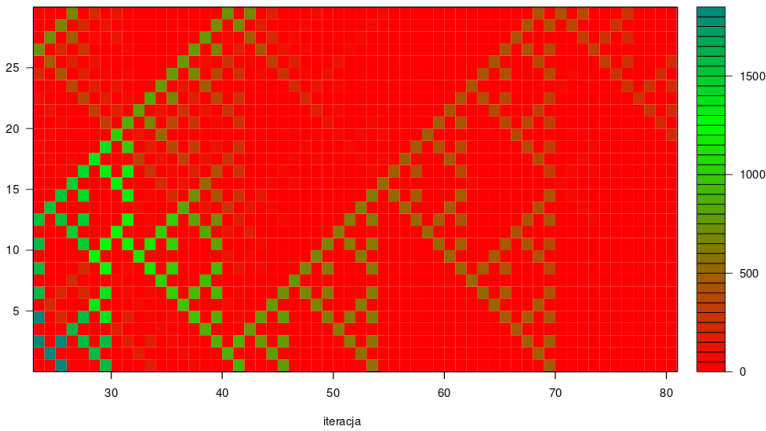
Źródło: Opracowanie własne

9. OBIEKTY EMERGENTNE

Wizualizując ewolucję schematu operującego na względnie dużej liczbie kolumn macierzy, a także stosunkowo dużych wartościach liczbowych, można zauważyć pojawianie się specyficznych zachowań układu. Są one widoczne, gdy spoglądamy na układ z pewnej odległości, tzn. gdy jesteśmy w stanie zaobserwować efekt co najmniej kilkudziesięciu iteracji. Zaobserwować można pojawianie się specyficznych obiektów, które należy nazwać obiektami emergentnymi. Zdecydowaliśmy się przedstawić dwa ich przykłady. Są nimi dychotomiczne rozwidlenia i obiekty ping-pong.

Rozwidlenia dychotomiczne to specyficzny rozkład zer i jedynek w macierzy, który niesie skojarzenia z rozwidlającą się na niebie błyskawicą (Ryc. 7 i 8). W tle tych rozwidleń reprezentowanych przykładowo przez wartości jeden znajdują się zera układające się również w specyficzne figury, np. piramidy.

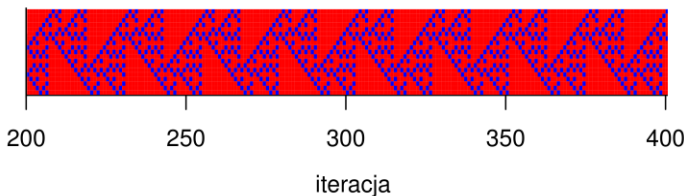
Ryc. 7. Wizualizacja rozwidleń dychotomicznych



Źródło: Opracowanie własne

Obiekty *ping-pong* to obrazowe „odbijanie” się trajektorii układu od „brzegów” (a_1, a_K) , zachodzące cyklicznie, ze stałą częstotliwością. Oscylacje te w pewnym zakresie mogą pokrywać się z omówionymi wcześniej cyklami granicznymi, mogą je jednak w pewnym zakresie wyprzedzać, tzn. zachodzić, zanim jeszcze układ wejdzie na tor trajektorii zamkniętych. Obiekty te można również obrazowo opisać jako „zygzaki”. Patrząc na nie z pewnej odległości, tak właśnie wyglądają (Ryc. 8).

Ryc. 8. Wizualizacja obiektu typu *ping-pong* oraz rozwidleń dychotomicznych (wartości: czerwone: 0, niebieskie: 1) [wersja kolorowa dostępna online]



Źródło: Opracowanie własne

10. INNE PODTYPY SCHEMATU RÓŻNICOWEGO

Na bazie opisanego schematu można tworzyć inne, bardziej bądź mniej złożone podtypy, wykorzystujące podobną zasadę pojedynczej iteracji. Jednym z przykładów jest nieco bardziej złożona postać schematu, który można nazwać sumowaniem piramid. Wejściem schematu jest również ciąg liczb, jego działanie jest analogiczne do opisanego wcześniej schematu macierzowego, z tą różnicą, że nie zakłada się żadnych warunków brzegowych – w kolejnych iteracjach korzysta się ze wzoru (1). Skutkuje to skracaniem się kolejnych ciągów i układaniem się liczb w formie trójkąta (piramidy), z jedną wartością liczbową zapisaną w wierzchołku. Przykładowo:

		1			
		0	1	1	
	1	5	1	4	0

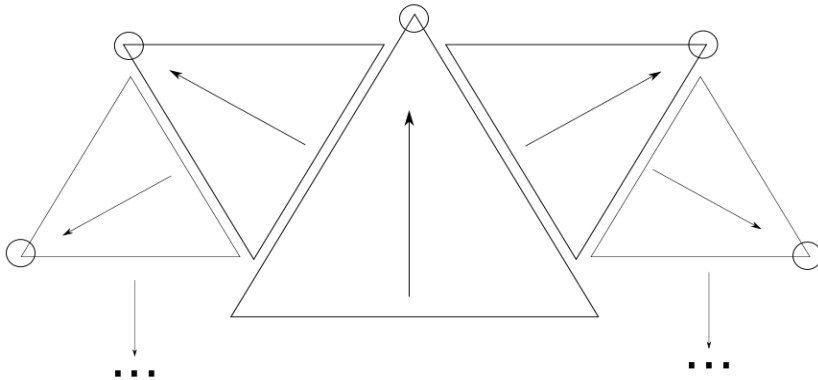
Natomiast gdy zapiszemy ten przykład w postaci szczegółowej, prezentując każde pojedyncze działanie:

			1				
			1		0		
		0		1	1		
	4		4		3	4	
1		5		1		4	0

Można zauważyć, że w wyniku podania na wejściu jednego ciągu (podstawa piramidy) generowane są dwa kolejne ciągi o tej samej liczbie elementów. Są to boki piramidy. Działanie algorytmu można więc przedłużać, tworzyć podobne struktury (kolejne piramidy) na bokach tej pierwszej, wyjściowej. W rezultacie można tworzyć bardzo złożoną strukturę, każda tworzona piramida tworzy dwa kolejne ciągi, które mogą stać się podstawami dwóch kolejnych piramid. Złożoność struktury rośnie więc w postępie geometrycznym 2^N .

Tak zapisany schemat już po stosunkowo niewielkiej liczbie iteracji staje się trudnym problemem obliczeniowym. Aby ograniczyć złożoność algorytmu, można zdecydować się na pewne upraszczające założenie: kontynuować „sumowanie” piramid, wybierając jedynie skrajnie położone boki, tzn. ciągle skrajnie lewe lub skrajnie prawe. W efekcie liczba piramid będzie rosła w postępie liniowym $2 \cdot N$. Przedstawia to Ryc. 9.

Ryc. 9. Schemat postępowania przy układzie piramidowym



Źródło: Opracowanie własne

Analiza tak powstałej złożonej struktury liczbowej może m.in. polegać na analizie wartości na wierzchołkach piramid (okręgi na Ryc. 9). Ewolucję schematu można przedstawić w postaci ciągu finalnego, którego elementami są kolejno pojawiające się wartości z wierzchołków w kolejno dodanych piramidach. Okazuje się, że w takim układzie również pojawiają się własności i obiekty opisywane poprzednio. Głównym atraktorem układu jest cykl graniczny, choć manipulując odpowiednio danymi wejściowymi, można wymusić dążenie układu do stałej. Jest to jednak problem trudny, według nas statystycznie zaniedbywalny. Pojawiające się oscylacje mają charakter złożony. Można je rozpatrywać i analizować zarówno na przykładzie wspomnianego ciągu prezentującego wierzchołki, jak i w samej strukturze liczbowej, w poszczególnych „kolumnach” powstałych piramid.

