

WSPÓŁCZESNE PROBLEMY ENERGETYKI I OCHRONY ŚRODOWISKA



**EPAE
2023**

ENVIRONMENTAL PROTECTION & ENERGY CONFERENCE



THE AIR
QUALITY TEAM



**Politechnika
Śląska**



Praca zbiorowa pod redakcją
Magdaleny Bogackiej

WSPÓŁCZESNE PROBLEMY
OCHRONY ŚRODOWISKA I
ENERGETYKI
2023

Gliwice, lipiec 2024

Redakcja Naukowa: dr inż. Magdalena Bogacka

Redakcja Techniczna: Natalia Patoń, Niola Dąbek, Natalia Nowak, Mateusz Halladin, Remigiusz Matusik, Julia Rytczak, Alesander Skiba

Projekt Okładki: Elżbieta Łysoń

Recenzenci:

dr inż. Joanna Bok-Bazura

prof. dr hab. inż. Dorota Burchart

Prof. Leszek Czepiński

prof dr hab. Leszek Czepirski

dr hab. inż. Monika Czop

prof. dr hab. inż. Agnieszka Generowicz

dr inż. Michał Jurczyk

dr inż. Marcelina Jureczko

dr inż. Małgorzata Kajda-Szcześniak

dr hab. inż. Barbara Kozielska, prof. PolSI

dr hab inż. Małgorzata Król

dr inż. Sebastian Kulawik

dr inż. Monika Kuźnia

dr hab. inż. Marcin Lemanowicz, prof. PolSI

dr hab. inż. Krzysztof Piotrowski, prof. PolSI

dr hab inż. Wioletta Przystaś, prof PolSI

prof. dr hab. inż. Marcin Sajdak

dr hab. Marek Selwet

dr inż. Adam Smoliński

dr inż. Maciej Śliz

dr.inż. Jolanta Turek-Szytów

dr inż. Alicja Ustrzycka

dr hab. inż. Małgorzata Wilk, prof. AGH

dr inż. Marta Wójcik

prof. dr hab. inż. Izabela Zimoch

dr inż. Sebastian Żabczyński

ISBN 978-83-964116-4-8

Wydawca: Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, Politechnika Śląska

Copyright © Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, Politechnika Śląska 2024

Informacja o prawa autorskich

Wydawca dołożył wszelkich starań, aby informacje zawarte w tej książce były kompletne i rzetelne. Nie bierze jednak żadnej odpowiedzialności za ich wykorzystanie ani za związane z tym ewentualne naruszenie praw autorskich i patentowych.

Wszelkie prawa zastrzeżone. Nieautoryzowane rozpowszechnianie całości lub fragmentów niniejszej publikacji w jakiegokolwiek postaci jest zabronione. Wykonanie kopii metodą kserograficzną, fotograficzną a także kopiowanie książki na nośniku filmowym, magnetycznym lub innym powoduje naruszenie praw autorskich niniejszej publikacji.

Spis treści

Aktywna cieplarnia BBLS – unikatowa „szklarnia” nowego typu	5
Analiza i zastosowanie pozostałości po pirolizie opakowań wielomateriałowych typu Tetra Pak	16
Analiza możliwości zastosowania szkła odpadowego jako składnika betonu	25
Badanie rezystancji i rezystywności przednich elementów ogniw fotowoltaicznych wpływających na ich efektywność	33
Badanie wybranych właściwości fizykochemicznych oraz wymywalności substancji szkodliwych ze szkła odpadowego	42
Biowęgiel jako produkt: kryteria środowiskowe potencjalnego zastosowania	51
Charakterystyka hydrowęgla pozyskiwanych z pofermentów rolniczych	62
Hybrydowe metody oczyszczania ścieków bazujące na integracji bioreaktorów membranowych i zaawansowanych procesów utleniania	70
Hydrożele chitozanowe jako sorbenty metali strategicznych	81
Idea „No Waste!” czyli Magiczna Fabryka w Norwegii	89
Innowacyjne badania zjawiska tłumienia uderzenia hydraulicznego na potrzeby sieci wodociągowych	99
Karbonizaty z odpadów drewnopochodnych – szanse i zagrożenia	105
Koncepcja stanowiska do badań zjawisk tłumienia uderzenia hydraulicznego w sieciach wodociągowych.	112
Magazynowanie energii w polu magnetycznym cewek nadprzewodzących w odniesieniu do innych metod magazynowania	117
Metody oczyszczania i regeneracji gleby	126
Mikroplastiki: charakterystyka, zagrożenia i możliwości usuwania w procesie oczyszczania ścieków	131
Modelowanie procesów otrzymywania wodoru	131
Monolity węglowe jako innowacyjne materiały sorpcyjne	141
Ocena jakości osadów rzecznych z wykorzystaniem analizy wielokryterialnej TOPSIS	149
Ocena właściwości fizykochemicznych odpadu po produkcji ceramiki ogniotrwałej w aspekcie gospodarki obiegu zamkniętego	159
Podłoże po uprawie grzybów jako ekologiczny substrat uprawowy i nawóz przyszłości	167
Porównanie wyników stężeń aerozoli biologicznych, uzyskanych przy wykorzystaniu dwóch różnych metod poboru	176
Przegląd aktualnie stosowanych metod usuwania leków cytostatycznych	181
Pył atmosferyczny – szacowanie udziałów poszczególnych źródeł emisji	189
Spersonalizowany System Kontroli Środowiska (PECS)	200
Sztuczne pianki poliuretanowe o zmniejszonej zawartości substancji petrochemicznych	209
Technologie strącania fosforu w postaci wiwianitu i struwitu: przegląd literaturowy	217
Wpływ naturalnych ruchów fal na uwalnianie mikroplastiku do środowiska oraz ryzyko spowodowane obecnością jego cząstek w zbiornikach wodnych.	228
Wpływ wartości pH osadów ściekowych na własności poszczególnych produktów procesu	

hydrotermicznego uwęglania	238
Wpływ zastosowania powłok ochronnych na kinetykę korozji wysokotemperaturowej powstałej w warunkach spalania biomasy i paliwa alternatywnego	245
Wstępna ocena możliwości zastosowania piasków z oczyszczalni ścieków jako kruszywa drobnego w budownictwie	255
Wybrane charakterystyki pracy jednostopniowej membranowej jednostki separacji dwutlenku węgla z powietrza	265
Wybrane zastosowania szkła z recyklingu w budownictwie	275
Wzbogacanie gazu koksowniczego w wodór odnawialny w celu redukcji emisji CO ₂ z przemysłowych jednostek wytwórczych	283
Zasady zrównoważonego rozwoju i Circular Economy w koncepcji procesu modyfikacji drewna świerkowego dla wytwarzania ekologicznego materiału konstrukcyjnego o zwiększonej wytrzymałości	287
Zastosowanie LCA w ekoprojekcie konstrukcji laboratoryjnej jednostki PSA	298
Zastosowanie procesów pirolizy niskotemperaturowej oraz prażenia utleniającego w celu określenia zawartości cennych metali użytkowych tj. Cu, Ag, Au, Pd w złomie PCB typu HIGH GRADE	307

Aktywna cieplarnia BBLS – unikatowa „szklarnia” nowego typu

Luiza Dawidowicz-Kamińska

Katedra Warzywnictwa, Wydział Rolnictwa, Ogrodnictwa i Bioinżynierii, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Dąbrowskiego 159, 60-594 Poznań, e-mail: loocy7@op.pl

Streszczenie

Aktywna cieplarnia BBLS (*Bionic Bubble Buildings – Light and Sunny*) zwana „szklarnią bąbelkową” to unikatowy model cieplarni stworzony przez naukowców z Polski, Norwegii oraz Holandii do uprawy roślin i grzybów na skalę wielkotowarową. Dzięki zastosowaniu innowacyjnej technologii konstrukcji cieplarni BBLS, m.in. podwójnych ścian z przestrzenią pomiędzy nimi wypełnioną pianą, wymiennikom ciepła ze zbiornikami buforowymi, radiatorom i systemowi sterowania klimatem, koszty jej eksploatacji są znacznie mniejsze, a plony równie wysokie jak w tradycyjnej szklarni. Wewnętrzna powierzchnia uprawy cieplarni BBLS jest taka sama jak w tradycyjnej szklarni, konstrukcja jest znacznie prostsza (m. in. brak rur grzewczych, cieniówek i wywietrzników), natomiast koszt jej budowy jest wyższy o około 10-20%. W tym nowatorskim systemie można również zastosować podłączoną biogazownię rolniczą, która zastępuje inne źródła ciepła i energii oraz dodatkowo jest źródłem CO₂ dla roślin. Dzięki takiemu połączeniu uzyskuje się w produkcji obieg zamknięty, w którym odpady organiczne są przetwarzane na żywność prawie bez emisji szkodliwych substancji i gazów do środowiska. Wykorzystanie szklarni bąbelkowej daje producentom możliwość nisko-kosztowej uprawy roślin i grzybów przez cały rok, znacznie zaoszczędzając na kosztach jej eksploatacji.

Słowa kluczowe: projekt F2W2F, zamknięty system szklarniowy, zrównoważona produkcja warzyw i grzybów, gospodarka o obiegu zamkniętym, biogazownia, zrównoważone ogrodnictwo, Food2Waste2Food

1. Wstęp – Aktywna cieplarnia BBLS: projekt „Food to Waste to Food” (F2W2F)

Aktywna cieplarnia BBLS (*Bionic Bubble Buildings – Light and Sunny*, czyli bioniczne budynki bąbelkowe – lekkie i słoneczne), zwana „szklarnią bąbelkową”, jest innowacyjnym systemem stworzonym przez naukowców z Katedry Warzywnictwa Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu we współpracy z dwoma przedsiębiorstwami z Norwegii (Lindum AS i BBLS Energy Saving Greenhouses) i jednym z Holandii (Jacinto Environmental Solutions BV). Projekt zdobył również dofinansowanie z Unii Europejskiej [1-4].

Pierwszy, pilotażowy obiekt o powierzchni 40 m² skonstruowano w miejscowości Drammen w Norwegii na terenie przedsiębiorstwa Lindum (Rys. 1), a następnie w pełni wyposażoną cieplarnię BBLS o powierzchni 120 m² zbudowano na terenie Stacji Doświadczalnej Marcelin Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu (Rys. 1). Kolejny tego typu obiekt, o powierzchni aż 1500 m², powstał w miejscowości Sem w Norwegii, również na terenie zajmowanym m.in. przez przedsiębiorstwo Lindum (Rys. 1) [1, 4-9].

Nowatorski projekt wykorzystuje konstrukcję szklarni typu Venlo oraz wyposażony jest w zaawansowany system sterowania klimatem w celu zmniejszenia zużycia energii (Rys. 2). Jest to obiekt zamknięty w którym można uprawiać rośliny i grzyby. Wewnętrzna powierzchnia uprawy jest taka sama jak w przypadku tradycyjnych szklarni (Rys. 3).

Obecnie aktywna cieplarnia może być wykorzystywana do produkcji roślin i grzybów na dużą, komercyjną skalę [1-8]. Celem niniejszej pracy jest przedstawienie budowy i sposobu działania aktywnej cieplarni BBLS (również w połączeniu z biogazownią) oraz korzyści z jej użytkowania dla środowiska i producentów roślin oraz grzybów, a także porównanie jej ze szklarnią konwencjonalną i tradycyjnym systemem uprawy.



Rys. 1. Aktywna cieplarnia BBBLS w Poznaniu i w Norwegii: w Drammen (pilotażowa) i w Sem (Fot. L. Dawidowicz).



Rys. 2. Konstrukcja cieplarni BBBLS w Drammen oraz w Poznaniu (Fot. Food to Waste to Food (F2W2F)).



Rys. 3. Wewnętrzna powierzchnia uprawy w cieplarniach BBBLS w Drammen, Sem i w Poznaniu (Fot. L. Dawidowicz i Food to Waste to Food (F2W2F)).

2. Budowa cieplarni bąbelkowej

Ściany i dach cieplarni BBBLS zbudowane są z podwójnej warstwy folii zamiast szkła, z pustą przestrzenią pomiędzy nimi o szerokości 50 cm (Rys. 4). Stąd określenie „cieplarnia” zamiast „szklarnia” jest o wiele bardziej właściwe. Trwałość takiej folii producent określa na 10-15 lat. Generatory wytwarzają pianę ze środka pianotwórczego (może to być np. mydło w płynie, płyn do mycia naczyń), którą pompują pomiędzy warstwy folii w celu wypełnienia powstałej wnęki. Piana posiada korzystne właściwości w zakresie izolacji, cieniowania, odbicia światła i przepuszczalności (Rys. 5). Nie jest ona jednak trwała, zanika po ok. 1-2 godzinach i jest cyklicznie dopompowywana w miarę potrzeby. Powstałe bańki mydlane krążą w układzie zamkniętym w zbiornikach utworzonych przez ściany i dach cieplarni, a woda do ich produkcji może być podgrzewana lub chłodzona w celu kontrolowania temperatury w obiekcie (Rys. 6) [1-10].



Rys. 4. Budowa ścian i dachów cieplarni BBBLs w Poznaniu, Drammen i Sem (Fot. L. Dawidowicz, Den Magiske Fabrikken, Food to Waste to Food (F2W2F)).



Rys. 5. Krążąca piana pomiędzy dwiema warstwami folii, wywarzana przez generatory ze środka pianotwórczego (Fot. L. Dawidowicz, Food to Waste to Food (F2W2F)).



Rys. 6. Krążąca piana w układzie zamkniętym w zbiornikach utworzonych przez ściany i dachy cieplarni (Fot. L. Dawidowicz, Food to Waste to Food (F2W2F)).

Konstrukcja aktywnej cieplarni BBBLs jest prostsza od tradycyjnej szklarni (bez rur grzewczych, wywietrzników i cieniówek) ale koszt jej budowy jest wyższy o około 10-20%. Można za to znacznie zaoszczędzić na kosztach eksploatacji takiej budowli, w porównaniu z tradycyjną cieplarnią (Rys. 7.) [1-9].



Rys. 7. Konstrukcja cieplarni BBBS i koszty jej eksploatacji w porównaniu ze szklarnią tradycyjną (Fot. Food to Waste to Food (F2W2F)).

3. Zasada działania cieplarni BBBS

Kiedy klimat, pogoda lub światło dzienne tego wymaga, bańki mydlane wypełniają przestrzeń pomiędzy foliami i 10-krotnie wzmacniają izolację. W momencie, kiedy izolacja nie jest już potrzebna, bąbelki z piany są usuwane, aby umożliwić maksymalną transmisję światła. Cieplarnia BBBS potrafi sama izolować termicznie poszczególne części ścian lub dachu, ponieważ istnieje możliwość wytwarzania piany jednocześnie na wszystkich ścianach i dachu lub tylko z jednej strony, np. od strony nasłonecznionej w celu cieniowania roślin, albo od strony przeciwnej i wówczas, dzięki efektowi odbicia promieni słonecznych od wewnętrznych ścian wypełnionych pianą, uzyskuje się lepsze rozproszenie światła wewnątrz (Rys. 8) [1, 2, 4-6, 9-11].



Rys. 8. Izolacja pianą poszczególnych części ścian lub dachu cieplarni BBBS w zależności od warunków pogodowych (Fot. Food to Waste to Food (F2W2F), [10,11]).

Wymiana ciepła przebiega w wymiennikach ciepła znajdujących się w kontenerze, dzięki którym można precyzyjnie regulować temperaturę w cieplarni w warunkach zimowych, jak i letnich, dlatego też BBBS sprawdza się zarówno w krajach północnych jak i tropikalnych. Wewnątrz wymienników ciepła umieszczone są zbiorniki buforowe – ciepły i zimny, dzięki którym można utrzymać cieplarnię zamkniętą, ponieważ para wodna jest kondensowana na wymiennikach ciepła za pomocą zimnej wody (Rys. 9). Pozwala to również na utrzymanie optymalnej wilgotności powietrza w szklarni bąbelkowej. Ponadto w obiekcie tym znajduje się system zaworów i pomp oraz kontener z wymiennikami ciepła. Do pobierania ciepła w dzień służą radiatory. W zależności od warunków ciepło jest uwalniane lub magazynowane. Energia cieplna magazynowana w ciągu dnia, dzięki jej niewielkim stratom, wykorzystywana jest do ogrzewania cieplarni w nocy, nawet przy -10°C . Poza tym, do ogrzania całej cieplarni w zupełności wystarcza ciepło wytworzone przez lampy doświetlające rośliny. W okresie letnim cieplarnia BBBS działa tak, jak tradycyjna szklarnia, tzn. nadmiar ciepła odprowadzany jest poza szklarnię poprzez małe wentylatory lub wywietrzniki. W okresie zimowym zamknięty obiekt nie jest wietrzony i działa na zasadzie podobnej do kolektorów słonecznych (Rys. 10) [1, 2, 4, 5-7, 9-11].



Rys. 9. Kontenery z wymiennikami ciepła zlokalizowane przy cieplarniach (Fot. L. Dawidowicz, Food to Waste to Food (F2W2F)).

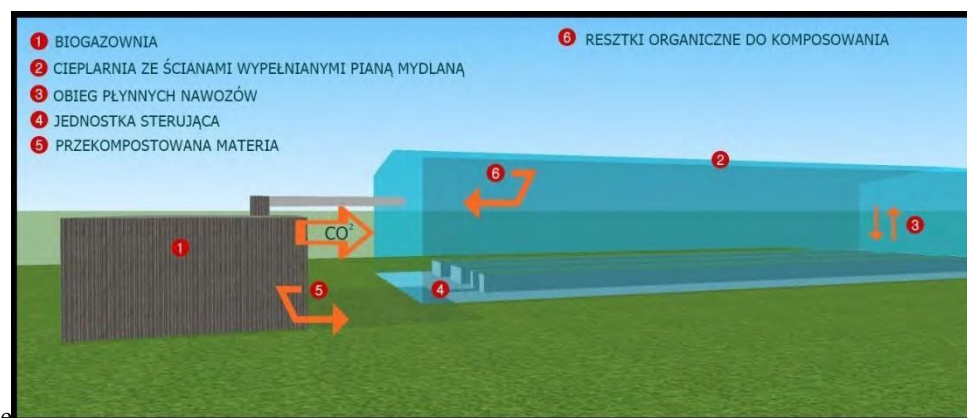


Rys. 10. Magazynowanie lub uwalnianie ciepła w cieplarniach BBBS – lampy doświetlające produkujące ciepło oraz wywiewniki i wentylatory do odprowadzania jego nadmiaru (Fot. L. Dawidowicz, M. Dominiczak, Reklima, Den Magiske Fabrikken, [9]).

Szklarnia bąbelkowa może pozostać zamknięta przez długi czas, pozwalając na bardzo wysoki poziom CO_2 , co zapewnia optymalny klimat wzrostu dla roślin (Rys. 11). Istnieje także możliwość połączenia cieplarni BBBS z małą biogazownią rolniczą i wtedy CO_2 powstający w czasie produkcji czy też spalania biogazu jest wykorzystywany przez rośliny, a także nie ma potrzeby instalowania dodatkowego ogrzewania (zagospodarowanie nadmiaru ciepła i energii elektrycznej z biogazowni) (Rys. 12) [1, 2, 4, 5-7, 10, 15].

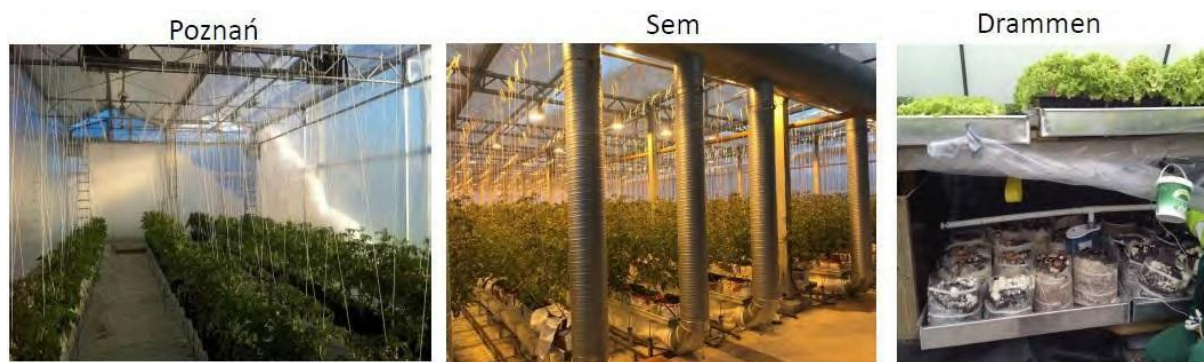


Rys. 11. Dostarczanie do cieplarni CO_2 z biogazowni w celu polepszenia wzrostu roślin (Fot. L. Dawidowicz).



Rys. 12. Schemat budowy aktywnej ciepłarni BBLS w połączeniu z biogazownią (Fot. M. Dominiczak [13]).

Cieplarnia BBBLs posiada system sterowania, z komputerem klimatycznym i specjalnym oprogramowaniem do jego obsługi, a zaawansowany system czujników i monitoringu umożliwia sterowanie całym systemem online oraz utrzymanie odpowiednich warunków, podobnie jak w tradycyjnej szklarni (Rys. 13) [1, 2, 4].



Rys. 13. System sterowania kontrolujący zacienienie pianą, lampy doświetlające, temperaturę, wilgotność, poziom CO₂, itp. w cieplarni BBBLs (Fot. Food to Waste to Food (F2W2F), Lindum, Den Magiske Fabrikken).

4. Cieplarnia BBBLs w połączeniu z biogazownią rolniczą

W przypadku połączenia aktywnej cieplarni BBBLs z biogazownią rolniczą, do ogrzewania cieplarni otrzymujemy obok światła słonecznego, światła z lamp doświetlających rośliny, również ciepło z biogazowni. „Zielony” CO₂ z biogazowni (powstający podczas produkcji biogazu, nie w procesie spalania) wykorzystywany jest do przyspieszania fotosyntezy i zapewnienia optymalnego wzrostu roślin, a następnie zawracany do zamkniętego obiegu (więcej na temat „zielonego” CO₂ można przeczytać w niniejszej monografii w artykule L. Dawidowicz-Kamińskiej „Idea „No Waste!” czyli Magiczna Fabryka w Norwegii”). Pozostałości biologiczne z biogazowni (tzw. masa pofermentacyjna) wykorzystywane są pod uprawę roślin, a nadwyżki wody do nawadniania i nawożenia (fertygacja zastępująca nawożenie mineralne). Energia elektryczna również pochodzi z biogazowni. Technologia ta sprawia, że szklarnia bąbelkowa BBBLs jest prawie neutralna energetycznie. Dzięki połączeniu cieplarni z biogazownią można znacząco podnieść efektywność ekonomiczną zarówno biogazowni jak i produkcji ogrodniczej. Trwałe związanie tych dwóch gałęzi produkcji jest znacznie bardziej opłacalne niż dotychczasowa praktyka (Rys. 14) [1, 2, 5, 9, 14-16].

Przykładem doskonałego funkcjonowania takiego systemu jest *Den Magiske Fabrikken* (Magiczna Fabryka) w Sem w Norwegii (Rys. 15). Jest to wspólny projekt gmin i podmiotów biznesowych z różnych branż, który jest jednym z pionierów w rozwoju bioenergii i biogospodarki o obiegu zamkniętym w Norwegii. Tutaj odpady żywnościowe z gospodarstw domowych, rolnictwa i odchody zwierząt hodowlanych (głównie bydła i trzody chlewnej) przekształcane są w paliwo, bio-nawóz oraz warzywa i grzyby (więcej w artykule L. Dawidowicz-Kamińskiej „Idea „No Waste!” czyli Magiczna Fabryka w Norwegii” w niniejszej monografii) [1, 5, 9, 15, 16].



Rys. 14. Schemat działania aktywnej cieplarni BBBLs z biogazownią (Fot. Food to Waste to Food (F2W2F)).



Rys. 15. Den Magiske Fabrikken w Sem – połączenie aktywnej ciepłarni BBBS z biogazownią (Fot. Reklima).

5. Korzyści z użytkowania aktywnej ciepłarni BBBS

Badania nad tego typu ciepłarniami prowadzone były w wielu krajach od ponad 30 lat. Powstawały małe, doświadczalne konstrukcje, ale dopiero projekt Food to Waste to Food (Food2Waste2Food) polskich i norweskich naukowców pozwolił na kompleksowe opracowanie tej innowacyjnej technologii oraz zastosowanie jej na dużą, komercyjną skalę. Obecnie unikatowym systemem aktywnej ciepłarni BBBS zainteresowane są zarówno uczelnie jak i instytucje publiczne oraz prywatne przedsiębiorstwa z wielu krajów świata [1-3]. Przykładem zastosowania ciepłarni BBBS w rolnictwie miejskim jest m.in. Szkoła Sydskogen w Norwegii, która posiada taki obiekt na dachu. Służy on do nauczania biologii i rolnictwa, a zebrane przez uczniów plony wykorzystywane są na szkolnej stołówce (Rys. 16) [11].



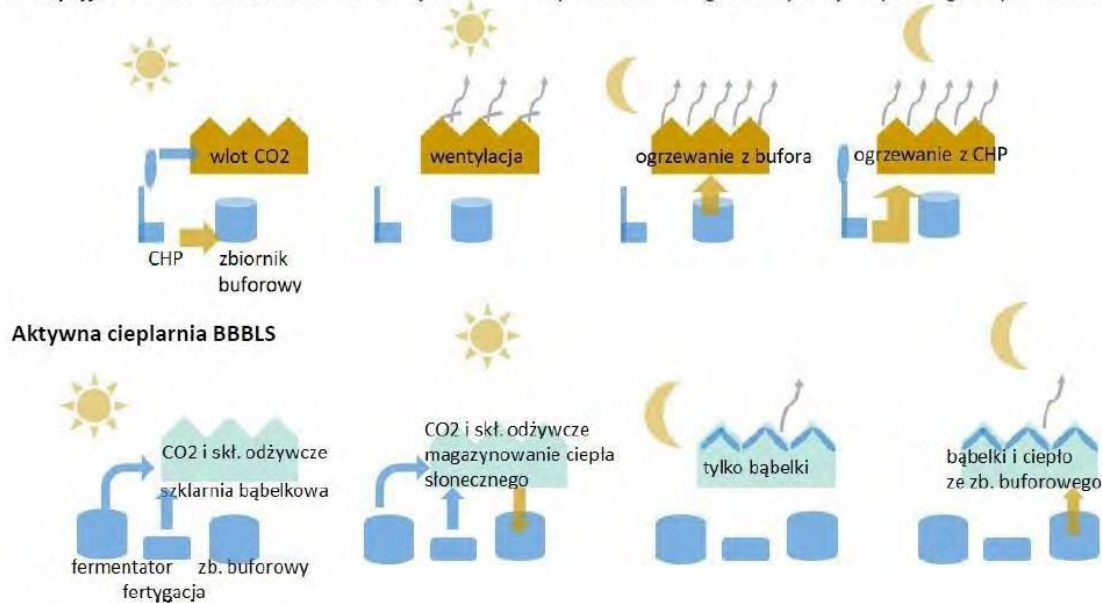
Szkoła Sydskogen w Norwegii

Rys. 16. Aktywna ciepłarnia BBBS służąca uczniom w Sydskogen szkole (Fot. BBBS Energy Saving Greenhouses).

5.1. Korzyści dla środowiska naturalnego

W tradycyjnych szklarniach i tunelach foliowych optymalne warunki uzyskuje się poprzez nagrzewanie (spalanie węgla lub gazu) i wietrzenie, co powoduje ogromne straty energii oraz dużą emisję CO₂. Dlatego też obiekty te mają niską wydajność energetyczną i wodną, a także bardzo wysoki ślad węglowy. Większość ciepła ze szklarni jest tracona w nocy poprzez przewodzenie przez szkło oraz infiltrację powietrza. Latem szklarnia bardzo się przegrzewa i wymaga wentylacji oraz zacielenia (Rys. 17) [1, 2, 5-9, 15].

Tradycyjna Combined Heat and Power – jednoczesne wytwarzanie energii elektrycznej i użytkowego ciepła w elektrociepłowni



Rys. 17. Aktywna cieplarnia BBBS kontra tradycyjna szklarnia: porównanie strat energii i ciepła oraz sposobu uzyskiwania optymalnych warunków cieplnych (Fot. A. Jasińska, Food to Waste to Food (F2W2F)).

Opracowana nowa technologia aktywnej cieplarni BBBS, w porównaniu z konwencjonalną technologią szklarniową oraz tradycyjną uprawą roślin i tradycyjnym przetwarzaniem odpadów, pozwala na:

- zmniejszenie emisji do atmosfery: CO₂ o 95%, metanu o 98%, pyłów i związków siarki o 97%,
- zmniejszenie zużycia wody o 80%, gdyż cały jej obieg w cieplarni jest zamknięty,
- mniejsze zużycie nawozów i środków ochrony roślin dzięki zastąpieniu ich nawozami organicznymi wytwarzanymi w ramach działania systemu (biogazownia, kogenerator oraz aktywna cieplarnia),
- zastosowanie biogazu do ogrzewania eliminuje konieczność stosowania tradycyjnych nośników energii takich jak gaz ziemny, węgiel, itp.,
- zmniejszenie zużycia energii elektrycznej z zewnątrz, a nawet w niektórych okresach dostarczanie energii elektrycznej do zewnętrznej sieci,
- redukcja ogrzewania „z zewnątrz” do 90% [1, 2, 4-9, 15, 16].

5.2. Korzyści dla biogazowni

Cieplarnia BBBS może doskonale funkcjonować jako samodzielny obiekt, ale połączenie jej z biogazownią umożliwia zagospodarowanie nadmiaru ciepła i energii elektrycznej z biogazowni, a także CO₂ oraz masy pofermentacyjnej – odpadu po produkcji biogazu, stosowanego jako nawóz naturalny lub dodatek do produkcji podłoża. W efekcie otrzymuje się większą opłacalność inwestycji i zmniejszenie niekorzystnego wpływu biogazowni na środowisko. *Den Magiske Fabrikken* w Sem jest więc jednym z pionierów w rozwoju bioenergii i biogospodarki o obiegu zamkniętym. Obieg zamknięty w tym przypadku oznacza, że żywność w cieplarni wytwarzana jest z odpadów żywnościowych (z gospodarstw domowych i z rolnictwa), które to stanowią podstawę nowej żywności, w powtarzalnym cyklu, tak jak w naturze. W ten sposób przez cały rok odpady przekształcane są w żywność, bez negatywnego wpływu cieplarni i biogazowni na klimat [1, 2, 5-9, 15, 16].

5.3. Korzyści dla użytkowników – producentów warzyw i grzybów

Wykorzystanie cieplarni bąbelkowej BBBS daje możliwość nisko-kosztowej produkcji roślin i grzybów przez cały rok, ponieważ:

- nie ma ograniczeń spowodowanych okresem wegetacyjnym oraz zmianami klimatu – projekt daje możliwość zmiany tradycyjnych terminów produkcji warzyw; w tej technologii można np. sadzić pomidory w czerwcu i zbierać je zimą,
- cieplarnia BBBS potrzebuje bardzo mało ciepła do ogrzewania, ponieważ współczynnik przenikania ciepła przez ściany i dach jest bardzo niski – wynosi on $U=0,5 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$, podczas gdy w tradycyjnej szklarni określa się go na $U=4-7 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$; stąd można uzyskać duże oszczędności ciepła (ok. 80%) w porównaniu ze szklarnią konwencjonalną,

- piana pomiędzy foliowymi ścianami stanowi nie tylko izolację, ale działa również na zasadzie cieniówki – dzięki temu latem możliwe jest uzyskanie w obiekcie temperatury niższej niż na zewnątrz,
- w słoneczne dni, nawet w okresie mrozów, słońce nagrzewa cieplarnię do temperatury optymalnej i nie potrzeba dodatkowego ogrzewania również w nocy,
- nie ma potrzeby wietrzenia w okresie zimy, gdyż nadmiar ciepła ze słońca magazynowany jest w zbiornikach buforowych; magazynowanie ciepła ze światła słonecznego i wykorzystanie go w okresie nocy nie jest możliwe w szklarniach tradycyjnych ze względu na zbyt duże straty ciepła,
- w przypadku zastosowania lamp do doświetlania roślin, bez żadnego dodatkowego ogrzewania, przy minus 20°C na zewnątrz, można utrzymać wewnątrz cieplarni przez całą dobę temperaturę plus 20°C (nie potrzeba pieców, węgla, gazu ani żadnych innych źródeł ciepła),
- w przypadku braku lamp doświetlających (co jest jednak niekorzystne dla roślin w okresie od listopada do stycznia, ponieważ niedobór światła hamuje ich wzrost) wystarczy kilkukrotnie mniejszy piec w porównaniu z piecami do szklarni tradycyjnych a zużycie energii na ogrzewanie można obniżyć nawet o 70%,
- w konwencjonalnych szklarniach zbiorniki buforowe wykorzystuje się do gromadzenia ciepła powstałego w czasie spalania węgla lub gazu ziemnego na potrzeby produkcji CO₂ dla roślin, natomiast w technologii BBLS uzyskuje się ten sam efekt, ale bez procesu spalania;
- podczas wentylacji tradycyjna szklarnia osiąga poziom CO₂ 450 ppm, przy jego dozowaniu 800 ppm, a w szklarni bąbelkowej istnieje możliwość utrzymania CO₂ na poziomie 1200-1400 ppm, dzięki czemu można uzyskać wzrost plonu rzędu 30-40% (Rys. 18),
- zamknięty system cyrkulacji wody znacznie zmniejsza jej zużycie (nawet o 80%),
- udowodniono naukowo, że cieplarnie BBLS dostarczają plony zużywając tylko 10-20% energii w porównaniu do szklarni konwencjonalnych,
- przy połączeniu cieplarni BBLS z biogazownią osiągalne jest: całkowite uniezależnienie się od energii z zewnątrz (poprodukcyjne odpady organiczne stają się paliwem a po przekompostowaniu składnikiem podłoża), lepsze wykorzystanie zasobów oraz wyeliminowanie nawozów mineralnych poprzez zastąpienie ich masą pofermentacyjną z produkcji biogazu (przykład: Magiczna Fabryka w Sem) [1-6, 9-12, 15, 16].



Rys. 18. Wysokie plony warzyw i grzybów w cieplarni BBLS. Pomidory w Sem uprawiane są na skalę komercyjną i sprzedawane w okolicznych marketach (Fot. L. Dawidowicz, A. Jasińska, Food to Waste to Food (F2W2F)).

Podsumowanie

Wzrastające ceny energii oraz zmieniające się przepisy związane z gospodarką energetyczną i odpadową stanowią główne zagrożenia dla rentowności obecnej, konwencjonalnej produkcji szklarniowej. Dzięki innowacyjnej technologii aktywnej cieplarni bąbelkowej BBLS możliwe jest dostarczanie żywności przez cały rok, zużywając do jej produkcji 80% mniej energii i wody, przy jednoczesnej zdolności do odzyskania aż 95% surowców w stosunku do konwencjonalnych systemów szklarniowych i konwencjonalnej metody uprawy. Realizacja tego założenia możliwa jest poprzez zintegrowanie przetwarzania odpadów z produkcji żywności, przetwarzanie biogazu oraz uprawę świeżych warzyw i grzybów w nowatorskim obiekcie szklarniowym. System uprawy i technologii opracowany przez międzynarodowy projekt „Food 2 Waste 2 Food” (F2W2F) jest więc „szklarnią przyszłości”, umożliwiającą ekologiczną produkcję warzyw i grzybów, wykorzystując energię odnawialną i ujemną emisję dwutlenku węgla [1, 2].

Literatura

- [1] Food to Waste to Food (F2W2F), *Przetwarzanie odpadów na żywność*, <http://www.katedrawarzywnictwa.edu.pl/F2W2F/>, 30.11.2023.
- [2] Food to Waste to Food (F2W2F), http://www.food2waste2food.eu/?page_id=107, 30.11.2023.

- [3] Nauka w Polsce, Ministerstwo Edukacji i Nauki, *Polscy naukowcy opracowali unikatową szklarnię – 10 razy mniejsze koszty ogrzewania*, <https://naukawpolsce.pl/aktualnosci/news,408183,polscy-naukowcy-opracowali-unikatowa-szklarnie-10-razy-mniejsze-koszty-ogrzewania.html>, 30.11.2023.
- [4] Dawidowicz L., *Aktywna cieplarnia*, *BBBLS*, nr 12/2020, WiOM. Warzywa i owoce miękkie, 45-47, 2020.
- [5] Stoknes K., Scholwin F., Krzesiński W., Wojciechowska E., Jasińska A., *Efficiency of a novel “Food to waste to food” system including anaerobic digestion of food waste and cultivation of vegetables on digestate in a bubble-insulated greenhouse.*, 56, *Waste Management*, 466-476, 2016,
- [6] Gartner Yrket, <https://gartneryrket.no/tema/energi/magiske-fabrikken-gront-skifte-as/>, 28.11.2023.
- [7] Lindum AS, <https://lindum.no>, 28.11.2023.
- [8] Science for Environment Policy, *New system to convert food waste into fertiliser for greenhouse use gives potential 95% reduction in CO2 emissions*, Issue 479, European Commission DG Environment News Alert Service, edited by SCU, The University of the West of England, Bristol, 1-2, 15.12.2016.
- [9] Den Magiske Fabrikken AS, <https://denmagiskefabrikken.no>, 28.11.2023.
- [10] *Innowacyjna technologia*, OgrodInfo.pl, <https://www.ogrodinfo.pl/nawozenie-i-technika/innowacyjna-technologia/>, 07.11.2023.
- [11] BBBLS Energy Saving Greenhouses, <https://www.bbbls.net/>, 05.11.2023.
- [12] Reklima, <https://www.reklima.no/>, 14.11.2023.
- [13] *W Poznaniu powstała szklarnia przyszłości* Ogrodnictwo.expert, <https://ogrodnictwo.expert/aktualnosci/w-poznaniu-powstala-szklarnia-przyszlosci/>, 17.11.2023.
- [14] Dawidowicz L., *Uprawa pieczarki brazylijskiej Agaricus brasiliensis i pieczarki dwuzarodnikowej Agaricus bisporus z wykorzystaniem odpadów organicznych*. W: M. Bogacka, K. Pikoń (red.). *Współczesne Problemy Ochrony Środowiska i Energetyki 2019*, Wyd: Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, Politechnika Śląska, Gliwice, 237-243, 2020.
- [15] Jasińska A., Wojciechowska E., Krzesiński W., Stoknes K., Krajewska K. *Reducing the Environmental Footprint: Processing of Organic Waste for Vegetable and Mushroom Growing, Integrated with a New Greenhouse Technology*. W: K. Pikoń, L. Czarnowska (red.). *Contemporary Problems of Power Engineering and Environmental Protection*. Wyd: Department of Technologies and Installations for Waste Management. Silesian University of Technology, Gliwice, 183-188, 2016.
- [16] Stoknes K., Wojciechowska E., Jasińska A., Gulliksen A., Tesfamichael A. A., *Growing vegetables in the circular economy; cultivation of tomatoes on green waste compost and food waste digestate*, 1215, *Acta Horticulturae*, 389-396, 2018.

Analiza i zastosowanie pozostałości po pirolizie opakowań wielomateriałowych typu Tetra Pak

Gabriela Polak¹, Paweł Baran², Jakub Szczurowski³, Katarzyna Zarębska⁴

¹Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, Wydział Energetyki i Paliw, Kraków, Polska; email: gpolak@agh.edu.pl

²Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, Wydział Energetyki i Paliw, Kraków, Polska; email: baranp@agh.edu.pl

³Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, Wydział Energetyki i Paliw, Kraków, Polska; email: szczurow@agh.edu.pl

⁴Politechnika Świętokrzyska, Wydział Inżynierii Środowiska, Geodezji i Energetyki Odnawialnej. Kielce, Polska; email: kzarebska@tu.kielce.pl

Streszczenie

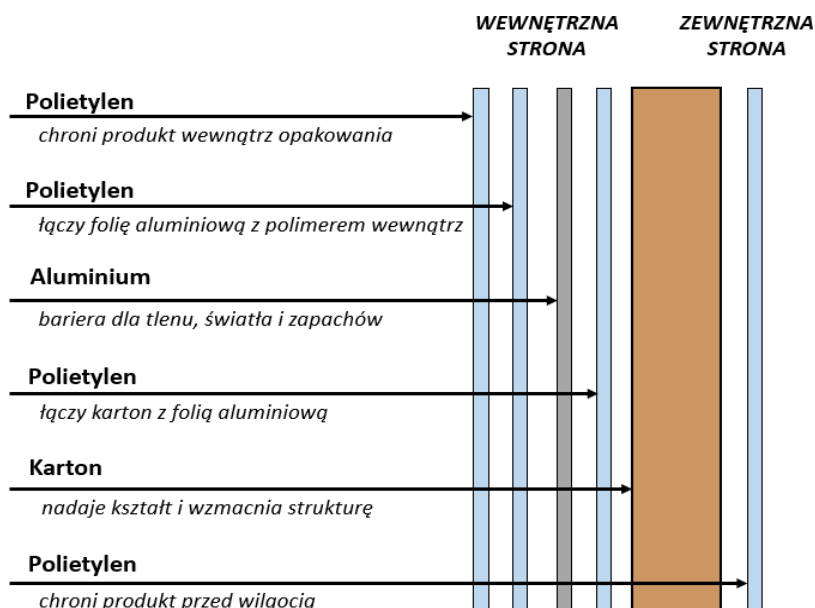
Opakowania wielomateriałowe Tetra Pak o właściwościach aseptycznych reprezentują zaawansowaną technologię pakowania żywności, stanowiąc innowacyjne rozwiązanie łączące funkcjonalność, trwałość i efektywną gospodarkę materiałami. To praktyczne zastosowanie idei zrównoważonego rozwoju i koncepcji gospodarki o obiegu zamkniętym. Zgodnie z europejską hierarchią zarządzania odpadami, opakowania Tetra Pak podlegają procesom przetwarzania i recyklingu. Choć wytworzone są z wysokiej jakości materiałów, ich recykling z uwagi na złożoną budowę stanowi wyzwanie. W celu efektywnego przetwarzania, zastosowanie procesu pirolizy, który nie tylko ma korzyści ekologiczne, ale także jest ekonomicznie opłacalny. Powstałe frakcje po procesie pirolizy mogą być skutecznie wykorzystane w kolejnych procesach technologiczno-przemysłowych, co stanowi istotny krok w kierunku zrównoważonego gospodarowania odpadami. W artykule przedstawiono analizę jakościowo-ilościową powstałych po procesie pirolizy frakcji: stałej, ciekłej i gazowej oraz przeanalizowano dostępne możliwości ich dalszego zagospodarowania.

Słowa kluczowe: opakowania wielomateriałowe, Tetra Pak, piroliza, recykling

1. Opakowania wielomateriałowe typu Tetra Pak

Terminem opakowań wielomateriałowych określa się rodzaj opakowań stworzonych z co najmniej dwóch różnych trwale połączonych ze sobą materiałów. W języku potocznym używa się terminu Tetra Pak (TP), co stanowi nawiązanie do nazwy produkującej je firmy – Tetra Pak Company [1], [2]. Jest to innowacyjne rozwiązanie, które ze względu na swoje aseptyczne właściwości znalazło największe zastosowanie w przemyśle spożywczym do przechowywania płynnej żywności [3].

Opakowania wielomateriałowe typu Tetra Pak są zbudowane z trzech zasadniczych materiałów konstrukcyjnych – papieru, folii polimerowej oraz aluminium. Warstwy te są ze sobą łączone poprzez prasowanie na gorąco [4]. Główną warstwę stanowi karton, który pełni kluczową rolę w kształtowaniu opakowania i zapewnia mu zarówno wytrzymałość, jak i stabilność, przy minimalnym wpływie na całkowitą masę produktu. Folia polimerowa chroni papier przed wilgocią i najczęściej wykonywana jest z polietylenu o niskiej gęstości. Najcieńsza warstwa – czyli aluminium zapewnia opakowaniu właściwości aseptyczne, a więc odpowiada za świeżość przechowywanych wewnątrz produktów [1], [5], [6]. Budowę opakowania Tetra Pak przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Budowa i opis funkcji warstw wielomateriałowego typu Tetra Pak [opracowanie własne]

Opakowania Tetra Pak wyróżniają się szeregiem kluczowych cech, w tym [1], [2]:

- Długa trwałość produktów – są projektowane z myślą o maksymalnym wydłużeniu czasu życia przechowywanego wewnątrz produktu, co przyczynia się do minimalizacji marnowania żywności;
- Łatwość transportu i przechowywania – lekkość opakowań ułatwia ich transport, co przyczynia się do ograniczenia szkodliwej emisji dwutlenku węgla;
- Zabezpieczenie przed promieniowaniem UV – warstwa aluminium chroni produkt przed szkodliwym promieniowaniem UV, co jest szczególnie istotne dla produktów światłoczułych;
- Ergonomiczna koncepcja – opakowania TP są zaprojektowane z myślą o wygodzie, co sprawia, że są łatwe w użytkowaniu dla konsumentów.

Opakowania wielomateriałowe typu Tetra Pak są szeroko stosowane na całym świecie i stanowią symbol zaawansowanej technologii pakowania żywności. To nowatorskie podejście łączące funkcjonalność, wytrzymałość i efektywność w zarządzaniu materiałami stanowiące przykład praktycznego zastosowania koncepcji zrównoważonego rozwoju oraz idei gospodarki o obiegu zamkniętym. Poprzez produkcję z surowców pochodzących ze zrównoważonych źródeł, wykorzystywanie energooszczędnych technologii produkcyjnych i możliwość recyklingu, opakowania te wprowadzają rozwiązania mające na celu ograniczenie negatywnego wpływu na ekosystem i środowisko naturalne, a także sprzyjają oszczędzaniu nieodnawialnych zasobów naturalnych.

Co więcej, opakowania wielomateriałowe są zgodne z europejską hierarchią zarządzania odpadami, która została wprowadzona przez Dyrektywę Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE. Celem tej dyrektywy jest maksymalizacja efektywnego wykorzystania produktów oraz minimalizacja ilości wytwarzanych odpadów poprzez hierarchizację działań. Opakowania Tetra Pak poddawane są procesom przetwarzania i recyklingu, co umożliwia odzysk surowców lub odzysk energii, co doskonale wpisuje się w założenia dyrektywy. To zrównoważone podejście do opakowań odpadowych odzwierciedla priorytety współczesnych praktyk gospodarowania odpadami.

2. Piroliza opakowań wielomateriałowych typu Tetra Pak

Do produkcji opakowań wielomateriałowych typu Tetra Pak wykorzystuje się materiały budulcowe wysokiej jakości, co daje możliwość wykorzystania ich jako źródła komponentów odzyskowych [1], [5]. Obecnie jednak większość z opakowań odpadowych jest wyrzucana i składowana, co negatywnie wpływa na środowisko naturalne [7]. Poprawę sytuacji środowiskowej może zapewnić efektywniejsze zarządzanie odpadami opakowaniowymi oraz poddanie ich procesom przetwarzania i recyklingu [1]. Niemniej jednak złożona, wielowarstwowa struktura opakowań wielomateriałowych sprawia, że proces recyklingu staje się problematyczny [8].

Opakowania Tetra Pak mogą być poddane procesowi recyklingu jako całość lub po uprzednim oddzieleniu kartonu od pozostałych warstw [9]. Powszechniej stosowanym rozwiązaniem jest przeróbka opakowań jako całości, co pozwala na odzyskanie głównego materiału budulcowego – celulozy z warstwy papierowej, która stanowi ponad 70% masy całego opakowania. Należy jednak zaznaczyć, że metoda ta nie umożliwi odzyskania materiałów z pozostałych warstw opakowań [2]. Z kolei wprowadzenie etapu rozdzielania połączonych warstw przed recyklingiem znacząco wydłuża czas trwania i zwiększa koszty procesu [1], [5].

Poszukiwania bardziej efektywnych i zrównoważonych rozwiązań w recyklingu opakowań wielomateriałowych skłaniają do eksploracji nowych metod. Jednym z potencjalnych podejść jest zastosowanie procesu pirolizy – technologii, która jest zarówno prosta i praktyczna oraz korzystna z perspektywy środowiskowej i ekonomicznej [1], [10].

Piroliza to proces, podczas którego substancje organiczne ulegają degradacji w wysokiej temperaturze i bez dostępu do powietrza. Proces można podzielić na dwa zasadnicze etapy – degradację papieru (celulozy), która zachodzi w temperaturze około 200-400°C oraz odgazowanie polimeru w temperaturze 380-515°C. W rezultacie każdego z tych etapów powstają różnorodne produkty [1], [7]. Finalnie otrzymuje się trzy frakcje produktów – stałe, ciekłe i gazowe, które można poddawać dalszej przeróbce i wykorzystywać w innych procesach technologicznych [8], [11].

3. Analiza ilościowo-jakościowa pozostałości po pirolizie opakowań wielomateriałowych typu Tetra Pak

Badaniom poddano pozostałości po pirolizie opakowań wielomateriałowych typu Tetra Pak pochodzące z czynnego zakładu przemysłowego.

3.1. Frakcja stała

Powstała w trakcie pirolizy frakcja stała (rys. 2) została poddana następującym analizom:

- metoda adsorpcyjnej spektrometrii atomowej – w celu oznaczenia zawartości cynku, żelaza i magnezu;
- metoda grawimetryczna – w celu oznaczenia zawartości krzemu;
- metoda miareczkowa – w celu oznaczenia zawartości glinu całkowitego oraz glinu metalicznego;
- metoda spektrometrii IR po spaleniu – w celu oznaczenia zawartości węgla.

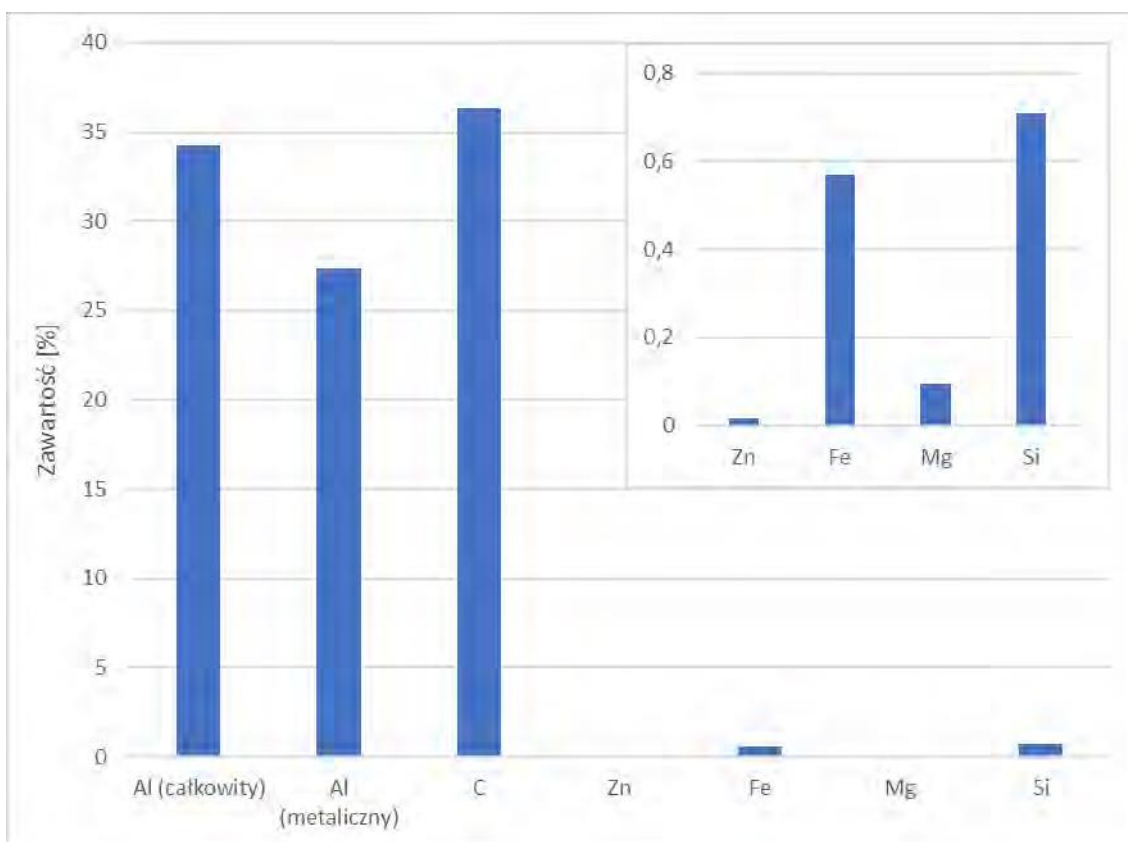


Rys. 2. Uzyskana w procesie pirolizy frakcja stała [źródło własne]

Wyniki analizy przedstawiono w tabeli 1 i na rysunku 3:

Tab. 1. Wyniki analizy jakościowo-ilościowej frakcji stałej pozostałej po pirolizie opakowań wielomateriałowych typu Tetra Pak

Składnik	Zawartość [%]
Al (całkowity)	34,22
Al (metaliczny)	27,34
Zn	0,017
Fe	0,57
Mg	0,095
Si	0,71
C	36,3



Rys. 3. Wyniki analizy jakościowo-ilościowej frakcji stałej pozostałej po pirolizie opakowań wielomateriałowych typu Tetra Pak

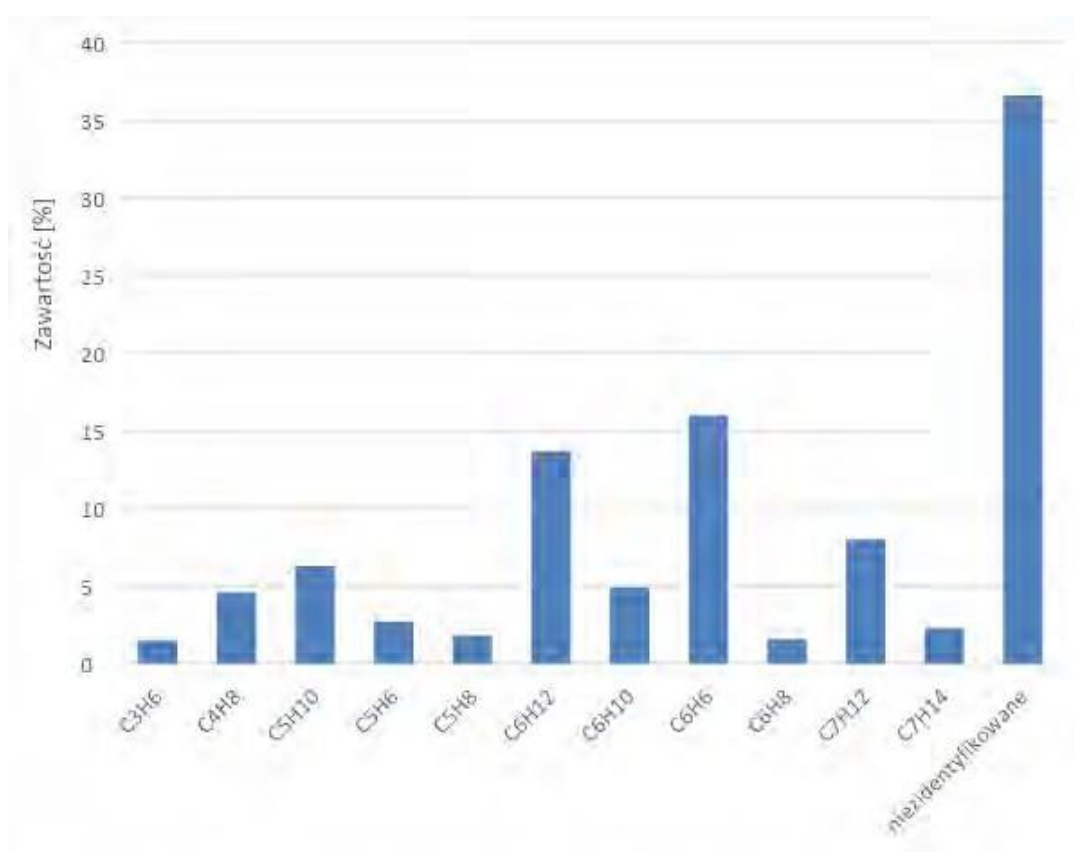
3.2. Frakcja ciekła

W celu zidentyfikowania związków obecnych w próbce frakcji ciekłej posłużono się techniką chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS). Następnie, przy użyciu metody chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (GC-FID) określono ilościowe stężenia zidentyfikowanych związków.

Wyniki analiz zostały przedstawione przedstawiono w tabeli 2 i na rysunku 4:

Tab. 2. Wyniki analizy jakościowo-ilościowej frakcji gazowej pozostałej po pirolizie opakowań wielomateriałowych typu Tetra Pak

Składnik	Zawartość [%]
C ₃ H ₆	1,5
C ₄ H ₈	4,6
C ₅ H ₁₀	6,3
C ₅ H ₆	2,7
C ₅ H ₈	1,8
C ₆ H ₁₂	13,7
C ₆ H ₁₀	4,9
C ₆ H ₆	16
C ₆ H ₈	1,6
C ₇ H ₁₂	8
C ₇ H ₁₄	2,3
niezidentyfikowane	36,6



Rys. 4. Wyniki analizy jakościowo-ilościowej frakcji ciekłej pozostałej po pirolizie opakowań wielomateriałowych typu Tetra Pak

Wyniki analizy wskazują na obecność istotnych ilości węglowodorów nienasyconych, takich jak alkeny, cykloalkeny i alkadieny, co stanowi charakterystykę pozostałości po procesie pirolizy. Z uwagi na obecność benzenu i alkadienów, mieszanka powinna być uznana za substancję toksyczną o potencjalnym działaniu rakotwórczym.

3.3. Frakcja gazowa

Przed przystąpieniem do analizy, próbkę ogrzano do temperatury około 30°C, w celu ewentualnego odparowania i desorpcji wyżej wrzących składników. Analizę frakcji gazowej przeprowadzono metodą chromatografii gazowej.

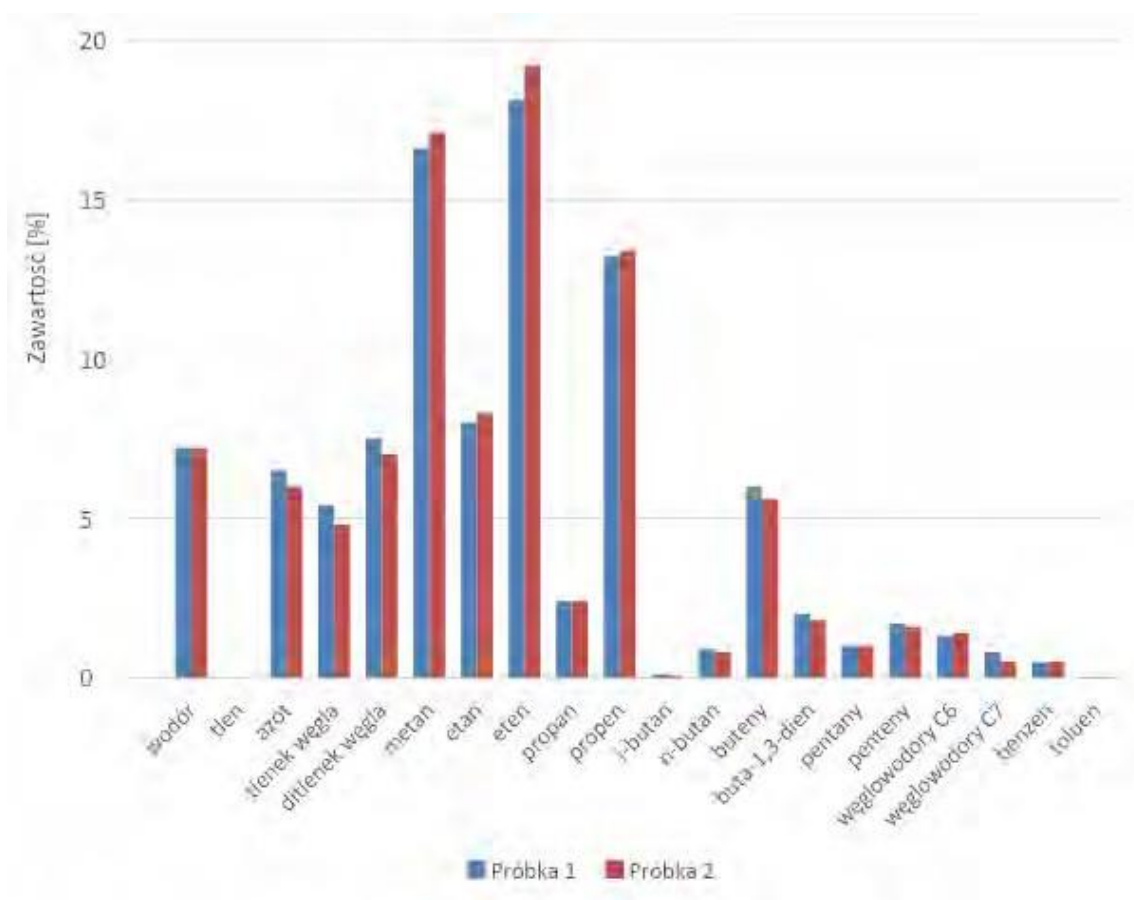
Do oznaczenia węglowodorów aromatycznych wykorzystano chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID) oraz kolumną TCPE. Do oznaczenia gazowych węglowodorów wykorzystano GC-FID z

kolumną Al_2O_3 dezaktywowaną K_2CO_3 . Dodatkowo, dla potwierdzenia ewentualnej obecności tlenu, wykonano analizę z wykorzystaniem kolumny pakowanej z sitami 5A (1m, 2mm), która pozwala na oddzielenie tlenu od azotu. Do analiz wykorzystano argon jako gaz nośny.

Wyniki uzyskane w trakcie analiz przedstawiono w tabeli 3 i na rysunku 5:

Tab. 3. Wyniki analizy jakościowo-ilościowej frakcji gazowej pozostałej po pirolizie opakowań wielomateriałowych typu Tetra Pak

Składnik	Próbka 1	Próbka 2
	Zawartość [% obj.]	Zawartość [% obj.]
wodór	7,2	7,2
tlen	Ślady	Ślady
azot	6,5	6,0
tlenek węgla	5,4	4,8
ditlenek węgla	7,5	7,0
metan	16,6	17,1
etan	8,0	8,3
eten	18,1	19,2
propan	2,4	2,4
propen	13,2	13,4
i-butan	0,1	0,06
n-butan	0,9	0,8
buteny	6,0	5,6
buta-1,3-dien	2,0	1,8
pentany	1,0	1,0
penteny	1,7	1,6
węglowodory C6	1,3	1,4
węglowodory C7	0,8	0,5
benzen	0,48	0,50
toluen	0,03	0,03



Rys. 5. Wyniki analizy jakościowo-ilościowej frakcji gazowej pozostałej po pirolizie opakowań wielomateriałowych typu Tetra Pak

4. Możliwości zastosowania pozostałości po pirolizie opakowań wielomateriałowych typu Tetra Pak

W literaturze można odnaleźć odniesienia do procesu pirolizy opakowań wielomateriałowych. Większość z nich koncentruje się na manewrowaniu parametrami procesowymi – tj. temperatura końcowa procesu, szybkość przyrostu temperatury, czas przebywania próbki w piecu, masa początkowa wsadu i poziom rozdrobienia materiału. Dostępne są również informacje na temat modyfikacji procesu pirolizy poprzez zmianę atmosfery z azotu na dinitlenek węgla [11], [12] lub poprzez wprowadzenie do układu katalizatora [12], [13]. Badania parametrów procesowych i zależności pomiędzy nimi mają na celu osiągnięcie optymalnych korzyści środowiskowych, jak i ekonomicznych.

Istnieje ograniczona ilość badań dotyczących pozostałości po pirolizie opakowań wielomateriałowych. W przeprowadzonych wstępnych badaniach zauważamy obiecującą ścieżkę przetwarzania opakowań Tetra Pak z wykorzystaniem procesu pirolizy, która posiada potencjał do adaptacji na skalę przemysłową. Taki rozwój może przynieść korzyści zarówno środowiskowe, jak i ekonomiczne. Powstałe w procesie pirolizy frakcje – stała, ciekła i gazowa mają duży potencjał przerobczy i mogą pełnić rolę prekursorów w dalszych procesach technologicznych. Takie podejście doskonale wpisuje się w ideę gospodarki o obiegu zamkniętym i przyczynia do oszczędzania ubożających zasobów naturalnych.

Dominującymi składnikami frakcji stałej są węgiel i glin, stanowiąc tym samym najbardziej wartościowe elementy pod względem możliwości odzysku materiałów. Praktycznym sposobem zagospodarowania organicznej pozostałości węglowej jest skierowanie jej do procesów spalania, zarówno w formie samodzielnej, jak i współspalania. Warto jednak zauważyć, że węgiel ten posiada również potencjał w produkcji węgla aktywnego, który może być wykorzystywany w procesach sorpcyjnych [4]. Proces wytwarzania aluminium jest bardzo energochłonny oraz generuje wysokie koszty. Dlatego też rozważa się odzysk glinu z frakcji stałej po pirolizie opakowań wielomateriałowych jako obiecującą ścieżkę pozyskiwania tego cennego surowca [1], [2].

Ze względu na skład ilościowo-jakościowy frakcji ciekłej, należy traktować tę mieszaninę jako niebezpieczną i skrajnie łatwopalną. Temperatura wrzenia frakcji ciekłej jest bliska temperaturze pokojowej i z tego względu mieszanie jej z olejem kierowanym do procesów spalania nie jest zalecane. Znaczne różnice w temperaturach wrzenia mogą skutkować pienieniem się oleju w trakcie podgrzewania. Zagospodarowanie frakcji ciekłej może być problematyczne. Nie posiada ona innej wartości niż wartość energetyczna, a jej niska temperatura wrzenia utrudnia jej wykorzystanie w procesach spalania lub współspalania [8].

Najbardziej efektywnym sposobem wykorzystania frakcji gazowej wydaje się być zastosowanie jej w roli paliwa. Można wykorzystać ją nawet w tym samym ciągu technologicznym i zastosować do ogrzewania reaktorów do procesu pirolizy [9].

5. Podsumowanie

W pracy skoncentrowano się na analizie pirolizy zużytych opakowań Tetra Pak, które stanowią istotną frakcję odpadów komunalnych na skalę światową. Celem było przeprowadzenie badań mających na celu zrozumienie, jak skutecznie zagospodarować pozostałości powstałe w procesie pirolizy – frakcji stałej, ciekłej i gazowej.

Badania dotyczące pirolizy opakowań wielomateriałowych Tetra Pak dają obiecujące możliwości, zarówno z perspektywy ochrony środowiska, jak i efektywności ekonomicznej. Opakowania Tetra Pak wykonane są z wysokiej jakości materiałów i stanowią potencjalne źródło komponentów odzyskowych. Jednak ich wielowarstwowa struktura utrudnia skuteczny proces recyklingu. Aktualnie stosowane metody mają jednak wady i ograniczenia, co prowadzi do niepełnego wykorzystania potencjału opakowań Tetra Pak.

Proces pirolizy opakowań Tetra Pak może być brany pod uwagę jak perspektywiczne rozwiązanie w obszarze gospodarki odpadami. Frakcje stała, ciekła i gazowa, wytworzone w wyniku tego procesu, posiadają znaczny potencjał do dalszego przetwarzania. Frakcja stała, bogata w węgiel i glin, stanowi cenny surowiec, z których można odzyskać wartościowe elementy. Węgiel może znaleźć zastosowanie w procesach spalania lub do produkcji węgla aktywnego, używanego w procesach sorpcyjnych, podczas gdy odzyskanie glinu jest istotne z uwagi na koszty związane z produkcją aluminium. Frakcja ciekła, mimo łatwopalności, może stanowić potencjalne paliwo, choć ze względu na obecność związków toksycznych, należy bezpiecznie ją zagospodarować. Frakcja gazowa również może być efektywnie wykorzystywana jako paliwo nawet w tym samym ciągu technologicznym. Te rozwiązania przyczyniają się do zrównoważonego wykorzystania produktów powstałych w wyniku procesu pirolizy.

Podsumowując, piroliza opakowań wielomateriałowych typu Tetra Pak otwiera nowe możliwości w zakresie efektywnego przetwarzania odpadów i odzyskiwania wartościowych surowców. Jednak przed pełną implementacją tego procesu konieczne są dalsze badania i prace nad optymalizacją parametrów, bezpieczeństwem procesu oraz zastosowaniami praktycznymi uzyskanych frakcji.

Podziękowania

Projekt został zrealizowany w ramach programu OPUS 2022. Badania zostały w całości sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki, numer grantu OPUS-22 UMO-2021/43/B/ST8/1636.

Literatura

- [1] N. M. Zúñiga-Muro *et al.*, *Recycling of Tetra pak wastes via pyrolysis: Characterization of solid products and application of the resulting char in the adsorption of mercury from water*, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.125219, *J Clean Prod*, vol. 291, 2021.
- [2] K. Klejnowska and D. Lewandowski, *Aluminum Recovery From Multimaterial Tetra-Pak Waste Pyrolysis*, *Civil and Environmental Engineering Reports*, doi: 10.2478/ceer-2019-0004, vol. 29, no. 1, 2019.
- [3] A. G. Gallego and N. Georgantzis, *Multiproduct activity and competition policy: The Tetra Pak case*, *European Journal of Law and Economics*, doi: 10.1007/BF00149084, vol. 3, no. 1, 1996.
- [4] H. Huo, Y. Ma, and X. Wang, *Recovery of Aluminum and Preparation of Porous Carbon from Tetra Pak Waste*, doi: 10.1002/slct.202004624, *ChemistrySelect*, vol. 6, no. 8, 2021.

- [5] H. Raclavská *et al.*, *Possibilities of the utilization of char from the pyrolysis of tetrapak*, doi: 10.1016/j.jenvman.2018.05.002, *J Environ Manage*, vol. 219, 2018.
- [6] H. Raclavská, H. Škrobánková, P. Pavlík, and V. Sassmanová, *The Properties of Material from Recov* vol. 832, 2016.
- [7] C. H. Wu and H. S. Chang, *Pyrolysis of tetra pack in municipal solid waste*, doi: 10.1002/jctb.404, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 76, no. 8, 2001.
- [8] E. K. Jasim, M. J. Zaiter, I. K. Hassan, E. M. Jassar, and Z. T. Salman, *Pyrolysis of waste tetra pack*, *Plant Arch*, vol. 20, 2020.
- [9] J. Zawadiak, *Tetra Pak Recycling – Current Trends and New Developments*, doi: 10.11648/j.ajche.20170503.12, *American Journal of Chemical Engineering*, vol. 5, no. 3, 2017.
- [10] J. Haydary, D. Susa, and J. Dudáš, *Pyrolysis of aseptic packages (tetrapak) in a laboratory screw type reactor and secondary thermal/catalytic tar decomposition*, doi: 10.1016/j.wasman.2013.01.031, *Waste Management*, vol. 33, no. 5, 2013.
- [11] H. Huo and Y. Ma, *TG/DTA-FTIR study on total resource recovery from Tetra Pak waste by pyrolysis under a CO₂ environment*, doi: 10.3184/146867818X15233705894437, *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*, vol. 43, no. 3–4, 2018.
- [12] Y. Ma, *Changing Tetra Pak: From waste to resource*, doi: 10.3184/003685018x15215434299329, *Sci Prog*, vol. 101, no. 2, 2018.
- [13] M. Z. Siddiqui, T. U. Han, Y. K. Park, Y. M. Kim, and S. Kim, *Catalytic pyrolysis of tetra pak over acidic catalysts*, doi: 10.3390/catal10060602, *Catalysts*, vol. 10, no. 6, 2020.

Analiza możliwości zastosowania szkła odpadowego jako składnika betonu

Monika Czop¹, Beata Łazniewska-Piekarczyk², Elwira Zajusz-Zubek³, Wojciech Biss⁴, Wiktoria Boroń⁵, Dominik Czech⁶, Hanna Gadomska⁷, Wiktor Kitaszewski⁸, Amelia Wiśniowska⁹

¹Politechnika Śląska/ Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki/ Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów/ Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, adres email: monika.czop@polsl.pl

²Politechnika Śląska/ Wydział Budownictwa/ Katedra Procesów Budowlanych i Fizyki Budowli/ Akademicka 5, 44-100 Gliwice, adres email: beata.lazniewska-piekarczyk@polsl.pl

³Politechnika Śląska/ Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki/ Katedra Ochrony Powietrza/ Konarskiego 22B, 44-100 Gliwice, adres email: elwira.zajusz-zubek@polsl.pl

⁴Politechnika Śląska/ Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki/ Gospodarka obiegu zamkniętego/ Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, adres email: wojcbis993@student.polsl.pl

⁵Politechnika Śląska/ Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki/ Inżynieria Środowiska/ Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, adres email: wb304208@student.polsl.pl

⁶Politechnika Śląska/ Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki/ Gospodarka obiegu zamkniętego/ Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, adres email: domicze075@student.polsl.pl

⁷Politechnika Śląska/ Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki/ Inżynieria Środowiska/ Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, adres email: hanngad633@student.polsl.pl

⁸Politechnika Śląska/ Wydział Budownictwa/ Akademicka 5, 44-100 Gliwice, adres email: wiktkit147@student.polsl.pl

⁹Politechnika Śląska/ Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki/ Inżynieria Środowiska/ Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, adres email: aw302214@student.polsl.pl

Streszczenie

W niniejszym artykule opisano możliwości zastosowania odpadowego szkła w budownictwie. Materiał użyty do badań jest odpadem szklanym z możliwymi wtrąceniami takimi jak: porcelana, lustra oraz innymi pochodzącymi z systemu zbiórki organizowanego w zabudowie wysokiej. Szkło jest materiałem, który w całości może zostać poddany obróbce i względnie łatwo jest je ponownie wykorzystać. Recykling szkła nie wpływa na jego jakość- jest tak samo wytrzymałe i zachowuje wszystkie swoje pierwotne właściwości. W artykule rozpatrywane będą dwa kierunki: zastosowanie szkła w betonie jako częściowego zamiennika kruszywa drobnego oraz zastosowanie szkła w betonie jako składnik cementu.

Słowa kluczowe: odpad, szkło, ponowne wykorzystanie, dodatki, beton

1. Wstęp

Ciągły rozwój gospodarczy, konsumpcjonizm oraz wzrost statusu społecznego przyczyniają się do coraz większej ilości generowanych odpadów. W przypadku odpadów z szkła wyróżniamy: odpady szklane z gospodarstw domowych, są to wszelkiego rodzaju, opakowania po napojach i żywności, w przypadku takich odpadów, mamy do czynienia z całkowitym recyklingiem. Kolejną dużą dziedziną skąd pochodzi odpad szklany jest szkło techniczne z przyrządów elektrotechnicznych jak i przyrządów laboratoryjnych, oraz szkło medyczne pochodzące z zużywalnych naczyń laboratoryjnych i pojemników na leki. Również tutaj odpad pochodzący z tego rodzaju przemysłu, może zostać ponownie wykorzystany przez huty szkła. Wyżej wymienione odpady szklane nadają się do ponownego wykorzystania. Jednym z sposobów ponownego wykorzystania odpadu jest wykonanie nowych opakowań. Produkcja odbywa się w taki sposób, że huta szkła wykorzystuje tłuczkę odpadu szklanego jako wsad do produkcji nowych opakowań szklanych. Niestety nie każdy odpad szklany można wykorzystać w taki sposób w hucie. Odpady szklane pochodzące z wyburzeń zabudowy wielorodzinnej, posiadają domieszki ceramiki, luster bądź innych odpadów znajdujących się na placu rozbiórki podczas wyburzenia obiektu budowlanego.

W takim przypadku huty szkła odmawiają przyjęcia takiego materiału w celach recyklingu z względu na występujące w nim domieszki. Odpady muszą być przygotowane do ponownego użycia, a następnie poddane recyklingowi lub innym procesom recyklingu, w tym odzyskiwaniu energii. Ostatecznym elementem hierarchii gospodarki odpadami

jest ich unieszkodliwianie lub przetworzenie ponowne. Z perspektywy gospodarki o obiegu zamkniętym, należy szukać nowych możliwości wykorzystania tego typu materiału w przemyśle. Nowe modele biznesowe stanowią szansę na ich optymalne wykorzystanie. Takim sposobem optymalnego wykorzystania, ukazanego w artykule jest użycie odpadu szkła z wyburzeń obiektów zabudowy wielorodzinnej, które jest zanieczyszczone różnymi substancjami, innymi rodzajami szkła czy porcelany. W niniejszym artykule zostaną przedstawione dwa możliwe rozwiązania, wykorzystanie takiego odpadu w produkcji cementu. Pierwsza część artykułu zostanie poświęcona zagadnieniu wykorzystania szkła odpadowego jako kruszywa drobnego w betonie. Natomiast druga część artykułu związana będzie z analizą odpadu szklanego zastosowanego jako częściowy zamiennik mączki w celu produkcji betonu. Zaprezentowane podejście jest proekologiczne, ponieważ odpad jest eliminowany z środowiska przy jednoczesnym zachowaniu rezerwy surowców. Proponowane rozwiązanie wpisuje się w kierunek neutralności klimatycznej i gospodarki o obiegu zamkniętym.

2. Kierunki wykorzystania szkła odpadowego w betonie

Szkło jest powszechnie używanym materiałem w codziennym życiu, a znaczna jego część jest wykorzystywana do produkcji szkła oświetleniowego oraz opakowaniowego. Wzrost gospodarczy i proces urbanizacji skutkują znacznym zwiększeniem wykorzystania szkła w różnych obszarach budownictwa, takich jak elementy elewacyjne, szyby okienne czy oświetlenie. Jednakże, ten rozwój sprawił, że ilość odpadów szklanych znacząco wzrosła.

Problem zagospodarowania szklanej stłuczki stał się pilnym wyzwaniem w wielu krajach na całym świecie. Na przykład, w 2005 roku w USA wygenerowano około 12,15 miliona ton odpadów szklanych, z czego jedynie 2,18 miliona ton było poddane recyklingowi. W Polsce średnio każdy mieszkaniec rocznie generuje 18 kg szklanej stłuczki, a ilość ta stale rośnie. Szacuje się, że rocznie powstaje około 900 000 ton stłuczki szklanej, jednak w 2004 roku zaledwie 300 000 ton zostało poddane odzyskowi. Większość tej stłuczki trafia na składowiska, co może prowadzić do braku możliwości składowania jej w ciągu najbliższych dziesięciu lat.

W Polsce, podobnie jak w wielu innych krajach, podejmuje się działania mające na celu odzyskiwanie, mielenie i ponowne wykorzystywanie szkła w procesie produkcji. Efektywność tego procesu zależy od skuteczności segregacji odpadów szklanych oraz od ograniczeń związanych z ponownym wykorzystaniem, takich jak zanieczyszczenia chemiczne, obecność metali ciężkich czy zabarwienie szkła. Te czynniki mogą wykluczać stłuczkę jako surowiec do produkcji szkła bezbarwnego. Ponadto utylizacja stłuczki szklanej wiąże się z wysokimi kosztami.

Opisane wyżej wyzwania stanowią motywację do poszukiwania alternatywnych możliwości wykorzystania odpadów szklanych, co może przyczynić się do zrównoważonego zarządzania zasobami i ograniczenia negatywnego wpływu na środowisko [1].



Rys. 1. Kierunki wykorzystania szkła odpadowego w budownictwie.

2.1 Szkło odpadowe jako zamiennik kruszywa drobnego.

Szkło odpadowe o większym uziarnieniu może pełnić rolę kruszywa w konstrukcjach. Jednakże, w tej formie, niepożądana jest jego znaczna aktywność chemiczna, która może skutkować degradacją betonu w wyniku reakcji alkalia-krzemionka (ASR) lub korozji. Stopień tej aktywności zależy od składu chemicznego i uziarnienia szkła, dlatego w naszych badaniach wykorzystujemy drobno zmielone szkło odpadowe.

W wyniku wykonanych badań [2] stwierdzono, że w normalnych warunkach testowych, mielone szkło do wielkości ziaren 300 mikrometrów niekoniecznie wywołuje szkodliwą reakcję alkalia-krzemionka w betonie, w przeciwieństwie do szkła w postaci ziaren o wielkości, jak ziarna np. piasku.

Ponadto w badaniach [2] wykazano, że zastosowanie stłuczki szklanej jako zamiennik piasku w zaprawie cementowej wpływa na obniżenie płynności zaprawy, co może świadczyć o wyższej wodorzędności stłuczki szklanej niż dla piasku normowanego.

Podczas używania takich materiałów konieczne jest świadome unikanie dodawania składników, które mogą niekorzystnie wpływać na beton i obniżyć jego trwałość. Szczególnie niebezpieczne byłoby uwzględnienie w składzie betonu substancji wywołujących jego korozję wewnętrzną [2]. Degradacja w wyniku tego procesu może być bardziej ryzykowna niż ta spowodowana czynnikami środowiskowymi, ponieważ może zachodzić jednocześnie w całej objętości betonu, nie ograniczając się jedynie do jego powierzchni.

Czynniki, które potencjalnie występują w materiałach odpadowych mogą negatywnie wpływać na trwałość kompozytów cementowych, to między innymi siarczany, chlorki oraz reaktywna krzemionka. Przykładem odpadu, który może zawierać w sobie reaktywną krzemionkę w całej swojej strukturze, jest szkło odpadowe. Dlatego ważne jest, aby zwracać uwagę na skład stosowanych materiałów, aby uniknąć potencjalnych zagrożeń dla trwałości betonowych kompozytów.

2.2 Szkło odpadowe jako składnik cementu inny niż klinkier portlandzki w betonie.

Wytwarzanie cementu opiera się obecnie na produkcji cementów wysokoklinkierowanych, co oznacza, że cement powstaje z przemiału klinkieru wraz z dodatkami. Do wyprodukowania półproduktu cementu potrzebna jest energia elektryczna, która jest niezbędnym elementem procesu rozdrabniania i mielenia surowców, przesyłania dużych ilości gazów i materiałów oraz do mielenia cementu.