Okazuje się, że tutaj również liczba dodanych piramid konieczna do pojawienia się oscylacji może być bardzo różna. Co ciekawe, postać wygenerowanego ciągu finalnego złożonego z wartości w wierzchołkach może być niezgodna z pierwotną intuicją. Przykładem jest pojawiająca się wartość 3 w faktycznie otrzymanym ciągu finalnym:

1 1 1 3 1 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 ... (1 0 0 0) – cykl graniczny

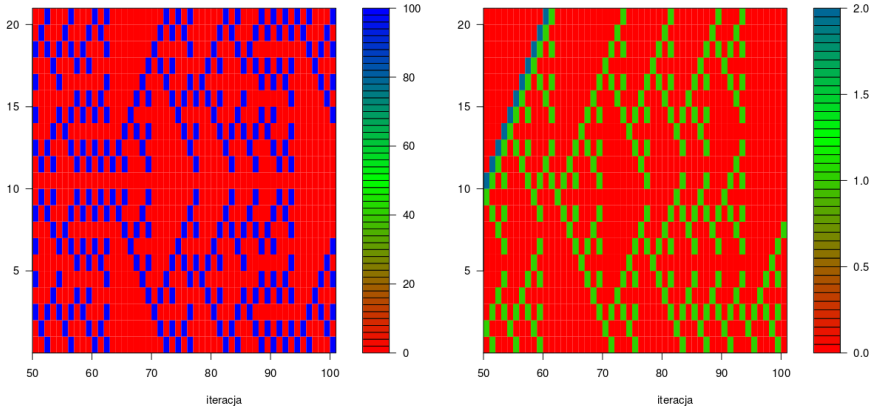
Innym możliwym wariantem schematu jest wprowadzenie modyfikacji w samej procedurze jego ewolucji. Można przykładowo założyć, że schemat oprócz liczenia różnicy bezwzględnej liczb może także obliczać ich sumę. Jak łatwo się domyślić, takie założenie powodować będzie zamiast spadku przyrost wartości liczbowych, zamiast wzrostu uporządkowania struktury – jej spadek. Można jednak liczenie sumy przeprowadzać jedynie wybiórczo, np. co pewną liczbę iteracji. Tym samym schemat stawałby się bardziej złożony, a jego obliczanie mniej trywialne. Szansę dla tej modyfikacji upatrywać można również w propozycji użycia schematu jako algorytmu do szyfrowania danych, o czym traktować będzie jeden z kolejnych punktów.

11. SCHEMAT A TEORIA CHAOSU

Innym wartym uwagi zagadnieniem jest zadanie sobie pytania, Czy zmiana wartości dowolnego elementu tworzonej struktury liczbowej wywiera taki sam efekt na dalszą ewolucję układu. Okazuje się, że nie. Niektóre elementy w tworzonej strukturze, zarówno bardzo złożonej, jak w przykładzie „sumowania” piramid, jak i w prostszych przypadkach macierzowych, wykazują bardzo duże znaczenie dla przebiegu dalszej ewolucji, inne zaś – mniejsze bądź wręcz żadne. Czasem bardzo mała zmiana wartości jednego elementu powoduje drastyczną zmianę na przykład atraktora, do którego zmierzać będzie układ. Często przypadkowa zamiana jedynki na zero lub odwrotnie powoduje zmianę okresu powstających oscylacji lub przebiegunowanie, tzn. zamianę miejscami zer i jedynek w powstałym cyklu granicznym. Analiza opisywanych tutaj struktur pod tym kątem jest bardzo interesująca, niesie skojarzenie z teorią chaosu. Należy jednak nadmienić, iż o ile pewne opisane wcześniej zjawiska, jak pojawiające się pseudo-bifurkacje, zależały od samej struktury algorytmu, o tyle różna wrażliwość ewolucji na dane elementy struktury zależy wprost od wartości liczbowych występujących w tej strukturze (Ryc. 10 i 11).

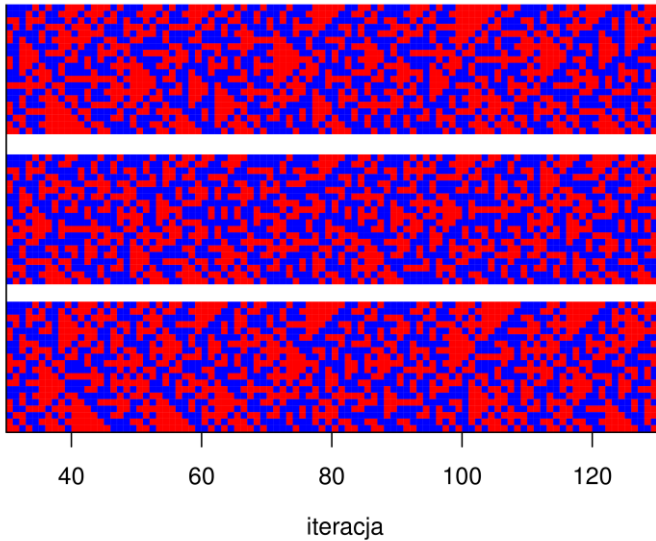
Analizując dogłębnie przebieg schematu i idąc dalej w swych rozważaniach, poszczególne liczby wydają się nam różnie „oddziaływać ze sobą”, tzn. przekazywać większy bądź mniejszy potencjał wpływu na dalszą ewolucję układu. Jest to problem bardzo interesujący, ale także bardzo złożony, wykraczający poza ramy niniejszej pracy.

Ryc. 10. Ilustracja czułości układu na zaburzenia. Po lewej ewolucja ciągu postaci $(0)_{10} 100$ $(0)_{10}$, po prawej $(0)_{10} 100 1 (0)_9$, gdzie liczby w dolnym indeksie oznaczają wielokrotności danych elementów



Źródło: Opracowanie własne

Ryc. 11. Druga ilustracja czułości układu na zaburzenia w przypadku użycia liczb losowych. U góry rysunek uzyskany na podstawie oryginalnego ciągu, w środku w początkowym ciągu zmieniono pierwszy element o 1, na dole zmieniono drugi element o 1 (wartości: czerwone: 0, niebieskie: 1) [wersja kolorowa dostępna online]



Źródło: Opracowanie własne

11. SCHEMAT RÓŻNICOWY JAKO POTENCJALNA FUNKCJA JEDNOKIERUNKOWA

Funkcja jednokierunkowa – funkcja, która jest łatwa do wyliczenia (istnieje algorytm liczący jej wartości), natomiast niemożliwa do odwrócenia (nie istnieje algorytm pozwalający na otrzymanie elementu przeciwobrazu z prawdopodobieństwem większym niż zaniedbywalne⁴).

Istnienie funkcji jednokierunkowych jest otwartym problemem w informatyce. W praktyce stosuje się funkcje słabo jednokierunkowe, tzn. umożliwiające odwrócenie funkcji (znalezienie przeciwobrazu), ale z jednoczesną koniecznością wykonania wielu obliczeń. Funkcje te znajdują zastosowanie w kryptografii, do szyfrowania danych. Obecnie wiele popularnych kryptosystemów opiera się na wykorzystaniu mnożenia dwóch dużych liczb pierwszych jako potencjalnej funkcji jednokierunkowej. Okazuje się, że wyliczenie iloczynu dwóch nawet bardzo dużych liczb jest bardzo proste, natomiast operacja odwrotna, czyli faktoryzacja, jest problemem bardzo złożonym. Zakłada się, że udane łamanie szyfrów opartych o faktoryzację będzie możliwe po skonstruowaniu komputera kwantowego.

Schemat różnicowy spełnia w pewnej mierze warunki stawiane potencjalnej funkcji jednokierunkowej. Dowolną informację można zapisać w postaci ciągu liczbowego, który może stać się wejściem schematu. W wyniku ewolucji generowane są kolejne ciągi liczb, aż do osiągnięcia danego atraktora, przykładowo cyklu granicznego. Znalezienie cyklu granicznego jest trywialne obliczeniowo, natomiast znalezienie przeciwobrazu, czyli ciągu wejściowego jest w gruncie rzeczy niemożliwe. Nie oznacza to jednak, że schemat jest doskonałą funkcją jednokierunkową, albowiem do danego cyklu granicznego prowadzić może nieskończona liczba trajektorii. Znalezienie jednej konkretnej, która miałaby prowadzić do ciągu przedstawiającego informację poddaną szyfryzacji jest więc niewykonalne.

Być może jednak odpowiednio zmodyfikowana postać schematu połączona z utajoną procedurą szyfryzacji danych, pozwalającą na odzysk informacji zaszyfrowanej, mogłaby posłużyć jako alternatywa dla obecnych algorytmów kryptograficznych. Warta podkreślenia jest prostota całego schematu, a także możliwość wprowadzania różnych modyfikacji, jak liczenie różnicy bądź sumy liczb, różna geometria układu, a także możliwość podziału ciągów na mniejsze podjednostki.

⁴ J. Katz, Y. Lindell, *Introduction to Modern Cryptography*, CRC Press 2007.

13. SCHEMAT RÓŻNICOWY JAKO AUTOMAT KOMÓRKOWY

Automat komórkowy to system składający się z pojedynczych komórek, znajdujących się obok siebie. Ich układ przypomina szachownicę lub planszę do gry. Każda z komórek może przyjąć jeden ze stanów, przy czym liczba stanów jest skończona, ale dowolnie duża. Stan komórki zmieniany jest synchronicznie, zgodnie z regułami mówiącymi, w jaki sposób nowy stan komórki zależy od jej obecnego stanu i stanu jej sąsiadów.

Zgodnie z powyższą definicją zaproponowany przez nas schemat różnicowy może być rozpatrywany jako jeden z przykładów automatu komórkowego⁵. Idea schematu różnicowego, a także generowane przez niego struktury i zachowania zostały zaobserwowane i opisane jeszcze bez wiedzy autorów o istnieniu automatów komórkowych. Okazuje się, że przedstawione przez autorów reguły prowadzenia iteracji i uzyskiwane wyniki były już wiele lat temu intensywnie badane i opisywane pod hasłem *jednowymiarowych automatów komórkowych*. Przykładowo tzw. *Rule 90* prezentuje schemat iteracyjny bardzo zbliżony do zaproponowanego przez autorów niniejszej pracy. Struktury opisywane tutaj jako rozwidlenia dychotomiczne zbieżne są z tzw. *stunted trees and triangular clearings*, strukturami generowanymi m.in. przez *Rule 90*. Ponadto klasyfikacja automatów komórkowych dokonana przez Wolframa⁸ jest w pewien sposób zbliżona do zaproponowanej w tym artykule klasyfikacji atraktorów opisywanego układu. Kolejnym aspektem wartym podkreślenia jest postulowane użycia automatów komórkowych jako funkcji jednokierunkowych w celu szyfryzacji danych, co również zostało niezależnie zaproponowane przez autorów. Reasumując, autorzy pracy są wdzięczni recenzentom za zwrócenie ich uwagi i zainteresowanie tematem automatów komórkowych, bez czego nie-możliwa byłaby rzetelna klasyfikacja omawianych tutaj struktur i zachowań, uwzględniając wcześniejsze dokonania.

14. REFLEKSJA FILOZOFICZNA

Czym jest otaczająca nas rzeczywistość? Czasami skłonni jesteśmy przyznać, że to, co odbieramy naszymi zmysłami, to niekończące się potoki informacji, zera i jedynki dopływające do naszych narządów zmysłów, które dopiero odpowiednio przetransformowane przez nasz mózg stwarzają wrażenie obrazów,

⁵ A. Adamatzky, *Game of Life Cellular Automata*, Springer 2010; J. von Neumann, *The Theory of Self-reproducing Automata*, ed. A. Burks, Illinois 1966; S. Wolfram, *A New Kind of Science*, Wolfram Media 2002.

dźwięków, smaków i zapachów. Czyż więc nasza rzeczywistość jest swoistym *matriksem*?

Uderzającym argumentem jest to, jak łatwo obrazy i dźwięki przetłumaczyć na język bitów. Tak właśnie działają kamery, mikrofony, aparaty cyfrowe. Powstały zapis łatwo odtworzyć i uzyskać w zasadzie niemożliwe do odróżnienia obrazy i dźwięki uprzednio zakodowane. Skłonni jesteśmy przyznać, że naszą rzeczywistość można potraktować jako swoistą, niebywale skomplikowaną matrycę danych dopływających w sposób ciągły rozlicznymi strumieniami.

Gdy analizujemy przebieg schematu różnicowego, przychodzi nam na myśl pewna refleksja. Może istnieje analogiczna do naszego schematu ścieżka, którą podążając moglibyśmy zagłębić się w macierzy naszej rzeczywistości, przejść do najprostszych, „zero-jedynkowych” jakości, dostrzec ukryte z naszego punktu widzenia zjawiska i własności. Może taką właśnie własnością jest ukryta, immanentna cykliczność. Może te wszystkie ruchy oscylacyjne atomów i cząstek elementarnych, a także oscylacje wyższych stopni, jak cykle metaboliczne, komórkowe, fale akustyczne, stanowią coś na wzór atraktorów pojawiających się w ewolucji naszego algorytmu. Może tą ścieżką jest właśnie refleksja nad naszym światem, jego rozbiór na czynniki pierwsze, próba wydzielenia z tej skomplikowanej macierzy tego, co najbardziej pierwotne i najprostsze. Naszym zdaniem na najbardziej substancjalnym poziomie istnieją pewne pierwotne jakości, pierwotne ładunki, „+” i „-”, to właśnie one, następując po sobie, wyznaczają pierwotny rytm, najbardziej substancjalne cykliczności, które następnie interferują, łączą się, wzmacniają lub wygaszają, przy okazji tworząc obiekty emergentne, analogiczne do rozwidleń dychotomicznych czy obiektów *ping-pong*. Może nimi właśnie są obiekty naszego świata i my sami...

Skrypt do programu symulującego działanie schematu różnicowego napisanego w języku R wraz z objaśnieniami jak z niego skorzystać jest dostępny pod adresem: www2.chemia.uj.edu.pl/~seidler/R.

THE DIFFERENTIAL PATTERN

The aim of this work is to present the prosperities of a certain iterative pattern, which we have called the „differential pattern”. It operates through a subtraction of the two adjoining elements of the sequence and returning of their absolute difference, used subsequently in the next steps. The whole procedure can be prolonged, enabling the investigation of the generated sequences. The pattern generates two-dimensional matrixes and the numerical structures of a higher level.