Zapotrzebowanie na cement rośnie, co wiąże się z wzrostem zapotrzebowania na energię elektryczną. Zużycie energii generuje negatywne efekty środowiskowe takie jak zanieczyszczenie powietrza, produkcja gazów cieplarnianych. Problemu zużycia energii nie rozwiązuje wprowadzanie technologii umożliwiającej wychwytywanie dwutlenku węgla. Rozwiązaniem tej kwestii jest zmiana składników na etapie produkcyjnym.

Nieprzerwanie trwają badania nad opracowaniem wiążącego materiału, który pomyślnie zastąpi cement. Potwierdzonymi i zarazem najpopularniejszymi tworzywami, które pozwalają uzyskać pełnowartościowy beton są popioły lotne pochodzące z procesu spalania węgla, granulowany żużel powstały przy produkcji stali. Wykorzystanie takich materiałów ogranicza zużycie surowców naturalnych oraz emisję gazów, głównie dwutlenku węgla.

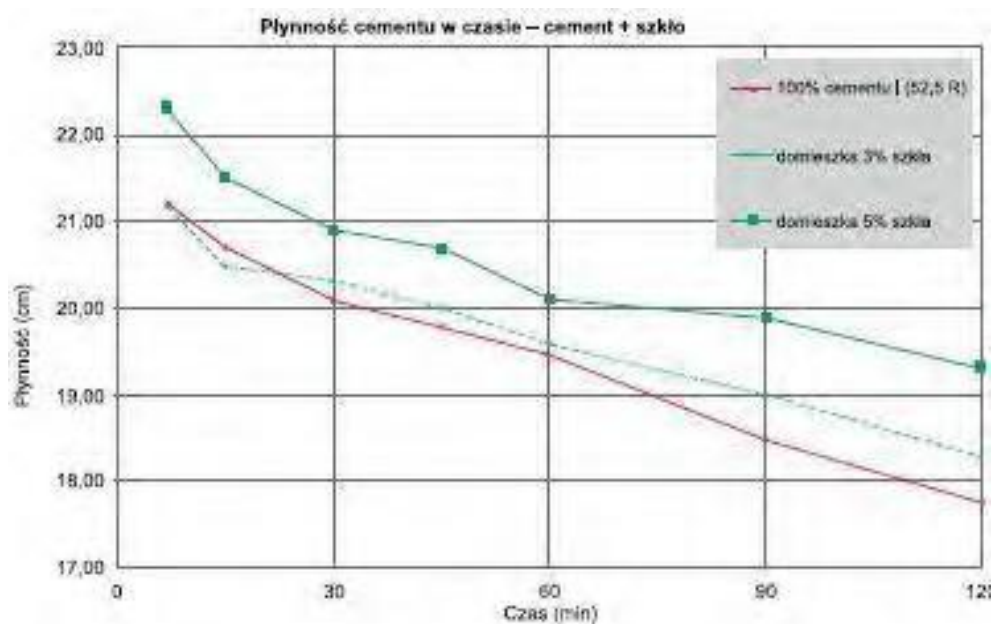
Duża energochłonność procesu produkcji cementu pozostaje nierozwiązaną kwestią przy zastosowaniu wymienionych materiałów- produktów spalania odpadów i węgla. Ponadto ze wspomnianymi zamiennikami klinkieru wiążą się inne kwestie. Jedną z nich jest trudność z ogólną dostępnością tych tworzyw ze względu na zmniejszenie się udziału tradycyjnych elektrowni w procesie wytwarzania energii elektrycznej. Drugą kwestię stanowi transport wspomnianych materiałów.

Proponowanym rozwiązaniem tych kwestii jest wprowadzenie mielonej stłuczki szklanej do cementu. Głównym aspektem wzbogacenia cementu o stłuczkę szklaną jest obniżenie emisji dwutlenku węgla na etapie procesu produkcji cementu. Produkcja klinkieru pochłania zdecydowanie więcej energii niż wytworzenie stłuczki szklanej.

Korzyści płynące z zastosowania mączki jako wypełniacza mieszanki betonowej to między innymi zwiększona wytrzymałość początkowa, zwiększona odporność korozyjna, zmniejszona nasiąkliwość. Mączka zapewnia lepszą urabialność i reologię mieszanki betonowej. Szkło odpadowe o większym uziarnieniu może być stosowane jako kruszywo. Szkło w formie kruszywa posiada niepożądaną aktywność chemiczną, która może powodować degradację betonu na skutek reakcji alkalia-krzemionka. W wyniku tej reakcji dojdzie do reakcji utlenienia zbrojenia, co spowoduje pojawienie się rdzy.

W projekcie HISER przeprowadzono szereg badań, w którym wykazano główną zaletę wzbogacenia składu o stłuczkę szklaną jest płynność produkowanego cementu. Właściwość ta została zbadana również przez grupę Lafarge Holcim i wykazano, że dodatki szklane wpływają pozytywnie na urabialność cementu poprzez wzrost jego płynności. Efekt ten sprawia, że mieszanka betonowa wypełnia deskowanie w sposób równomierny bez udziału luz z

zmniejszonym udziałem, używania wibratorów w celu zagęszczenia mieszanki, co powoduje zmniejszenie zużycia energii i zasobów ludzkich.



Rys. 2. Wykres opracowany przez Lafarge Holcim przedstawiający płynność cementu tradycyjnego oraz cementu zawierającego stłuczkę szklaną [3].

W artykule [1] zostały opublikowane oraz opracowane wyniki badań na zaczynach wykonanych ze spoiw, których głównym składnikiem była mielona stłuczka szklana, cement portlandzki oraz wapno. Celem przeprowadzonego doświadczenia było określenie wpływu dodatku mielonej stłuczki szklanej na właściwości stwardniałych zaczynów po długim okresie dojrzewania: 28, 90 i 180 dniach.

Badane szkło było szkłem krzemianowym sodowo- magnezowym, zmielone zostało do powierzchni właściwej 3600 cm²/g. Do przygotowania spoiw użyto cement CEM I 52,5R wg. PN-EN 197-1 o powierzchni właściwej 4400 cm²/g³ i ciężarze właściwym 3,14 g/cm³. Do badań dodawano również wapno hydratyzowane.

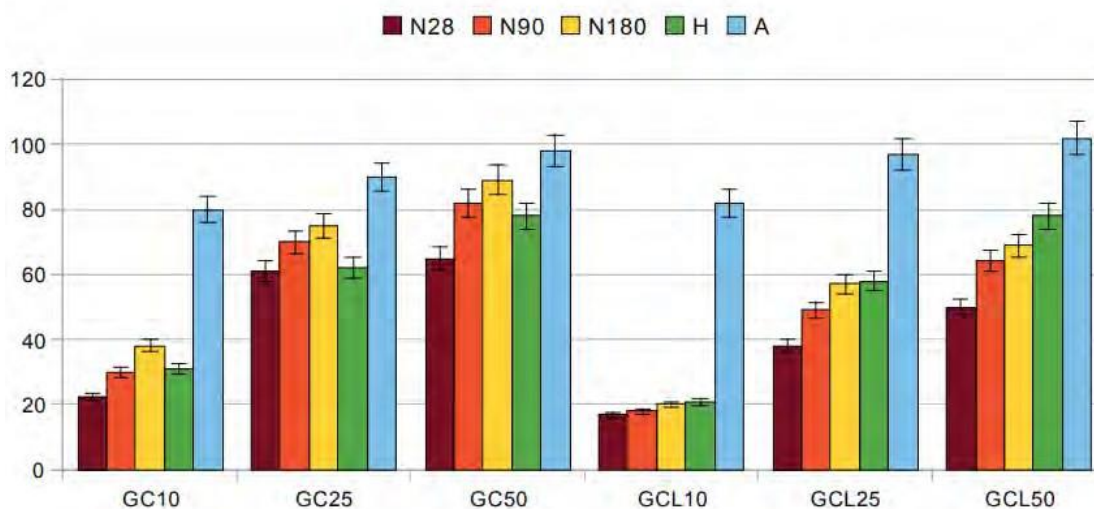
Tab. 1. Skład chemiczny stłuczki szklanej oraz cementu [1]

Tlenek	Stłuczka szklana	Cement
	Udział %	
SiO ₂	71,9	21,86
Al ₂ O ₃	1,6	5,08
CaO	0,7	63,44
MgO	10,3	2,52
Na ₂ O	14,8	0,9
BaO	0,6	n.d.

Tab. 2. Skład spoiw [1]

Oznaczenie próbek na potrzebę badań [1]	Stłuczka szklana	Cement	Wapno
	Udział, % masowy		
GC10N	90	10	0
GC25N	75	25	0
GC50N	50	50	0
GCL10N	80	10	10
GCL25N	65	25	10
GCL50N	40	50	10

Po upływie wspomnianego czasu, tj. po 28, 90 i 180 dniach oznaczono wytrzymałość na ściskanie zaczynów wykonanych ze spoiw przedstawionych w Tab. 2. Wykazano, że wszystkie badane zaczyny charakteryzują się wysoką wytrzymałością na ściskanie. W badanych zaczynach nie odnotowano szkodliwego wpływu ekspansywnych produktów reakcji ASR. Dodatek wapna wpływa niekorzystnie na wytrzymałość zaczynów, wszystkie próbki z dodatkiem wapna wykazują niższą wytrzymałość niż te bez jego dodatku. W artykule odnotowano największy wzrost wytrzymałości w sytuacji próbek z 25% dodatkiem cementu. W wspomnianym artykule przedstawiono wykres zależności wytrzymałości od czasu dojrzewania Rys. 3, po którym stwierdzono aktywność stłuczki szklanej i jej znaczący wpływ na przyrost wytrzymałości w czasie.



Rys. 3. Wytrzymałość na ściskanie badanych próbek po 28,90 i 180 dniach dojrzewania wyrażone w MPa [1].

Na podstawie informacji przedstawionych w artykule [1], stwierdzono, iż mielona stłuczka szklana wykazuje aktywność pucolanową, przez co badane zaczyny wykazują wzrost wytrzymałości. Otrzymana wytrzymałość spoiw umożliwia zastosowanie ich w wielu technologiach.

Badania wpływu zmielonej stłuczki szklanej opracowano również w artykule pt. *Wpływ stosowania szkła odpadowego na właściwości zaprawy* [2]. Do badań zastosowano barwione w formie mączki szklanej o uziarnieniu poniżej 0,125 mm jako zamiennik cementu. W badaniach opisanych w artykule cement zastąpiono w 20% przez mączkę szklaną.

Do wykonania spoiwa użyto cementu CEM I 42, 5R. Mączkę szklaną pozyskano w wyniku kruszenia i mielenia opakowań szklanych ze szkła brązowego. Mielenia szkła dokonywano w młynku kulowym ze stalowymi kulami. Podczas badań spoiwa z dodatkiem mączki szklanej określono wpływ stosowania tego dodatku na początek czasu wiązania na podstawie metodyki normy PN-EN 196-3 oraz na przemiany fazowe. Przemiany fazowe zachodzące w okresie 28 dni badano metodyką fraktometrii rentgenowskiej z wykorzystaniem dyfraktometru Empyrean.

Tab. 3. Wyniki badania początku czasu wiązania spoiwa [2].

Spoiwo	Początek czasu wiązania [min]
Cement CEM I 42,5 R	415
Spoiwo cementowe z mączką szklaną	450

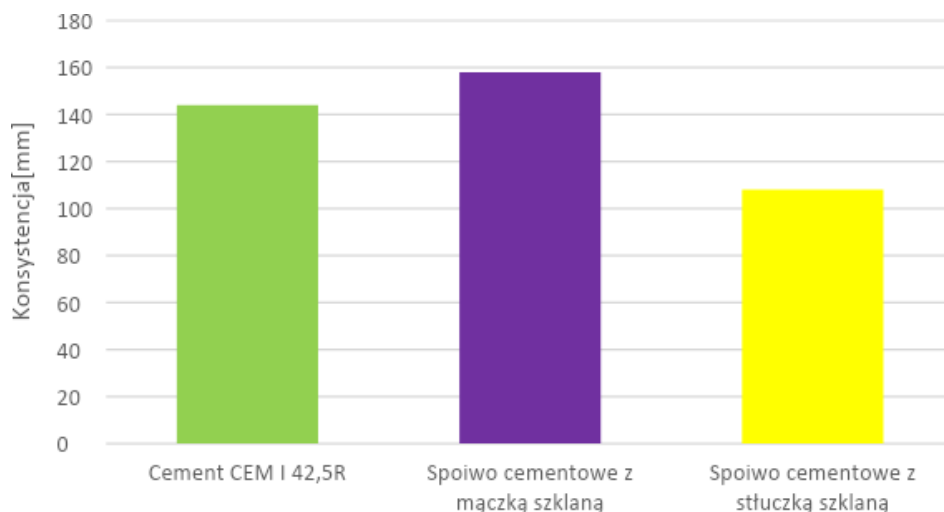
Po analizie Tab. 3 stwierdzono, że stosowanie mączki szklanej w spoiwie cementowym wydłuża okres czasu, po którym rozpoczyna się wiązanie spoiwa. Po związaniu cementu z mączką szklaną zbadano zachodzące w okresie 28 dni przemiany fazowe. Umieszczono na nim dyfraktogramy wykonane po 3 i 24 godzinach oraz po 28 dniach dojrzewania zaczynów.

Podczas odczytu wyników dyfraktogramów stwierdzono różnice występujące pomiędzy analizami zaczynu cementowego a zaczynu cementowego zawierającego mączkę szklaną polegające na zmianie intensywności refleksu od poszczególnych faz.

Połączenie przyrostu refleksów portlandytu wraz z zanikaniem refleksów od faz klinkierowych i gipsu stwierdzono w okresie pierwszych 24 godzin zarówno w zaczynie cementowym jak i zaczynie cementowym zawierającym mączkę

szklaną. Po tym okresie nie stwierdzono zmniejszania refleksów portlandytu, które mogłyby świadczyć o właściwościach pucolanowych mączki.

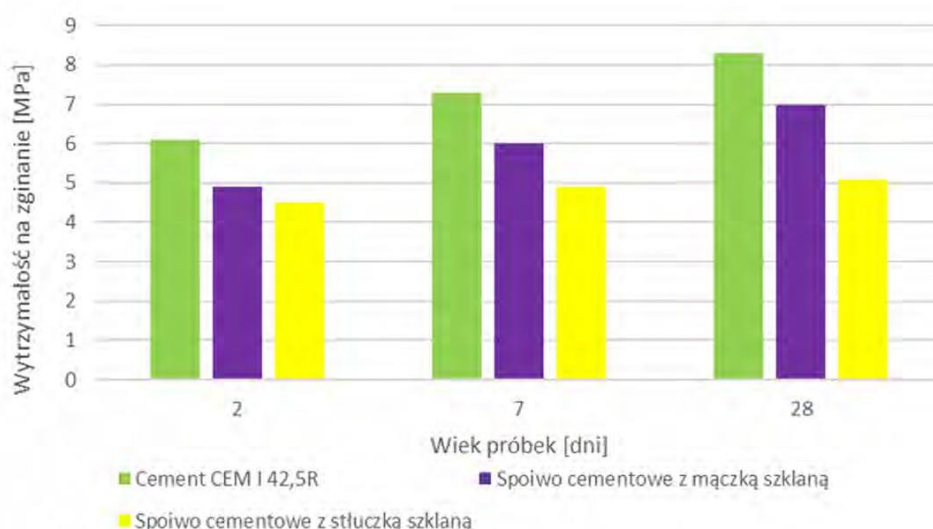
Na rysunku 4 przedstawiono konsystencje zapraw ukazaną podczas badania w artykule [2]. Spoiwo cementowe z mączką szklaną spowodowało zwiększenie płynności, co spowodowane jest faktem zwiększenia objętościowego udziału frakcji pylastych w składzie zaprawy.



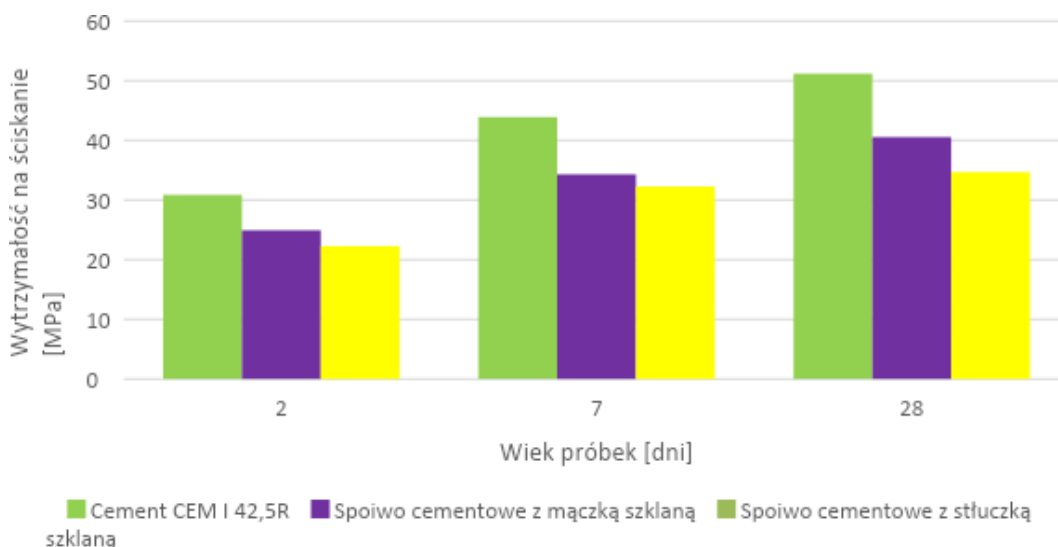
Rys. 4. Konsystencja zapraw [2]

W artykule [2] ujęto również wyniki wytrzymałości na zginanie oraz ściszenie zapraw po okresie 2, 7 oraz 28 dni. Zastosowanie zarówno mączki szklanej jak i stłuczki szklanej spowodowało niższe wartości wytrzymałości dla próbki referencyjnej.

W przypadku zastosowania zamiennika cementu w postaci mączki szklanej spadek wytrzymałości wyniósł około 20%, czyli tyle ile wyniósł stopień zastąpienia cementu. Nie można jednoznacznie stwierdzić czy badana mączka szklana wykazuje własności pucolanowe.



Rys. 5. Wytrzymałość na zginanie [2]



Rys. 6. Wytrzymałość na ściskanie [2]

W sytuacji zastosowania jako kruszywa stłuczki szklanej stwierdzono większe spadki wytrzymałości wynoszące wartość około 30%. Ograniczenie wytrzymałości w stosunku do zaprawy referencyjnej nie zmienia się jednak w czasie, tak jak w przypadku próbek z mączką.

W wyniku badań ujętych w artykule [2] zauważono mniejsze wartości parametrów wytrzymałościowych zaprawy przy użyciu szkła odpadowego zarówno w formie zamiennika kruszywa, jak i spoiwa.

3. Podsumowanie

W artykule przedstawiono dwie możliwości wykorzystania szkła odpadowego. Aktualnie prowadzimy badania pod tytułem "Badania i ocena możliwości zastosowania szkła odpadowego jako zamiennika części cementu oraz kruszywa drobnego do wytwarzania betonów" mające na celu zrozumienie i poprawienie wytrzymałości betonu, analizy właściwości spoiw, oraz innych kluczowych aspektów związanych z materiałami budowlanymi. Badania te stanowią część naszych działań w kierunku doskonalenia technologii budowlanych, zwiększenia trwałości struktur oraz optymalizacji składu betonu. Naszym celem jest nie tylko doskonalenie parametrów technicznych betonu, ale również rozwijanie rozwiązań przyjaznych dla środowiska, aby wspierać zrównoważony rozwój w dziedzinie budownictwa.

W projekcie wykorzystywane są odpady o kodach 20 01 02 oraz 15 01 07. Kody odpadów są klasyfikowane zgodnie z Europejskim Systemem Katalogowania Odpadów. Kod 20 01 02 dotyczy odpadów szklanych, które są generowane w gospodarstwach domowych lub zbierane selektywnie, kod 15 01 07 dotyczy odpadów opakowania szklane.

W kontekście dalszych badań, kluczowe jest dalsze eksplorowanie optymalnych proporcji stłuczki szklanej w betonie, aby znaleźć zrównoważony kompromis między korzyściami ekologicznymi a właściwościami mechanicznymi materiału. Ponadto, należy kontynuować prace nad metodami przetwarzania stłuczki szklanej, aby ograniczyć jej potencjalne negatywne wpływy na wytrzymałość betonu. Takie badania i innowacje są niezbędne, aby skutecznie zintegrować stłuczkę szklaną w proces budowy, przyczyniając się do zrównoważonego rozwoju i ograniczenia negatywnego wpływu na środowisko.

Podziękowanie

Publikacja powstała w ramach X edycji konkursu finansowania kształcenia zorientowanego projektowo – PBL (Project-Based Learning), w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza.

Literatura

[1] J. Deja, Ł. Gołek, Ł. Kołodziej, *Zastosowanie stłuczki szklanej w produkcji spoiw*; Cement Wapno Beton, 2011

- [2] P. Czapik, D. Kuza, M. Boroń, *Wpływ stosowania szkła odpadowego na właściwości zaprawy*; Dni Betonu, 2021
- [3] D. Krysiński, *Stłuczka szklana w cemencie. Jak wykorzystać odpady szklane w gospodarce o obiegu zamkniętym?*, Świat Szkła, 2017

Badanie rezystancji i rezystywności przednich elementów ogniw fotowoltaicznych wpływających na ich efektywność

Szymon Markocki¹, Jan Michłowicz¹, Paweł Nowak¹, Michał Bednarski², Dawid Godula², Paweł Wawrów², Małgorzata Musztyfaga-Staszuk, Marcin Staszuk¹

¹Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, ul. Konarskiego 18A, 44-100 Gliwice, email: malgorzata.musztyfaga@polsl.pl

²Politechnika Śląska, Wydział Automatyki, Elektroniki i Informatyki, ul. Akademicka 16, 44-100 Gliwice

Streszczenie

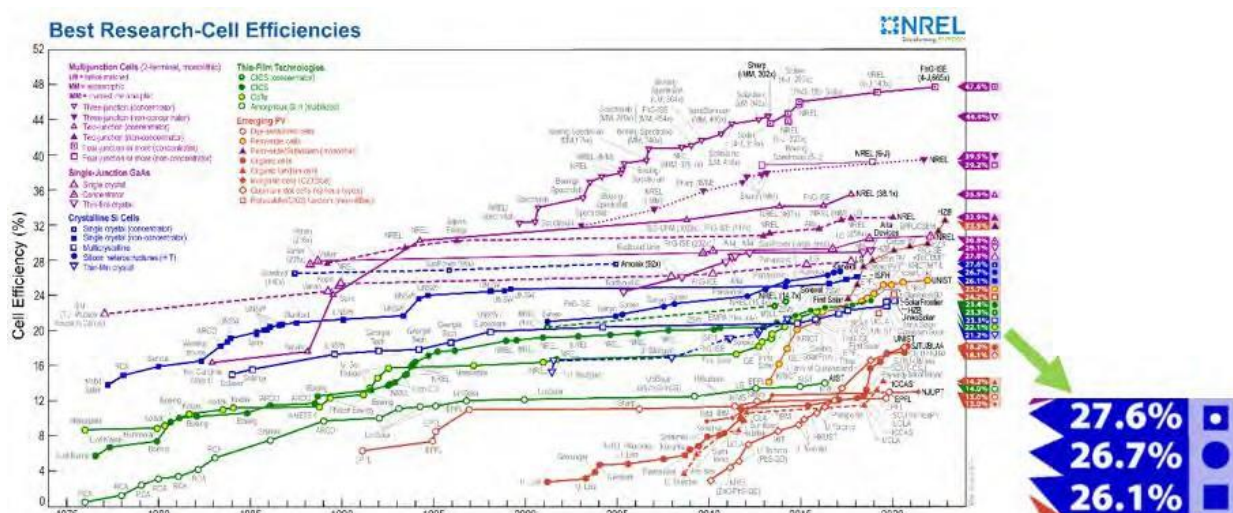
W artykule przedstawiono wyniki badań ogniw fotowoltaicznych na bazie krzemu multikrystalicznego. Wykonano badania wybranych własności elektrycznych ogniw (rezystancji styku oraz rezystywności) z wykorzystaniem urządzenia Corescan, badanie topografii i przekroju poprzecznego elektrody przedniej przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) oraz analizę składu chemicznego elektrody przedniej i powierzchni krzemowej ogniwa z wykorzystaniem spektroskopii EDS. Na podstawie badań własności elektrycznych ogniw fotowoltaicznych wysunięto wniosek, że wysokie wartości rezystancji styku na połączeniu metal-półprzewodnik i rezystywności wpływają negatywnie na efektywność ogniwa. Na podstawie badań mikroskopowych, stwierdzono występowanie porowatej struktury metalizacji przedniej ogniwa oraz zaobserwowano połączenie elektrody przedniej z podłożem krzemowym bez defektów i rozwarstwień. Analiza spektrów EDS potwierdziła występowanie pierwiastków odpowiednich dla badanych obszarów ogniwa.

Słowa kluczowe: ogniwa słoneczne z krzemu multikrystalicznego, metoda różnicy potencjałów, urządzenie Corescan, rezystancja kontaktu, rezystywność

1. Wstęp

Wraz z rosnącym zapotrzebowaniem na odnawialne źródła energii oraz dynamicznie rozwijającą się technologią oraz techniką badań naukowych, fotowoltaika stała się głównym przedmiotem zainteresowania inżynierów. Wynikający z tego postęp można zauważyć po znaczącym wzroście wydajności ogniw fotowoltaicznych, a co za tym idzie również paneli fotowoltaicznych w ubiegłych latach [1, 2].

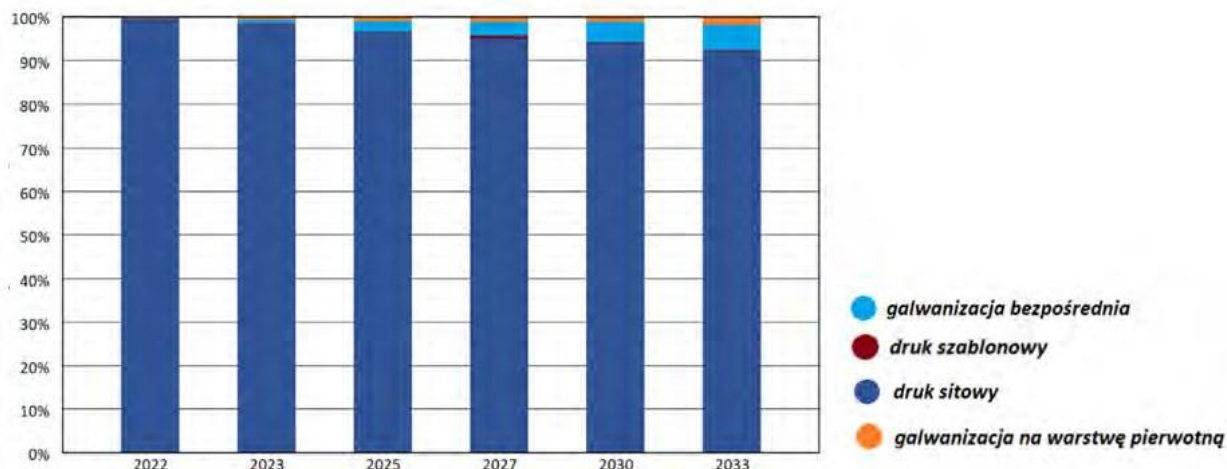
Rysunek 1 prezentuje światowy wzrost wydajności ogniw fotowoltaicznych w latach 1976-2023. Na podstawie, którego stwierdzono, że sprawność multikrystalicznego ogniwa słonecznego z krzemu krystalicznego wynosi 26,1%.



Rys. 1. Wzrost wydajności wszystkich ogniw fotowoltaicznych w latach 1976-2023 [3]

Rysunek 2 przedstawia przewidywany udział metod nanoszenia elektrod na rynku światowym w latach 2022-2033. Na podstawie analizy danych stwierdzono, że metoda druku sitowego stosowana do nanoszenia elektrod w ogniwach

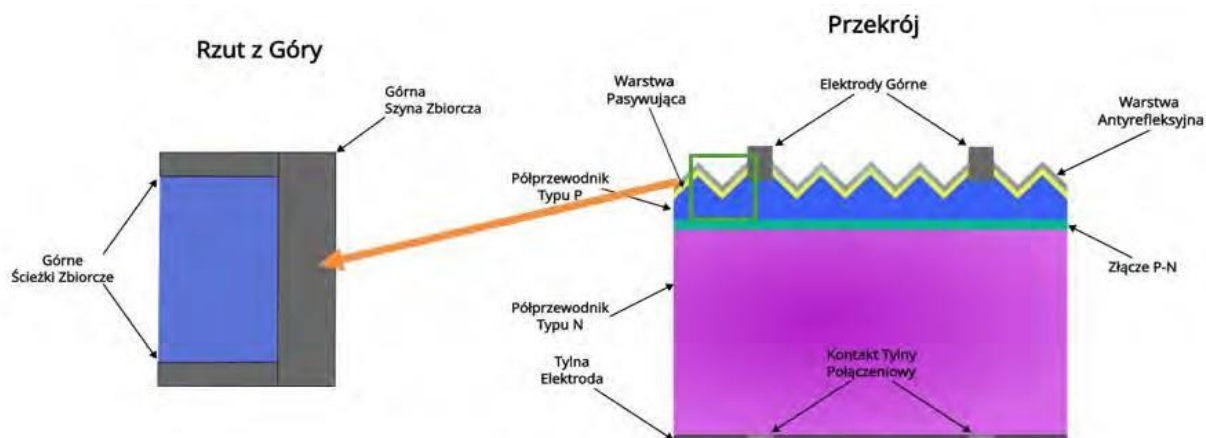
fotowoltaicznych, pozostanie dominująca przez kolejne lata, zdobywając ponad 90% udziału rynkowego w roku 2033. Zauważa się jednak coraz większy udział metod takich jak galwanizacja bezpośrednia, galwanizacja na warstwę pierwotną oraz druk szablonowy [4, 5].



Rys. 2. Wykres przewidywanego udziału metod nanoszenia elektrod w rynku światowym w latach 2022-2033 [4,5]

Rysunek 3 przedstawia przykładową budowę krzemowego ogniwa fotowoltaicznego. Budowę ogniwa można podzielić na elementy i warstwy. Elementy to przednia metalizacja (szyny zbiorcze, ścieżki zbierające) oraz tylna metalizacja (elektroda tylna i kontakty tylne połączeniowe). Do warstw zalicza się:

- warstwę antyrefleksyjną,
- warstwę pasywującą,
- półprzewodniki typu P oraz N,
- złącze P-N.



Rys. 3. Schematyczna budowa krzemowego ogniwa fotowoltaicznego

Do pomiaru własności elektrycznych przedniej metalizacji można zastosować między innymi metodę różnicy potencjałów lub metodę linii transmisyjnych. Ze względu na specyfikacje zaplanowanych w pracy badań skupiono się głównie na pierwszej metodzie [5]. Celem pracy jest zbadanie wpływu określonych warstw i elementów konstrukcyjnych krzemowego ogniwa fotowoltaicznego na jego własności elektryczne.

2. Materiał do badań

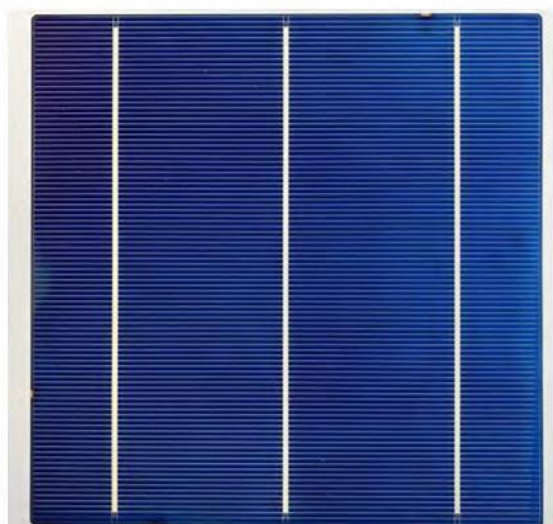
Do badań zastosowano 17 ogniw fotowoltaicznych od jednego producenta. Wspomniane ogniwa fotowoltaiczne do badań wybrano losowo (6 sztuk). Najpierw badano własności elektryczne wszystkich ogniw, a potem jako kryterium przyjęto minimalną wartość rezystancji i rezystywności połączenia elektrody przedniej z podłożem krzemowym. Na tej podstawie wyselekcjonowano jedno ogniwo i na nim wybrano obszary do analizy mikroskopowej.

Tablica 1 zawiera podstawowe własności krzemu multikrystalicznego, natomiast rysunek 4 zawiera widok ogniw zastosowanych do badań.

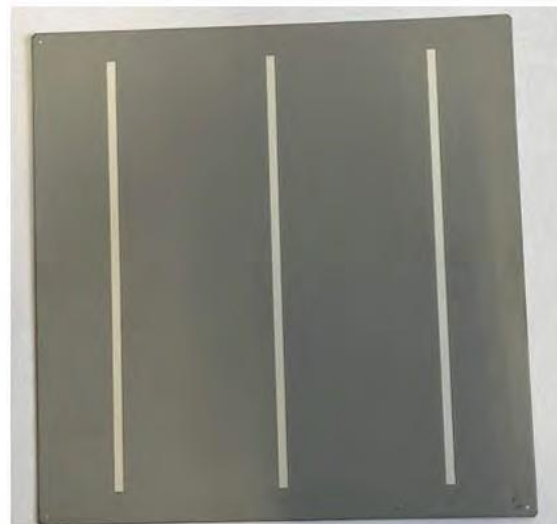
Tab. 1. Własności materiałowe krzemu

Przewodność	Typu p
Domieszka	Bor
Grubość płytki	$175\mu\text{m}\pm 17,5\mu\text{m}$
Powierzchnia	$166\text{mm}\times 166\text{mm}\pm 0,25\text{mm}$

a)



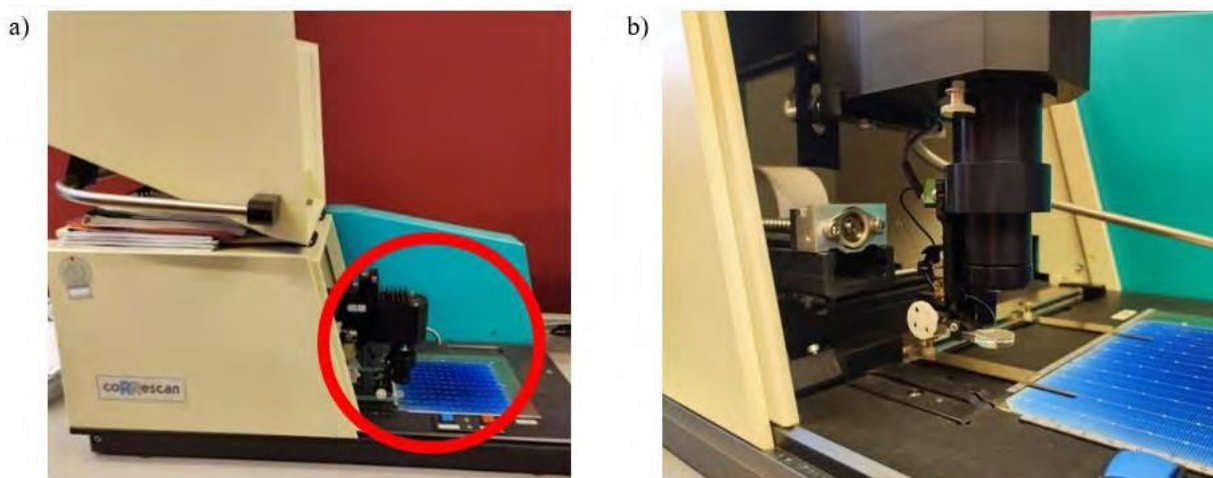
b)



Rys 4. Przykład ogniw fotowoltaicznych na bazie krzemu multikrystalicznego, a) przednia część, b) tylna część

3. Metodologia badań

W ramach pracy zastosowano ogniwa fotowoltaiczne, które poddano badaniu przy wykorzystaniu stanowiska wyposażonego w urządzenie Corescan produkcji firmy SunLab oraz komputer zawierający dedykowane oprogramowanie. (Rysunki 5 i 6). W urządzeniu tym pomiar wykonywany jest przez metalową sondę w formie igły. Badania wykonano w jednym z czterech dostępnych trybów. Był to tryb Corescan, służący do pomiaru rezystywności przedniej metalizacji ogniw, a także rezystancji styku metal-półprzewodnik. Badanie wykonywane jest metodą różnicy potencjałów PD (ang. Potential differences), która polega na elektrycznym zwarcie próbki, następnie wygenerowaniu w niej prądu w wyniku miejscowego oświetlenia jej obszaru. Przejeżdżająca sonda mierzy napięcie (spadek napięcia) na próbce, dzięki czemu określa wartość rezystancji na styku metal-półprzewodnik oraz rezystywności wytworzonej przedniej metalizacji [5].



Rys 5. a) Urządzenie Corescan, b) sonda będąca jednym z elementów głowicy urządzenia



Rys. 6. Widok ekranu z zakładki "Ustawienia skanowania" oprogramowania do obsługi urządzenia Corescan

Przebieg badania z wykorzystaniem stanowiska pomiarowego wyposażonego w urządzenie Corescan:

- Umieszczenie ogniwa fotowoltaicznego na przeznaczony do tego celu powierzchni pomiarowej (stoliku pomiarowym).
- Ustawienie wymaganych parametrów pomiaru w zakładce „Ustawienia skanowania” w oprogramowaniu obsługującym urządzenie, w tym m.in. gęstości prądu oraz prędkości skanowania, oraz geometrycznych wymiarów ogniwa, takich jak: wysokość, szerokość, odległość między szynami zbiorczymi oraz ścieżkami zbierającymi.
- Odczytanie wybranych wyników pomiaru w zakładce „Pomiar” oprogramowania.

Następnie wykonano badania mikrostrukturalne (tj. powierzchnię krzemową oraz powierzchnię z naniesioną przednią metalizacją) przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego SEM (ang. Scanning Electron Microscope) Supra 35 firmy Carl Zeiss AG (Rys. 7).



Rys. 7. a) Stanowisko pomiarowe skaningowej mikroskopii elektronicznej (SEM) [6], b) stolik do montażu próbek, c) obiektyw służący do podglądu wnętrza mikroskopu

Przy skanowaniu z wykorzystaniem mikroskopu SEM użyto metody detekcji elektronów wtórnych (SE, ang. secondary electron). Obrazy uzyskano przy wartości napięcia przyspieszającego równej 15 kV w zakresie powiększeń od 500x do 20000x.

W ramach pracy wykonano badania:

- teksturyzowanej powierzchni płytki krzemowej,
- struktury elektrody przedniej ogniwa fotowoltaicznego,
- analizy składu chemicznego topografii elektrody przedniej oraz powierzchni krzemowej ogniwa fotowoltaicznego.

Analizę składu chemicznego wykonano z wykorzystaniem metody spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDS, ang. Energy Dispersive Spectroscopy).

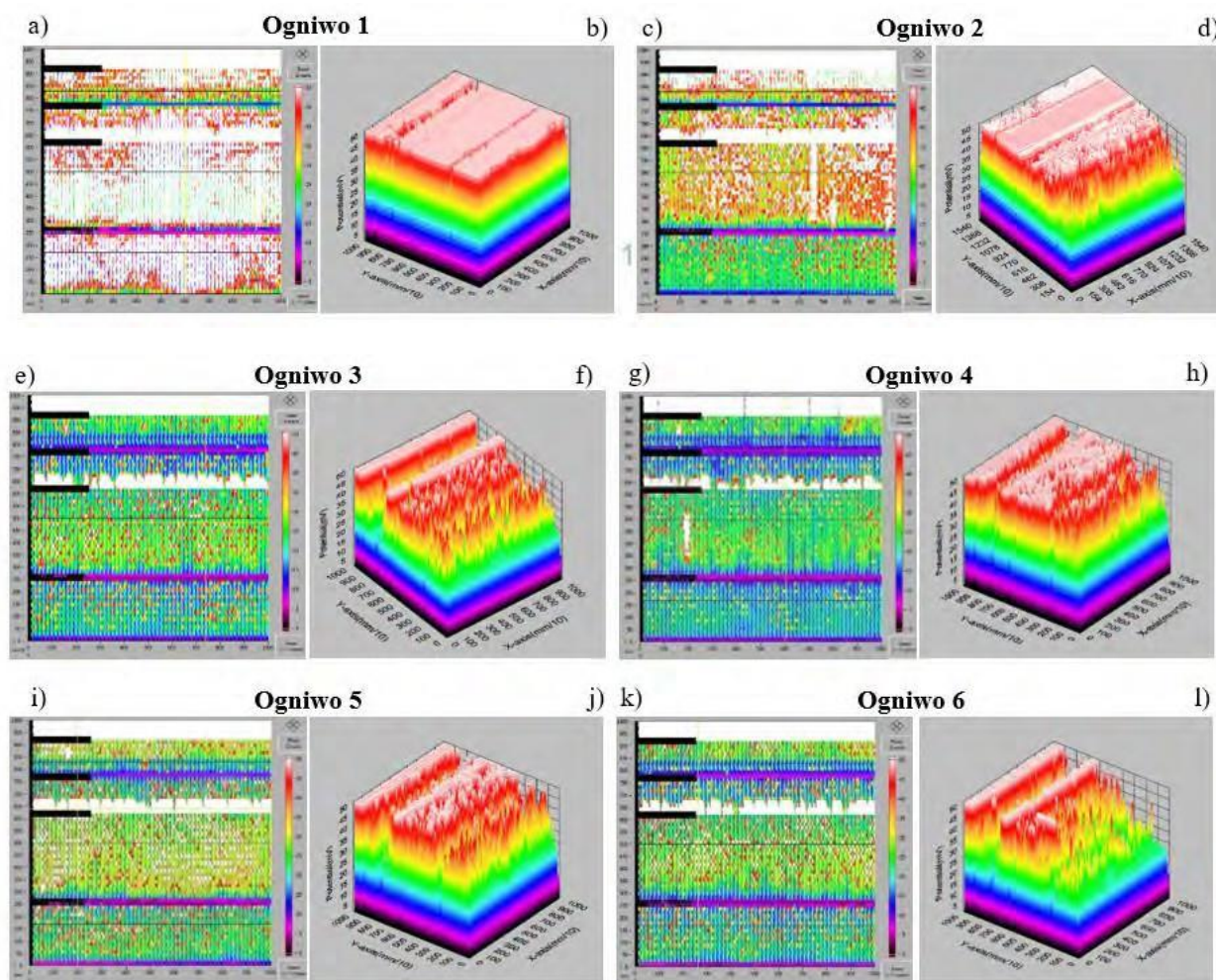
Dla wybranych ogniw fotowoltaicznych wykonano również pomiar sprawności przy wykorzystaniu symulatora promieniowania słonecznego SS200 EM Photo Emission Tech., Inc. klasy AAA wyposażonego w system Solar Cells I-V Curve Tracer SS I-V CT-02 PV. Badanie wykonano przy natężeniu promieniowania wynoszącym 1000 W/m² w temperaturze 25°C z oświetleniem modułów widmem spektralnym AM1.5.

4. Omówienie wyników badań

4.1. Wyniki pomiarów z użyciem stanowiska pomiarowego wyposażonego w urządzenie Corescan.

Na podstawie otrzymanych wyników badań ogniw fotowoltaicznych, w formie graficznej 2D i 3D (rys. 8) stwierdzono, że wartości wybranych parametrów elektrycznych nie są jednorodne na całej powierzchni ogniwa. Zaobserwowano, że ogniwo 1 charakteryzuje się najwyższymi wartościami rezystywności i rezystancji kontaktu, natomiast najniższe wartości obu parametrów zmierzono dla ogniwa 3. W przypadku ogniw 1 i 2 wartości rezystancji utrzymuje się na zbliżonym poziomie na całej ich powierzchni, co odzwierciedlają obrazy graficzne. Natomiast w przypadku próbek 3, 5 i 6 wartości rezystancji różnią się znacznie dla różnych punktów ogniwa.

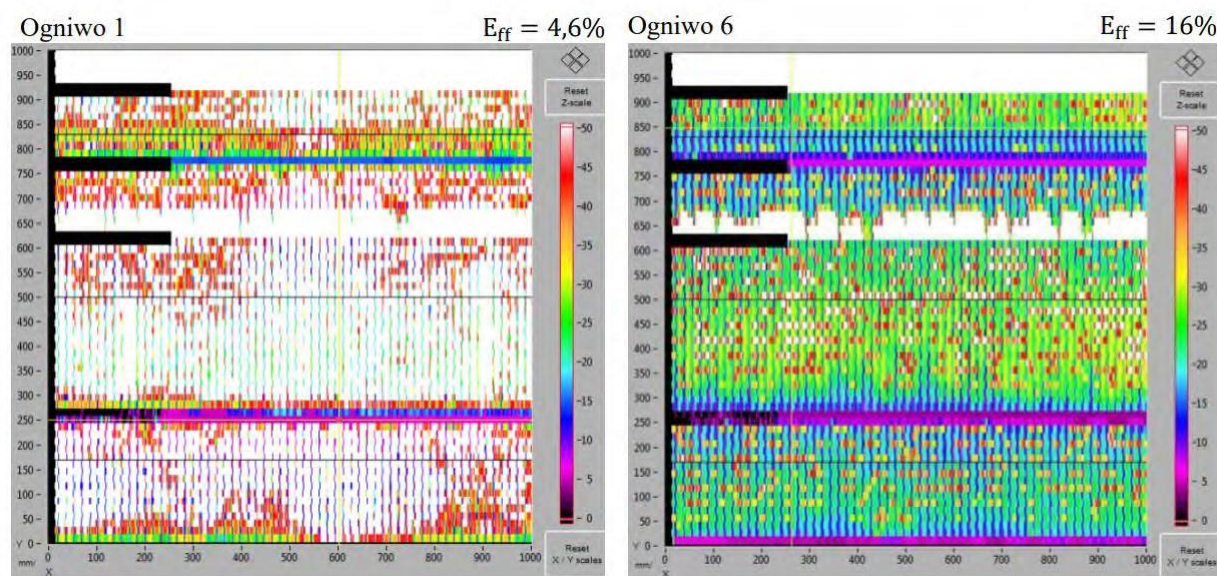
Na rysunku 9 przedstawiono wyniki pomiarów sprawności dla ogniw 1 i 6. Ogniwo 1 charakteryzuje się wysokimi wartościami rezystywności i rezystancji styku na przejściu metal-półprzewodnik, a jego sprawność wynosi 4,6%, natomiast ogniwo 6 wykazuje niskie wartości tych parametrów i osiąga sprawność 16%. Te wyniki jednoznacznie ilustrują negatywny wpływ rezystancji i rezystywności na sprawność ogniwa.



Rys. 8. Wyniki pomiarów z urządzenia Corescan w formie graficznej 2D (a, c, e, g, i, k) i 3D (b, d, f, h, j, l)

Tab. 2. Parametry elektryczne ogniw krzemowych multikrystalicznych

Nr. ogniwa	U [mV]	R_c [$\Omega \cdot cm$]	ρ [$m\Omega \cdot cm^2$]
1	328,1	49,2	691
2	266,1	39,9	479
3	5,9	0,9	11
4	44,9	6,7	11
5	7,3	1,1	13
6	13,7	2,1	25

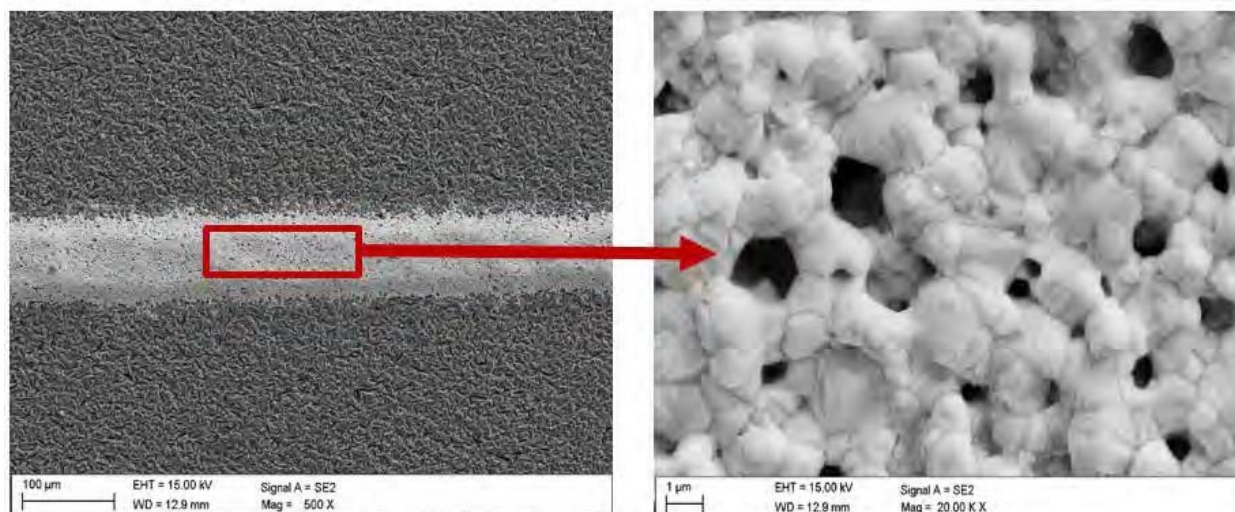


Rys. 9. Wyniki pomiarów sprawności dla wybranych ogniw fotowoltaicznych (obraz 2D)

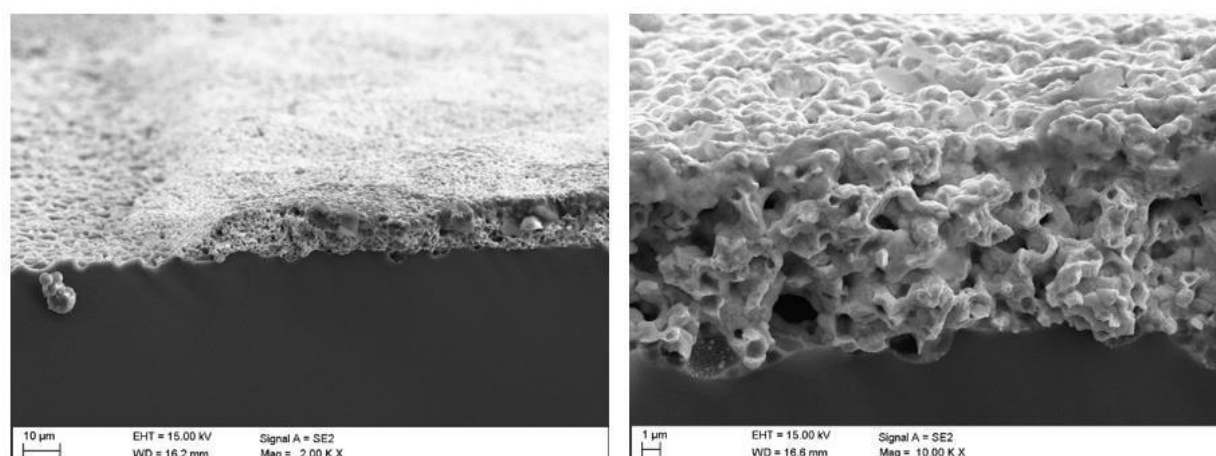
4.2 Wyniki pomiarów z mikroskopu SEM

Na rysunkach od 10 do 12 przedstawiono zdjęcia różnych fragmentów ogniwa fotowoltaicznego wykonane przy wykorzystaniu mikroskopu SEM. Na podstawie rysunku 10 stwierdzono, że topografia elektrody przedniej ogniwa wykazuje porowatą strukturę zawierającą gęstą siatkę połączeń pomiędzy aglomeratami ziarn. Na rysunku 11 można zaobserwować, że elektroda przednia wykazuje połączenie z podłożem krzemowym bez defektów i rozwarstwień. Do wykonania teksturyzacji przedstawionej na rysunku 12 prawdopodobnie użyto roztworu kwasowego. Można domniemać, że niska zawartość kwasu fluorowodorowego (HF) w roztworze doprowadziła do powstania wąskich, stosunkowo długich rowków rozmieszczonych równomiernie.

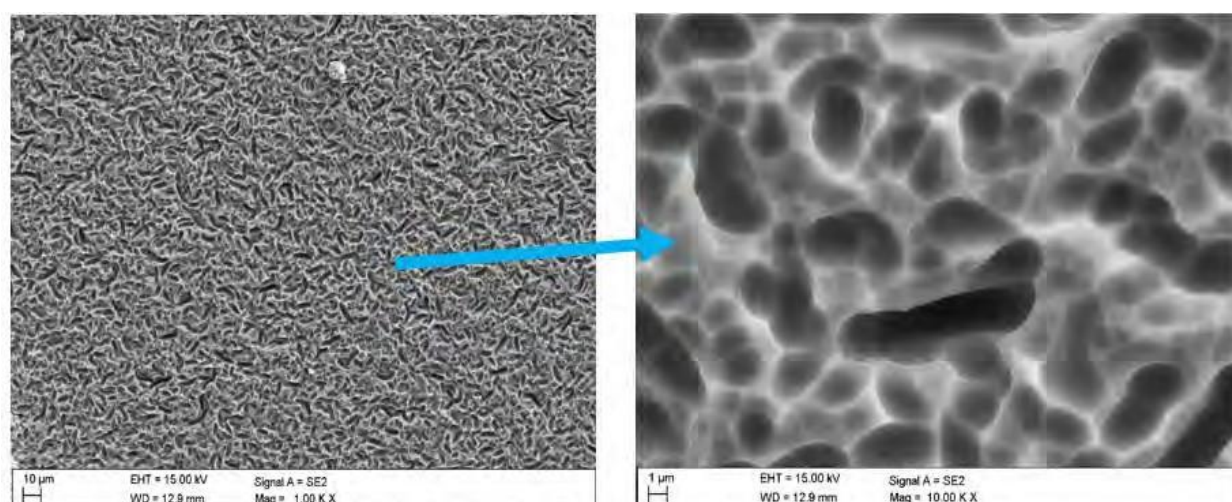
Na rysunku 13 widoczne są spektra EDS dla dwóch obszarów ogniwa, na podstawie których można określić skład chemiczny badanych fragmentów. W obszarze 1 występuje niemal wyłącznie krzem, a w obszarze 2 dominuje zawartość srebra, ale pojawiają się też ślady innych pierwiastków, takich jak węgiel, tlen, złoto czy krzem. Podczas gdy złoto może zostać uznane za celowy dodatek do składu elektrody celem zwiększenia jej przewodności elektrycznej, pozostałe pierwiastki charakteryzowane są jako zanieczyszczenia powstałe w procesie produkcyjnym.



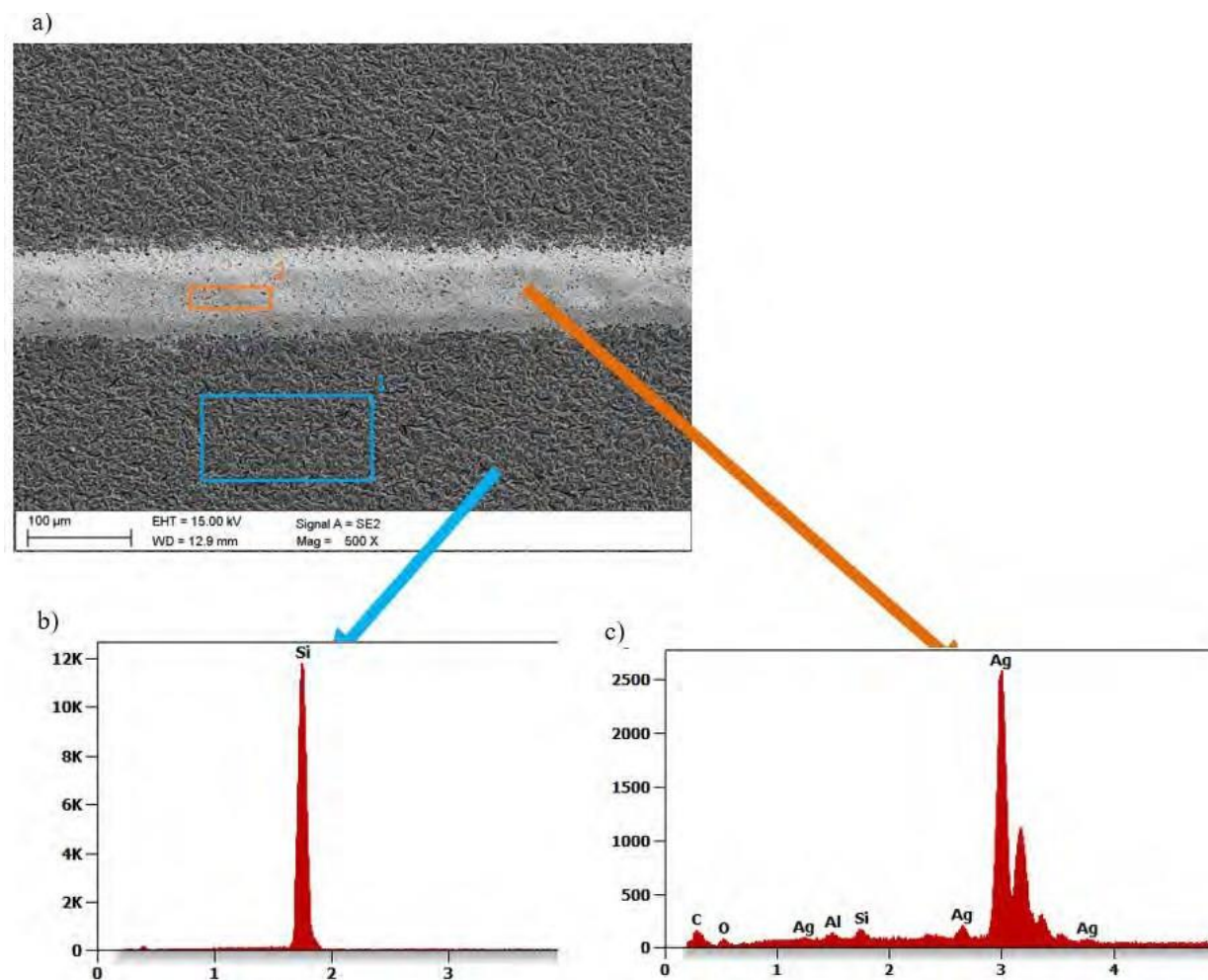
Rys. 10. Topografia powierzchni przedniej ścieżki zbiorczej ogniwa fotowoltaicznego wykonana przy użyciu mikroskopu SEM



Rys. 11. Powierzchnia przekroju poprzecznego elektrody przedniej



Rys. 12. Obraz SEM płytki krzemowej monokrystalicznej po teksturyzacji chemicznej



Rys 13. Wykresy energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego z mikroobszarów ogniw multikrystalicznej b) obszar 1, c) obszar 2

5. Wnioski

Po wykonanych badaniach wysunięto następujące wnioski:

- Badanie topografii elektrod przedniej (SEM) wykazuje porowatą strukturę zawierającą gęstą siatkę połączeń pomiędzy aglomeratami ziarn.
- Na podstawie badań fraktograficznych stwierdzono, że badanie przedniej elektrody wytworzonej z pasty komercyjnej metodą wypalania w piecu taśmowym wykazują połączenie z krzemowym podłożem bez defektów i rozwarstwień.
- Analiza składu chemicznego potwierdziła występowanie pierwiastków odpowiednich dla obszarów ogniw krzemowego oraz elektrody przedniej.
- Na podstawie otrzymanych wyników badań (w formie graficznej i tekstowej) ogniw fotowoltaicznych z użyciem urządzenia Corescan stwierdzono, że uzyskano dwa ogniwa o wysokiej i niejednorodnej rezystancji styku, natomiast cztery o mniejszej wartości rezystancji i rezystywności styku, ale zaobserwowano również nieznaczne zdeformowanie tych próbek.

Reasumując, można stwierdzić, że im mniejsza wartość rezystancji i rezystywności przednich elementów ogniw fotowoltaicznych tym wyższa wartość efektywności (sprawności).

Badanie wybranych właściwości fizykochemicznych oraz wymywalności substancji szkodliwych ze szkła odpadowego

Monika Czop¹, Beata Łaźniewska-Piekarczyk², Elwira Zajusz-Zubek³, Wojciech Biss⁴, Wiktoria Boroń⁵, Dominik Czech⁶, Hanna Gadomska⁷, Wiktor Kitaszewski⁸, Amelia Wiśniowska⁹

¹Politechnika Śląska/ Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki/ Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów/ Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, adres email: monika.czop@polsl.pl

²Politechnika Śląska/ Wydział Budownictwa/ Katedra Procesów Budowlanych i Fizyki Budowli/ Akademicka 5, 44-100 Gliwice, adres email: beata.lazniewska-piekarczyk@polsl.pl

³Politechnika Śląska/ Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki/ Katedra Ochrony Powietrza/ Konarskiego 22B, 44-100 Gliwice, adres email: elwira.zajusz-zubek@polsl.pl

⁴Politechnika Śląska/ Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki/ Gospodarka obiegu zamkniętego/ Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, adres email: wojcbis993@student.polsl.pl

⁵Politechnika Śląska/ Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki/ Inżynieria Środowiska/ Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, adres email: wb304208@student.polsl.pl

⁶Politechnika Śląska/ Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki/ Gospodarka obiegu zamkniętego/ Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, adres email: domicze075@student.polsl.pl

⁷Politechnika Śląska/ Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki/ Inżynieria Środowiska/ Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, adres email: hanngad633@student.polsl.pl

⁸Politechnika Śląska/ Wydział Budownictwa/ Akademicka 5, 44-100 Gliwice, adres email: wiktkit147@student.polsl.pl

⁹Politechnika Śląska/ Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki/ Inżynieria Środowiska/ Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, adres email: aw302214@student.polsl.pl

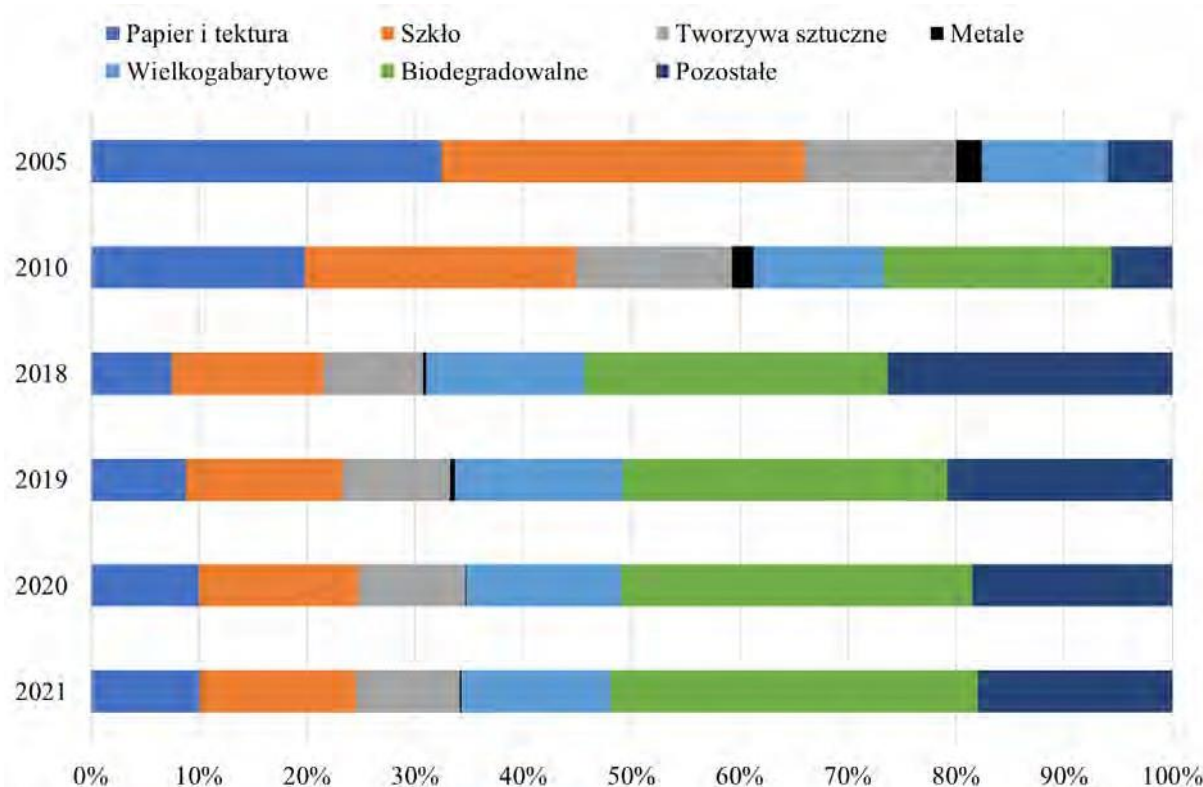
Streszczenie

Szkło odpadowe stanowi istotną frakcję odpadów komunalnych. W przypadku badanego materiału jest to szkło, które pozyskano w wyniku selektywnej zbiórki odpadów komunalnych z zabudowy wielorodzinnej. Jest zanieczyszczone różnymi materiałami, np. porcelaną. Przeprowadzenie badań fizykochemicznych jest kluczowe zarówno dla oceny składu badanego materiału, jak i dla identyfikacji potencjalnych możliwości jego dalszego zagospodarowania. W artykule skupiono się na potencjalnym kierunku wykorzystania badanego szkła odpadowego jako zamiennik piasku i/lub mączki szklanej w produkcji betonu. W niniejszym artykule zawarte zostały wyniki badań wybranych właściwości fizykochemicznych oraz wymywalności substancji szkodliwych z wybranego szkła odpadowego. Prezentowane badania stanowią ważny krok w kierunku opracowania receptury wykorzystania szkła odpadowego jako zamiennika kruszywa drobnego i/lub cementu w betonie.

Słowa kluczowe: szkło odpadowe, ponowne wykorzystanie, kruszywo, cement, beton

1. Wstęp

Ciągły rozwój gospodarczy, konsumpcjonizm oraz wzrost statusu społecznego przyczyniają się do coraz większej ilości generowanych odpadów komunalnych. Według danych GUS w roku 2021 wytworzono 121 mln Mg odpadów, z czego 13,7 mln Mg stanowiły odpady komunalne, jest to wzrost o 4,2% w stosunku do roku ubiegłego [1]. Analizując dane statystyczne można zauważyć, że na przestrzeni lat zmienił się strumień selektywnie zebranych odpadów komunalnych. W roku 2005 dominującymi frakcjami odpadów były papier i tektura, szkło oraz tworzywa sztuczne. Wymienione frakcje stanowiły 80% selektywnie zebranych odpadów komunalnych. W roku 2021 frakcje odpadów tj. papier i tektura, szkło oraz tworzywa sztuczne stanowią 34,1%. Strumień szkła zmalał z 33,6% do 14,4% w 2021 roku. W roku 2021 na jednego mieszkańca Polski przypadało średnio 360 kg zebranych odpadów komunalnych. Natomiast ilość zebranych selektywnie odpadów dla Polski wyniosła 143 kg na mieszkańca, w tym 21 kg to strumień szkła odpadowego, które należy optymalnie wykorzystać [1].



Rys.1. Struktura selektywnie zebranych odpadów komunalnych według frakcji w latach 2018-2021 [1]

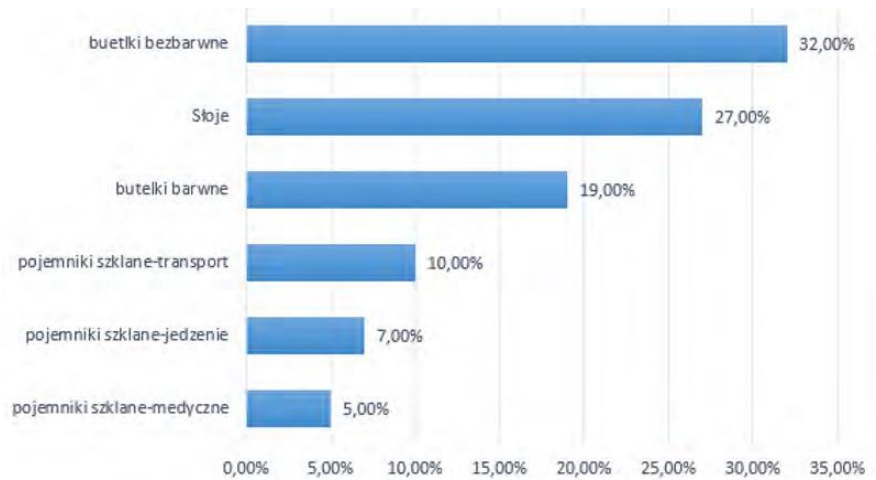
W przypadku odpadów ze szkła wyróżnić można kilka rodzajów. Odpady szklane pochodzące z gospodarstw domowych to wszelkiego rodzaju opakowania po napojach i żywności (poużytkowe szkło opakowaniowe). Średnie zużycie szkła w Polsce wynosi 23,40% z roku 2021 według badań GUS. Największe zużycie zostało odnotowane w województwie śląskim i wyniosło, 26,1%, w roku poprzedzającym zużycie było większe o 2,1%. Głównym powodem wzrostu zużycia materiałów szklanych była pandemia Covid-19 [2]. W czasach pandemii Covid-19 ludzie zaczęli kupować na masową skalę żywność przetworzoną, z długą datą ważności, czyli zapakowaną w opakowania z materiałów szklanych. Wzmożone kupno takich produktów było spowodowane obawą przed wyczerpaniem zapasów w sklepach. Z czasem i rozwojem sytuacji, w ciągu kolejnych miesięcy i lat sytuacja się opanowała, co spowodowało, obniżenie zużycia materiałów szklanych w gospodarstwach domowych. W przypadku takich odpadów, możliwe jest ich całkowite zawrócenie do obiegu. Innymi rodzajami odpadów szklanych jest szkło techniczne pochodzące między innymi z przyrządów elektrotechnicznych jak i przyrządów laboratoryjnych oraz szkło medyczne pochodzące ze zużywalnych naczyń laboratoryjnych i pojemników na leki. Zużyty sprzęt elektrotechniczny jest materiałem posiadającym dużą licznę szkodliwych pierwiastków chemicznych takich jak, ołów, kadm, bar czy stront. Najczęściej i najchętniej wybieranym sposobem recyklingu takiego szkła, jest użycie go w budownictwie. Taki odpad szklany stosowany jest często w produkcji kompozytów ceramiczno-szklanych. Kompozyty szklane są nową technologią wzmacniania konstrukcji, tym samym jego produkcja aktualnie jest bardzo wysoka, a co za tym idzie jest spore zapotrzebowanie szkła do produkcji kompozytów [3]. Materiał ten także może zostać ponownie wykorzystany między innymi w hutach szkła w procesach produkcji nowych produktów szklanych określonego przeznaczenia. Jednym ze sposobów ponownego wykorzystania odpadów szklanych pochodzących z selektywnej zbiórki odpadów komunalnych jest wykonanie nowych opakowań. Produkcja odbywa się w hutach szkła opakowaniowego. Wykorzystuje się tłużeń zebranego odpadowego szkła opakowaniowego (stłuczka szklana) jako część wsadu do produkcji nowych opakowań szklanych. Opisane w tekście sposoby recyklingu szkła, odpowiadają procentowej liczbie 67% recyklingu opakowań szklanych w Polsce na rok 2020. W każdym roku recykling szkła wzrasta, lecz recykling szkła w Polsce jest jednym z mniejszych w Europie [4].



Rys. 2. Poziom recyklingu opakowań szklanych w Europie w roku 2017 [4]

Należy szukać pozytywów we wzrostach rocznych związanych z poziomami recyklingu. Możliwą ścieżką rozwoju dla recyklingu może być użycie szkła aktualnie nie nadającego się do recyklingu w sektorze budownictwa. W prezentowanym tekście artykułu, zostaną przedstawione badanie fizykochemiczne, mające na celu wytyczenie kolejnej ścieżki wiodącej do skutecznego recyklingu szkła nie poddawanego ponownej obróbce.

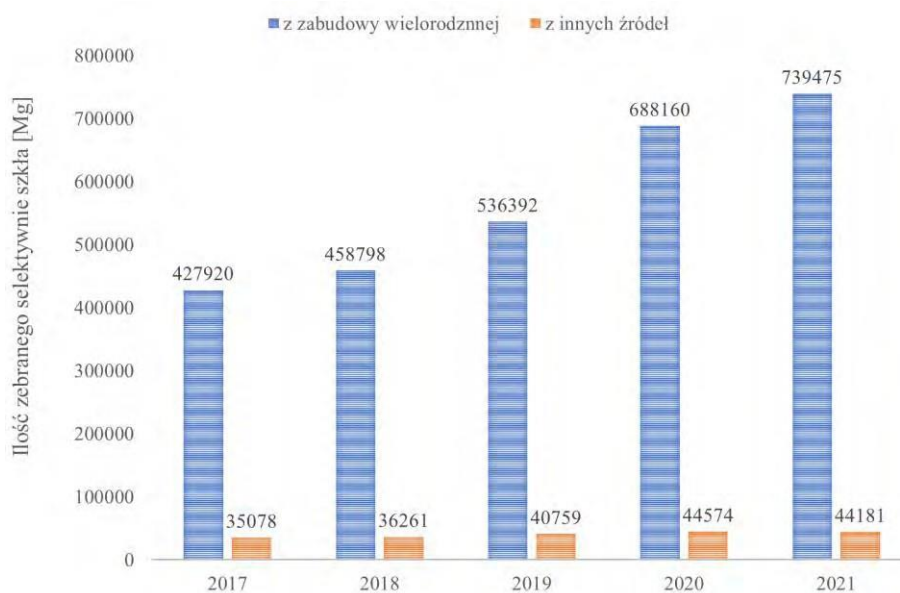
Niestety, nie każdy pozyskany strumień odpadu szklanego nadaje się do opisanego procesu. Problematycznym strumieniem okazują się odpady szklane pochodzące z zabudowy wielorodzinnej. Poza szkłem opakowaniowym, strumień ten posiada zanieczyszczenia w postaci domieszek ceramiki, lusterek bądź innych odpadów poużytkowych. W takim przypadku zakłady recyklingu odmawiają przyjęcia takiego strumienia. Niemożliwe staje się więc wykorzystanie go w całość recyklingu ze względu na występujące zanieczyszczenia, które mogłyby wpłynąć negatywnie na proces wytwarzania nowych szklanych opakowań (między innymi dostawanie się pęcherzyków powietrza do produktu końcowego).



Rys. 3. Procentowy udział szkła opakowaniowego w Polsce w 2019 roku [5]

W Polsce w roku 2019 według danych, około 1/3 struktury produkcji szkła stanowiła słoiki na przetwory oraz zamknięcia ze szkła. Natomiast największą produktywną grupą wyrobów szklanych są butelki ze szkła bezbarwnego o pojemności mniejszej niż 2,5 litra. Obie te grupy stanowiły prawie 60% produkcji w roku 2019. Znacznie mniejszą częścią wyprodukowanych opakowań szklanych były takie opakowania, które przeznaczono na cele medyczne lub transportowe, oraz na wykonanie szkła barwnego. Powołując się na dane Deloitte Polska, która dokonała porównania produkcji opakowań szklanych w roku 2019 i roku 2015, okazuje się, że na przestrzeni tych lat, stosunek procentowy poszczególnych typów opakowań pozostał praktycznie bez zmian. Mówimy tutaj o różnicach rzędu 1-2% [5].

Według danych Deloitte Polska, roczna produkcja szkła opakowaniowego w Europie wyniosła około 23,4 mln Mg. Natomiast w samej Polsce w roku 2021, na rynek wprowadzono 1,32 mln Mg szkła opakowaniowego. W porównaniu z rokiem 2020, był to wzrost o 0,20 mln Mg. W związku z taką ilością wyprodukowanego szkła, po jego wykorzystaniu dochodzi do wyrzucania ich wraz z odpadami zmieszanymi których szacunkowa wartość odpadów wynosi 550-700 tys. Mg, natomiast drugie tyle jest zbierane w sposób selektywny. Część odpadów przetworzonych na stłuczkę szklaną trafia do eksportu, ilość takiej stłuczki szklanej wynosi około 200 tys. Mg [5].



Rys.4. Strumień selektywnie zebranego szkła w latach 2017-2021 [5]

Podczas selektywnej zbiórki odpadów komunalnych z zabudowy rodzinnej, mamy do czynienia z średnim udziałem szkła wynoszącym 7,52% z całości odpadów zmieszanych. W takich odpadach zmieszanych znajduje się około 550-700 tys. Mg. Z czego tylko 100 tys. Mg trafia bezpośrednio do termicznego przetworzenia. Według danych szacuje się, że ze zmieszanych odpadów odzyskuje się około 17% wolumenu. Reszta bezpowrotnie trafia na składowiska. Należy zadać sobie pytanie, ile tracimy odpadku szklanego, zmieszanego z odpadami zmieszanymi? W przypadku

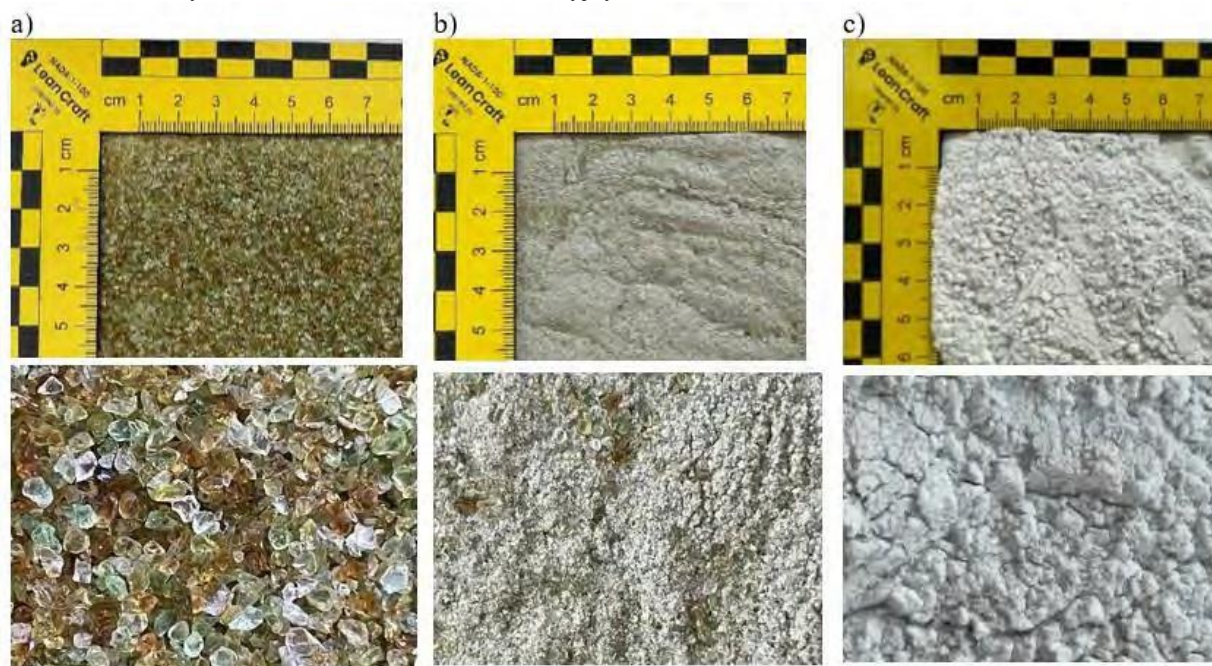
dostarczenia odpadów zmieszanych do instalacji MBP, dochodzi do próby wydzielenia szkła z odpadu mieszanego. W tym procesie udaje się odzyskać około 123,5 tys. Mg szkła. Pozostały odpad szklany znajdujący się w odpadach zmieszanych trafia do termicznego przekształcenia lub na składowiska odpadów. Szacunkowo w skali roku masa szkła trafiająca na składowisko wynosi 475 tys. Mg. Z tej niewykorzystanej masy szklanej udałooby się odzyskiwać rocznie 175 tys. Mg, które mogłoby być przeznaczone do recyklingu w hutach szkła [5].

Podsumowując przytoczone dane statystyczne, z perspektywy gospodarki o obiegu zamkniętym, należy szukać nowych możliwości wykorzystania tego typu materiału w przemyśle. Nowe modele biznesowe stanowią szansę na ich optymalne wykorzystanie. Jednym ze sposobów wykorzystania problematycznego szkła odpadowego może być zastosowanie w budownictwie. W artykule przedstawiono dwupłaszczyznowe podejście do zagospodarowania szkła odpadowego. Prowadzone badania ukierunkowano na dwa potencjalne rozwiązania - wykorzystanie szkła odpadowego przy produkcji betonu jako częściowego zamiennika kruszywa drobnego oraz/ lub jako częściowego zamiennika cementu. Zaprezentowane podejście jest proekologiczne, ponieważ problematyczny odpad znajduje ponowne zastosowanie, przy jednoczesnym zachowaniu surowców naturalnych. Proponowane rozwiązanie wpisuje się w całościowy kształt działań dążących w kierunku neutralności klimatycznej i gospodarki o obiegu zamkniętym. Celem artykułu jest wstępna ocena właściwości fizykochemicznych oraz wymywalności wybranych substancji szkodliwych i metali ciężkich ze szkła odpadowego w aspekcie zagrożeń, które mogą wpłynąć na pogorszenie właściwości projektowanych zapraw cementowych.

2. Materiał badawczy

Materiałem użytym do badań były dwa rodzaje szkła odpadowego. Pierwszy rodzaj szkła odpadowego stanowiły szklane odpady komunalne segregowane i gromadzone selektywnie o kodzie 20 01 02 [6]. Granulat szkła odpadowego (S_1), cechował się neutralnym zapachem, materiał w dotyku był twardy, nie osadzał się na ściankach pojemnika oraz nie pylił się (Rys. 5a). Zmielone szkło odpadowe (S_2) to materiał powstały wskutek zmielenia granulatu szkła odpadowego. Materiał swoim uziarnieniem przypominał cement. W dotyku można było wyczuć niezmielone szorstkie kawałki szkła odpadowego. Niezmielone kawałki szkła odpadowego były widoczne w badanym materiale. Zapach materiału był neutralny. Materiał osadzał się na ściankach pojemnika, pylił się (Rys. 5b).

Drugi rodzaj szkła odpadowego stanowiły opakowania ze szkła. Zgodnie z obowiązującym katalogiem odpadów badany materiał został opisany kodem 15 01 07 [6]. Badana mączka szklana (S_3) powstała z wyselekcjonowanej stłuczki białego szkła. Mączka charakteryzowała się delikatną powierzchnią, cechowała się białym kolorem, w zapachu była neutralna, pylił się oraz osadzał się na ściankach pojemnika (Rys.5c). Badana mączka z białego szkła stanowiła w dalszych rozważaniach materiał referencyjny.



Rys.5. Badane szkło odpadowe: a) granulat szkła odpadowego (S_1), b) zmielone szkło odpadowe (S_2), c) mączka szklana (materiał referencyjny) (S_3)

3. Metodyka badań

W pierwszym kroku badawczym oznaczono wilgotność według normy PN-EN ISO 12570:2002 [7] oraz gęstość nasypową zgodnie z normą PN-EN 1097-3:2000 [8]. Kolejnym krokiem było oznaczenie zawartości węgla organicznego według normy PN-ISO 14235:2003 [9]. Następnie oznaczono straty prażenia według normy PN-EN 15935:2022-01 [10].

W kolejnym kroku badawczym w celu określenia poziomu zawartości substancji szkodliwych wykonano wyciągi wodne według normy PN-EN 12457-1:2006 [11], z każdego materiału pobrano próbkę, z których sporządzono wyciągi wodne przy stosunku cieczy do fazy stałej 1 kg: 10 dm³. Woda demineralizowana stanowiła ciecz wymywającą. Tak przygotowane próbki były wytrząsane na wytrząsarce laboratoryjnej przez 24 godzinny. Po 24 godzinach próby zostały przefiltrowane w celu usunięcia zawiesiny.

Badania wyciągów wodnych z materiałów obejmowały szereg oznaczeń. Oznaczanie siarczanów (VI) wykonano metodą grawimetryczną z chlorkiem baru wg normy PN-ISO 9280:2002 [12]. Odczyn (pH) oznaczano za pomocą aparatu Elmetron CPC-501 zgodnie z normą PN-EN ISO 10523:2012 [13]. Oznaczenie chlorków przeprowadzono metodą Mohra z wykorzystaniem chromianu (VI) potasu jako wskaźnika oraz azotanu (V) srebra jako odczynnika miareczkującego według normy PN-ISO 9297:1994 [14]. Oznaczanie zawartości potasu, litu, sodu i baru w wyciągach wodnych określono metodą emisyjnej spektrometrii płomieniowej - zgodnie z normą PN-ISO 9964-3:1994 [15]. Zawartość ortofosforanów oznaczono za pomocą kwasu fosforomolibdenowego, który ulega redukcji pod wpływem chlorku cyny (II) tworząc związek kompleksowy (błękit molibdenowy) zgodnie z normą PN-EN ISO 6878:2006 [16]. Oznaczenie azotu amonowego przeprowadzono zgodnie z normą PN-ISO 5664:2002 [17, 18]. Do oceny zawartości metali ciężkich w wyciągach wodnych zastosowano spektrometr absorpcji atomowej AVANTA PM firmy GBC, który pozwala na oznaczanie pierwiastków metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej - techniką płomieniową.

4. Wyniki badań

W tabeli 1 przedstawiono podstawowe właściwości fizykochemiczne badanych materiałów. Analizowane odpady charakteryzowały się pomijalną wilgotnością, poniżej 0,5%. Szkło odpadowe S_1 cechowało się niższą gęstością nasypową od piasku (1600 kg/m³) powszechnie stosowanego w budownictwie. Biorąc pod uwagę możliwe wykorzystanie szkła odpadowego S_2 jako częściowego zamiennika cementu, należy porównać jego właściwości ze szkłem odpadowym S_3, które znajduje już aktualnie zastosowanie w produkcji betonu. Zaobserwowane różnice w gęstościach nasypowych odpadu S_2 oraz S_3 najprawdopodobniej wiążą się z różnicami w powierzchni właściwej, kształcie drobin poszczególnych materiałów. W przypadku wszystkich badanych materiałów, zarówno zawartość rozkładalnych substancji organicznych (RSO), jak i węgla organicznego (TOC) okazały się poniżej progu oznaczalności. Otrzymane wyniki pozwoliły na prowadzenie dalszych rozważań nad możliwościami wykorzystania badanego odpadu, jako częściowego zamiennika kruszywa lub/i cementu w zaprawach betonowych.

Tab.1. Wybrane właściwości fizykochemiczne badanego szkła odpadowego

Parametr	Symbol	Jednostka	Badane odpady		
			S_1	S_2	S_3
Wilgotność całkowita	W _c	%	0,30	0,53	0,47
Gęstość nasypowa	ρ _n	kg/m ³	1250	946	747
Straty prażenia w temp. 600°C	LOI	%	0,52	0,40	0,34
Substancje mineralne	SM	%	99,48	99,60	99,66
Rozkładalne substancje organiczne	RSO	%	p.o.	p.o.	p.o.
Węgiel organiczny	TOC	%	p.o.	p.o.	p.o.

p.o. - poniżej progu oznaczalności

W kolejnym kroku badawczym przeprowadzone zostały analizy mające na celu określenie poziomów wymywalności substancji szkodliwych i metali ciężkich w wyciągach wodnych ze szkła odpadowego (Tab. 2). Uzyskane wyniki wymywalności substancji szkodliwych (poza wartościami pH dla materiałów S_2 oraz S_3) nie przekroczyły najwyższych dopuszczalnych wartości zanieczyszczeń określonymi w rozporządzeniu [19]. Badane materiały, S_2 i S_3, cechowały się odczynem zasadowym.

W wyciągach wodnych uzyskanych z badanych odpadów (S_1, S_2, S_3) oznaczono również zawartość metali ciężkich tj.: cynk, ołów, miedź, kadm, chrom, kobalt, żelazo, mangan oraz nikiel. Warto podkreślić, że zawartość

metali ciężkich wymywanych z badanych odpadów (S_1, S_2, S_3) nie przekroczyła dopuszczalnych wartości dla rozpatrywanych przypadków.

Tab.2. Wymywalność substancji szkodliwych z badanego szkła odpadowego, wyrażona w mg/dm³(za wyjątkiem pH)

Parametr	Symbol	Badany odpad			Wartości dopuszczalne [19]
		S_1	S_2	S_3	
Odczyn	pH	8,94	9,85 ↑	10,12 ↑	6,5-9,0
Chlorki	Cl ⁻	5,30	33,64	7,14	1000
Siarczany	SO ₄ ⁻	28,80	18,51	16,87	500
Azot amonowy	N ⁻ NH ₄	8,21	1,68	log*	10
Fosfor ogólny	P	0,07	0,16	0,07	2
Sód	Na	6,42	37,08	81,08	800
Potas	K	0,87	1,94	0,64	80
Lit	Li	0,06	0,06	0,06	bw**
Wapń	Ca	2,83	9,51	20,68	bw**
Bar	Ba	0,55	log*	0,38	2
Cynk	Zn	log*	log*	log*	2
Miedź	Cu	log*	log*	log*	0,5
Ołów	Pb	log*	log*	log*	0,5
Kadm	Cd	log*	log*	log*	-
Chrom	Cr	log*	log*	log*	0,1
Kobalt	Co	0,08	0,09	0,09	1
Żelazo	Fe	0,08	0,05	0,12	10
Nikiel	Ni	log*	log*	log*	0,5
Mangan	Mn	log*	log*	0,02	bw**

*log – granica oznaczalności, **bw – brak wymagań

5. Podsumowanie

Przeprowadzone badania stanowią pierwszy etap w projekcie służącym ocenie możliwości wykorzystania szkła odpadowego w budownictwie. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, iż zarówno szkło odpadowe w postaci granulatu S_1 (jako częściowy zamiennik kruszywa drobnego), jak i w postaci mączki – S_2 (jako częściowy zamiennik cementu) są materiałami recyklingowymi o obiecujących właściwościach. Wskazane dwupłaszczyznowe podejście do szkła odpadowego i zastosowanie go w budownictwie może przyczynić się do zmniejszenia negatywnego wpływu na środowisko oraz usprawnić funkcjonowanie obecnego systemu gospodarowania odpadami w kraju.

Podsumowując można powiedzieć, że badane szkło odpadowe nie wykazuje uciążliwości dla środowiska naturalnego. Odpad S_1 wykazuje cechy sprzyjające prowadzeniu dalszych badań nad wpływem jego dodatku na gotowy wyrób betonowy. Wyzwanie może jednak stanowić regularność kształtu drobin granulatu, mogąca utrudniać łączenie się poszczególnych elementów zaprawy. Tworząc zaprawy do dalszych badań należy zwrócić szczególną uwagę na dobór odpowiednich surowców oraz ich ilości. Odpad S_2, w doniesieniu do odpadu referencyjnego S_3, cechuje się zdecydowanie mniejszym udziałem sodu. Pozwala to wnioskować, iż użycie go jako dodatku w zaprawie nie spowoduje zjawiska pęcznienia zapraw. Fakt ten należy jednak sprawdzić w dalszym etapie projektu. Wykorzystanie szkła odpadowego w zaprawach betonowych pozwoliłoby na ograniczenie powstających tego rodzaju odpadów, a także obniżyłoby koszty produkcji betonu oraz jego ślad węglowy.

Przedstawione w niniejszym artykule wyniki badań posłużą jako źródło cennych informacji do dalszej analizy przedstawionego problemu. W kolejnych krokach badawczych zaplanowane zostało zaprojektowanie zapraw cementowych z udziałem badanego szkła odpadowego jako częściowego zamiennika kruszywa lub/i cementu. Następnie porównane zostaną właściwości fizyczne i mechaniczne zapraw oraz dokonana zostanie analiza środowiskowa.

Podziękowanie

Badania i publikacja powstała w ramach X edycji konkursu finansowania kształcenia zorientowanego projektowo – PBL (Project-Based Learning), w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza.

Literatura

- [1] GUS, Ochrona środowiska 2022, <https://stat.gov.pl/obszary-tematyczne/srodowisko-energia/srodowisko/ochrona-srodowiska-2022,1,23.html>, 29.11.2023.
- [2] GUS, Gospodarka materiałowa w 2021 roku, <https://stat.gov.pl/obszary-tematyczne/przemysl-budownictwo-srodki-trwale/przemysl/gospodarka-materialowa-w-2021-roku,6,17.html>, 30.11.2023.
- [3] Mrowiec K., Kubica S., Kuczyńska H., *Recykling odpadowego szkła kineskopowego*; CHEMIK 65, 11, s. 1212-1217, Warszawa, 2011.
- [4] FEVE, <https://feve.org/glass-value-chain-hits-79-glass-collection/>, 30.11.2023.
- [5] Deloitte Sustainability Consulting Central Europe, Wyniki analiz dotyczących zasadności wprowadzenia systemu kaucyjnego dla jednorazowych butelek szklanych w Polsce, <https://www2.deloitte.com/pl/pl/pages/zarzadzania-procesami-i-strategiczne/articles/Jednorazowe-butelki-szklane-w-polskim-systemie-kaucyjnym-analiza-zasadnosci.html>, 30.11.2023.
- [6] Rozporządzenie Ministra Klimatu z dnia 2 stycznia 2020 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz.U. 2020 poz. 10), <https://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/DocDetails.xsp?id=WDU2020000010>, 16.06.2023.
- [7] PN-EN ISO 12570:2002. Ciepłno-wilgotnościowe właściwości materiałów i wyrobów budowlanych. Określanie wilgotności przez suszenie w podwyższonej temperaturze.
- [8] PN-EN 1097-3:2000. Badania mechanicznych i fizycznych właściwości kruszyw. Oznaczanie gęstości nasypowej i jamistości.
- [9] PN-ISO 14235:2003. Jakość gleby. Oznaczanie zawartości węgla organicznego przez utlenianie dwuchromianem(VI) w środowisku kwasu siarkowego(VI).
- [10] PN-EN 15935:2022-01. Oznaczanie strat podczas prażenia.
- [11] PN-EN 12457-2:2006. Charakteryzowanie odpadów. Wymywanie. Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów. Część 2: Jednostopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej 10 l/kg w przypadku materiałów o wielkości cząstek poniżej 4 mm (bez redukcji lub z redukcją wielkości).
- [12] PN-ISO 9280:2002. Oznaczanie siarczanów (VI). Metoda grawimetryczna z chlorkiem baru.
- [13] PN-EN ISO 10523:2012. Jakość wody. Oznaczanie pH.
- [14] PN-ISO 9297:1994. Oznaczanie chlorków. Metoda miareczkowania azotanem srebra w obecności chromianu jako wskaźnika (metoda Mohra).
- [15] PN-ISO 9964-3:1994. Oznaczanie sodu i potasu metodą emisyjnej spektrometrii płomieniowej.
- [16] PN-EN ISO 6878:2006. Oznaczanie fosforu. Metoda spektrometryczna z molibdenianem amonu.
- [17] PN-ISO 5664:2002. Oznaczanie azotu amonowego. Metoda destylacyjna z miareczkowaniem.
- [18] Hermanowicz, W., Dojlido, J., Dożańska, W., Koziorowski, B., Zerbe, J., Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków, Wydawnictwo Arkady, Warszawa 1999.
- [19] Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 12 lipca 2019 r. w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego oraz warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu do wód lub do ziemi ścieków, a także przy odprowadzaniu wód opadowych lub roztopowych do wód lub do urządzeń wodnych (Dz.U. 2019 poz. 1311), <https://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/DocDetails.xsp?id=WDU20190001311>, 16.06.2023.

Podziękowanie

Praca powstała w wyniku realizacji projektu w ramach kształcenia zorientowanego projektowo – PBL, w konkursie X w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza, Politechnika Śląska.

Literatura

[1] <https://krainaoze.pl/historia-i-fenomen-fotowoltaiki/>

[2] <https://el-corte.pl/technologie-i-postep-na-przestrzeni-lat-n48>

[3] Wikipedia, https://en.wikipedia.org/wiki/File:NREL_PV_Cell_Record_Efficiency_Chart.png, 2023

[4] Markus Fischer, Hanwha Q CELLS Gmb, H Michael Woodhouse, The National Renewable Energy Laboratory Susanne, Herritsch, VDMA Photovoltaic EquipmentJutta Trube, VDMA Photovoltaic Equipment, *International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV) 14th edition*, march 2023”, str. 22

[5] Musztyfaga-Staszuk, M. *Nowe kompozyty na bazie miedzi w zastosowaniu do wytwarzania krzemowych ogniw fotowoltaicznych*; Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2019

[6] <https://pimib.polsl.pl/pdf/laboratorium-IMIiB-polish.pdf?>

Biowęgiel jako produkt: kryteria środowiskowe potencjalnego zastosowania

Piotr Cichy [1], Joanna Kalka [1]

Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Katedra Biotechnologii Środowiskowej, 44-100 Gliwice, ul. Akademicka 2, adres email: piotcic184@student.polsl.pl; joanna.kalka@polsl.pl

Streszczenie

Niniejsza praca stanowi przegląd literaturowy na temat biowęgla powstającego z odpadów. Omawia wymogi prawne i potencjalne zagrożenia związane z potencjalnym zastosowaniem takiego produktu. Rozwiązaniem problemu odpadów może być produkcja biowęgla, który powstaje w wyniku procesów termochemicznych, zwłaszcza podczas pirolizy. W zależności od warunków prowadzenia procesów wyróżnia się kilka technologii. Metoda produkcji determinuje kluczowe parametry produktu, które decydują o potencjalnym zastosowaniu. Biowęgiel może zawierać różnorodne zanieczyszczenia, zależne od źródła biomasy i warunków procesu. Do określenia jakości biowęgla istnieją standardy, takie jak *European Biochar Certificate* czy *International Biochar Initiative*, które określają dopuszczalne ilości zanieczyszczeń. Do głównych zanieczyszczeń biowęgla należą metale ciężkie i zanieczyszczenia organiczne (wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, polichlorowane związki aromatyczne i związki, lotne związki organiczne i związki perfluorowane). Biowęgiel będąc produktem wytworzonym z odpadów musi spełniać kryteria bezpieczeństwa zgodne z obowiązującymi aktami prawnymi. Konieczne jest przeprowadzenie badań ekotoksykologicznych, aby wykazać brak toksyczności dla środowiska. Taka analiza jest niezbędna dla zrozumienia wpływu biowęgla na ekosystemy i oceny potencjalnego ryzyka dla środowiska naturalnego.

Słowa kluczowe: odpady, biowęgiel, metale ciężkie, zanieczyszczenia organiczne, ekotoksyczność

1. Wstęp

Do współczesnych wyzwań dla środowiska naturalnego niewątpliwie należy narastający problem odpadów. Szacuje się, że do 2030 roku poziom wytwarzania odpadów wyniesie 2,59 mld ton odpadów rocznie. Ponad 40% wszystkich odpadów stanowią obecnie odpady organiczne [1]. W ich skład wchodzi, m.in.: odpady spożywcze, których produkcja, w samym tylko 2011 roku, osiągnęła 1,3 mld ton [2]. W odpowiedzi na wzrastające zapotrzebowanie energetyczne [3], odpady te mogą zostać wykorzystane jako źródło energii [4]. Jednym z produktów technologii konwersji biomasy jest biowęgiel, posiadający potencjał do dalszego zagospodarowania, co wpisuje się w trendy gospodarki obiegu zamkniętego [5].

1.1. Biowęgiel jako produkt

Biowęgiel to wysoce porowaty materiał, odznaczający się dużą zawartością węgla. Powstaje w procesach konwersji termochemicznych, przede wszystkim podczas procesu pirolizy, ale także toryfikacji, gazyfikacji i karbonizacji hydrotermalnej (taki biowęgiel określa się mianem hydrowęgla). Istotą wszystkich wymienionych procesów jest rozkład związków organicznych w podwyższonej temperaturze i beztlenowej atmosferze. Tym co różni każdą z metod są zakresy temperatur przemian, szybkości podgrzewania, czas przebywania w reaktorze i udział uzyskanych produktów (Tab. 1.) [5-7]. Oprócz biowęgla w procesach tych powstają jeszcze bioolej i syngaz. Wpływ na procesy pirolityczne i właściwości fizykochemiczne biowęgla mają także rodzaj i skład biomasy, a także rodzaj reaktora [8].

Tab. 1. Technologie produkcji biowęgla, parametry operacyjne i proporcje uzyskanych produktów [9]

Proces	Temperatura reakcji [°C]	Czas przebywania w reaktorze	Udział uzyskanych produktów biowęgiel:bioolej:syngaz [%]
Toryfikacja	290	10 – 60 s	80:0:20
Piroliza wolna	300 – 700	Godziny-dni	35:30:35
Piroliza szybka	500 – 1000	< 2 s	12:75:13
Gazyfikacja	750 – 900	10 – 20 s	10:5:85
Karbonizacja hydrotermalna	180 – 300	1 – 16 h	(50÷80):(5÷20):(2÷5)

W ramach charakteryzacji biowęgla wyznacza się stosunek występujących w nim pierwiastków, tj. węgla, wodoru, tlenu i azotu, a czasem także siarki. Określa się charakter chemiczny biowęgla, tj. obecność grup funkcyjnych,

polarność/hydrofobowość, pH, pojemność wymiany kationowej, ale także wartości wielkości powierzchni w stosunku do objętości i wielkości porów. Niezbędne jest także określenie zawartości zanieczyszczeń [9, 10]. Od właściwości biowęgla zależy jego potencjalne wykorzystanie [9].

1.2. Zastosowanie biowęgla

Biowęgiel znalazł wiele zastosowań w różnych sektorach jako wszechstronny produkt pochodzący z surowców wtórnych [11]. Istnieje kilka sposobów na generowanie energii z udziałem biowęgla, m.in.: poprzez bezpośrednie spalanie, wykorzystując w mikrobiologicznych ogniach paliwowych, czy stosując jako katalizator do produkcji biodiesla i biowodoru [12, 13]. Układy kompozytowe z biowęgłem katalizują także degradację zanieczyszczeń organicznych [14]. Te zdolności wykorzystywane są w technologiach uzdatniania wody z wykorzystaniem metod biologicznego rozkładu [15], ale także wykorzystując biowęgle jako adsorbenty [16, 17]. Możliwe jest to dzięki zorganizowanej strukturze porów i dużej powierzchni właściwej, jednak zdolności adsorpcyjne zależą przede wszystkim od biomasy substratowej i parametrów produkcji [18]. Wykazano możliwości adsorpcji chociażby dwutlenku węgla i dwutlenku siarki [19, 20], ale również zanieczyszczeń nieorganicznych i organicznych [17], m.in.: metali ciężkich [21, 22], azotu i fosforu [23], a także farmaceutyków [24], wielopierścieniowych związków aromatycznych (WWA) [25] i barwników [26]. Usuwanie zanieczyszczeń dotyczy zarówno środowiska wodnego jak i glebowego [27, 28].

Gleba często stanowi ostateczne miejsce składowania biowęgla, co przyczynia się, m.in.: do łagodzenia zmian klimatycznych poprzez sekwestrację węgla [29]. Dodatek biowęgla do gleby wpływa na poprawę jej właściwości, zwłaszcza w przypadku gleb o niskiej żyzności, głównie poprzez dostarczanie i retencję składników odżywczych [30]. Korzystne jest także zwiększone zatrzymywanie wody [31]. Obserwuje się również zmiany w składzie mikrobioty, a w przypadku niektórych gleb wzrost wydajności upraw [32, 33].

2. Zawartość zanieczyszczeń w biowęglu w zależności od biomasy

Chociaż biowęgiel jest potencjalnie skutecznym narzędziem w eliminowaniu zanieczyszczeń, może również zawierać substancje szkodliwe dla środowiska. Obecność zanieczyszczeń w biowęglu wynika z rodzaju użytej biomasy i/lub parametrów procesu jego produkcji. Najczęstszymi zanieczyszczeniami obecnymi w biowęglu są metale ciężkie i związki organiczne (np.: WWA) [34, 35]. Dopuszczalne ilości zanieczyszczeń w biowęglu określone są przez standardy jakości, takie jak European Biochar Certificate [36] oraz International Biochar Initiative [37] (Tab. 2.). Wcześniej wymienione zanieczyszczenia mają wpływ na generowanie wolnych rodników, co również stanowi istotne zagrożenie dla środowiska [38].

Tab. 2. Dopuszczalne wartości zanieczyszczeń według European Biochar Certificate [36] i International Biochar Initiative [37]

Zanieczyszczenie	Maksymalne dopuszczalne stężenie [mg kg ⁻¹ suchej masy]		
	<i>European Biochar Certificate</i>		<i>International Biochar Initiative</i>
	Klasa podstawowa	Klasa premium	
Arsen	-	-	12 – 100
Kadm	< 1,5	< 1	1,4 – 39
Chrom	< 90	< 80	64 – 1200
Kobalt	-	-	40 – 150
Miedź	< 100	< 100	63 – 1500
Ołów	< 150	< 120	70 – 500
Rtęć	< 1	< 1	1 – 17
Nikiel	< 50	< 30	47 – 600
Cynk	< 400	< 400	200 – 7000
Σ16 WWA	< 12	< 4	6 – 300
PCB	< 0,2	< 0,2	0,2 – 0,5
PCDD/F	< 2·10 ⁻⁵ TEQ	< 2·10 ⁻⁵ TEQ	< 1,72·10 ⁻⁵ TEQ

PCB – polichlorowane bifenyle; PCDD/F – polichlorowane dibenzo-*p*-dioksyny/-furan; TEQ (*toxic equivalent*) – równoważnik toksyczności

2.1. Metale ciężkie

Początkowe stężenia metali w substratach mają istotny wpływ na zawartość tych metali w wytworzonym biowęglu – najczęściej obserwuje się wzrost stężenia metali [39]. Sytuacja ta dotyczy głównie biowęglu pozyskanego z pirolizy osadów ściekowych [40], szczególnie tych pochodzących ze ścieków przemysłowych (Tab. 3.) [41]. Problem występuje również w przypadku biomasy lignocelulozowej [39]. Rośliny rosnące na gruntach zawierających wysokie stężenia metali (naturalnie lub zanieczyszczonych antropogenicznie) pobierają metale z gleby i magazynują je w swoich tkankach [42]. Podczas pirolizy dochodzi do odwodnienia i karbonizacji biomasy, co prowadzi do zmniejszenia całkowitej masy materiału, zachowując jednocześnie stałą zawartość metali. Skutkuje to ich zwiększoną koncentracją w ostatecznym produkcie [39]. Istnieją sposoby na zwiększenie ulatniania metali podczas pirolizy (i jednocześnie zmniejszenie ich zawartości w biowęglu) poprzez tworzenie ich chlorków [43].

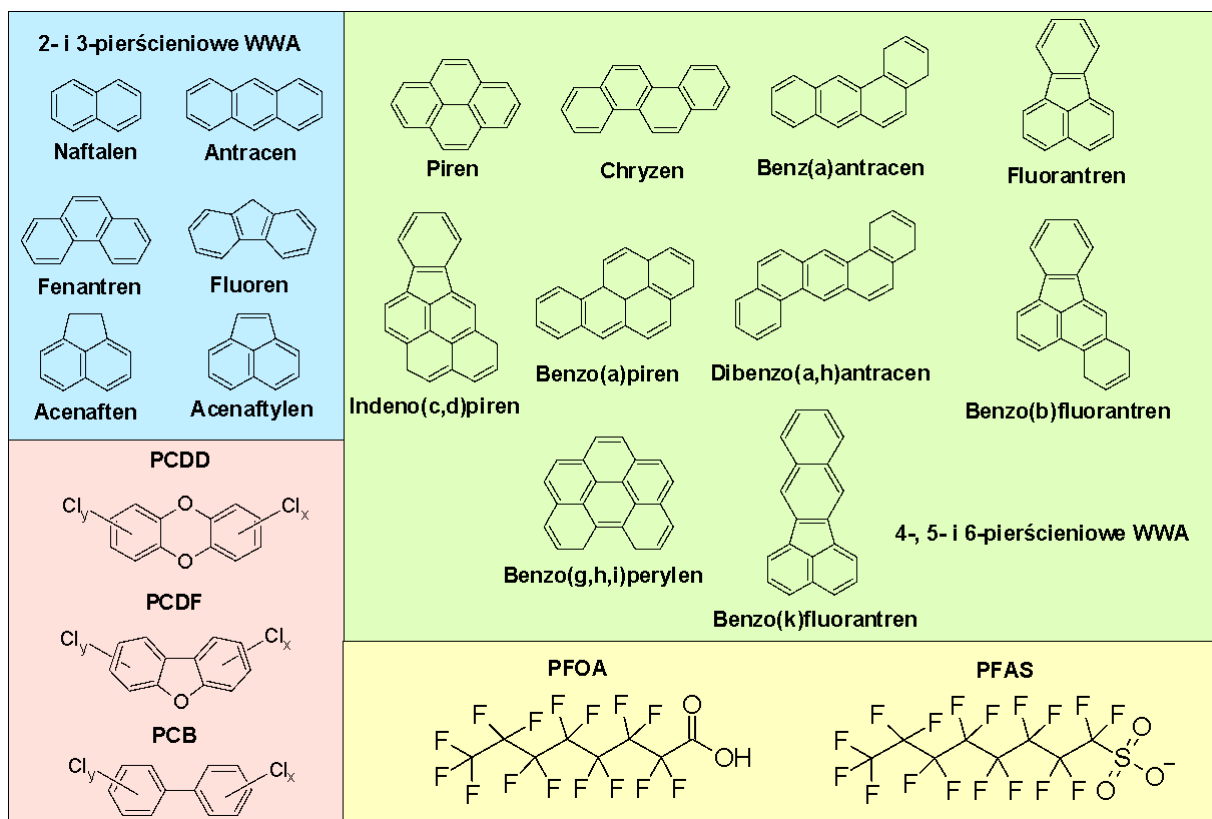
Dokładne metody ekstrakcji metali z próbek biowęglu są kluczowe dla oceny ich potencjalnej toksyczności oraz biodostępności. Wykorzystanie różnych rozpuszczalników jest niezbędne, ze względu na różne zachowanie metali w środowisku. Istnieje szereg metod określania biodostępnych frakcji metali. Jedną z takich technik jest ekstrakcja z wykorzystaniem jednego rozpuszczalnika. W zależności od mobilności metalu stosuje się inny rozpuszczalnik, tj. dla frakcji wysoce mobilnych i potencjalnie bardziej biodostępnych (Cd, Ni i Zn), np. CaCl_2 lub NH_4NO_3 , w przypadku frakcji mniej mobilnych (Cu, Cr i Pb) frakcji wykorzystuje się silne kwasy lub roztwory chelatujące, np. HNO_3 lub DTPA [44]. Istnieją także metody ekstrakcji sekwencyjnej, w których wykorzystuje się po sobie szereg różnych rozpuszczalników. Jedną z takich procedur została opracowana przez Wspólnotowe Biuro Referencyjne (*Community Bureau of Reference*) [45]. Polega na wykorzystaniu kolejno: kwasu octowego (frakcja węglanowa), roztworu hydroksyloaminy (frakcja związana z tlenkami żelaza i manganu) i nadtlenku wodoru (frakcja organiczna). Ostatnia z frakcji oraz frakcja pozostałościowa są uważane za trudno dostępne lub niedostępne ze względu na ich silne wiązanie. Frakcją biodostępną, najbardziej istotną z perspektywy potencjalnego wpływu na organizmy, jest frakcja pierwsza.

Tab. 3. Stężenia metali ciężkich w biowęglu w zależności od biomasy substratowej i warunków prowadzenia procesu

Biomasa	Warunki prowadzenia procesu	Rodzaj i zawartość zanieczyszczeń [mg kg ⁻¹]	Źródło
Osady ściekowe	-	Cd 7,05; Cr 124,15; Cu 134,70; Ni 14,29; Pb 121,78; Zn 1341,73	[46]
	Piroliza 300°C, 60 min	Cd 9,15; Cr 159,51; Cu 174,40; Ni 18,90; Pb 157,42; Zn 1761,42	
	Piroliza 400°C, 60 min	Cd 10,67; Cr 184,45; Cu 201,38; Ni 21,93; Pb 179,20; Zn 2034,77	
	Piroliza 500°C, 60 min	Cd 11,32; Cr 200,45; Cu 222,69; Ni 24,19; Pb 195,63; Zn 2235,49	
	Piroliza 600°C, 60 min	Cd 11,54; Cr 209,58; Cu 231,02; Ni 25,24; Pb 200,53; Zn 2212,49	
	Piroliza 700°C, 60 min	Cd 10,87; Cr 225,61; Cu 248,96; Ni 27,12; Pb 204,86; Zn 2355,45	
Osady z farbiarni	-	Cd 0,657; Cr 251,16; Cu 262,36; Ni 183,95; Mn 1601,20; Zn 8930,15	[47]
	Piroliza 300°C, 60 min	Cd 0,793; Cr 297,37; Cu 316,55; Ni 217,32; Mn 1859,43; Zn 10400,17	
	Piroliza 400°C, 60 min	Cd 0,852; Cr 314,35; Cu 347,53; Ni 238,57; Mn 2082,52; Zn 11134,92	
	Piroliza 500°C, 60 min	Cd 0,928; Cr 360,75; Cu 374,05; Ni 260,14; Mn 2256,54; Zn 12550,41	
	Piroliza 600°C, 60 min	Cd 0,866; Cr 376,82; Cu 392,15; Ni 272,39; Mn 2319,54; Zn 13080,32	
	Piroliza 700°C, 60 min	Cd 0,139; Cr 411,96; Cu 426,92; Ni 299,49; Mn 2525,01; Zn 14109,92	
Osady ściekowe poddane obróbce hydrotermicznej	-	Cd 2,50; Cr 2981,00; Cu 1754,67; Ni 260,90; Pb 91,53; Zn 1294,81	[48]
	Piroliza 300°C, 45 min	Cd 3,18; Cr 3975,74; Cu 2424,21; Ni 320,67; Pb 122,95; Zn 1780,80	
	Piroliza 500°C, 45 min	Cd 3,06; Cr 4096,14; Cu 2572,33; Ni 333,43; Pb 132,91; Zn 1871,09	
	Piroliza 700°C, 45 min	Cd 0,60; Cr 4268,92; Cu 2627,02; Ni 341,39; Pb 149,76; Zn 1895,31	

2.2. Zanieczyszczenia organiczne

Podczas pirolizy biomasy powstaje wiele potencjalnie szkodliwych związków organicznych. Do tej grupy zaliczane są głównie: wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, polichlorowane bifenyle, dibenzo-*p*-dioksyny/-fury, związki per- i polifluoroalkilowe (rysunek 1) [35]. W tabeli 4 zestawiono zawartości zanieczyszczeń organicznych dla biowęgla otrzymanych z różnych rodzajów biomasy.



Rys. 1. Zanieczyszczenia organiczne występujące w biowęglu; PFOA – kwas perfluorooktanowy, PFAS – kwas perfluorooktosulfonowy.

2.2.1. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne

Rozkład biomasy i następujące po nim reakcje rekombinacji prowadzą do wytworzenia WWA. Powstawanie tych związków łączy się ściśle z parametrami pirolizy, przede wszystkim z temperaturą. WWA dwupierścieniowe lub trójpierścieniowe powstają w temperaturach $< 500\text{ }^{\circ}\text{C}$. W temperaturach $> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ powstają WWA o wyższej masie cząsteczkowej (pięcio- i sześciopierścieniowe), co wynika z rekombinacji wysoce reaktywnych wolnych rodników. Istnieje wiele różnych WWA, które mogą powstawać podczas pirolizy, jednak zazwyczaj podaje się tylko stężenie WWA oparte o zestaw 16 WWA ($\Sigma 16\text{ WWA}$) (Rys. 1). W większości przypadków, naftalen i fenantren mają największy udział w całkowitej zawartości WWA w biowęglu [34, 49]. Podobnie jak dla metali ciężkich, dla WWA także wyznacza się frakcje biodostępne. Jedną z takich metod jest oznaczanie frakcji rozpuszczalnych z wykorzystaniem pasywnych próbników polioksymetylenowych [50].

2.2.2. Polichlorowane bifenyle, dibenzo-p-dioksyny i -furany

Polichlorowane związki organiczne powstają w wyniku procesów niecałkowitego spalania. Mogą tworzyć się, gdy w materiale wyjściowym występują związki chloru, jak w przypadku odpadów spożywczych. Reakcja ich powstawania może być katalizowana przez metale i inne związki organiczne [34]. Ze względu na różną toksyczność polichlorowanych dibenzodioksyn i dibenzofuranów (PCDD/F), ich stężenia są wyrażane jako równoważnik toksyczności (TEQ), który obliczany jest poprzez pomnożenie masowej zawartości danego związku w biowęglu przez jego współczynnik równoważności toksyczności [51].

2.2.3. Inne zanieczyszczenia

Oprócz wyżej wymienionych zanieczyszczeń, które stanowią większość w biowęglu mogą wystąpić inne zanieczyszczenia. Przykładowo niskocząsteczkowe lotne związki organiczne, które powstają na skutek rozpadu wyższych związków organicznych. Lotne związki organiczne to głównie kwasy organiczne, aldehydy, furany, ketony, alkohole, fenole, *o*-, *m*- i *p*-krezole oraz 2,4-dimetylofenolu. Ze względu na fakt, że są wysoce mobilne, ich ilość zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury pirolizy [34]. Inną grupą związków są związki organiczne zawierające fluor, takie jak związki perfluorowane, przede wszystkim kwasy perfluorooktanowy i perfluorooktanosulfonowy. To

grupa związków o wysokiej odporności chemicznej oraz termicznej [52]. Mogą występować w biowęglach pochodzących z pirolizy osadów ściekowych [53].

Tab. 4. Stężenia zanieczyszczeń organicznych w biowęglu w zależności od biomasy substratowej i warunków prowadzenia procesu

Biomasa	Warunki prowadzenia procesu	Rodzaj i zawartość zanieczyszczeń $\Sigma 16\text{WWA}$ [mg kg ⁻¹], PCDD/F [μg TEQ kg ⁻¹]	Źródło
Pelety drzewne	-	$\Sigma 16\text{WWA} > \text{GO}^*$	[54]
	Piroliza 530°C, 20 min	$\Sigma 16\text{WWA}$ 1,7	
	Piroliza 600°C, 20 min	$\Sigma 16\text{WWA}$ 3,37	
	Piroliza 700°C, 20 min	$\Sigma 16\text{WWA}$ 1,3	
Osady ściekowe + odpady żywnościowe	-	$\Sigma 16\text{WWA}$ 1,48; PCDD/F 8,3	[55]
	Piroliza 600°C, 20 min	$\Sigma 16\text{WWA}$ 13; PCDD/F 0,005	
	Piroliza 700°C, 20 min	$\Sigma 16\text{WWA}$ 4,3	
Osady ściekowe	-	PCDD/F 1,8	[55]
	Piroliza 600°C, 20 min	PCDD/F 0,01	
Odpady żywnościowe	-	PCDD/F 1,2	[55]
	Piroliza 800°C, 20 min	PCDD/F 0,001	
Trociny + pelety drzewne	Piroliza 400°C, 100 s, 0,2 MPa	$\Sigma 16\text{WWA}$ 16,38	[55]
	Piroliza 400°C, 200 s, 0,2 MPa	$\Sigma 16\text{WWA}$ 12,37	
	Piroliza 400°C, 100 s, 0,9 MPa	$\Sigma 16\text{WWA}$ 15,45	
	Piroliza 400°C, 200 s, 0,9 MPa	$\Sigma 16\text{WWA}$ 13,91	
	Piroliza 550°C, 100 s, 0,2 MPa	$\Sigma 16\text{WWA}$ 6,70	
	Piroliza 550°C, 200 s, 0,2 MPa	$\Sigma 16\text{WWA}$ 5,46	
	Piroliza 550°C, 100 s, 0,9 MPa	$\Sigma 16\text{WWA}$ 5,19	
	Piroliza 550°C, 200 s, 0,9 MPa	$\Sigma 16\text{WWA}$ 14,18	

*GO – granica oznaczalności

3. Ocena wpływu na środowisko w kontekście uzyskania przez biowęgiel statusu produktu

Zastosowanie biowęgla w różnorodnych dziedzinach stanowi istotny krok w kierunku zrównoważonego i efektywnego gospodarowania zasobami naturalnymi. Dzięki swoim unikalnym właściwościom, biowęgiel staje się wszechstronnym narzędziem wspierającym praktyki przyjazne dla środowiska.

Aby jednak zastosowanie biowęgla było bezpieczne i efektywne musi on posiadać nie tylko walory użytkowe, ale również spełniać kryteria bezpieczeństwa związane z jego brakiem szkodliwego wpływu na środowisko. Jeśli do wytworzenia biowęgla wykorzystane mają być odpady (osady ściekowe czy lignocelulozowa biomasa odpadowa), tak wytworzony produkt będzie podlegał zasadom utraty statusu odpadów zgodnie z art. 14 ust 1 ustawy z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach [56].

Zgodnie z przywołaną ustawą określone rodzaje odpadów mogą przestać być odpadami, jeżeli na skutek poddania ich recyklingowi lub innemu odzyskowi spełniają:

1) łącznie następujące warunki:

a) przedmiot lub substancja mają zostać wykorzystane do konkretnych celów,

b) istnieje rynek takich przedmiotów lub substancji lub popyt na nie,

c) przedmiot lub substancja spełniają wymagania techniczne dla zastosowania do konkretnych celów oraz wymagania określone w przepisach, w szczególności dotyczących chemikaliów i produktów mających zastosowanie do danego przedmiotu lub danej substancji, i w normach mających zastosowanie do danego produktu,

d) zastosowanie przedmiotu lub substancji nie prowadzi do negatywnych skutków dla życia, zdrowia ludzi lub środowiska;

2) szczegółowe warunki utraty statusu odpadów, które są określone w przepisach prawa Unii Europejskiej albo w przepisach wydanych na podstawie ust. 1a, a jeżeli nie zostały określone w tych przepisach – w zezwoleniu na przetwarzanie odpadów.

Biowęgiel powstały z odpadów powinien zostać poddany badaniom w wybranym akredytowanym laboratorium, których wyniki potwierdzą, że w efekcie przetworzenia wskazanych odpadów zostanie wytworzony produkt spełniający:

- 1) wszystkie przepisy, normy i wymogi techniczne dla danego produktu.
- 2) brak negatywnych skutków dla życia i zdrowia ludzi oraz środowiska (wyszczególnić tutaj należy badania ekotoksyczności, ale też mutagenności, genotoksyczności i wszystkie inne, które pozwalają klasyfikować odpad jako będący/niebędący niebezpiecznym).

3.1. Rodzaje przeprowadzanych badań ekotoksyczności

Badania nad toksycznością materiałów, takich jak biowęgiel, wymagają różnorodnych metod oceny, zarówno analiz chemicznych, jak i biologicznych, aby zapewnić kompleksową ocenę ryzyka związanego z ich wprowadzaniem do środowiska. Analiza chemiczna dostarcza istotnych danych na temat składu chemicznego biowęgla, w tym zawartości związków toksycznych, które mogą mieć negatywny wpływ na środowisko i organizmy. Jednakże, niezbędne jest uzupełnienie analiz chemicznych o testy ekotoksyczności na żywych organizmach. Pozwalają one na ocenę rzeczywistego wpływu materiału na różne formy życia. Testy ekotoksyczności prowadzi się dla fazy ciekłej i stałej. Testy w fazie ciekłej polegają na ocenie wpływu ekstraktu wodnego, natomiast testy w fazie stałej badają bezpośredni wpływ na organizmy samego materiału bądź jego mieszaniny ze stałą matrycą.

Badania ekotoksyczności z wykorzystaniem mikroorganizmów są powszechnie stosowane, z uwagi na ich rozpowszechnienie w ekosystemie. Jeden z najpowszechniej stosowanych testów wykorzystuje bakterie luminescencyjne *Aliivibrio fischeri*. Inhibicja świecenia w przypadku zastosowania roztworów testowych w stosunku do kontroli świadczy o toksycznym działaniu badanego czynnika [57]. Większość badań nad biowęgłem dotyczy jego wpływu na wzrost i rozwój roślin. Pod tym względem bada się zarówno wyciągi wodne, jak i biowęgiel w fazie stałej (zmieszany z glebą). W trakcie oceny fitotoksyczności, istotnymi parametrami są wskaźniki kiełkowania oraz wzrostu korzeni i pędów roślin [58]. Innymi organizmami, które wykorzystuje się w badaniach ekotoksykologicznych są stawonogi. Badania na fazie wodnej prowadzi się najczęściej z udziałem rozwielitek *Daphnia magna* [59, 60], z kolei do badań na fazie stałej wykorzystuje się skoczogonki *Folsomia candida* [61]. Oddziaływanie czynników toksycznych na te organizmy bada się poprzez określenie wpływu na przeżycie i rozmnażanie. Innymi zwierzętami, nad którymi prowadzi się badania ekotoksyczności są skąposzczety, przede wszystkim dżdżownice *Eisenia fetida*, wobec których wykonuje się testy unikania i badania toksyczności ostrej oraz testy rozmnażania [62].

4. Przykłady wpływu na środowisko dostępne w literaturze

W badaniu przeprowadzonym w 2019 r. przez Xing i zespół [63] zbadano wyciągi wodne biowęgla, które zostały wytworzone poprzez pirolizę osadów ściekowych przy różnych temperaturach, tj. 300, 500, 700, 900°C. Inhibicja luminescencji *A. fischeri* dla wyciągu z surowego osadu wyniosła 81,41% i zmniejszała się dla wyciągów wraz ze wzrostem temperatury pirolizy, aż do 6,01% dla biowęgla wytworzonego w 900°C. Badacze przypuszczali, że zmniejszona inhibicja wynikała z większej immobilizacji metali ciężkich, która również rosła wraz z temperaturą procesu. Nie odnotowano znaczącego wpływu na kiełkowanie nasion pszenicy, natomiast biowęgle stymulowały wzrost pędów. Inną sytuację zaobserwowali w 2020 r. Zhang i zespół [64], którzy badali wpływ biowęgla otrzymanego z pirolizy obornika krowiego na kiełkowanie ogórka ($T = 300-700^{\circ}\text{C}$). Dla wszystkich próbek zaobserwowano wysoką fitotoksyczność (wskaźnik kiełkowania $< 50\%$). Fitotoksyczność malała wraz ze wzrostem temperatury pirolizy biowęgla, aż do 500°C, jednak dla biowęgla otrzymanych przy 600 i 700°C zauważono zwiększoną fitotoksyczność. Początkowy spadek toksyczności ponownie przypisano zwiększonej immobilizacji metali, późniejszy zaś wzrost toksyczności uznano za wynikający ze wzrostu pH wyciągów wodnych.

W 2020 r. Ruzickova z zespołem [65] przebadali komercyjnie dostępne biowęgle z wykorzystaniem alg *Desmodesmus subspicatus*, gorczycy białej (*Sinapis alba*) i rozwielitki wielkiej. Biowęgle zostały wytworzone z różnych rodzajów biomasy drzewnej, odpadów z hodowli kukurydzy i z opakowań typu Tetra Pak, przy temperaturach wynoszących 600-700°C. Materiałem o najwyższej toksyczności wobec rozwielitki (100% immobilizacji) i gorczycy (82% inhibicji

kiełkowania), ale jednocześnie największej stymulacji wzrostu alg (62%) okazał się biowęgiel z odpadów kukurydzianych. Biowęgle z łusek zbożowych, kopirolizowanej biomasy drzewnej i innych odpadów drzewnych, a także biomasy odpadowej odznaczały się brakiem toksyczności wobec skorupiaków, niską fitotoksycznością, ale także niewielką stymulacją wzrostu alg. Badacze stwierdzili, że istnieje silna korelacja pomiędzy zawartością związków organicznych w wyciągu wodnym z biowęgla a stymulacją wzrostu *D. subspicatus*/inhibicją kiełkowania *S. alba*. Za fitotoksyczność miałyby odpowiadać związki aromatyczne, m.in.: fenole czy katechole.

W badaniu prowadzonym przez Huiting i zespół [66] sprawdzano wpływ biowęgla, a także substancji rozpuszczonych pochodzących z biowęgla i biowęgla pozbawionych tych substancji, na dżdżownicę *E. fetida*, m.in.: na ich przeżycie, aktywność enzymów antyoksydacyjnych i zmian w tkankach jelit i naskórka. Badania przeprowadzono na zakresach stężeń biowęgla wynoszących: 0,5, 1, 2 i 4%, a całkowity czas inkubacji wyniósł 28 dni. Toksyczność wobec zwierząt plasowała się następująco: biowęgiel, substancje rozpuszczone, biowęgiel bez substancji rozpuszczonych. Po 28 dniach ekspozycji zaobserwowano zależny od dawki, niekorzystny wpływ na przeżywalność i aktywność enzymów antyoksydacyjnych we wszystkich dodatkach. Wszystkie czynniki powodowały uszkodzenia tkanek jelitowych i naskórka, a tkanka naskórkowa była bardziej wrażliwa niż jelito. Różnica w odpowiedzi dżdżownicy na ekspozycję na substancje rozpuszczone pochodzące z biowęgla i biowęgla ich pozbawionych pokazała wkład frakcji rozpuszczonych w ekotoksyczność gleby wzbogaconej biowęgłem.

5. Podsumowanie

Wykorzystanie odpadów do produkcji biowęgla wpisuje się w Cele Zrównoważonego Rozwoju, szczególnie Cel 12, który dotyczy zrównoważonej konsumpcji i produkcji, a więc jednocześnie trendów gospodarki cyrkularnej. Oprócz tego, stosowanie biowęgla jako dodatku do gleb może przyczyniać się do poprawy ich jakości i korzystnie przeciwdziałać pogorszeniu się właściwości glebowych, np.: w przypadku suszy. Należy jednak pamiętać o zróżnicowaniu składu biowęgla, które wynika ze stosowania różnej biomasy substratowej oraz z odmiennych warunków produkcji. Te własności wpływają na konieczność traktowania każdego przypadku z osobna. Omawiana tematyka skupia się na zanieczyszczeniach obecnych w biowęglu oraz ich potencjalnej toksyczności. Istotna jest analiza zanieczyszczeń występujących w biowęglu, a także przeprowadzanie szeregu testów ekotoksyczności, aby ocenić wpływ tego materiału na środowisko naturalne, przede wszystkim na organizmy żywe.

Podziękowanie

Praca zrealizowana w ramach OPUS 20 + LAP finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (2020/39/I/ST8/01484, „Procesy enkapsulacji metali w biowęglu”)

Literatura

- [1] Kaza, S. i in., *What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050*; <http://hdl.handle.net/10986/30317>, 24.11.2023
- [2] United Nations Environment Programme, *Food Waste Index Report 2021*; <https://wedocs.unep.org/20.500.11822/35280>, 24.11.2023
- [3] REN21, *Renewables 2023 Global Status Report Collection, Renewables in Energy Demand*; https://www.ren21.net/gsr-2023/modules/energy_demand, 24.11.2023
- [4] Kothari, R. i in., *Waste-to-energy: A way from renewable energy sources to sustainable development*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 14(9), 2010
- [5] Yaashikaa, P. R. i in., *A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy*; *Biotechnology reports*; 28, 2020
- [6] Zhang, Z. i in., *Insights into Biochar and Hydrochar Production and Applications: A Review*; *Energy*; 171, 2019.
- [7] Tripathi, M. i in., *Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review*; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 55, 2016

- [8] Ghodake, G. S. i in., *Review on biomass feedstocks, pyrolysis mechanism and physicochemical properties of biochar: State-of-the-art framework to speed up vision of circular bioeconomy*; Journal of Cleaner Production; 297, 2021
- [9] Amalina, F. i in., *A comprehensive assessment of the method for producing biochar, its characterization, stability, and potential applications in regenerative economic sustainability – A review*; Cleaner Materials; 3, 2022
- [10] Amin, F. R. i in., *Biochar applications and modern techniques for characterization*; Clean Technologies and Environmental Policy; 18(5), 2016
- [11] Osman, A.I. i in., *Biochar for agronomy, animal farming, anaerobic digestion, composting, water treatment, soil remediation, construction, energy storage, and carbon sequestration: a review*; Environ Chem Lett; 20, 2022
- [12] Osman, A.I. i in., *Optimizing biomass pathways to bioenergy and biochar application in electricity generation, biodiesel production, and biohydrogen production*; Environ Chem Lett; 21, 2023
- [13] Kant Bhatia, S. i in., *Trends in renewable energy production employing biomass-based biochar*; Bioresource Technology; 340, 2021
- [14] Yang, B. i in., *Advances in preparation, application in contaminant removal, and environmental risks of biochar-based catalysts: a review*; Biochar; 4(1), 2022
- [15] Jayakumar, A. i in., *New directions and challenges in engineering biologically-enhanced biochar for biological water treatment*; Science of The Total Environment; 796, 2021
- [16] Bocşa, M. i in., *Biochar-Based Adsorbents for Pesticides, Drugs, Phosphorus, and Heavy Metal Removal from Polluted Water*; Separations; 10(10), 2023
- [17] Ahmed, M. J. i in., *Insight into the co-pyrolysis of different blended feedstocks to biochar for the adsorption of organic and inorganic pollutants: A review*; Journal of Cleaner Production; 265, 2020
- [18] Hassan, M. i in., *Influences of feedstock sources and pyrolysis temperature on the properties of biochar and functionality as adsorbents: A meta-analysis*; Science of The Total Environment; 744, 2020
- [19] Shafawi, A. N. i in., *Recent advances in developing engineered biochar for CO₂ capture: An insight into the biochar modification approaches*; Journal of Environmental Chemical Engineering; 9(6), 2021
- [20] Bamdad, H. i in., *A review on common adsorbents for acid gases removal: Focus on biochar*; Renewable and Sustainable Energy Reviews; 81, 2018
- [21] Liu, C. i in., *Modified-biochar adsorbents (MBAs) for heavy-metal ions adsorption: A critical review*; Journal of Environmental Chemical Engineering; 10(2), 2022
- [22] Inyang, M. I. i in., *A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal*; Critical Reviews in Environmental Science and Technology; 46(4), 2015
- [23] Yin, Q. i in., *Biochar as an adsorbent for inorganic nitrogen and phosphorus removal from water: a review*; Environmental Science and Pollution Research; 24(34), 2017
- [24] Chauhan, S. i in., *Biochar-mediated removal of pharmaceutical compounds from aqueous matrices via adsorption*; Waste Disposal & Sustainable Energy; 5(1), 2023
- [25] Lamichhane, S. i in., *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) removal by sorption: A review*; Chemosphere; 148; 2016
- [26] Srivatsav, P. i in., *Biochar as an Eco-Friendly and Economical Adsorbent for the Removal of Colorants (Dyes) from Aqueous Environment: A Review*; Water; 12(12), 2020
- [27] Xiang, W. i in., *Biochar technology in wastewater treatment: A critical review*; Chemosphere; 252, 2020

- [28] Ahmad, M. i in., *Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review*; Chemosphere; 99, 2014
- [29] Lorenz, K. i in., *Biochar application to soil for climate change mitigation by soil organic carbon sequestration*; Journal of Plant Nutrition and Soil Science; 177(5), 2014
- [30] El-Naggar, A. i in., *Biochar application to low fertility soils: A review of current status, and future prospects*; Geoderma; 337, 2019
- [31] Razzaghi, F. i in., *Does biochar improve soil water retention? A systematic review and meta-analysis*; Geoderma; 361, 2019
- [32] Zhu, X. i in., *Effects and mechanisms of biochar-microbe interactions in soil improvement and pollution remediation: A review*; Environmental Pollution; 227, 2017
- [33] Singh, H. i in., *Biochar applications influence soil physical and chemical properties, microbial diversity, and crop productivity: a meta-analysis*; Biochar; 4(1), 2022
- [34] Han, H. i in., *Contaminants in biochar and suggested mitigation measures – a review*; Chemical Engineering Journal; 429, 2022
- [35] Hilber, I. i in., *The different faces of biochar: contamination risk versus remediation tool*; Journal of Environmental Engineering and Landscape Management; 25(2), 2017
- [36] European Biochar Foundation, *European Biochar Certificate - Guidelines for a Sustainable Production of Biochar*; <http://european-biochar.org>; Data dostępu: 27.11.2023
- [37] International Biochar Initiative, *IBI Biochar Certification Program Manual. Requirements and Procedures for IBI Biochar Certification*; <https://biochar-international.org>; Data dostępu: 27.11.2023
- [38] Luo, K. i in., *A critical review on the application of biochar in environmental pollution remediation: Role of persistent free radicals (PFRs)*; Journal of Environmental Sciences; 108, 2021
- [39] Liu, Z. i in., *A review on control factors of pyrolysis technology for plants containing heavy metals*; Ecotoxicology and Environmental Safety; 191, 2020
- [40] Zhao, L. i in., *Sewage sludge derived biochar for environmental improvement: Advances, challenges, and solutions*; Water Research X; 18, 2023
- [41] Singh, S. i in., *A sustainable paradigm of sewage sludge biochar: Valorization, opportunities, challenges and future prospects*; Journal of Cleaner Production; 269, 2020
- [42] Rascio, N. i in., *Heavy metal hyperaccumulating plants: How and why do they do it? And what makes them so interesting?*; Plant Science; 180(2), 2011
- [43] Luan, J. i in., *Influence of chlorine, sulfur and phosphorus on the volatilization behavior of heavy metals during sewage sludge thermal treatment*; Waste Management & Research; 31(10), 2013
- [44] Kim, R.-Y. i in., *Bioavailability of heavy metals in soils: definitions and practical implementation—a critical review*; Environmental Geochemistry and Health; 37(6), 2015
- [45] Sutherland, R. A. i in., *BCR®-701: A review of 10-years of sequential extraction analyses*; Analytica Chimica Acta; 680(1-2), 2010
- [46] Wang, X. i in., *Effect of pyrolysis temperature on characteristics, chemical speciation and risk evaluation of heavy metals in biochar derived from textile dyeing sludge*; Ecotoxicology and Environmental Safety; 168, 2019
- [47] Li, B. i in., *Experimental Investigation into the Effect of Pyrolysis on Chemical Forms of Heavy Metals in Sewage Sludge Biochar (SSB), with Brief Ecological Risk Assessment*; Materials; 14(2), 2021

- [48] Li, C. i in., *Heavy metal stabilization and improved biochar generation via pyrolysis of hydrothermally treated sewage sludge with antibiotic mycelial residue*; Waste Management; 119, 2021
- [49] Buss, W. i in., *Composition of PAHs in biochar and implications for biochar production*; ACS Sustainable Chemistry & Engineering; 10(20), 2022
- [50] Hilber, I. i in., *Bioavailability and bioaccessibility of polycyclic aromatic hydrocarbons from (post-pyrolytically treated) biochars*; Chemosphere; 174, 2017
- [51] Van den Berg, M. i in., *Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife*; Environmental Health Perspectives; 106(12), 1998
- [52] Jian, J.-M. i in., *Global distribution of perfluorochemicals (PFCs) in potential human exposure source—A review*; Environment International; 108, 2017
- [53] Kim, J. H. i in., *Residual perfluorochemicals in the biochar from sewage sludge*; Chemosphere; 134, 2015
- [54] Sørmo, E. i in., *Distribution of PAHs, PCBs, and PCDD/Fs in products from full-scale relevant pyrolysis of diverse contaminated organic waste*; Journal of Hazardous Materials; 461, 2024
- [55] Greco, G. i in., *Importance of pyrolysis temperature and pressure in the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in wood waste-derived biochars*; Journal of Analytical and Applied Pyrolysis; 159, 2021
- [56] Art. 14. Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach. Dz.U.2023.1587.
- [57] International Organization for Standardization, *ISO 11348-3. Water Quality – Determination of the Inhibitory Effect of Waste Samples on the Light Emission of Vibrio Fischeri (Luminescent Bacteria Test) – Part 3: Method Using Freeze-Dried Bacteria*; 2007
- [58] *PP 1/135 (4) Phytotoxicity assessment*; EPPO Bulletin; 44(3), 2014
- [59] OECD, *Test No. 202: Daphnia Sp. Acute Immobilisation Test. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 2*; OECD Publishing; 2004
- [60] OECD, *Test No. 211: Daphnia magna Reproduction Test, OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 2*; OECD Publishing; 2012
- [61] Crouau, Y. i in., *The use of Folsomia candida (Collembola, Isotomidae) for the bioassay of xenobiotic substances and soil pollutants*; Applied Soil Ecology; 12(2), 1999
- [62] Brtnicky, M. i in., *A critical review of the possible adverse effects of biochar in the soil environment*; Science of The Total Environment; 796, 2021
- [63] Xing, J. i in., *Feasibility of sludge-based biochar for soil remediation: Characteristics and safety performance of heavy metals influenced by pyrolysis temperatures*; Ecotoxicology and Environmental Safety; 180, 2019
- [64] Zhang, P. i in., *Influence of pyrolysis temperature on chemical speciation, leaching ability, and environmental risk of heavy metals in biochar derived from cow manure*; Bioresource Technology; 302, 2020
- [65] Růžičková, J. i in., *A comprehensive assessment of potential hazard caused by organic compounds in biochar for agricultural use*; Journal of Hazardous Materials; 403, 2021
- [66] Huiting, J. i in., *Significant contributions of biochar-derived dissolved matters to ecotoxicity to earthworms (Eisenia fetida) in soil with biochar amendment*; Environmental Technology and Innovation; 29, 2023

Charakterystyka hydrowęgla pozyskiwanego z pofermentów rolniczych

Joanna Mikusińska¹, Monika Kuźnia², Małgorzata Wilk³

¹AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej, Katedra Techniki Ciepłej i Ochrony Środowiska, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, email: jmikusi@agh.edu.pl

²AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej, Katedra Techniki Ciepłej i Ochrony Środowiska, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, email: kuznia@agh.edu.pl

³AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej, Katedra Techniki Ciepłej i Ochrony Środowiska, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, email: mwilk@agh.edu.pl

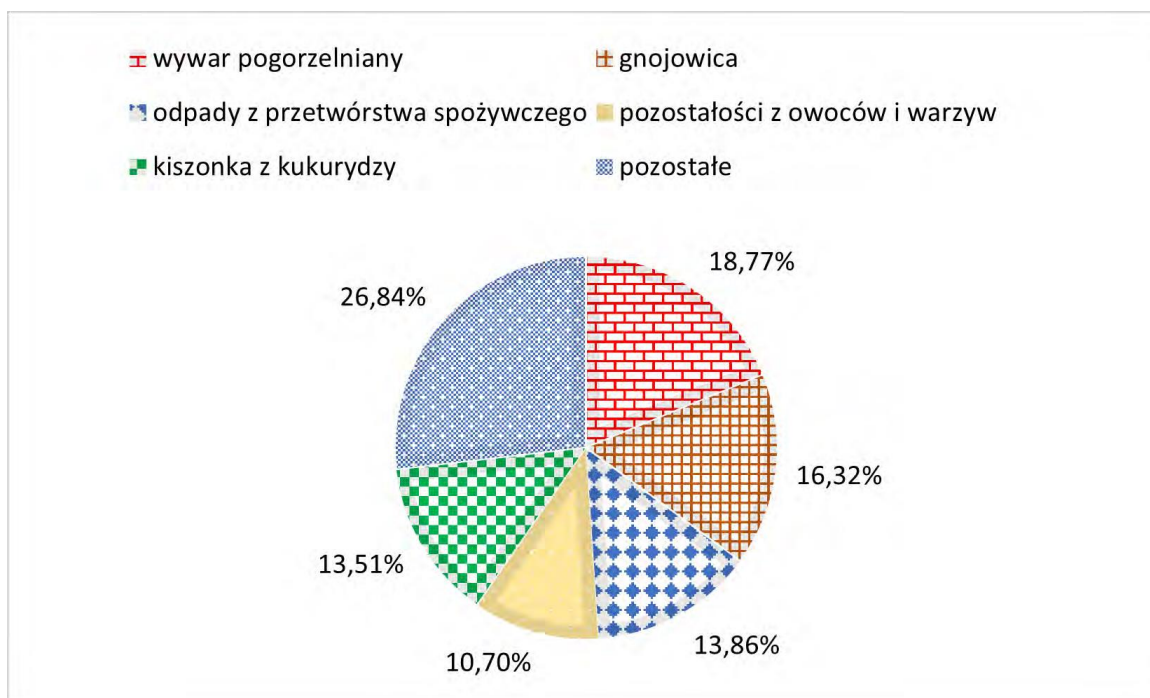
Streszczenie

Agricultural digestate is a by-product of methane fermentation in biogas plants. Currently, the most popular method of its disposal is in the production of agricultural fertilizers. However, biofuel production could also be taken into account. In view of the high moisture content of digestate, special pretreatment of this material is required. Promising results have arisen from the hydrothermal carbonization (HTC) method, because it takes place in an aqueous environment at a high temperature and autogenous pressure, and avoids the initial pre-drying of feedstock. The resulting solid product hydrochar is similar to lignite. Its physicochemical properties depend on the type of chemical composition of agricultural digestate and parameters of the HTC process including mainly temperature, residence time and pressure. Additionally, hydrochar can be employed in many different industrial applications besides fuel production.

Słowa kluczowe: hydrowęgiel, poferment rolniczy, hydrotermiczne uwęglanie, biopaliwa

1. Wstęp

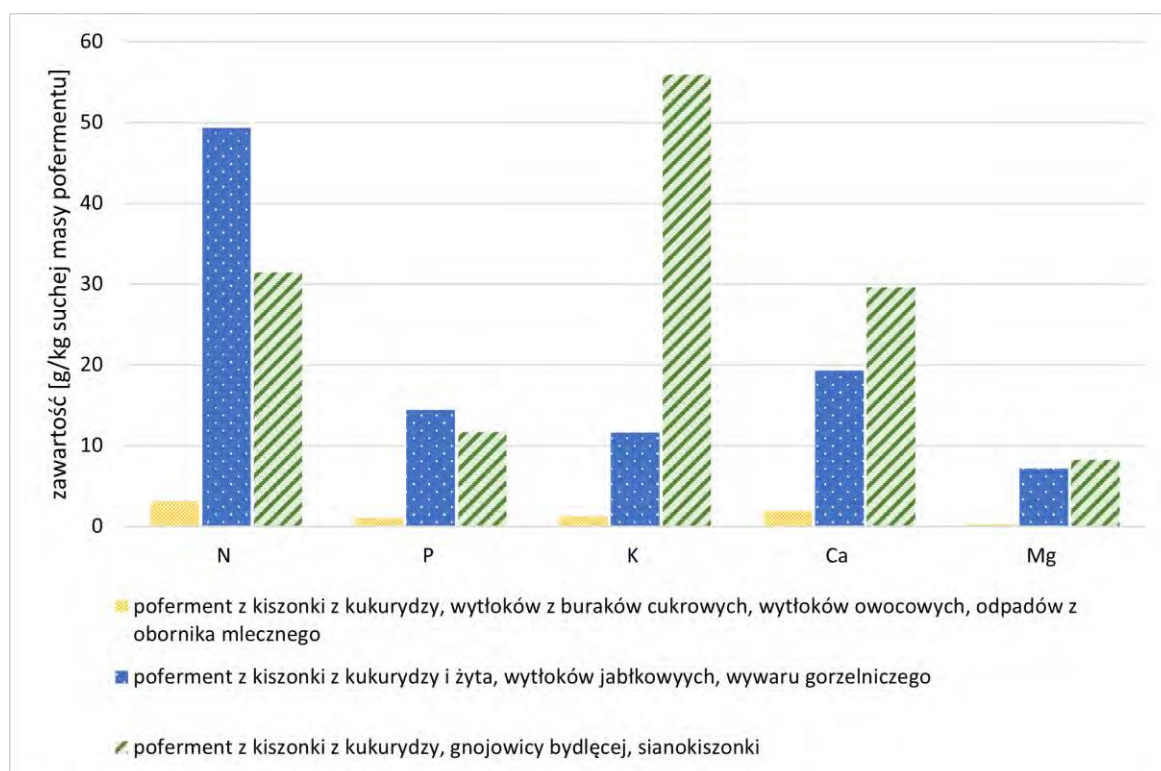
Biogazownie stają się coraz bardziej popularne zarówno w Polsce, jak i na świecie. Technologia obróbki odpadów rolniczych i odpadów z ubojni pozwala uzyskać biogaz, który jest głównym produktem beztlenowej fermentacji metanowej stosowanej w instalacjach biogazowych [1]. Na podstawie danych Krajowego Ośrodka Wsparcia Rolnictwa na dzień 14 marca 2023 roku w Polsce istniało 146 biogazowni rolniczych, o łącznej mocy około 142 MWe. W 2022 roku głównymi surowcami do produkcji biogazu rolniczego były: wywar pogorzelniany (18,8%), gnojowica (16,4 %) i odpady z przetwórstwa spożywczego (13,8%) (Rys.1) [2]. Produktem ubocznym podczas produkcji biogazu jest poferment, którego produkcja w 2022 roku w wyniku wytworzenia biogazu rolniczego wyniosła 4,3 mln ton [2]. Produkcja nawozu to obecnie najpopularniejsza metoda jego zagospodarowania. Aby jednak poferment mógł zostać wykorzystany jako nawóz na polach uprawnych, musi spełnić odpowiednie normy jakościowe. Wynika to z faktu, że w zależności od rodzaju wsadu zastosowanego w biogazowni, poferment może zawierać metale ciężkie i inne niebezpieczne substancje. Regulacje dotyczące produktów nawozowych przedstawia rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/1009 z 5 czerwca 2019 r. dotyczące udostępniania na rynku produktów nawozowych uzyskiwanych z surowców organicznych lub wtórnych w UE zgodnie z zasadami gospodarki o obiegu zamkniętym. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1069/2009 z dnia 21 października 2009 roku określa, że poferment może zostać wykorzystany jako nawóz organiczny lub polepszacz gleby pod warunkiem spełnienia określonych wymogów zgodnie z Rozporządzeniem Komisji (WE) nr 142/2011 z dnia 25 lutego 2011 roku [3].



Rys. 1. Wykres udziału surowców stosowanych do produkcji biogazu w Polsce w 2022 roku [2]

2. Charakterystyka pofermentów rolniczych

Po zakończonym procesie fermentacji beztlenowej od 90% do 95% wsadu reaktora pozostaje w postaci pofermentu w fazie stałej i ciekłej. Faza stała zawiera do 75% stabilnej materii organicznej oraz charakteryzuje się dużą zawartością fosforu, wapnia i magnezu. Frakcja ciekła, podobnie jak stała, ma wysokie stężenie potasu [4]. Poferment zazwyczaj ma odczyn zasadowy. Jego skład jest stosunkowo zmienny i zależy przede wszystkim od rodzaju materii organicznej poddanej procesowi fermentacji metanowej [5]. W porównaniu z surowym wsadem zastosowanym w biogazowni, poferment charakteryzuje się mniejszą zawartością suchej masy, szybszym rozkładem w glebie i większym udziałem azotu amonowego [6]. Do pozostałych parametrów oddziałujących na skład pofermentu zaliczamy warunki procesu fermentacji takie jak odczyn i temperatura oraz rodzaj zastosowanej technologii [5]. Poferment znalazł zastosowanie w sektorze rolniczym jako nawóz ze względu na zawartość takich pierwiastków jak azot, fosfor i potas, które użyźniają glebę. Jego zaletą w porównaniu z obecnie stosowanymi nawozami mineralnymi jest to, że ma mniejszy potencjał wymywania azotanów z gleby [7]. Na Rys. 2 przedstawiono wykres porównawczy zawartości azotu, fosforu, potasu, wapnia i magnezu w zależności od rodzaju pofermentu. Warto zauważyć, że największą zawartością azotu charakteryzuje się mieszanka pofermentu z kiszionki z kukurydzy i żyta, wycieków jabłkowych i wywaru gorzelniczego, a najwyższą zawartość potasu posiada mieszanka pofermentu z kiszionki z kukurydzy, gnojowicy bydlęcej i sianokiszionki [4].



Rys. 2. Wykres porównawczy zawartości azotu, fosforu, potasu, wapnia i magnezu w zależności od rodzaju pofermentu [4]

3. Wpływ temperatury i czasu na właściwości hydrowęgla wytwarzanych w procesie HTC

3.1. Metoda HTC

Proces hydrotermicznego uwęglania (HTC) jest stosowany do obróbki wstępnej odpadów organicznych i biomasy o dużej zawartości wilgoci. Surowiec jest umieszczany w reaktorze, w którym jest grzany w środowisku wodnym do żądanej temperatury powodując wytworzenie ciśnienia autogenicznego. Zakres temperatury stosowanej w procesie HTC to przeważnie 180°C – 290°C. W wyniku hydrotermicznego uwęglania zachodzi wiele procesów chemicznych, do których zaliczamy fazę odwodnienia, dekarboksylację, kondensację, polimeryzację i aromatyzację. W wyniku procesu HTC otrzymywane są produkty w postaci fazy gazowej, ciekłej i stałej. Produkt gazowy stanowi około 1% – 3% surowca i zawiera głównie dwutlenek węgla. Faza ciekła to woda procesowa, która zawiera cukry, lotne kwasy tłuszczowe i aromatyczne związki organiczne. Rozpuszczony w niej węgiel organiczny stanowi do 30% wsadu umieszczanego w reaktorze. Głównym produktem procesu HTC jest materiał stały w postaci hydrowęgla, którego uzysk z HTC jest zazwyczaj w przedziale 23% – 46% w przeliczeniu na suchą masę. Hydrowęgiel może zostać wykorzystany między innymi jako nawóz, materiał do produkcji paliwa energetycznego lub adsorbent [8 – 10].

3.2. Właściwości hydrowęgla

Hydrowęgiel to materiał bogaty w węgiel, a jego właściwości są podobne do węgla brunatnego. Charakteryzuje się małą porowatością i przejawia właściwości hydrofobowe [11]. Jego właściwości zależą od zastosowanych parametrów procesu HTC oraz rodzaju wsadu. Yan i in. [12] prowadzili badania nad pofermentem z odpadów spożywczych, który zawierał 25,5% lignocelulozy. W procesie HTC zastosowano następujące temperatury: 220°C, 240°C i 260°C oraz czasy przebywania odpowiednio 30, 45 i 60 minut. Najwyższą wartość ciepła spalania uzyskano dla hydrowęgla otrzymanego w 260°C i w czasie 60 minut. Stwierdzono, że wyższa temperatura procesu HTC wpływa na lepsze właściwości palne hydrowęgla, takie jak stabilność procesu spalania i temperatura zapłonu. Ponadto, wyższa temperatura zwiększa udział całkowitego węgla zawartego w produkcie stałym [12]. Cao i in. [13] przeprowadzili proces HTC dla pofermentu uzyskanego z kiszonki z kukurydzy w temperaturach 180°C, 200°C i 220°C. Czas

przebywania w reaktorze wynosił 30 minut. Najwyższy odzysk energii z hydrowęgla i wody procesowej uzyskano dla temperatury 180°C. Również otrzymany w tej temperaturze hydrowęgiel charakteryzował się najlepszymi właściwościami paliwowymi [13]. Wang i in. [14] wykorzystali proces HTC jako wstępną obróbkę pofermentu z odpadów rolniczych do przeprowadzenia procesu pirolizy. W procesie HTC zastosowano temperaturę 190°C, a czas przebywania w reaktorze wynosił 30 minut. Proces HTC wpłynął na zmniejszenie stosunków tlenu do węgla (O/C) oraz wodoru do węgla (H/C) w uzyskanym hydrowęglu. Poddanie pofermentu hydrotermicznemu uwęgleniu zmniejszyło także późniejszą pirolityczną energię aktywacji. Dodatkowo na podstawie przeprowadzonych badań zaobserwowano, że wraz ze wzrostem temperatury zwiększa się zawartość węgla stałego, zawartość popiołu i wartość ciepła spalania [14]. Mumme i in. [15] przeprowadzili proces HTC na pofermencie z kisonki z kukurydzy. Proces przeprowadzono w temperaturach: 190°C, 230°C i 270°C, a czasy przebywania wynosiły odpowiednio 2, 6 i 10 godzin. W tym przypadku zastosowanie wyższych temperatur wpłynęło na zwiększenie zawartości węgla pierwiastkowego i ciepła spalania uzyskanych hydrowęgla [15]. Bona i in. [16] w swoich badaniach wykorzystali poferment z odpadów rolniczo-przemysłowych. Proces HTC przeprowadzono w temperaturze 190°C i czasie przebywania 1 godziny. W wyniku zastosowania reakcji HTC zaobserwowano wzrost zawartości metali ciężkich w hydrowęglu, takich jak miedź, nikiel i ołów w porównaniu do materiału wyjściowego [16]. Z kolei Magama i in. [17] do uzyskania hydrowęgla wykorzystali poferment z mieszanki owoców i warzyw. Proces HTC został przeprowadzony w 180°C i 200°C w czasie 2 godzin. Stwierdzono, że wyższa temperatura wpływa na otrzymanie hydrowęgla o większej zawartości węgla [17].

Hydrowęgiel może zostać wykorzystany jako materiał do produkcji paliwa w przemyśle ciepłowniczym. Dlatego ważnym parametrem jest ciepło spalania (HHV - z ang. higher heating value), ponieważ określa ilość całkowitej energii obecnej w biopaliwie. Badania wykazały, że wraz ze wzrostem czasu przebywania następuje wzrost HHV [11]. W Tab. 1 przedstawiono wartości ciepła spalania hydrowęgla uzyskanych z różnych pofermentów rolniczych. Najwyższym ciepłem spalania charakteryzuje się hydrowęgiel wyprodukowany z pofermentu z kisonki z kukurydzy, a najniższą wartością hydrowęgiel otrzymany z pofermentu z odpadów rolno-przemysłowych.

Tab. 1. Wartości ciepła spalania hydrowęgla uzyskanych z różnych pofermentów rolniczych

materiał wyjściowy w biogazowni	temperatura [°C]	czas [h]	HHV [MJ/kg]	źródło
kiszonka z kukurydzy	190	6	26,20	Mumme i in. [15]
odpady rolnicze	250	1	24,20	Parmar i in [18]
obornik z hodowli krów	190	0,5	22,49	Wang i in. [14]
kiszonka z kukurydzy	180	0,5	20,70	Cao i in [13]
odpady z przemysłu spożywczego	260	1	15,46	Yan i in. [12]
odpady rolno-przemysłowe	200	2	10,75	Magama i in. [17]

4. Stosowane techniki analityczne do wyznaczenia własności fizykochemicznych hydrowęgla

4.1 Analiza elementarna

Analiza elementarna, nazywana także analizą pierwiastków organicznych lub mikroanalizą pierwiastkową, polega na oznaczaniu zawartości procentowej węgla, wodoru, azotu i siarki w badanej próbce. Technika ta jest wykorzystywana do oceny czystości i składu chemicznego badanych materiałów. Badane mogą być substancje organiczne zarówno stałe jak i ciekłe. Otrzymany w analizie skład pierwiastkowy pozwala na określenie struktury próbki. Możliwe jest także obliczenie bilansów materiałowo-energetycznych i wydajności oraz wielkości emisji zanieczyszczeń dla paliw stałych [19,20].

W analizie elementarnej bardzo ważne jest przygotowanie próbki i dokładne jej zważenie. Kolejnym krokiem jest umieszczenie próbki w specjalnej komorze urządzenia. Analiza polega na spaleniu próbki w czystym tlenie i wysokiej temperaturze. Na rynku dostępne są specjalne analizatory pierwiastkowe pozwalające na przeprowadzenie badania. Podczas spalania próbki następuje wydzielenie związków pierwiastków C, H, N i S w postaci gazowej. Węgiel, wodór i azot zostają utlenione do CO_2 , H_2O i NO_x . Połączone gazy są następnie zbierane w naczyniu, gdzie są odpowiednio równoważone. Do wykrywania H_2O i CO_2 wykorzystywane są oddzielne niedyspersyjne ogniwa podczerwieni zapewniające szybki czas analizy. Gazy NO_x są przepuszczane przez rurę redukcyjną wypełnioną miedzią, gdzie następuje ich redukcja do N_2 oraz usunięcie nadmiaru tlenu. Następnie gaz przechodzi przez specjalne komory do usuwania CO_2 [20,21].

4.2 Analiza techniczna

Analiza techniczna obejmuje pomiar zawartości wilgoci, popiołu i części lotnych zgodnie z normami PN-EN ISO 18134-2:2017-03, PN-EN ISO 18122:2015 i PN-EN ISO 18123:2015. W celu oznaczenia zawartości wilgoci próbka jest suszona w atmosferze powietrza w temperaturze 105°C - 110°C w suszarce z termostatywną regulacją temperatury. Przygotowanie próbki polega na jej rozdrobnieniu do ok. 0,2 mm, a następnie odmierzeniu 1 g. Próbkę suszy się do uzyskania stałej masy. Po tym czasie tygielkę zamyka się pokrywką i umieszcza w eksykatorze. Po ochłodzeniu próbka jest ważona. Wilgość obliczana jest jako iloraz różnicy masy naczynka z odważką przed suszeniem i masy naczynka z odważką po suszeniu oraz różnicy masy naczynka z odważką przed suszeniem i masy pustego naczynka. Końcowy wynik podawany jest w procentach [22].

W celu wyznaczenia zawartości popiołu w badanej próbce, należy obliczyć masę, która pozostanie po ogrzewaniu jej w powietrzu w kontrolowanym środowisku. Przed analizą próbka powinna zostać dokładnie wymieszana. Następnie odważa się 1 g badanego materiału i rozkłada równomiernie na dnie tygielka. Przygotowany tygielkę należy zważyć i umieścić w piecu. Dla biomasy najpierw podwyższa się temperaturę do 250°C przez 30 minut, a potem jest zwiększana do 550°C . Temperaturę utrzymuje się na tym poziomie przez co najmniej 120 minut. Tygielkę po wyciągnięciu z pieca należy ochłodzić i zważyć. Ilość popiołu to iloraz różnicy masy tygielka z popiołem i masy pustego tygielka oraz różnicy masy tygielka z próbką i masy pustego tygielka. Wynik podawany jest w procentach [23].

Części lotne są oznaczane jako ubytek masy próbki pomniejszonej o wilgość, która została poddana częściowej pirolizie. W celu wykonania analizy przygotowuje się próbkę o masie 1 g, która jest umieszczana w zamkniętym tygielku, a następnie w piecu. Próbka jest nagrzewana do temperatury 900°C przez 7 minut. Następnie tygielkę jest wyciągany z pieca, schładzany i ważony. Wyznaczenie zawartości części lotnych polega na obliczeniu różnicy między całkowitym ubytkiem masy, a ubytkiem spowodowanym utratą wilgoci [24].

4.3 Pomiar kalorymetryczny

Pomiar kalorymetryczny jest pomiarem ciepła uwalnianego po spaleniu próbki w kontrolowanym środowisku. Na podstawie tej analizy uzyskiwane są informacje dotyczące zawartości energii w paliwie. Wyróżnia się następujące typy kalorymetrów: adiabatyczny (do badania niekontrolowanych reakcji), reakcyjny (do reakcji przebiegających w stałej temperaturze lub do znalezienia maksymalnego ciepła uwalnianego przez reakcję) oraz bombowy (o stałej objętości) [25].

Analiza polega na zważeniu próbki i umieszczeniu jej w specjalnym naczyniu ciśnieniowym zwanym bombą kalorymetryczną, który jest wypełniany tlenem pod ciśnieniem. Następnie przygotowane naczynie jest umieszczane w pojemniku wypełnionym wodą, które jest otoczone tak zwanym płaszczem. Kolejnym etapem jest podłączenie elektrod i rozpoczęcie analizy. Próbki zostają spalone pod ciśnieniem około 3 MPa. Uwolnione ciepło jest przekazywane do łaźni wodnej. System kontroluje temperaturę całego procesu i mierzy różnicę temperatur w łaźni wodnej [26,27].