The evolution of the pattern leads to various possible behaviours, among which characteristic attractors may be mentioned. They can be the limit cycles, i.e. oscillations appearing after the certain number of iterations, which may be constant or continuously silenced. Another type of a possible attractor is a constant number, which is usually zero. Interestingly enough, the type of attractor toward which the pattern leads may depend on the number of

elements in a single sequence, or the assumed edge conditions. It is a peculiar pseudo-bifurcation dependent on the parameters of generated structure, appearing regardless of the value of the elements filling the created numerical structure.

During the pattern evolution, complex oscillations have also been observed, i.e. those exerting a different frequency. For instance, in a 5-element sequence, a distinct frequency of oscillations tends to appear on the third position.

The visualisation of the pattern has been attempted with the use of R-packet, so it was possible to observe that the pattern generates more complex structures, exerting some level of order. Some behaviours are emerging only after reaching the specific level of complexity. These characteristic objects are dichotomic forks resembling the lightings, or other behaviours which we have called 'ping-pong objects'.

The last aspect of this work is the presentation of the differential pattern as a potential candidate for a one-way function, i.e. the procedure possible to be applied in data coding.

A distinct section of this article has also been devoted to discuss the pattern as a particular type of cellular automata, about which the authors did not know until the article's review.

BIBLIOGRAFIA

1. Adamatzky A., *Game of Life Cellular Automata*, Springer 2010.
2. Blanchard P., Devaney R. L., Hall R. G., *Differential Equations*, London 2006.
3. Coveney P., Highfield R., *Granice złożoności. Poszukiwania porządku w chaotycznym świecie*, tłum. P. Amsterdamski, Warszawa 1997.
4. Haken H., *Synergetics. Introduction and Advanced Topics*, Springer 2004.
5. http://en.wikipedia.org/wiki/Rule_90
6. Katz J., Lindell Y., *Introduction to Modern Cryptography*, CRC Press 2007.
7. Murray J. D., *Wprowadzenie do biomatematyki*, tłum. U. Foryś, M. Bodnar, Warszawa 2007.
8. von Neumann J., *The Theory of Self-reproducing Automata*, ed. A. Burks, Illinois 1966.
9. Wolfram S., *A New Kind of Science*, Wolfram Media 2002.

KLAUDYNA ŚPIEWAK
(UNIwersytet Jagielloński)

STAN OBECNY I PERSPEKTYWY ROZWOJU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

WSTĘP

Rozpoczynając studia na kierunkach chemicznych, warto wcześniej niż tuż po otrzymaniu dyplomu poznać perspektyw pracy, jakie daje nam zdobyte wykształcenie. Znajomość branży chemicznej pozwoli na świadome kierowanie swoją ścieżką kariery. W zależności od tego, czym chcemy się zajmować w przyszłości, warto zwrócić uwagę na liderów w sektorze produkcji chemicznej jako potencjalnych pracodawców oraz na kierunek rozwoju przemysłu chemicznego, jeśli planujemy rozpocząć własną działalność w branży. Istotnym czynnikiem wpływającym na rozwój przemysłu chemicznego w Polsce jest członkostwo w Unii Europejskiej. Nasze państwo zobowiązało się do przestrzegania restrykcyjnych przepisów w zakresie ochrony środowiska, w związku z czym nowo powstające, jak i istniejące przedsiębiorstwa zobowiązane są do spełniania norm europejskich dotyczących m.in. zmniejszenia emisji toksyn, zużycia energii oraz recyklingu. Niewątpliwą zaletą naszego członkostwa jest możliwość korzystania z Funduszy Europejskich, które mogą pomóc w rozpoczęciu własnej innowacyjnej działalności.

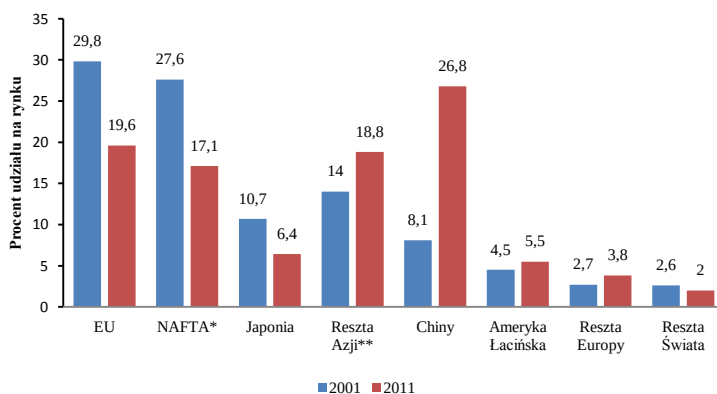
PRZEMYSŁ CHEMICZNY NA ŚWIECIE

Przemysł chemiczny dostarcza produktów, które są obecne wszędzie, począwszy od produktów towarzyszących nam na co dzień (farmaceutyki, detergenty, farby itd.), po wyroby przetwarzane następnie przez inne branże przemysłu, na

przykład produkcja żywności, przemysł motoryzacyjny, elektroniczny, kosmetyczny, budownictwo itd. Rozwój przemysłu chemicznego istotnie wpływa na poziom życia społeczeństwa. Szacowany wzrost populacji ludności na świecie z około 7,1 (2013)¹ do 9,2 miliarda w roku 2050 spowoduje szereg problemów związanych z dostarczeniem dostatecznej ilości leków, wody pitnej o odpowiedniej jakości, żywności czy energii. Znajomość tych faktów pozwala na stwierdzenie, że rozwój chemii i przemysłu chemicznego w najbliższych latach będzie miał ogromne znaczenie².

Wartość produkcji europejskiego przemysłu chemicznego na obecną chwilę wynosi 642 mld euro, przemysł europejski wytwarza około 20% światowej produkcji chemikaliów³, jednakże w ciągu ostatniej dekady Unia Europejska straciła pozycję lidera na rzecz Chin oraz pozostałych państw azjatyckich (Ryc. 1A) pomimo ogólnego wzrostu produkcji. Przyczyną spadku udziału europejskich produkcji w światowym rynku chemikaliów są przede wszystkim wysokie ceny surowców, paliw i energii. Istotnym czynnikiem powodującym wzrost cen są dodatkowe nakłady, jakie muszą ponosić europejskie przedsiębiorstwa z branży chemicznej, aby dostosować swoje technologie do standardów Unii Europejskiej. Wymagania dotyczące redukcji emisji dwutlenku węgla i innych gazów oraz pyłów do środowiska generują dodatkowe koszty i wymagają coraz to nowych inwestycji².

Ryc. 1A. Udział poszczególnych rejonów w ogólnoswiatowym przemyśle chemicznym, porównanie stanu na rok 2001 oraz 2011

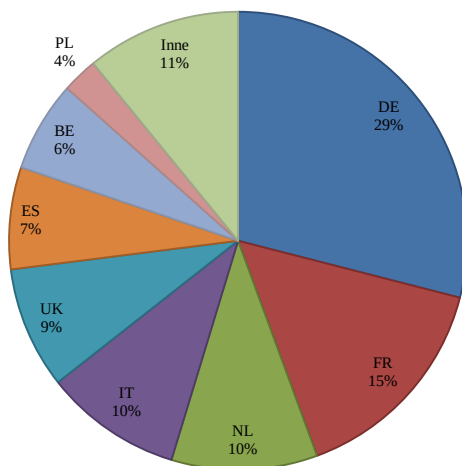


¹ *International Programs – Region Summary*. [Online]. Protokół dostępu: www.census.gov/population/international/data/idb/region.php [1 XI 2013].

² Praca zbiorowa pod redakcją B. Cichy. (2009). *Raport: Problem odpadów nieorganicznych a rozwój przemysłu chemicznego w Polsce*. [Online]. Protokół dostępu: https://www.inorganicwaste.eu/dokumenty/Raport%20wiedzy_09-II.pdf [1 XI 2013].

³ *Cefic Chemdata International*. [Online]. Protokół dostępu: <http://www.cefic.org/Facts-and-Figures/Chemicals-Industry-Profile/> [31 X 2013].

Ryc. 1B. Procent udziału poszczególnych państw w przemyśle Unii Europejskiej



Źródło: Cefic Chemdata International

* Północnoamerykański Układ Wolnego Handlu (ang. North American Free Trade Agreement)

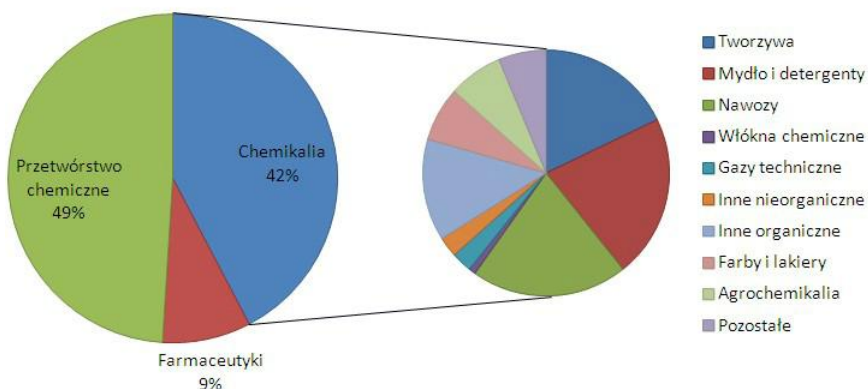
** Reszta Azji, wyłączając Japonię

PRZEMYSŁ CHEMICZNY W POLSCE

Polska wśród krajów europejskich zajmuje ósme miejsce w całkowitej sprzedaży chemikaliów. Liderami w branży europejskiej są Niemcy i Francja⁴ (Ryc. 1B). W polskim przemyśle chemicznym wiodącą branżą jest przetwórstwo tworzyw sztucznych (prawie 50%), ponad 42% produkcji chemikaliów w 2011 roku stanowią tzw. chemikalia bazowe, w których skład wchodzi między innymi: tworzywa, mydła i detergenty, farby oraz lakiery, chemikalia organiczne i nieorganiczne, nawozy itd. (Ryc. 2). Produkcja farmaceutyków w 2011 roku wyniosła 2,6 mld, co daje jedynie 9% ogólnej produkcji w branży chemicznej w kraju.

⁴ Cefic Chemdata International. [Online]. Protokół dostępu: <http://www.cefic.org/Facts-and-Figures/Chemicals-Industry-Profile/> [31 X 2013].

Ryc. 2. Struktura produkcji chemicznej w Polsce w 2011 roku



Źródło: GUS

Niestety od wielu lat w Polsce utrzymuje się znaczny deficyt w handlu zagranicznym chemikaliami. W 2012 roku osiągnął on 7 mld euro, co stanowi ponad 70% całego deficytu handlowego Polski⁵. Największe ujemne saldo wymiany handlowej w branży chemicznej obserwowane jest w przypadku tworzyw sztucznych (-2,7 mld EUR) oraz farmaceutyków (-2,2 mld EUR). Dodatkowo wartości salda są generowane obecnie, tak jak w latach poprzednich, przez nawozy, olejki eteryczne, preparaty perfumeryjne, mydła, preparaty piorące oraz artykuły z kauczuku. Niezmiennie od lat głównymi partnerami wymiany handlowej są kraje Unii Europejskiej. Zestawienie salda wymiany dla poszczególnych produktów przedstawiono w Tabeli 1. Pomimo ogólnej tendencji wzrostowej produkcji przemysłu chemicznego saldo wymiany jest ujemne. Dodatkowo konkurencyjne ceny towarów oferowanych przez zagraniczne koncerny, zwłaszcza przez kraje azjatyckie, zagrażają krajowej sprzedaży.

⁵ Raport Roczny 2012, *Przemysł chemiczny w Polsce*. Polska Izba Przemysłu Chemicznego. [Online]. Protokół dostępu: <http://www.pipc.org.pl/ida/400> [30 X 2013].

Tabela 1. Saldo wymiany handlowej w Polsce
według grup towarowych w 2012 roku w milionach euro

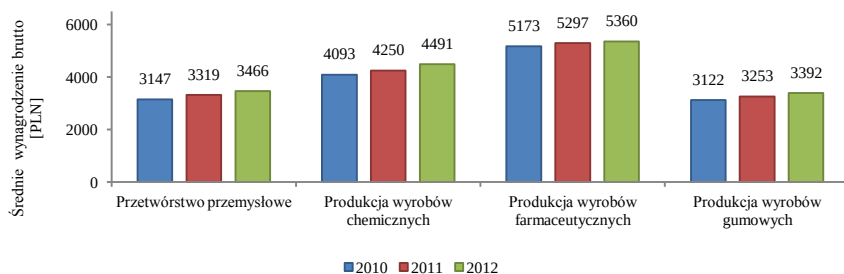
Lp.	Wyszczególnienie	Import w 2012 roku [mln EUR]		Ogółem
		Spoza państw Total UE-27	Z państw UE-27	
1.	Chemikalia nieorganiczne	- 329	- 80	- 249
2.	Chemikalia organiczne	- 156	- 1 085	-1 241
3.	Produkty farmaceutyczne	30	- 2 224	- 2 194
4.	Nawozy	- 196	258	62
5.	Barwniki, garbniki, pigmenty, farby i lakiery	241	- 881	- 640
6.	Olejki eteryczne, preparaty perfumeryjne, kosmetyczne i toaletowe	659	- 150	509
7.	Mydła i preparaty piorące	259	240	499
8.	Substancje białkowe, skrobie, kleje i enzymy	11	- 368	- 357
9.	Materiały wybuchowe	- 8	14	30
10.	Materiały fotograficzne i kinematograficzne	- 3	- 64	- 67
11.	Produkty chemiczne różne	45	- 1 189	- 1 144
12.	Tworzywa sztuczne w formach podstawowych	- 40	- 2 694	- 2 734
13.	Artykuły z tworzyw sztucznych	412	- 4	408
14.	Kauczuk i artykuły z kauczuku	- 14	850	836
15.	Włókna chemiczne ciągłe	- 83	- 250	- 333
16.	Włókna chemiczne cięte	- 89	- 253	- 342
17.	Łącznie produkcja wyrobów gumowych i z tworzyw sztucznych	398	846	1 244
	Suma	739	- 7 718	- 6 979

Źródło: Opracowano na podstawie bazy danych Eurostatu HS2–HS4, Raport roczny 2012, Polska Izba Przemysłu Chemicznego

ZATRUDNIENIE I WYNAGRODZENIE W PRZEMYŚLE CHEMICZNYM

Według danych z końca maja 2013 roku podanych przez firmę Adecco Poland największe zatrudnienie etatowych pracowników zostało zarejestrowane w branży chemicznej, logistyce, transporcie, sektorze BPO oraz IT. Przeciętne miesięczne wynagrodzenie brutto w przemyśle chemicznym rośnie, najwyższe z nich przypada dla produkcji wyrobów farmaceutycznych, w 2012 roku wyniosło 5360 PLN (Ryc. 3). Tuż za przemysłem farmaceutycznym plasuje się produkcja wyrobów chemicznych, gdzie średnie zarobki w ubiegłym roku wyniosły 4491 PLN brutto. W porównaniu z innymi sektorami przemysłu przeciętne wynagrodzenie w produkcji wyrobów farmaceutycznych plasuje się na piątym miejscu, natomiast produkcja chemikaliów i wyrobów chemicznych na ósmym (Tabela 2).