4.4 Analiza FTIR

Analiza FTIR, czyli spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera, to metoda stosowana głównie do identyfikacji materiałów organicznych i polimerowych. W metodzie tej światło podczerwone skanuje badane próbki, a następnie określa ich właściwości chemiczne. Analiza związana jest z pochłanianiem światła czerwonego przy określonych częstotliwościach związanych z energiami drgań wiązań występujących między atomami w cząsteczce. Różne wiązania w cząsteczce drgają z różną energią, co z kolei wpływa na różne długości fal

promieniowania podczerwonego, które mogą zostać pochłonięte. Każda cząsteczka wytwarza unikalne widmowe spektrum. Spektroskopia FTIR in-situ jest wykorzystywana w badaniach i optymalizacji reakcji. Pozwala na przeprowadzanie analiz reakcji wsadowych, przepływowych, w polarnych i niepolarnych rozpuszczalnikach oraz różnych zakresach temperatury i pH. FTIR in-situ określa parametry kinetyki reakcji oraz wyznacza krytyczne parametry kontrolne (CPP). Analiza FTIR znalazła zastosowanie w badaniach naukowych (reakcje z udziałem metali, aktywacja wiązań C – H, badania mechanizmów reakcji i analiza kinetyki reakcji), branży farmaceutycznej (synteza chemiczna, reakcje uwodornienia, reakcje katalizowane metalem, reakcje chlorowcowania, litowania i fluorowania) oraz branży chemicznej (produkty pośrednie, dodatki smakowe i zapachowe, reakcje katalityczne, estryfikacja) [28].

4.5 Pomiar TGA

Pomiar termogravimetryczny (TGA) to analiza termiczna, która określa ubytek masy badanego materiału w czasie i przy określonej temperaturze. Na zmianę masy ma wpływ stechiometria reakcji w trakcie przeprowadzanej analizy. Najważniejszy element urządzenia do pomiaru TGA to termowaga, która waży masy próbek z bardzo dużą dokładnością. Próbkę następnie są umieszczane w specjalnym piecu wyposażonym w termoparę, gdzie następuje ich ogrzewanie. Wpływ na reakcje zachodzące podczas TGA ma przede wszystkim wielkość próbki, kształt naczynka i szybkość ogrzewania. Proces przebiega w atmosferze utleniającej lub obojętnej. Analiza TGA pozwala na wyznaczenie następujących parametrów spalania: temperatury wypalenia (T_b), maksymalnej temperatury szczytowej (T_{max}), wskaźnika wypalenia (D_b), temperatury zapłonu (T_i), wskaźnika zapłonu (D_i), wskaźnika spalania całościowego (S) i wskaźnika stabilności spalania (H_f). Wyniki analizy są prezentowane na krzywej termogravimetrycznej, która przedstawia zależność zmiany masy próbki w funkcji temperatury. Metoda pomiaru TGA znalazła zastosowanie między innymi w badaniach stabilności termicznej, badaniach korozji i analizie składu materiałów [29 – 31]. Wilk i in. [29] przeprowadzili proces HTC prefermentowanych osadów ściekowych. Wypalenie hydrowęgla z temperaturą wypalenia T_b nastąpiło wcześniej w przypadku próbek poddanych wstępnej obróbce. Spalenie było intensywne i nastąpiło w krótszym czasie. Uzyskane hydrowęgla wykazały lepsze właściwości paliwowe oraz wyższe wskaźniki D_i i S w porównaniu z surowym materiałem pofermentacyjnym [29]. Analizie termicznej poddawany jest również poferment pozyskany z biogazowni [32], a uzyskane wyniki dostarczają informacji na temat właściwości materiału wykorzystywanego następnie w procesie HTC. W celu uzyskania kompleksowych informacji na temat przebiegu procesu fermentacji oraz możliwości wykorzystania biogazu w procesie spalania analizowany jest także skład chemiczny powstającego biogazu [33].

5. Podsumowanie

Wraz z rosnącą ilością biogazowni zwiększa się ilość otrzymywanego produktu ubocznego, którym jest poferment. Poferment pochodzenia rolniczego zawiera azot, fosfor i potas, dzięki czemu znalazł zastosowanie jako nawóz rolniczy. W obecnej sytuacji, w której poszukuje się alternatywnych źródeł energii w celu zastąpienia nieodnawialnych paliw kopalnych, poferment, który jest mokrym materiałem organicznym, może stanowić obiecujący surowiec do produkcji energii po zastosowaniu wstępnej obróbki. Obiecującą metodą jest hydrotermiczne uwęglanie, proces prowadzony w środowisku wodnym, który nie wymaga wstępnego kosztownego suszenia i prowadzi do powstania stałego, uwęglonego materiału tzw. hydrowęgla. Na właściwości hydrowęgla ma wpływ wiele czynników, między innymi rodzaj wsadu w biogazowni i parametry prowadzenia procesu. Dlatego bardzo istotnym aspektem jest optymalizowanie warunków procesu w celu otrzymania efektywnego biopaliwa o odpowiednich właściwościach fizykochemicznych. Dodatkowo, ponowne zagospodarowanie pofermentu, który jest traktowany jako odpad z biogazowni, spełnia założenia gospodarki o obiegu zamkniętym.

Podziękowanie

Praca została zrealizowana w ramach grantu OPUS-21 finansowanego przez NCN [UMO-2021/41/B/ST8/01815].

Literatura

- [1] Plana P.V.; Noche B., A Review of the Current Digestate Distribution Models: Storage and Transport; In Proceedings of the Waste Management and The Environment VIII; WIT Press, Vol. 1, 345 – 357, 2016
- [2] Już 146 Biogazowni Rolniczych w Polsce – Sprawdź Czy to Się Oplaca?; <https://agronews.com.pl/artykul/juz-146-biogazowni-rolniczych-w-polsce-sprawdz-czy-to-sie-oplaca/>, 30.11.2023

- [3] Poferment – Możliwości Wykorzystania i Zastosowanie; <https://magazyndbiomasa.pl/poferment-mozliwosci-wykorzystania-i-zastosowanie>, 31.10.2023
- [4] Szulc W.; Rutkowska B.; Gawroński S.; Wszelaczyńska E., Possibilities of Using Organic Waste after Biological and Physical Processing — an Overview; *Processes*, 9, 2021
- [5] Makdi M.; Tomcsik A.; Orosz V., Digestate: A New Nutrient Source – Review; In *Biogas*; InTech, 2012,
- [6] Agnieszka Zawieja-Roszak, Co to Poferment? Odpad Czy Nawóz?; <https://agrokultura.org/co-to-poferment-odpad-czy-nawoz>, 07.11.2023
- [7] Jurgutis L.; Šlepetienė A.; Šlepetys J.; Cesevičienė J., Towards a Full Circular Economy in Biogas Plants: Sustainable Management of Digestate for Growing Biomass Feedstocks and Use as Biofertilizer; *Energies* (Basel), 14, 2021
- [8] Mikusińska J.; Kuźnia M.; Czerwińska K.; Wilk M., Hydrothermal Carbonization of Digestate Produced in the Biogas Production Process; *Energies*, 16, 5458, 2023
- [9] Wilk M.; Śliz M.; Gajek M., The effects of hydrothermal carbonization operating parameters on high-value hydrochar derived from beet pulp; *Renewable Energy*, 177, 216 – 228, 2021
- [10] Kantakanit P. et al., Hydrochar Generation from Hydrothermal Carbonization of Organic Wastes; *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 159 012001, 2018
- [11] Sharma R.; Jasrotia K.; Singh N.; Ghosh P.; Srivastava S.; Sharma N.R.; Singh J.; Kanwar R.; Kumar A., A Comprehensive Review on Hydrothermal Carbonization of Biomass and Its Applications; *Chemistry Africa* 3:1–19, 2020
- [12] Yan M.; Chen F.; Li T.; Zhong L.; Feng H.; Xu Z.; Hantoko D.; Wibowo H., Hydrothermal Carbonization of Food Waste Digestate Solids: Effect of Temperature and Time on Products Characteristic and Environmental Evaluation; *Process Safety and Environmental Protection*, 178, 296 – 308, 2023
- [13] Cao Z.; Hülsemann, B.; Wüst D.; Illi L.; Oechsner H.; Kruse A., Valorization of Maize Silage Digestate from Two-Stage Anaerobic Digestion by Hydrothermal Carbonization; *Energy Convers Manag*, 222, 2020
- [14] Wang S.; Wen Y.; Shi Z.; Niedzwiecki L.; Baranowski M.; Czerep M.; Mu W.; Kruczek H.P.; Jönsson P.G.; Yang W., Effect of Hydrothermal Carbonization Pretreatment on the Pyrolysis Behavior of the Digestate of Agricultural Waste: A View on Kinetics and Thermodynamics; *Chemical Engineering Journal*, 431, 2022
- [15] Mumme J.; Eckervogt L.; Pielert J.; Diakitė M.; Rupp F.; Kern J., Hydrothermal Carbonization of Anaerobically Digested Maize Silage; *Bioresour Technol*, 102, 9255 – 9260, 2011
- [16] Bona D.; Lucian M.; Feretti D.; Silvestri S.; Zerbini I.; Merzari F.; Messineo A.; Volpe M., Phytotoxicity and Genotoxicity of Agro-Industrial Digested Sludge Hydrochar: The Role of Heavy Metals; *Science of the Total Environment*, 871, 2023
- [17] Magama P.; Chiyanzu I.; Mulopo J., A Parametric Experimental Validation of a Biorefinery Concept Based on Anaerobic Digestion of Fruit and Vegetable Waste; *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 16, 972 – 985, 2022
- [18] Parmar K.R.; Ross A.B., Integration of Hydrothermal Carbonisation with Anaerobic Digestion; Opportunities for Valorisation of Digestate; *Energies*, 12, 1586, 2019
- [19] Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Biomass; https://eu.leco.com/images/Analytical-Application-Library/CHN628_BIOMASS_203-821-510.pdf, 02.11.2023
- [20] AnalizaPierwiastkówCHNSOPrzygotowywaniePróbek;https://www.mt.com/pl/pl/home/applications/Laboratory_weighing/chnso_elemental_analysis.html, 07.11.2023
- [21] 628 Series Elemental Determinators Specification Sheet; <https://leco.com/wp-content/uploads/2018/05/CHN628-ESPECIFICACIONES-ENG-29052018.pdf>, 19.11.2023
- [22] PN-EN ISO 18134-2:2017-03 Biopaliwa stałe - Oznaczanie zawartości wilgoci -- Metoda suszarkowa -- Część 2: Wilgoć całkowita - Metoda uproszczona
- [23] PN-EN ISO 18122:2015 Biopaliwa stałe - Oznaczanie zawartości popiołu
- [24] PN-EN ISO 18123:2015 Biopaliwa stałe - Oznaczanie zawartości części lotnych

- [25] Definicja kalorymetru w chemii; <https://www.greelane.com/pl/nauka-tech-math/nauka/definition-of-calorimeter-in-chemistry-604397/>, 11.11.2023
- [26] Automatem Kalorymetr Izoperibolowy AC600; <https://pl.leco.com/product/ac600>, 07.11.2023
- [27] Kalivodová M., Baláš M., Milčák P., Lisá H., Lisý M., Lachman J., Kracík P., Križan P., Vejražka K., Determination of Higher Heating Value by calculation based on elemental analysis; *Paliva*, 2022,
- [28] Analiza Materiału - Analiza FTIR; <https://www.laboratuvar.org/pl/tekstil/kimyasal-ve-ekolojik-testler/materyal-analizi-ftir-analizi/>, 31.10.2023
- [29] Wilk M.; Gajek M.; Śliz M.; Czerwińska K.; Lombardi, L., Hydrothermal Carbonization Process of Digestate from Sewage Sludge: Chemical and Physical Properties of Hydrochar in Terms of Energy Application; *Energies* (Basel), 15, 2022
- [30] Wilk M.; Śliz M.; Czerwińska K.; Śledź M., The Effect of an Acid Catalyst on the Hydrothermal Carbonization of Sewage Sludge; *J Environ Manage*, 345, 2023
- [31] Termograwimetria (TGA) a Jednoczesna Analiza Termograwimetryczna (STA); <https://apinstruments.pl/termograwimetria-tga/>, 15.11.2023
- [32] Kuźnia M.; Magiera A.; Jerzak W.; Pielichowska K.; Sikora J., Biogas production from agricultural and municipal waste; *E3S Web of Conferences* 108, 02010 (2019), *Energy and Fuels* 2018
- [33] Kuźnia M.; Jerzak W.; Łyko P.; Sikora J., Analysis of the combustion products of biogas produced from organic municipal waste; *Journal of Power Technologies*, 95, 158 – 165, 201

Hybrydowe metody oczyszczania ścieków bazujące na integracji bioreaktorów membranowych i zaawansowanych procesów utleniania

Aleksandra Wypart-Pawul¹, Ewa Neczaj², Anna Grobelak³

¹ Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska, ul. gen. Jana Henryka Dąbrowskiego 73, 42-202 Częstochowa, a.wypart-pawul@pcz.pl,

² Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska, ul. gen. Jana Henryka Dąbrowskiego 73, 42-202 Częstochowa, ewa.naczaj@pcz.pl,

³ Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska, ul. gen. Jana Henryka Dąbrowskiego 73, 42-202 Częstochowa, anna.grobelak@pcz.pl,

Streszczenie

Zwiększające się ładunki zanieczyszczeń w ściekach doprowadzanych do oczyszczalni oraz zaostrzające się przepisy w zakresie jakości ścieków oczyszczonych powodują, że istniejące oczyszczalnie wymagają modernizacji oraz wprowadzenia dodatkowych procesów jednostkowych. Jednym z obiecujących rozwiązań mogących poprawić efektywność usuwania zanieczyszczeń, w tym mikrozanieczyszczeń ze ścieków jest połączenie procesów biologicznych z zaawansowanymi procesami utleniania (AOPs) w układzie hybrydowym MBR-AOPs. Połączenie technologii MBR z AOP wykazuje szereg zalet m.in. bardziej efektywne usunięcie zanieczyszczeń w reaktorze MBR, co skutkuje mniejszym poziomem zanieczyszczeń w procesie AOP. Poprzedzenie procesów AOP poprzez biodegradację lub adsorpcję na osadzie i późniejszą separację redukuje koszty. Połączenie technologii MBR z technikami AOP jest obecnie najbardziej obiecującym rozwiązaniem problemu mikrozanieczyszczeń przedostających się ze ścieków bezpośrednio do środowiska naturalnego. Rozwiązania tego typu należy rozwijać w celu poprawy efektywności usuwania zanieczyszczeń i redukcji kosztów procesu.

Słowa kluczowe: reaktory MBR, AOP, oczyszczanie ścieków, metody hybrydowe




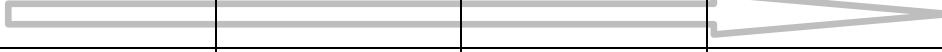

1. Wstęp

Jednym z najważniejszych wyzwań sektora wodno-ściekowego jest ograniczenie zanieczyszczeń odprowadzanych do odbiorników naturalnych ze ściekami oczyszczonymi, w tym szerokiej grupy mikrozanieczyszczeń (MCs). Konieczna jest również redukcja stężenia związków azotu i fosforu trafiających ze ściekami do wód powierzchniowych. Kolejnym wyzwaniem dla omawianej branży jest zwiększenie retencji wody i zwiększenie stopnia odzysku ścieków oczyszczonych do celów gospodarczych. W najbliższym czasie należy spodziewać się zmian legislacyjnych w tym zakresie (Projekt nowej Dyrektywy ściekowej), które wymuszą modyfikację istniejących ciągów technologicznych oczyszczalni ścieków i wiązać się będą z koniecznością wprowadzania kolejnych stopni oczyszczania. Konwencjonalne mechaniczno-biologiczne oczyszczalnie ścieków są zaprojektowane do usuwania przede wszystkim zanieczyszczeń organicznych, substancji biogennych oraz zawiesiny i to w stopniu który w większości przypadków nie gwarantuje spełnienia rygorystycznych norm określonych w projekcie nowej Dyrektywy ściekowej tj. m.in. stężenia nutrietów w ściekach oczyszczonych odpowiednio dla fosforu ogólnego $\leq 0,5$ mg/l (stopień redukcji $>95\%$) oraz azotu ogólnego ≤ 6 mg/l (stopień redukcji $>90\%$). Dokument ten będzie również wymuszał konieczność usuwania ze ścieków wybranych mikrozanieczyszczeń (stopień redukcji $>80\%$). Niezależnie od tego jakie będą dopuszczalne wartości wskaźników zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych w końcowej wersji dokumentu będą one zdecydowanie bardziej restrykcyjne od aktualnie obowiązujących i pewnym jest, że klasyczne technologie oczyszczania ścieków nie zagwarantują uzyskanie wymaganej jakości ścieków na odpływie z oczyszczalni. W ciągu technologicznym klasycznych oczyszczalni ścieków będą musiały pojawić się kolejne stopnie oczyszczania wyposażone w technologie gwarantujące zatrzymanie zawiesiny, mineralizację mikrozanieczyszczeń oraz usunięcie zanieczyszczeń mikrobiologicznych. Już teraz w przypadku ponownego wykorzystania ścieków komunalnych w rolnictwie istnieje konieczność wprowadzenia w III stopniu oczyszczania procesu filtracji i dezynfekcji.

W najbliższym czasie należy oczekiwać wzrostu zainteresowania technologiami umożliwiającymi efektywne zatrzymanie zanieczyszczeń w systemach oczyszczania ścieków oraz mineralizację szerokiej grupy zanieczyszczeń organicznych. Daje to szansę na rozpowszechnienie stosowania procesów membranowych w oczyszczalniach z uwagi

na ich właściwości separacyjne. Do oczyszczania ścieków komunalnych i przemysłowych wykorzystuje się najczęściej ciśnieniowe procesy membranowe, których krótka charakterystyka została przedstawiona w Tabeli 1. Zastosowanie odpowiedniej sekwencji membran do oczyszczania ścieków pozwala na uzyskanie wody, która może zostać wykorzystana do spożycia przez ludzi. W zależności od rodzaju zanieczyszczeń, które mają być zatrzymywane w procesie oczyszczania ścieków, stosuje się membrany wykonane z różnych materiałów i różniące się właściwościami separacyjnymi. Mechanizm separacji zanieczyszczeń jest uzależniony od typu zanieczyszczenia, jego rodzaju, wielkości itp., rozpoczynając od separacji sitowej dla mikrofiltracji (MF) i ultrafiltracji (UF) oraz nanofiltracji, poprzez sitowy/dyfuzyjny dla nanofiltracji (NF), a kończąc na mechanizmie dyfuzyjnym dla odwróconej osmozy (RO). Procesy niskociśnieniowe (mikro i ultrafiltracja) znajdują zastosowanie w coraz częściej wykorzystywanych bioreaktorach membranowych (MBR) natomiast wysokociśnieniowe (nanofiltracja i odwrócona osmoza) dedykowane są technologiom stosowanych w uzdatnianiu wody produkowanej ze ścieków. Ze względu na duże zapotrzebowanie energetyczne stosowanie w oczyszczaniu ścieków procesów NF i RO nie jest i nie będzie tak rozpowszechnione jak procesów MF i UF.

Tab. 1. Podział i krótka charakterystyka membran na podstawie [1]

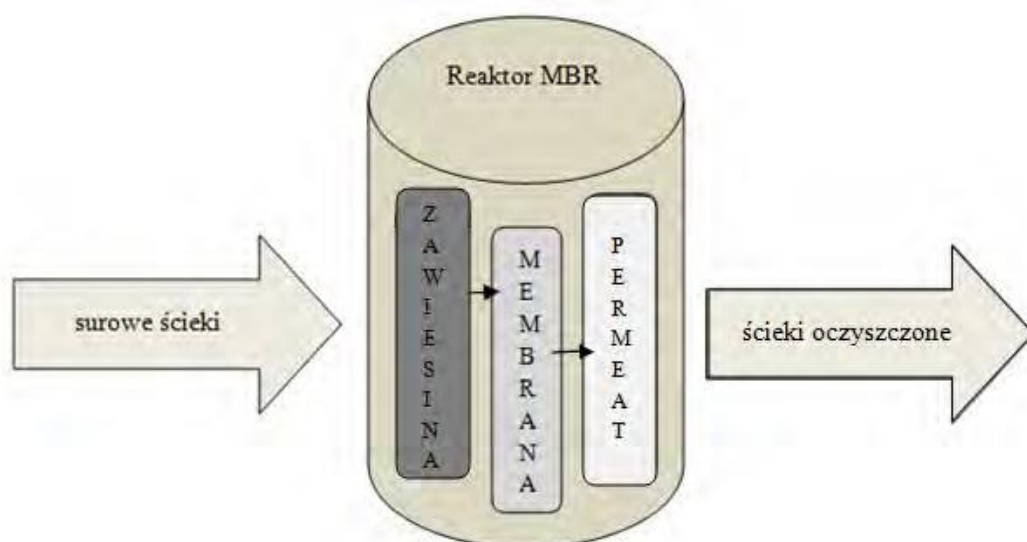
	Nazwa procesu			
	Mikrofiltracja	Ultrafiltracja	Nanofiltracja	Odwrócona osmoza
Emulsje, koloidy, bakterie				
Białka, wirusy				
Barwniki				
Jony poliwalentne				
Jony monowalentne, cukry proste				
Zakres ciśnień [MPa]	0,1 - 0,3	0,3 - 1,0	0,5 - 3,0	2,0 - 5,0
Konstrukcja membrany	symetryczna, porowata	asymetryczna, porowata	asymetryczna, kompozytowa	asymetryczna, kompozytowa
Materiał membrany	ceramiczna, polimerowa	ceramiczna, polimerowa	polimerowa	polimerowa
Wielkość porów	0,05-10 µm	0,001-0,05 µm	1-8 nm	lita
Wielkość separowanych cząstek	0,1 µm	2 - 20 nm	0,001 µm	0,0001 µm
Mechanizm separacji	sitowy	sitowy	sitowy, dyfuzja	dyfuzja i rozpuszczanie

Badania nad wykorzystaniem membran w procesie oczyszczania ścieków są prowadzone już od wielu lat. Dążą one w kierunku budowy zawansowanych układów technologicznych z maksymalnym uproszczeniem ich eksploatacji oraz konieczności budowy dodatkowych pomieszczeń i zbiorników, włączając je wprost w funkcjonujące instalacje oraz obniżeniem zarówno kosztów inwestycyjnych, jak i eksploatacyjnych. W ostatnim czasie coraz popularniejsze stają się bioreaktory MBR wykorzystujące mikro i ultrafiltracyjne moduły membranowe. Pomimo wysokiej jakości ścieków oczyszczonych wynikających z prawie 100% zatrzymania zawiesiny nie gwarantują one jednak usunięcia rozpuszczonych zanieczyszczeń organicznych, w tym części MCs. Z tego względu trwają intensywne prace nad wykorzystaniem do oczyszczania ścieków komunalnych układów hybrydowych łączących bioreaktory membranowe z zawansowanymi procesami utleniania (AOPs).

2. Biologiczne reaktory membranowe - MBR

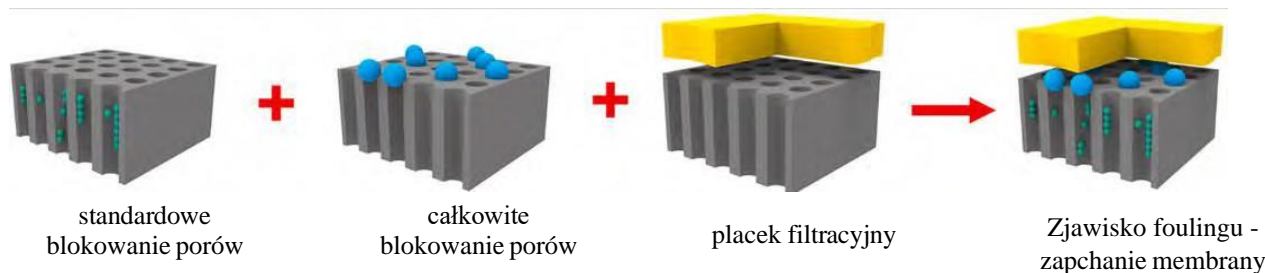
Biologiczne reaktory membranowe, ang. Membrane Biological Reactor uznaje się za jedno z najnowocześniejszych technologii oczyszczania ścieków, które łączą w sobie elementy klasycznej metody osadu czynnego i procesów membranowych (mikrofiltracji lub ultrafiltracji). Technologia reaktorów membranowych MBR od przeszło 30 lat jest wciąż intensywnie rozwijana. Przewiduje się, że do 2026 r. wielkość globalnego rynku MBR osiągnie 4,9 miliarda \$

przy CAGR (Średnia roczna stopa wzrostu) wynoszącym 8,3%. Obserwowany jest wzrost popytu na MBR na całym świecie, w tym we wschodzących gospodarkach regionu Azji i Pacyfiku oraz Ameryki Południowej, który wynika z rosnącego niedoboru wody, rosnącego zapotrzebowania na czystą wodę oraz wysokiej jakości ścieków wytwarzanych przez MBR. Rosnące zapotrzebowanie na zaawansowaną technologię oczyszczania ścieków w celu uzyskania bardziej wydajnej i wysokiej jakości uzdatnionej wody oraz rygorystyczne przepisy dotyczące oczyszczania ścieków to główne czynniki napędzające rynek. Do głównych zalet technologii MBR zalicza się: wysoką jakość uzyskanych ścieków oczyszczonych (filtratu), automatyzację sterowania, kompaktową budowę (małe zapotrzebowanie na powierzchnię) oraz całkowite oddzielenie hydraulicznego czasu zatrzymania (HRT, ang. Hydraulic Retention Time) od czasu zatrzymania osadu czynnego (SRT, ang. Solid Retention Time) [2,3]. Zasada pracy reaktorów MBR opiera się na dwóch procesach, które zachodzą jednocześnie. Są to procesy biologiczne (utlenianie związków organicznych, nityfikacja, denityfikacja, defosfatacja) oraz separacja membranowa, polegająca na oddzieleniu ścieków oczyszczonych od osadu czynnego (Rys. 1) [4]. W wyniku tego procesu otrzymujemy oczyszczony strumień ścieków, tzw. permeat.



Rys. 1. Schemat działania biologicznego reaktora membranowego (MBR) na podstawie [4]

W oczyszczalniach, w których wykorzystuje się bioreaktor MBR nie buduje się osadników wtórnych ponieważ ich rolę pełni moduł membranowy. Za wykorzystaniem technologii MBR do oczyszczania ścieków, poza bardzo dobrą jakością ścieków oczyszczonych, przemawia fakt, że procesy usuwania zanieczyszczeń oraz separacja osadu czynnego odbywają się w jednym reaktorze, co przekłada się na obniżenie kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych. Występują dwie zasadnicze konfiguracje reaktora MBR. W pierwszym przypadku moduł membranowy jest zanurzony w reaktorze, natomiast w drugim umieszczony jest na zewnątrz bioreaktora, w tym przypadku retentat jest zawracany do komory reakcyjnej. Ponieważ membrany zatrzymują związki wielkocząsteczkowe, a SRT jest bardzo długi, w reaktorach MBR wzrasta stopień usuwania trudnobiodegradowalnych związków organicznych ponieważ długi wiek osadu sprzyja rozwojowi wolno namnażających się bakterii zdolnych do usuwania związków opornych na biodegradację w klasycznej komorze osadu czynnego. W klasycznych bioreaktorach MBR proces prowadzony jest przy stężeniu osadu czynnego od 10–15 g s.m/l, HRT równym kilku godzinom, SRT w zakresie 0-20 dni oraz ciśnieniu trans membranowym gwarantującym transport przez membrany na poziomie kilku atmosfer. Takie parametry uznawane są za najkorzystniejsze z punktu widzenia ograniczenia foliingu membran, zjawiska powodującego pogorszenie się właściwości transportowych membran i wpływającego na podwyższenie kosztów eksploatacyjnych procesu związanych z czyszczeniem membran [5]. Blokowanie membrany wpływa na zmniejszenie strumienia permeatu oraz skraca żywotność membrany. Nie ma ujednoczonego stanowiska w sprawie mechanizmu zjawisk prowadzących do spadku strumienia permeatu w trakcie prowadzenia filtracji. Według literatury możemy wyodrębnić następujące etapy tego procesu w reaktorach MBR (Rys. 2.): zwężanie porów membrany, adsorpcja substancji rozpuszczonej w roztworze przez membranę, osadzanie się kłaczków osadu na powierzchni membrany, zagęszczenie warstwy placka filtracyjnego na powierzchni membrany. Mechanizmy te pojedynczo lub łącznie odgrywają bardzo ważną rolę na różnych etapach procesu filtracji membranowej determinując sposoby i częstotliwość czyszczenia modułów [3,6,7].



Rys. 2. Uproszczony mechanizm zjawiska foluingu w reaktorach MBR - zablokowania membrany na podstawie [8]

Na rynku dostępne są również technologie MBR tzw. Gravity-driven membrane bioreactor (GDMBR), w których siłą napędową procesu filtracji jest wysokość słupa ścieków nad modulem. Moduły membranowe w takich bioreaktorach pracują przy 10 krotnie niższym ciśnieniu transmembranowym, utrzymywanym na poziomie 40 mBa, nie stosuje się w nich przepływania wstecznego do czyszczenia membran i mniejsze jest ich zapotrzebowanie na energię. Biologiczne reaktory membranowe są wykorzystywane zarówno do oczyszczania ścieków komunalnych jak i przemysłowych. Zalicza się tu przemysł petrochemiczny, chemiczny, galwaniczny, elektroniczny, barwienie tekstyliów, przemysł farmaceutyczny oraz spożywczy [2]. Do najbardziej znanych przykładów instalacji MBR dla przemysłu w Polsce zalicza się oczyszczalnie ścieków MBR dla AMW Rewita w Solinie, oczyszczalnie ścieków dla pensjonatu Kasina Ski w Kasinie Wielkiej, oczyszczalnię ścieków dla Hotelu Bania Thermal & Ski w Białce Tatrzańskiej. Znane są również inwestycje dla jednostek samorządowych jak np. oczyszczalnia ścieków MBR w Muszynie, w Porębie, w Starej Wsi czy w Solinie. Na świecie technologia MBR rozwija się w szybkim tempie w krajach azjatyckich (głównie w Japonii) i USA, jako przykład może posłużyć Central Clear Creek w Denver, Colorado, gdzie wykorzystuje się membrany zamiast konwencjonalnego osadu czynnego.

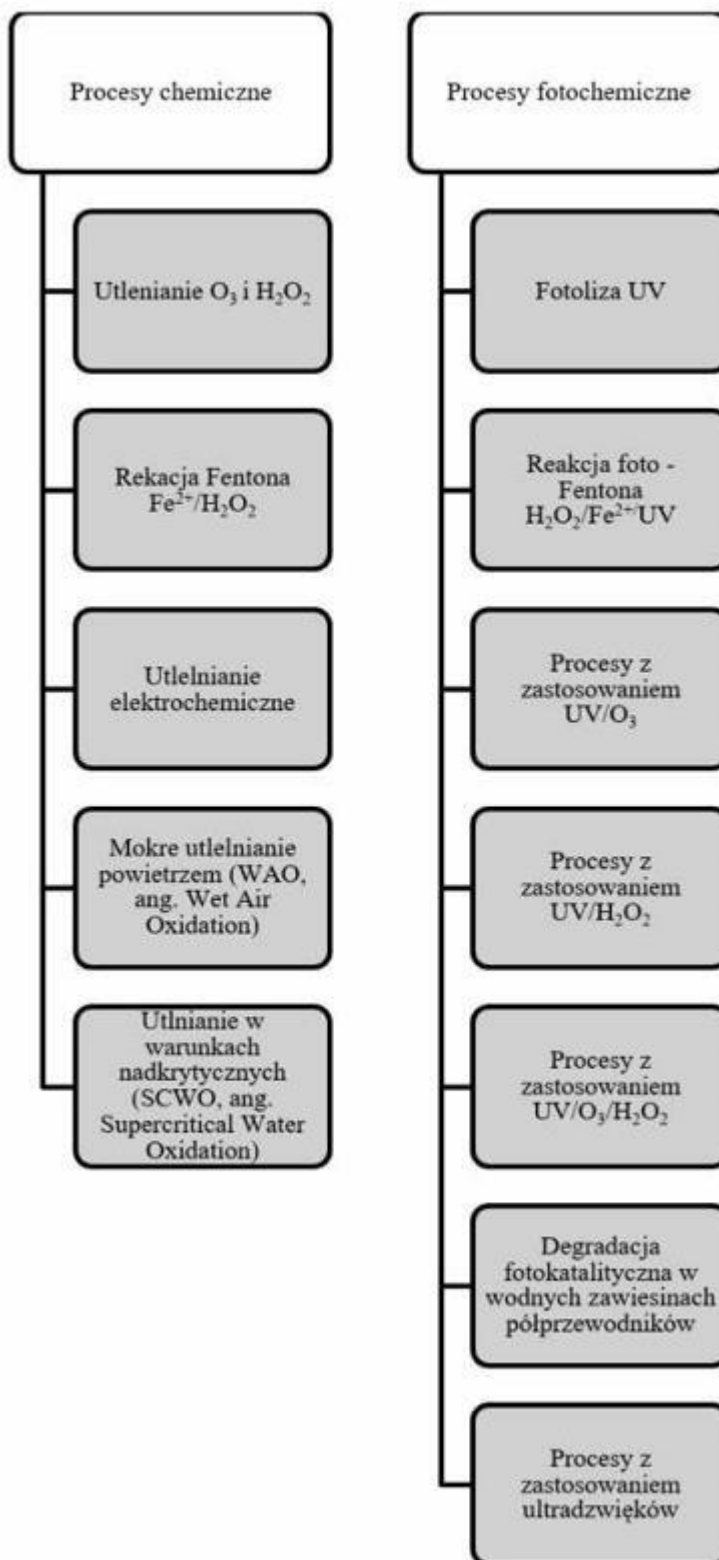
3. Zaawansowane procesy utleniania - AOP

Zaawansowane procesy utleniania (AOP) są jednymi z najbardziej obiecujących technik wykorzystywanych do mineralizacji złożonych zanieczyszczeń organicznych ze ścieków. Metody AOP opierają się na wykorzystaniu silnych utleniaczy, charakteryzujących się wysokim potencjałem utleniającym. Połączenie procesu biologicznego z AOP pomaga w osiągnięciu trwałej degradacji toksycznych substancji zanieczyszczających w ściekach, powodując całkowitą lub częściową mineralizację zanieczyszczeń za pomocą wolnych rodników, takich jak rodniki hydroksylowe, ponadtlenkowe, wodorotlenkowe i siarczanowe [9,10]. Wśród metod AOP wyróżnia się procesy chemiczne oraz procesy fotochemiczne, które są indukowane światłem (Rys. 3.). AOP generują wysoce reaktywne rodniki hydroksylowe (OH^\cdot), które są zdolne do szybkiego utleniania szerokiego zakresu zanieczyszczających występujących w oczyszczanych mediach. Produkty utleniania tych zanieczyszczeń powstające w wyniku reakcji AOP mogą być bardziej podatne na biodegradację przez mikroorganizmy. Istnieje również ryzyko generowania ubocznych produktów utleniania o charakterze toksycznym. Z tego względu istnieje konieczność optymalizacji i ciągłego monitorowania procesu AOP w celu wyeliminowania tego zjawiska [10].

W większości wariantów AOP produkcja Reaktywnych Form Tlenu (RFT) ma kluczowe znaczenie dla określenia efektywności utleniania. Efektywne wytwarzanie ROS (Reactive Oxygen Species) i zmniejszenie oporu przenoszenia masy to kluczowe czynniki dla AOP. Poza tym warunki pracy AOP również wpływają na wydajność degradacji. W praktyce pojedynczy proces AOP nie jest idealny do ograniczenia parametrów operacyjnych oczyszczania ścieków ze względu na ograniczenia parametrów operacyjnych i złożone skład ścieków. Ze względu na synergiczny efekt oddziaływania różnych substancji, połączenie różnych wariantów technik AOP może znacznie poprawić skuteczność utleniania zanieczyszczeń w porównaniu z indywidualną technologią oczyszczania. Ponadto połączenie różnych procesów AOP może poszerzyć zakres parametrów operacyjnych dla każdej technologii [11].

Wolne rodniki będące podstawą technik AOP działają nieselektywnie, co oznacza, że reagują niemal z każdą substancją organiczną. Po jednokrotnym przereagowaniu z substancją organiczną powstają półprodukty, które następnie również reagują z utleniaczem i mineralizują w trwałe związki. Pomimo niepodważalnej skuteczności eliminacji wielu zanieczyszczeń, procesy AOP mają zarówno zalety jak i wady. Niewątpliwie istotną zaletą jest szybkość reakcji ze względu na wysoki potencjał utleniania i nieselektywny charakter rodników. Ze względu na moc utleniania rodnika OH^\cdot , zaawansowane reaktory procesu utleniania nie wymagają dużej powierzchni (objętości) do przetwarzania wymaganego natężenia przepływu w systemie. Ponadto wolne rodniki mogą przekształcać materiały organiczne w stabilne związki nieorganiczne, takie jak woda, dwutlenek węgla i sole [12,13]. Kluczową wadą

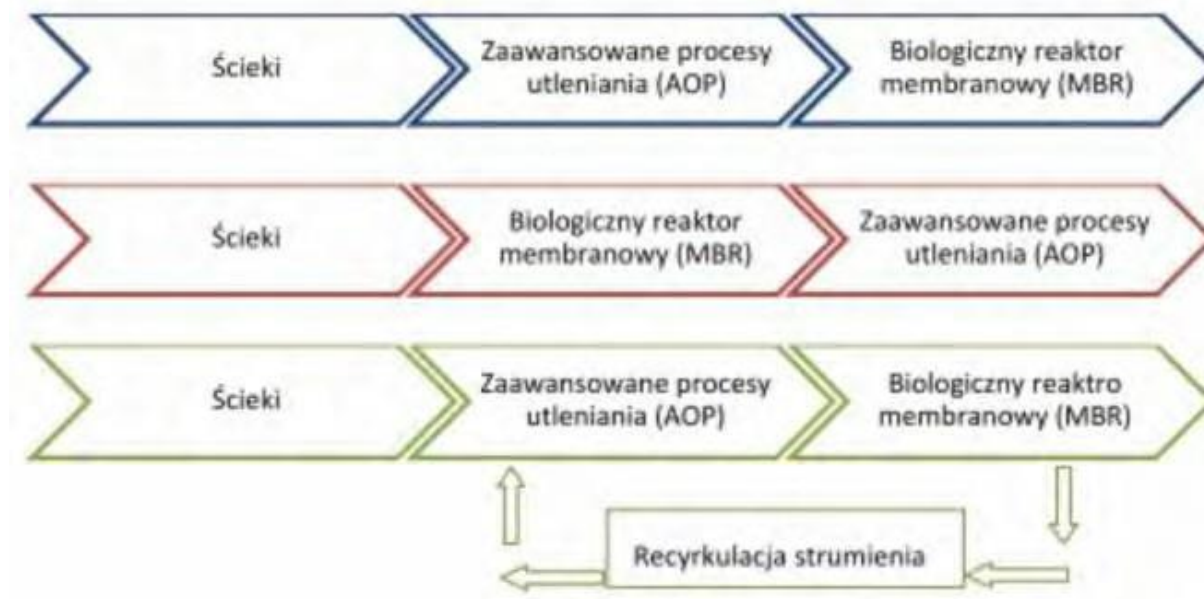
procesów AOP są stosunkowo wysokie koszty eksploatacji i utrzymania związane z nakładem energii oraz wymiana odczynników chemicznych. Istotnym problemem mogą być również toksyczne produkty pośrednie powstające podczas utleniania. Zaawansowane procesy utleniania mają kilka różnych wariantów. Warianty te muszą być starannie dobrane, aby skutecznie eliminować zanieczyszczenia z matrycy. Proces ten jest również procesem zależnym od dawki czynnika utleniającego, dlatego każdorazowo optymalizacji wymaga ilość wolnych rodników w celu osiągnięcia pożądanego poziomu efektywności. Taki złożony system wymaga ścisłej współpracy wysoko wykwalifikowanych inżynierów w celu prawidłowego zaprojektowania procesu [9,12].



Rys. 3. Podział procesów AOP ze względu na procesy chemiczne i fotochemiczne na podstawie [9]

4. Hybrydowe rozwiązania MBR/AOP

Podejmowano już próby wykorzystania układów hybrydowych łączących metody biologiczne (reaktory wsadowe, osad czynny), chemiczne (utleniania, koagulacja - flotacja) i fizyczne (adsorpcja, separacja) do oczyszczania ścieków, ale z uwagi na fakt, że ścieki zawierające w swoim składzie toksyczne zanieczyszczenia organiczne, metale ciężkie czy wysoka zawartość soli rozwiązania te okazały się nieskuteczne [14]. Zastosowanie biologicznych reaktorów membranowych (MBR) pozwala w dużym stopniu na redukcję mikrozanieczyszczeń ze ścieków w porównaniu z konwencjonalnymi metodami osadu czynnego ze względu na prawie 100 % zatrzymanie zawiesiny, na której adsorbowane są MCs. Nie gwarantują jednak ich całkowitego usunięcia z systemów oczyszczania. Zaawansowane procesy utleniania (AOP) wykazują natomiast wysoką skuteczność w usuwaniu związków toksycznych ze ścieków, szczególnie z wykorzystaniem promieniowania ultrafioletowego (UV). Mimo, że procesy AOP są jednymi z najskuteczniejszych metod do usuwania mikrozanieczyszczeń to jednak wysokie koszty energii i odczynników powodują, że wykorzystanie ich jako III stopień oczyszczania ścieków jest nadal bardzo rzadkie [15]. Połączenie technologii MBR z AOP może mieć duży potencjał aplikacyjny z uwagi na szereg zalet takiego układu w tym m.in. usunięcie większego ładunku zanieczyszczeń w procesie MBR i przez to zmniejszenie ich stężenia w dopływie do reaktora AOP, zmniejszenie mętności ścieków, a tym samym zwiększenie penetracji światła UV w medium co prowadzi do lepszej efektywności procesu oczyszczania. Poprzedzenie procesów AOP poprzez biodegradację lub adsorpcję na osadzie i późniejszą separację redukuje koszty eksploatacyjne systemu oczyszczania. Hybrydowe rozwiązanie umożliwiające jednoczesne wykorzystanie kilku procesów jednostkowych [14,15]. Połączenie technologii biologicznych reaktorów membranowych z zaawansowanymi procesami utleniania może być skonfigurowane w różnych ciągach systemów technologicznych (Rysunek 4.1). Dopływające ścieki mogą być w pierwszej kolejności poddane procesom AOP, a następnie oczyszczane w klasycznym procesie osadu czynnego w połączeniu z filtracją na membranach mikrofiltracyjnych. Proces ten może też przebiegać odwrotnie. Dopływające ścieki w pierwszej kolejności oczyszczane są w biologicznym reaktorze membranowym, a następnie poddane są procesom zaawansowanego utleniania. Istnieje również trzeci sposób konfiguracji. Ścieki poddane są wstępnej obróbce poprzez procesy AOP, a następnie kierowane są do reaktora MBR. Jednak w tym przypadku zachodzi recyrkulacja strumienia z reaktora MBR do etapu intensywnego utleniania.



Rys. 4. Sposoby połączenia reaktorów MBR z procesami AOP w oparciu o [14]

W dostępnej literaturze można znaleźć badania dotyczące hybrydowych rozwiązań polegających na połączeniu wybranych technik z zakresu AOP z reaktorami MBR (Tab. 2).

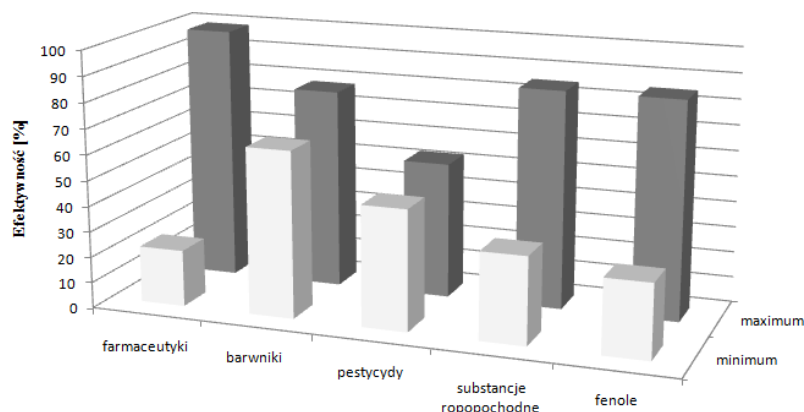
Tab. 2. Hybrydowe rozwiązania łączące różne typy AOP z reaktorem MBR (modyfikacja na podstawie [14])

Typ AOP	Rodzaj ścieków/źródło	Komentarz	Źródło
ozonowanie	ścieki zawierające zanieczyszczenia ropopochodne	redukcji zanieczyszczeń ropopochodnych w zakresie 58 - 66 %	[16–20]

Tab. 3. Hybrydowe rozwiązania łączące różne typy AOP z reaktorem MBR (modyfikacja na podstawie [14])

Typ AOP	Rodzaj ścieków/źródło	Komentarz	Źródło
ozonowanie	komunalne	autorzy wskazali na znakomite efekty redukcji amoniaku (>99%) i ChZT	[16–20]
	szpitalne	redukcja antybiotyków w zakresie 45 - 93 %	
	bytowe	eksperyment pozwoliła na redukcję ChZT	
fotokataliza	rafineryjne	redukcja zanieczyszczeń rafineryjnych na poziomie około 34 %	[21–23]
	z pestycydami	uzyskano niską mętność ścieków, redukcja węgla > 95 %	
	z farmaceutykami	redukcja karbamazepiny > 89 % redukcja diklofenaku > 93 %	
reakcja Fentona	barwniki	redukcja całkowitego węgla organicznego blisko 40 %, zmniejszenie barwy o blisko 70 %	[24–26]
	domieszki antybiotyków	redukcja sulfametoksazolu i erytromycyny > 99 %; klarytromycyny 84 %	
	syntetyczne	zmniejszenie produkcji osadu z 0,15 do 0,006 gMLSS/gChZT	
utlenianie elektrochemiczne	odcieki ze składowisk	głównie redukcja związków N, ChZT oraz koloru, a także mikroorganizmów, stopień redukcji w zakresie 39 - 65 %	[27–31]
	syntetyczne	efektywność usuwania na poziomie 66 %	
	syntetyczne szpitalne	redukcja wenlafaksyny na poziomie 92 %	
utlenianie ultradźwiękowe	syntetyczne	eliminacja związków fosforu na poziomie 25 - 30 %	[32,33]
	osad czynny	usuwanie białek i związków humusowych na poziomie 53 %	

Hybrydowe rozwiązania łączące membranowe bioreaktory z procesami AOP są obecnie tematem wielu badań. Autorzy starają się znaleźć jak najlepsze rozwiązanie technologiczne służące eliminacji różnych grup zanieczyszczeń znajdujących się w ściekach. Poniższy rysunek (Rys. 4.) przedstawia stopień eliminacji najczęściej badanych grup związków w układach hybrydowych łączących reaktory MBR z różnymi procesami AOP. Rysunek został opracowany w oparciu o dane literaturowe z Tabeli 2 oraz publikacji [14]. Zaprezentowano na nim minimalny stopień redukcji poszczególnych grup związków oraz maksymalny stopień degradacji tych substancji.



Rys. 5. Efektywność usunięcia wybranych grup zanieczyszczeń w oparciu o hybrydowy system MBR/AOP

4.1 Przykłady zastosowań układów hybrydowych MBR-AOP do usuwania wybranych mikrozanieczyszczeń

• Usuwanie farmaceutyków

Zanieczyszczenia produktami farmaceutycznymi stanowią bardzo poważne zagrożenie dla środowiska oraz ludzi i zwierząt. Niekontrolowana konsumpcja tych substancji spowodowała ogromną migrację tych związków do środowiska wodnego, co przyczyniło się do zainicjowania wielu badań mających na celu udoskonalenie istniejących technologii bądź wprowadzenie rozwiązań hybrydowych pozwalających na jak największą skuteczność eliminacji tych mikrozanieczyszczeń ze ścieków. Badania Gharibian i Hazrati [34] pokazują próbę oczyszczania ścieków farmaceutycznych poprzez integrację elektrotleniania z bioreaktorem membranowym. Instalacja jaką wykorzystano w badaniach składała się z elektrochemicznej komory przepływowej zainstalowanej w linii recyrkulacji ścieków MBR. Autorzy wskazują, że udało im się zredukować 40 % ChZT oraz 2,5-krotnie poprawić wskaźnik biodegradowalności (BZT₅, Biologiczne Zapotrzebowanie na Tlen). Jako najbardziej optymalny poziom napięcia autorzy wskazują 5 V. Kolejne badania [35] przedstawiają rezultaty połączenia odwróconej osmozy (RO) z procesem AOP opartym na UV/H₂O₂ w końcowej obróbce ścieków z reaktora MBR. Badania dotyczyły usunięcia 17 α -etynyloestradolu (EE2) wraz z uwzględnieniem kosztów procesu. W przypadku stężenia substratu do 3 ng/l najkorzystniejszą konfiguracją okazało się być MBR-AOP-RO. Natomiast dla stężenia powyżej 15 ng/l system MBR-OO-AOP. Analiza jakiej dokonali autorzy podkreśla, że usunięcie EE2 jest uzależnione od: temperatury, stężenia substratu, czasu retencji oraz natężenia promieniowania. Wykorzystanie UV/ H₂O₂ w połączeniu z beztlenowym bioreaktorem membranowym zostało również zbadane w pracy Augsburgera i in. [36] do usuwania związków farmaceutycznych oraz bakterii i genów opornych na antybiotyki. Z wyników jakie otrzymali nasuwa się wniosek, że usuwanie związków farmaceutycznych (atenolol, karbamazepina, estron) było w znacznym stopniu inicjowane przez rodniki hydroksylowe generowane z nadtlenu wodoru, podczas gdy ekspozycja na promieniowanie UV kluczowo wpływała na inaktywację bakterii i genów antybiotykoopornych.

Autorzy w swoich badaniach wskazują na dużą bądź znaczną poprawę efektywności w przypadku połączenia procesów AOP z bioreaktorami membranowymi niż ma to miejsce przy zastosowaniu tych rozwiązań samodzielnie.

• Usuwanie barwników

Przemysł tekstylny zużywa ogromne ilości wody, a co za tym idzie generuje bardzo duże ilości ścieków, które zawierają różnorodne zanieczyszczenia: barwniki, kwasy, zasady, nadtlarki, środki powierzchniowo czynne, środki dyspergujące. Zanieczyszczenia te mają charakter złożony, są bogate w barwniki i wykazują wysokie wartości ChZT, BZT. Konwencjonalne metody nie są w stanie oczyścić tego rodzaju ścieków tak aby spełniały normy prawne. Stąd też badania i próby znalezienia efektywnej metody oczyszczania ścieków tekstylnych. Sathya i in. [37] prowadzili badania mające porównać efektywność oczyszczania ścieków tekstylnych w oparciu o bioreaktor membranowy, bioreaktor membranowy połączony z ozonowaniem oraz bioreaktor membranowy połączony z fotokatalizą. Najlepsze efekty uzyskano w ostatniej z wymienionych konfiguracji na poziomie nawet 94 % usunięcia barwy i obniżenia zawartości ChZT. W kolejnych badaniach dokonano próby oczyszczenia ścieków tekstylnych przy pomocy MBR i elektronów [38]. W badaniach udało się zredukować ChZT o ponad 30 %. Wynik ten uległ korzystnej zmianie

wynoszącej 45% w końcowym etapie badań. Ponadto zarówno strumień permeatu, jak i układ osadu czynnego wykazywały dobrą stabilność. Po 46 dniach działania zaobserwowano jedynie 2% spadek strumienia permeatu. Autorzy kolejnej publikacji wskazują na rozwiązanie jakim jest skojarzenie separacji membranowej z UV/H₂O₂, reakcją Fentona i foto-Fentona [39]. Przedstawione wyniki pokazały, że barwnik został skutecznie zatrzymany przez membranę (> 99%). Połączenie separacji membranowej z AOP pozwoliło zredukować ChZT powyżej 92%.

Zaawansowane procesy utleniania (AOP) można z powodzeniem stosować do oczyszczania szerokiego zakresu zanieczyszczeń, zwłaszcza tekstylnych, które uważa się za trudne do wyeliminowania za pomocą konwencjonalnych technik. Adsorpcja, zaawansowane utlenianie (AOP), oczyszczanie biologiczne, oczyszczanie elektrochemiczne i filtracja membranowa to tylko niektóre z ważnych metod powszechnie stosowanych do usuwania barwników. Żadnej pojedynczej metody nie można uznać za najlepszą dostępną technologię, ponieważ każda z nich ma swoje zalety i ograniczenia dotyczące kosztów, wydajności, wykonalności i wpływu na środowisko. Ze względu na złożony charakter ścieków z różnych gałęzi przemysłu, żadna samodzielna technika nie jest w stanie wykazać zadowalającego oczyszczania spełniającego wymogi regulacyjne [40]. W praktyce częściej stosuje się kombinację kilku zabiegów, zwaną „procesem hybrydowym”, aby uzyskać najbardziej efektywną jakość uzdatnionej wody w ekonomiczny sposób.

5. Podsumowanie

Technologia bioreaktorów membranowych (MBR) jest wysoce konkurencyjną technologią, która jest szeroko stosowana w różnych gałęziach przemysłu do odzysku i recyklingu wody. Jednak blokowanie membran stanowi główną przeszkodę w powszechnej promocji tej technologii. Nową i wydajną metodą oczyszczania ścieków jest wykorzystanie zaawansowanych procesów utleniania (AOP), które pomimo braku wtórnych zanieczyszczeń i wysokiej wydajności mineralizacji mają swoje własne ograniczenia w zakresie praktycznego zastosowania. Do największych ograniczeń procesów AOP zalicza się trudne warunki reakcji oraz wysokie koszty odczynników.

Ze względu na dramatycznie kurczące się zasoby wody na naszej planecie poszukuje się rozwiązań pozwalających na efektywne oczyszczanie ścieków, które są produkowane w ogromnej skali przez przemysł oraz człowieka. Połączenie technologii separacji membranowej z procesami biologicznymi oraz technikami AOP jest obecnie najbardziej obiecującym rozwiązaniem problemu mikrozanieczyszczeń przedostających się ze ścieków bezpośrednio do środowiska naturalnego. Tak zintegrowany ciąg technologiczny pozwala na połączenie bioreaktorów membranowych z jednym bądź kilkoma procesami AOP, co jak wskazują dostępne publikacje podnosi stopień redukcji zanieczyszczeń takich jak farmaceutyki, barwniki, pestycydy i inne. Dzięki hybrydowym rozwiązaniom zmniejsza się również toksyczność ścieków. Rozwiązania tego typu należy wciąż rozwijać pod kontem różnych konfiguracji procesów i optymalizacji parametrów procesowych w celu uzyskania jak najbardziej efektywnego ciągu technologicznego przy jednocześnie niskich kosztach eksploatacyjnych.

Podziękowanie

Praca zrealizowana w ramach badań statutowych BS/PB-400/301/23.

Literatura

- [1] Ratajczak P., Procesy membranowe-wprowadzenie, Technol. Wody. 4 (2013) 16–20.
- [2] Xiao K., Liang S., Wang, X., Chen Ch., Huang X., Current state and challenges of full-scale membrane bioreactor applications: A critical review, Bioresour. Technol. 271 (2019) 473–481. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.061>.
- [3] Du X., Shi Y., Jegatheesan V., Ul Haq I., A review on the mechanism, impacts and control methods of membrane fouling in MBR system, 2020. <https://doi.org/10.3390/membranes10020024>.
- [4] A.E. El-Sheekh M., Ibrahim H.A., Saleh Amer M., Wastewater treatment by membrane bioreactor as potent and advanced technology, 2021. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823804-2.00012-4>.
- [5] C.C. Tang K., Xie J., Pan Y., Zou X., Sun F., Yu Y., Xu R., Jiang W., The optimization and regulation of energy consumption for MBR process: A critical review, J. Environ. Chem. Eng. 15 (2022). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108406>.
- [6] Gong H., Jin Z., Wang Q., Zuo J., Wu J., Wang K., Effects of adsorbent cake layer on membrane fouling during hybrid coagulation/adsorption microfiltration for sewage organic recovery, Chem. Eng. J. 317 (2017) 751–757. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.122>.

- [7] Choudhury M.R., Anwar N., Jassby D., Rahaman M.S., Fouling and wetting in the membrane distillation driven wastewater reclamation process – A review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 269 (2019) 370–399. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.04.008>.
- [8] Hu G., Liu X., Wang Z., Du X., Wang X., Comparison of fouling behaviors between activated sludge suspension in MBR and EPS model solutions: A new combined model, *J. Memb. Sci.* 621 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.119020>.
- [9] Wypart-Pawul A., Neczaj E., Grobelak A., Advanced oxidation processes for removal of organic micropollutants from wastewater, *Desalin. Water Treat.* 305 (2023). <https://doi.org/https://doi.org/10.5004/dwt.2023.29655>.
- [10] A.P. A. Babu Ponnusami, Sanyukta Sinha, Hridya Ashokan, Mathew V Paul, Sai Prashant Hariharan, J. Arun, K.P. Gopinath, Quynh Hoang Le, Advanced oxidation process (AOP) combined biological process for wastewater treatment: A review on advancements, feasibility and practicability of combined techniques, *Environ. Res.* 237 (2023). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116944>.
- [11] Ma D., Yi H., Lai C., Liu X., Huo X., An Z., Li L., Fu Y., Li B., Zhang M., Qin L., Liu S., Yang L., Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment, *Chemosphere.* 275 (2021) 130104. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130104>.
- [12] Genesis Water Technologies, Zalety i wady zaawansowanego procesu utleniania, (2019). <https://pl.genesiswatertech.com/blog-post/pros-and-cons-of-the-advanced-oxidation-process/>.
- [13] GRÜBEL K., Duda M., Wpływ chemicznego kondycjonowania na własności grawitacyjne osadu czynnego nadmiernego, *Polish J. Mater. Environ. Eng.* 5 (2023) 23–31. <https://doi.org/10.53052/pjmee.2023.5.03>.
- [14] A.B. Rostam, M. Taghizadeh, Advanced oxidation processes integrated by membrane reactors and bioreactors for various wastewater treatments: A critical review, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020) 104566. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104566>.
- [15] A. Monteoliva-García, J. Martín-Pascual, M.M. Muñío, J.M. Poyatos, Effects of carrier addition on water quality and pharmaceutical removal capacity of a membrane bioreactor – Advanced oxidation process combined treatment, *Sci. Total Environ.* 708 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135104>.
- [16] Xue J., Zhang Y., Liu Y., El-din M.G., Treatment of oil sands process-affected water (OSPW) using a membrane bioreactor with a submerged flat-sheet ceramic microfiltration membrane Treatment of oil sands process-affected water (OSPW) using a membrane bioreactor with a submerged fl at-sheet, *Water Res.* 88 (2015) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.051>.
- [17] Chen J., Liu S., Yan J., Wen J., Hu Y., Zhang W., Intensive removal efficiency and mechanisms of carbon and ammonium in municipal wastewater treatment plant tail water by ozone oyster shells fix-bed bioreactor – membrane bioreactor combined system, *Ecol. Eng.* 101 (2017) 75–83. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.11.029>.
- [18] Vo T., Bui X., Chen S., Nguyen P., Cao N., Vo T., Nguyen T., Nguyen T., Chemosphere Hospital wastewater treatment by sponge membrane bioreactor coupled with ozonation process, *Chemosphere.* 230 (2019) 377–383. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.009>.
- [19] Wang Z., Wang L., Wang B.Z., Jiang Y.F., Liu S., Journal of Environmental Science and Health , Part A : Toxic / Hazardous Substances and Environmental Bench-scale study on zero excess activated sludge production process coupled with ozonation unit in membrane bioreactor Bench-scale study on zero excess, (n.d.) 37–41. <https://doi.org/10.1080/10934520802177987>.
- [20] Zhang Y., Xue J., Liu Y., El-din M.G., The role of ozone pretreatment on optimization of membrane bioreactor for treatment of oil sands process-affected water, *J. Hazard. Mater.* (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.12.013>.
- [21] Oliveira C.P.M., Viana M.M., Amaral M.C.S., Coupling photocatalytic degradation using a green TiO₂ catalyst to membrane bioreactor for petroleum refinery wastewater reclamation, *Comp. Immunol. Microbiol. Infect. Dis.* 68 (2020) 101403. <https://doi.org/10.1016/j.cimid.2019.101403>.
- [22] Casas López J.L., Cabrera Reina A., Ortega Gómez E., Ballesteros Martín M.M., Malato Rodríguez S., Sánchez Pérez J.A., Integration of solar photocatalysis and membrane bioreactor for pesticides degradation, *Sep. Sci. Technol.* 45 (2010) 1571–1578. <https://doi.org/10.1080/01496395.2010.487465>.
- [23] Gurung K., Ncibi M.Ch., Thangaraj S.K., Jänis J., Seyedsalehi M., Sillanpää M., Removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) from real membrane bioreactor (MBR) effluents by photocatalytic degradation using composite Ag₂O/P-25 photocatalyst, *Sep. Purif. Technol.* 215 (2019) 317–328. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.12.069>.

- [24] Feng F., Xu Z., Li X., You W., Zhen Y., Advanced treatment of dyeing wastewater towards reuse by the combined Fenton oxidation and membrane bioreactor process, *J. Environ. Sci.* 22 (2010) 1657–1665. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(09\)60303-X](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60303-X).
- [25] Karaolia P., Michael-Kordatou I., Hapeshi E., Alexander J., Schwartz T., Fatta-Kassinos D., Investigation of the potential of a Membrane BioReactor followed by solar Fenton oxidation to remove antibiotic-related microcontaminants, *Chem. Eng. J.* 310 (2017) 491–502. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.113>.
- [26] He. M., Wei Ch., Performance of membrane bioreactor (MBR) system with sludge Fenton oxidation process for minimization of excess sludge production, *J. Hazard. Mater.* 176 (2010) 597–601. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.071>.
- [27] Feki F., Aloui F., Feki M., Sayadi S., Electrochemical oxidation post-treatment of landfill leachates treated with membrane bioreactor, *Chemosphere.* 75 (2009) 256–260. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.12.013>.
- [28] Zolfaghari M., Jardak K., Drogui P., Brar S.K., Buelna G., Dubé R., Landfill leachate treatment by sequential membrane bioreactor and electro-oxidation processes, *J. Environ. Manage.* 184 (2016) 318–326. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.10.010>.
- [29] Aloui F., Fki F., Loukil S., Sayadi S., Application of combined membrane biological reactor and electro-oxidation processes for the treatment of landfill leachates, *Water Sci. Technol.* 60 (2009) 605–614. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.377>.
- [30] Chung Ch.M., Tobino T., Cho K., Yamamoto K., Alleviation of membrane fouling in a submerged membrane bioreactor with electrochemical oxidation mediated by in-situ free chlorine generation, *Water Res.* 96 (2016) 52–61. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.041>.
- [31] Ouarda Y., Tiwari B., Azaïs A., Vaudreuil M.A., Ndiaye S.D., Drogui P., Tyagi R.D., Sauvé S., Desrosiers M., Buelna G., Dubé R., Synthetic hospital wastewater treatment by coupling submerged membrane bioreactor and electrochemical advanced oxidation process: Kinetic study and toxicity assessment, *Chemosphere.* 193 (2018) 160–169. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.010>.
- [32] Yoon S.H., Kim H.S., Lee S., Incorporation of ultrasonic cell disintegration into a membrane bioreactor for zero sludge production, *Process Biochem.* 39 (2004) 1923–1929. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2003.09.023>.
- [33] Xu M., Wen X., Huang X., Yu Z., Zhu M., Mechanisms of membrane fouling controlled by online ultrasound in an anaerobic membrane bioreactor for digestion of waste activated sludge, *J. Memb. Sci.* 445 (2013) 119–126. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.06.006>.
- [34] Gharibian S., Hazrati H., Towards practical integration of MBR with electrochemical AOP: Improved biodegradability of real pharmaceutical wastewater and fouling mitigation, *Water Res.* 218 (2022). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118478>.
- [35] Mesquita Santos I., Borges C.P., Fonseca F.V., Membrane bioreactor, reverse osmosis and UV/H₂O₂ process integration for ethinylestradiol removal: A cost-benefit analysis, *J. Environ. Manage.* 310 (2022). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114760>.
- [36] N. Augsburg, N. Zaouri, H. Cheng, P.Y. Hong, The use of UV/H₂O₂ to facilitate removal of emerging contaminants in anaerobic membrane bioreactor effluents, *Environ. Res.* 198 (2021) 110479. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110479>.
- [37] U. Sathya, Keerthi, M. Nithya, N. Balasubramanian, Evaluation of advanced oxidation processes (AOPs) integrated membrane bioreactor (MBR) for the real textile wastewater treatment, *J. Environ. Manage.* 246 (2019) 768–775. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.06.039>.
- [38] Sun W., Chen J., Chen L., Wang J., Zhang Y., Coupled electron beam radiation and MBR treatment of textile wastewater containing polyvinyl alcohol, *Chemosphere.* 155 (2016) 57–61. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.04.030>.
- [39] S.A.M.C. Moreira V.R., Lebron Y.A.R., Couto C.F., Maia A., Moravia W.G., Process development for textile wastewater treatment towards zero liquid discharge: Integrating membrane separation process and advanced oxidation techniques, *Process Saf. Environ. Prot.* 157 (2022) 537–546. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.10.037>.
- [40] Samsami S., Mohamadizani M., Sarrafzadeh M.H., Rene E.R., Firoozbahr M., Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives, *Process Saf. Environ. Prot.* 143 (2020) 138163. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.05.034>.

Hydrożele chitozanowe jako sorbenty metali strategicznych

Igor Biały¹, Lukasz Wujcicki¹, Tomasz Mańdok¹, Marta Hellwig¹, Wojciech Wojaczek¹, Joanna Kluczka²

¹Studenckie Koło Naukowe Chemików, Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, ul. ks. M. Strzody 9, 44-100 Gliwice Email: ib304900@student.polsl.pl, lukawuj232@student.polsl.pl, tomaman604@student.polsl.pl, mh304929@student.polsl.pl, ww304924@student.polsl.pl

²Politechnika Śląska, Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii, ul. B. Krzywoustego 6, 44-100 Gliwice Email: joanna.kluczka@polsl.pl

Streszczenie

W niniejszym artykule przedstawiono problematykę oddzielania od siebie wybranych metali strategicznych takich jak kobalt, nikiel, gal i glin. Szczególnie zwrócono uwagę na rozdzielanie kobaltu z mieszaniny z niklem oraz galu z mieszaniny z glinem. Jako metodę oddzielania zaproponowano technikę sorpcji, która, ze względu na wiele zalet, jest popularną metodą oczyszczania oraz oddzielania pierwiastków i związków chemicznych. Do oddzielania docelowych pierwiastków wybrano hydrożel chitozanowy w formie ziaren, który jest znany jako tani, efektywny oraz ekologiczny sorbent. Proces usuwania jonów metali na drodze sorpcji został przeprowadzony metodą wsadową. Analizowane były próbki roztworów przed i po przeprowadzeniu procesu. Do oznaczania próbek wykorzystano atomową spektrometrię emisyjną ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej (ICP-AES). Przedstawione wyniki badań mają charakter poznawczy, ich celem było stwierdzenie czy hydrożele chitozanowe mogłyby się stać potencjalnymi sorbentami do rozdzielania rzeczonych metali. Wstępnie otrzymane wyniki badań wskazują na duży potencjał sorpcyjny zaproponowanych hydrożeli, jednakże badane hydrożele chitozanowe nie posiadają wystarczającej selektywności do oddzielania galu i kobaltu od innych metali im towarzyszących, co wskazuje na potrzebę modyfikacji sorbentu.

Słowa kluczowe: kobalt, nikiel, gal, glin, chitozan, sorpcja, metale strategiczne

1. Wstęp

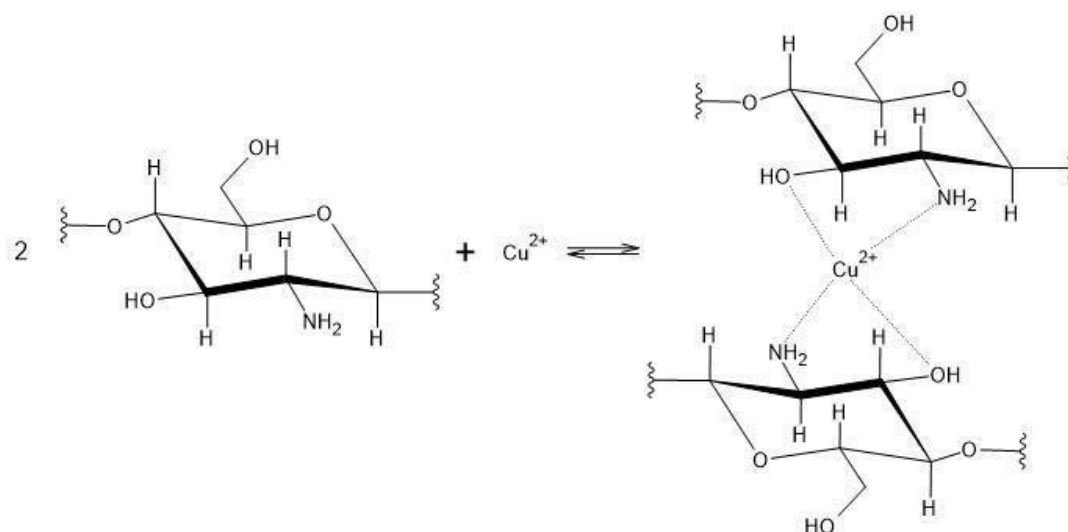
Gal i kobalt są metalami zakwalifikowanymi przez Unię Europejską do materiałów strategicznych odgrywających kluczową rolę w planach strategicznych jednostek gospodarczych i zarządzaniu łańcuchem dostaw. Brak dostępu do tych surowców może prowadzić do zakłóceń w produkcji różnorodnych produktów, zwłaszcza z sektorów elektronicznego i metalurgicznego [1,2]. Gal jest metalem występującym na Ziemi w śladowych ilościach (około 0,0005% mas.), nie tworzy on własnych minerałów o znaczeniu gospodarczym, natomiast współwystępuje z innymi metalami w ich rudach, np. w boksytach [2,3]. Jest materiałem znajdującym obecnie coraz szersze zastosowanie w przemyśle elektronicznym, głównie do produkcji półprzewodników, takich jak diody LED oraz w optoelektronice, np. w telefonii 3G. Obecnie głównym producentem galu są Chiny [3]. Kobalt jest metalem szerzej rozpowszechnionym niż wspomniany wcześniej gal (około 0,0025% mas.), ponadto oprócz tego, że występuje w rudach innych metali, tworzy własne minerały, takie jak smaltyn i kobaltyn [4]. Znajduje zastosowanie w metalurgii jako dodatek stopowy, polepszający właściwości stopów metali, oraz w elektronice, głównie do produkcji baterii i akumulatorów [4,5]. Kobalt jest także ważnym mikroelementem - stanowi jon centralny w strukturze witaminy B12, nazywanej także kobalaminą. Kobalt wydobywany jest w wielu krajach na całym świecie, a jego największymi producentami są państwa środkowej Afryki, z Demokratyczną Republiką Konga oraz Zambią na czele [4].

Problem rozdzielania jonów metali o podobnych właściwościach fizycznych i chemicznych jest istotnym zagadnieniem z punktu widzenia zarówno nauk chemicznych i przemysłu chemicznego, jak również ekologii i ochrony środowiska. Występuje w całym cyklu produkcyjnym metali, począwszy od ich otrzymania z rud naturalnych, poprzez procesy przetwarzania, kończąc na odzyskiwaniu z surowców wtórnych [4]. Jak wspomniano powyżej, metale, a wśród nich gal i kobalt, występują w przyrodzie głównie w postaci rud składających się ze związków tych metali z innymi pierwiastkami oraz w towarzystwie związków innych metali. Rozdzielanie metali współwystępujących ze sobą w złożach naturalnych, np. galu z mieszaniny z glinem (tzw. czerwonego szlamu i ługu procesowego z produkcji aluminium w procesie Bayera) lub kobaltu z mieszaniny z niklem (kamienia niklowego po przeróbce koncentratów siarczkowych) jest dużym wyzwaniem technologicznym. Metale te współwystępują ze sobą, ponieważ są w stanie zastępować siebie nawzajem w sieciach krystalicznych naturalnie występujących związków chemicznych, co jest skutkiem ich podobieństwa diadochowego [1].

W przemyśle stosowanych jest kilka metod umożliwiających rozdzielanie metali z ich mieszanin, wśród nich najważniejszymi są: ekstrakcja, wymiana jonowa oraz wytrącanie trudno rozpuszczalnych związków metali [6]. Jedną z najczęściej stosowanych metod rozdzielania metali jest sorpcja ich jonów z roztworów wodnych. Ma ona wiele zalet, takich jak niskie koszty prowadzenia procesu, możliwość wykorzystania odpadów organicznych jako sorbentów oraz stosunkowo dużą selektywność rozdzielania w przypadku zastosowania odpowiednio zmodyfikowanych sorbentów. O efektywności tego rodzaju rozwiązania świadczy wiele artykułów odnoszących się do tego zagadnienia. Metale można rozdzielać w procesie sorpcji z wykorzystaniem różnorodnych sorbentów, wśród których wyróżnia się kilka grup, np. sorbenty pochodzenia mineralnego (przykładami są bentonit, wermikulit oraz zeolity), sorbenty pochodzenia naturalnego (celuloza, chityna) oraz sorbenty syntetyczne (polipropylen, poliuretan) [7].

W niniejszej pracy, do rozdzielania opisywanych metali, tj. galu i kobaltu z ich mieszanin z glinem i niklem, zastosowano metodę sorpcji jonów z roztworów wodnych. Jako sorbent wykorzystano chitozan, polisacharyd, będący pochodną chityny, powstającą w wyniku jej częściowej deacetylacji [8,9].

Chitozan jest związkiem znajdującym coraz szersze zastosowanie, głównie w medycynie, gdzie wykorzystywany jest jako składnik materiałów opatrunkowych oraz jako nośnik w układach dostarczania leków (ang. Drug Delivery System) [8]. Ze względu na swoje właściwości stanowi także dobry materiał na potencjalny sorbent: charakteryzuje się dużą pojemnością sorpcyjną wobec wielu substancji, wykazuje względnie dużą reaktywność, co czyni go podatnym na modyfikacje chemiczne jak również posiada właściwości chelatujące, dzięki czemu tworzy połączenia z jonami metali (Rys. 1.) [7,10].



Rys. 1. Mechanizm sorpcji jonów miedzi przez chitozan, schemat na podstawie [6].

Poniżej opisano metodę syntezy sorbentów chitozanowych, procedurę wykorzystania ich do sorpcji metali z roztworów modelowych oraz wyniki przeprowadzonych badań sorpcji. Celem badań było sprawdzenie czy hydrożele chitozanowe można zastosować do rozdzielania jonów galu od jonów glinu i jonów kobaltu od jonów niklu w procesie sorpcji.

2. Część eksperymentalna

2.1. Synteza sorbentów

Hydrożele chitozanowe zostały zsyntezowane w następujący sposób. Sporządzono roztwór chitozanu o stężeniu 2% poprzez rozpuszczenie 1 g chitozanu (masa cząsteczkowa 600 000 – 800 000 kg/mol, Acros Organics, New Jersey, USA) w 50 ml 1 % roztworu kwasu octowego uzyskanego z rozcieńczenia lodowatego kwasu octowego (Avantor Performance Materials Poland S.A. Gliwice, Polska). Tak otrzymany roztwór chitozanu wkraplano za pomocą strzykawki do 10% roztworu wodorotlenku sodu (Chempur Piekary Śląskie, Polska). Uzyskane hydrożele oddzielono od roztworu wodorotlenku a następnie płukano wodą dejonizowaną (uzyskiwaną za pomocą systemu MilliporeElix 10 firmy Merck) do całkowitego wypłukania wodorotlenku sodu ze struktury sorbentu.

2.2. Badanie sorpcji

Badania sorpcyjne przeprowadzono metodą wsadową z wodnych roztworów modelowych. Sporządzono jednoskładnikowe roztwory kobaltu, niklu, glinu i galu o stężeniach 10, 20 i 50 mg/ml. Przygotowano również roztwory mieszanin kobaltu i niklu oraz galu i glinu, w których stosunki masowe kobaltu do niklu i galu do glinu wynosiły odpowiednio 1:1 (10 mg/l i 10 mg/l), 1:2 (10 mg/l i 20 mg/l) oraz 1:5 (10 mg/l i 50 mg/l). Roztwory uzyskano poprzez rozpuszczenie odpowiednich ilości chlorku niklu(II) (Merck), chlorku kobaltu(II) (Merck), chlorku glinu (Merck) oraz chlorku galu (Merck). Roztwory kobaltu i niklu doprowadzono do pH=7 za pomocą 0,1 M roztworu wodorotlenku sodu (Chempur Piekary Śląskie, Polska) i 0,1 M roztworu kwasu solnego (Avantor Performance Materials Polska S.A), natomiast roztwory galu i glinu doprowadzono do pH=4 ze względu na wytrącanie się wodorotlenku galu w roztworze o pH powyżej 4. W dalszej części odważono po 0,5 g hydrożeli chitozanowych i umieszczono w probówkach falonowych o pojemności 50 ml. Następnie hydrożele zalano roztworami jonów metali i wytrząsano na wytrząsarce rotacyjnej (180 rpm, 20°C). Dla każdego roztworu przeprowadzono 3 powtórzenia. Po upływie 24 h z każdego układu pobrano po 1 ml próbki i pozostawiono do dalszego wytrząsania. Po kolejnych 24 h pobrano po 10 ml roztworów i zakończono wytrząsanie (próbki po 48 h).

2.3. Analiza próbek

Próbki pobrane po 24 h i 48 h zostały przeanalizowane za pomocą atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej (ICP-AES). Aparatem używanym do analizy był spektrometr Varian 710-ES (Mulgrave, Victoria, Australia). Roztwory do krzywej kalibracyjnej zostały przygotowane z podstawowych roztworów wzorcowych do ICP-AES, o stężeniu 1000 mg/l (Merck).

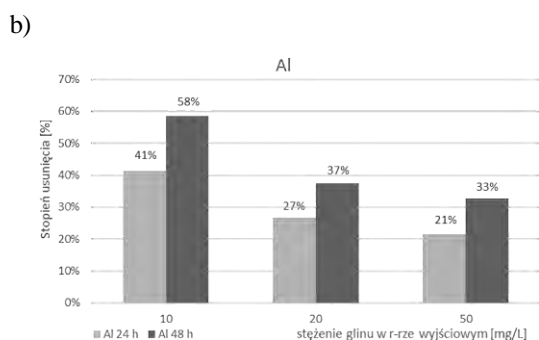
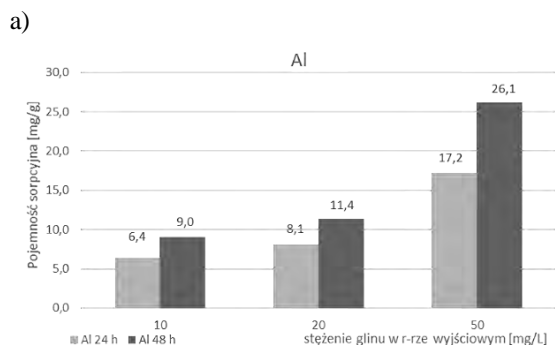
3. Dyskusja wyników

3.1. Sorpcja z roztworów Ga^{3+} i Al^{3+}

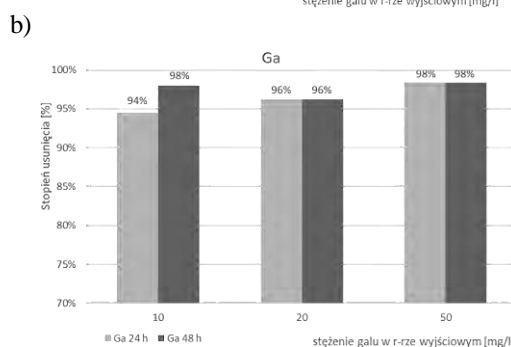
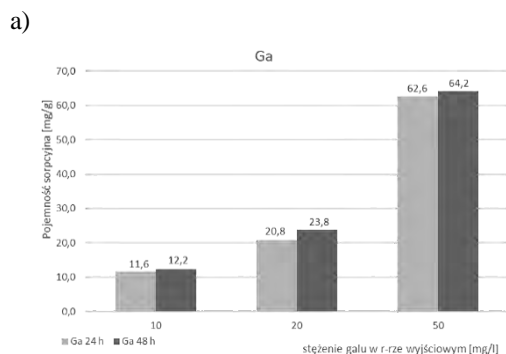
W przeprowadzonych badaniach nad zastosowaniem sorbentu, jakim był hydrożel chitozanowy nieusieciowany i bez żadnej modyfikacji, sprawdzono wpływ obecności jonów glinu w roztworze sorbatu na sorpcję jonów galu. Badania wykonano dla serii jednoskładnikowych roztworów zawierających gal o stężeniach 10, 20 i 50 mg/l, roztworów zawierających glin o stężeniach 10, 20 i 50 mg/l oraz w mieszaninach dwuskładnikowych galu i glinu, w których stosunek masowy galu do glinu wynosił 1:1, 1:2 oraz 1:5. Stężenie glinu w każdej mieszaninie wynosiło odpowiednio 10, 20 i 50 mg/l, natomiast stężenie galu 10 mg/l. Nadmiar glinu w stosunku do galu został ustalony na podstawie danych technologicznych - w procesach pozyskiwania galu obserwowana jest podobna zależność. Roztwory po sorpcji zostały przeanalizowane dla dwóch pomiarów czasowych (po 24 h i 48 h od rozpoczęcia procesu sorpcji). Dla układów, w których przeprowadzono sorpcję dla roztworów jednoskładnikowych galu i glinu obliczono pojemność sorpcyjną oraz stopień usunięcia (w przeliczeniu na suchą masę sorbentu).

Na rysunku 2 przedstawiono wykresy zależności stopnia usunięcia i pojemności sorpcyjnej glinu od jego początkowego stężenia w roztworach modelowych. Wyniki przedstawiono zarówno dla serii próbek roztworu po 24 h jak i po 48 h. Analogiczne wykresy przedstawiono na rysunku 3 dla sorpcji galu.