Ryc. 3. Przeciętne wynagrodzenie w przemyśle i sektorze chemicznym w latach 2010–2012 (PLN)



Źródło: GUS

Tabela 2. Przeciętne miesięczne wynagrodzenie w poszczególnych sektorach przemysłu w grudniu 2012 roku

Lp.	Branża przemysłu	Wynagrodzenie brutto [PLN]
1.	Wydobywanie węgla kamiennego i węgla brunatnego (lignitu)	13425,36
2.	Wytwarzanie i zaopatrywanie w energię elektryczną, gaz, parę wodną i gorącą wodę	7792,64
3.	Produkcja koksu i produktów rafinacji ropy naftowej	7435,33
4.	Produkcja wyrobów tytoniowych	5762,61

5.	Produkcja wyrobów farmaceutycznych	5639,57
6.	Produkcja napojów	4936,32
7.	Pobór, uzdatnianie i dostarczanie wody	4732,61
8.	Produkcja chemikaliów i wyrobów chemicznych	4650,62
9.	Dostawa wody, gospodarowanie ściekami i odpadami, rekultywacja	4284,85
10.	Produkcja pozostałego sprzętu transportowego	4271,57
11.	Produkcja metali	4085,11
12.	Poligrafia i reprodukcja zapisanych nośników informacji	3999,91
13.	Produkcja maszyn i urządzeń	3967,95
14.	Produkcja pojazdów samochodowych, przyczep i naczep	3952,60
15.	Produkcja papieru i wyrobów z papieru	3906,44
16.	Produkcja wyrobów z pozostałych mineralnych surowców niemetalicznych	3833,77
17.	Produkcja urządzeń elektrycznych	3746,48
18.	Produkcja komputerów, wyrobów elektronicznych i optycznych	3681,15
19.	Gospodarka odpadami, odzysk surowców	3575,45
20.	Produkcja wyrobów z metali	3443,33
21.	Produkcja wyrobów z gumy i tworzyw sztucznych	3391,11
22.	Produkcja artykułów spożywczych	3088,48
23.	Produkcja wyrobów tekstylnych	2643,95
24.	Produkcja skór i wyrobów skórzanych	2187,29
25.	Produkcja odzieży	2000,82

Źródło: Biuletyn Statystyczny 2012, nr 12

Tabela 3. Ranking największych polskich firm wg „Polityki” z 2012 roku.
Przedstawienie firm z branży chemicznej

Pozycja na liście 500	Nazwa	Przychody ze sprzedaży w tys. zł	Przychody ogółem w tys. zł	Zysk brutto w tys. zł	Zysk netto w tys. zł	Zatrudnienie
25	GK Grupy Azoty SA, Tarnów	7 098 735	7 190 500	384 350	315 301	8 607
31	GK Synthos SA, Oświęcim	6 206 544	6 325 533	617 303	585 214	2 157
38	GK Boryszew SA, Sochaczew	4 878 036	4 924 638	114 009	96 849	6 623
48	Grupa Chemiczna Ciech, Warszawa	4 377 952	4 611 640	-442 736	-455 345	5 527
60	Zakłady Azotowe Puławy SA, Puławy	3 759 716	3 814 725	511 084	465 827	3 284
75	Grupa Anwil SA, Włocławek	3 358 096	3 458 718	-280 174	-235 280	3 148
102	BASF w Polsce, Warszawa	2 716 065	b.d.	b.d.	b.d.	285
150	Henkel Polska Sp. z o.o., Warszawa	1 821 676	1 846 405	127 053	98 123	1 001
154	GK Brenntag Polska, Kędzierzyn Koźle	1 796 262	1 834 747	64 106	51 907	513
196	Orlen Oil Sp. z o.o., Kraków	1 305 602	1 319 249	12 459	9 173	459
199	Konimpex Sp. z o.o., Konin	1 296 404	1 303 094	22 846	18 383	141
212	GK PCC Rokita SA, Brzeg Dolny	1 167 313	1 390 731	268 123	266 367	1 121
232	Grupa Selenia FM SA, Wrocław	1 060 883	1 078 254	6 543	4 338	1 658
335	Grupa Ergis, Warszawa	633 479	649 392	10 649	7 586	795
350	PPH Standard Sp. z o.o., Lublin	609 464	614 232	17 185	b.d.	180

368	GK Fabryki Farb i Lakierów Śnieżka SA, Lubzina	576 284	582 435	54 140	46 805	607
390	CeDo Sp. z o.o., Kąty Wrocławskie	532 879	537 809	6 384	4 785	566
394	Stomil Sanok SA, Sanok	526 281	534 812	46 995	38 102	1 768
404	Air Products Sp. z o.o., Warszawa	503 119	588 338	85 225	79 865	479
413	Sempertrans Bełchatów Sp. z o.o., Bełchatów	487 010	495 771	75 931	61 471	342
434	GK Organika SA, Malbork	454 052	469 484	3 136	1 728	628
446	Linde Gaz Polska Sp. z o.o., Kraków	438 459	470 477	68 806	53 811	567

Źródło: <http://www.lista500.polityka.pl/>

Tabela 4. Ranking największych polskich firm wg „Polityki” z 2012 roku.
Przedstawienie firm z branży farmaceutycznej i kosmetycznej

Pozycja na liście 500	Nazwa	Przychody ze sprzedaży w tys. zł	Przychody ogółem w tys. zł	Zysk brutto w tys. zł	Zysk netto w tys. zł	Zatrudnienie
28	GK Pelion SA, Łódź	6 685 516	6 718 867	76 706	55 910	6 978
34	GK Neuca SA, Toruń	5 687 431	5 714 531	81 310	65 383	3 795
39	GK Farmacol SA, Katowice	4 843 571	4 908 035	142 281	114 701	2 629
45	GK Glaxo Smith Kline Pharmaceuticals SA, Poznań	4 498 490	4 639 164	b.d.	b.d.	1 502
53	Rossmann Supermarkety Drogerijne Polska Sp. z o.o., Łódź	4 213 309	4 229 225	b.d.	b.d.	9 811

112	Avon Operations Polska Sp. z o.o., Garwolin	2 507 684	b.d.	b.d.	b.d.	2 126
116	Grupa TZMO SA, Toruń	2 439 186	2 480 248	299 730	236 973	6 296
136	Grupa Sanofi w Polsce, Warszawa	2 017 527	b.d.	b.d.	b.d.	1 045
141	GK ACP Pharma SA, Warszawa	1 922 142	b.d.	b.d.	b.d.	2 611
174	Zakłady Farmaceutyczne Polpharma SA, Starogard Gdański	1 514 856	b.d.	b.d.	b.d.	1 590
182	Bayer Sp. z o.o., Warszawa	1 409 598	1 427 093	11 023	8 601	592
229	Roche Polska Sp. z o.o., Warszawa	1 099 263	1 104 889	16 119	11 612	696
239	Centrala Farmaceutyczna Cefarm SA, Warszawa	1 029 763	1 035 967	4 537	3 638	352
255	Hurtap SA, Łęczyca	905 660	923 092	7 654	6 000	535
307	Salus International Sp. z o.o., Katowice	695 725	710 969	6 602	4 232	127
331	Intra Sp. z o.o., Warszawa	640 063	649 025	3 136	2 946	326
367	Aesculap Chifa Sp. Z o.o., Nowy Tomyśl	577 295	586 437	49 634	39 766	1 638
400	Colep Polska Sp. z o.o., Kleszczów	506 106	512 891	36 487	29 028	510
442	AstraZeneca Pharma Poland Sp. z o.o., Warszawa	441 133	b.d.	b.d.	b.d.	481