Zarówno dla galu jak i glinu można zauważyć, że pojemność sorpcyjna rośnie wraz ze wzrostem początkowego stężenia metalu w roztworze. Obliczone pojemności sorpcyjne dla jonów galu są o wiele wyższe, w porównaniu do pojemności sorpcyjnej dla jonów glinu. Dla jonów glinu obserwowany jest znaczący wpływ czasu prowadzenia sorpcji na wydajność procesu - wzrasta pojemność sorpcyjna po 48 h względem pojemności sorpcyjnej uzyskanej po 24 h przy tym samym stężeniu początkowym glinu. Dla galu natomiast pojemność sorpcyjna po 24 h i po 48 h nie różni się znacznie, co może sugerować, że równowaga sorpcji pomiędzy roztworem a sorbentem została ustalona, bądź była bliska stanowi równowagowemu, natomiast w przypadku sorpcji glinu równowaga sorpcji nie została osiągnięta po 48 h.



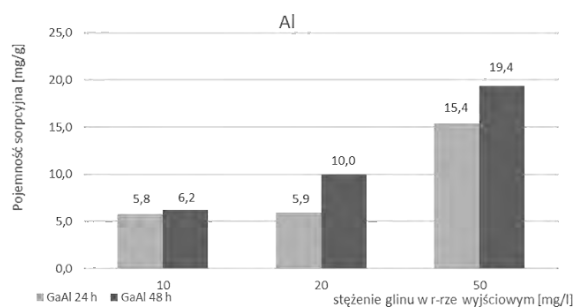
Rys. 2. Zależność a) pojemności sorpcyjnej b) stopnia usunięcia glinu od początkowego stężenia glinu w roztworze dla serii próbek pobranej po 24 h oraz 48 h.



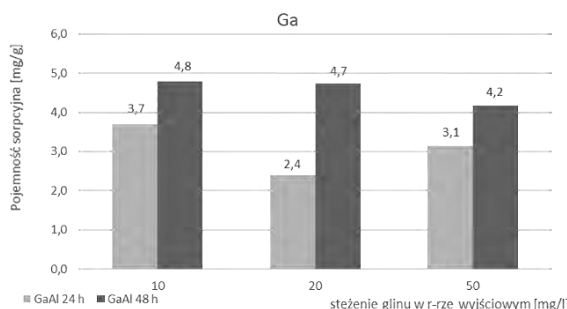
Rys. 3. Zależność a) pojemności sorpcyjnej b) stopnia usunięcia galu od początkowego stężenia galu w roztworze dla serii próbek pobranej po 24 h oraz 48 h.

Spoglądając na wykresy dotyczące stopnia usunięcia glinu (rys. 2. b), wartość stopnia usunięcia zmniejsza się wraz ze wzrostem stężenia glinu w roztworze początkowym. Stopień usunięcia galu, dla każdego stężenia i czasu sorpcji utrzymuje się na stałym poziomie (około 95% na rys. 3. b). Sugerować to może, że maksymalna pojemność sorpcyjna hydrożelu chitozanowego względem galu jest duża i przypuszczalnie można ją osiągnąć w bardziej stężonych roztworach lub przy wielokrotnym użyciu tego samego sorbentu do kolejnych roztworów.

Dla mieszanin dwuskładnikowych galu i glinu, obliczono pojemność sorpcyjną dla obu metali, dla czasów sorpcji 24 h i 48 h. Wyniki zostały przedstawione na rysunku 4., gdzie pokazano, jak zmienia się pojemność sorpcyjna hydrożelu chitozanowego względem glinu w zależności od jego stężenia początkowego oraz obecności galu w stężeniu 10 mg/l w roztworze wyjściowym oraz na rysunku 5., gdzie zestawiono wyniki pojemności sorpcyjnej galu w zależności od stężenia początkowego glinu w roztworze – porównano w ten sposób sorpcję jonów galu w układzie jednoskładnikowym z układem dwuskładnikowym.



Rys. 4. Zależność pojemności sorpcyjnej glinu od początkowego stężenia glinu w roztworze zawierającym jony Ga o steżeniu 10 mg/l.



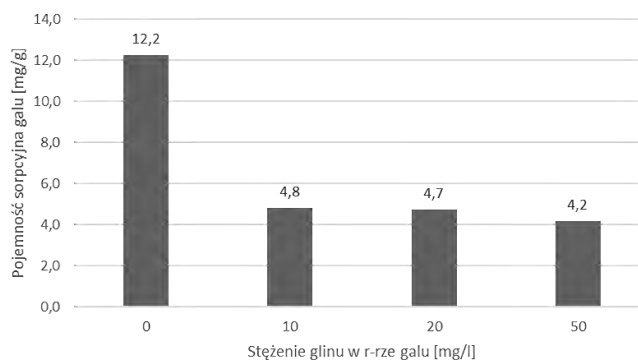
Rys. 5. Zależność pojemności sorpcyjnej galu od początkowego stężenia glinu w roztworze.

Analizując rysunek 4., można zauważyć, że tak samo jak w przypadku roztworu zawierającego tylko jony glinu, pojemność sorpcyjna sorbentu rośnie wraz ze wzrostem stężenia glinu w roztworze. Należy zwrócić także uwagę, że pojemność sorpcyjna dla analogicznych roztworów samego glinu jest wyższa (rys. 2. a), niż pojemność sorpcyjna dla roztworu, w którym znajdowały się jony galu. Świadczy to o tym, że glin konkuruje z galem o miejsca aktywne na

sorbencie. Tak samo jak w przypadku roztworu z samym glinem pojemność sorpcyjna hydrożelu względem glinu jest większa po 48 h w stosunku do pojemności sorpcyjnej uzyskanej po 24 h.

Z rysunku 5. można odczytać, że pojemność sorpcyjna dla galu maleje wraz ze wzrostem początkowego stężenia glinu w roztworze, co także potwierdza istnienie konkurencji pomiędzy obydwoma jonami metali o miejsca aktywne na sorbencie. Tak samo jak dla glinu, pojemność sorpcyjna galu po 24 h jest mniejsza niż po 48 h.

Z rysunku 6 można wywnioskować, że wraz ze wzrostem zawartości glinu w roztworze galu pojemność sorpcyjna dla galu zmniejsza się. Jednak największy spadek pojemności sorpcyjnej można zaobserwować, gdy do roztworu galu zostaje dodana równoważna ilość glinu (10 mg/l). Dalsze zwiększenie ilości jonów glinu nie wpływa znacząco na zmniejszenie się pojemności sorpcyjnej hydrożelu chitozanowego względem galu.



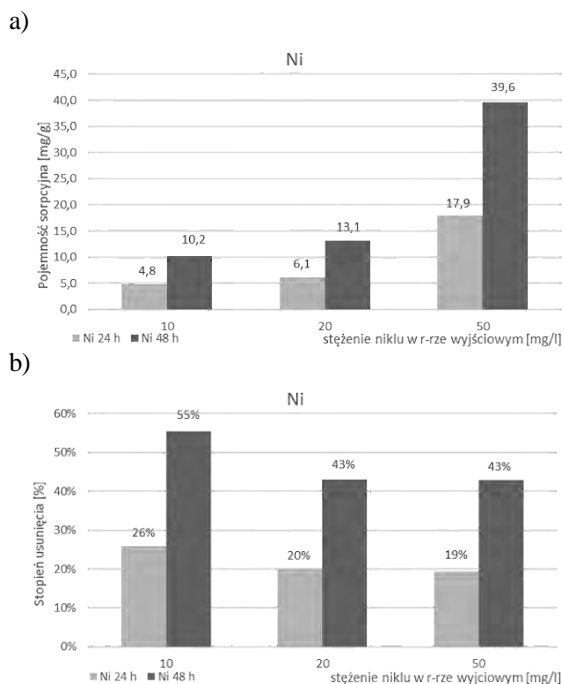
Rys. 6 Zależność pojemności sorpcyjnej galu od początkowego stężenia glinu w roztworze (48 h). Porównanie układu jednoskładnikowego (stężenie jonów glinu w roztworze równe zero) z układem dwuskładnikowym.

3.2. Sorpcja z roztworów Co^{2+} i Ni^{2+}

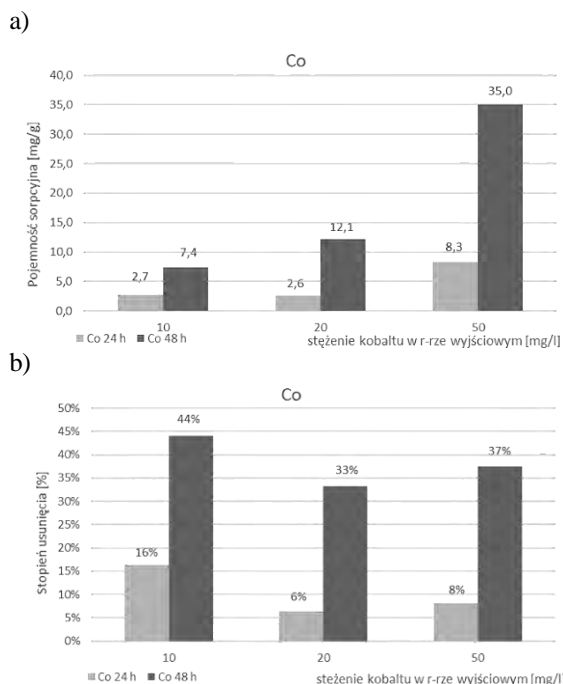
Aby zbadać zastosowanie hydrożelu chitozanowego jako sorbentu dla jonów kobaltu (Co^{2+}) i niklu (Ni^{2+}) sporządzono roztwory analogiczne jak w badaniu sorpcji jonów galu i glinu. Proces badano dla roztworów jednoskładnikowych jonów niklu i jonów kobaltu o stężeniach 10, 20 i 50 mg/l oraz roztworów dwuskładnikowych o stosunkach masowych kobaltu do niklu 1:1, 1:2 i 1:5 w których stężenie kobaltu wynosiło 10 mg/l, natomiast stężenie niklu odpowiednio 10, 20 i 50 mg/l. Zarówno jak w badaniu sorpcji jonów galu i glinu, tu również analizowano roztwory po 24 h i 48 h sorpcji. Zastosowany nadmiar niklu w stosunku do kobaltu w badanych roztworach dwuskładnikowych, był podyktowany zależnością pomiędzy stężeniami tych metali w roztworach procesów technologicznych pozyskiwania oraz recyklingu odpadów zawierających kobalt i nikiel. Przedstawione poniżej wyniki dotyczące pojemności sorpcyjnej zostały podane w przeliczeniu na suchą masę sorbentu.

Na rysunku 7. przedstawiono zależność pojemności sorpcyjnej oraz stopnia usunięcia jonów niklu od stężenia początkowego jonów niklu w roztworze. Natomiast na rysunku 8. przedstawiono takie same zależności w odniesieniu do jonów kobaltu.

Analizując rysunki 7. i 8. można zauważyć, że zarówno dla niklu jak i dla kobaltu pojemność sorpcyjna jest większa w punkcie pomiarowym czasu 48 h niż w czasie 24 h. Porównując pojemności sorpcyjne po 24 h można zauważyć, że pojemności sorpcyjne dla jonów kobaltu są zwykle około dwukrotnie mniejsze aniżeli dla jonów niklu, jednak po 48 h pojemności sorpcyjne ustalają się na podobnym poziomie. Ponieważ dla obu kationów pojemność sorpcyjna po 48 h rośnie w porównaniu do 24 h można wnioskować, że równowaga pomiędzy roztworem a sorbentem nie została jeszcze ustalona. Zarówno dla niklu jak i kobaltu, wraz ze wzrostem stężenia danego jonu metalu w roztworze wyjściowym, zwiększa się pojemność sorpcyjna.



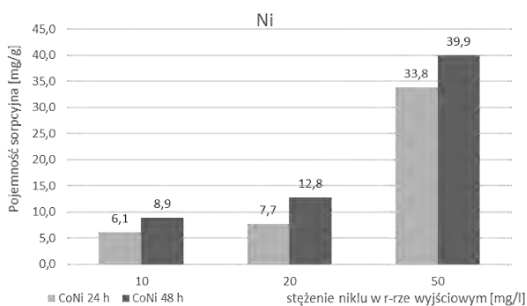
Rys. 7. Zależność a) pojemności sorpcyjnej b) stopnia usunięcia niklu od początkowego stężenia niklu w roztworze dla serii próbek pobranej po 24 h oraz 48 h.



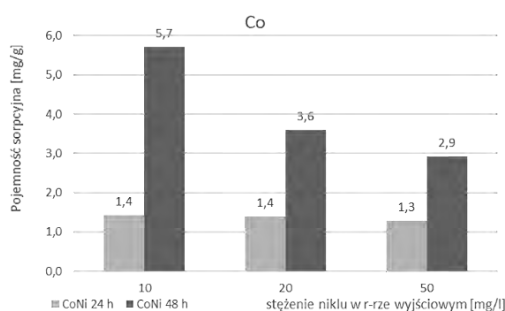
Rys. 8. Zależność a) pojemności sorpcyjnej b) stopnia usunięcia kobaltu od początkowego stężenia kobaltu w roztworze dla serii próbek pobranej po 24 h oraz 48 h.

Spoglądając na wykresy dotyczące stopnia usunięcia można zauważyć, że w przypadku obu jonów metali wraz ze wzrostem stężenia początkowego roztworów z 10 mg/l do 20 mg/l zmniejsza się stopień usunięcia. Dla zmiany stężenia z 20 mg/l do 50 mg/l stopień usunięcia pozostaje na podobnym poziomie. Tak jak w przypadku rozważań nad zmianami pojemności sorpcyjnej, z rys. 7. b) i 8. b) można wnioskować, że nie doszło do ustalenia się równowagi sorpcji jonów pomiędzy roztworem a sorbentem.

Na rysunkach 9. oraz 10. przedstawiono wyniki dotyczące badań dla dwuskładnikowych roztworów, zawierających jony niklu i jony kobaltu.



Rys. 9. Zależność pojemności sorpcyjnej niklu od stężenia początkowego niklu w roztworze zawierającym jony kobaltu o stężeniu 10 mg/l.

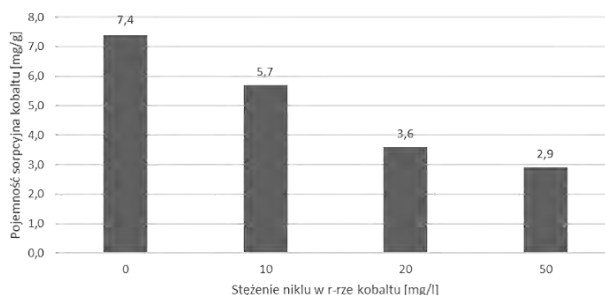


Rys. 10. Zależność pojemności sorpcyjnej kobaltu od stężenia początkowego niklu w roztworze.

Z przedstawionych zależności pojemności sorpcyjnej od stężenia jonów niklu w roztworze wyjściowym można wnioskować, że w przypadku niklu, tak samo jak dla roztworu jednoskładnikowego wraz ze wzrostem stężenia niklu w roztworze wyjściowym oraz z wydłużeniem czasu kontaktu roztworu z sorbentem zwiększa się pojemność sorpcyjna. Porównując wartości pojemności sorpcyjnej dla roztworu jednoskładnikowego niklu i roztworu dwuskładnikowego z kobaltem należy zwrócić uwagę, że są one podobne dla odpowiednich stężeń początkowych niklu a co za tym idzie obecność kobaltu w roztworze nie wpływa na pojemność sorpcyjną hydrożelu chitozanowego względem niklu. W przypadku kobaltu pojemność sorpcyjna dla wszystkich roztworów o różnym stężeniu niklu po czasie sorpcji 24 h jest podobna, natomiast po 48 h pojemność sorpcyjna kobaltu spada wraz ze wzrostem stężenia

niklu w roztworze wyjściowym. Można z tego wnioskować, że konkurencja o miejsca aktywne ze strony niklu jest bardzo silna. Co więcej, wyniki wskazują, że tylko niecałe 8% jonów kobaltu i blisko 50% jonów niklu ulega sorpcji po 24 h, gdy stężenie niklu wynosi 50 mg/l, daje to więc możliwość częściowego rozdzielania jonów tych metali.

Na rysunku 11. przedstawiono zależność pojemności sorpcyjnej kobaltu od stężenia początkowego jonów niklu w roztworze po czasie sorpcji 48 h, z którego można odczytać, że wraz z pojawieniem się w roztworze jonów niklu, pojemność sorpcyjna dla kobaltu spada. Tendencja spadkowa pojemności sorpcyjnej kobaltu utrzymuje się wraz ze dalszym wzrostem początkowego stężenia jonów niklu w badanym roztworze.



Rys. 11. Zależność pojemności sorpcyjnej kobaltu od początkowego stężenia niklu w roztworze (48 h). Porównanie układu jednoskładnikowego (stężenie jonów niklu w roztworze równe zero) z układem dwuskładnikowym.

4. Podsumowanie

Metale strategiczne obecnie znajdują się w centrum zainteresowania naukowców zajmujących się ochroną środowiska przyrodniczego, a także wśród badaczy w ośrodkach technologicznych, dla których metale te odgrywają kluczową rolę w produkcji przeróżnych produktów dnia codziennego, głównie elementów elektronicznych [11–13]. Emisja zbyt dużych ilości metali do środowiska powoduje zaburzenia w ekosystemie naturalnym. Zaburzenie to związane jest z występowaniem metali w niechcianych obszarach środowiska jak na przykład w wodach powierzchniowych, powodując wnikanie metali do organizmów roślin i zwierząt, zatruwając je i wpływając na ich cykl życiowy [14,15]. Z drugiej strony, pokłady tych metali (w postaci złóż mineralnych) ulegają stopniowej eksploatacji, powodując trudności w ich pozyskiwaniu, czego skutkiem jest wzrost ich cen na światowych rynkach. Pomimo zauważalnej od kilku dekad poprawy związanej z tworzeniem nowoczesnych technologii wydobywczych, nadal istnieje problem ich dostępności, co widać na publikowanych przez Unię Europejską, jak i innych krajów trzeciego świata rozporządzeń związanych z deficytem tych metali [1]. Istnieje więc konieczność modernizacji i wprowadzania innowacji w sferze odzyskiwania metali, między innymi ze ścieków komunalnych, przemysłowych i wód powierzchniowych, które narażone są na duże ilości tych pierwiastków. Rozwiązaniem spotykanym w obecnym stuleciu jest zastosowanie metody sorpcyjnej jako jednej z możliwych technik fizykochemicznego usuwania zanieczyszczeń z matryc wodnych. W obszarze badań sorpcji, najistotniejszym elementem jest sorbent. Przedstawione badania skupiają się na zastosowaniu biopolimeru - chitozanu, którego właściwości omówione powyżej, wskazują na duże możliwości aplikacyjne tego sorbentu w technikach rozdzielczych.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że możliwym jest zastosowanie chitozanu do sorpcyjnego usuwania jonów metali tj. galu, glinu, kobaltu(II) i niklu(II) z roztworów wodnych. Jednakże istotnym problemem, na którym autorzy niniejszej pracy chcieli się skupić było selektywne usuwanie jonów tych metali, występujących obok siebie w roztworze. Wyniki badań wykazały, że selektywność rozdzielcza nie jest zadowalająca w testowanych układach i konieczna jest modyfikacja metody. Na podstawie przeglądu literatury naukowej i badań wstępnych, obiecującym rozwiązaniem wydaje się być zastosowanie techniki nadruku jonowego jako modyfikacji sorbentów chitozanowych, która powinna w znaczący sposób zwiększyć selektywność procesu sorpcji w układach wieloskładnikowych [16,17].

Podziękowanie

Badania zostały sfinansowane w ramach X edycji projektu PBL oraz V edycji projektu Studenckiego Koła Naukowego Chemików Politechniki Śląskiej „Inicjatywa doskonałości – Uczelnia Badawcza”. Prace badawcze wykonano w Katedrze Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii Politechniki Śląskiej.

Literatura

- [1] M. Grohol, C. Veeh, Study on the Critical Raw Materials for the EU 2023; EU publication Study on the Critical Raw Materials for the EU 2023 - Final Report (europa.eu), 29 listopad 2023
- [2] U.S. Department of the Interior. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries; United States Government Printing Office; Mineral commodity summaries 2023 | U.S. Geological Survey (usgs.gov); 29 listopad 2023
- [3] M. Frenzel, M. Ketris, T. Seifert, J. Gutzmer, On the current and future availability of gallium; Resour. Policy; 2016
- [4] M. Janiszewska, Zrównoważony rozwój w gospodarce metalami na przykładzie niklu i kobaltu; 2018
- [5] B. Derski, Kiedy skończą się lit i kobalt do baterii; <https://wysokienapiecie.pl/82533-kiedy-skoncza-sie-lit-i-kobalt-do-baterii/>; 29 listopad 2023
- [6] Z. Modrzejewska, M. Dorabalska, R. Zarzycki, A. Wojtasz-Pająk, The mechanism of sorption of Ag⁺ ions on chitosan microgranules: IR and NMR studies; Prog. Chem. Chitin Deriv., 14, 2009
- [7] U. Haripriyan, K.P Gopinath, J. Arun, Chitosan based nano adsorbents and its types for heavy metal removal: A mini review; Mater. Lett.; 312, 2022
- [8] J. Fu, F. Yanga, Z. Guo, The chitosan hydrogels: from structure to function; New J. Chem.; 2018
- [9] Z. Kułak, A. Niekraszewicz, H. Struszczyk, Wykorzystanie chitozanu do sorpcji jonów metali ciężkich; Polimery; 46, 2001
- [10] L. Xu, Y.A Huang, Q.J Zhu, C. Ye, Chitosan in molecularly-imprinted polymers: Current and future prospects; Int. J. Mol. Sci.; 16, 2015
- [11] J. Settino et al., Overview of solar technologies for electricity, heating and cooling production; Renew. Sust. Energ. Rev.; 90, 2018
- [12] J. H. Kim & J. Kim, High performance electro-active artificial muscles based on 3D dendritic nickel cobalt sulfide nanorods-graphene electrodes; Sens Actuators B. Chem.; 389, 2023
- [13] J. Chen, et al., Improving the electrochemical performance of ultrahigh-nickel-based layered LiNi_{0.95}Mn_{0.05}O₂ cathode through cobalt modification for next-generation high-energy Li-ion batteries; Electrochem. Commun., 152, 2023
- [14] M. Jiang, et al., Technologies for the cobalt-contaminated soil remediation: A review; Sci. Total Environ., 813, 2022
- [15] J. Gál, et al., Cobalt and secondary poisoning in the terrestrial food chain: Data review and research gaps to support risk assessment; Environ Int.; 34, 2008
- [16] C. Branger, W. Meouche, & A. Margailan, Recent advances on ion-imprinted polymers; React. Funct. Polym.; 73, 2013
- [17] L. Xu, Y. A. Huang, Q. J. Zhu, and C. Ye, Chitosan in molecularly-imprinted polymers: Current and future prospects; Int. J. Mol. Sci; 16, 2015

Idea „No Waste!” czyli Magiczna Fabryka w Norwegii

Luiza Dawidowicz-Kamińska

Katedra Warzywnictwa, Wydział Rolnictwa, Ogrodnictwa i Bioinżynierii, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Dąbrowskiego 159, 60-594 Poznań, e-mail: loocy7@op.pl

Streszczenie

Rolnictwo wraz z chowem zwierząt oraz uprawa roślin pod osłonami to obecnie największe sektory emitujące gazy cieplarniane, będące główną przyczyną globalnego ocieplenia i zmian klimatu. Magiczna Fabryka w Sem niedaleko Tønsberg to innowacyjny projekt gmin i podmiotów biznesowych z różnych branż, który należy do pionierów w rozwoju bioenergii i biogospodarki o obiegu zamkniętym w Norwegii. W systemie tym żywność wytwarzana jest z odpadów z gospodarstw domowych i produkcji żywności, które stanowią podstawę nowej żywności, w powtarzalnym, zamkniętym cyklu, tak samo jak w naturze. Punktem wyjścia dla projektu *Den Magiske Fabrikken* jest zbiórka lokalnych odpadów organicznych, produkcja biogazu i uprawa warzyw w szklarni w jednym cyklu, celem natomiast zintegrowanie biogazowni z eksploatacją szklarni. W Magicznej Fabryce biogazownia przetwarza odpady spożywcze i obornik w przyjazny dla klimatu biogaz (oraz ciepło i energię elektryczną), „zielony” CO₂ i cenne bionawozy, natomiast w aktywnej cieplarni BBLS produkty te są wykorzystywane do uprawy warzyw. Unikatowa technologia sprawia, że oba obiekty są praktycznie neutralne energetycznie, posiadają ujemny ślad węglowy a takie rozwiązanie jest znacznie bardziej opłacalne i ekologiczne niż dotychczasowa, konwencjonalna praktyka.

Słowa kluczowe: biogazownia, aktywna cieplarnia BBLS, szklarnia bąbelkowa, projekt F2W2F, zamknięty system szklarniowy, Food2Waste2Food, obieg zamknięty, zrównoważona produkcja warzyw i grzybów

1. Wstęp – Problem społeczny: produkcja żywności i energii oraz zmiany klimatu

Sektor rolniczy i ogrodniczy jest obecnie jednym z największych producentów gazów cieplarnianych i główną przyczyną globalnego ocieplenia. Produkcja rolna (uprawa roślin i chów zwierząt) oraz ogrodnicza (głównie uprawa roślin pod osłonami: szklarnie, tunele) bezpośrednio przyczynia się do emisji gazów cieplarnianych poprzez wykorzystywanie paliw kopalnych, m.in. takich jak węgiel i gaz ziemny jak również pośrednio, poprzez generowanie ogromnej ilości odpadów organicznych. W dobie zmian klimatu uprawa w „obiegu zamkniętym” oraz w tzw. „pomieszczeniach zamkniętych lub prawie zamkniętych” jest skutecznym i zrównoważonym sposobem na ekologiczną produkcję żywności przy jednoczesnym zmniejszeniu presji na naturalne ekosystemy. W celu ograniczenia negatywnego wpływu upraw na środowisko, zwłaszcza w wielkopowierzchniowych szklarniach, należy przekształcić ten sektor za pomocą nowoczesnych technologii tak, aby stał się rozwiązaniem, a nie przyczyną problemów ze zmianą klimatu [1-4, 6].

W Norwegii, w hrabstwach Vestfold i Telemark, odpady żywnościowe z gospodarstw domowych, odpady organiczne z rolnictwa i ogrodnictwa, odchody zwierząt gospodarskich (głównie bydła i trzody chlewnej) w „magicznym” procesie stają się paliwem, bionawozem i „przyjaznymi” dla klimatu pomidorami. Odpady żywnościowe pochodzą z gospodarstw we wschodniej Norwegii, a obornik z gospodarstw w regionie Vestfold. Obecnie w zakładzie poddawanych jest recyklingowi około 140 000 ton odpadów spożywczych i obornika rocznie, co pozwala uzyskać produkcję biogazu odpowiadającą 7 milionom litrów oleju napędowego [4-6].

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie sposobu działania Magicznej Fabryki (*Den Magiske Fabrikken*) znajdującej się w Sem w Norwegii, czyli innowacyjnego i unikatowego projektu łączącego biogazownię z aktywną cieplarnią BBLS (tzw. „szklarnią bąbelkową”) oraz korzyści z jej użytkowania dla środowiska i producentów roślin oraz grzybów, a także porównanie jej z konwencjonalnym systemem uprawy.

2. Gospodarka o obiegu zamkniętym

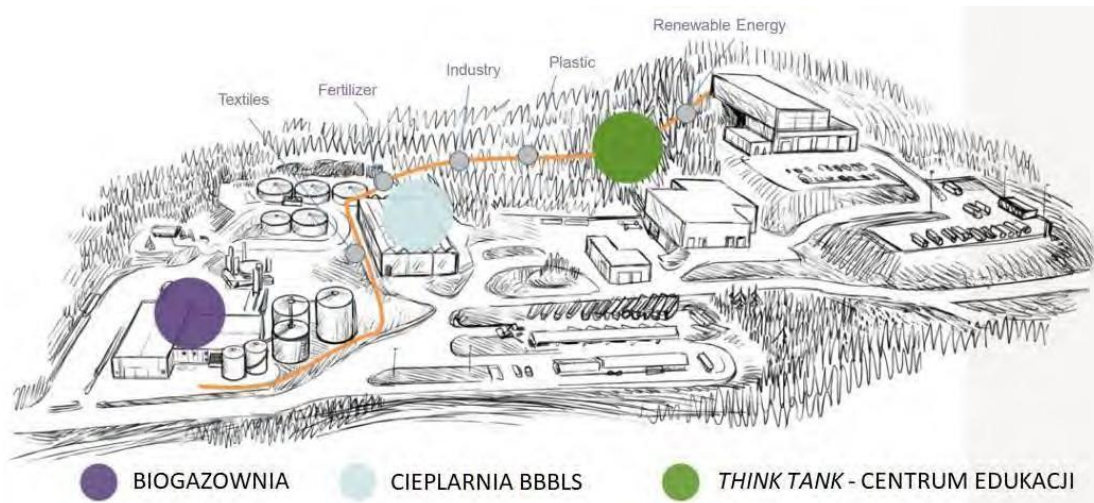
Den Magiske Fabrikken (Magiczna Fabryka, *Magic Factory*) to wyjątkowy, wspólny projekt gmin i podmiotów biznesowych z różnych branż, które razem zajmują się zrównoważoną środowiskowo produkcją żywności i energii oraz przetwarzaniem odpadów, przyczyniając się również do zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych. W skład projektu wchodzi m.in. przedsiębiorstwa: Vesar, Greve Biogass, Lindum, obsługujące i utrzymujące biogazownię, Air Liquide Skagerak – które kupuje i dystrybuje biogaz, oraz Reklima – która obsługuje aktywną cieplarnię BBLS oraz prowadzi projekty badawczo-rozwojowe dotyczące ekologicznego recyklingu odpadów spożywczych. Obiekt

ten znajduje się w Rygg Industrial Park w Sem niedaleko Tønsberg i jest jednym z pionierów w rozwoju bioenergii i biogospodarki o obiegu zamkniętym w Norwegii (Rys. 1-2) [3, 4, 7-15].

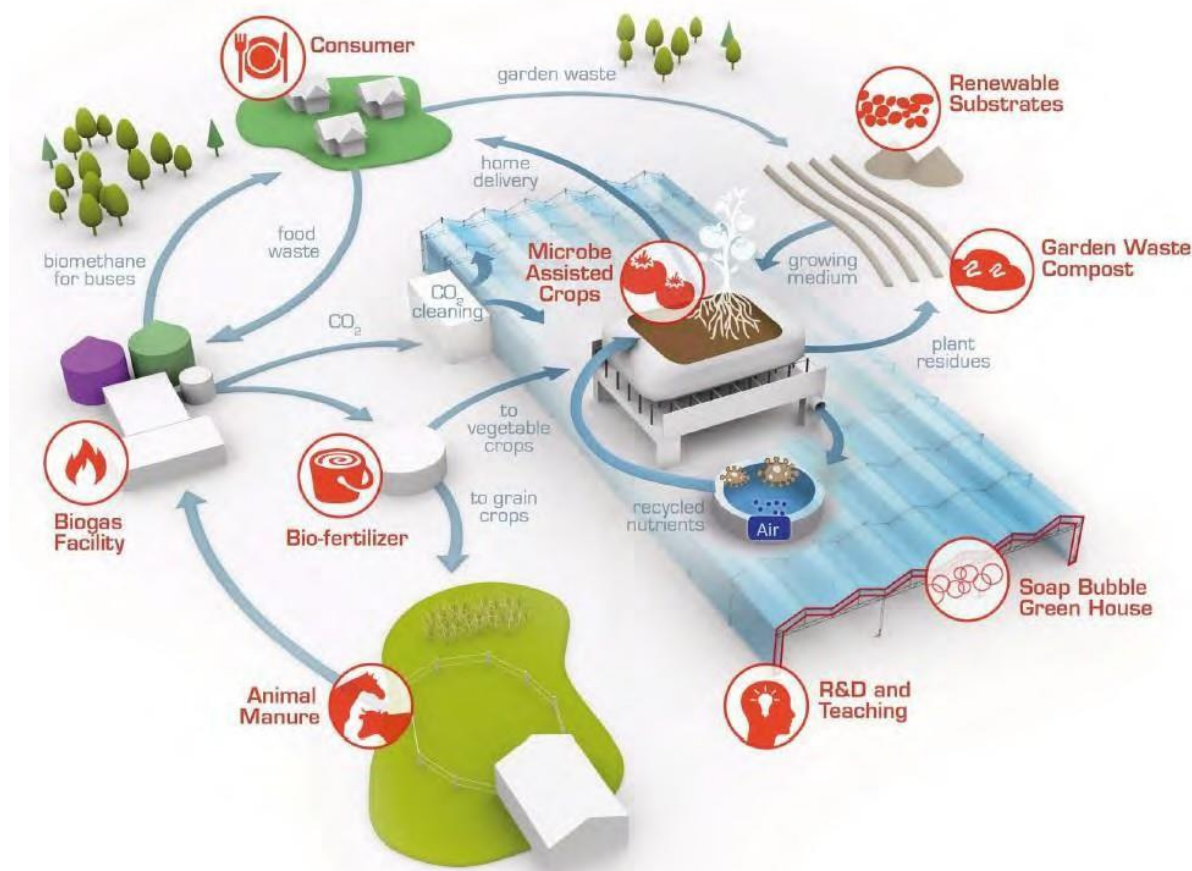
Obieg zamknięty, korzystny dla środowiska, jest podstawą działalności *Den Magiske Fabrikken*. Koncepcja ta zakłada recykling odpadów: spożywczych, rolniczych i z chowu zwierząt z lokalnych gospodarstw, w przyjazny dla środowiska biogaz i cenny nawóz organiczny do produkcji nowej żywności, a tym samym stworzenie gospodarki o obiegu zamkniętym „żywność-odpady-żywność” w powtarzalnym cyklu, tak jak w naturze (Rys.3). Taki innowacyjny system uprawy i technologii został opracowany przez międzynarodowy polsko-norweski zespół naukowców w projekcie „Food 2 Waste 2 Food” (F2W2F) (więcej w artykule L. Dawidowicz-Kamińskiej „Aktywna ciepłarnia BBBS – unikatowa „szklarnia” nowego typu” w niniejszej monografii) [1-3, 7, 16,17].



Rys. 1. Magiczna Fabryka – połączenie aktywnej ciepłarni BBBS z biogazownią rolniczą (Fot. Greve Biogass).



Rys. 2. Plan *Den Magiske Fabrikken* w Sem (Fot. Vesar).



Rys. 3. Gospodarka o obiegu zamkniętym w Magicznej Fabryce – „żywność-odpady-żywność” (Fot. Food to Waste to Food (F2W2F), Lindum).

3. Połączenie szklarni z biogazownią

Punktem wyjścia dla projektu *Den Magiske Fabrikken* jest idea zbiórki odpadów spożywczych, produkcji biogazu i uprawy warzyw w szklarni w jednym cyklu. Celem przedsięwzięcia jest natomiast zintegrowanie biogazowni z eksploatacją szklarni. Magiczna Fabryka to największa z ponad 40 biogazowni w Norwegii. Ma status krajowego zakładu pilotażowego, ze względu na integrację z rolnictwem i ogrodnictwem. Przetwarza się tutaj odpady żywnościowe z wielu gmin położonych wzdłuż zatoki Oslofjorden, a także odchody zwierzęce z gospodarstw rolnych z Vestfold i Telemark w:

- przyjazny dla klimatu biogaz (biometan) – który jest używany jako paliwo w pojazdach,
- bogaty w składniki odżywcze bionawóz (poferment) – który wraca do rolników jako zamiennik nawozów mineralnych,
- oraz odnawialny, biologiczny, tzw. „zielony” CO₂ do produkcji nowej żywności w przylegającej do biogazowni aktywnej cieplarni BBLS (tzw. „szklarni bąbelkowej”) (Rys. 4) [4, 7, 11, 14, 15].

Corocznie w Magicznej Fabryce poddawane są recyklingowi odpady żywnościowe od około 1,2 mln mieszkańców, a także obornik z ponad 34 gospodarstw – jest to mniej więcej 65 000 ton odpadów spożywczych i 70 000 ton odchodów zwierzęcych. W ten sposób przez cały rok odpady organiczne przekształcane są w żywność neutralną dla klimatu. Poza tym w regionie Vestfold usytuowana jest znaczna część norweskich upraw, a zapotrzebowanie na bionawozy i biogaz jest ogromne. *Den Magiske Fabrikken* to coś więcej niż zwykła biogazownia, ponieważ dzięki wspólnym działaniom i projektom różnorodne branże są ze sobą powiązane w nowatorski sposób i stanowią ważną podstawę dla rozwoju innowacji. Dzięki połączeniu szklarni z biogazownią można znacząco podnieść efektywność ekonomiczną zarówno biogazowni jak i produkcji ogrodniczej. Prowadzi to do trwałego związania tych dwóch gałęzi produkcji, ponieważ takie rozwiązanie jest znacznie bardziej opłacalne i przyjazne środowisku niż dotychczasowa praktyka (Rys. 5) [7-15].



Rys. 4. Przetwarzanie odpadów w biogazowni Magicznej Fabryki w biogaz (paliwo), bionawóz i „zielony” CO₂ do produkcji warzyw w cieplarni BBLS (Fot. L. Dawidowicz, Thinglink [18]).



Rys. 5. Połączenie szklarni z biogazownią rolniczą – Magiczna Fabryka w Sem (Fot. A. Gulliksen, [19]).

4. Aktywna cieplarnia BBLS – „szklarnia bąbelkowa”

W ścisłym związku z biogazownią powstała pilotażowa szklarnia przemysłowa (Rys. 6). Jest to innowacyjna konstrukcja – aktywna cieplarnia BBLS, potocznie zwana „szklarnią bąbelkową” (Rys. 7), która zużywa 80-90% mniej wody i energii niż konwencjonalna szklarnia. W konstrukcji tej do kontrolowania przepuszczalności światła oraz izolacji ścian i dachu używana jest piana ze środka pianotwórczego. Ogrzewanie szklarni to połączenie bezpośredniego światła słonecznego, światła z lamp doświetlających rośliny i ciepła z biogazowni. „Zielony” CO₂ powstający w biogazowni wykorzystywany jest w produkcji roślinnej do przyspieszania fotosyntezy i zapewnienia optymalnego wzrostu roślin, a następnie zawracany do obiegu. Pozostałości biologiczne z biogazowni (masa pofermentacyjna) wykorzystywane są pod uprawę roślin, a nadwyżki wody do nawadniania i nawożenia (fertygacja). Technologia ta sprawia, że cieplarnia jest praktycznie neutralna energetycznie (Rys. 8) (więcej na temat cieplarni BBLS można przeczytać w niniejszej monografii w artykule L. Dawidowicz-Kamińskiej „Aktywna cieplarnia BBLS – unikatowa „szklarnia” nowego typu”). Obiekt ten ma powierzchnię 1500 m², z czego 1000 m² wykorzystane jest na produkcję warzyw (obecnie pomidorów) a pozostałe 500 m² na rozwój nowej technologii – utworzono tam *Think Tank* centrum wiedzy i doświadczeń, które przyczynia się do edukacji dzieci i młodzieży przez cały rok szkolny w zakresie gospodarki o obiegu zamkniętym. Co roku odwiedza je ponad 10 000 uczniów i studentów. Uczą się o zrównoważonym rozwoju, klimacie i środowisku [1, 2, 4-7, 10-12, 16, 17].



Rys. 6. Aktywna ciepłarnia BBBS połączona z biogazownią w Sem, Norwegia (Fot. Den Magiske Fabrikken).



Rys. 7. Aktywna ciepłarnia BBBS w Sem (Fot. L. Dawidowicz, Den Magiske Fabrikken).



Rys. 8. Schemat działania aktywnej ciepłarni BBBS z biogazownią (Fot. Food to Waste to Food (F2W2F)).

5. „Przyjazne” dla klimatu pomidory

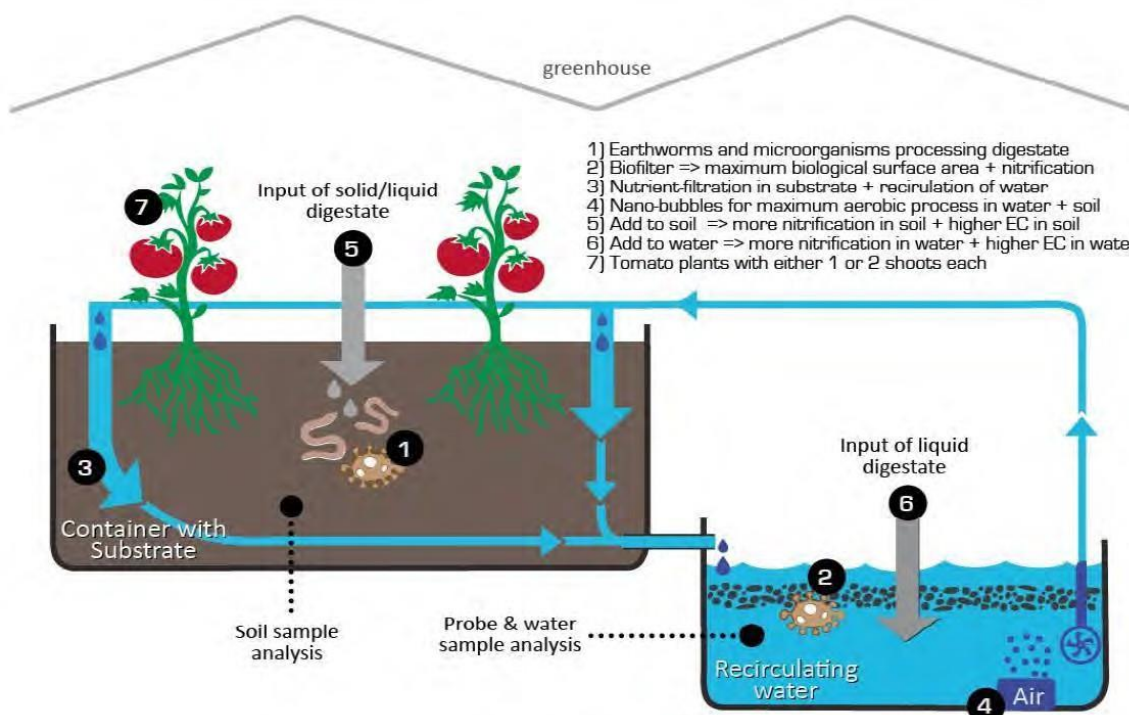
W aktywnej ciepłarni BBBS uprawia się tzw. „pomidory klimatyczne” – pierwszy produkt *Den Magiske Fabrikken*, który umożliwił opracowanie dobrze funkcjonującej gospodarki o obiegu zamkniętym. Zastosowano tu całkowicie nową technologię uprawy, zwaną „digeponiką” (*digeponics*, „digestacja” + hydroponika) (Rys. 9). Metoda ta polega

na wykorzystywaniu różnych produktów fermentacji beztlenowej z produkcji biogazu w połączeniu z hydroponiką w uprawie warzyw w środowisku szklarniowym (Rys. 10). Oznacza to, że zasoby kopalne, takie jak torf, nawozy mineralne i kopalny CO₂, zastępowane są kompostem, bionawozem i „zielonym” CO₂ pochodzącymi z biogazowni. W Magicznej Fabryce pomidory rosną w wermikompoście (*vermicompost*, poferment + dżdżownice) opartym na masie pofermentacyjnej z biogazowni i żywione są płynnym bionawozem, powstałym z odpadów spożywczych (Rys. 11). Odpady żywnościowe zawierają dużo fosforu, który jest dość „trudnym” składnikiem nawozowym i wymaga wypracowania efektywnych technologii nawożenia ze względu na skomplikowane oddziaływania na procesy życiowe roślin i nietypowe właściwości. Podłoże wzrostowe pomidorów i woda dodatkowo nasycane są nanopęcherzykami, aby poprawić dopływ powietrza do korzeni i ułatwić wchłanianie składników odżywczych przez rośliny. Pomidory najlepiej rosną, kiedy w szklarni jest około 1000 ppm CO₂ (zwykle powietrze zawiera 400 ppm CO₂). Większość konwencjonalnych szklarni wykorzystuje CO₂ pochodzący z paliw kopalnych do zwiększenia produkcji roślinnej poprzez promowanie wzrostu roślin przez zwiększoną fotosyntezę. Natomiast w *Den Magiske Fabrikken* wykorzystywany jest „zielony” CO₂ powstający podczas produkcji biogazu (40% gazu wytwarzanego w biogazowni to CO₂). Następnie kopalny CO₂ jest zastępowany „zielonym” CO₂ związanym w procesie fotosyntezy, uwalnianym w wyniku rozkładu biomasy w biogazowni. Cykle, które powstają w ten sposób, powodują, że energia kopalna jest zbędna. Dzięki temu uzyskuje się ekologiczne wychwytywanie CO₂ i neutralne dla klimatu warzywa. Ponadto w aktywnej cieplarni BBBS kontrolowane są światło, temperatura i wilgotność, aby zapewnić roślinom optymalne warunki – komputer klimatyczny. Przyjazne dla klimatu pomidory koktajlowe (m.in. takich odmian jak ‘Favorita’, ‘Fontella’ i ‘Tastery’) wyprodukowane w Magicznej Fabryce sprzedawane są w Norwegii m.in. w wybranych sklepach sieci Meny w obecnych okręgach: Vestfold i Telemark, Viken i Oslo [1, 2, 4, 5, 7, 11-13, 16, 17, 22-24].

Digestion + hydroponics = *Digeponics*



Rys. 9. Innowacyjna technologia uprawy pomidorów w cieplarni BBBS w Sem – digeponika (*digeponics*, „digestacja” + hydroponika) (Fot. K. Stoknes, Lindum, [20])



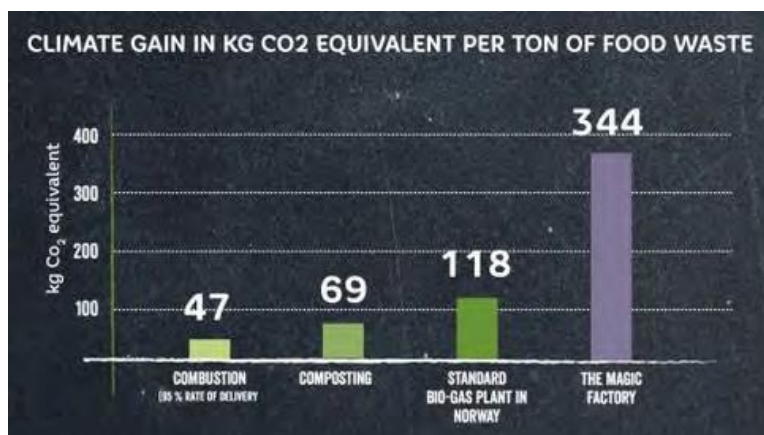
Rys. 10. Schemat działania dizegniki (Fot. K. Stoknes, A. Gulliksen / Nymaane, Lindum, [21]).



Rys. 11. Innowacyjne podłoże do uprawy pomidorów w cieplarni BBLS w Sem – wermikompost (*vermicompost*, masa pofermentacyjna + dżdżownice) (Fot. L. Dawidowicz, K. Stoknes, Lindum, [20]).

6. „Zielony” CO₂

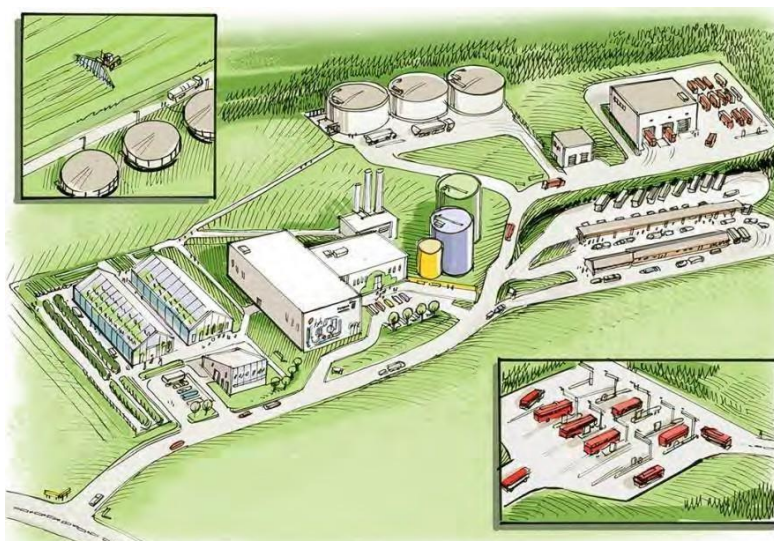
Den Magiske Fabrikken jako pierwsza w Norwegii zaczęła dostarczać „zielony” CO₂ do szklarni „bąbelkowej” znajdującej się obok biogazowni. „Zielony” CO₂ jest oddzielany od biogazu, gdy ten jest oczyszczany i uzdatniany do jakości paliwa – wysokometanowego gazu ziemnego. Powstały CO₂ ma biologiczne pochodzenie (nie jest pochodzenia kopalnego) – z odpadów spożywczych i odchodów zwierząt, które są wykorzystywane jako surowiec w produkcji biogazu i dlatego też nazywamy go „zielonym” lub „biologicznym”. Stosowany w innych przypadkach (m.in. w konwencjonalnych szklarniach i tunelach uprawowych) CO₂ zwykle pochodzi z procesów przemysłowych, w których do produkcji tego gazu wykorzystuje się paliwa kopalne. Problem z kopalnym CO₂ polega na tym, że dostaje się on do atmosfery, a jego zwiększona koncentracja powoduje globalny efekt cieplarniany, co z kolei powoduje wzrost temperatury na ziemi i wywołuje kryzys klimatyczny. Dlatego tak pilna jest redukcja emisji gazów cieplarnianych. Ponieważ podczas uprawy warzyw w aktywnej cieplarni BBLS w Magicznej Fabryce wiązane jest więcej CO₂ niż dodawane do cyklu produkcyjnego, osiągnięty został ujemny efekt – to właśnie nazywamy „ujemnym śladem węglowym” (Rys. 12) [1, 2, 4-7, 11-14, 16, 17].



Rys. 12. Zysk klimatyczny wyrażony w kilogramach ekwiwalentu CO₂ na tonę odpadów spożywczych – porównanie Magicznej Fabryki ze standardową biogazownią w Norwegii, kompostowaniem i spalaniem (Fot. The Magic Factory ArtProject [25]).

7. Podsumowanie

Ekologiczny biogaz produkowany w Magicznej Fabryce zastępuje paliwa kopalne. Używany jest on obecnie w autobusach, ciężarówkach i śmieciarkach w Grenland i Vestfold, w autobusach w Moss i niektórych pojazdach komunalnych w Horten. Elektryczność i ciepło trafiają do szkół, urzędów, przedsiębiorstw i gospodarstw domowych. Rolnictwo w Vestfold i Telemark otrzymuje produkowany bionawóz, którym zastępuje nawozy mineralne. Powstają mniejsze wersje koncepcji szklarni BBLS na potrzeby rolnictwa miejskiego i edukacji. W planach jest rozszerzenie uprawy w cieplarni w Sem o kolejne warzywa, zwłaszcza te importowane do Norwegii. Inne rozwijane projekty dotyczą wprowadzenia na rynek technologii digeponicznej i produktów polepszających glebę, takich jak biowęgiel oraz nawozy biologiczne produkowane na bazie masy pofermentacyjnej i wermikompostu. Rola *Den Magiske Fabrikken* w gospodarce o obiegu zamkniętym oraz pozycja firmy jako producenta biogazu ciągle wzrasta [7-15, 20, 21, 27]. Badania prowadzone w *Magic Factory* stanowią podstawę do tworzenia podobnych systemów w innych miejscach. Oznacza to, że w przyszłości będzie można lokalnie, prawie wszędzie, uprawiać warzywa ekologicznie, wykorzystując energię odnawialną i ujemną emisję dwutlenku węgla (Rys. 13).



Rys. 13. Schemat idei „No waste!” czyli gospodarki o obiegu zamkniętym (Fot. Vesar, Greve Biogass, [26]).

Literatura

- [1] Stoknes K., Scholwin F., Krzesiński W., Wojciechowska E., Jasińska A. *Efficiency of a novel "Food to waste to food" system including anaerobic digestion of food waste and cultivation of vegetables on digestate in a bubble-insulated greenhouse*. Waste Management, 2016, 56, 466-476
- [2] Jasińska A., Wojciechowska E., Krzesiński W., Stoknes K., Krajewska K. *Reducing the Environmental Footprint: Processing of Organic Waste for Vegetable and Mushroom Growing, Integrated with a New Greenhouse Technology*. W: K. Pikoń, L. Czarnowska (red.). Contemporary Problems of Power Engineering and Environmental Protection. Wyd: Department of Technologies and Installations for Waste Management. Silesian University of Technology, Gliwice, 2016, 183-188
- [3] University of Oslo, Department of Biosciences, Background, Publ.Apr.18,2017-Last modified Oct.27,2017 <https://www.mn.uio.no/ibv/english/research/sections/evogene/groups/morphoplex/research-projects/loop/about-the-project/>, 01.12.2023
- [4] Dawidowicz L. *Bez odpadów w warzywnictwie*, WiOM. Warzywa i owoce miękkie, 2021, 01/2021, 44-45
- [5] Stoknes K., Wojciechowska E., Jasińska A., Gulliksen A., Tesfamichael A. A., *Growing vegetables in the circular economy; cultivation of tomatoes on green waste compost and food waste digestate*. Acta Horticulturae, 2018, 1215, 389-396
- [6] Science for Environment Policy, *New system to convert food waste into fertiliser for greenhouse use gives potential 95% reduction in CO2 emissions*, European Commission DG Environment News Alert Service, edited by SCU, The University of the West of England, Bristol, 15 December 2016, Issue 479
- [7] Den Magiske Fabrikken AS, <https://denmagiskefabrikken.no>, 01.12.2023
- [8] Vesar, <https://vesar.no>, 01.12.2023
- [9] Greve Biogass, <http://www.grevebiogass.no>, 01.12.2023
- [10] NLI, „Den Magiske Fabrikken” Greve Biogas Plant, Vesar part A&B, <https://www.nli.no/den-magiske-fabrikken-greve-biogas-plant-vesar-part-ab/>, 01.12.2023
- [11] Lindum AS, <https://lindum.no>, 29.11.2023
- [12] Reklima, <https://www.reklima.no/>, 29.11.2023
- [13] Gartner Yrket, <https://gartneryrket.no/tema/energi/magiske-fabrikken-gront-skifte-as/>, 28.11.2023
- [14] CIRCit Norden, #54 Greve Biogass & Vesar – From waste to food and biogas, <https://circuitnord.com/inspiration-cases/cecace-54/>, 01.12.2023
- [15] Den Magiske Fabrikken, Ivar Sørby, Assisterende daglig leder, Greve Biogass, https://www.mattilsynet.no/om_mattilsynet/greve_biogass.28690/binary/Greve%20biogass, dostęp 21.11.2023
- [16] Food to Waste to Food (F2W2F) – Przetwarzanie odpadów na żywność, <http://www.katedrawarzywnictwa.edu.pl/F2W2F/>, 03.12.2023
- [17] Food to Waste to Food (F2W2F), http://www.food2waste2food.eu/?page_id=107, dostęp 03.12.2023
- [18] Thinlink, <https://www.thinlink.com/scene/864870476361498625?buttonSource=viewLimits>, 05.01.2021
- [19] Stoknes K. *Circular food; crops from digested waste in a controlled environment*. Dissertation for the degree of Philosophiae Doctor. Department of Biosciences, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Oslo, Norway, 2020, 03.12.2023
- [20] Stoknes K. *Digeponics - Use of digestate as growing medium and fertilizer in greenhouses*. Lindum, Norway, IBBA 2017, Poznań
- [21] Stoknes K. *Lindum - i front på arbeid med biogjødsel*. Biogas 2020, Skandinavians Biogaskonferanse, 25-26 April 2018, Fredrikstad, Norge
- [22] Stoknes K., Wojciechowska E., Jasińska A., Noble R. *Amelioration of composts for greenhouse vegetable plants using pasteurised Agaricus mushroom substrate*. Sustainability, 2019, 11(23), 6779, 1-18

- [23] Jasińska A., Stoknes K., Roszak M. *Spent Cultivation Substrate (SCS) Management in Circular Farming Systems*. Biology and Life Sciences Forum, MDPI, 2022, Vol. 16, No. 1, p. 12, 1-6
- [24] Jasińska A. *Sustainability of Mushroom Cultivation Systems*. Horticulturae, 2023, 9(11), 1191, 1-5
- [25] The Magic Factory ArtProject. Using art as a tool to compliment the beauty of recycling. <http://themagicfactory.no/Facts.html>, 03.12.2023
- [26] Business case. The Magic Factory. Added: Apr 22, 2021 Last edited: Jun 06, 2022, <https://knowledge-hub.circle-economy.com/article/8428?n=The-magic-factory>, 03.12.2023
- [27] Kretsløpet AS, *Lindum kjøper 34 prosent av Den Magiske Fabrikken for 100 millioner*, Skrevet av: Johs. Bjørndal 21. desember, 2022, 03.12.2023

Innowacyjne badania zjawiska tłumienia uderzenia hydraulicznego na potrzeby sieci wodociągowych

Paweł Findysz¹, Jakub Szykowski², Grzegorz Wiciak¹, Piotr Koper¹, Katarzyna Janusz-Szymańska¹

¹Politechnika Śląska w Gliwicach, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Stanisława Konarskiego 18,44-100 Gliwice,

²Politechnika Śląska w Gliwicach, Wydział Elektryczny, Bolesława Krzywoustego 2,44-100 Gliwice

Streszczenie

W pracy omówiono zjawisko uderzenia hydraulicznego, skutki jego zajścia oraz przedstawiono sposób jego minimalizacji występowania. Aby zminimalizować skutki występowania tego zjawiska zaproponowano wykorzystanie koncepcji zaworu Tesli do minimalizacji efektu uderzenia hydraulicznego powstającego w sieci wodociągowej. Przedstawiono wstępne wyniki obliczeń dla zamodelowanego uderzenia hydraulicznego jako sinusoidy i otrzymania odpowiedzi układu przepływowego w postaci krzywej przechodzącej w linię płaską wskazującą na wy tłumienie powstałych pulsacji ciśnienia. W wyniku prac przygotowawczych po uzyskaniu wstępnych wyników badań numerycznych przygotowano stanowisko pomiarowe, pozwalające na weryfikację eksperymentalną badanych koncepcji układu przepływowego, dla innowacyjnego urządzenia hydraulicznego w oparciu o konstrukcję zaworu Tesli.

Słowa kluczowe: uderzenie hydrauliczne, zawór Tesli

1. Wstęp

Uderzenie hydrauliczne, znane również jako "wstrząs wodociągowy" lub "uderzenie wody", jest nagłym, krótkotrwałym zjawiskiem występującym w sieciach wodociągowych, które wynika z gwałtownych zmian przepływu wody. Zjawisko to określane jest tym mianem, ponieważ nagłemu wzrostowi ciśnienia towarzyszy hałas, który brzmi tak, jakby rurociąg był uderzony młotkiem (z ang. water hammering) [1,2,4,5].

Jest to zjawisko dynamiczne, które generuje fale ciśnienia w systemie wodociągowym i może wpływać negatywnie na infrastrukturę wodociągową, powodując uszkodzenia rur, armatury oraz innych elementów systemu. Skutki uderzenia hydraulicznego mogą obejmować uszkodzenia strukturalne rur, awarii zaworów, złącz i innych elementów armatury wodociągowej, szczególnie w miejscach, gdzie system jest słabo odporny na zmiany ciśnienia. Główne przyczyny uderzenia hydraulicznego to:

- Gwałtowne zamykanie zaworu: nagłe zamknięcie zaworu wodociągowego może spowodować zatrzymanie przepływu wody, generując fale ciśnienia w sieci.
- Gwałtowne otwarcie zaworu: gwałtowne otwarcie zaworu może także wywołać fale ciśnienia, szczególnie w sytuacji, gdy woda jest rozpędzana przy dużych prędkościach.
- Rozpędzanie się fal w przewodach: gwałtowne przyspieszenie przepływu wody w systemie może również generować fale ciśnienia, zwłaszcza w dłuższych przewodach.

Inne czynniki mogące prowadzić do potencjalnych problemów obejmują:

- Awarie, takie jak pęknięcia przewodu, nagłe blokady pompy, ukłucie trzpienia lub zerwanie gwintu zasowy, oraz drgania elementów podlegających deformacji.

- Zjawisko kawitacji, wywołane nadmierną prędkością przepływu wody, dużą różnicą w wysokości ciśnienia w porównaniu do wartości ciśnienia parowania cieczy w danej temperaturze, zamknięciem zasowy lub wysoką lokalizacją punktu sieci.
- Zdarzenia przypadkowe, takie jak nagłe przerwy w dostawie energii elektrycznej, zmiany warunków początkowych przepływu, zmiany odpływów węzłowych lub zmiany poziomu wody w zbiornikach sieciowych początkowych lub pośrednich.
- Niewłaściwa eksploatacja systemu, obejmująca nagłe wyłączenie wszystkich pomp zasilających rurociągi, nieprawidłowe zamykanie lub otwieranie zasuw, a także nieprawidłową konserwację i remonty.
- Wibracje związane z nierównomierną pracą pomp czy działaniem zaworów pływakowych.

Kolejnym potencjalnym źródłem problemów może być zastosowanie nieprawidłowych rozwiązań, takich jak wprowadzanie do istniejącego przewodu, czy zastosowanie przewodu o mniejszej średnicy (co może skutkować zwiększeniem prędkości przepływającej cieczy) [1,6].

Istotne jest zrozumienie, że każda modyfikacja może skutkować nieoczekiwanymi uszkodzeniami, dlatego nowe rozwiązania powinny być starannie dobrane, z uwzględnieniem specyfiki analizowanego systemu. Aby minimalizować ryzyko uderzenia hydraulicznego, stosuje się różne środki zaradcze, takie jak zastosowanie zaworów tłumiących i innych zabezpieczeń ciśnieniowych czy odpowiednich systemów sterowania przepływem. Wprowadzanie tych rozwiązań pomaga chronić infrastrukturę wodociągową przed skutkami nagłych zmian ciśnienia i minimalizować ryzyko uszkodzeń. Uderzeniom hydraulicznym, a w konsekwencji związanych z nimi problemom, można skutecznie zapobiegać; oto kilka wybranych skutecznych metod:

- Dobór odpowiednich przekrojów i urządzeń zabezpieczających, a także precyzyjne dobranie zaworów i zasuw, przy jednoczesnym przeciwdziałaniu zjawisku rezonansu.
- Próba eliminacji zjawiska uderzenia hydraulicznego poprzez bezpośrednią modyfikację konfiguracji systemu, taką jak dostosowanie trasy, długości przewodów, średnic, materiałów rurociągów, połączeń czy obejść.
- Wprowadzenie różnych urządzeń i mechanizmów do systemu, które pozwalają na kontrolowane usuwanie cieczy z rurociągu lub zatrzymywanie jej w dedykowanej przestrzeni poza systemem. Przykłady obejmują zastosowanie zbiorników wodno-powietrznych, zbiorników wodno-powietrznych z kryzą różnicową na odpływie, a także zaworów napowietrzających lub zaworów bezpieczeństwa.

Celem prowadzenia podjętych innowacyjnych badań nad minimalizacją uderzenia hydraulicznego z zastosowaniem koncepcji zaworu Tesli jest doskonalenie zrozumienia tego zjawiska oraz opracowywanie nowych, bardziej efektywnych metod jego redukcji. Badania te są kluczowe ze względu na kilka istotnych powodów.

Po pierwsze, minimalizacja uderzenia hydraulicznego ma fundamentalne znaczenie dla zapewnienia bezpieczeństwa i wydajności systemów hydraulicznych. Uderzenia hydrauliczne mogą prowadzić do uszkodzeń infrastruktury, awarii urządzeń oraz generować niebezpieczne warunki pracy.

Po drugie, rozwinięcie skutecznych strategii minimalizacji uderzenia hydraulicznego przyczynia się do optymalizacji wydajności i trwałości infrastruktury wodociągowej oraz innych systemów związanych z przepływem cieczy.

Po trzecie, poszukiwania naukowe i testy są niezbędne w kontekście ciągłego postępu technologicznego. Nowe sposoby minimalizacji uderzenia hydraulicznego mogą przynieść innowacje, poprawiając efektywność działań naprawczych, oszczędność energii oraz zwiększając trwałość komponentów hydraulicznych.

Ostatecznie, badania nad minimalizacją uderzenia hydraulicznego są nie tylko odpowiedzią na aktualne wyzwania, ale także strategicznym działaniem mającym na celu dostosowanie technologii do zmieniających się potrzeb i norm bezpieczeństwa, przyczyniając się do zrównoważonego rozwoju infrastruktury hydraulicznej.

2. Innowacyjny sposób minimalizacji uderzeniu hydraulicznemu w oparciu o cechy konstrukcji zaworu Tesli – wstępne wyniki.

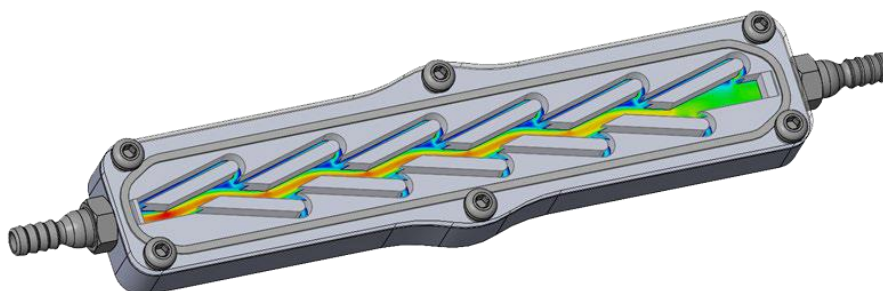
- 3.** Zawór Tesli, zgodnie z opisem zawartym w patencie z 1920 roku (US Patent 1,329,559) rys 2.1, reprezentuje urządzenie przepływowe, które wykorzystuje specyficzną geometrię w celu modulacji oporu przepływu cieczy.

Zasada działania opiera się na zdolności tej geometrii do zapewnienia wysokiego oporu przepływu w jednym kierunku, przy jednoczesnym umożliwieniu bardziej swobodnego przepływu w kierunku przeciwnym.

Struktura zaworu Tesli, zorientowana przeciwko kierunkowi przepływu, wprowadza zakrzywienia i przeszkody, co powoduje zawracanie strumieni cieczy i zwiększa opór przepływu. W przypadku przepływu zgodnego z kierunkiem tej geometrii, płyn ma możliwość skutecznego omijania tych przeszkód, co minimalizuje opór. Co istotne, unikalna cecha zaworu Tesli polega na braku ruchomych elementów, co przekłada się na potencjalnie wyższą niezawodność w porównaniu do tradycyjnych zaworów mechanicznych.

Zastosowania tego typu urządzenia mogą obejmować obszary, gdzie kontrola oporu przepływu cieczy jest kluczowa, takie jak systemy regulacji przepływu czy systemy wentylacji. Jednakże, konieczne są dalsze badania i eksperymenty, aby lepiej zrozumieć potencjalne korzyści, optymalizować geometrię oraz dostosować konstrukcję do konkretnych warunków aplikacyjnych.

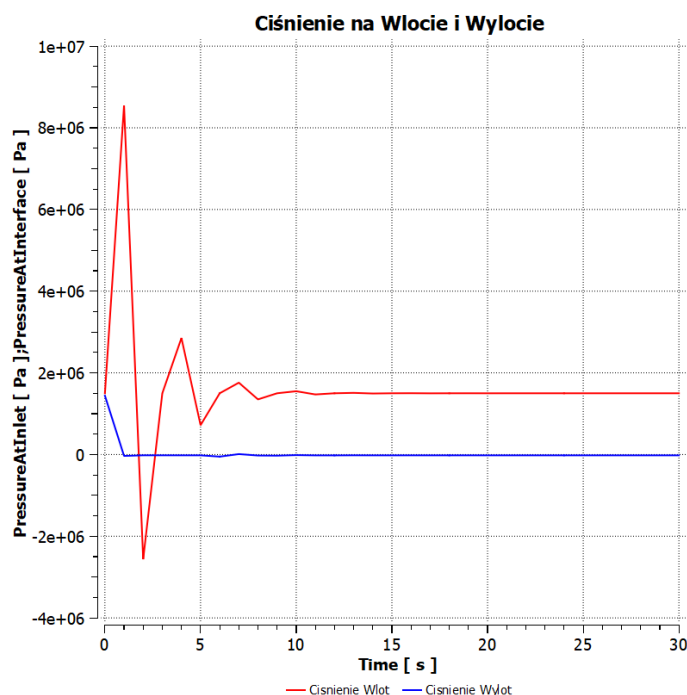
Wyjątkową cechą dla tej konstrukcji jest wyeliminowanie wszystkich elementów ruchomych, co gwarantuje wysoką niezawodność pracy



Rys. 2.1. Zawór Tesli

Na rysunku 2.2 przedstawiono wstępne wyniki badań numerycznych – obliczeniowych, w których zastosowano koncepcję zaworu Tesli do minimalizacji efektu uderzenia hydraulicznego powstającego w sieci wodociągowej. Uderzenie hydrauliczne zasymulowano w postaci pulsacji impulsowo rosnącego ciśnienia, powstałego na skutek chwilowego zatrzymania przepływu (zamknięcie zaworu). Charakterystyka przedstawia wymuszenie uderzenia hydraulicznego w postaci sinusoidy rys. 2.2 oraz odpowiedzi innowacyjnego układu przepływowego – w postaci krzywej płaskiej – wskazującej na wytlumienie powstałej pulsacji ciśnienia i skutków jej oddziaływania na pozostałe elementy infrastruktury.

Obecne prace polegają na optymalizacji kształtu zmodyfikowanego układu przepływowego badanego zaworu Tesli pozwalające na ujednoczenie i możliwość jego rozbudowy do zastosowań pozwalających na uzyskanie wymiarów geometrycznych znormalizowanych stosowanych w sieciach wodociągowych oraz nieskomplikowany montaż [3,7]. W wyniku prac przygotowawczych po uzyskaniu wstępnych wyników badań numerycznych przygotowano stanowisko pomiarowe, pozwalające na weryfikację eksperymentalną badanych koncepcji układu przepływowego, dla innowacyjnego urządzenia hydraulicznego w oparciu o konstrukcję zaworu Tesli.



Rys. 2.2. Charakterystyka ciśnień: wlotowego i wylotowego dla innowacyjnego urządzenia ilustrująca efekt minimalizacji uderzenie hydrauliczne - bazującego na koncepcji konstrukcji zaworu Tesli

3.1 Wyzwania oraz zakres innowacyjnych badań obliczeniowych i eksperymentalnych

W kontekście uderzenia hydraulicznego w oparciu o podjęty innowacyjny sposób minimalizacji tego efektu uwzględniający cechy konstrukcji zaworu Tesli, istnieje szereg wyzwań oraz zakresów badań, które obejmują zarówno aspekty obliczeniowe, jak i eksperymentalne. Można je podzielić na trzy grupy i są to:

Wyzwania obliczeniowe:

- Modelowanie Numeryczne: Rozwinięcie precyzyjnych modeli numerycznych, uwzględniających skomplikowane zjawiska fizyczne związane z uderzeniem hydraulicznym, takie jak kawitacja czy zmiany w strukturze przepływu.
- Symulacje Dynamiczne: Opracowanie zaawansowanych symulacji dynamicznych, które pozwolą na modelowanie skomplikowanych interakcji pomiędzy różnymi elementami systemu hydraulicznego.
- Optymalizacja Parametrów: Określenie optymalnych parametrów projektowych i eksploatacyjnych, uwzględniając różne scenariusze pracy systemu.
- Analiza Wpływu Czynn timerów Zewnętrznych: Zrozumienie wpływu zmieniających się warunków operacyjnych, takich jak zmiany przepływu, ciśnienia czy temperatury, na ryzyko wystąpienia uderzenia hydraulicznego.

Wyzwania eksperymentalne:

- Badania w Skali Prawdziwej: Przeprowadzenie eksperymentów w skali rzeczywistej, co umożliwi zbieranie danych empirycznych z faktycznych systemów hydraulicznych.
- Pomiar Parametrów Dynamicznych: Opracowanie precyzyjnych metod pomiaru dynamicznych parametrów cieczy, takich jak prędkość, ciśnienie czy przepływ, w celu dokładnego monitorowania zachowania się układu.
- Weryfikacja Modeli Numerycznych: Porównanie wyników uzyskanych z modeli numerycznych z danymi eksperymentalnymi, aby zweryfikować poprawność i precyzję używanych modeli.

- **Rozwój Technologii Pomocniczych:** Implementacja nowoczesnych technologii pomiarowych, takich jak czujniki ultradźwiękowe czy kamery wizyjne, do uzyskiwania dokładnych danych eksperymentalnych.

Wyzwania Interdyscyplinarne:

- **Integracja Wiedzy:** Skuteczna integracja wiedzy z dziedzin takich jak hydraulika, dynamika płynów, dynamika struktur czy automatyka.
- **Zastosowanie Technologii Cyfrowych:** Wykorzystanie technologii cyfrowych, takich jak sztuczna inteligencja czy uczenie maszynowe, do analizy i interpretacji danych z eksperymentów oraz do doskonalenia modeli obliczeniowych.
- **Współpraca Międzysektorowa:** Współpraca między sektorem akademickim a przemysłowym w celu przenoszenia wyników badań na grunt praktyki.

Zakres badań obejmuje więc szeroki wachlarz aspektów, od teoretycznych obliczeń po precyzyjne badania eksperymentalne, co pozwala na holistyczne podejście do problemu minimalizacji uderzenia hydraulicznego.

4. Podsumowanie

Badania nad zaworem Tesli jako zaawansowanym urządzeniem hydraulicznym przepływowym pełnią kluczową rolę w dążeniu do redukcji skutków uderzenia hydraulicznego w systemach hydraulicznych. Analizując dotychczasowe wstępne wyniki badań przygotowawczych, można zauważyć kilka kluczowych aspektów:

- **Optymalizacja wydajności systemów hydraulicznych:**

Zastosowanie zaworu Tesli jako urządzenia hydraulicznego przepływowego otwiera nowe możliwości precyzyjnej kontroli ciśnienia płynu w sieci wodociągowej. Kierunek przyszłych badań powinien skupić się na dynamicznych charakterystykach przepływu, umożliwiając dostosowanie parametrów zaworu do zmiennych warunków pracy systemu wodociągowego.

- **Bezpieczeństwo operacyjne:**

Efektywność zaworu Tesli jako urządzenia hydraulicznego przepływowego zastosowanego do minimalizacji ryzyka awarii i zagrożeń operacyjnych z tego wynikających wymaga pełniejszego zrozumienia mechanizmów jego działania. Badania powinny obejmować analizę parametrów bezpieczeństwa oraz ocenę skuteczności w redukcji skoków ciśnienia.

- **Redukcja zużycia energii:**

Aspekty energetyczne związane z wykorzystaniem zaworu Tesli jako urządzenia hydraulicznego przepływowego są kluczowe dla efektywności systemów wodociągowych. Przyszłe badania powinny uwzględnić kompleksową analizę wpływu parametrów regulacyjnych na zużycie energii w różnych warunkach eksploatacyjnych.

- **Zwiększenie żywotności komponentów:**

Pełne zrozumienie wpływu zaproponowanej koncepcji zaworu Tesli jako urządzenia hydraulicznego przepływowego na trwałość komponentów sieci wodociągowej wymaga bardziej szczegółowych analiz strukturalnych i zmęczeniowych materiałów pod wpływem cyklicznych obciążeń.

- **Zrównoważony rozwój:**

W kontekście zrównoważonego rozwoju, badania nad zaworem Tesli jako urządzeniem hydraulicznym przepływowym powinny obejmować pełną analizę cyklu życia systemów hydraulicznych (wodociągowych). Wartościowe byłoby również ocenienie wpływu tej technologii na środowisko oraz przeprowadzenie analizy ekonomicznej, umożliwiając kompleksowe spojrzenie na zrównoważony rozwój tych systemów.

Podziękowanie

Praca realizowana w ramach projektu studenckiego *Project Based Learning* - Badania eksperymentalne i numeryczne innowacyjnego zaworu zwrotnego bez części ruchomych z funkcją tłumienia hydraulicznego z wykorzystaniem koncepcji konstrukcji zaworu Tesli.

Literatura

- [1] Gryboś R. *Podstawy mechaniki płynów*, t. 1-2, 1., PWN, Warszawa 1998.
- [2] Ciałkowski M., *Mechanika płynów. Zbiór zadań z rozwiązaniami.*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2008.
- [3] Kołodziej J., Mierzwiczak M., Starosta R., *Przewodnik do laboratorium komputerowego z mechaniki i biomechaniki płynów*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2012.
- [4] White T.: *Fluid Mechanics*, McGraw Hill, New York 2011.
- [5] Cengel J.M., Cimb: *Fluid Mechanics - Fundamentals and Applications*, McGraw Hill, New York 2014.
- [6] Prywer J., Zarzycki R., *Techniczna mechanika płynów*, PWN Warszawa 2017.
- [7] Kołodziej J.A., *Wybrane zagadnienia z mechaniki płynów w ujęciu komputerowym*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, 2003.

Karbonizaty z odpadów drewnopochodnych – szanse i zagrożenia

Daniel Lot¹, Weronika Barańska¹, Anna Jabłońska¹, Oliwia Morkisz¹, Hanna Witańska¹, Kalina Turyla¹, Małgorzata Kajda-Szcześniak², Anna Mainka³

¹ Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, Poland, email: danilot042@student.polsl.pl; om302338@student.polsl.pl; wb302279@student.polsl.pl; annajab332@student.polsl.pl; hw302329@student.polsl.pl; kalitur254@student.polsl.pl

² Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, Polska, email: Małgorzata.Kajda-Szcześniak@polsl.pl

³ Katedra Ochrony Powietrza, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 22B, 44-100 Gliwice, Polska, email: Anna.Mainka@polsl.pl

* Autor korespondencyjny: annajab332@student.polsl.pl

Streszczenie

Biomasa jest powszechnie znanym materiałem odnawialnym. Cieszy się dużym zainteresowaniem i zastosowaniem między innymi jako źródło paliwa odnawialnego. W artykule omówiono proces pirolizy oraz przedstawiono możliwe kierunki wykorzystania produktów pirolizy w szczególności w szczególności karbonizatów z biomasy. Na podstawie przeglądu literatury wskazano najbardziej atrakcyjne sposoby użycia karbonizatów, np. adsorbent zanieczyszczeń ze ścieków i wody, dodatek w poprawie jakości gleby oraz do magazynowania energii. Ze względu na duże ilości odpadów drewnopochodnych o podobnych właściwościach do biomasy, ale obciążonego zanieczyszczeniami zwrócono a artykule uwagę na potencjalne wykorzystanie karbonizatu z tych odpadów.

Słowa kluczowe: piroliza, karbonizat, biomasa, odpady drewnopochodne, węgiel aktywny

1. Wstęp

Biowęgiel jest wytwarzany na ogół z odpadów drzewnych lub resztek materiałów biomasowych mający szerokie zastosowanie w zakresie poprawy jakości gleby i wody [1]. Termin biowęgiel opisuje bogate w węgiel ciało stałe o niskiej gęstości oraz o stabilnej porowatej strukturze, które może być wytwarzane z różnych surowców biomasy [2]. Biowęgiel jest stabilnym materiałem organicznym. Stabilność biowęgla przypisuje się jego odporności na rozkład mikrobiologiczny, co czyni go długotrwałym pochłaniaczem węgla w glebie. A jego funkcja i forma są porównywalne z glebami ilastymi. Jest uznawany za środek poprawiający kondycję gleb, który może zwiększyć pobieranie składników odżywczych, zmniejszać ich wymywanie, zwiększać zdolność do retencjonowania wody, powiększać zdolność do wymiany kationowej, stymulować biomasę i zwiększać liczebność mikroorganizmów oraz wspomagać neutralizację pH gleby [1]. Ze względu na ochronę środowiska biowęgiel jest istotnym elementem w gospodarce odpadami rolniczymi. Potencjał wielu odpadów rolniczych nie jest wykorzystywany, często spalany lub nieprawidłowo składowany. Surowcami, które można wykorzystywać do produkcji biowęgla z obszarów rolniczych są trociny oraz obornik, słoma, odpady rolnicze w tym resztki z upraw warzyw i zbóż. Biowęgiel w glebie nie ulega łatwemu rozkładowi, dzięki czemu pozostaje w niej na długi czas. Mikroorganizmy rozwijające się w biowęglu poprawiają stosunek węgla do azotu, zmniejszają utratę azotu i emisję NO₂ poprzez zapobieganie beztlenowej produkcji NO₂ oraz zwiększają dostępność azotu dla wzrostu roślin. Biowęgiel dodatkowo oprócz poprawy jakości gleby i zwiększenia wzrostu roślin odgrywa ważną rolę w zwalczaniu szkodników i chorób, wpływa na ograniczenie zmian klimatycznych i globalnego ocieplenia [1]. Biowęgiel z biomasy jest szeroko analizowany w dostępnej literaturze zarówno pod względem produkcji węgla aktywnego i redukcji odpadów biomasowych. Porównując zdecydowanie mniej wiadomo na temat potencjalnych możliwości wykorzystania karbonizatu z odpadów drewnopochodnych. Wraz z przyspieszającym rozwojem urbanizacji, wzrasta produkcja mebli i stolarki podłogowej. Są one masowo produkowane i wykorzystywane na całym świecie, stanowiąc po pewnym czasie odpad drewnopochodny. Do grupy odpadów drewnopochodnych można zaliczyć: płyty wiórowe, pilśniowe, płyty HDF, MDF, oraz drewno lakierowane i impregnowane. Ze względu na ich znaczne ilości stanowią one cenny surowiec wtórny, możliwy do zagospodarowania. Jednym z kierunków wykorzystania jest produkcja karbonizatu w procesie

transformacji pirolizy. Stanowi ona wyjątkową okazję do rozwiązania kluczowych problemów środowiskowych, jednocześnie otwierając szereg zastosowań o potencjalnych dalekosiężnych korzyściach. Proces pirolizy umożliwiający powstawanie karbonizatów może przyczynić się do skutecznego zredukowania ilości odpadów na składowiskach, co pozwoli na przekształcenie odpadów drewnopochodnych w użyteczne produkty. Artykuł rozpatruje rolę karbonizatów z odpadów drewnopochodnych w kontekście ich powstawania, szans i zagrożeń związanych z ich wykorzystywaniem, które umożliwiają zrównoważony rozwój w gospodarce odpadami oraz dają możliwość efektywnego zarządzania zasobami naturalnymi. Celem artykułu jest ocena możliwości wykorzystania karbonizatów po pirolizie odpadów drewnopochodnych jako węgla aktywnego pochłaniającego szkodliwe zanieczyszczenia.