Źródło: <http://www.lista500.polityka.pl/>

W Tabelach 3 oraz 4 przedstawiono zestawienie największych firm z branży chemicznej oraz farmaceutycznej wraz z kosmetyczną według tygodnika „Polityka” z 2012 roku. Ranking ten jest prowadzony przez porównanie przychodów

ze sprzedaży polskich firm. Informacje na temat zatrudnienia oraz prężności rozwoju firmy mogą ułatwić poszukiwanie pracodawcy. Często duże firmy nie poszukują pracowników poprzez oferty pracy pojawiające się na popularnych portalach pracy, lecz poprzez formularze, które znajdują się na ich firmowych stronach intranetowych, dlatego informacje o firmach wiodących w branży mogą ułatwić poszukiwanie pracodawcy. Zdarza się, iż pomimo braku ogłoszeń oferujących nowe stanowiska pracy firmy chętnie zatrudniają kandydatów samodzielnie nawiązujących kontakt nie tylko drogą elektroniczną, ale też osobiście. Część spośród wymienionych firm, zwłaszcza w branży kosmetycznej, zajmuje się jedynie dystrybucją produktów, jak np. Rossman, dlatego w tego typu przedsiębiorstwach nie można mówić o typowym wykorzystaniu zdobytego wykształcenia chemicznego.

Docelowym miejscem pracy osób z wyższym wykształceniem chemicznym często są laboratoria badawczo-rozwojowe. Sektor badawczo-rozwojowy (sektor B+R, R&D) jest tworzony przez instytucje i osoby zajmujące się działaniami na rzecz zwiększenia zasobów wiedzy, jak również znalezienia nowych zastosowań. Do sektora B+R w Polsce zaliczane są Polska Akademia Nauk, jednostki badawczo-rozwojowe, szkoły wyższe prowadzące działalność w zakresie B+R, jednostki obsługi nauki oraz jednostki rozwojowe, czyli przedsiębiorstwa posiadające własne zaplecze badawcze⁶. Coraz więcej przedsiębiorstw z branży chemicznej, farmaceutycznej oraz kosmetycznej inwestuje we własne laboratoria badawczo-rozwojowe, jednocześnie oferując miejsca pracy wykształconym pracownikom.

UNIA EUROPEJSKA – WYMAGANIA WZGLĘDEM POLSKI I KORZYŚCI PŁYNĄCE Z CZŁONKOWSTWA

UE w ostatnich latach coraz mocniej stawia na ponowną reindustrializację Europy, co stwarza szansę zmiany polityki gospodarczej i umacniania pozycji przemysłu chemicznego jako tradycyjnie najbardziej wiodącego sektora gospodarki europejskiej. Dzięki UE dbanie o środowisko naturalne stało się priorytetem europejskich firm chemicznych. Na szczęście jednak ekologia dla przemysłu chemicznego obecnie stanowi nie tylko kosztowny obowiązek, ale jest też szansą dalszego rozwoju. W ostatnich latach w Polsce firmy chemiczne wniosły ogromny wkład w ochronę środowiska – stało się tak nie tylko dzięki zaostrzającemu się prawu, ale także dzięki wzrostowi świadomości samych przedsiębiorstw, które jeszcze kilkadziesiąt lat temu miały opinię najbardziej obciążających czyh środowisko⁷.

⁶ Leśniewski Ł. (2010). *Sektor badawczo-rozwojowy w Polsce*. [Online]. Protokół dostępu: www.paiz.gov.pl/files/?id_plik=14298 [31 X 2013].

⁷ *Raport Roczny 2012, Przemysł chemiczny w Polsce*. Polska Izba Przemysłu Chemicznego. [Online]. Protokół dostępu: <http://www.pipc.org.pl/ida/400> [30 X 2013].

Liczba regulacji poświęconych ochronie środowiska i bezpieczeństwu, wydanych w ostatnim ćwierćwieczu przez Unię Europejską, jest imponująca. W 1990 roku istniało „jedynie” 307 dyrektyw, rozporządzeń i decyzji, obecnie jest ich już ponad 2000. Największy przyrost (ponad 50%) odnotowano w odniesieniu do substancji niebezpiecznych, a następnie bezpieczeństwa, zanieczyszczenia powietrza i odpadów. W 2016 roku mija termin wprowadzenia nowych przepisów w sprawie emisji przemysłowych, które w istotny sposób zmniejszą dopuszczalne wielkości emisji dwutlenku siarki, tlenków azotu i pyłów. To zaś będzie miało ogromne znaczenie m.in. dla elektrociepłowni, które są w Polsce główną przyczyną zwiększonej emisji wymienionych gazów i pyłu. Istnieją doniesienia, w których można przeczytać, iż polskie elektrownie węglowe zabijają każdego roku niemal 5400 osób, jednak ze względu na ich pochodzenie należy do nich podchodzić z dystansem⁸. Stąd m.in. tak wiele w ostatnim czasie inwestycji w rozwój ekologicznego ciepłownictwa. Już teraz potrzebujemy nowych inwestycji proekologicznych lub też zmiany obecnie stosowanych technologii spalania w elektrociepłowniach, aby sprostać wymaganiom UE⁷.

Kolejnym aspektem środowiskowych restrykcji UE jest energetyka odnawialna (OZE). Jest ona w tej chwili najszybciej rozwijającym się segmentem branży, szczególnie w UE. Państwa unijne mają obowiązek zwiększenia do 2020 roku do 20% udziału energii ze źródeł odnawialnych w zużyciu energii końcowej. Polska, ze względu na charakter gospodarki i rolę węgla kamiennego, musi zwiększyć udział energii odnawialnej do 2020 roku jedynie do 15%. Wciąż jednak mamy do wykonania ogrom pracy. Aktualnie energia pozyskiwana z OZE stanowi w naszym kraju ok. 10%. Niestety w Polsce wciąż trwają prace nad ustawą o odnawialnych źródłach energii, pomimo iż powinna być ona gotowa już w 2010 roku. W związku z brakiem odpowiednich regulacji już w tym momencie naszemu państwu grożą milionowe kary, mówi się o sankcjach w wysokości nawet 4 mln euro miesięcznie. Bez ustawy OZE rynek energetyki odnawialnej zamiera, rosną nieuzasadnione koszty wsparcia w obecnym systemie regulowanym Prawem Energetycznym, które Ministerstwo Gospodarki ocenia na minimum 700 mln PLN rocznie. Oznacza to za każdy dzień zwłoki 2 mln PLN zbędnych wydatków po stronie konsumentów energii⁹. Dopiero kiedy ze strony naszego państwa zostaną dokonane działania mające na celu wdrożenie prawa na temat OZE, rynek otworzy się na nowe inwestycje. Niewątpliwie branża OZE jest niezwykle interesująca dla osób z wyższym wykształceniem chemicznym, stwarza szansę na wprowadzanie innowacyjnych pomysłów i uzyskanie finansowania z UE, ponieważ ten sposób pozyskiwania

⁸ Guzek K. (2013). *Polskie elektrownie węglowe zabijają niemal 5400 osób rocznie*. [Online]. Protokół dostępu: <http://greenpeace.natemat.pl/63853,polskie-elektrownie-weglowe-zabijaja-niemal-5400-osob-rocznie> [9 XI 2013].