2. Piroliza i jej produkty

Karbonizat jest produktem zawierającym dużą ilość węgla, wytwarzanym w wyniku procesu pirolizy, z którego biomasa jest podgrzewana w warunkach ograniczonego dostępu tlenu [3]. Piroliza biomasy jest procesem termochemicznego rozkładu biomasy na szereg użytecznych produktów zachodzący przy całkowitym braku środków utleniających lub przy ograniczonej ilości tlenu. Podczas pirolizy duże, złożone cząstki materii organicznej są rozkładane na mniejsze i prostsze cząsteczki gazu, cieczy i biowęgla lub biokarbonizatu [4]. Proces pirolizy przedstawia reakcja (1):

$C_nH_mO_p(\text{Biomasa}) + \text{Ciepło} \rightarrow \text{ciekła frakcja wodno-olejowa } C_xH_yO_z + \text{gaz pirolityczny } C_aH_bO_c + H_2O + C$
(Karbonizat) (1)

W zależności od zastosowanej temperatury rozróżnia się pirolizę niskotemperaturową do 300-350°C, pirolizę średniotemperaturową 600-700°C i pirolizę wysokotemperaturową do 1000°C [5]. W wyniku procesu pirolizy powstają następujące produkty: karbonizat, ciekła frakcja wodno-olejowa, gaz pirolityczny o składzie CO₂, CO, CH₄, C_nH_m (nasycone i nienasycone), H₂, H₂S, pył i śladowe zanieczyszczenia [4],[6]. Niższe temperatury sprzyjają powstawaniu karbonizatu natomiast wysokie temperatury pozwalają uzyskać gaz syntezowy [7]. Pirolizę można podzielić na dwie główne grupy: pirolizę powolną oraz szybką. W przypadku karbonizacji występuje proces powolnej pirolizy. Biomasa podgrzewana jest powoli, przez dłuższy czas, bez dostępu do tlenu i w stosunkowo niskiej temperaturze około 400°C. Dominującym produktem jest karbonizat [4],[6]. Jak podaje [6], gdy temperatura drewna wzrasta od 147 do 167°C, uwalniana jest wilgoć przemijająca, czyli niezwiązana chemicznie. W zakresie temperatur od 247 do 267°C wydziela się woda chemicznie związana w strukturze celulozy, a także CO₂, CO, niewielkie ilości kondensujących się par kwasu octowego, metanolu i smoły drzewnej. Powyżej 267 - 277°C silnie wydziela się metanol, kwas octowy, aceton, lżejsze węglowodory, smoła drzewna i niewielkie ilości wodoru, a ilość uwalnianego CO₂ i CO maleje. Powyżej 397° tworzą się warstwy quasi-grafitowe i kończy się przemiana drewna w karbonizat (zwęglenie). Natomiast w wyniku szybkiej pirolizy następuje maksymalny uzysk produktów ciekłych. W celu uzyskania biooleju temperatura powinna być niższa niż 650°C. W przypadku gdy produktem dominującym ma być gaz wyższa niż 1000°C [4].

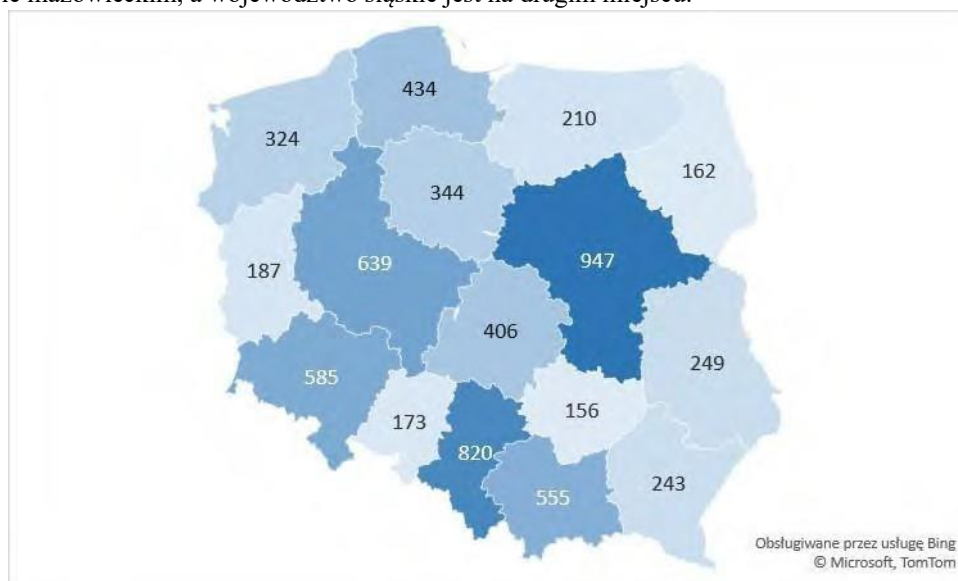
3. Bilans ilościowy odpadów drewnopochodnych

Drewno, które może być używane do produkcji biowęgla stanowi jeden z najważniejszych surowców odnawialnych na świecie. Może być pozyskiwane z różnych terenów, lecz jego największym rezerwuarem są lasy. W Unii Europejskiej największe powierzchnie lasów występują w krajach Skandynawskich, Estonii i Łotwie [8]. Jednak najlepsza jakość drewna występuje na terenach Polski, Niemiec i Francji. Drewno jest szeroko stosowane w różnych sektorach gospodarki takich jak: przemysł papierniczy, produkcja tartaczna, produkcja paneli drewnianych oraz pulpy. Całkowity potencjał odpadów drzewnych w 29 państwach Europy wyniosła około 29 mln ton. Odpady biomasowe można również odzyskiwać z odpadów komunalnych. Największy teoretyczny potencjał biomasy z odpadów komunalnych znajdują się w Niemczech (4,03 mln ton), Francji (3,89 mln ton) oraz Wielkiej Brytanii (3,28 mln ton). W 2018 roku w Chinach produkcja osiągnęła 2,99 mln m³, natomiast konsumpcja 2,90 mln m³ [9]. W raporcie przygotowanym przez Agencję Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (United States Environmental Protection Agency ang. USEPA) przewiduje się, że każdego roku wyrzucanych jest 9,8 mln ton odpadów meblowych. We Francji każdego roku powstaje 2 mln ton odpadów meblowych, w Belgii 50 tys. ton odpadów, a w Finlandii powstaje 100 tys. ton [10]. W USA produkcja odpadów drzewnych w 2018 roku wyniosła 18 mln ton z czego 3,1 mln ton poddano recyklingowi, 2,8 mln ton spalono w celu odzyskania energii, a 12,1 mln ton (2/3) trafiło na składowiska odpadów [11]. Z przeprowadzonych badań wynika, że 80-90% zakupionych mebli trafia do unieszkodliwiania już po 6 miesiącach ich posiadania. W literaturze podaje się, że prawie jedna czwarta wszystkich odpadów meblowych wytwarzanych na świecie powstaje w krajach Unii Europejskiej, a odpady

powstają głównie na etapie produkcji i fazy użytkowania. Szybki rozwój globalnej gospodarki przyspiesza popyt na produkty drewniane w tym meble, konstrukcje i produkty papierowe, co w dużej ilości sprzyja powstawaniu odpadów drewnopochodnych. W związku z łatwym dostępem do nowych mebli i zmieniającym się trybem życia, materiały drewniane są często wymieniane i trafiają na składowiska odpadów, bądź do spalarni odpadów, a nie są ponownie wykorzystywane. Przykładem odpadów drewnopochodnych mogą być płyty meblowe (WFB ang. Waste furniture boards), składają się one ze złożonej mieszaniny żywic, farb, wosków i powłok drewna i papieru. Poprzez niewłaściwe usuwanie WFB jakim jest składowanie lub otwarte spalanie dochodzi do niepożądanego zanieczyszczenia środowiska. Piroliza jako proces recyklingu chemicznego może zmniejszyć uwalnianie niebezpiecznych formaldehydów i gazów cieplarnianych do środowiska poprzez konwersję WFB w dodatki chemiczne [10, 11].

Kolejnym rodzajem odpadów drewnopochodnych są sklejka (PV ang. plywood) i płyta wiórowa (PB ang. particleboard), które zawierają kleje takie jak żywica mocznikowo formaldehydowa (żywica UF). Są one powszechnie stosowane w produkcji mebli oraz w stolarce podłogowej i drzwiowej ze względu na niski koszt produkcji oraz szybki czas utwardzania, co również wiąże się z trudnością z ich zagospodarowania. [12]. Dodatkowo na trudność w unieszkodliwieniu WFB składają się duże rozmiary, co utrudnia transport, recykling i sprzedaż, dlatego odpady te powinny być przetwarzane w regionie ich wytworzenia, dzięki temu można ograniczyć koszty recyklingu i środowiskową uciążliwość transportu [8].

Na rysunku 3.1 przedstawiono ilość odpadów drewnianych w tonach, wytworzonych w 2022 roku w rozbiciu na województwa. Mapa została sporządzona na podstawie danych Głównego Urzędu Statystycznego [13] na podstawie informacji dotyczących ilości wytwarzanych odpadów komunalnych w kilogramach na jednego mieszkańca, liczby mieszkańców przypadających na poszczególne województwa oraz udziału procentowego odpadów drewnianych zawartych w odpadach komunalnych [14]. Jak widać największa ilość odpadów drewnianych powstaje w województwie mazowieckim, a województwo śląskie jest na drugim miejscu.



Rys. 3.1. Masa odpadów drewnianych (w tonach) zawartych w odpadach komunalnych przypadająca na województwo

4. Biowęgiel z biomasy

Biomasa jest jednym z odnawialnych źródeł energii o dużym potencjale zastosowań energetycznych. Biomasa może być klasyfikowana ze względu na jej pochodzenie: biomasa drzewna, biomasa rolnicza, osady ściekowe i odpady organiczne z przemysłu spożywczego [15]. Do biomasy zalicza się: trawę, części roślin, drewno miękkie i twarde, obornik, osady ściekowe, słomę, odpady owocowe i warzywne [2]. Biowęgiel cieszy się dużym zainteresowaniem ze względu na jego szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach i zwrócił uwagę odbiorców na jego unikalne właściwości fizykochemiczne i strukturę powierzchni. Do korzystnych właściwości biowęgla można zaliczyć jego dużą powierzchnię i porowatość oraz zdolność do adsorpcji różnych związków w tym składników odżywczych, zanieczyszczeń organicznych i niektórych gazów. Właściwości fizyczne biowęgla różnią się w zależności od parametrów procesu oraz surowca [2]. Biowęgiel ma liczne zastosowania i korzyści w wielu dziedzinach, m.in. jako

adsorbent zanieczyszczeń w ochronie środowiska, dodatek do gleby w sektorze rolniczym, w energetyce jak i w magazynowaniu i przetwarzaniu energii.

Obfitość i różnorodność zasobów biologicznych to także dobry powód, dla którego warto wytwarzać węgiel aktywny z takich materiałów jak: kora, korzenie, łuski ryżu, łupiny orzechów itp. Jednym z przykładów wytwarzania biowęgla z odpadów biomasowych może być wykorzystanie gałęzi palmy daktylowej. W wyniku regularnego przycinania gałęzi poddaje się procesowi karbonizacji poprzez który otrzymuje się produkt z węglem aktywnym do adsorpcji toluenu [16]. W ostatnich latach na arenie politycznej i akademickiej wiele uwagi poświęcono roli biowęgla ze względu na jego potencjał do sekwestracji węgla, poprawiania jakości gleby, agregacji gleby, a także ze względu na jego zdolność do zatrzymywania wody i zawartość materii organicznej. Jego dodatek do gleby może zatem poprawić plony, a także zmniejszyć utratę składników odżywczych w wyniku wymywania. Biowęgiel może również działać jako pochłaniacz dwutlenku węgla, pozostając w glebie przez ponad 100 lat i został uznany za alternatywny sorbent do usuwania wodnych zanieczyszczeń chemicznych, w tym metali śladowych i związków organicznych. Duża powierzchnia biowęgla (około 100–1000 m²/g) czyni go odpowiednim kandydatem do szerokiego zakresu zastosowań. Aby osiągnąć efektywne wykorzystanie biowęgla, konieczne jest zrozumienie jego właściwości fizykochemicznych [17].

5. Karbonizaty z odpadów drewnopochodnych

Odpady drewnopochodne mogą zawierać substancje chemiczne, takie jak kleje, impregnaty, żywice czy farby, które mogą być niebezpieczne dla zdrowia ludzkiego i środowiska. Istnienie w karbonizacie z odpadów drewnopochodnych substancji zanieczyszczających środowisko, takich jak metale śladowe, WWA i LZO, może mieć szkodliwy wpływ na jakość gleby i wzrost roślin, a tym samym wpływać na zdolność karbonizatu do poprawy żyzności gleby i łagodzenia zmian klimatu. Karbonizat może być wykorzystywany jako nawóz do gleby; istnieją jednak obawy dotyczące zarówno potencjalnej obecności skondensowanych zanieczyszczeń organicznych, jak i metali śladowych. W badaniach zauważono obecność metali śladowych i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA). Wysokie stężenia rtęci (Hg) i arsenu (As) stwierdzono odpowiednio w karbonizacie otrzymanym z drewna malowanego i lakierowanego oraz drewna poddanego obróbce [17]. Jak podaje literatura [18], [19] występuje migracja pierwiastków z substratów, np. odpadów drewnopochodnych do produktów pirolizy w tym do karbonizatu. Dlatego należy podejść ostrożnie do wykorzystania karbonizatu do poprawy jakości gleby. Autorzy publikacji skłaniają się do zastosowania karbonizatu jako węgla aktywnego. Według [20] badania pokazują, że karbonizat pochodzący z odpadowej płyty pilśniowej może być stosowany jako adsorbent do usuwania tetracykliny w roztworze wodnym. Autorzy zwracają szczególną uwagę na karbonizat przygotowany w temperaturze 800°C (BC800), który wykazuje skuteczność usuwania wynoszącą 68,6%. Wynika ona z wyższego stopnia aromatyzacji i większej powierzchni z dużą zawartością pirydynowego azotu. Z kolei jak podaje [21] uzysk karbonizatu z płyt drewnopochodnych (WBP) połączonych klejem izocyjanianowym wykazywał porowatość i dużą zawartość azotu na powierzchni. Autorzy oczekują, że będzie się to wiązać z lepszą zdolnością adsorpcji i wydajnością elektrochemiczną w wyniku dalszego, łatwego procesu aktywacji. W pracy [22] rozważano jednocześnie dwa problemy tj. waloryzacji odpadów z płyt wiórowych, a z drugiej strony zanieczyszczenia ścieków wodnych związkami fenolowymi. Autorzy sugerują otrzymywanie węgla aktywnych z dwuetapowego procesu termochemicznego. Powstały karbonizat aktywuje się parą wodną w temperaturze 800°C. W zależności od warunków przygotowania powierzchnie w zakresie 800–1300 m²/g są zbliżone do wartości uzyskanych z dostępnego w handlu węgla aktywnego (CAC) specjalnie zaprojektowanego do uzdatniania wody i stosowanego jako materiał odniesienia. Autorzy podają, że węgle aktywne pochodzące z odpadów płyt wiórowych (WAC ang. chipboard waste) są skutecznymi adsorbentami do usuwania fenolu z roztworów wodnych, o maksymalnej zmierzonej wydajności bliskiej 500 mg/g. Jednak w większości przypadków zdolności adsorpcyjne są nieco niższe niż w przypadku materiału handlowego w tych samych warunkach. Równocześnie wskazują na niski koszt otrzymywania węgla aktywnego z odpadowych płyt wiórowych.

6. Zakres realizowanego PBL

Prowadzony PBL ma na celu ocenę możliwości wykorzystania karbonizatów po pirolizie odpadów drewnopochodnych i wiąże się z następującymi etapami, gdzie wszystkie oznaczenia zostały wykonane zgodnie z obowiązującymi normami:

- określeniem właściwości fizykochemicznych karbonizatów po pirolizie,
- oznaczeniem zawartości pierwiastków śladowych,

- aktywacją termiczną karbonizatów w atmosferze gazu obojętnego,
- aktywacją chemiczną karbozanitów z wykorzystaniem wodorotlenku potasu,
- badań mikroskopowych z wykorzystaniem skaningowego i transmisyjnego mikroskopu elektronowego,
- badań spektroskopowych FTIR-ATR.

Jednym z założeń metod realizacji projektu jest określenie właściwości fizykochemicznych karbonizatów po pirolizie. Do określenia oceny przydatności paliwa dla celów energetycznych, zostały przeprowadzone badania w zakresie zawartości wilgoci, popiołu, części lotnych i palnych oraz wartości opałowej.

Zawartość wilgoci jest to ilość wody w biomasie, wyrażona jako udział masowy wody w analizowanym materiale. Wysoka zawartość wilgoci w biomasie jest jedną z głównych cech charakterystycznych, lecz jest niepożądanym składnikiem paliwa, gdyż wpływa na zmniejszenie jej wartości opałowej i utrudnia zapłon. Przeprowadzono w temperaturze 105°C.

Zawartość części lotnych w biomasie to składniki substancji, które wydzielają się podczas ogrzewania próbki bez dostępu powietrza. Części lotne to mieszanina wody, węglowodorów i węglowodorów aromatycznych. Biomasa cechuje duża zawartość części lotnych co wpływa na reaktywność i łatwiejszy zapłon, oznaczenie przeprowadzono w temperaturze 850°C.

Zawartość popiołu, oznaczono w 815°C, stanowi ilość stałej pozostałości po całkowitym spaleniu próbki, jest to balast i wpływa negatywnie na właściwości palne. Dużą wadą biomasy jest jej niska wartość opałowa jest to miara ilości energii, którą można uzyskać ze spalania. Aby określić właściwości karbonizatów należy przeprowadzić analizę elementarną, która zajmuje się oceną składu pierwiastkowego, czyli węgla, wodoru, siarki, chloru i azotu. W prezentowanym PBLu obecnie są prowadzone badania polegające na określeniu właściwości fizykochemicznych dla odpadów drewnopochodnych, takich jak panele podłogowe HDF oraz lakierowana podłoga bambusowa. Istotnym punktem w prowadzonym projekcie jest określenie zawartości poszczególnych pierwiastków wchodzących w skład badanych karbonizatów. Oznaczenia te dotyczą azotu, siarki, węgla, wodoru oraz chloru, a także pierwiastków śladowych. Oznaczenia węgla i wodoru polegają na ilościowym spaleniu odważki z badanym karbonizatem w strumieniu tlenu, na absorpcji dwutlenku węgla i wody, które powstały w procesie spalania oraz oznaczeniu ich mas i obliczeniu zawartości w badanych próbkach. W oznaczeniu chloru wykorzystuje się metodę Mohra z zastosowaniem mieszaniny Eschki. Dzięki tej metodzie, z próbki zostaje całkowicie usunięta substancja palna, a chlor zostaje przekształcony w chlorki alkaliczne. Chlorki te są następnie ekstrahowane, aby móc oznaczyć je metodą Mohra. W przypadku siarki wykorzystano metodę wysokotemperaturową. W projekcie oznaczono azot ogólny. Do tego oznaczenia wykorzystana została metoda Kjeldahla, która jest analityczną metodą ilościowego oznaczania zawartości azotu w substancjach organicznych. Metoda ta polega na przeprowadzeniu azotu w siarczan amonu z dodatkiem katalizatora, oddestylowaniu amoniaku i zmiareczkowaniu destylatu w celu oznaczenia ilości amoniaku w nim zawartego. Pierwiastki śladowe zostaną oznaczone metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA).

Ważnym etapem w realizacji PBL będzie aktywacja chemiczna i aktywacja fizyczna. Aktywacja chemiczna przebiega w dwóch etapach podczas którego materiał badany jest poddawany obróbce termicznej w atmosferze gazu obojętnego, a następnie aktywowany wodorotlenkiem potasu (KOH), który jest wykorzystywany w celu uzyskania porowatego węgla, o różnych właściwościach fizykochemicznych. KOH ma wiele zalet takich jak wytwarzanie dużych powierzchni oraz dużych objętości porów. Jednakże ma on także ograniczenia, związane z korozyjnością, degradacją sprzętu i jest toksyczny dla środowiska.

Aktywacja fizyczna, nazywana również termiczną, jest na ogół dwuetapowym procesem obejmującym pirolizę, czyli niskotemperaturową obróbkę materiału wyjściowego w atmosferze gazu obojętnego, a następnie aktywację otrzymanego karbonizatu w temperaturze około 700-850°C. Do aktywacji używany jest dwutlenek węgla. Istnieje również wariant aktywacji termicznej, w którym obydwa etapy zachodzą jednocześnie, nazywany aktywacją bezpośrednią.

W celu scharakteryzowania struktury i składu chemicznego uzyskanych próbek zostaną wykorzystane mikroskopy elektronowe (S/TEM Titan 80-300 firmy FEI, SEM Supra 35 firmy Zeiss), wyposażone w spektrometry dyspersji charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego do analizy składu chemicznego.

Analiza spektroskopowa FTIR-ATR (FTIR - Spektroskopia w podczerwieni z transformatą Fouriera; ATR - Osłabiony całkowity współczynnik odbicia) zostanie przeprowadzona dla karbonizatów przed i po aktywacji. Łączy ona tradycyjną mikroskopię i analizę chemiczną w jedno narzędzie, dostarczając informacji o składzie chemicznym, strukturze i oddziaływaniach międzycząsteczkowych, ujawnia zmiany strukturalne wywołane zewnętrznym zaburzeniem (np. temperaturą lub pH). Spektroskopia FTIR w połączeniu z techniką ATR umożliwia rejestrację widm substancji zarówno w stanie ciekłym, stałym lub o konsystencji żelu [23], [24].

Podsumowanie

Biowęgiel, wytwarzany z odpadów drzewnych i biomasy, pełni istotną rolę w poprawie jakości gleby i wody. Posiada stabilną strukturę porowatą, a jego zastosowanie obejmuje m.in. poprawę kondycji gleby, retencję wody, stymulację biomasy i neutralizację pH. Odpady drewnopochodne, takie jak płyty wiórowe czy meble, mogą stanowić cenny surowiec do produkcji karbonizatu poprzez proces pirolizy, przyczyniając się do redukcji ilości odpadów, a uzyskany karbonizat mógłby być stosowany w różnych dziedzinach, m.in. jako adsorbent czy nawóz do gleby. Jednakże, istnieje konieczność ostrożnego podejścia do wykorzystania karbonizatu z odpadów drewnopochodnych ze względu na potencjalne zanieczyszczenia środowiska. Badania nad właściwościami fizykochemicznymi i potencjalnymi zastosowaniami karbonizatu z odpadów drewnopochodnych są ważne dla zrównoważonego rozwoju gospodarki odpadami oraz efektywnego zarządzania zasobami naturalnymi.

Podziękowanie

Projekt finansowany przez Politechnikę Śląską w formie dofinansowania kształcenia zorientowanego projektowo - PBL, w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza.

Literatura

- [1] A. Rahmat, Y. Pramudya, E. Triwisesa, *Converting sawdust to biochar and its mineral content: A preliminary analysis*, IOP Conf Ser Earth Environ Sci, vol. 1201, no. 1, 2023, doi: 10.1088/1755-1315/1201/1/012075.
- [2] N. Boraah, S. Chakma, P. Kaushal, *Optimum features of wood-based biochars: A characterization study*, J Environ Chem Eng, vol. 11, nr 3, 109976, 2023, doi: 10.1016/j.jece.2023.109976.
- [3] M. D. M. Gift i in., *Green Catalytic Pyrolysis: An Eco-Friendly Route for the Production of Fuels and Chemicals by Blending Oil Industry Wastes and Waste Furniture Wood*, J Nanomater, vol. 2022, 2022, doi: 10.1155/2022/9381646.
- [4] Prabir Basu, *Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory*. Elsevier, 2010: <https://books.google.pl/books?id=QSypbUSdkikC&lpg=PP1&lr&hl=pl&pg=PR1#v=onepage&q&f=false>, dostęp: 02.11.2023
- [5] W. Ścierski, *Badanie migracji chloru w procesie pirolizy niskotemperaturowej*, Przemysł Chemiczny, vol. 1, nr 9. 106–108, Sep. 2019, doi: 10.15199/62.2019.9.22.
- [6] S. Stelmach, *Piroliza odpadów jako element gospodarki o obiegu zamkniętym*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice. 2019.
- [7] M. Sajdak i in., *Actual Trends in the Usability of Biochar as a High-Value Product of Biomass Obtained through Pyrolysis*, Energies (Basel), vol. 16, nr. 1, 1–30, 2023, doi: 10.3390/en16010355.
- [8] K. Borzecki, M. Borzecka, R. Pudałko, A. Faber, *Spatial distribution of wood waste in Europe*, SYLWAN, vol. 162, nr 7, 563–571, 2018, <https://www.researchgate.net/publication/327963580>
- [9] C. Yong, W. Wenliang, C. Jianmin, *Microwave-assisted pyrolysis of wood-based panels for producing N-enriched bio-oil and N-doped biochar*, Biomass Convers Biorefin, no. 0123456789, 2022, doi: 10.1007/s13399-022-02468-3.
- [10] G. Farklı i in., *Furniture Wastes and Their Environmental Impacts as Being a Different Problem of Our Time*, Int. J. Adv. Eng. Pure Sci, vol. 2021, nr 1, 97–105, doi: 10.7240/jeps.748061.
- [11] A. Karidis, *Tackling a Multi-Million-Ton Furniture Waste Problem*: <https://www.waste360.com/waste/tackling-multi-million-ton-furniture-waste-problem>, dostęp: 23.11.2023

- [12] S. Y. Foong i in., *Strategic hazard mitigation of waste furniture boards via pyrolysis: Pyrolysis behavior, mechanisms, and value-added products*, J Hazard Mater, vol. 421, nr July 2021, 126774, 2022, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.126774.
- [13] GUS, Bank Danych Lokalnych, Główny Urząd Statystyczny: <https://bdl.stat.gov.pl/bdl/pomoc/stanzasilenia?active=1#>, dostęp: 30.11.2023
- [14] Monitor Prawny, *Uchwała nr 96 Rady Ministrów z dnia 12 czerwca 2023 r. w sprawie Krajowego planu gospodarki odpadami 2028*, 2023.
- [15] M. Sieradzka, C. Kirczuk, I. Kalemba-rec, A. Mlonka-mędrala, A. Magdziarz, *Pyrolysis of Biomass Wastes into Carbon Materials*, Energies (Basel), vol. 15, nr 5, 1–12, 2022, doi: 10.3390/en15051941.
- [16] Y. X. Gan, *Activated Carbon from Biomass Sustainable Sources*, C Journal of Carbon Research, vol. 7, nr 2, 39, 2021, doi: 10.3390/c7020039.
- [17] M. Ayiania, E. Terrell, A. Dunsmoor, F. M. Carbajal-Gamarra, M. Garcia-Perez, *Characterization of solid and vapor products from thermochemical conversion of municipal solid waste woody fractions*, Waste Management, vol. 84, 277–285, 2019, doi: 10.1016/j.wasman.2018.11.042.
- [18] M. Kajda-Szcześniak, W. Ścierski, *Studies on the Migration of Sulphur and Chlorine in the Pyrolysis Products of Floor and Furniture Joinery*, Energies 2023, vol. 16, 7446, Nov. 2023, doi: 10.3390/EN16217446.
- [19] W. Ścierski, *Migration of Sulfur and Nitrogen in the Pyrolysis Products of Waste and Contaminated Plastics*, Applied Sciences 2021, vol. 11, nr 10, 4374, May 2021, doi: 10.3390/APP11104374.
- [20] D. Xu i in., *Application of Biochar Derived From Pyrolysis of Waste Fiberboard on Tetracycline Adsorption in Aqueous Solution*, Front Chem, vol. 7, p. 510935, Feb. 2020, doi: 10.3389/FCHEM.2019.00943/BIBTEX.
- [21] C. Yong, W. Wenliang, C. Jianmin, *Microwave-assisted pyrolysis of wood-based panels for producing N-enriched bio-oil and N-doped biochar*, Biomass Convers Biorefin, 2022 Feb., 1–12, doi: 10.1007/S13399-022-02468-3/METRICS.
- [22] P. Girosd i in., *Activated carbons prepared from wood particleboard wastes: Characterisation and phenol adsorption capacities*, J Hazard Mater, vol. 166, nr 1, 491–501, Jul. 2009, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2008.11.047.
- [23] *Przewodnik po mikroskopii FT-IR*: <https://www.bruker.com/pl/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-microscopes/what-is-ft-ir-microscopy.html>, dostęp: 20.11.2023
- [24] *Spektroskopia w podczerwieni w zastosowaniu do badań związków organicznych i makromolekul biologicznych*: http://jenalib.leibniz-fli.de/ImgLibDoc/ftir/IMAGE_FTIR.html, dostęp: 20.11.2023

Koncepcja stanowiska do badań zjawisk tłumienia uderzenia hydraulicznego w sieciach wodociągowych.

Oskar Surma¹, Antoni Klak¹, Piotr Koper¹, Grzegorz Wiciak¹, Katarzyna Janusz-Szymańska¹

¹Politechnika Śląska w Gliwicach, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Stanisława Konarskiego 18,44-100 Gliwice,

Streszczenie

W artykule przedstawiono koncepcję stanowiska do badania elementów instalacji wodociągowej służących do tłumienia uderzenia hydraulicznego. Stanowisko składa się z obiegu wodnego z ruchem wymuszonym pompą w skład którego wchodzi badany element. Jako urządzenie tłumiące uderzenia hydrauliczne wykorzystany zostanie element bazujący na zaworze Tesli. Układ umożliwia wywołanie uderzenia hydraulicznego poprzez gwałtowne otwarcie zaworu, oraz rejestrację przebiegów wartości ciśnienia w wybranych punktach. Zebrane dane posłużą do sprawdzenia skuteczności urządzenia oraz do walidacji symulacji numerycznych.

Słowa kluczowe: zawór Tesli, uderzenie hydrauliczne, stanowisko pomiarowe

1. Wstęp

Uderzenie hydrauliczne, znane również jako "wstrząs wodociągowy" lub "uderzenie wody", jest nagłym, krótkotrwałym zjawiskiem występującym w sieciach wodociągowych, które wynika z gwałtownych zmian przepływu wody. Zjawisko to jest określane tym mianem, ponieważ nagłemu wzrostowi ciśnienia towarzyszy hałas, który brzmi tak, jakby rurociąg był uderzony młotkiem (z ang. waterhammering).

Jest to zjawisko dynamiczne, które generuje fale ciśnienia w systemie wodociągowym i może wpływać negatywnie na infrastrukturę wodociągową, powodując uszkodzenia rur, armatury oraz innych elementów systemu. Skutki uderzenia hydraulicznego mogą obejmować uszkodzenia strukturalne rur, awarii zaworów, złącz i innych elementów armatury wodociągowej., szczególnie w miejscach, gdzie system jest słabo odporny na zmiany ciśnienia. Główne przyczyny uderzenia hydraulicznego to:

- Gwałtowne zamykanie zaworu: Nagłe zamknięcie zaworu wodociągowego może spowodować zatrzymanie przepływu wody, generując fale ciśnienia w sieci.
- Gwałtowne otwarcie zaworu: Również gwałtowne otwarcie zaworu może wywołać fale ciśnienia, szczególnie w sytuacji, gdy woda jest rozpędzana przy dużych prędkościach.
- Rozpędzanie się fal w przewodach: Gwałtowne przyspieszenie przepływu wody w systemie może również generować fale ciśnienia, zwłaszcza w dłuższych przewodach.

Aby minimalizować ryzyko uderzenia hydraulicznego, stosuje się różne środki zaradcze, takie jak zastosowanie zaworów tłumiących i innych zabezpieczeń ciśnieniowych czy odpowiednich systemów sterowania przepływem. Wprowadzanie tych rozwiązań pomaga chronić infrastrukturę wodociągową przed skutkami nagłych zmian ciśnienia i minimalizować ryzyko uszkodzeń.

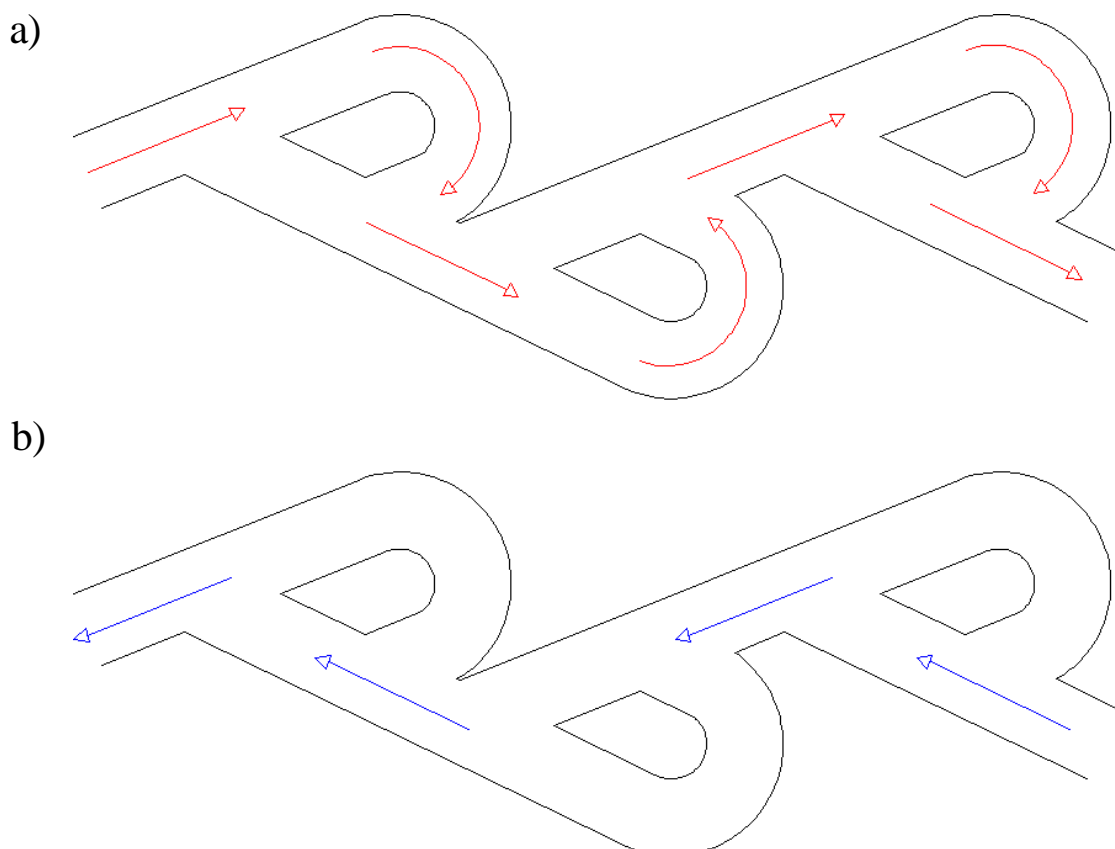
W ramach artykułu przedstawiona zostanie koncepcja będącego aktualnie w budowie stanowiska do pomiaru działania elementów tłumiących uderzenie hydrauliczne. Praca ta wykonywana jest w ramach projektu studenckiego PBL.

2. Proponowany element dławiący uderzenia hydrauliczne – zawór Tesli

Zawór Tesli, zgodnie z opisem zawartym w patencie z 1920 roku (US Patent 1,329,559, rys .1), reprezentuje urządzenie przepływowe, które wykorzystuje specyficzną geometrię w celu modulacji oporu przepływu cieczy. Zasada działania opiera się na zdolności tej geometrii do zapewnienia wysokiego oporu przepływu w jednym kierunku, przy jednoczesnym umożliwieniu bardziej swobodnego przepływu w kierunku przeciwnym.

Struktura zaworu Tesli, zorientowana przeciwko kierunkowi przepływu, wprowadza zakrzywienia i przeszkody, co powoduje zawracanie strumieni cieczy i zwiększa opór przepływu. W przypadku przepływu zgodnego z kierunkiem tej geometrii, płyn ma możliwość skutecznego omijania tych przeszkód, co minimalizuje opór. Co istotne, unikalna cecha zaworu Tesli polega na braku ruchomych elementów, co przekłada się na potencjalnie wyższą niezawodność w porównaniu do tradycyjnych zaworów mechanicznych.

Pomimo że element ten został opracowany aby pracować jako zawór zwrotny, wstępne badania wskazują że wykazuje on też zdolność do tłumienia uderzeń hydraulicznych.

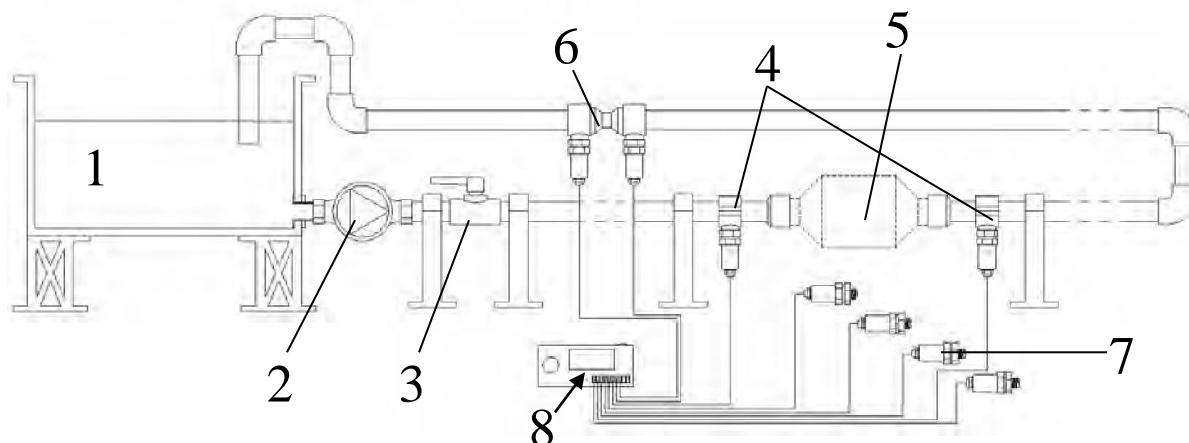


Rys.1. Kształt i zasada działania zaworu Tesli. a) przepływ w kierunku o większym oporze, b) przepływ w kierunku o niższym oporze

3. Koncepcja stanowiska i zakres możliwości badań

Budowane stanowisko będzie służyć do prowadzenia dwóch rodzajów badań elementów hydraulicznych: do badania straty ciśnienia przy stałym przepływie wody przez element dławiący oraz do badania przebiegów ciśnień w poszczególnych punktach badanego urządzenia przy uderzeniu hydraulicznym. Stanowisko (rys.2) składa się z obiegu hydraulicznego wypełnionego wodą (rozważane jest też użycie solanki) z elementami pomiarowymi. Woda zgromadzona w zbiorniku 1 oraz reszcie układu wprawiana jest w ruch poprzez pompę 2. Pompa ta posiada możliwość regulacji obrotów, przez co możliwa jest zmiana strumienia objętościowego wody w układzie. Następnie woda przepływa przez zawór 3 który poprzez gwałtowne otwarcie umożliwia wywołanie uderzenia hydraulicznego. Ułatwia on też wymianę badanego elementu zapobiegając wypływowi wody ze zbiornika. Za zaworem znajduje się prosty odcinek służący wyrównaniu profilu przepływu. Badany element 5 umieszczony będzie w zaciskach z uszczelnieniem umożliwiającym łatwą jego wymianę. Przed i za elementem

będą się znajdować czujniki ciśnienia 4. Planowane jest też użycie dodatkowych czujników 7, mierzących rozkład ciśnienia wewnątrz badanego elementu. Jedną z możliwości umieszczenia tych czujników przedstawia rys.4. Za mierzonym elementem na przewodzie powrotnym umieszczony zostanie przepływomierz składający się ze zwężki lub kryzy pomiarowej z czujnikami ciśnienia przed i za elementem dławiącym. Element ten zostanie przed badaniami wyzorcowany. Następnie woda wracać będzie do zbiornika.



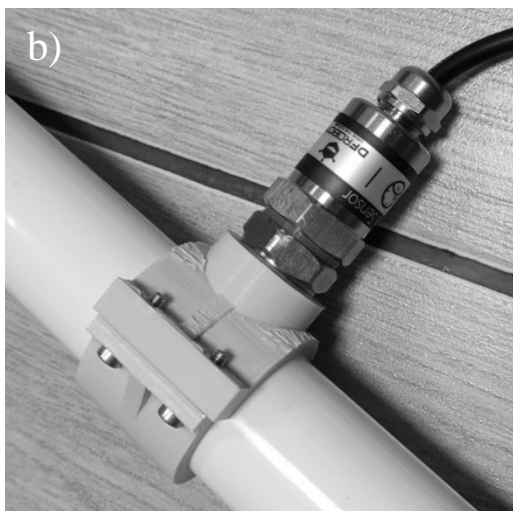
Rys. 2. Schemat stanowiska. 1 – zbiornik wody, 2- pompa, 3- zawór odcinający, 4 – punkty pomiaru ciśnienia, 5 – badany element, 6 – zwężka do pomiaru przepływu z czujnikami ciśnienia, 7 – dodatkowe czujniki ciśnienia do umieszczenia w badanym elemencie, 8 – rejestrator odczytów z czujników ciśnienia.

Wielkościami mierzonymi będą wartości ciśnienia w poszczególnych punktach instalacji, przy czym wartości zmierzone przed i za kryzą pomiarową przeliczane będą na wartość strumienia wody. Do pomiaru posłużą czujniki DFRobot SEN0257 (rys.3). Posiadają one zakres pomiarowy od 0 do 1 MPa z dokładnością 0,5%. Ich duża zaletą jest fakt że komunikują się za pomocą sygnału analogowego, a deklarowana przez producenta szybkość reakcji na zmianę ciśnienia wynosi mniej niż 2 milisekundy. Umożliwi to dokładną rejestrację w czasie przebiegów ciśnienia przy uderzeniu hydraulicznym.

a)



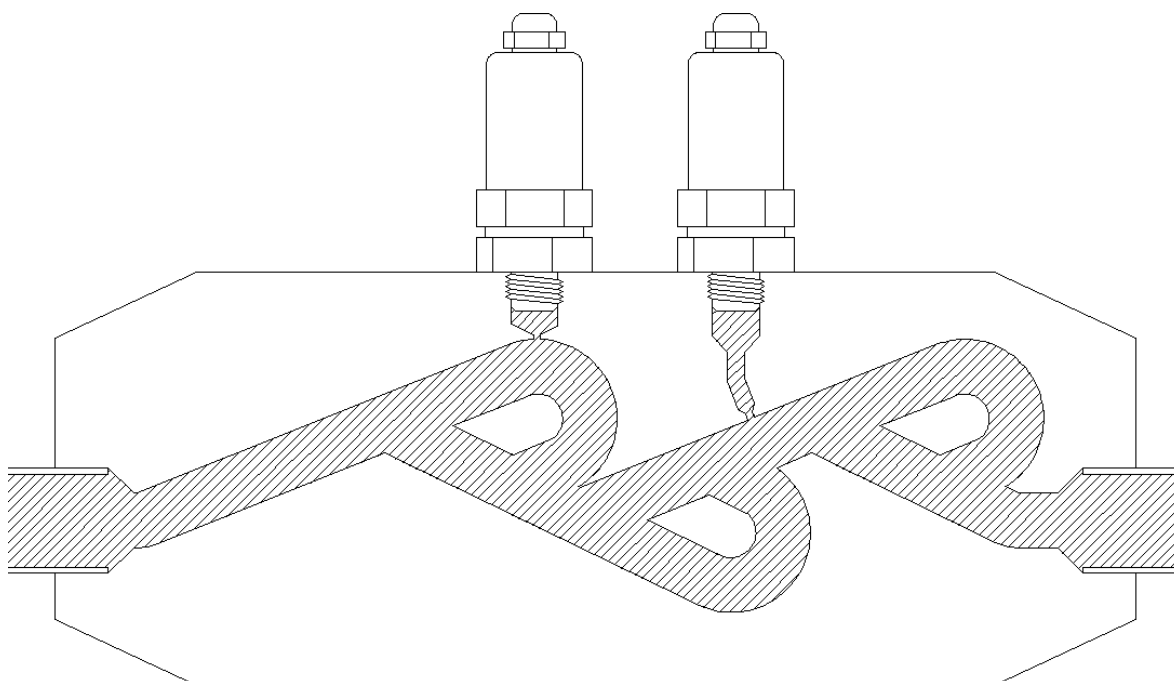
b)



Rys.3. Czujnik ciśnienia DFRobot SEN0257 a) widok czujnika (źródło: botland.com.pl), b) czujnik zamontowany na przewodzie (4 na rys.2.).

Czujniki oprócz punktów na przewodach (w przepływomierzu, przed i za elementem) umieszczone zostaną również w mierzonym elemencie. Pomiary te posłużą między innymi do walidacji przyszłych symulacji

numerycznych. Przykład sposobu umieszczenia czujników w elemencie przedstawia rys. 4.



Rys.4. Przykładowy sposób umieszczenia czujników ciśnienia w badanym elemencie.

Czujniki połączone będą z rejestratorem (8 na rys.2) zbudowanym na podstawie mikrokontrolera Arduino Mega. Został on wybrany ze względu na dużą ilość wejść analogowych. Pomiar wartości sygnału analogowego jest prosty i szybki, co umożliwia pomiar z dużą częstotliwością. Rejestrator będzie posiadał wyświetlacz do kontroli aktualnego stanu czujników oraz czytnik kart SD na których będą zapisywane wyniki pomiarów – wartości ciśnienia odczytane z poszczególnych czujników oraz czas od uruchomienia rejestracji. Rejestrator po włączeniu zapisu za pomocą przycisku będzie działał automatycznie.

5. Praktyczne wykonanie stanowiska

Aby zmniejszyć koszty i ułatwić wykonanie stanowiska przez studentów będzie ono zbudowane z rur PVC łączonych przez klejenie. Według producenta system ten może pracować przy ciśnieniu do 3,1MPa, i służy do wykonania instalacji wodociągowych w budynkach. W systemie tym dostępne są kształtki takie jak kolana, złączki do rur gwintowanych czy zawory.

Użyta pompa to DIAMOND ART.620.6-180 o wysokości podnoszenia 6m. Posiada ona wbudowany elektroniczny sterownik umożliwiający zmianę prędkości obrotowej.

Pozostałe elementy z wyjątkiem zbiornika wody wykonane zostaną z użyciem drukarki 3D. Katedra Ogrzewnictwa, Wentylacji i Techniki Odpylania udostępniła trzy drukarki FDM (filamentowe) które umożliwiają szybkie wykonanie potrzebnych części. Jedną z nich (Creality Ender ze zmodyfikowanym ekstruderem Direct Drive) umożliwia druk z gumowego filamentu flex, umożliwiającego wykonanie elementów takich jak uszczelki. Drukarki są też wystarczająco precyzyjne aby wykonać gwinty w rozmiarach stosowanych w hydraulice. Również badane elementy wykonane zostaną metodą druku 3D.

Jeżeli zaplanowany sposób wywołania uderzenia hydraulicznego okaże się zbyt słaby, planowane są dwie możliwe alternatywy. Pierwsza to podłączenie stanowiska zaworem kulowym z siecią wodociągową gdzie panuje ciśnienie ok. 3 barów, co po gwałtownym otwarciu zaworu da silne uderzenie. Nie wiadomo jednak czy elementy wydrukowane w 3D je wytrzymają. Druga to wykonanie stanowiska w wersji pionowej aby woda

rozpędzała się grawitacyjnie w niezalanej instalacji. Wstępne pomiary wykażą czy stosowanie któregoś z tych sposobów będzie konieczne.

W tym momencie zakupione są wszystkie urządzenia i materiały, oraz wydrukowane zostało ok. 50% elementów. Przetestowane zostały również czujniki oraz ich współpraca z Arduino. W najbliższych tygodniach planowane jest złożenie i uruchomienie stanowiska oraz pierwsze testy.

4. Podsumowanie

Budowane stanowisko umożliwi przeprowadzenie badań sprawdzających zachowanie elementów instalacji wodnych przeznaczonych do tłumienia uderzeń hydraulicznych. Umożliwi to optymalizację elementów tak aby działały skutecznie, a jednocześnie przy normalnym przepływie miały możliwie małe opory hydrauliczne. Zgromadzone dane umożliwią nie tylko badanie rzeczywistych urządzeń, ale posłużą do walidacji modeli cyfrowych i symulacji numerycznych. Jeżeli badania w małej skali potwierdzą działanie tłumiące zaworu Tesli planowana jest w przyszłości budowa większego stanowiska.

Podziękowanie

Badania zostały wykonane w ramach projektu PBL „Badania eksperymentalne i numeryczne innowacyjnego zaworu zwrotnego bez części ruchomych z funkcją tłumienia hydraulicznego z wykorzystaniem koncepcji konstrukcji zaworu Tesli”

Literatura

- [1] Gryboś R. Podstawy mechaniki płynów, t. 1-2, 1., PWN, Warszawa 1998.
- [2] Ciałkowski M., Mechanika płynów. Zbiór zadań z rozwiązaniami., Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2008.
- [3] Kołodziej J., Mierzwiczak M., Starosta R., Przewodnik do laboratorium komputerowego z mechaniki i biomechaniki płynów, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2012.
- [4] White T.: Fluid Mechanics, McGraw Hill, New York 2011.
- [5] Cengel J.M., Cimb: Fluid Mechanics - Fundamentals and Applications, McGraw Hill, New York 2014.
- [6] Prywer J., Zarzycki R., Techniczna mechanika płynów, PWN Warszawa 2017.
- [7] Kołodziej J.A., Wybrane zagadnienia z mechaniki płynów w ujęciu komputerowym, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, 2003.

Magazynowanie energii w polu magnetycznym cewek nadprzewodzących w odniesieniu do innych metod magazynowania

Krzysztof Fryczowski¹

¹Przynależność: Politechnika Śląska/Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki/Katedra Maszyn i Urządzeń Energetycznych, ul. Konarskiego 18/445-B, adres email: krzysztof.fryczowski@polsl.pl

Streszczenie

Świadomość nieuchronnego wyczerpywania się paliw kopalnych oraz przywiązywanie coraz większej uwagi przez społeczeństwa do kosztów środowiskowych związanych z produkcją energii elektrycznej powoduje, że kładziony jest duży nacisk na zwiększenie udziału odnawialnych źródeł energii w miksie energetycznym naszego kraju. Źródła te charakteryzuje okresowość, duża zmienność oraz nieprzewidywalność co prowadzi do konieczności opracowania racjonalnych strategii magazynowania energii elektrycznej. W artykule przedstawiono podział, klasyfikację oraz scharakteryzowano dostępne sposoby magazynowania energii elektrycznej ze szczególnym zwróceniem uwagi na potencjał wykorzystania nadprzewodnikowych zasobników energii.

Słowa kluczowe: Nadprzewodnikowe zasobniki energii, SMES, magazynowanie energii, OZE

1. Wstęp

Zapewnienie dostatecznej ilości energii elektrycznej jest podstawowym wyzwaniem stojącym przed gospodarkami wszystkich krajów. W związku z zobowiązaniami ograniczenia emisji szkodliwych substancji związanej z procesem wytwarzania energii coraz większą uwagę i nacisk zwraca się na zwiększenie udziału wykorzystania odnawialnych źródeł energii. Zaliczamy do nich energię wiatru, wody, promieniowania słonecznego, geotermalną i biopaliwa – biogaz i biomasę. Energia słoneczna i wiatru charakteryzuje się dużą zmiennością produkcji energii elektrycznej. Aby skompensować i wykorzystać energię pomiędzy okresem, w którym występują jej nadwyżki produkcji a okresem jej zwiększonego zapotrzebowania niezbędny jest wydajny proces magazynowania energii elektrycznej.

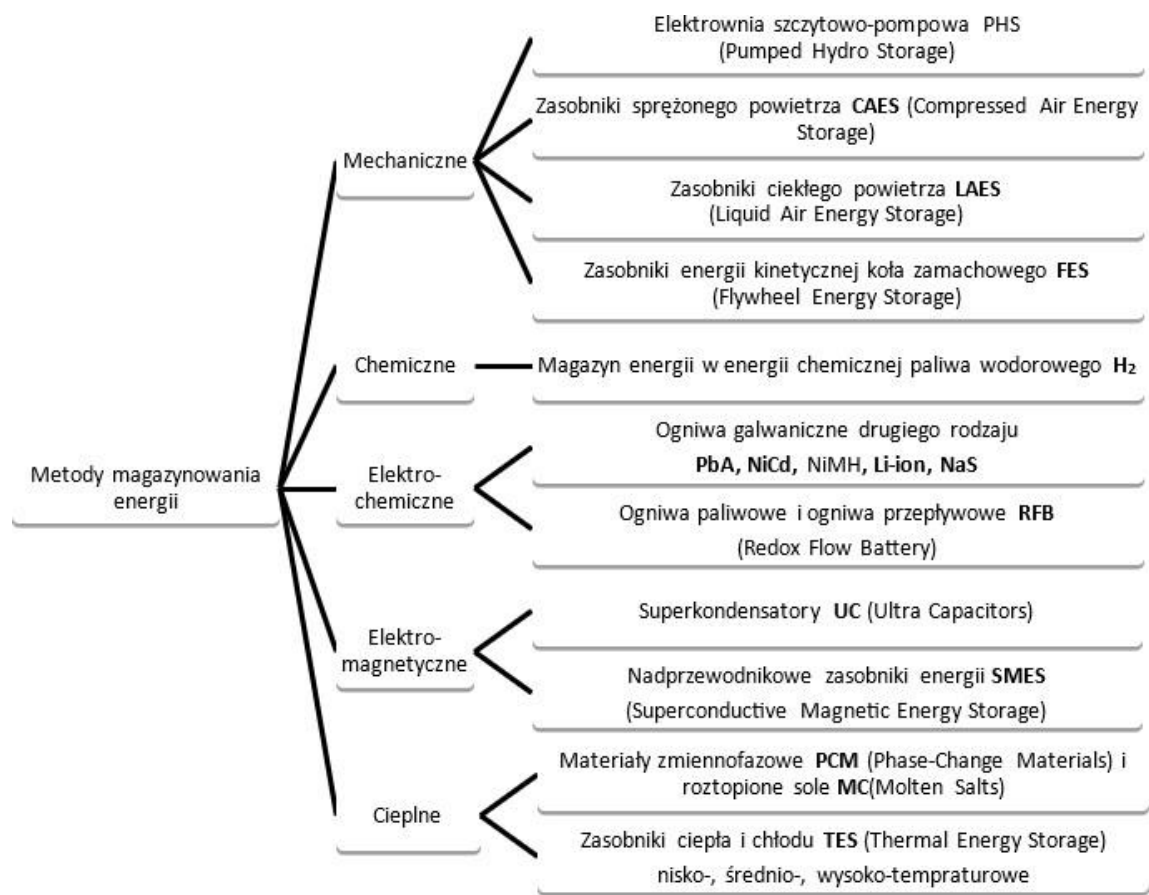
2. Charakterystyka metod magazynowania energii

Technologie magazynowania energii można klasyfikować ze względu na rodzaj wykorzystywanych zjawisk i możemy wyróżnić metody mechaniczne, chemiczne, elektrochemiczne, elektromagnetyczne i cieplne. Szczegółowy podział metod magazynowania energii przedstawiono na rys. 1. Pod względem zastosowania metody można podzielić na stacjonarne, przenośne i wykorzystywane w pojazdach hybrydowych i elektrycznych. Magazyny energii mogą być wykorzystywane jako układy równoważące ilość energii w sieci elektroenergetycznej, bilansujące moc czy poprawiające jakość energii elektroenergetycznej.

2.1 Elektrownie szczytowo-pompowe PHS [1, 2]

Zasada działania polega na gromadzeniu i późniejszym wykorzystywaniu energii potencjalnej wód znajdujących się na różnych wysokościach. W skład elektrowni szczytowo-pompowej wchodzi dwa zbiorniki wodne umieszczone na różnych wysokościach oraz układ hydrogeneratora z pompą. W stanie ładowania woda jest pompowana z dolnego do górnego zbiornika w chwilach nadwyżki produkcji energii elektrycznej. Stan rozładowania polega na napędzaniu turbin wodnych hydrogeneratora podczas przepływu grawitacyjnego wody ze zbiornika górnego do zbiornika dolnego. Jest to najpopularniejszy rodzaj zasobników na świecie. Ograniczeniem tej metody magazynowania energii są uwarunkowania naturalne. Alternatywnym sposobem wykorzystania technologii elektrowni szczytowo-pompowych to wykorzystanie różnicy wysokości nieużytkowanych szybów kopalnianych wyposażonych już w układy odwadniania lub wykorzystanie w zamontowanych na dnie morza sferycznych zbiorników wyposażonych w pompy. W przypadku tego ostatniego podejścia ładowanie polega na aktywnym wypompowywaniu wody ze zbiorników a rozładowanie odbywa się poprzez ponowne wpuszczenie wody do zbiorników na skutek różnicy ciśnienia hydrostatycznego.

Interesującymi rozwiązaniami są także systemy łączące elektrownię szczytowo-pompową bezpośrednio z turbinami wiatrowymi wokół których budowane są zbiorniki na wodę połączone z najbliższym niżej położonym jeziorem.



Rys. 1. Podział metod magazynowania energii [1]

2.2 Zasobniki CAES i LAES [1, 2, 3]

Technologia CAES działa na podobnych zasadach jak elektrownie szczytowo-pompowe. Istotą jest wykorzystanie taniej energii elektrycznej do sprężania powietrza i magazynowania go w zbiornikach o dużej pojemności (m.in. kawerny solne, jaskinie solne lub kopalnie głębinowe). Rozładowanie zasobnika polega na wykorzystaniu zgromadzonego sprężonego powietrza do rozprężenia go w turbo-generatorze wytwarzającym energię elektryczną. Podczas procesu sprężania wytwarzane jest ciepło odpadowe, które w niektórych wariantach zasobników również jest magazynowane i wykorzystywane w procesie rozprężania (magazyny adiabatyczne). W przypadku zasobnika adiabatycznego do ogrzania powietrza w procesie rozprężania wykorzystuje się ciepło ze spalania wybranego paliwa.

Innym rozwiązaniem są zasobniki LAES tania energia elektryczna służy do gromadzenia energii w ciekłym powietrzu. W trakcie cyklu ładowania energia elektryczna służy do sprężania powietrza podobnie jak w przypadku CAES. Aby zmniejszyć pracę sprężarki, powietrze chłodzone jest w chłodnicach międzystopniowych a następnie po procesie sprężania powietrze chłodzone jest w pierwszym etapie przy pomocy wody a następnie w drugim przy pomocy gazu o temperaturze -190°C . Po schłodzeniu powietrze o wysokim ciśnieniu znajduje się już w stanie ciekłym. Aby możliwe było przechowywanie go w zbiornikach o dużej pojemności konieczne jest zmniejszenie ciśnienia ciekłego powietrza. Wraz ze spadkiem ciśnienia spada również jego temperatura przy odparowaniu części jego objętości. Proces umożliwia wykorzystanie zbiorników o objętości 11 razy mniejszej niż w przypadku zasobników CAES.

2.3 Zasobniki energii kinetycznej koła zamachowego FES [1, 2]

Kinetyczne zasobniki energii w postaci kół zamachowych w których możliwa jest dwukierunkowa transformacja energii elektrycznej na energię mechaniczną wirującej bezwładnej masy (rys. 2.). Energia elektryczna wytwarzana jest w procesie wyhamowywania koła zamachowego. Ilość magazynowanej energii rośnie wraz z kwadratem prędkości kątowej bezwładnika i ograniczona jest jedynie od wytrzymałości na rozciąganie stosowanego tworzywa. Energia bezwładnika zależy również od momentu bezwładności, czyli rozkładu masy w wirującym obiekcie.

Energia kinetyczna koła zamachowego zdefiniowana jest następująco:

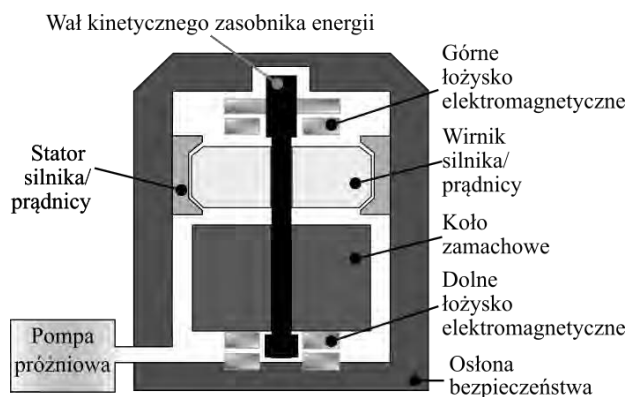
$$E = \frac{I \cdot \omega^2}{2}$$

gdzie:

$I = M \cdot r^2$ - Moment bezwładności pełnego koła zamachowego (M – masa koła zamachowego, r – promień koła zamachowego),

ω – prędkość kątowna.

Najbardziej zaawansowane konstrukcje zasobników opierają się na kołach zamachowych z włókna węglowego ułożyskowanych elektromagnetycznie umieszczonych w obudowie w której utrzymywana jest próżnia o uzyskiwanych sprawnościach mechanicznych rzędu 97%.

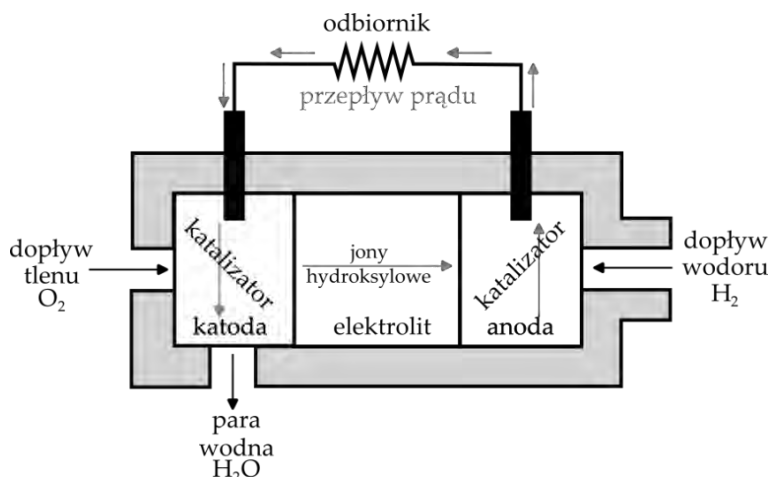


Rys. 2. Budowa szybkoobrotowego kinetycznego zasobnika energii

2.4 Chemiczne magazyny energii i ogniwa paliwowe [1, 2, 4]

Ze względu na to, że wykorzystanie wodoru jako magazynu energii nie wiąże się z bezpośrednią emisją gazów cieplarnianych jest obiektem wzmożonych badań dotyczących jego produkcji, magazynowania i opracowywania układów współspalania wodoru (produktem spalania wodoru jest para wodna) oraz układów ogniw paliwowych w których energia chemiczna wodoru zamieniana jest bezpośrednio na energię elektryczną. Wodór posiada wysokie ciepło spalania 141,9 MJ/kg oraz dużą gęstość energii wynoszącą 143MJ/kg przewyższającą wielokrotnie gęstość energii paliw konwencjonalnych. Aby wodór mógł zostać wykorzystany do magazynowania energii należy go najpierw wytworzyć i najbardziej obiecującym pod względem ekologii jest wykorzystanie technologii Power to Gas w której tzw. zielony wodór wytwarzany w procesie elektrolizy wody z wykorzystaniem energii elektrycznej wytwarzanej z OZE. Wyprodukowany wodór najczęściej magazynowany w zbiornikach wysokociśnieniowych.

Zamiana energii chemicznej na elektryczną odbywa się w ogniwach paliwowych (wodorowych) będących odmianą ogniw elektrochemicznych. Ogniwa takie klasyfikuje się pod względem wykorzystanego rodzaju elektrolitu i temperatury pracy. Elektrolitem może być membrana przewodząca protony (ogniwa PEM), stopione węglany (ogniwa MCFC) oraz zestalony materiał ceramiczny (ogniwa SOFC). Pod względem temperatury pracy ogniwa dzieli się na niskotemperaturowe (PEM do 80°C) oraz wysokotemperaturowe (MCFC 620-670°C i SOFC 550-1000°C). Zasadę działania ogniwa paliwowego przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3. Zasada działania ogniw paliwowych

2.5 Ogniw galwaniczne drugiego rodzaju i przepływowe RFB [1, 2, 5, 6, 7, 8]

Ogniwo galwaniczne drugiego rodzaju (akumulator) to zasobnik energii w którym energia elektryczna gromadzona jest w energii elektrochemicznej ogniw. Ogniwo składa się z dwóch półogniw (elektrod) wykonanych z metali o takich właściwościach, że występuje pomiędzy nimi różnica potencjałów. Elektrody znajdują się w elektrolicie, z którym wchodzi w reakcje elektrochemiczne utleniania i redukcji. Różnica potencjałów napięciowych jest zachowywana podczas separacji galwanicznej ogniwa od odbiornika. Włączenie ogniwa do zamkniętego obwodu elektrycznego spowoduje przepływ ładunków między elektrodami w postaci płynącego w obwodzie prądu. Rozładowanie ogniwa odbywa się kosztem utraty objętości materiały elektrodowego. Akumulatory można wielokrotnie ładować oraz rozładowywać w przeciwieństwie do ogniw galwanicznych pierwotnych (baterii).

Ze względu na zastosowane do budowy ogniw materiały ogniwa można podzielić m.in. na ogniwa:

- kwasowo-ołowiowe (PbA) – najstarsze, niezawodne i tanie o gęstości energii na poziomie 25-50 Wh/kg;
- niklowo-kadmowe (NiCd) – alternatywa do akumulatorów PbA, gęstość energii 40-60Wh/kg,
- niklowo-wodorkowe (NiMH) – gęstość energii 55 - 90 Wh/kg,
- litowo-jonowe (Li-ion) – stosowane powszechnie na rynku samochodów elektrycznych i hybrydowych oraz w instalacjach typu off-grid, gęstość energii 250 Wh/kg ,
- sodowo-siarkowe (NaS) – wykjonane z dwóch tanich i łatwo dostępnych pierwiastków, wymagają wysokich temperatur 300-350°C, wciąż rozwijane, gęstość energii 120 Wh/kg.

Najwyższą sprawnością charakteryzują się ogniwa litowo-jonowe sięgające wartości 98 %. Czas życia akumulatorów wynosi od kilku do maksymalnie kilkunastu lat ale głównie są ograniczone przez liczbę cykli ładowania i rozładowania. Głównym kierunkiem rozwoju elektrochemicznych magazynów energii są próby zwiększenia ich pojemności elektrochemicznej jednocześnie przy zmniejszeniu ich masy. Akumulatory są neutralne dla środowiska naturalnego podczas ich prawidłowego stosowania, lecz potrzeba dodatkowego nakładu energetycznego do ich wytworzenia i utylizacji.

W dziedzinie akumulatorów obecnie największego potencjału rozwoju upatruje się w bateriach przepływowych VFRB, z powodu o wiele większej żywotności niż pozostałe akumulatory. Energię elektryczną uzyskuje się na skutek przepływu jonów metali, a katodę i anodę zastąpiono dwoma roztworami soli metali w osobnych obiegach rozdzielonych membraną, która stanowi 1/3 kosztu ogniwa. Ilość cykli ładowania jest prawie nieograniczona, a akumulatory posiadają stosunkowo wysoką moc na wyjściu.

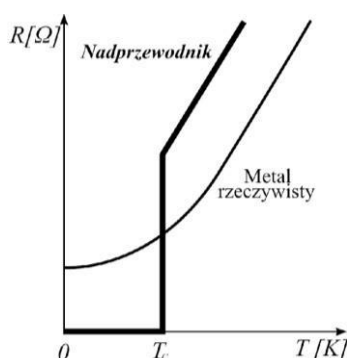
2.6 Superkondensatory

Superkondensatory, podobnie jak tradycyjne kondensatory, gromadzą energię elektryczną w ładunku elektrycznym gromadzonym na powierzchni dwóch elektrod oddzielonych dielektrykiem. W Przypadku superkondensatorów powierzchnie elektrod są wielokrotnie większe ze względu na bardzo porowatą strukturę. Umożliwia to gromadzenie dużo większej ilości ładunku przy zachowaniu podobnych wymiarów. Istotną cechą jest szybki czas ich ładowania i rozładowania a pojemność energii zależy proporcjonalnie do powierzchni stosowanych okładek kondensatora.

Superkondensatory zdolne są zasilać odbiorniki dużym prądem rzędu kilku tysięcy amperów co predestynuje je do zaspokojenia szczytowego zapotrzebowania w energię elektryczną. Sprawność superkondensatorów się 97% z minimalnym czasem reakcji rzędu milisekund i stosuje się je do poprawy jakości zasilania.

2.7 Nadprzewodnikowe zasobniki energii [9, 10, 11]

Nadprzewodnictwo to zjawisko, które można zaobserwować dla pewnej grupy materiałów zwanych nadprzewodnikami, polegające na całkowitym zaniku ich oporu elektrycznego (rezystancji) – rys. 4. oraz wypierania z ich objętości oddziałującego na nie zewnętrznego pola magnetycznego (efekt Meissnera). Zjawisko to objawia się poniżej pewnej temperatury krytycznej T_c i zostało po raz pierwszy zaobserwowane w 1911 przez badacza Heike Kamerlingha Onnesa.



Rys. 4. Zależność rezystancji od temperatury dla materiałów nadprzewodnikowych i rzeczywistych

Stan nadprzewodzący może zostać zniszczony przy oddziaływaniu zewnętrznego pola magnetycznego o określonej wartości indukcji magnetycznej. Przejście w stan nadprzewodnictwa może być uwarunkowane również występowaniem innych czynników takich jak np. bardzo wysokie ciśnienie bądź obserwuje się go tylko dla bardzo cienkich warstw materiałów. Ze względu na temperaturę przejścia w stan nadprzewodzący rozróżnia się nadprzewodniki niskotemperaturowe (poniżej temperatury 77 K) oraz wysokotemperaturowe (powyżej temperatury 77 K). Dużym przyszłościowym osiągnięciem inżynierii materiałowej będzie osiągnięcie materiału wykazującego stan nadprzewodzenia w temperaturze standardowej 293,15 K. Nawet obecne najwyższe osiągnięte temperatury w których zaobserwowano zjawisko nadprzewodnictwa bez stosowania wysokich ciśnień (nadprzewodnik miedziowy $\text{Hg}_{12}\text{Tl}_3\text{Ba}_{30}\text{Ca}_{30}\text{Cu}_{45}\text{O}_{127}$ – 138 K) sprawiają, że wykorzystanie materiałów nadprzewodnikowych jest nieopłacalne w masowych zastosowaniach.

Gromadzenie energii elektrycznej w polu magnetycznym odbywa się podczas przepływu prądu stałego w obwodzie uzwojenia nadprzewodnikowego elektromagnesu. Po odjęciu zasilania płynący w uzwojeniu prąd nie zanika, zgromadzona energia utrzymuje się w uzwojeniu przez długi czas i może zostać wykorzystana do zrealizowania zwiększonego zapotrzebowania sieci elektroenergetycznej. Obecnie zastosowane komercyjnie nadprzewodnikowe zasobniki energii SMES (Superconducting Magnetic Energy Storage) służą głównie jako elementy kompensacyjne w chwilach nadmiaru i niedoboru mocy w sieci.

Zasobnik SMES zbudowany jest co do zasady z trzech elementów:

- uzwojenia wykonanego z nadprzewodnika,
- układu chłodzenia (kriostatu),
- systemu formowania napięcia (układu konwersji mocy).

Tab. 1. Przykładowe parametry pracy zasobnika SMES

Parametr	Oznaczenie	Wartość parametru, (jednostka)
Energia	E	2.1, (MJ)
Prąd znamionowy	I	1000, (A)
Średnia pobierana moc	P _i	200, (kW)
Maksymalna pobierana moc	P _n	800, (kW)
Czas rozładowania	T	> 8, (s)
Napięcie	U	800, (V)
Indukcja magnetyczna	B	4.5, (T)
Indukcyjność uzwojenia	L	4.1, (H)
Średnica elektromagnesu	D	760, (mm)
Wymiar pionowy	H	600, (mm)

Elektromagnes nadprzewodnikowy może zostać wykonany w postaci solenoidu, którego charakteryzuje większa pojemność energii na jednostkę przewodu niż w alternatywnym wykonaniu w postaci elektromagnesu toroidalnego. Zaletą tego ostatniego jest natomiast to, że wyindukowane pole magnetyczne ogranicza się całkowicie przestrzeni zajmującej przez rdzeń ferromagnetyczny na którym nawinięto uzwojenie. W przypadku solenoidu następuje linie pola magnetycznego przebiegają poza obszarem samego uzwojenia co powoduje niekorzystne oddziaływanie strumienia rozproszenia magnetycznego na środowisko.

Ilość zgromadzonej w uzwojeniu energii wyrażona jest wzorem:

$$E = \frac{L \cdot I^2}{2}$$

gdzie:

- E – zgromadzona energia [J],
- L – indukcyjność uzwojenia [H],
- I – natężenie stałego prądu elektrycznego [A]

Kluczową zaletą nadprzewodnikowych zasobników energii jest bardzo wysoka sprawność konwersji energii wynosząca minimum 95% - ewentualne straty wynikają z procesu konwersji prądu zmiennego na stały i odwrotnie.

Wśród obecnie realizowanych przemysłowych projektów zastosowań tych zasobników wyróżnia się układy typu μ SMES – gromadzona energia rzędu MJ (w fazie komercjalizacji), zasobniki w fazie konstrukcyjnej i projektowej – gromadzona energia rzędu GJ oraz zasobniki w fazie badań z zastosowaniem nadprzewodników wysokotemperaturowych o energiach rzędu kJ. Kluczowym celem jest obniżenie kosztów poprzez zastosowanie nowych nadprzewodników wysokotemperaturowych i wysoko sprawnej energoelektroniki o wysokiej sprawności pracy w niskich temperaturach.

2.8 Materiały zmiennofazowe (PCM) [1, 2]

Materiały zmiennofazowe PCM to substancje lub mieszaniny substancji charakteryzujące się występowaniem przemiany fazowej w założonym zakresie temperatur, pozwalając dzięki niej w sposób odwracalny magazynować i oddawać ciepło. Temperatura tych substancji pozostaje stała do momentu zakończenia tej przemiany.

Funkcjonalną cechą materiału zmiennofazowego jest, by ciepło jego przemiany fazowej było możliwie jak największe, a jego przewodnictwo cieplne było możliwie jak najmniejsze.

Ich rolą jest głównie stabilizacja temperatury układu i kompensacja zmiennych warunków termicznych układu w kontakcie z otoczeniem zewnętrznym. Wśród wykorzystywanych materiałów fazowych możemy wyróżnić parafiny, roztopione sole i metale o niskiej temperaturze topnienia.

Porównanie metod magazynowania energii

3. Porównanie metod magazynowania energii [2]

Każda z metod magazynowania energii cechuje się pewnymi charakterystykami technicznymi i kosztami, które należy ponieść, aby można je było w tym celu wykorzystać (tab. 1.) Najważniejsze wady i zalety każdej z opisanej metod zestawiono w tab. 3.

Tab. 2. Charakterystyki techniczne i koszty metod magazynowania energii

Metoda magazynowania energii	Moc [MW]	Żywotność [lata]	Gęstość energii [Wh/l]	Sprawność [%]	Koszty jednostkowe energii [USD/kWh]
Elektrownie szczytowo-pompowe PHS	30-5000	30-60	0.5-2	70-85	5-85
Zasobniki CAES	>300	20-40	2-6	42-54	2-120
Zasobniki LAES	15-400	>30	80-120	55-62	200-450
Zasobniki energii kinetycznej koła zamachowego FES	0.1-20	15-20	20-80	89-95	1000-10000
Ogniwa paliwowe	0-50	5-20	500-3000	20-55	2-35
Ogniwa galwaniczne drugiego rodzaju Li-ion	0-100	5-15	150-500	75-97	75(PbA)- 1500(NiCd, RFB)
ogniwa przepływowe RFB	0.02-30	5-10	16-33	65-85	150-1000
Superkondensatory	0.01 - 10	5-15	2-6		3000-14 000
Nadprzewodnikowe zasobniki energii SMES	0.1 – 10	20-30	0.2-6	95-97	5 000-72 000
PCM/MS	<50MW	do 25	150-200	60-97	16-220

Tab. 3. Najważniejsze wady i zalety wybranych magazynów energii

Metoda magazynowania energii	Wady	Zalety
Elektrownie szczytowo-pompowe PHS	Gęstość energii zależna od słupa wody, potrzeba relatywnie dużych zbiorników, uzależniona od ograniczeń geograficznych	Potencjał magazynowa energii na dużą skalę, wysoka gęstość mocy, długotrwały czas rozładowania, korzystny wpływ na funkcjonowanie sieci elektroenergetycznej
Zasobniki CAES	W celu zapewnienia odpowiedniej gęstości energii potrzeba bardzo dużej objętości zbiorników, geologiczne ograniczenia stosowania	Potencjał magazynowa energii na dużą skalę, wysoka gęstość mocy, długi czas rozładowywania, korzystny wpływ na funkcjonowanie sieci elektroenergetycznej
Zasobniki LAES	Niższa sprawność magazynowania w porównaniu do elektrowni szczytowo-pompowych	Potencjał magazynowa energii na dużą skalę, wysoka gęstość mocy, długi czas rozładowywania, korzystny wpływ na

		funkcjonowanie sieci elektroenergetycznej, potrzeba 11 razy mniejszej objętości zbiorników w porównaniu do CAES
Zasobniki energii kinetycznej koła zamachowego FES	Stosunkowo niska pojemność energetyczna, wrażliwość na drgania, wydzielanie dużej ilości ciepła, magazynowanie realizowane w sposób krótkoterminowy (kilka godzin)	Wysoka gęstość mocy i łatwa skalowalność dla zastosowań krótkoterminowych przy współpracy z siecią elektroenergetyczną, kompaktowa budowa, wysoka sprawność
Ogniwa paliwowe	Wymagana jest duża czystość wodoru, wykorzystanie metali szlachetnych jako katalizatorów w ogniwach PEM	Bezpośrednia konwersja energii chemicznej na prąd elektryczny, modułowa konstrukcja umożliwiająca skalowanie mocy układów, brak elementów ruchomych
Ogniwa galwaniczne drugiego rodzaju Li-ion	Ograniczona pojemność w niskich temperaturach, podczas przekroczenia maksymalnych prądów ładowania podatne na wybuch	Duża baza produkcyjna, wysoka gęstość energii, perspektywiczna obniżka cen
Ogniwa przepływowe RFB	Niższa gęstość energii w porównaniu do akumulatorów Li-ion, elektrolit na bazie kwasu, spadek sprawności podczas szybkiego ładowania	Dłuższa żywotność w stosunku do ogniw galwanicznych drugiego rodzaju, bezpieczeństwo użytkowania, skalowalność
Superkondensatory	Niższa gęstość energii na jednostkę masy 5Wh/kg vs Li-ion250Wh/kg, zjawisko samorozładowania	Wysoka gęstość mocy, możliwość szybkiego ładowania, niezawodne działanie w niskich temperaturach, skalowalność, wysoka sprawność, odporność na zwarcia
Nadprzewodnikowe zasobniki energii SMES	Wysokie koszty inwestycyjne, konieczność ciągłego chłodzenia do bardzo niskich temperatur, samorozładowanie 10-15%/dzień, niska gęstość energii, zagrożenie infrastruktury i ludzi spowodowane silnym polem magnetycznym	Wysoka sprawność 95-98%, wysoka gęstość mocy, brak ruchomych części mechanicznych, odpowiedź układu na zapotrzebowanie może być zrealizowana w ciągu milisekund
PCM	Parafiny nie mogą być stosowane z plastikowymi pojemnikami, niska dolna temperatura zapłonu 108-170°C. W przypadku hydratów soli występuje intensywne chłodzenie, żrące dla metali	Parafiny nie korodują, nietoksyczne dostępne komercyjnie na dużą skalę Hydraty soli wysokie ciepło topnienia do 29 kJ/kg niski koszt Metale o niskiej temperaturze topnienia: niepalne, wysoka temperatura wrzenia >2000°C, mały wzrost objętości przy zmianie fazy

4. Podsumowanie

Obserwowana tendencja wzrostowa udziału odnawialnych źródeł energii w produkcji energii elektrycznej powoduje konieczność opracowania i stworzenia infrastruktury zapewniającej efektywne przechowywanie nadwyżek energii. Scharakteryzowane w pracy metody magazynowania energii mają bardzo duży potencjał rozwoju. Scharakteryzowano oraz dokonano porównania wielu metod magazynowania energii z szczególnym uwzględnieniem wykorzystania nadprzewodnikowych zasobników energii. Ze względu na największe w porównaniu do innych metod koszty nadprzewodnikowych zasobników energii na obecną chwilę ograniczają możliwość wykorzystania ich na dużą skalę. Wszystkie rozwiązania nadprzewodnikowych zasobników energii są albo w fazie projektowej bądź w fazie rozwojowej. Największym problemem jest konieczność chłodzenia układów do bardzo niskich temperatur. Trwa wiele prac badawczych nad opracowaniem nowych materiałów nadprzewodnikowych, których największym osiągnięciem byłby materiał o właściwościach nadprzewodzących w temperaturze pokojowej. Póki co jedynie materiały poddane bardzo wysokim ciśnieniom wykazują właściwości nadprzewodzące w wyższych temperaturach. Obserwuje się

wzrost liczby prac badawczych nad wykorzystaniem nadprzewodników wysokotemperaturowych, które znacząco obniżają koszty eksploatacji w porównaniu do nadprzewodników niskotemperaturowych. Niewątpliwą zaletą tych zasobników jest bardzo wysoka sprawność konwersji energii rzędu 95-97%, wysoka gęstość mocy i bardzo szybka odpowiedź układu na zapotrzebowanie na poziomie milisekund. Obecnie opracowane rozwiązania służą przede wszystkim poprawie jakości energetycznej zapewniając stabilne warunki przy nagłych zmianach częstotliwości i napięcia. Przyszłościowych zastosowań upatruje się do szybkiego przywrócenia działania elektrowni po wystąpieniu przeciążenia sieci bez dodatkowego zewnętrznego zasilania. Wykorzystanie nadprzewodnikowych zasobników energii do magazynowania energii jest ograniczone ze względu na wysokie koszty i niedojrzałość technologii. W związku z ogólnym postępowaniem technologicznym można spodziewać się podwyższenia sprawności magazynowania energii w każdej ze scharakteryzowanej technologii.

Podziękowanie

Praca została sfinansowana z subwencji na utrzymanie i rozwój potencjału badawczego Młodzi Naukowcy Politechniki Śląskiej 08/050/BKM23/0322.

Literatura

- [1] C. Mostert, B. Ostrander, S. Bringezu, T.M. Kneiske, *Comparing Electrical Energy Storage Technologies Regarding Their Material and Carbon Footprint*, *Energies*, 11, 2018, 3386; doi:10.3390/en11123386.
- [2] *Dostępne i przyszłe formy magazynowania energii*, Raport fundacji WWF 2020, Warszawa 2020, https://www.wwf.pl/sites/default/files/2020-09/Magazynowanie%20energii%20-%20PL%20FINAL_0.pdf, 04.12.2023.
- [3] M. Puchta, J. Bard, C. Dick, D. Hau, B. Krautkremer, F. Thalemann & H. Hahn, *Development and testing of a novel offshore pumped storage concept for storing energy at sea – StEnSea*, *Journal of Energy Storage*, 14, 2017, 271–275.
- [4] L. Schlapbach, A. Züttel, *Hydrogen-storage materials for mobile applications*, *Nature*, 414, 2001, 353–358.
- [5] Czerwiński, J. Wróbel, J. Lach, K. Wróbel, P. Podsadni, *The charging-discharging behavior of the lead-acid cell with electrodes based on carbon matrix*, *J. Solid State Electrochem.*, 22, 2018, 2703.
- [6] G.J. Maya, A. Davidson, B. Monahov, *Lead batteries for utility energy storage: A review*, *Journal of Energy Storage*, 15, 2018, 145–157.
- [7] K. Liu, Y. Liu, D. Lin, A. Pei, Y. Cui, *Materials for lithium-ion battery safety*, *Science Advances*, 4, 2018, 9820.
- [8] D. Kumara, S.K. Rajouria, S.B. Kuhar, D.K. Kanchan, *Progress and prospects of sodium-sulfur batteries: A review*, *Solid State Ionics*, 312, 2017, 8–16.
- [9] X. Luo, J. Wang, M. Dooner, J. Clarke, *Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation*, *Applied Energy*, 137, 2015, 511–536.
- [10] P. Mukherjee, V.V. Rao, *Design and development of high temperature superconducting magnetic energy storage for power applications – A review*, *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 563, 2019, 67–73.
- [11] T. Janowski, B. Kondratowicz-Kucewicz, J. Kozak, S. Kozak, M. Majka, H. Malinowski, P. Surdacki, G. Wojtasiewicz, *Nadprzewodnikowe zasobniki energii*, Wyd. Drukarnia Liber Duo s.c., Lublin 2007.

Metody oczyszczania i regeneracji gleby

Aleksandra Kowalczyk ¹, Marcin Landrat ¹, Max Lewandowski ¹

¹Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, ul. Stanisława Konarskiego 18, 44-100 Gliwice

Streszczenie

Gleba stanowi jedną z najcenniejszych wartości dla człowieka. Stanowi ona pomost pomiędzy ziemią, powietrzem i wodą oraz największe środowisko życia dla organizmów występujących w biosferze. Bardzo ważnym jest, aby polityka planowania regionalnego uwzględniała właściwości przyrodnicze gleb oraz aktualne i przyszłe potrzeby społeczności. W celu zapewnienia racjonalnego użytkowania muszą być prowadzone interdyscyplinarne badania naukowe, a ochronie tego zasobu należy poświęcać wiele uwagi i troski na wszystkich istniejących poziomach edukacji. W przypadku gleb, procesami umożliwiającym redukcję stężeń wielu zanieczyszczeń są rekultywacja i remediacja, czyli działania mające na celu przywrócenie zaburzonej przez człowieka równowagi w przyrodzie. Oczyszczanie środowiska z wykorzystaniem metod biologicznych może stanowić obiecującą alternatywę dla metod konwencjonalnych. Należy jednak pamiętać, że tego typu działania są nadal w fazie badań, jednak na podstawie doświadczeń już przeprowadzonych można stwierdzić, że rezultaty i prognozy na przyszłość są obiecujące.

Słowa kluczowe: gleba, ochrona środowiska, rekultywacja, remediacja, fitoremediacja

1. Wstęp

Wraz z postępowaniem cywilizacyjnym i technologicznym na przestrzeni dziejów można zaobserwować ciągłe, postępujące zmiany w równowadze ekologiczno-gospodarczej. Równoległe z rozwojem nauki i świadomości ekologicznej coraz większy nacisk kładzie się na ochronę przyrody, redukcję emisji gazów i pyłów do atmosfery, ograniczanie negatywnego wpływu na jakość wód czy właściwą gospodarkę odpadami i eksploatację surowców i zasobów naturalnych. Działania te są jednak w dużym stopniu uzależnione od sytuacji gospodarczej w danym regionie i nie zawsze pozwalają na szybką i skuteczną poprawę sytuacji ekologicznej. Jednym z najbardziej różnorodnych a jednocześnie stale narażonych na zanieczyszczenia związane z działalnością człowieka środowisk jest gleba. Jako ekosystem wykazuje ona najmniejszą zdolność regeneracji. [1]

2. Gleba jako zasób i element środowiska

Gleba jest ogólnie definiowana jako najbardziej zewnętrzna warstwa skorupy ziemskiej składająca się z cząsteczek mineralnych, materii organicznej, wody, powietrza i organizmów żywych. Stanowi ona pomost pomiędzy ziemią, powietrzem i wodą oraz największe środowisko życia dla organizmów występujących w biosferze. Urodzajna, nadająca się do uprawy gleba jest bezcennym skarbem i podstawą egzystencji ludzi na całej ziemi. Intensywna gospodarka człowieka może powodować niszczenie i zanieczyszczenie gleb, przez co powierzchnia ziemi uprawnej na świecie zmniejsza się co roku o około 1%. Przywrócenie gruntem wartości użytkowej jest procesem trudnym i długotrwałym. W naturalnych warunkach na wytworzenie 1 cm gleby potrzeba 100–500 lat. Gleba stanowi jedną z najcenniejszych wartości dla człowieka. Umożliwia życie na Ziemi roślinom, zwierzętom i człowiekowi. Jest cennym źródłem materii organicznej, która łatwo ulega niszczeniu, a jej zasoby są niemal niemożliwe do odtworzenia. Warto zwrócić uwagę, że gleby są wykorzystywane nie tylko dla celów rolniczych, ale również przemysłowych, rekreacyjnych i innych. Bardzo ważne jest, aby polityka planowania regionalnego uwzględniała właściwości przyrodnicze gleb oraz aktualne i przyszłe potrzeby społeczności. W celu zapewnienia racjonalnego użytkowania muszą być prowadzone interdyscyplinarne badania naukowe, a ochronie tego zasobu należy poświęcać wiele uwagi i troski na wszystkich istniejących poziomach edukacji. [2]

Ze względu na swoje właściwości sorpcyjne gleby pochłaniają wiele zanieczyszczeń, które przenikają do nich w kilku postaciach:

- stałej np. popioły, osady, metale ciężkie,
- ciekłej – ścieki odprowadzane do zbiorników wodnych i przedostające się wraz z wodą do gleby, nawozy sztuczne,
- gazowej – gazy pochłaniane przez glebę lub najpierw rozpuszczane przez wodę, a potem wraz z nią

przedostające się do gleby.

O zanieczyszczeniu gleby mówi się w przypadku, kiedy substancje chemiczne występują w niej w ilościach przekraczających ich typową lub określoną w prawie zawartość i powodują zmiany właściwości gleby niepozwalające na normalne jej użytkowanie. Główne źródła zanieczyszczeń gleby wywołane działalnością człowieka można podzielić na kilka podstawowych grup:

- przemysłowe, związane z rozwojem i funkcjonowaniem przemysłu wydobywczego, energetycznego, hutniczego, chemicznego,
- rolnicze, powodowane przez zbyt intensywne nawożenie, czy nadmierne stosowanie pestycydów
- komunalne, do których można zaliczyć wytwarzane ścieki i odpady stałe,
- komunikacyjne, związane ze związkami toksycznymi i metalami ciężkimi zawartymi między innymi w spalinach, czy też sól, którą posypuje się oblodzone nawierzchnie dróg.

Zanieczyszczenie gruntów i gleb jest problemem globalnym. Powietrze i woda mogą przenosić zanieczyszczenia – w tym związki azotu i drobne fragmenty tworzyw sztucznych – po całym świecie i osadzać je na powierzchniach lądowych. Zanieczyszczenia znajdują się nawet na najwyższych szczytach górskich i najbardziej oddalonych plażach. Można wymienić szereg skutków zanieczyszczenia gleb:

- zasolenie, niewłaściwy odczyn (alkalizacja lub zakwaszenie), którym towarzyszy wymywanie w głąb profilu składników pokarmowych,
- pogorszenie się struktury gleby – przesuszenie lub zamulenie,
- obniżenie urodzajności gleby w wyniku zmian jej właściwości fizycznych, chemicznych i mikrobiologicznych,
- negatywny wpływ zanieczyszczeń gleby na rozwój roślin oraz organizmów na wyższych poziomach łańcucha troficznego (na zwierzęta i ludzi),
- niszczenie walorów ekologicznych i estetycznych szaty roślinnej,
- korozja fundamentów budynków i konstrukcji inżynierskich [2].

Aby odpowiedzieć na wszystkie wyzwania związane z utratą własności gleby istotne jest podjęcie szeregu zabiegów ochronnych i naprawczych. Obejmują one nie tylko pewien zakres prac rolniczych, ale również ochronę prawną i edukację, umożliwiające złagodzenie lub odwrócenie negatywnego wpływu działalności człowieka. Do głównych działań podejmowanych w celu ochrony gleb należą:

- prawidłowa gospodarka rolna z zastosowaniem głównie nawozów naturalnych, racjonalne stosowanie nawozów sztucznych oraz środków ochrony roślin,
- zapobieganie erozji, obejmujące działania melioracyjne, zadrzewienia śródpolne, zalesianie nieużytków,
- zapobieganie zanieczyszczaniu gleby pochodzącemu ze źródeł komunalnych, ograniczenie ilości odpadów i właściwa gospodarka (segregacja odpadów, kompostowanie, zbiórka odpadów niebezpiecznych) oraz oczyszczanie ścieków,
- ograniczanie przemysłowych źródeł zanieczyszczenia gleb, uwzględniające stosowanie nowoczesnych technologii przyjaznych środowisku oraz właściwą gospodarkę odpadami poprodukcyjnymi,
- oczyszczanie gleb z substancji toksycznych oraz odkwaszanie zakwaszonych gleb, wykorzystanie procesów rekultywacji i remediacji. [3]

3. Rekultywacja i remediacja

W przypadku gleb, procesami umożliwiającym redukcję stężeń wielu zanieczyszczeń w środowisku są rekultywacja i remediacja, czyli działania mające na celu przywrócenie zaburzonej przez człowieka równowagi w przyrodzie.

Rekultywacja stanowi szeroki zakres działań, które polegają na zmniejszeniu ilości substancji niebezpiecznych dla środowiska lub ograniczeniu rozprzestrzeniania się tych substancji. Zgodnie z rządowym Poradnikiem Dla Doradców Rolnych, rekultywacja polega na nadaniu lub przywróceniu gruntom zdegradowanym albo zdewastowanym wartości użytkowych lub przyrodniczych przez właściwe ukształtowanie rzeźby terenu,

poprawienie właściwości fizycznych i chemicznych, uregulowanie stosunków wodnych, odtworzenie gleb, umocnienie skarp oraz odbudowanie lub zbudowanie niezbędnych dróg. [4] Remediacja jest częścią rekultywacji. Stanowi wąski obszar działań naprawczych, dotyczy zanieczyszczeń wód, gleb i ziemi. Podejmowane działania mają na celu zmniejszenie lub wyeliminowanie ilości zanieczyszczeń (substancji niebezpiecznych) wprowadzanych na powierzchnię ziemi w wyniku działalności człowieka, tak aby teren ten nie stanowił już zagrożenia dla zdrowia ludzi, roślin i zwierząt. Zgodnie z Prawem Ochrony Środowiska, remediacja to poddanie gleby, ziemi i wód gruntowych działaniom mającym na celu usunięcie lub zmniejszenie ilości substancji powodujących ryzyko, ich kontrolowanie oraz ograniczenie rozprzestrzeniania się, tak aby teren zanieczyszczony przestał stwarzać zagrożenie dla zdrowia ludzi lub stanu środowiska, z uwzględnieniem obecnego i, o ile jest to możliwe, planowanego w przyszłości sposobu użytkowania terenu; remediacja może polegać na samooczyszczaniu, jeżeli przynosi największe korzyści dla środowiska. [5]

Można wyróżnić kilka charakterystycznych metod remediacji:

- Metody fizyczne, których zaletą jest krótki czas oczyszczania, natomiast w dużej mierze wpływają one na zmianę własności gleby i są kosztowne w zastosowaniu. Zaliczyć do nich można sortowanie, elektrooczyszczanie, czy wydobywanie i składowanie zanieczyszczonego gruntu.
- Metody termiczne, do których zaliczany jest szereg procesów nisko lub wysokotemperaturowych, takich jak odparowanie, spalanie czy zeszklenie.
- Metody chemiczne, które umożliwiają zmianę właściwości chemicznych i fizycznych zanieczyszczeń lub ich degradację. Wśród nich wyróżnić można chemiczne utlenianie i redukcję, solidyfikację oraz wymywanie.
- Metody elektrochemiczne, stanowiące połączenie wymienionych wcześniej metod chemicznych z elektrooczyszczaniem.
- Metody biologiczne, czyli szereg procesów wykorzystujących mikroorganizmy oraz rośliny wyższe wykazujące zdolności immobilizacji, akumulacji oraz degradacji zanieczyszczeń. Zaliczyć do nich można między innymi bioremediację i fitoremediację.

Natomiast biorąc pod uwagę miejsce prowadzenia działań remediacyjnych możemy ogół stosowanych metod podzielić na dwie grupy:

- Metody *in situ*, charakteryzujące się przeprowadzaniem procesu remediacji w miejscu występowania zanieczyszczenia, bez przemieszczania gruntu.
- Metody *ex situ*, polegające na oddzieleniu oczyszczanego gruntu poprzez wywiezienie go do dalszego zagospodarowania poza terenem jego wytworzenia oraz zastąpienie go nawiezioną czystą glebą. [6]

W ostatnich latach duże nadzieje wiąże się z biologicznymi metodami oczyszczania środowiska. Fitoremediacja oraz bioremediacja są uznawane za metody efektywne, nieinwazyjne i stanowiące ekologiczną alternatywę dla ingerujących w ekosystem metod fizycznych. W przypadku fitoremediacji na całokształt metody składają się procesy akumulacji i transportu zanieczyszczeń w organizmach roślin oraz ich detoksyfikacja. Metoda wykorzystuje między innymi zjawisko fitoakumulacji, czyli potencjału pewnej grupy roślin (nazywanych hiperakumulatorami) do absorbowania dużych zawartości zanieczyszczeń, zwłaszcza metali ciężkich. W przypadku tych gatunków stężenie metali toksycznych może być nawet tysiąc razy wyższe w porównaniu z innymi roślinami. Fitoremediacja obejmuje immobilizację jonów przez redukcję związkami chelatującymi, pobieranie zanieczyszczeń z gleby przez korzenie roślin, następnie transport oraz redystrybucję do tkanek oraz odkładanie się w określonym czasie w komórkach. W kolejnym etapie tej metody rośliny są zbierane i usuwane, a sam proces może być wielokrotnie powtarzany aż do uzyskania pożądanego efektu, zapewniając tym samym trwałe usunięcie zanieczyszczeń. Wśród często wykorzystywanych roślin akumulujących wymienić można między innymi:

- pałkę szerokolistną – pochłania arsen, kadm, chrom, kobalt, nikiel i mangan,
- słonecznik zwyczajny – pochłania arsen, kadm i nikiel,
- rdest ptasi – pochłania rtęć,
- złotokap pospolity – pochłania i stabilizuje ołów,
- wierzbicę wiciową – efektywnie akumuluje w biomasie rtęć, kadm, ołów, chrom, miedź, nikiel, cynk.

Warto w przypadku tej metody zwrócić również uwagę na popularny trend tworzenia na obszarach miejskich kwietnych łąk jako obszarów sprzyjających bytowaniu zapylaczy. Tego typu działanie może również stanowić

atrakcyjną metodę wprowadzania lokalnej fitoremediacji. Dodatkowo, zebraną biomasę z terenów zanieczyszczonych nadmierną ilością metali ciężkich można suszyć i spalać w postaci peletu lub poddać fermentacji i uzyskać w ten sposób biogaz, co umożliwi uzyskanie dodatkowego, alternatywnego surowca energetycznego, natomiast metale mające dużą wartość rynkową można innymi metodami odzyskać. [7,8]

Przeprowadzone w 2018 roku Arabii Saudyjskiej badania związane między innymi z oceną zdolności trzciny pospolitej (*Phragmites australis*) do usuwania kadmu, ołowiu i niklu z zanieczyszczonej wody oraz oszacowaniem wzorca akumulacji tych metali w korzeniach, pędach i liściach rośliny przyniosły obiecujące rezultaty. Doświadczenie przeprowadzono w głębokowodnym systemie hydroponicznym z określonymi stężeniami metali ciężkich (5 mg/l). Wykazano, że dla badanej rośliny w ciągu sześciu tygodni prowadzenia badań usunięto 93% kadmu, 95% ołowiu i 84% niklu z systemu. Dodatkowo nie stwierdzono istotnego wpływu pH na usuwanie kadmu, z wyjątkiem pH 10, które skutkowało nieznacznie zmniejszonym przebiegiem procesu. Nie zaobserwowano również większego wpływu pH na usuwanie ołowiu, ale zaobserwowano zwiększone usuwanie niklu przy pH 10 (usunięcie 93%). Najważniejszymi mechanizmami wykorzystywanymi przez roślinę były prawdopodobnie fitostabilizacja oparta na biologicznym współczynniku koncentracji (BCF) – stosunku zawartości metali w korzeniach roślin do gleby – oraz współczynniku translokacji (TF) – stosunku stężenia metalu w pędach rośliny do korzeni. [9]

Innym przykładem mogą być badania przeprowadzone w roku 2023 w Turcji z wykorzystaniem brokułu (*Brassica oleracea var. italica*) jako rośliny wykazującej zdolność akumulacji dużych ilości chromu, kadmu i ołowiu. W doświadczeniu skupiono się szczególnie na przydatności brokułów jako rośliny hiperakumulatorowej do rekultywacji gleb zanieczyszczonych tymi metalami ciężkimi w wyniku działalności przemysłowej, wpływu dużej gęstości zaludnienia i intensywnego ruchu drogowego. Wyniki przeprowadzonych badań wykazały skuteczność tych roślin zwłaszcza w usuwaniu ołowiu. Poza tym wykazano niezwykłą zdolność do akumulowania go, szczególnie w górnych partiach rośliny, natomiast chrom skupiał się w większej ilości w korzeniach. Dzięki tym właściwościom brokuł mógłby być wykorzystywany jako hiperakumulator w fitoremediacji. [10]

W przypadku badań przeprowadzonych w Chinach w tym samym roku z wykorzystaniem wulpii mysiego ogona (*Vulpia myuros*) skupiono się na wykorzystaniu badanej rośliny w warunkach hydroponicznych do usuwania glifosatu (związek organiczny z grupy fosfonianów, w herbicydach najczęściej występuje w postaci soli amonowej lub sodowej, stosowany do zwalczania chwastów, zwłaszcza w uprawach modyfikowanych genetycznie, które mają gen odporny na jego działanie). Doświadczenia hydroponiczne wykazały, że glifosat był pobierany bezpośrednio do wolnej przestrzeni wewnątrz korzenia rośliny, następnie w sposób ciągły transportowany z korzenia do liści oraz gromadził się i rozkładał w częściach nadziemnych. Po 30 dniach 99% glifosatu w pożywce zostało wchłonięte, 80% całkowitego glifosatu (w pożywce i w roślinie) uległo rozkładowi, a 20% pozostało w układzie, z czego 17% znajdowało się w liściach, 2% w korzeniach i 1% w hydroponicznej pożywce. Podczas degradacji stężenie głównego metabolitu glifosatu (AMPA - kwas aminometylofosfonowy) pozostawało stałe i znacznie niższe niż w przypadku glifosatu. Wyniki sugerują, że wulpię można stosować do degradacji glifosatu na niskich poziomach, poniżej dawki toksycznej (mniej niż 50 µg/ml) w strefie wokół jej korzeni. Wyrażono jednocześnie konieczność wykonywania dalszych eksperymentów, aby sprawdzić, czy badana roślina mogłaby usunąć glifosat bezpośrednio z gleby. [11]

4. Podsumowanie

Podsumowując powyższe informacje można stwierdzić, że oczyszczanie środowiska z wykorzystaniem metod biologicznych, a zwłaszcza roślin o właściwościach hiperakumulacyjnych, może stanowić obiecującą alternatywę dla działań konwencjonalnych. Należy jednak pamiętać, że tego typu metoda jest nadal w fazie badań, które niejednokrotnie wymagają długiego czasu, jednak na podstawie doświadczeń już przeprowadzonych można stwierdzić, że rezultaty i prognozy na przyszłość są obiecujące.

Biorąc pod uwagę ciągły rozwój gospodarczy, z którym wiąże się stale rosnąca produkcja dóbr i zwiększanie mocy przerobowych zakładów, poza proekologicznymi działaniami wpływającymi na ograniczenie emisji do powietrza, wody i gleby istotne jest racjonalne i opłacalne gospodarowanie już wytworzonymi zasobami. Należy zwrócić uwagę zarówno na rozwój nowych technologii oraz udoskonalanie już dostępnych związanych zarówno z produkcją, jak i ekologią. Jednocześnie należy położyć nacisk na promocję działań związanych z wdrażaniem rozwiązań umożliwiających poprawę obecnego stanu środowiska zarówno na przemysłową jak i małą skalę.

Literatura

- [1] Gruca-Królikowska S., Waclawek W., Metale środowisku cz.2. wpływ metali ciężkich na rośliny, *Chemia. Dydaktyka. Ekologia. Metrologia*. 11 nr 1-2, 2006 r., <http://yadda.icm.edu.pl/baztech/element/bwmeta1.element.baztech-efc9e9ab-613b-4409-a468-c7c303fff07a>, 26.11.2023 r.
- [2] Europejska Karta Gleby, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/PDF/?uri=CELEX:52006DC0231&from=HU>, dostęp 26.11.2023 r.
- [3] <https://zpe.gov.pl/a/zanieczyszczenia-gleby-i-sposoby-zapobiegania-jej-degradacji/DANWoduhf>, 26.11.2023 r.
- [4] Gałązka A., Klimkowicz-Pawlas A., Niedźwiecki J., Nowocien E., Ukalska-Jaruga A., Wawer R., *Poradnik dla doradców rolnych. Najlepsze sposoby zarządzania glebami użytkowymi rolniczo w kontekście zmian klimatycznych*, Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa, Wrocław, 2020 r., <https://www.gov.pl/attachment/df7e9b7b-d722-4c50-a7ce-f34b27751af8>, 26.11.2023 r.
- [5] Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska (Dz.U. 2022 poz. 2556), <https://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/DocDetails.xsp?id=WDU20220002556>, 26.11.2023 r.
- [6] Kliś B., *Remediacja – czym jest, na czym polega, kiedy jest wymagana?*, 2022r., <https://www.ekologus.pl/remediacja-czym-jest-na-czym-polega-kiedy-jest-wymagana/>, 27.11.2023 r.
- [7] Fijałkowski K., Grobelak A., Kacprzak M., *Fitoremediacja – niedoceniony potencjał roślin w oczyszczaniu środowiska*, Częstochowa, 2010 r., <http://yadda.icm.edu.pl/baztech/element/bwmeta1.element.baztech-article-BAR8-0009-0100>, 27.11.2023 r.
- [8] Ceglarek M., *Pożyteczne rośliny oczyszczają środowisko*, 2020 r., <https://www.gospodarz.pl/aktualnosci/produkcja-roslinna/pozyteczne-rosliny.html>, 27.11.2023 r.
- [9] Bello A. O., Boland C. R., Khalil A. B., Saleh T. A., Tawabini B. S., *Phytoremediation of cadmium-, lead-and nickel-contaminated water by Phragmites australis in hydroponic systems*, *Ecological Engineering*, tom 120, strony 126-133, 2018r., <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925857418301988>, 28.11.2023 r.
- [10] Yeşilyurt S., *Phytoremediation method and Brassica family: Removal of chromium, cadmium and lead accumulation with broccoli (Brassica oleracea var. italica)*, *Results in Chemistry* tom 6, 2023 r., <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211715623002448>, 28.11.2023 r.
- [11] Gao W., Hou R., Li Y., Lin M., Mao J., Xing B., Zhang Y., *Capability of phytoremediation of glyphosate in environment by Vulpia myuros*, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, tom 265, 2023 r., <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651323010151>, 28.11.2023 r.

Mikroplastiki: charakterystyka, zagrożenia i możliwości usuwania w procesie oczyszczania ścieków

Zuzanna Prus¹, Katarzyna Styszko², Małgorzata Wilk³

¹AGH w Krakowie, Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej, Katedra Techniki Ciepłej i Ochrony Środowiska, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, email: zprus@agh.edu.pl

²AGH w Krakowie, Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Chemii Węgla i Nauk o Środowisku, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, email: styszko@agh.edu.pl

³AGH w Krakowie, Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej, Katedra Techniki Ciepłej i Ochrony Środowiska, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, email: mwilk@agh.edu.pl

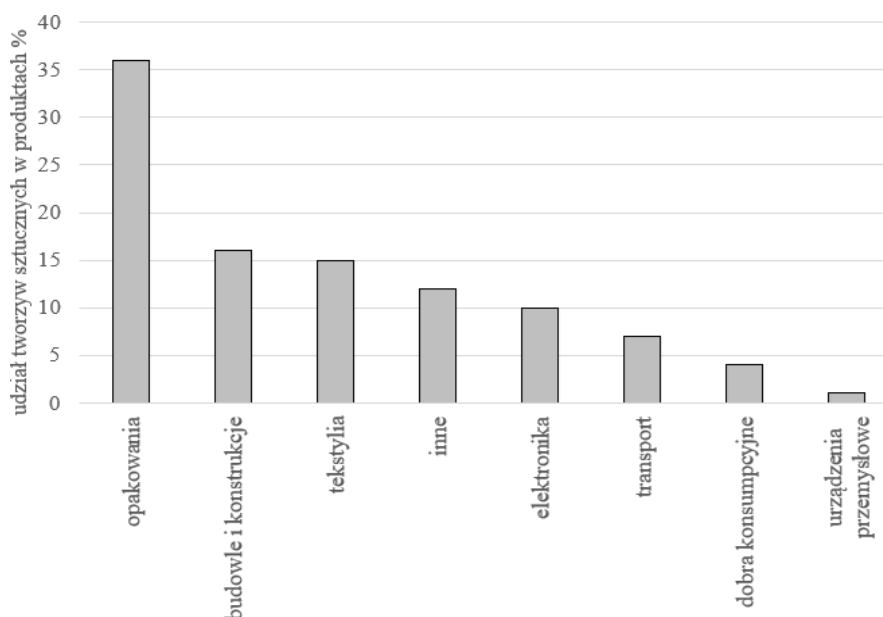
Streszczenie

Obecność mikroplastików w środowisku naturalnym jest obecnie jednym z największych problemów ekologicznych współczesnego świata. Dynamiczny rozwój i intensywne wykorzystanie polimerów w przemyśle w ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat przyczynił się do stale rosnącej emisji mikroplastików do środowiska naturalnego. W wyniku niewłaściwej gospodarki odpadami tworzyw sztucznych fragmenty polimerów przedostają się do atmosfery, wody i gleby, gdzie mogą stanowić poważne zagrożenie dla zdrowia i życia. Do tej pory nieprawidłowe odpady z tworzyw sztucznych były efektem braku odpowiednich aktów prawnych na świecie, co wywierałoby presję na firmy, aby w większym stopniu poddawały je recyklingowi. Usuwanie mikroplastików ze ścieków stanowi duże wyzwanie, ponieważ cząstek tych nie można całkowicie wyeliminować konwencjonalnymi metodami oczyszczania ścieków i wody. Dlatego istnieje ogromna potrzeba opracowania konkretnych metod ich wychwytywania. Celem artykułu jest charakterystyka mikroplastików, źródeł ich powstawania oraz przegląd metod stosowanych do ich identyfikacji i usuwania ze ścieków.

Słowa kluczowe: mikroplastik, tworzywa sztuczne, oczyszczanie ścieków, zanieczyszczenie środowiska

1. Wstęp

Tworzywa sztuczne potocznie zwane plastikami są materiałami pozyskiwanymi z petrochemicznych surowców organicznych i wytwarzane głównie w procesach polimeryzacji monomerów. Dzięki formowaniu specyficznym dodatkom uzyskują pożądane właściwości takie jak: lekkość, trwałość czy odporność chemiczną. Dodatkowo koszty ich produkcji są stosunkowo niskie [1]. Dzięki swoim zaletom znalazły zastosowanie we wszystkich sektorach przemysłu na całym świecie, wśród których największe znaczenie mają: przemysł spożywczy, motoryzacyjny, elektroniczny, medycyna oraz budownictwo [2] (Rys. 1.). Najczęściej stosowanymi tworzywami sztucznymi są: polietylen (PE), polipropylen (PP), polichlorek winylu (PCW), politereftalan etylenu (PET), polistyren (PS), poliwęglan (PC), poliuretan (PU) i poliamid (PA) [3]. Różnią się one między sobą technologią wytwarzania i specyficznymi właściwościami warunkującymi zastosowanie. Tworzywa sztuczne są wielofunkcyjne i od wielu lat poprawiają jakość i komfort życia ludzi. Wszechstronność ich zastosowania przyczynia się do ciągłego wzrostu zapotrzebowania na te materiały: w Polsce w 2020 roku wynosiło 4,1 mln/rok[4], co daje ponad 100 kg na osobę na rok. Globalna produkcja tworzyw sztucznych w latach 2019-2021 wyniosła odpowiednio 379,8, 380,4 i 394 mln ton, a w 2022 przekroczyła 400 mln ton [5, 6] przy zaledwie 1,5 mln ton wyprodukowanych w roku 1950 [7]. W tym samym roku w krajach europejskich wyprodukowano około 56 mln ton plastiku [6]. Dziś Europa odpowiada za produkcję 15% światowych tworzyw sztucznych. Ponad 50% światowej produkcji pochodzi z Azji, z czego około 32% w samych Chinach [8].

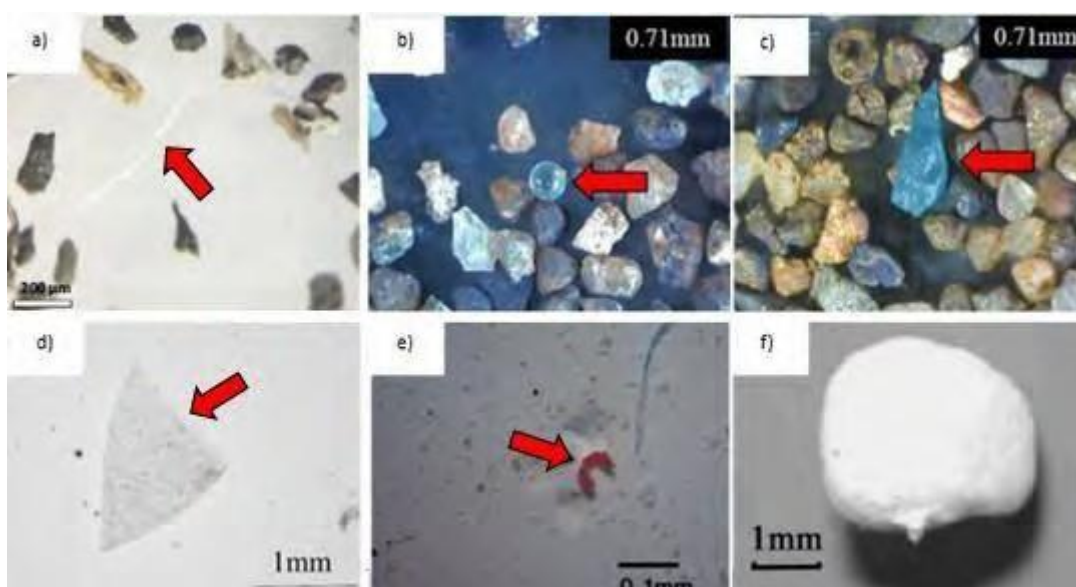


Rys. 1. Wykres procentowego udziału różnych sektorów przemysłowych w globalnym wykorzystaniu tworzyw sztucznych w latach 2015-2019, opracowanie własne na podstawie [9]

Każdego roku w krajach Unii Europejskiej około 145 tys. ton tworzyw sztucznych dodawane jest do różnych produktów codziennego użytku, takich jak kosmetyki, detergenty, farby i nawozy. Z tego aż 42 tys. ton każdego roku uwalniane jest do środowiska [10]. Tworzywa sztuczne są odporne na degradację pod wpływem czynników środowiskowych m.in. wody, powietrza i promieniowania słonecznego, a czas ich rozkładu w zależności od konkretnego tworzywa, wynosi od 100 do 1000 lat [11]. Aby należyście chronić środowisko przed zanieczyszczeniem należy zadbać o odpowiednie zagospodarowanie i przetwarzanie plastiku. Racjonalne zarządzanie recyklingiem plastiku to jedno z ważniejszych wyzwań współczesnej światowej gospodarki. Nieustanny wzrost światowej produkcji plastiku znacznie przewyższa tempo efektywnego gospodarowania odpadami plastikowymi. Szacuje się, że bez odpowiedniej polityki globalnej w tym zakresie, do 2060 roku tempo przedostawania się odpadów plastikowych do środowiska wyniesie 44 mln ton rocznie, co jest dwukrotnym wzrostem w porównaniu do 2019 roku [10]. Ukazujące się w ostatnich latach prawne regulacje mają na celu zmniejszenie negatywnego wpływu plastiku na środowisko - zwłaszcza środowisko morskie i zdrowie ludzi, głównie poprzez kontrolowanie postępowania z produktami jednorazowego użytku wykonanych z tworzyw sztucznych. Dodatkowo, regulacje te promują przekształcenie tworzyw sztucznych według modelu gospodarki obiegu zamkniętym. W 2017 roku w USA zakazano dodawania mikrogranulek polimerów do produktów kosmetycznych [12]. U Europie w maju 2019 roku przyjęto dyrektywę „SUP – Single-Use Plastics”, która zaczęła obowiązywać w Polsce pod koniec 2021 roku. Jej celem jest selektywna zbiórka butelek plastikowych do poziomu 77% do 2025 roku oraz od 2025 roku obowiązek produkcji butelek PET z plastiku pochodzącego w minimum 25% z recyklingu [13], co istotnie wpływa na redukcję mikroplastików w środowisku. Najnowsze Rozporządzenie Komisji UE z 25 września 2023 roku (tzw. REACH - Registration, Evaluation, Authorization, and Restriction of Chemicals), które zaczęło obowiązywać 17 października bieżącego roku, zabrania bezpośredniego wprowadzania mikrocząstek polimerów syntetycznych do obrotu oraz reguluje ich stężenie w produktach do maksymalnie 0,01% [14]. Dzięki coraz większej kontroli obiegu plastiku przemysł tworzyw sztucznych dąży do przejścia z gospodarki liniowej – gdzie produkty po fazie użytkowej poddawane są składowaniu lub odzyskowi energii – na gospodarkę cyrkularną. Ponowne wykorzystanie wyprodukowanych wyrobów pozwala na pozostanie w obiegu przez dłuższy okres wykorzystując w całości swój potencjał użytkowy. Poziom recyklingu w 2020 roku w Europie wyniósł zaledwie 35% [5]. W tym samym roku w USA, które są krajem generującym najwięcej odpadów z tworzyw sztucznych (ponad 50 mln ton w 2022 roku) odnotowano wskaźnik recyklingu plastiku na poziomie niższym niż 10% [15]. Ponowne wykorzystanie tylko 1/3 materiałów plastikowych wynika z braku właściwych zachęt dla przedsiębiorców i niekorzystnych modeli biznesowych. Z tego powodu odpady plastikowe są często

nieprawidłowo przetwarzane lub składowane bez nadzoru [5], przez co cząsteczki polimerów mogą migrować do gleb, wód i powietrza stanowiąc potencjalne zagrożenie. Około 83% przedstawicieli przedsiębiorstw z branży produkcji tworzyw sztucznych ankietowanych przez Fundację Plastic Europe Polska w kwietniu 2020 roku, odczuwała presję coraz bardziej rygorystycznych regulacji prawnych dotyczących recyklingu. Podkreślano również trudności w pozyskiwaniu dofinansowań projektów inwestycyjnych, skomplikowane procedury oraz utrudniony dostęp do dobrej jakości surowców do recyklingu. Mimo tego, ponad 60% z nich deklaruje chęć dalszego inwestowania w perspektywie 2-5 lat [8]. Oprócz polityki recyklingu powstają także innowacyjne projekty pozwalające na odzysk energii z plastiku. Polska firma T-Technology opracowała w ostatnich latach metodę umożliwiającą odzyskanie 550 l paliwa z 1 tony plastikowych śmieci, co w przyszłości ma pozwolić na odzysk ponad 85% surowca użytego do wytworzenia tworzyw sztucznych [16].

Mikroplastik jest obecny w naszym środowisku od ponad 50 lat [17] i jest powszechnie uznawany za jedno z największych zagrożeń ekologicznych współczesnego świata. Cząsteczki tworzyw sztucznych wytwarzane bezpośrednio w rozmiarach nieprzekraczających 5 mm określane są **pierwotnymi**, które stosowane są m.in. w kosmetykach, detergentach, farmaceutykach, farbach, powłokach, betonie i cemencie polimerowym [18]. Z kolei mikroplastiki **wtórne** powstają na skutek rozpadu większych części tworzywa sztucznego pod wpływem czynników fizycznych, chemicznych i biologicznych. Do tej grupy należą cząstki powstające m.in. z plastikowych toreb, butelek, opakowań czy tkanin. Właściwości mikroplastików odpowiadają właściwościom tworzywa z jakiego są zbudowane oraz oddziaływaniu czynników zewnętrznych, stąd zróżnicowanie pod względem morfologicznym (Rys. 2). Na przestrzeni ostatnich kilkunastu lat obecność tych niedostrzegalnych gołym okiem fragmentów tworzyw sztucznych stała się obszarem intensywnych badań wielu naukowców, którzy wskazują na rosnące zagrożenie wynikające z ich rozpowszechnienia i oddziaływania na środowisko naturalne.



Rys. 2.. Zdjęcia mikroplastików pod mikroskopem optycznym; (a) włókno przezroczyste [19], (b) przezroczysta granulka, (c) niebieski nieregularny fragment [20], (d) trójkątny przezroczysty fragment [21], (e) czerwony nieregularny fragment [22], (f) biała pianka polimerowa [23]

Nierozpuszczalne cząsteczki tworzyw sztucznych pod wpływem czynników zewnętrznych mogą ulegać fragmentacji tworząc mezoplastiki, mikroplastiki oraz nanoplastiki, których rozmiary przedstawiono w Tab. 1.

Tab. 1. Klasyfikacja tworzyw sztucznych ze względu na rozmiar ich cząsteczek [24]

Struktura	makroplastiki	mezoplastiki	mikroplastiki	nanoplastiki
Rozmiary cząstek, mm	≥25	5-25 mm	0,001-5	0,000001-0,0001

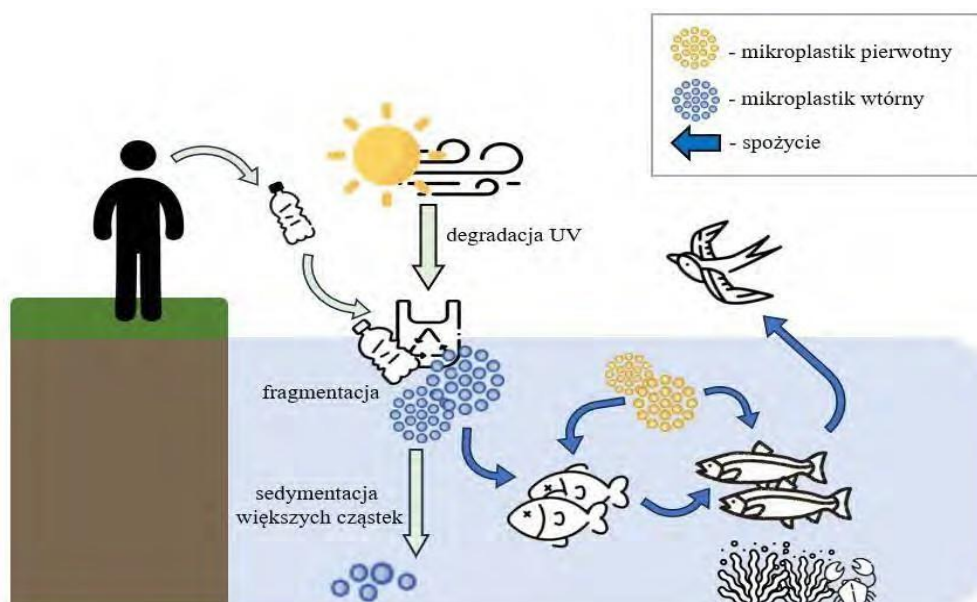
2. Źródła mikroplastików w środowisku

Zanieczyszczenie środowiska przyrodniczego tworzywami sztucznymi nie tylko niszczy krajobraz, ale ma też negatywny wpływ na klimat oraz zdrowie i życie wszystkich organizmów. Przykładem są zanieczyszczone plaże (Rys. 3) oraz wybrzeża, które są miejscem życia wielu zwierząt morskich i ich siedlisk, często bezpowrotnie zniszczonych. Co więcej, obecność plastików stanowi dla nich zagrożenie pokarmowe.



Rys. 3. Plaża Kamilo na Hawajach zanieczyszczona plastikiem [25]

Mikrocząsteczki tworzyw sztucznych ulegają różnym deformacjom pod wpływem czynników fizycznych, chemicznych jak i biologicznych. Mogą być transportowane na duże odległości poprzez wiatr, rzeki, pływy, opady deszczu, powódzie oraz systemy odprowadzania ścieków do środowiska wodnego [26]. Gwałtowne zmiany pogodowe sprzyjają rozprzestrzenianiu się mikrocząstek. Największe koncentracje mikroplastików są obecne w hydrosferze, do której trafiają z dwóch głównych źródeł: z bezpośredniego wprowadzania do wód oraz rozkładu makroplastików in situ, w miejscach przybrzeżnych [3]. Procesy jakim mogą ulec cząsteczki mikroplastików po przedostaniu się do wody pokazano na Rys. 4. Wśród źródeł mikrocząstek tworzywsztucznych, które trafiają do oczyszczalni ścieków wraz ze strumieniem nieczystości można wyróżnić: włókna syntetyczne (80%), mikroplastiki pierwotne (17%), wtórne (2%) oraz pianki pochodzące z opakowań jednorazowych i filtrów papierosowych [24].

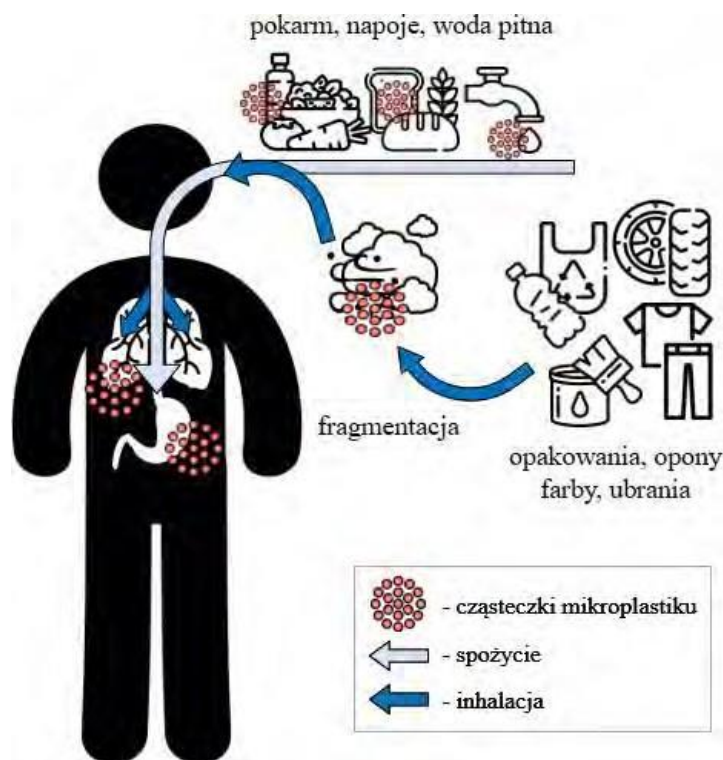


Rys. 4. Źródła i obieg mikroplastików w środowisku wodnym

Okolo 95% mikroplastików w tradycyjnej, mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków deponowanych jest w osadach ściekowych [27]. W Danii ich zawartość w surowych osadach ściekowych pochodzących z komunalnych oczyszczalni ścieków szacuje się na około 3100 ton rocznie [28]. Najpopularniejszym kierunkiem zagospodarowania osadów ściekowych w Europie i USA jest kompostowanie i wykorzystanie w rolnictwie jako nawóz - ponad 50% [29], a w samej Irlandii ponad 80% [30]. Stwarza to korzystne warunki do migracji cząsteczek polimerów w głąb gleby oraz absorpcji cząstek przez rośliny uprawne. Badania [31] wykazały, że wykorzystanie osadów ściekowych do produkcji nawozów przyczyni się do emisji znacznej ilości mikroplastików do środowiska. Najczęściej wykrywanym tworzywem sztucznym w badaniach ustabilizowanych osadów ściekowych pochodzących z Krakowa w 2022 roku był LDPE. Stanowił on ponad 80% wszystkich frakcji polimerowych [32]. Globalne znaczenie problemu mikroplastików potwierdzają coraz częstsze doniesienia o pojawianiu się mikroplastików w wielu zakątkach świata, często znacznie oddalonych od zakładów produkcyjnych. W ostatnich latach obecność mikroplastików stwierdzono na Antarktydzie [33] oraz na terenach całkowicie niezamieszkałych [34, 35]. W 2023 roku japońscy naukowcy odkryli mikroplastik w chmurach i wskazują na ich możliwy wpływ na pogodę poprzez emisję gazów cieplarnianych, na skutek zerwania wiązań polimerów pod wpływem promieniowania słonecznego [36].

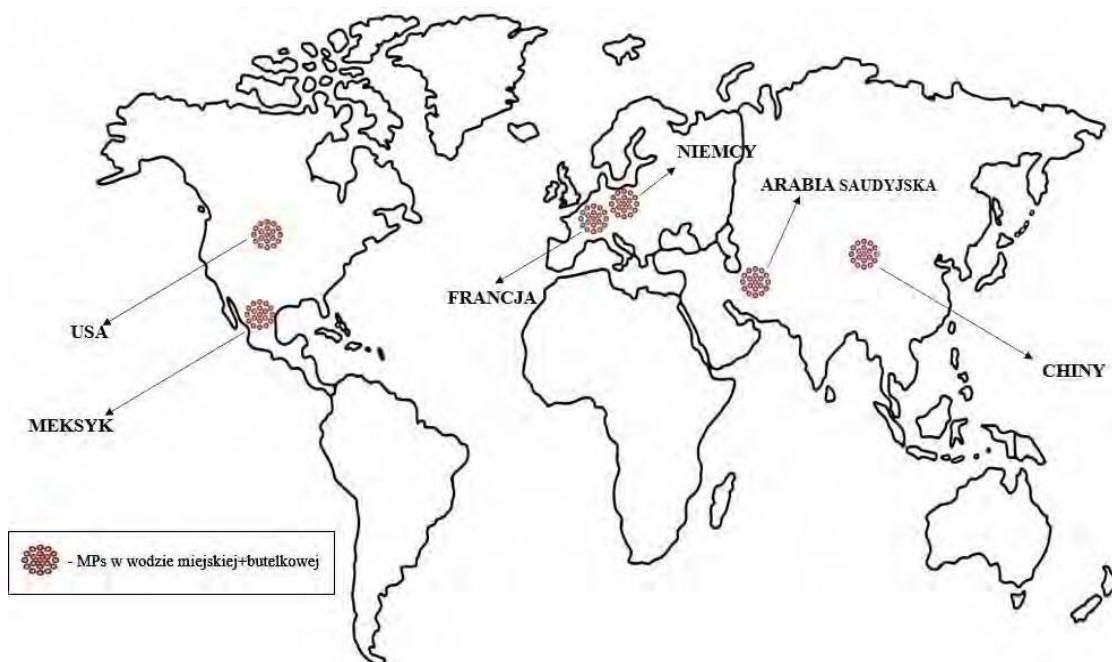
2.1 Wpływ na organizmy żywe

W codziennym życiu jesteśmy stale narażeni na ciągły kontakt z mikroplastikiem. Choć tworzywa sztuczne uważane są za materiały obojętne biochemicznie [26] to wiele niezależnych badań naukowych wskazuje na ich negatywne oddziaływanie na organizmy ludzkie, zwierzęce i roślinne. Mikroplastiki migrujące w środowisku mogą włączać się w łańcuchy pokarmowe i akumulować się w nich, początkowo nie dając wyraźnych objawów [36]. Negatywny wpływ na organizmy wiąże się już z samą obecnością tych cząstek w ich tkankach, a także z ich akumulacją, co wynika głównie z wielkości, kształtu i stężenia tych cząstek. Pod względem chemicznym zaburzenia funkcjonowania organizmów związane są ze składem polimerowych mikrocząstek, wymywaniem dodatków chemicznych i obecnością toksycznych związków, które mogą być zaadsorbowane na ich zewnętrznej powierzchni [37]. Mogą one również pełnić funkcję nośnika substancji szkodliwych dla zdrowia ludzi, takich jak polichlorowane bifenyle, bisfenoli czy pestycydów chorobotwórczych bakterii i grzybów oraz patogenów, w tym takich, które są odporne na leki. Mikro- i nanocząsteczki plastików mogą łatwo przedostawać się do organizmów ludzi i zwierząt poprzez drogi: doustną, oddechową oraz w mniejszym stopniu przez skórę [17] (Rys. 5.). W badaniu J. Prata z 2017 roku zajęto się toksycznością mikroplastików obecnych w atmosferze w postaci pyłów zawieszonych wdychanych następnie przez ludzi. Wyniki wskazują na to, że przewlekłe narażenie na niskie stężenia mikroplastików w powietrzu są powiązane z chorobami układu oddechowego i sercowo-naczyniowego, w zależności od podatności danej osoby i charakterystyki cząstek [35]. W marcu 2022 roku odkryto mikrocząsteczki PET w ludzkiej krwi [38]. Hong Y. i inni wskazują na bezpośredni związek zaburzeń układu rozrodczego i hormonalnego mężczyzn z obecnością plastyfikatora - ftalanu bis(2-etyloheksylu) (DEHP) w ciele [39], a w ostatnich latach odkryto je nawet w łożysku i mleku ciężarnej kobiety [40]. Coraz więcej niezależnych badań naukowych wskazuje na możliwe uszkodzenia komórek ciała u ludzi poprzez wywoływanie stresu oksydacyjnego [38]. Wykazano także, że mikroplastik jest w stanie pokonać barierę krew-mózg m.in. u badanych myszy [41]. Dokładny mechanizm negatywnego oddziaływania tych cząstek na poziomie komórkowym nie został jednak jeszcze w pełni poznany. Głównym źródłem mikroplastików w diecie ludzi jest spożywana codziennie woda. Ponadto, woda jest wykorzystywana w znacznych ilościach podczas podstawowej produkcji żywności i jej przetwórstwa. Konwencjonalne technologie oczyszczania wód i ścieków nie są przystosowane do usuwania tak niewielkich cząstek stałych, stąd ich obecność w wodzie pitnej. Plastikowe butelki i nakrętki używane do przechowywania wody butelkowanej mogą być również źródłem mikroplastików, które nieświadomie spożywamy. Zainteresowanie wykrywaniem tych substancji w żywności rosło z biegiem lat, a ich obecność w wodzie pitnej badana jest od 2018 roku [22] i została potwierdzona w wielu miejscach na świecie (Rys. 6.). Wysokie średnie stężenia wystąpiły w próbkach wody wodociągowej pochodzącej m.in. z USA ($9,24 \pm 11,8$ cząstek/l) i Niemczech ($0,91 \pm 1,29$ cząstek/l), gdzie większość cząstek stanowiły włókna polimerowe (98%) o rozmiarach 0,10-5,00 mm. Wyniki badań ilościowych wody kranowej i butelkowanej w Arabii Saudyjskiej wskazują na niewielkie zanieczyszczenie mikroplastikiem o rozmiarach cząstek w zakresie 0,025-0,5 mm [42].



Rys. 5. Drogi pochłaniania mikroplastików przez organizm człowieka

Źródłem wody pitnej w tym kraju jest przede wszystkim odsolona woda morska [42]. W ogólnym ujęciu kraje silnie rozwinięte gospodarczo odnotowały wyższe koncentracje mikroplastików w wodzie niż kraje mniej rozwinięte. Cząsteczki zawarte w wodach oraz składowanych odpadach mogą migrować do gleby i przedostawać się do części jadalnych roślin. Wykazano, że mikroplastiki o rozmiarach cząsteczek 0,2-2 μm mogą skutecznie wnikać do korzeni pszenicy oraz sałaty i migrować do liści, powodując zagrożenie dla spożywających je zwierzęta ludzi [28].



Rys. 6. Mikroplastiki (MPs) wykryte w wodzie miejskiej i butelkowej na świecie w latach 2019-2022[22,42-45]

Na przestrzeni ostatnich kilkunastu lat mikroplastik (głównie PP, PE, PET oraz PS) wykrywano w różnej żywności na całym świecie [37]. Najwięcej mikroplastików obecne jest w produktach wysoko przetworzonych m.in. w mleku, miodzie, ryżu i rybach morskich w puszkach (Tab. 2.) W jednym tygodniu do organizmu człowieka wraz z żywnością i wdychanym powietrzem jest w stanie przedostać się około 5 g mikroplastików [46] co odpowiada wielkości standardowej karty kredytowej.

Tab. 2. Charakterystyka mikroplastików w wybranej przetworzonej żywności na świecie w latach 2013-2021

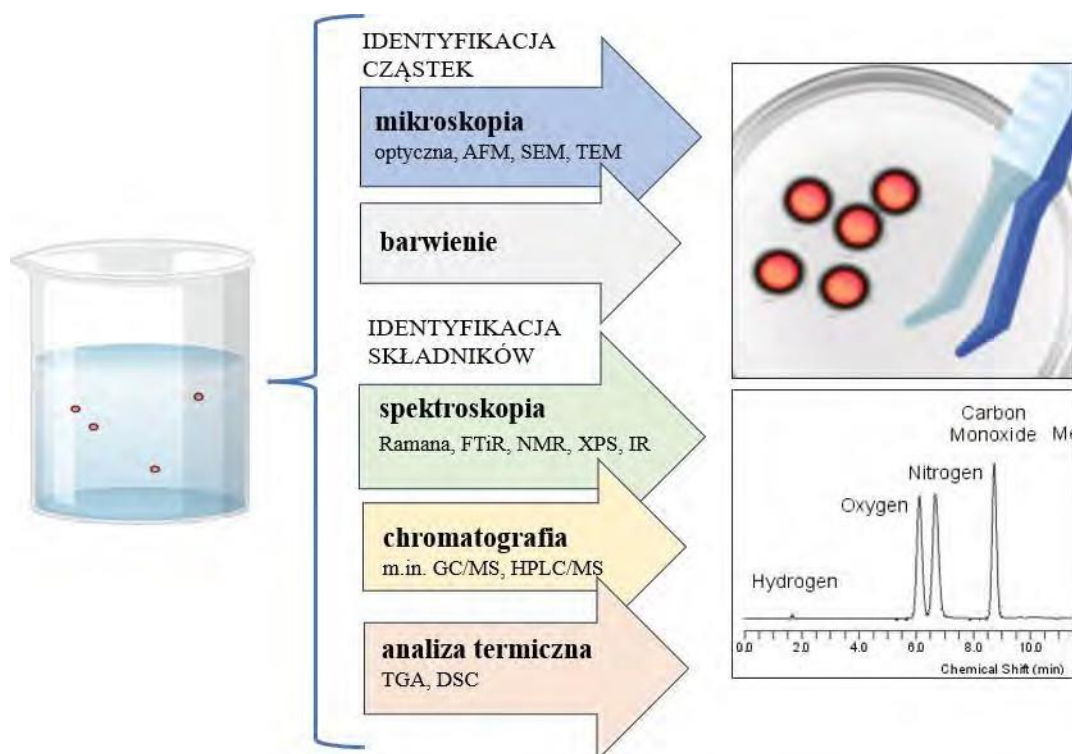
Właściwości	rodzaj polimeru	rozmiar cząstek	metoda analityczna	zawartość mikroplastiku	kraj pochodzenia i data badania	Źródło
Żywność		µm	-	(cząstki/kg; cząstki/l)	-	-
mleko	PP, PE, poliakrylamid	2.48-6742.48	mikroskopia odwrócona+FTIR	16-53	Ekwador, 2020	[47]
ryż	PE, PET, PP	x	Py-GC/MS	52-283 s.m.	Australia 2021	[48]
ryby morskie w puszkach	PET, PS, PP, PS-PP, PS-PET	10-8000	mikroskopia optyczna i fluorescencyjna+ mikrospektroskopia Ramana+SEM-EDX	0,005-0,22	Iran, 2020	[49]
miód	kolorowe włókna i fragmenty	10-9000	stereomikroskopia	19-313	Niemcy, Francja, Włochy, Meksyk, Hiszpania, 2013	[50]
piwo	x	x	stereomikroskopia	2-79 (włókna) 12-109 (fragmenty) 2-66 (granulki)	Niemcy 2014	[51]
piwo i drinki 0%	PP, PE, poliakrylamid	3.5–2224.25	mikroskopia odwrócona+FTIR	8-117	Ekwador 2020	[47]
ocet	PE, butylowany hydroksytoluen	7–475	mikrospektroskopia Ramana	2563-5857	Włochy 2020	[52]

x – nie ustalono

3. Obrazowanie i usuwanie mikroplastików ze ścieków

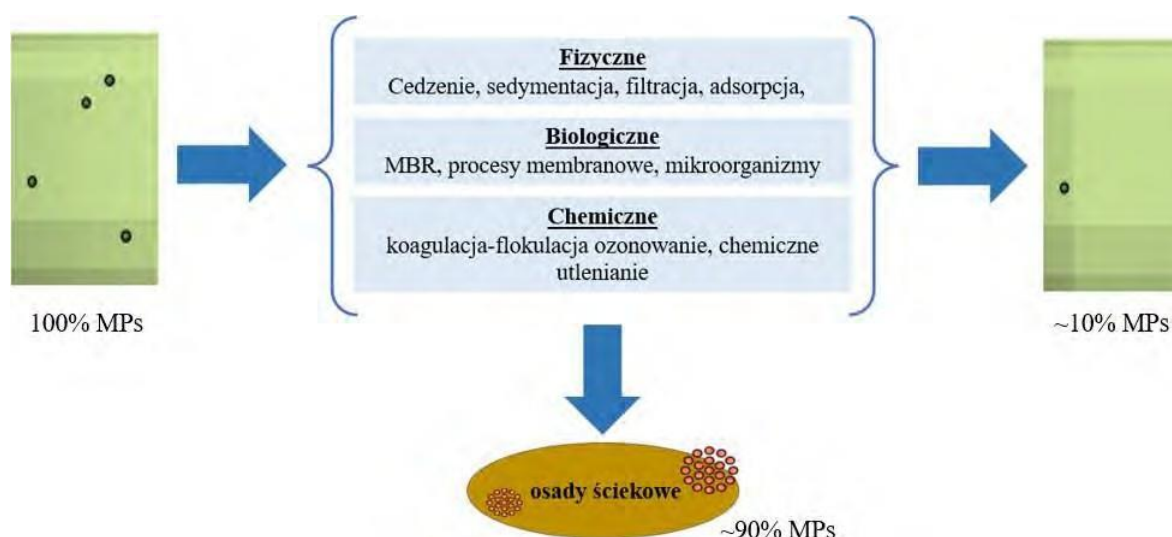
Istnieje wiele technik separacji, identyfikacji i obrazowania mikroplastików. Analizę przeprowadza się za pomocą metod fizyko-chemicznych [53]. Separację przeprowadza się głównie poprzez filtrację, z wykorzystaniem standardowych filtrów o odpowiedniej wielkości porów lub filtrów membranowych [54] oraz mineralizację matrycy. W analizie wykorzystuje się metody mikroskopowe, spektroskopowe, techniki chromatograficzne oraz metody termiczne, które przedstawiono na Rys. 7 [43,52,55,56]. Wybór odpowiedniej techniki jest uzależniony od wielkości cząstek polimerowych oraz wymaganej dokładności. W zaawansowanej praktyce laboratoryjnej częściej wykorzystuje się kombinację kilku metod aby przyspieszyć oraz zwiększyć precyzję oznaczania składu polimeru (np. TED-GC/MS - termiczna ekstrakcja-desorpcja sprzężona z chromatografią gazową i spektrometrią mas) [55].

Procesy unieszkodliwiania i higienizacji osadów ściekowych nie są ukierunkowane na redukcję mikroplastików, jednak są one usuwane wraz z innymi cząstkami stałymi. W mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków cząstki stałe zatrzymywane są podczas wstępnego cedzenia na kratkach i sitach, sedymentacji i flotacji w piaskownikach i osadnikach oraz podczas filtracji. Jednak ze względu na ich rozmiary nieprzekraczające 5 mm pierwszy stopień oczyszczania (oczyszczanie mechaniczne) zatrzymuje je w niewielkich ilościach.



Rys. 7. Metody identyfikacji cząstek i składników mikroplastików

Efektywność usuwania rośnie wraz ze wzrostem rozmiarów i gęstości cząstek. Badania naukowe wykazały, że konwencjonalne metody fizyczne (Rys. 8.) zatrzymują od 16,5 do 98,4% mikroplastików, a metody biologiczne od 78,1 do 100% [57]. Szacuje się, że ścieki oczyszczone w standardowy sposób zawierają od około 1-10% mikroplastików obecnych w ściekach surowych [58]. Według dostępnych danych zoptymalizowane oczyszczanie ścieków w oczyszczalniach może skutecznie usunąć ponad 90% mikrocząstek polimerów z dopływu [37].



Rys. 8. Procesy oczyszczania ścieków z mikrocząstek stałych (mikroplastików)

4. Podsumowanie

Problem globalnego zanieczyszczenia środowiska naturalnego mikroplastikami jest bardzo aktualny i wymaga wprowadzenia zdecydowanych działań legislacyjnych. Masowa produkcja tworzyw sztucznych w połączeniu z nieracjonalnym użytkowaniem i niedostatecznym poziomem recyklingu powoduje przedostawanie się coraz większym stopniu fragmentów plastików do biosfery, stanowiąc zagrożenie dla wszystkich organizmów. Jedną z najistotniejszych kwestii jest wyeliminowanie mikroplastików z wody i pożywienia. Konwencjonalne oczyszczalnie ścieków nie zapewniają całkowitego usunięcia mikrocząstek polimerów z wód, a osady ściekowe stanowią swoisty magazyn mikroplastików. Dlatego poszukiwane są skuteczne metody ich eliminowania.

Podziękowanie

Praca została zrealizowana w ramach grantu finansowanego przez Ministerstwo Edukacji i Nauki [nr 16.16.110.663] oraz [nr 16.16.210.476].

Literatura

- [1] Jak powstają tworzywa sztuczne, <https://legacy.plasticseurope.org/pl/about-plastics/what-are-plastics/how-plastics-are-made> (27.10.2023).
- [2] Rewolucyjny wynalazek i globalny problem, <https://odpady.katowice.eu/rewolucyjny-wynalazek-i-globalny-problem/> (29.10.2023).
- [3] A.L. Andrady, Microplastics in the marine environment, *Mar. Pollut. Bull.* 62 (2011) 1596–1605. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030>.
- [4] Raport “Branża tworzyw sztucznych 2022” jest już dostępny, <https://www.plastech.pl/wiadomosci/Raport-Branza-tworzyw-sztucznych-2022-jest-juz-dostepny-18033>, (23.10.2023).
- [5] Tworzywa sztuczne w obiegu zamkniętym - analiza sytuacji w Europie, https://plasticseurope.org/pl/wp-content/uploads/sites/7/2022/07/Circular-Economy-for-Plastics_raport_PL.pdf (21.10.2023).
- [6] Tworzywa – Fakty w pigułce 2023, <https://plasticseurope.org/pl/knowledge-hub/tworzywa-fakty-w-pigulce-2023/> (29.10.2023).
- [7] Odpady z tworzyw sztucznych i recykling w UE: fakty i liczby, <https://www.europarl.europa.eu/news/pl/headlines/society/20181212STO21610/odpady-z-tworzyw-sztucznych-i-recykling-w-ue-fakty-i-liczby> (27.10.2023).
- [8] W 2020 roku wzrosło zapotrzebowanie na plastik w Polsce, <https://klimat.rp.pl/tworzywa-sztuczne/art17077821-w-2020-roku-wzroslo-zapotrzebowanie-na-plastik-w-polsce> (29.10.2023).
- [9] M. Faizan, H. Sabir, Sidra-tul-Muntaha, R. Muhammad, N. Habibullah, Plastics Versus Bioplastics, in: *Degrad. Plast.*, Materials Research Foundations, 2021: pp. 193–237. <https://doi.org/10.21741/9781644901335-9>
- [10] Komisja Europejska, EU action against microplastics, <https://doi.org/10.2779/917472> (27.10.2023).
- [11] Czas rozkładu tworzyw sztucznych – wybraliśmy te najczęściej używane, <https://noweko.pl/czas-rozkladu-tworzyw-sztucznych-wybralismy-te-najczesciej-uzywane/> (20.10.2023).
- [12] USA zakazuje szkodliwych dla środowiska produktów z mikroplastikami, <https://portalkomunalny.pl/mikrogranulki-mikroplastiki-usa-327558/> (5.11.2023).

- [13] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie ograniczenia wpływu niektórych produktów z tworzyw sztucznych na środowisko, <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2019/904/oj> (5.11.2023).
- [14] Nowe zakazy i ograniczenia dotyczące mikroplastików – Rozporządzenie Komisji (UE) 2023/2055 z dnia 25 września 2023 r. (5.11.2023).
- [15] Stany Zjednoczone generują więcej plastikowych śmieci niż jakikolwiek inny kraj, <https://irme.pl/7663-2/> (20.10.2023).
- [16] Paliwo z plastikowych śmieci. To możliwe, <https://spalarnie-odpadow.pl/paliwo-z-plastikowych-smieci-to-mozliwe/> (29.10.2023).
- [17] Wpływ tworzyw sztucznych na zdrowie, <https://edu.ekoagora.pl/mod/page/view.php?id=66> (23.10.2023).
- [18] Krzyżostan. M., Mikroplastiki w kosmetykach – update legislacyjny, *Świat Przem. Kosmet.* 1 (2021). <https://przemyslkosmetyczny.pl/arttykul/mikroplastiki-w-kosmetykach-update-legislacyjny> (28.10.2023).
- [19] S. Dehghani, F. Moore, R. Akhbarizadeh, Microplastic pollution in deposited urban dust, Tehran metropolis, Iran, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24 (2017) 20360–20371. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9674-1>
- [20] T.K. Dey, M.E. Uddin, M. Jamal, Detection and removal of microplastics in wastewater: evolution and impact, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28 (2021) 16925–16947. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12943-5>.
- [21] C. Jiang, L. Yin, X. Wen, C. Du, L. Wu, Y. Long, Y. Liu, Y. Ma, Q. Yin, Z. Zhou, H. Pan, Microplastics in sediment and surface water of west dongting lake and south dongting lake: Abundance, source and composition, *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 15 (2018). <https://doi.org/10.3390/ijerph15102164>.
- [22] I. Gambino, F. Bagordo, T. Grassi, A. Panico, A. De Donno, Occurrence of Microplastics in Tap and Bottled Water: Current Knowledge, *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 19 (2022). <https://doi.org/10.3390/ijerph19095283>
- [23] S. Yang, M. Zhou, X. Chen, L. Hu, Y. Xu, W. Fu, C. Li, A comparative review of microplastics in lake systems from different countries and regions, *Chemosphere.* 286 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131806>.
- [24] M. Kasprzak, K. Wójcicka, Mikroplastiki w oczyszczalni ścieków: źródła, analityka oznaczania, toksyczność i przemiany w procesach oczyszczania ścieków i zagospodarowania osadów, Warszawa
- [25] 11 Gorgeous yet hugely plastic polluted beaches around the world, <https://ourgoodbrands.com/plastic-pollution-beaches-oceans-around-world/> (28.10.2023).
- [26] K. Maciąg, M. Olszówka, Nauka w służbie przyrodzie - wybrane zagadnienia, Fundacja na Rzecz Promocji Nauki i Rozwoju TYGIEL, Lublin, 2015.
- [27] C. Jiang, Z. Chen, B. Lu, Z. Li, S. Zhang, Y. Liu, G. Luo, Hydrothermal pretreatment reduced microplastics in sewage sludge as revealed by the combined micro-Fourier transform infrared (FTIR) and Raman imaging analysis, *Chem. Eng. J.* 450 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138163>.
- [28] Z. Xu, X. Bai, Microplastic Degradation in Sewage Sludge by Hydrothermal Carbonization: Efficiency and Mechanisms, *Chemosphere.* 297 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134203>
- [29] L. Nizetto, G. Bussi, M.N. Futter, D. Butterfield, P.G. Whitehead, A theoretical assessment of microplastic transport in river catchments and their retention by soils and river sediments, *Environ. Sci. Process. Impacts.* 8 (2016). <https://doi.org/10.1039/c6em00206d>.
- [30] R.P. Singh, M. Agrawal, Potential Benefits and Risks of Land Application of Sewage Sludge, *Waste Manag.* 28 (2008) 346–358. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.12.010>.
- [31] J. Worek, E. Gawlak, K. Kawoń, J. Chwiej, W. Bolesta, K. Styszko, Risk of re-release of microplastic

- from sewage fertilisers into the environment, in: EGU Gen. Assem. 2023, 24-28 kwietnia 2023, EGU23-14892, Vienna, Austria, (20.11.2023).
- [32] J. Worek, E. Gawlak, K. Kawoń, J. Chwiej, K. Styszko, Microplastic content in stabilized sewage sludge, in: 20-23 Września 2022, Krakow, pp. 125–126 (20.10.2023).
- [33] S. Reed, M. Clark, R. Thompson, K.A. Huges, Microplastics in marine sediments near Rothera Research Station, Antarctica, Mar. Pollut. Bull. 133 (2018) 460–463. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.05.068>.
- [34] S. Allen, D. Allen, V.R. Phoenix, G. Le Roux, P.D. Jimenez, A. Simonneau, S. Binet, D. Galop, Atmospheric transport and deposition of microplastics in a remote mountain catchment, Nat. Geosci. 12 (2019) 339–344. <https://doi.org/10.1038/s41561-019-0335-5>.
- [35] J.C. Prata, Airborne microplastics: Consequences to human health?, Environ. Pollut. 234 (2018) 115–126. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.11.043>.
- [36] Japonia/ Naukowcy odkryli w chmurach mikroplastik, <https://naukawpolsce.pl/aktualnosci/news%2C98766%2Cjaponia-naukowcy-odkryli-w-chmurach-mikroplastik.html> (5.11.2023).
- [37] B. Udovicki, M. Andjelkovic, T. Cirkovic-Velickovic, et al., Microplastics in food: scoping review on health effects, occurrence, and human exposure, Int. J. Food Contam. Vol. 9 (2022). <https://doi.org/10.1186/s40550-022-00093-6>
- [38] D. Carrington, Microplastics found in human blood for first time, <https://www.theguardian.com/environment/2022/mar/24/microplastics-found-in-human-blood-for-first-time> (30.10.2023).
- [39] Y. Hong, S. Wu, G. Wei, Adverse effects of microplastics and nanoplastics on the reproductive system: A comprehensive review of fertility and potential harmful interactions, Sci. Total Environ. 903 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166258>.
- [40] Plastic is already in blood, breast milk, and placentas. Now it may be in our brains, <https://www.theguardian.com/commentisfree/2023/may/01/plastic-is-already-in-blood-breast-milk-and-placentas-now-it-may-be-in-our-brains> (dostęp 30.10.2023).
- [41] A new study investigates the impact of microplastics in the brain, <https://ryaninstitute.uri.edu/microplastics/> (30.10.2023).
- [42] L. Almaiman, A. Aljomah, M. Bineid, F.M. Aljeldah, F. Aldawsari, B. Liebmann, I. Lomako, K. Sexlinger, R. Alarfaj, The occurrence and dietary intake related to the presence of microplastics in drinking water in Saudi Arabia, Environ. Monit. Assess. 193 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10661-021-09132-9>.
- [43] H. Tong, Q. Jiang, X. Hu, X. Zhong, Occurrence and identification of microplastics in tap water from China, Chemosphere. 252 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126493>.
- [44] D. Eerkes-Medrano, H.A. Leslie, B. Quinn, Microplastics in drinking water: A review and assessment, Curr. Opin. Environ. Sci. Heal. 7 (2019) 69–75. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2018.12.001>.
- [45] V.C. Shruti, F. Pérez-Guevara, G. Kutralam-Muniasamy, Metro station free drinking water fountain -A potential “microplastics hotspot” for human consumption, Environ. Pollut. 261 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114227>.
- [46] L. Tomala, Badaczka: co tydzień zjadamy nawet 5 gramów mikroplastiku, <http://www.leksykon.com.pl/badaczka-co-tydzien-zjadamy-nawet-5-gramow-mikroplastiku-114861-artykul.html#> (26.10.2023).
- [47] M.F. Diaz-Basantes, J.A. Conesa, A. Fullana, Microplastics in honey, beer, milk and refreshments in Ecuador as emerging contaminants, Sustain. 12 (2020). <https://doi.org/10.3390/SU12145514>.
- [48] C. Dessì, E.D. Okoffo, J.W. O’Brien, M. Gallen, S. Samanipour, S. Kaserzon, C. Rauert, X. Wang, K. V. Thomas, Plastics contamination of store-bought rice, J. Hazard. Mater. 416 (2021).

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125778>.

- [49] R. Akhbarizadeh, S. Dobaradaran, I. Nabipour, S. Tajbakhsh, A.H. Darabi, J. Spitz, Abundance, composition, and potential intake of microplastics in canned fish, *Mar. Pollut. Bull.* 160 (2020). <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111633>.
- [50] G. Liebezeit, E. Liebezeit, Non-pollen particulates in honey and sugar, *Food Addit. Contam. - Part A.30* (2013) 2136–2140. <https://doi.org/10.1080/19440049.2013.843025>.
- [51] G. Liebezeit, E. Liebezeit, Origin of synthetic particles in honeys, *Polish J. Food Nutr. Sci.* 65 (2015) 143–147. <https://doi.org/10.1515/pjfn-2015-0025>.
- [52] J.C. Prata, A. Paço, V. Reis, J.P. da Costa, A.J.S. Fernandes, F.M. da Costa, A.C. Duarte, T. Rocha-Santos, Identification of microplastics in white wines capped with polyethylene stoppers using micro-Raman spectroscopy, *Food Chem.* 331 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127323>.
- [53] K. Samsonowska, A. Kaszuba, Mikroplastik w środowisku naturalnym, *Polimery/Polymers.* 67 (2022) 28–33. <https://doi.org/10.14314/POLIMERY.2022.1.4>.
- [54] I. Nabi, A. Bacha, L. Zhang, A review on microplastics separation techniques from environmental media, *J. Clean. Prod.* 337. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130458>.
- [55] I. Baranowska, A. Barański, B. Buszewski, A. Kojło, T.M. Krygowski, J. Leszczynski, K. Matyjaszewski, P. Paneth, J. Pawliszyn, K. Michał Pietrusewicz, D. Pogocki, M. Potrzebowski, S. Rubinsztajn, G. Schroeder, A.W. Sokalski, A.P. Terzyk, P.J. Chmielewski, P.O.S. Redakcji, M. Pawlak, *Wiadomości Chemiczne*. <https://doi.org/10.53584/wiadchem.2023.03.1>.
- [56] G. Jiménez-Skrzypek, C. Ortega-Zamora, J. González-Sálamo, C. Hernández-Sánchez, J. Hernández-Borges, The current role of chromatography in microplastic research: Plastics chemical characterization and sorption of contaminants, *J. Chromatogr. Open.* 1 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jcoa.2021.100001>.
- [57] K.H.D. Tang, T. Hadibarata, Microplastics removal through water treatment plants: Its feasibility, efficiency, future prospects and enhancement by proper waste management, *Environ. Challenges.* 5 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.envc.2021.100264>.
- [58] Możliwości usuwania mikroplastiku w procesie oczyszczania ścieków, <https://sozosfera.pl/scieki/mozliwosci-usuwania-mikroplastiku-w-procesie-oczyszczania-sciekow/> (5.11.2023).

Modelowanie procesów otrzymywania wodoru

Mieczysław Bałys¹, Ewelina Brodawka¹, Sabina Czech¹, Marcelina Król¹

¹Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Energetyki i Paliw, al. Adama Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, *Autor korespondencyjny: sbczech@student.agh.edu.pl

Streszczenie

Wodór, perspektywnie może odegrać kluczową rolę jako nośnik energii w globalnych inicjatywach związanych z dekarbonizacją sektora energetycznego i transportowego. Aktualnie, wśród obiecujących technologii pozyskiwania wodoru wymienia się elektrolizę wody oraz procesy adsorpcji zmiennociśnieniowej pozyskiwania wodoru z mieszanin gazowych. Zaawansowane oprogramowanie Aspen Plus[®] oraz Aspen Adsorption[™] umożliwia przeprowadzenie oraz optymalizację symulacji wymienionych procesów. Program ten oferuje możliwość symulacji procesu elektrolizy przy użyciu technologii elektrolizy wody alkalicznej. W osiąganiu zadowalających wyników, kluczowe jest dokładne dobranie odpowiedniego elektrolizera oraz określenie jego szczegółowych parametrów. W niniejszym artykule analizie poddano modele technologiczne procesów otrzymywania wodoru skupiając się na procesie elektrolizy oraz adsorpcji zmiennociśnieniowej.

Słowa kluczowe: wodór, modelowanie procesów otrzymywania wodoru, PSA, elektroliza wody

1. Wstęp

Wodór jest bezbarwnym i bezwonny gazem o bardzo perspektywicznych możliwościach jego zastosowania. W środowisku ziemskim występuje w znikomych ilościach (w powietrzu atmosferycznym suchym jego stężenie wynosi 0,5 ppm) [1], natomiast jego zawartość w związkach molekularnych występujących w atmosferze i hydrosferze jest bardzo powszechna. Wykorzystanie wodoru do celów energetycznych stwarza szansę na dekarbonizację energetyki oraz transportu na skalę światową. Wodór jako wtórny nośnik energii, może być określany różnymi odcieniami kolorów, zależnie od procesu produkcji i surowców wykorzystanych w tym procesie. Oto kilka z nich:

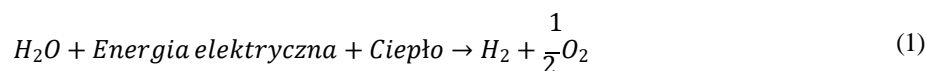
- niebieski wodór: powstaje w wyniku reformingu parowego gazu ziemnego, w powiązaniu z technologiami wychwytywania, składowania lub przetwarzania CO₂,
- zielony wodór: otrzymywany z odnawialnej energii oraz wody w procesie elektrolizy,
- szary wodór: wytwarzany z nieodnawialnych paliw kopalnych, takich jak gaz ziemny lub węgiel, za pomocą procesu reformingu parowego lub autotermicznego,
- czarny wodór: pozyskiwany z syntetycznego gazu w metodach eksploatujących węgiel kamienny,
- brązowy wodór: otrzymywany poprzez zgazowanie surowców bogatych w węglowodory, podobnie jak w przypadku węgla brunatnego [2].