⁹ Wójcicki D. (2013). *Wsparcie dla OZE poszukiwane*. [Online]. Protokół dostępu: <http://www.chemiain biznes.com.pl/artykuly/pokaz/229.html> [9 XI 2013].

energii jest przez nią promowany. Na lata 2020–2025 planowane jest rozpoczęcie wytwarzania energii elektrycznej z zastosowaniem ogniw fotowoltaicznych na dużą skalę oraz produkcja bioetanolu drugiej generacji, biodiesla drugiej generacji i biowodoru¹⁰.

PODSUMOWANIE

Przemysł chemiczny w związku z szybkim wzrostem liczby ludności na świecie będzie odgrywać z roku na rok coraz większą rolę. Od jego rozwoju zależeć będzie poziom życia ludzkości w związku z koniecznością dostarczania coraz to większych ilości czystej wody, żywności, leków, energii itp. Pomimo utraty pozycji lidera na rzecz Chin europejski przemysł chemiczny wciąż odgrywa istotną rolę na rynku światowym. W Polsce ulega on pozytywnym zmianom pomimo konieczności ponoszenia kosztów w związku z dostosowaniem standardów produkcji do europejskich norm środowiskowych. Przedsiębiorstwa stają się coraz bardziej nowoczesne i przyjazne dla otoczenia. Ze środków unijnych wspierana jest działalność B+R w przedsiębiorstwach, która podnosi ich konkurencyjność oraz wzmacnia potencjał innowacyjności na rynku, a także stwarza nowe miejsca pracy dla wysoko wykształconej kadry. Przez Unię Europejską wspierany jest również rozwój przedsiębiorstw zajmujących się energią odnawialną. Jeśli nasz rząd upora się z wprowadzeniem odpowiednich ustaw, to w najbliższych latach będzie można liczyć na unijne wsparcie rozwoju odnawialnych źródeł energii.

CHEMICAL INDUSTRY IN POLAND, THE CURRENT STATE AND PROSPECTS OF DEVELOPMENT

Chemistry students should know about their job prospects before their graduation. Knowledge of the chemical industry will allow to consciously develop their career. Depending on what we want to deal with in the future, we should pay attention to the leaders in the chemical manufacturing sector as potential employers, and the development perspectives in chemical industry, if we are planning to start a business connected with it. An important factor in the development of chemical industry in Poland is its membership in the European Union. Our country has agreed to comply with strict rules, such as the protection of the environment. Therefore, both emerging and existing companies are required to implement European standards for the reduction of toxins, energy consumption and recycling. An important advantage of our membership is the ability to use European funding, which can help to start one's own innovative businesses.

¹⁰ Graczyk M. (2013). *Odnawialne Źródła Energii – szanse i koszty*. [Online]. Protokół dostępu: http://www.euractiv.pl/energia-i-srodowisko/spis_linie/odnawialne-rodza-energii--szanse-i-koszty-000020 [10 XI 2013].

BIBLIOGRAFIA

1. *International Programs – Region Summary*. [Online]. Protokół dostępu: www.census.gov/population/international/data/idb/region.php [1 XI 2013].
2. Praca zbiorowa pod redakcją B. Cichy. (2009). *Raport: Problem odpadów nieorganicznych a rozwój przemysłu chemicznego w Polsce*. [Online]. Protokół dostępu: https://www.inorganicwaste.eu/dokumenty/Raport%20wiedzy_09-II.pdf [1 XI 2013].
3. *Cefic Chemdata International*. [Online]. Protokół dostępu: <http://www.cefic.org/Facts-and-Figures/Chemicals-Industry-Profile/> [31 X 2013].
4. *Raport Roczny 2012, Przemysł chemiczny w Polsce. Polska Izba Przemysłu Chemicznego*. [Online]. Protokół dostępu: <http://www.pipc.org.pl/ida/400> [30 X 2013].
5. Leśniewski Ł. (2010). *Sektor badawczo-rozwojowy w Polsce*. [Online]. Protokół dostępu: www.paiz.gov.pl/files/?id_plik=14298 [31 X 2013].
6. Guzek K. *Polskie elektrownie węglowe zabijają niemal 5400 osób rocznie*. [Online]. Protokół dostępu: <http://greenpeace.natemat.pl/63853,polskie-elektrownie-weglowe-zabijaja-niemal-5400-osob-rocznie> [10 XI 2013].
7. Graczyk M. (2013). *Odnawialne Źródła Energii – szanse i koszty*. [Online]. Protokół dostępu: http://www.euractiv.pl/energia-i-srodowisko/spis_linie/odnawialne-rodza-energii-szanse-i-koszty-000020 [8 XI 2013].
8. Wójcicki D. (2013). *Wsparcie dla OZE poszukiwane*. [Online]. Protokół dostępu: <http://www.chemiaibiznes.com.pl/artykuly/pokaz/229.html> [9 XI 2013].

INFORMACJE O AUTORACH

Magdalena Jabłońska – mgr inż., absolwentka studiów chemicznych na Wydziale Chemii UJ oraz energetyki i paliw na Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Doktorantka w Zakładzie Technologii Chemicznej Wydziału Chemii UJ. Staże zagraniczne: University of Warwick, Universitat Politècnica de Valencia, Politecnico di Milano.

Lucjan Chmielarz – dr hab., prof. UJ, absolwent studiów chemicznych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego (1992). W roku 1997 uzyskał stopień doktora, a w roku 2007 doktora habilitowanego. Od roku 2009 jest profesorem nadzwyczajnym Uniwersytetu Jagiellońskiego. Autor ponad 100 artykułów naukowych. Od roku 2008 kieruje Zespołem Chemicznych Technologii Środowiskowych. W latach 2008–2012 kierownik studiów Ochrona Środowiska, od roku 2012 dziekan ds. dydaktyki na Wydziale Chemii UJ.

Sławomir Szot – doktorant w Zakładzie Klimatologii Uniwersytetu Jagiellońskiego, pilot samolotowy. Zainteresowania naukowe: cyrkulacja atmosfery, adwekcja mas powietrza w troposferze, meteorologiczna osłona lotnictwa cywilnego.

Paweł Nowak – doktorant na Wydziale Chemii UJ, magister biotechnologii. W pracy naukowej zajmuje się głównie tworzeniem nowych metod analitycznych z wykorzystaniem techniki elektroforezy kapilarnej. Fascynują go ogólne koncepcje świata, w tym filozofia przyrody.

Tomasz Seidler – magister chemii, doktorant w Zespole Inżynierii Krystalicznej i Analizy Strukturalnej Wydziału Chemii UJ. Zainteresowania naukowe: liniowe i nieliniowe własności optyczne materii, w szczególności kryształów molekularnych, i modelowanie metodami chemii kwantowej.

Klaudyna Śpiewak – mgr nauk chemicznych i inż. technologii chemicznej, doktorantka na Wydziale Chemii UJ (Zakład Chemii Koordynacyjnej i Bionieorganicznej). Zainteresowania badawcze: systemy dostarczania leków, mechanizmy transportu leków przeciwnowotworowych, metody badania oddziaływań białko-ligand i białko-białko.