Zainteresowaniu paliwem alternatywnym, jakim jest wodór, sprzyja obecna sytuacja polityczna oraz ekologiczna. Paryskie porozumienie klimatyczne zakłada cel neutralności klimatycznej do 2050 r., co sprowadza się do zwiększenia udziału paliw odnawialnych. Na konieczność dekarbonizacji gospodarki wpływają także ograniczone ilości paliw kopalnych, przy współbieżnym wzroście zapotrzebowania na energię. Aspekt ten wymusza, aby produkcja wodoru odbywała się niezależnie od surowców kopalnych. Istnieje więc zapotrzebowanie na intensyfikowanie technologii pozyskiwania wodoru ze źródeł odnawialnych, niskoemisyjnych, a także wychwytywania ditlenku węgla. W obecnych czasach, najbardziej autonomiczną metodą jest elektroliza wody, pozwalająca otrzymać zeroemisyjny, wcześniej wspomniany zielony wodór. Na przestrzeni ostatnich 40 lat zapotrzebowanie na wodór wzrosło z 29 mln do 115 mln ton rocznie [1], głównie ze względu na nowe obszary jego zastosowań (transport). Szacuje się, że zmiana rynku energii zajmie dekady, głównie ze względu na implementację przepisów regulujących wspólną, międzynarodową normę bezpieczeństwa, transportu i magazynowania wodoru, a także śledzenie wpływu dostarczenia znacznych ilości wodoru do środowiska. Warto podkreślić również aspekt skomplikowania, czasochłonności oraz przystosowania infrastruktury kompatybilnej z wprowadzanym nośnikiem energii.

Celem pracy było opisanie otrzymywania wodoru w sposób niskoemisyjny, neutralny dla środowiska w przypadku elektrolizy wody, a także separacji wodoru w procesach przemysłowych za pomocą procesu PSA (*Pressure Swing Adsorption*).

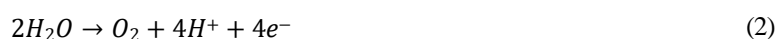
2. Elektroliza wody

Elektroliza wody jest prostym procesem elektrochemicznym, niewymagającym skomplikowanej aparatury, w którym w wyniku przepływu stałego prądu elektrycznego przez substancję otrzymywany jest głównie zielony wodór (H_2) oraz tlen (O_2) [2]. Podstawową reakcję elektrolizy wody przedstawia się następująco (1):

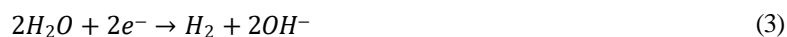


Proces ten umożliwia wytworzenie wodoru o wysokiej czystości (<99,99%), przy połączeniu go z energią odnawialną np. słoneczną, wiatrową czy biomasę. Woda w tym systemie jest kompletnym źródłem do produkcji wodoru, a zużycie energii przez elektrolizę wody w konwencjonalnych zastosowaniach przemysłowych jest stosunkowo wysokie. Ważnym podkreślenia jest fakt, że dostępność świeżej wody stanowi poważny problem w wielu regionach świata. Stąd, istotny jest dalszy rozwój technologii elektrolizy wody i minimalizacja zużycia energii, aby sprostać wymogom zrównoważonej produkcji wodoru [3].

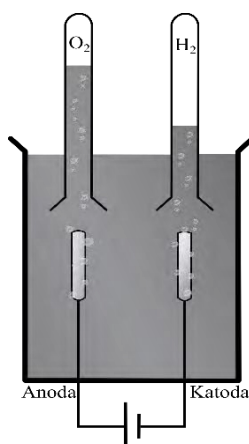
Urządzeniem, którym prowadzi się proces elektrolizy jest elektrolizer, składający się z anody, katody oraz elektrolitu. Na anodzie obserwuje się proces utleniania, który zachodzi zgodnie z reakcją (2):



Reakcja utleniania obserwowana na anodzie prowadzi do powstawanie cząsteczkowego tlenu, jonów wodoru oraz elektronów. Z kolei na katodzie zachodzi proces redukcji opisany reakcją (3):



Wynikiem czego jest powstanie wodoru (H_2) oraz jonów OH^- . Anoda oraz katoda oddzielone są elektrolitem [4]. Schemat procesu elektrolizy wody przedstawiono poniżej:



Rys. 1. Schemat procesu elektrolizy wody [4]

2.1 Technologie elektrolizy wody

Technologie elektrolizy wody są stale rozwijane oraz stosowane w technologiach przemysłowych. Obecnie wyróżnia się cztery rodzaje technologii elektrolizy wody w oparciu o elektrolit, warunki pracy i środki jonowe (OH^- , H^+ , O^{2-}). Zaliczamy do nich: elektrolizery alkaliczne, elektrolizery z membraną elektrolitowo-polimerową (polymer electrolyte membranę – PEM), elektrolizery stałotlenkowe (solid oxide electrolyzers – SOEC) oraz elektrolizery z membraną anionową (anion exchange membranę - AEM). Porównanie przedstawionych technologii zebrano w tabeli 1 poniżej:

Tab. 1. Porównanie głównych technologii w procesie elektrolizy wody [5]

	Elektrolizer alkaliczny	Elektrolizer PEM	Elektrolizer SOEC
Półreakcje	Anoda:	Anoda:	Anoda:

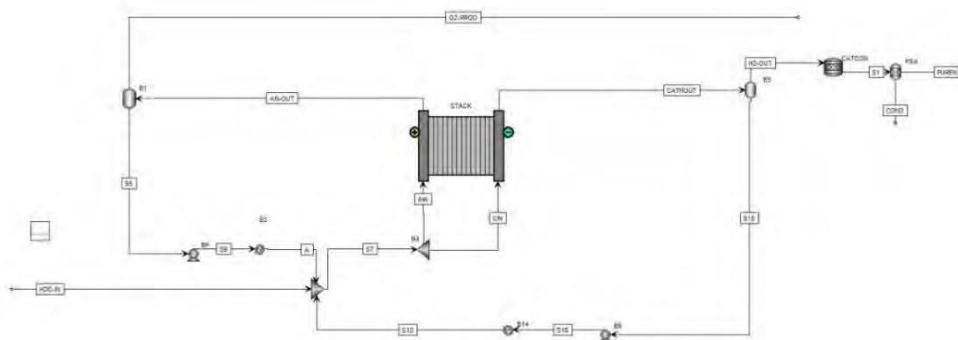
	$2\text{OH}^- \rightarrow 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ Katoda: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ Katoda: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	$2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}^{2-} + 4\text{e}^-$ Katoda: $\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{H}_2$
Elektrody i katalizatory	Anoda: Ni, Fe, tlenki metali Katoda: Ni/Ni-Co, tlenki metali	Anoda: Ti + Ti/RuO ₂ , IrO ₂ Katoda: Grafit, Ti+Pt	Anoda: Ceramiczne (Mn,La,Cr), Ni Katoda: Zr+ Ni/CeOx
Separator	Membrana (NiO, PAM, ZrO ₂ in PPS)	Membrana (PEM)	Membrana (Ceramiczna)
Elektrolit	KOH, NaOH	Stały elektrolit polimerowy (PFSA, zazwyczaj Nasion)	Y ₂ O ₃ -ZrO ₂ , Sc ₂ O ₃ -ZrO ₂ , MgO-ZrO ₂ , CaO-ZrO ₂
Transport jonów	OH ⁻	H ⁺	O ²⁻
Temperatura [°C]	60 - 85	50 - 80	800 - 1000
Ciśnienie [bar]	<30	<35	1 - 5
Gęstość prąd [mA/cm ²]	200 – 600	≤2000	≤2000
Zużycie energii [kWh/Nm ³ H ₂]	4.3 - 5.0	4.2 - 4.7	3.2 - 3.7
Efektywność globalna [%]	60% - 70%	70% - 80%	85% - 95%
Żywotność [h]	>95,000	50,000 – 75.000	W trakcie badań

2.2 Modelowanie procesu elektrolizy w programie Aspen

Aspen Plus to zaawansowane oprogramowanie powszechnie uznawane za lidera w dziedzinie symulacji procesów chemicznych. Narzędzie to znajduje szerokie zastosowanie w przemyśle chemicznym, umożliwiając optymalizację operacji oraz modelowanie termodynamiczne i kinetyczne materiałów. Program Aspen Plus umożliwia przeprowadzenie symulacji, optymalizację procesów, a także dokładne zrozumienie i analizę elektrolizy wody. Zgodnie z dostępną literaturą [6], program ten oferuje możliwość symulacji procesu elektrolizy wody przy użyciu technologii elektrolizy wody alkalicznej.

2.2.1 Opis schematu

W analizie przykładowego modelu [6] zastosowano metodę właściwości ENRTL-RK do opisu zachowania czystych składników i mieszanin w układzie elektrolitowym, ten sam model posłuży w przedstawionej analizie zapewniając tym samym solidne odwzorowanie zachowania systemu elektrolizy. Opisujący proces (patrz Rys. 2.2) opiera się na użyciu elektrolizera alkalicznego (STACK), w którym woda jest poddawana odpowiedniemu podziałowi na wodór (na katodzie) i tlen (na anodzie). Otrzymane produkty przechodzą następnie przez separatory Flash2, które wydzielają wodór i tlen z wody. Woda ta podlega procesowi recyklingu, czyli jest ponownie przesyłana i dostarczana z powrotem do elektrolizera razem z dopływem świeżej wody. Reaktor stechiometryczny (CATCON) jest wykorzystywany do przekształcania tlenu w wodę, natomiast ostatni blok separatorów PSA służy do uzyskania czystego wodoru.



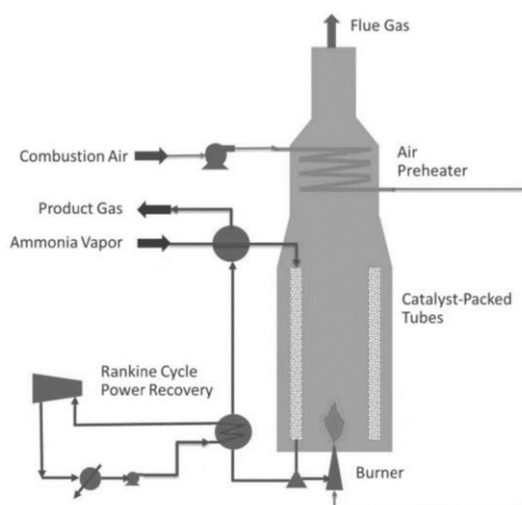
Rys. 2. Schemat technologiczny ASPEN PLUS elektrolizera alkalicznego na skalę przemysłową [6]

Poza podstawowymi bilansami materiałowymi i energetycznymi, kompleksowy model elektrolizera alkalicznego uwzględnia szereg teoretycznych i empirycznych wzorów. Te wzory służą do obliczania różnych rodzajów rezystancji i nadpotencjałów, takich jak rezystancje ohmowe, rezystancje obwodu otwartego, aktywacji i stężenia. Te obliczenia opierają się na właściwościach fizycznych elektrolitu w określonych warunkach. Wyniki tych analiz mogą być używane do identyfikacji źródeł strat energii oraz poszukiwania potencjalnych rozwiązań mających na celu zwiększenie wydajności elektrolizera i tempa produkcji wodoru.

Oprogramowanie Aspen umożliwia dokładniejszą specyfikację elektrolizera. Pozwala na określenie mocy dostarczonej do elektrolizera, liczbę stosów w elektrolizerze oraz liczbę ogni w jednym stosie, obciążenie lub temperaturę elektrolizera. Kolejnym aspektem w badanym procesie jest wykorzystanie funkcji analizy czułości, która w tym przypadku może obejmować trzy różne zestawy analizy wrażliwości: zmienną wartość prądu stosu, zmieniającą się masowe natężenie przepływu na wejściu i zmieniającą się grubość membrany. Taka analiza umożliwi ocenę wpływu na napięcie w ogniwie, natężenie przepływu wodoru oraz wydajności LHV [6].

2.3 Modelowanie procesu krakingu amoniaku w programie Aspen

Z uwagi na trudności w transporcie paliwa wodorowego na duże odległości, bardziej ekonomiczne staje się przekształcenie wodoru w amoniak, który jako medium przechowywania posiada liczne zalety. Amoniak może być skroplony w łagodnych warunkach (-33°C), w odróżnieniu od wymaganych -253°C dla H_2 . Ponadto, ma właściwości fizyczne zbliżone do propanu, co pozwala na jego przechowywanie w prostych i tanich zbiornikach ciśnieniowych. W procesie dekompozycji amoniaku na wodór i azot, z wykorzystaniem endotermicznego krakingu termicznego, uzyskuje się wartościowy nośnik energii. Przedstawiony na Rys.3 schemat symuluje ten proces w piecu do rozkładu amoniaku, gdzie strumień wodoru dostarcza ciepło reakcji.



Rys.3 Schemat przebiegu procesu w piecu do krakingu amoniaku [7]

W modelu zakłada się, że amoniak dostarczany jest w postaci ciekłego gazu pod wysokim ciśnieniem, a proces rozkładu umożliwia odzyskanie ciepła w trzech etapach. Wykorzystuje się je do podgrzewania powietrza, wytwarzania pary pod wysokim ciśnieniem oraz podgrzewania podawanego amoniaku. Proces jest zintegrowany w wielostrefowy piec, uwzględniający zarówno przenoszenie ciepła promieniowego, jak i konwekcyjnego. Model jest przykładem zastosowania technologii krakingu amoniaku w kontekście przechowywania i odzyskiwania energii, wykorzystując procesy termodynamiczne [7].

Dodatkowo, warto zaznaczyć, że w dalszej pracy opisane procesy produkcji wodoru zostaną zamodelowane w celu lepszego zrozumienia ich parametrów. To jedynie przykłady, a szczegółowy przegląd wyników będzie przeprowadzony w trakcie badań nad tymi procesami.

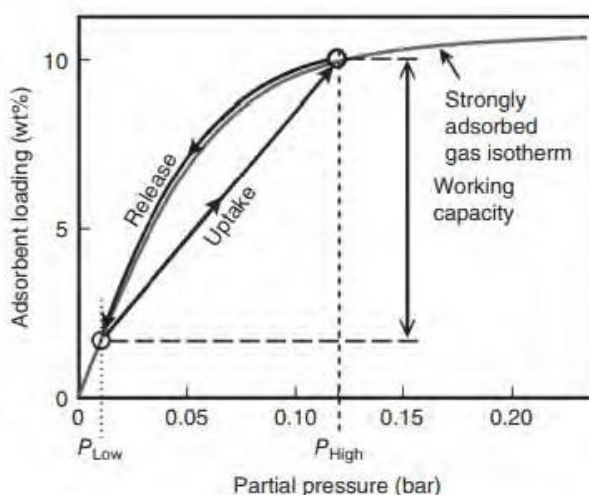
3. Adsorpcja zmiennociśnieniowa PSA

Adsorpcja jest nazwą spontanicznego zjawiska przyciągania molekuł płynów przez złożę stałe, porowate, zwane adsorbentem. Wykorzystuje ona różnicę stężeń w obu fazach, a także zjawisko utraty energii potencjalnej przez

molekuły płynu usytuowane w pobliżu powierzchni ciała stałego przez interakcję z nim. Adsorbenty gromadzą cząsteczki w porach powodując lokalne zmiany stężenia. Procesy technologiczne, w tym PSA, wykorzystują w znacznej mierze adsorpcję fizyczną ze względu na większą wydajność procesu [8].

Adsorpcja zmiennociśnieniowa, w skrócie PSA (*Pressure Swing Adsorption*), jest procesem jednostkowym, służącym do separacji oraz oczyszczania gazów. Do rozpowszechnienia oraz wprowadzenia go do przemysłu przyczyniły się silne motywacje ekonomiczne, wywodzące się z możliwości separacji wodoru z gazów odpadowych reformingu parowego i katalitycznego, a także z gazu koksowniczego. Proces spopularyzowało również stale wzrastające zapotrzebowanie na wodór determinowane branżą petrochemiczną oraz rafineryjną. Warto nadmienić, że obecne technologie pozwalają uzyskać do 99,9% czystego gazu [8]. W procesie tym otrzymywany wodór można scharakteryzować jako wodór brązowy i czarny.

Proces zmiany ciśnienia jest bardziej ergonomiczny niż proces zmiany temperatury w układzie. Na rys. 4 zobrazowano przebieg podstawowych izoterm w trakcie procesu. Jak widać z analizy wykresu, im wyższe ciśnienie panuje w kolumnie adsorpcyjnej, tym złożo w sposób bardziej efektywny jest w stanie „zatrzymywać” molekuły. Proces ten zachodzi zgodnie z krzywą *Uptake*. Wskutek obniżania ciśnienia, molekuły uwalniane są zgodnie z krzywą *Release*. Krzywa opisana jako *Strongly adsorbed gas isotherm* opisuje maksymalną możliwą adsorpcję przy zadanym ciśnieniu raz w warunkach izotermicznych [9].



Rys. 4 Podstawowe izotermie w schemacie procesu PSA [9]

Adsorpcja zmiennociśnieniowa jest procesem zachodzącym cyklicznie. Oparta jest na periodycznej zmianie ciśnienia w układzie. Obejmuje ona separację składników słabiej sorbujących się, od lepiej sorbujących się. W etapie adsorpcji mieszanina wzbogaca się w składnik/i słabiej sorbujący, natomiast w kolejnym etapie - regeneracji adsorbentu (desorpcji), otrzymujemy gaz o składnikach lepiej sorbujących się. Desorpcja gazu może zachodzić pod ciśnieniem atmosferycznym lub w próżni. Zasadniczą składową technologii jest selektywny adsorbent, który preferencyjnie adsorbuje składniki z gazu zasilającego. Etapy oraz układ procesu mogą istotnie różnić się między sobą, poniżej przedstawiono przykładowy cykl [10]:

- podwyższenie ciśnienia - etap współprądowego podwyższania ciśnienia w kolumnie jednostronnie otwartej,
- adsorpcja (z zastosowaniem produktu wysokociśnieniowego) - etap stałociśnieniowego przepływu gazu przez kolumnę obustronnie otwartą, przy najwyższym ciśnieniu,
- wyrównywanie ciśnień - etap współprądowego obniżania ciśnienia w kolumnie jednostronnie otwartej,
- desorpcja (odbiór gazu desorbowanego) - etap przeciwprądowego obniżania ciśnienia w kolumnie jednostronnie otwartej,
- płukanie - etap stałociśnieniowego przepływu gazu przez kolumnę obustronnie otwartą przy niskim ciśnieniu,
- wyrównywanie ciśnień - etap przeciwprądowego podwyższania ciśnienia w kolumnie jednostronnie otwartej.

3.2 Wprowadzenie do modelowania procesów adsorpcji zmiennociśnieniowej

Aspen Adsorption jest to oprogramowanie dostarczane przez firmę Aspen Tech, służące do kompleksowego symulowania, analizy oraz optymalizacji procesów skupiających się na adsorpcji fizycznej i chemicznej płynów, w oparciu o pożądane wartości czystości oraz ilości odzysku. Tryby symulacyjne programu obejmują symulację dynamiczną, w której zmienne są zależne od czasu, oraz symulację stanu ustalonego (gCSS- gas Cyclic Steady State), w którym pochodne po czasie są równe zeru [11].

Tryb symulacji dynamicznej używany jest, kiedy analiza nie jest cykliczna oraz do precyzyjnej analizy dynamiki zachodzącego procesu. W układzie tym wyniki determinuje samodzielny wybór parametrów początkowych procesu. Układ dynamiczny uwzględnia w procesie mieszanie osiowe, a także wpływ oporów przenoszenia masy, takich jak opór między fazą gazową a fazą stałą, a także opór związany z porowatą strukturą adsorbentu [9]. Wyniki końcowe otrzymywane są poprzez śledzenie równania stanu i wielokrotne ich całkowanie. Główną różnicą między trybem dynamicznym, a gCSS, są metody numeryczne służące do rozwiązywania procesu [12]. Tryb dynamiczny jest punktem wyjściowym do symulacji gCSS.

Tryb gazowego stacjonarnego stanu ustalonego (gCSS) używany jest w procesach adsorpcji cyklicznej. W procesie tym warunki początkowe zostają zastąpione warunkami okresowości, które wymuszają na układzie dopasowanie parametrów początkowych do końcowych, w rezultacie symulacja ograniczona jest do zmiennej czasowej [12]. Istnienie wielu stanów ustalonych prowadzi do komplikacji. W pewnych zadanych warunkach proces może być niestabilny ze względu na zakłócenia w składzie surowca oraz zmiany natężenia przepływu.

3.1 Założenia procesu

Kolumna adsorpcyjna wypełniona złożem interpretowana jest jako układ ciągły o stałych właściwościach w dowolnym punkcie w przestrzeni. Oznacza to, że w obrębie całej kolumny na dowolnym etapie procesu istnieje równowaga adsorpcyjna pomiędzy fazą gazową i fazą zaadsorbowaną. Ilość zaadsorbowanych molekuł wyraża się jedynie w formie funkcji ciśnienia, przy pomijalnym efekcie dyfuzji w układzie. Przepływ gazu przez układ traktowany jest jako przepływ jednowymiarowy [10]. Efekty termiczne występujące podczas zmiany ciśnień w układzie są zanedbywalnie małe, dlatego układ traktuje się jako izotermiczny. Ogólnie cały proces adsorpcji zmiennociśnieniowej uznaje się jako adiabatyczny, ponieważ energia mechaniczna wymieniana jest jedynie do procesu sprężania oraz rozprężania gazu [13].

3.3 Modelowanie procesu adsorpcji zmiennociśnieniowej w programie Aspen

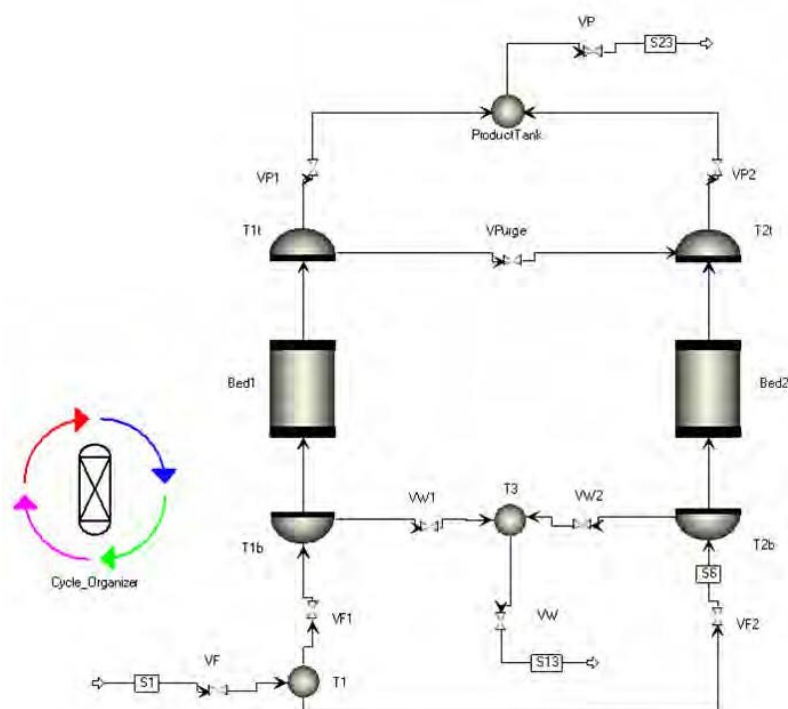
Proces adsorpcji zmiennociśnieniowej w programie Aspen Adsorption w zależności od preferowanych wyników, można symulować na wiele różnych sposobów różniących się między sobą ilością złożów adsorbentów oraz adsorberów. Do bezpośredniej symulacji kolumny adsorpcyjnej służy połączenie bloków *gas bed* oraz *gas tank voids*. Blok *gas bed* działa jak model kontenera dla warstwy złoża i ich wzajemnych połączeń. Dzięki oprogramowaniu Aspen Adsorption można manipulować jego właściwościami oraz zasymulować w nim wiele warstw niezależnych złożów adsorbentów. *Gas tank voids* (analogicznie *gCSS tank void*) imituje dobrze wymieszany zbiornik gazów, w których można dokonać założeń początkowych nt. objętości, ciśnienia, temperatury oraz adiabatyczności procesu. Symuluje puste przestrzenie złoża adsorbentu [14].

Dla wybranego przypadku liczba węzłów obliczeniowych wynosi 60. W analizie przykładowego modelu do opisu zależności pomiędzy parametrami termodynamicznymi substancji zastosowano model *PENG-ROB*. W kolumnie adsorpcyjnej do opisanego równowagi momentu pędu używa się równania *Erguna*, uwzględnia ono straty ciśnienia podczas przepływu gazu przez porowatą strukturę adsorbentu. Ogólna forma modelu prędkości masy scharakteryzowana jest przez *Linear Lumped Resistance Model*. Izotermie dla warstw opisane są przez równanie *Langmuira* [14].

Wszystkie jednostki połączone są ze sobą za pomocą strumieni materiałowych połączeń gazów (*gas material connection* lub *gCSS material connection*). Do regulowania przepływu w instalacji używane są zawory (*gas valves* lub *gCSS gas valves*), które charakteryzowane są współczynnikiem otwarcia CV. Współczynnik CV określa stosunek

przepływu do spadku ciśnienia. Istotne w procesie są również jednostki interakcji gazowej (*gas Interaction units analogicznie gCSS_Interaction*). Wykorzystuje się je głównie w podejściu modelowania jednozłożowego jako imitację zawracanego materiału. Monitoruje oraz odtwarza parametry takie jak przepływ, temperatura, ciśnienie, skład oraz entalpię strumienia.

Podczas symulacji dynamicznej powyższe bloki są wystarczające do skonstruowania instalacji PSA. W przypadku instalacji cyklicznej konieczne jest zaimplementowanie bloku *Cycle Organizer*. System określa kolejne kroki cyklicznej symulacji dając możliwość późniejszej manipulacji ich w czasie. Na rys. 5 przedstawiono schematyczny proces procesu PSA z wyróżnionymi jednostkami, na podstawie którego zostanie opisana dokładnie zasada działania adsorpcji zmiennociśnieniowej.



Rys. 5 Schemat technologiczny PSA Aspen Adsorption [14]

Strumień zasilającego gazu wprowadzany jest w strumieniu S1 do układu adsorbera nr 1 (*tank void T1b, T1t, gas bed1*), zwiększając ciśnienie, tym samym przygotowując kolumnę do etapu adsorpcji. W trakcie etapu adsorpcji wszystkie składniki oprócz wodoru, nazywane również cięższym produktem (HP), adsorbowane są na złożu stałym, natomiast wodór o wysokiej czystości, nazywany rafinatem lub produktem lekkim (LP), usuwany jest z góry kolumny oraz częściowo wprowadzany do układu adsorbera nr 2 (*tank void T2b, T2t, gas bed2*), w celu zregenerowania tego układu w trwającym etapie płukania. Po etapie adsorpcji następuje etap wyrównywania ciśnienia – ciśnienie w układzie nr 1 obniża się do ciśnienia pośredniego. Kolejno ciśnienie w układzie adsorbera nr 1 jest dalej przeciwnie obniżane, gaz odbierany na dole adsorbera nr 1 (*gas bed1*) w tym etapie zawiera zresorbowany ciężki produkt i jest usuwany jako odpad. Układ adsorbera nr 1 jest następnie przedmuchiwany wysokiej czystości H_2 uzyskanym z układu adsorbera nr 2, w którym trwa obecnie etap adsorpcji. Ostatni etapem jest wyrównanie ciśnienia - ciśnienie w układzie nr 1 podnosi się do ciśnienia pośredniego.

Zawory kontrolowane są za pomocą bloku *Cycle Organizer*. Ten sposób umożliwia ich dynamiczne zamykanie oraz otwieranie podczas odpowiednich etapów adsorpcji. Zawory VP, VW i VF mają stały współczynnik przepływu, wskutek czego przepływ na nich nie jest funkcją spadku ciśnienia. Zawór VPurge jest otwarty jedynie podczas procesu płukania [9].

Dokładny opis wszystkich wariantów procesów PSA nie jest możliwy ze względu na wielorakość wariacji procesu, a także mnogość zjawisk mających wpływ na rozdział, takich jak: typ izoterm i wielkość adsorpcji równowagowej, kinetyka wymiany masy, wpływ czynników dyfuzyjnych, zmiana ciśnienia i czas poszczególnych etapów cyklu, efekty termiczne zależne od wielkości ciepła adsorpcji [10]. Natomiast najbardziej rozpowszechnione technologie uwzględnione w oprogramowaniu Aspen Adsorption obejmują następujące wariacje [14]:

- Model 6-etapowy, wykorzystujący złoża dwuwarstwowe z zastosowaniem węgla aktywnego oraz zeolitu 5A w równym stosunku. Przykład symuluje podejście cykliczne w stanie ustalonym z pojedynczym złożem do symulacji pełnego procesu wielozłożowego. Proces zachodzi pod maksymalnym ciśnieniem 10 barów i w temperaturze 25°C.
- Model analogiczny do powyższego rozszerzony o model blokowy dodatkowego adsorbenta przy użyciu modeli gCSS.
- W przypadku wyższej zawartości wodoru w strumieniu wejściowym (do 60% molowych) model opiera się o dwuzłożowy, sześćoetapowy proces adsorpcji na złożach dwuwarstwowych zawierających węgiel aktywny oraz zeolit 5A w równym stosunku. Proces zachodzi pod maksymalnym ciśnieniem 2 barów oraz w temperaturze 25°C.
- Innym wariantem przypadku przedstawionego punktu wyżej jest zastosowanie technologii z użyciem pełnego schematu blokowego z wieloma łózkami przy użyciu modeli gCSS w trybie dynamicznym.
- W przypadku symulacji wytwarzania wodoru ze strumienia gazu zawierającego 75% molowych wodoru stosowany jest czterozłożowy, ośmioetapowy proces z zastosowaniem sit molekularnych 5A jako adsorbentu. Proces przebiega pod ciśnieniem 15 barów i w temperaturze 21°C.

3.4 Otrzymywane produkty

Głównym celem adsorpcji zmiennociśnieniowej jest selektywne odseparowanie cząstek wybranego gazu ze strumienia. Proces PSA jest jedną z najczęściej wybieranych metod oczyszczania gazów, ponieważ dla dużych strumieni o wysokiej koncentracji wodoru (powyżej 50%) i ciśnieniach gazu w sposób niemal najefektywniejszy pozwala na zrealizowanie zamierzonych rezultatów. Niemniej jednak rezultaty można porównać z równie efektywnymi metodami separacji jak np. układy membranowe (polimerowe) lub separacja kriogeniczna. W tab. 2. zaprezentowano zestawienie najistotniejszych parametrów separacji z uwzględnieniem wymienionych wyżej metod separacji gazu:

Tab. 2. Porównanie metod oczyszczania gazu wodorowego [15]

Wskaźnik	PSA	Separacja membranowa	Separacja kriogeniczna
Czystość wodoru	99,99%	<95%	95 - 99%
Odzysk wodoru	<90%	<90%	90 - 98%
Ciśnienie surowca [MPa]	1 - 6	1,8 - 12,6	1,8 - 3,5
Ciśnienie produktu	analogiczne jak surowca	znacznie mniejsze niż ciśnienie surowca	analogiczne jak surowca

4. Podsumowanie

Proces otrzymywania wodoru za pomocą elektrolizy wody oraz separacji wodoru z gazów jest alternatywą dla pozyskiwania nośnika energii w sposób bardziej zrównoważony zarówno w kontekście ekonomicznym, jak i środowiskowym. Elektroliza wody to proces, który umożliwia produkcję dużej ilości odnawialnej energii na skalę przemysłową. Chociaż ma wiele zalet, transport wodoru jako paliwa na długie odległości staje się wyzwaniem, dlatego coraz bardziej opłacalne jest przekształcanie go w amoniak. Zastosowanie procesu PSA pozwala odzyskać wodór o czystości powyżej 99,99%, który z powodzeniem może być implementowany w różnych sektorach przemysłowych takich jak przemysł chemiczny, rafineryjny, metalurgiczny.

W oparciu o przedstawione przykłady literaturowe oraz przykłady demonstracyjne oprogramowania Aspen Tech cel dalszych prac to skupienie się na zbudowaniu funkcjonalnych modeli obu procesów oraz badanie wpływu zmiany różnych parametrów na przebieg procesów i otrzymanie satysfakcjonujących wyników.

Podziękowania

Praca sfinansowana z subwencji badawczej AGH (WEiP) 16.16.210.476. Podziękowania za pomoc w zrealizowaniu pracy dla koła naukowego CarbON.

Literatura

- [1] T. Chmielniak, S. Lepszy, P. Mońka; *“Energetyka wodorowa- podstawowe problemy”*; POLITYKA ENERGETYCZNA- ENERGY POLICY JOURNAL; tom 20, zeszyt 30, str. 55-66, 2017
- [2] S. Shiva Kumar and H. Lim, *“An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production”*; Energy Reports, vol. 8, pp. 13793–13813, 2022.
- [3] IEA. , *“The Future of Hydrogen”*, 2019
- [4] Chi, J., & Yu, H. , *“Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production”*; Chinese Journal of Catalysis, vol. 39(3), pp. 390–394, 2018.
- [5] Materiały dodatkowe - Aspen Plus, *“Integrated Custom model of Alkaline Electrolysis System for H2 Production”*
- [6] Materiały dodatkowe - Aspen Plus, *“Industrial Scale Alkaline Electrolyzer”*
- [7] Materiały dodatkowe - Aspen Plus, *“Ammonia decomposition”*
- [8] D. M. Ruthven, S. Farooq i K. S. Knaebel, *“Pressure swing adsorption”*; VCH Publishers Inc., 1994
- [9] K. R. Wood, Y. A. Liu, Y. Yu; *“Design, Simulation, and Optimization of Adsorptive and Chromatographic Separations”*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2018
- [10] M. Bałys, B. Buczek, J. Ziętkiewicz; *“Modelowanie procesu i doświadczalna weryfikacja odzyskiwania metanu techniką zmienności ciśnieniową, w: Układ węgiel kamienny - metan w aspekcie desorpcji i odzyskiwania metanu z gazów kopalnianych”*; red: Żyła M., Uczelniane Wydawnictwo Naukowo Dydaktyczne - AGH, Kraków, 2000, str. 201- 264
- [11] M. Bałys, E. Brodawka, A. Zbylut; *“Modelowanie cyklicznego stanu ustalonego w złożonych układach adsorpcyjnych”*; [w:] Współczesne problemy ochrony środowiska i energetyki 2022, pod red. K. Pikoń i M. Bogacka, str. 80-93, Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, Politechnika Śląska, Gliwice, 2023.
- [12] A. Verdade; *“The potential of Aspen Adsorption TM Software package to simulate pressure swing adsorption units”*; Master dissertation, 2020.
- [13] E. Brodawka; *“Procesy adsorpcyjne w uzdatnianiu biogazu”*; [w:] Współczesne problemy ochrony środowiska i energetyki 2017; pod red. K. Pikoń i M. Bogacka, str. 49-53, Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, Politechnika Śląska, Gliwice, 2018
- [14] Aspen Tech, *Aspen Adsorption V14 help*

[15] B. Białecka, D. Nowak; “*Separacja membranowa gazów procesowych*”; PRACE NAUKOWE GIG GÓRNICTWO I ŚRODOWISKO, 2/2006.

Monolity węglowe jako innowacyjne materiały sorpcyjne

Gabriela Polak¹, Jakub Szczurowski², Tadeusz Przygoda³, Katarzyna Zarębska⁴

¹Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, Wydział Energetyki i Paliw, Kraków, Polska; email: gpolak@agh.edu.pl

²Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, Wydział Energetyki i Paliw, Kraków, Polska; email: szczurow@agh.edu.pl

³Politechnika Świętokrzyska, Wydział Inżynierii Środowiska, Geodezji i Energetyki Odnawialnej. Kielce, Polska; email: magdatadek@wp.pl

⁴Politechnika Świętokrzyska, Wydział Inżynierii Środowiska, Geodezji i Energetyki Odnawialnej. Kielce, Polska; email: kzarebska@tu.kielce.pl

Streszczenie

Niniejszy artykuł zawiera przegląd literatury skupiający się na syntezie monolitów węglowych, a szczególną uwagę zwraca na ich właściwości i zastosowanie, zawiera też wyniki syntez przeprowadzonych przez autorów. W pracy omówiono procesy wykorzystania węgla aktywnego oraz specyficznych rodzajów żywic, takich jak żywice fenolowo-formaldehydowa, jako surowców. Seria syntez, przeprowadzona w badaniach, obejmowała różnorodne metody takie jak techniki formowania, polimeryzację oraz procesy aktywacji. Autorzy analizowali, w jaki sposób metody i warunki reakcji, w tym proporcje węgla do żywicy i typy użytych spoiw, wpływają na finalną strukturę i właściwości monolitów, takie jak morfologia i porowatość. W artykule podkreślono znaczenie zastosowania konkretnych polimerów, takich jak PVF, w procesie syntezy, co ma kluczowy wpływ na właściwości materiału. Dodatkowo, artykuł omawia praktyczne zastosowania monolitów węglowych, z naciskiem na ich potencjał w kontekście zrównoważonego rozwoju oraz innowacyjnych materiałów. Przegląd literatury, wzbogacony o wyniki eksperymentów, stanowi cenną bazę dla dalszych badań nad rozwojem technologii monolitów węglowych, łącząc w sobie teoretyczne i praktyczne aspekty inżynierii materiałowej.

Słowa kluczowe: Monolity węglowe, Węgiel aktywny, Synteza, Żywica

1. Właściwości monolitów

Współczesne badania skoncentrowane są na wyjątkowych właściwościach fizycznych i chemicznych monolitów węglowych, które są kluczowe dla ich wszechstronnego wykorzystania jako innowacyjnych materiałów. W dalszej części artykułu przedstawiamy szczegółowy przegląd tych właściwości, uwzględniając zarówno aspekty fizyczne, jak i chemiczne. Monolity węglowe charakteryzują się znaczną porowatością, która odgrywa kluczową rolę w ich skuteczności w adsorpcji gazów i cieczy. Ich porowata struktura, którą można dostosować poprzez odpowiednią syntezę, pozwala na precyzyjne kształtowanie właściwości adsorpcyjnych. Monolity węglowe odznaczają się także niską gęstością, co otwiera przed nimi szerokie możliwości zastosowań jako lekkich materiałów [1]–[4]. Gdy są one syntetyzowane w odpowiedni sposób, mogą również charakteryzować się wysoką wytrzymałością mechaniczną, co czyni je obiecującymi kandydatami na materiały konstrukcyjne [2], [5]. Dodatkowo, ich znakomite właściwości przewodnictwa cieplnego i elektrycznego sprawiają, że monolity węglowe są atrakcyjne do zastosowań w dziedzinie elektrochemii, na przykład jako elektrody w systemach ogniw [6], [7]. Stabilność chemiczna tych monolitów zapewnia ich trwałość w zróżnicowanych środowiskach chemicznych, co jest niezbędne dla ich długowieczności [2], [5]. W kontekście zastosowań elektrochemicznych monolity węglowe mogą uczestniczyć w różnorodnych reakcjach elektrodowych, rozszerzając ich potencjał w dziedzinie materiałów funkcjonalnych [6], [7]. W zależności od używanych surowców i metod syntezy, monolity węglowe mogą wykazywać różnorodną aktywność chemiczną, co ma kluczowe znaczenie dla ich zastosowań w katalizie [5], [8]. Surowce, takie jak żywice fenolowe, pitch, czy polimery organiczne, mogą być wykorzystywane do syntezowania monolitów, każdy z nich wprowadzając unikalne właściwości do końcowego produktu. Na przykład, użycie żywic fenolowych może skutkować wyższą odpornością termiczną i chemiczną monolitu, co jest korzystne w warunkach wymagających katalizy wysokotemperaturowej [8]–[10].

Metody syntezy, takie jak piroliza, aktywacja chemiczna czy węglowanie, również odgrywają istotną rolę w określaniu właściwości chemicznych monolitów. Na przykład, proces aktywacji chemicznej z użyciem substancji takich jak para wodna lub ditlenek węgla może prowadzić do tworzenia dodatkowych miejsc aktywnych na powierzchni monolitu. Ich chemiczne właściwości są również kluczowe dla zdolności adsorpcji różnorodnych

związków chemicznych, co jest istotne w kontekście oczyszczania gazów. Dzięki kontrolowanym warunkom syntezy, monolity węglowe stają się wszechstronnym narzędziem w dziedzinie zaawansowanych materiałów, wnosząc znaczący wkład w rozwój nowoczesnych technologii [9], [11]–[14]. W kontekście badań nad adsorbentami, istotne jest projektowanie struktur o wysokim współczynniku kształtu, takich jak puste włókna, laminaty i konstrukcje przypominające plastry miodu. Te specyficzne formy umożliwiają osiągnięcie większej efektywności adsorpcyjnej dzięki zwiększonej powierzchni kontaktu. Puste włókna, dzięki swojej długiej, wąskiej budowie, oferują znacznie zwiększoną powierzchnię wewnętrzną w stosunku do objętości, co jest kluczowe w procesach adsorpcji gazów i cieczy. Laminaty, z kolei, składające się z wielu warstw materiału, mogą zapewniać jednolite dystrybucje porów, co jest istotne w aplikacjach wymagających szybkiej dyfuzji adsorbentu. Struktury przypominające plastry miodu, ze względu na ich unikatową geometrię, oferują wyjątkowe korzyści w zakresie efektywności przepływu i dystrybucji ciepła. Ich regularny, powtarzalny wzór zapewnia równomierną dystrybucję przepływu, co jest korzystne w zastosowaniach przemysłowych, takich jak oczyszczanie spalin, gdzie równomierne rozłożenie adsorbentu na powierzchni jest kluczowe. Oprócz tego, te struktury pozwalają na lepszą kontrolę właściwości mechanicznych i termicznych adsorbentów. Na przykład, poprzez modyfikowanie grubości ścianek lub gęstości włókien można regulować wytrzymałość i odporność na uszkodzenia mechaniczne [11], [12], [15]. Taka kontrola jest niezbędna w sytuacjach, gdzie adsorbenty są narażone na ciężkie warunki pracy lub muszą być regularnie regenerowane. Wysoki współczynnik kształtu oraz obecność makroporów sprzyjają skuteczniejszej wymianie ciepła i masy, co jest kluczowe w kontekście efektywnego procesu adsorpcji. Ta specyficzna struktura prowadzi do zwiększenia dostępnej powierzchni adsorpcyjnej i umożliwia równomierne rozmieszczenie adsorbentu [12], [15]–[17]. Efektem jest wyższa skuteczność adsorpcyjna tych struktur w porównaniu z tradycyjnymi formami adsorbentów, jak węgiel aktywny w postaci proszku czy włókna węglowe, które mogą wykazywać mniej optymalne rozłożenie powierzchni aktywnej [12].

Węgiel aktywowany od dłuższego czasu stanowi kluczowy adsorbent w różnych obszarach, takich jak uzdatnianie wody, oczyszczanie powietrza oraz magazynowanie gazu. W dziedzinie porowatych materiałów węglowych, zwłaszcza w kontekście adsorpcji CO₂, zauważalne jest, że ilość zaadsorbowanego CO₂ jest w znacznym stopniu uzależniona od obecności mikroporów. Istotnym parametrem wpływającym na efektywność adsorpcji CO₂ jest także dyfuzja tego gazu poprzez porowatą teksturę tych cząstek [12], [15]. Pomimo wielu wcześniejszych badań nad tworzeniem hierarchicznych materiałów porowatych, wprowadzenie jedynie mezoporów do materiałów mikroporowatych wydaje się niewystarczające, gdyż nie przyspiesza dostatecznie procesów kinetycznych. Mikropory, ze względu na ich mały rozmiar, odgrywają kluczową rolę w szybkim adsorbowaniu i desorbowaniu cząsteczek, co jest istotne w wielu zastosowaniach przemysłowych, w tym w przechowywaniu gazu i separacji. Rozwój struktur o takich właściwościach stał się priorytetem w dążeniach do poprawy wydajności adsorpcji gazów, szczególnie ditlenku węgla (CO₂) [11], [12], [17].

Technologie CCS (Capture, Utilization, and Storage) obejmują różnorodne metody adsorpcji CO₂, w tym separację membranową, adsorpcję, absorpcję, a także metody kriogeniczne. Absorpcja przy użyciu alkanolamin, takich jak monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) i trietanolamina (TEA), chociaż powszechnie stosowana, wiąże się z wadami, takimi jak wysokie koszty energetyczne potrzebne do regeneracji adsorbentów, korozja oraz utlenianie-redukcja użytego adsorbentu [18], [19]. Separacja membranowa, skuteczna przy stężeniach CO₂ w gazach spalinowych przekraczających 10%, cierpi na niską selektywność i duże zużycie energii [19], [20]. Metody kriogeniczne, choć efektywne przy wysokich stężeniach CO₂, są zbyt kosztowne z powodu dużej ilości wymaganej energii [19]. Z kolei metoda adsorpcji, znana ze swojej efektywności w adsorpcji CO₂, wyróżnia się łatwością zastosowania, opłacalnością i wysoką zdolnością adsorpcyjną. Wybór odpowiedniego adsorbentu jest tu kluczowy. Porowate węgle aktywne, ze względu na ich dostępność, regulowaną porowatość, niski koszt i doskonałą stabilność, są uznawane za doskonałe adsorbenty w procesie adsorpcji CO₂ [1], [12], [21], [22]. Ich przygotowanie można realizować różnymi metodami, w tym bezpośrednią karbonizacją, nanoodlewaniem i procesami zol-żel. Nanoodlewanie, ze względu na łatwość tworzenia porowatości oraz możliwość dostojeżenia i zwiększenia powierzchni adsorbentów, uznawane jest za szczególnie skuteczną metodę [13]. Monolity porowate, zarówno na poziomie mikroskopowym, jak i makroskopowym, wykazują skuteczność w adsorpcji CO₂. Mikroskopowo, ich trójwymiarowa, hierarchiczna struktura porowata przekłada się na takie korzyści, jak niski spadek ciśnienia i szybki transfer masy. Makroskopowo, monolity wyróżniają się elastycznością, co stanowi przewagę nad ich proszkowymi odpowiednikami. Te unikalne właściwości czynią monolity porowate węgli skutecznym rozwiązaniem dla efektywnej adsorpcji CO₂ w różnych zastosowaniach [10], [12], [21], [23].

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań dotyczących syntezy monolitów węglowych, z naciskiem na zastosowanie żywic fenolowo-formaldehydowych. Celem tych badań było zrozumienie procesów syntezy i ich wpływu na właściwości fizyczne oraz chemiczne otrzymywanych monolitów. Szczegółowo analizowano wpływ

różnych proporcji składników, temperatury oraz czasu reakcji, co ma istotne znaczenie dla zastosowań przemysłowych. Opisano proces tworzenia żywicy fenolowo-formaldehydowej oraz jej dalsze wykorzystanie do produkcji kompozytów zawierających materiał węglowy. Prezentowane wyniki nie tylko pogłębiają zrozumienie procesów syntezy, ale również dostarczają cennych informacji o możliwościach i ograniczeniach współczesnych metod syntezy, podkreślając znaczenie dokładnego kontrolowania warunków reakcji w celu uzyskania materiałów o pożądanych właściwościach.

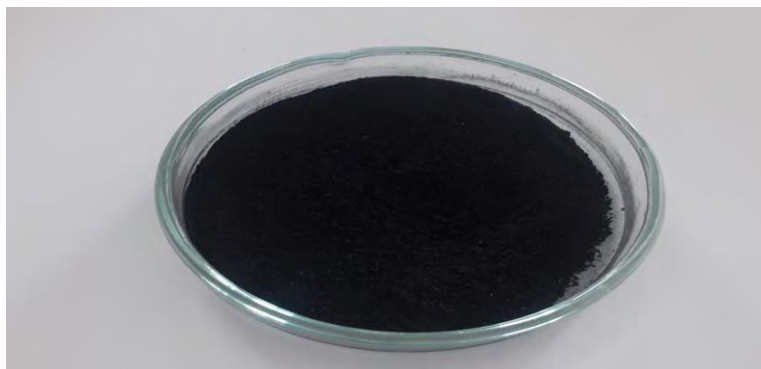
2. Synteza monolitów

W ramach badań przeprowadzono syntezę żywicy fenolowo-formaldehydowej, procesu znanego również jako polimeryzacja fenolu z formaldehydem, wykorzystując zmodyfikowaną metodę opisaną przez Choma i in. [9]. Reakcja odbywała się w kolbie, do której wprowadzono 10 g fenolu, 13 cm³ 40-procentowego roztworu formaldehydu i 7,5 cm³ 25-procentowego roztworu wody amoniakalnej, dokładnie mieszając składniki. Następnie kolbę połączono z chłodnicą i umieszczono w łaźni wodnej utrzymującej temperaturę na poziomie 80°C. Proces ogrzewania trwał około godziny i doprowadził do powstania gęstej masy, zwaną rezolem, która oddzieliła się od warstwy wodnej. Rezol, będący produktami pośrednimi polimeryzacji, został odseparowany metodą dekantacji. Następnie oczyszczono uzyskaną żywicę poprzez jej rozpuszczenie w 10 cm³ etanolu. Ten krok umożliwił uzyskanie finalnego produktu w postaci żywicy fenolowo-formaldehydowej (rys. 1), która charakteryzuje się doskonałymi właściwościami termoutwardzalnymi. Ten proces ma istotne zastosowanie przemysłowe, a żywica fenolowo-formaldehydowa znajduje zastosowanie w produkcji różnorodnych materiałów, takich jak laminaty, izolatory, a także w formie klejów i innych wyrobów przemysłowych. Cały eksperyment został przeprowadzony z uwzględnieniem precyzyjnych proporcji składników i kontrolowaniem warunków, aby uzyskać oczekiwane właściwości końcowego produktu.



Rys. 1. Żywica fenolowo-formaldehydowa naniesiona na szalkę [Zdjęcie własne].

Następnie przeprowadzono syntezę kompozytu z materiału węglowego i żywicy, który miał potencjalne zastosowanie jako spoiwo o kontrolowanych właściwościach. Materiał węglowy został starannie rozdrobniony do postaci pyłu w młynku (Rys. 2), co zwiększyło powierzchnię kontaktu i ułatwiło homogeniczne mieszanie z żywicą. Następnie odważono 2,1 g węgla i 3 ml żywicy, zachowując stosunek masowy węgiel-żywica na poziomie 1,47:1. Składniki, czyli węgiel i żywicę, dodano do młynka, rozpoczynając od żywicy. Proces mieszania był dokładny, celem było uzyskanie jednolitego rozkładu węgla w strukturze żywicznej. Następnie mieszaninę przeniesiono do strzykawki. Partie materiału były ugniatane za pomocą tłoczka, w celu dalszej integracji węgla z żywicą i uzyskania jednorodnej struktury kompozytu. Ostatecznie, ugnieciony materiał został wyciśnięty na szalkę, co stanowiło etap formowania kompozytu do pożądanej postaci (Rys. 3). W ostatnim etapie procesu, otrzymany kompozyt poddano suszeniu w temperaturze 140°C przez 9 godzin. Ten proces miał na celu utwardzenie żywicy, co prowadziło do ostatecznego uformowania kompozytu w stałą strukturę.

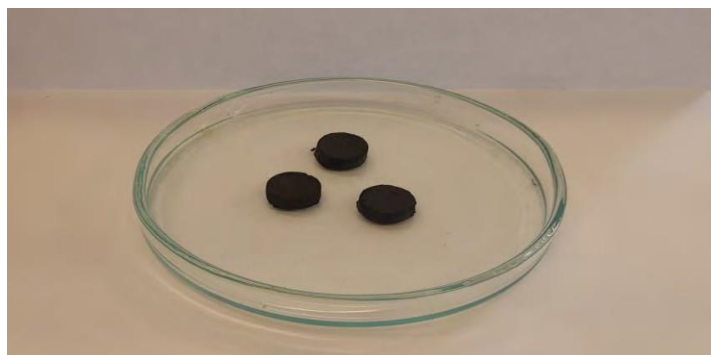


Rys. 2. Rozdrobniony materiał węglowy [Zdjęcie własne].



Rys. 3. Monolity węglowe formowane w strzykawce [Zdjęcie własne].

W celu zwiększenia ilości węgla w stosunku do ilości żywicy, dokonano modyfikacji składu i skorzystano z pastylkarki. W tym przypadku połączono 1,4 g węgla, 1 ml żywicy i 0,5 ml etanolu, utrzymując stosunek masowy węgiel-żywica na poziomie 2,94:1. Następnie uformowano materiał, tworząc pastylki o określonym kształcie, zgodnie z Rys. 4. Te pastylki zostały poddane procesowi odparowania na powietrzu przez 24 godziny, co miało na celu usunięcie nadmiaru etanolu i umożliwienie utwardzenia struktury. Kolejnym krokiem było suszenie materiału w analogicznych warunkach w temperaturze 140°C przez 9 godzin, co dodatkowo miało na celu usunięcie ewentualnych pozostałości rozpuszczalnika i wzmocnienie struktury monolitów węglowych. Ten etap badań koncentrował się na uzyskaniu monolitów węglowych z większą ilością węgla w stosunku do żywicy. Stosując kontrolowane procesy formowania, odparowania i suszenia, dążono do osiągnięcia optymalnych właściwości strukturalnych i funkcjonalnych końcowego produktu. To podejście ma istotne znaczenie w kontekście uzyskania określonych cech mechanicznych i termicznych monolitów węglowych, które znajdują zastosowanie w różnych dziedzinach, takich jak materiały kompozytowe czy elektrody superkondensatorów.



Rys. 4. Monolity węglowe formowane w pastylkarce [Zdjęcie własne].

Zsyntezowane monolity zostały poddane procesowi aktywacji fizycznej. Próbkę umieszczono w piecu rurowym, gdzie temperatura wynosiła 900°C. Dodatkowo, kontrolowano atmosferę gazową, wybierając spośród azotu lub ditlenku węgla jako gazu aktywacyjnego. Po upływie 20 minut próbkę wyjęto z pieca i poddano procesowi ochładzania w strumieniu tego samego gazu, który został użyty do aktywacji. Proces aktywacji fizycznej w wysokiej temperaturze w obecności specyficznego gazu może wpływać na strukturę i właściwości monolitów węglowych. Ochładzanie w strumieniu tego samego gazu, który był używany do aktywacji, może pomóc w utrzymaniu kontrolowanego środowiska i uniknięciu ewentualnych zmian spowodowanych kontaktami z powietrzem. Wyniki tego etapu mogą mieć wpływ na ostateczne właściwości monolitów węglowych, zależnie od rodzaju gazu użytego do aktywacji oraz parametrów procesu, takich jak temperatura i czas trwania aktywacji.

Następnym etapem badań było uzyskanie monolitów z polimerami. W tym celu do reaktora wprowadzono 2,1 g rozdrobnionego materiału węglowego, 1,43 g polimeru PVF (polifluorek winylidenu) oraz odpowiednią ilość rozpuszczalnika DMF (dimetyloformamid) – Rys. 5. Składniki zostały dokładnie wymieszane, a następnie uformowano monolity, formując ich kształt zgodnie z Rys. 6. Proces formowania miał na celu uzyskanie jednolitej struktury i kształtu monolitów, a także równomierne wbudowanie materiału węglowego w strukturę polimerową.

Uformowane monolity skierowano następnie do procesu suszenia, który przeprowadzono w analogicznych do wcześniejszych warunków.



Rys. 5. Mieszanka węgla i polimeru PVF przed i po wymieszaniu z rozpuszczalnikiem DMF [Zdjęcie własne].



Rys. 6. Monolity utwardzane polimerami [Zdjęcie własne].

W wyniku przeprowadzonego eksperymentu z użyciem opisanej procedury, stwierdzono, że uzyskane monolity z polimerami nie zachowały integralności strukturalnej podczas procesu wygrzewania. Materiały uległy destrukcji, co wskazuje na nieskuteczność zastosowanej metody. Możliwe przyczyny niepowodzenia eksperymentu mogą obejmować nieodpowiednie warunki suszenia, niewłaściwy dobór rozpuszczalnika, niestabilność polimeru lub nieoptymalny stosunek składników. Analiza tych czynników oraz ich dalsze dostosowanie może być konieczne w celu poprawy procesu syntezy monolitów z polimerami.

W ramach przeprowadzonego eksperymentu ponadto zaproponowano uzyskanie monolitów z urotropiną, wykorzystując komercyjną żywicę typu nowolak oraz 12% masowych urotropiny (w stosunku do żywicy). Komercyjną żywicę typu nowolak oraz urotropinę, dodano do naczynia, przy czym zachowano różne stosunki masowe węgla do żywicy, wynoszące odpowiednio 1,47:1, 1,77:1, 2,3:1 i 2,84:1. Kolejnym krokiem było dokładne wymieszanie składników, zapewniając jednolitą dystrybucję urotropiny, żywicy i materiału węglowego w całej masie mieszaniny. Następnie monolity uformowano w kształt pastylek zgodnie z Rys. 7, co miało na celu nadanie monolitom określonego kształtu i struktury. W kolejnym etapie pastylki poddano procesowi wygrzewania przez 30 minut w temperaturze 300°C. Ten krok miał na celu umożliwienie utwardzenia żywicy i tworzenie trwałej struktury monolitu.



Rys. 7. Monolity utwardzane urotropiną [Zdjęcie własne].

3. Podsumowanie

Badania dotyczące syntezy monolitów węglowych z urotropiną podkreślają złożoność i znaczenie procesów syntezy w kształtowaniu ich właściwości. Analiza wykazała, że parametry takie jak stosunek masowy węgla do żywicy odgrywają decydującą rolę w określaniu morfologii oraz charakterystyk termicznych uzyskanych monolitów. Wyniki eksperymentu potwierdzają, że precyzyjna kontrola tych proporcji jest kluczowa dla osiągnięcia optymalnych właściwości materiału. Proces formowania monolitów w postaci pastylek i ich późniejsze wygrzewanie są niezbędne do zapewnienia stabilności i trwałości struktury. Jakość końcowych monolitów zależy również od precyzyjności etapów mieszania, formowania i czasu wygrzewania. Istotnym elementem jest także proces aktywacji fizycznej przy wysokich temperaturach w obecności specyficznego gazu, co wpływa na strukturę i właściwości monolitów. Ochładzanie monolitów w strumieniu tego samego gazu, który był używany w aktywacji, jest krytyczne dla zachowania kontrolowanego środowiska i zapobiegania zmianom wywołanym przez kontakt z powietrzem. Dodatkowo, badania uwzględniały próby syntezy monolitów przy użyciu polimerów, co wymagało szczególnej uwagi na proporcje składników, dokładność mieszania, formowania oraz optymalizację procesu suszenia. Podsumowując, niniejsze badanie stanowi ważny krok w zrozumieniu i optymalizacji procesu syntezy monolitów węglowych z urotropiną, kładąc nacisk na potrzebę dalszych badań dla uzyskania materiałów o pożądanym właściwościach strukturalnych i termicznych.

Podziękowanie

Projekt został zrealizowany w ramach programu OPUS 2022. Badania zostały w całości sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki, numer grantu OPUS-22 UMO-2021/43/B/ST8/1636.

Literatura

- [1] J. Singh, H. Bhunia, and S. Basu, "Synthesis of porous carbon monolith adsorbents for carbon dioxide capture: Breakthrough adsorption study," *J Taiwan Inst Chem Eng*, vol. 89, pp. 140–150, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.jtice.2018.04.031.
- [2] J. Du, W. C. Li, Z. X. Ren, L. P. Guo, and A. H. Lu, "Synthesis of mechanically robust porous carbon monoliths for CO₂ adsorption and separation," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 42, pp. 56–61, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.jechem.2019.06.006.

- [3] N. Querejeta, F. Rubiera, and C. Pevida, “Experimental Study on the Kinetics of CO₂ and H₂O Adsorption on Honeycomb Carbon Monoliths under Cement Flue Gas Conditions,” *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 10, no. 6, 2022, doi: 10.1021/acssuschemeng.1c07213.
- [4] D. P. Vargas, L. Giraldo, A. Erto, and J. C. Moreno-Piraján, “Chemical modification of activated carbon monoliths for CO₂ adsorption,” *J Therm Anal Calorim*, vol. 114, no. 3, 2013, doi: 10.1007/s10973-013-3086-3.
- [5] A. El Kadib, R. Chimenton, A. Sachse, F. Fajula, A. Galarneau, and B. Coq, “Functionalized inorganic monolithic microreactors for high productivity in fine chemicals catalytic synthesis,” *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 48, no. 27, 2009, doi: 10.1002/anie.200805580.
- [6] M. Jiang *et al.*, “In-situ regeneration of carbon monoliths as an environmental-benign adsorbent for environmental remediation via a flow-through model,” *Sep Purif Technol*, vol. 314, 2023, doi: 10.1016/j.seppur.2023.123542.
- [7] B. Verougstraete *et al.*, “Electrical swing adsorption on 3D-printed activated carbon monoliths for CO₂ capture from biogas,” *Sep Purif Technol*, vol. 299, 2022, doi: 10.1016/j.seppur.2022.121660.
- [8] D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, and D. F. Quinn, “Activated carbon monoliths for methane storage: Influence of binder,” *Carbon N Y*, vol. 40, no. 15, 2002, doi: 10.1016/S0008-6223(02)00194-X.
- [9] J. Choma, A. Dziura, D. Jamioia, M. Marszewski, and M. Jaroniec, “Otrzymywanie mezoporowatych węgla o dużej powierzchni właściwej i dużej objętości porów,” *Ochrona Środowiska*, vol. 34, no. 1, 2012.
- [10] J. Choma, K. Jedynek, W. Fahrenholz, J. Ludwinowicz, and M. Jaroniec, “Microporosity development in phenolic resin-based mesoporous carbons for enhancing CO₂ adsorption at ambient conditions,” *Appl Surf Sci*, vol. 289, pp. 592–600, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.11.051.
- [11] V. Finsy, E. Dubois, Y. Vanderveken, and A. Chapotot, “Advanced Porous Carbonaceous Materials and Methods to Prepare Them,” 2019.
- [12] B. Verougstraete, A. Martín-Calvo, S. Van der Perre, G. Baron, V. Finsy, and J. F. M. Denayer, “A new honeycomb carbon monolith for CO₂ capture by rapid temperature swing adsorption using steam regeneration,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 383, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.123075.
- [13] M. Sevilla and A. B. Fuertes, “Fabrication of porous carbon monoliths with a graphitic framework,” *Carbon N Y*, vol. 56, pp. 155–166, May 2013, doi: 10.1016/j.carbon.2012.12.090.
- [14] B. He, J. Liu, Y. Zhang, S. Zhang, P. Wang, and H. Xu, “Comparison of structured activated carbon and traditional adsorbents for purification of H₂,” *Sep Purif Technol*, vol. 239, 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2020.116529.
- [15] X. Jia *et al.*, “Strong and machinable carbon aerogel monoliths with low thermal conductivity prepared via ambient pressure drying,” *Carbon N Y*, vol. 108, 2016, doi: 10.1016/j.carbon.2016.07.060.
- [16] Y. Gomez-Rueda, B. Verougstraete, C. Ranga, E. Perez-Botella, F. Reniers, and J. F. M. Denayer, “Rapid temperature swing adsorption using microwave regeneration for carbon capture,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 446, 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.137345.
- [17] M. Buddhadasa, B. Verougstraete, Y. Gomez-Rueda, D. Petitjean, J. F. M. Denayer, and F. Reniers, “A study of plasma-porous carbon-CO₂ interactions: Ammonia plasma treatment and CO₂ capture,” *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 68, 2023, doi: 10.1016/j.jcou.2022.102388.
- [18] A. L. Yaumi, M. Z. A. Bakar, and B. H. Hameed, “Reusable nitrogen-doped mesoporous carbon adsorbent for carbon dioxide adsorption in fixed-bed,” *Energy*, vol. 138, 2017, doi: 10.1016/j.energy.2017.07.130.
- [19] J. Singh, H. Bhunia, and S. Basu, “Synthesis of sulphur enriched carbon monoliths for dynamic CO₂ capture,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 374, pp. 1–9, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.cej.2019.05.147.
- [20] A. H. Lu and F. Schüth, “Nanocasting: A versatile strategy for creating nanostructured porous materials,” *Advanced Materials*, vol. 18, no. 14, 2006, doi: 10.1002/adma.200600148.

- [21] X. Hu, M. Radosz, K. A. Cychosz, and M. Thommes, “CO₂-filling capacity and selectivity of carbon nanopores: Synthesis, texture, and pore-size distribution from quenched-solid density functional theory (QSDFT),” *Environ Sci Technol*, vol. 45, no. 16, 2011, doi: 10.1021/es200782s.
- [22] M. Nowrouzi, H. Younesi, and N. Bahramifar, “High efficient carbon dioxide capture onto as-synthesized activated carbon by chemical activation of Persian Ironwood biomass and the economic pre-feasibility study for scale-up,” *J Clean Prod*, vol. 168, 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.09.080.
- [23] F. Rezaei and P. Webley, “Structured adsorbents in gas separation processes,” *Separation and Purification Technology*, vol. 70, no. 3. 2010. doi: 10.1016/j.seppur.2009.10.004.

Ocena jakości osadów rzecznych z wykorzystaniem analizy wielokryterialnej TOPSIS

Ibragimow Aleksandra

¹Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Collegium Polonicum w Ślubicach, ul. Kościuszki 1, 69-100 Ślubice, adres email: aleksandra.ibragimow@amu.edu.pl

Streszczenie

Zanieczyszczenie osadów zalewowych rzek metalami śladowymi uznawane jest współcześnie jako jeden z najistotniejszych i złożonych problemów ekologicznych. Osady te mogą akumulować znaczne ilości niebezpiecznych metali śladowych oraz stanowić wtórne źródło zanieczyszczenia. Z tego względu wymagane są specjalne regulacje i rozwiązania, umożliwiające racjonalne oraz bezpieczne gospodarowanie obszarami zalewowymi. W tym celu pomocna może być analiza wielokryterialna podejmowania decyzji (MCDM). Celem niniejszej pracy było zastosowanie metody TOPSIS opartej na użyciu techniki porządkowania podobieństwa do idealnego rozwiązania w celu oceny zanieczyszczenia łożysk osadów zalewowych środkowego odcinka rzeki Odry. Na podstawie uzyskanych wartości rankingów oraz rankingu kompromisowego stwierdzono, że odległość pobierania próbek osadów od rzeki ma wpływ na istniejące zawartości ołowiu. Wykonano także wykres korelacji rankingów oraz określono wartości współczynnika korelacji Pearsona dla oznaczonych zawartości dostępnych frakcji metali i parametrów fizyczno-chemicznych osadów. Przeprowadzone analizy wskazują, iż metoda TOPSIS umożliwia wykonanie szybkiej, precyzyjnej oraz przejrzystej analizy ogromnej ilości wyników analiz fizycznych i chemicznych.

Słowa kluczowe: metale śladowe, obszary zalewowe, rzeka Odra, analiza wielokryterialna, TOPSIS

1. Wstęp

Zanieczyszczenie środowiska przyrodniczego metalami śladowymi to istotny i złożony problem ekologiczny. Szczególny przypadek stanowi zanieczyszczenie osadów fluwialnych obszarów zalewowych oddalonych od koryt rzek. Mogą one bowiem akumulować znaczne ilości niebezpiecznych metali śladowych oraz stanowić wtórne źródło zanieczyszczenia [1]. Podczas powodzi, w czasie wezbrań, najdrobniejszy materiał transportowany jest przez rzekę z całego obszaru dorzecza [2, 3]. Jest on głównym sorbentem niebezpiecznych metali śladowych i pozostaje podczas opadania poziomu wód na obszarach zalewowych. Zawartości metali śladowych w tak powstałych osadach nie jest stała, gdyż ulegają one dalszej transformacji. Zależą one z jednej strony od metalu, który może występować w różnych formach, z drugiej zaś od zdolności sorpcyjnej cząstek nowo powstałych osadów, tj. ich budowy i stopnia rozdrobnienia. Ponadto kluczową rolę odgrywają warunki środowiskowe – przede wszystkim cechy fizyczno-chemiczne osadów, tj. potencjał utleniająco-redukcyjny, pH, zawartości materii organicznej i węglanów. Warunki te mogą sprzyjać akumulacji bądź uwalnianiu wcześniej adsorbowanych lub absorbowanych metali śladowych [4]. Dodatkowo sezonowe wahania poziomów wód i powódzie oraz związane z nimi zmiany wilgotności wpływają na zmiany mobilności metali w osadach obszarów zalewowych oraz fluktuację ich zawartości. Stąd stanowią one skomplikowany i złożony materiał badawczy [5]. Co więcej, wiarygodna ocena zagrożenia związana z istniejącymi zawartościami niebezpiecznych metali śladowych nie może zostać przeprowadzona w oparciu o ich całkowite zawartości [6, 7]. Istnieje konieczność

dostarczenia informacji na temat zawartości tzw. operacyjnie zdefiniowanych, czyli aktualnie i potencjalnie dostępnych frakcji metali. Odpowiadają one wartościom łatwo dostępnym dla roślin, organizmów zwierzęcych i człowieka.

Rzeka Odra łączy wysoko uprzemysłowione tereny południowej Polski, zwłaszcza użytkowane górniczo, z obszarami słabo uprzemysłowionymi zlokalizowanymi na jej środkowym odcinku za ujściem Nysy Łużyckiej [8]. Niesie ona zawiesinę bogatą w metale śladowe, która może być deponowana w znacznej odległości od źródeł zanieczyszczenia w postaci osadów dennych lub przenoszona i akumulowana na obszarach zalewowych. Stwierdzenie to dotyczy szczególnie analizowanego odcinka rzeki Odry pomiędzy ujściem Nysy Łużyckiej a ujściem Warty [9, 10]. Obszar ten charakteryzuje częste występowanie wezbrań i powodzi. Dlatego niezwykle istotne jest dostarczenie informacji na temat ryzyka związanego z istniejącymi zawartościami analizowanych metali śladowych w osadach teras zalewowych oraz określenie możliwości ich uwalniania z tych osadów.

W ostatnich dwóch latach o rzece Odrze usłyszał cały świat - doszło do katastrofy ekologicznej, a w sierpniu 2022 r. zaobserwowano masowe śnięcie ryb wzdłuż całego biegu rzeki. Zgodnie z pierwszymi doniesieniami medialnymi, w próbkach wody na terenie Brandenburgii miała zostać wykryty metal śladowy jakim jest rtęć. Zwrócono wówczas uwagę na fakt, że problem zanieczyszczenia Odry metalami śladowymi, w tym rtęcią, istnieje od bardzo dawna. Wyjaśnienia przyczyn katastrofy wymaga natomiast przeanalizowanie nie tylko zawartości szkodliwych związków chemicznych, ale też innych parametrów, np.: wartości stanów wód, zawartości tlenu w wodzie, temperatury.

Stosunkowo łatwo można precyzyjnie oznaczyć zawartości metali śladowych w osadach rzecznych oraz wartości najistotniejszych parametrów fizyczno-chemicznych. Bardzo trudne jest natomiast analizowanie wszystkich otrzymanych wyników jednocześnie oraz dokonanie wiarygodnej oceny zagrożenia związanego z ich występowaniem. W efekcie konieczne jest sformułowanie regulacji i rozwiązań, umożliwiających racjonalne oraz bezpieczne gospodarowanie tymi obszarami. Mnogość aspektów i problemów zanieczyszczenia wód oraz osadów rzecznych metalami śladowymi powoduje wzrost zainteresowania badaczy analizą wielokryterialną podejmowania decyzji (MCDM). Jedną z wiarygodnych i bardziej znanych metod rozstrzygnięcia problemów wielokryterialnych jest algorytm TOPSIS [11, 12, 13]. Może on być wykorzystywany w procesie wspomagania decyzji opartej na użyciu techniki porządkowania podobieństwa do idealnego rozwiązania. W oparciu o wartości parametrów fizyczno-chemicznych oraz zawartości metali śladowych umożliwia ona określenie ogólnego rankingu lokalizacji oraz określenie priorytetów decyzji w czasie sytuacji awaryjnych.

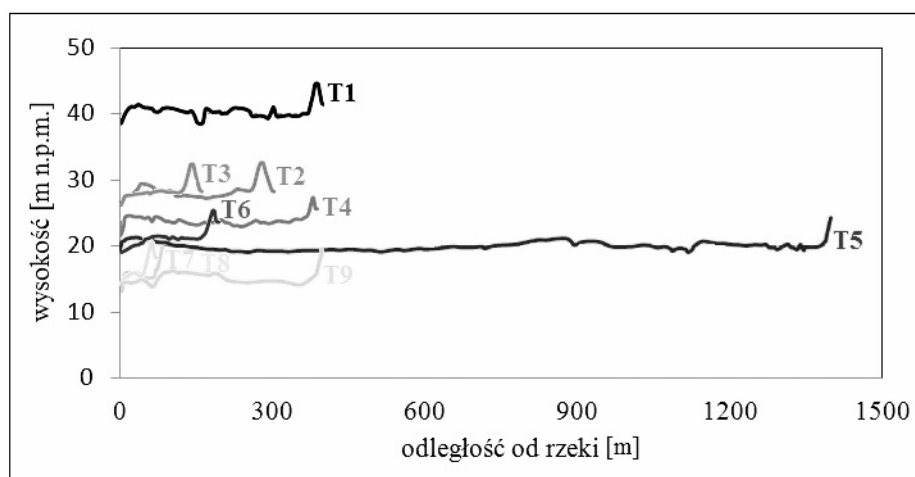
Celem niniejszej pracy jest zastosowanie metody TOPSIS do oceny zanieczyszczenia łożysk osadów obszarów zalewowych środkowego odcinka rzeki Odry. Analizowano zawartości całkowite ołowiu oraz jego aktualnie (ekstrahowane 0,01M CaCl₂) oraz potencjalnie dostępne (ekstrahowane 0,05M EDTA i 0,1M HCl) frakcje wzdłuż teras zalewowych, tj. w 1/4, 2/4, 3/4 oraz 4/4 szerokości 9 transektów badawczych. Ponadto określono korelację pomiędzy istniejącymi zawartościami ołowiu a parametrami fizyczno-chemicznymi, które mają decydujący wpływ na możliwości remobilizacji ołowiu z osadów podczas np. wezbrań lub powodzi.

2. Źródło pozyskania danych

Wykorzystano wyniki z pracy doktorskiej pt.: Mobilność metali ciężkich w osadach fluwialnych teras zalewowych Odry na odcinku pomiędzy ujściem Nysy Łużyckiej a ujściem Warty, realizowanej w latach 2008 – 2012 na Wydziale Nauk Geograficznych i Geologicznych Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu [14]. W pracy tej na środkowym odcinku rzeki Odry, pomiędzy 551 a 608 km jej biegu, wyznaczono dziewięć transektów badawczych różniących się pod względem szerokości oraz wysokości n.p.m. (Ryc. 2.1.). Wzdłuż każdego transektu zlokalizowano 4 stanowiska badawcze na obecnym obszarze zalewowym (łącznie 36 stanowisk). Prace terenowe realizowane były jesienią 2009 r. Łącznie 180 próbek pobierano z warstwy powierzchniowej (0-30 cm) oraz podpowierzchniowej (30-60 cm) z każdego stanowiska badawczego. Badania fizyczno-chemicznym pobranych osadów obejmowały pomiary pH(H₂O), pH(KCl), zawartość materii organicznej i węglanów zgodnie z właściwymi stosowanymi metodykami oraz normami [15 - 18]. Zawartości całkowitych analizowanych metali śladowych oznaczono po mineralizacji w kwasie HNO₃ w systemie zamkniętym [19]. Zawartości ich dostępnych frakcji analizowano po ekstrakcji jednoetapowej próbek osadów w temperaturze pokojowej z zastosowaniem 0,01M CaCl₂ (aktualnie dostępne frakcje), 0,05M EDTA i 0,1M HCl (potencjalnie dostępne frakcje) [20, 21]. Porównanie całkowitej zawartości metali z zawartością frakcji

dostępnej pozwoliło na określenie ilości uwolnionych z analizowanych osadów. Stężenia w uzyskanych ekstraktach określono techniką absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w płomieniu (F-AAS).

We wspomnianej pracy doktorskiej poza ołowiem analizowano zawartości kilku innych metali śladowych. Jednak ze względu na wysokie zawartości ołowiu wskazujące na istniejące zanieczyszczenie analizowanych osadów teras zalewowych, w niniejszej pracy wykorzystano wyniki uzyskane tylko dla tego metalu w warstwie powierzchniowej pobranych osadów.



Ryc. 2.1. Szerokości oraz wysokości n.p.m. [m] transektów badawczych

3. Metodyka

Wykorzystano uniwersalną bibliotekę PyMCDM napisaną w języku Python 3 do analizy wielokryterialnej [22]. Plik zawierający kolejne kody stanowi załącznik nr 1 do niniejszej pracy. Ocena zanieczyszczenia osadów obejmowała następujące kroki: (1) normalizacja danych; (2) określenie wag dla każdego kryterium; (3) uszeregowanie alternatyw na podstawie uzyskanych wartości wag; (4) identyfikacja najbardziej zanieczyszczonych transektów; (5) oceny spójności ocen uzyskanych algorytmem TOPSIS z wykorzystaniem korelacji Pearsona.

4. Wyniki i dyskusja

Badania zawartości metali ciężkich w osadach fluwialnych wzdłuż teras zalewowych wskazują na zmienność warunkowaną przede wszystkim składem granulometrycznym osadów oraz zawartością materii organicznej [23]. Wielokrotnie podkreśla się, iż wraz ze wzrostem odległości od rzeki następuje wyraźny spadek wielkości i miąższości ziaren zdeponowanych wzdłuż teras zalewowych [24]. Modele konstruowane na podstawie równań hydraulicznych [25], jak i pomiarów przy użyciu pułapek sedymentacyjnych [26], wskazują na najszybszy przyrost osadów w strefie przybrzeżnej oraz w zagłębieniach na równinie zalewowej i jego zmniejszanie się wraz z odległością od brzegu. Stąd też wielokrotnie podkreśla się, iż zawartości metali ciężkich są najwyższe w strefie korytowej oraz bezpośrednio przy strefie korytowej i zmniejszają się wraz ze wzrostem odległości od rzeki [27, 28]. Aczkolwiek zawartości metali ciężkich w osadach fluwialnych niekiedy mogą także wzrastać wraz ze wzrostem odległości od rzeki [29]. Może mieć to związek z sorpcją metali przez osady najdrobniejsze, szczególnie o średnicy poniżej 63 μm [30, 31]. W osadach fluwialnych wraz ze wzrostem odległości od rzeki zmienia się zawartość drugiego parametru fizyczno-chemicznego istotnego z punktu widzenia sorpcji metali ciężkich, mianowicie materii organicznej [30]. Wzdłuż teras zalewowych stwierdza się spadek zawartości materii organicznej wraz ze wzrostem odległości od rzeki.

Stosując metodę TOPSIS porównano zawartości ołowiu uzyskanych dla stanowisk badawczych dziewięciu transektów. Średnie stężenia zawartości całkowitych aktualnie (CaCl_2) oraz potencjalnie dostępnych (EDTA i

HCl) frakcji ołowiu w $1/4$, $2/4$, $3/4$ oraz $4/4$ szerokości 9 transektów badawczych zestawiono w tabeli 4.1. Dane te można traktować jako macierze alternatyw i kryteriów.

Tab. 4.1. Średnie stężenie aktualnie całkowite, aktualnie (CaCl_2) oraz potencjalnie dostępnych (EDTA i HCl) frakcji ołowiu i parametrów fizyczno-chemicznych w $1/4$, $2/4$, $3/4$ i $4/4$ szerokości 9 transektów badawczych (T1-T9) (Eh – potencjał redoks, MO – zawartość materii organicznej, $>2000\mu\text{m}$, $2000-1000\mu\text{m}$, $1000-500\mu\text{m}$, $500-250\mu\text{m}$, $250-100\mu\text{m}$, $100-50\mu\text{m}$, $<50\mu\text{m}$ – frakcje granulometryczne)

Szerokość terasy zalewowej	Transekt	Zawartość całkowita [mg/kg s.m.]	CaCl_2 [mg/kg s.m.]	EDTA [mg/kg s.m.]	HCl [mg/kg s.m.]	Eh [mV]	pH H_2O	pH KCl	MO [%]	CaCO_3 [%]	>2000 [μm]	2000-1000 [μm]	1000-500 [μm]	500-250 [μm]	250-100 [μm]	100-50 [μm]	<50 [μm]
$1/4$	T1	183	1,03	58,5	12,9	448	5,18	4,56	30	3,8	0,50	21,2	34,5	21,5	17,2	3,56	1,54
	T2	80,2	0,77	11,8	9,47	414	5,76	5,41	5,9	2,5	0,20	11,9	27,8	33,4	24,2	1,74	0,76
	T3	426	1,76	179	23,8	394	6,26	5,66	20	2,4	0,70	31,0	33,3	19,3	12,0	2,58	1,12
	T4	331	1,49	116	27,2	394	6,00	5,40	17	4,7	0,90	21,2	32,5	22,8	17,8	3,56	1,54
	T5	284	1,27	154	74,7	418	5,05	4,52	34	3,4	0,30	10,0	33,5	34,4	21,0	0,56	0,24
	T6	44,8	1,01	9,27	12,6	373	6,34	5,82	3,4	2	0,30	15,0	42,5	34,4	7,00	0,56	0,24
	T7	87,7	0,13	19	12,1	333	6,09	5,55	13	2,9	0,30	16,0	18,7	30,7	30,9	2,37	1,03
	T8	232	0,49	83,4	19,6	319	6,15	5,82	16	3	0,20	42,7	28,8	17,1	9,00	1,53	0,67
	T9	96,6	0,75	31,2	21,92	390	5,52	4,67	6,5	5,4	0,10	1,50	5,00	44,7	41,1	5,30	2,30
$2/4$	T1	371	0,88	142	76,7	416	5,24	4,70	25	3,6	0,60	16,8	33,1	25,0	17,1	5,16	2,24
	T2	79,5	1,03	41,4	24,9	368	5,33	4,63	6,5	2,5	0,40	11,2	21,6	28,0	32,5	4,39	1,91
	T3	76	1,27	23,3	15,6	410	6,20	5,45	5,1	4,4	0,20	7,65	16,1	31,6	37,6	4,77	2,07
	T4	360	1,2	163	37	379	6,35	5,73	18	3,9	0,60	28,6	28,0	19,6	15,8	5,16	2,24
	T5	102	1,53	57,1	31	426	5,12	4,52	22	2,6	4,00	18,4	25,6	26,7	21,6	2,58	1,12
	T6	53,5	1,58	14,7	6,84	365	6,53	5,99	5,3	2,4	0,30	16,4	47,6	31,0	4,10	0,42	0,18
	T7	212	0,3	49,5	46,1	390	6,24	5,54	7,3	2,7	0,30	13,3	27,5	36,1	19,5	2,34	1,02
	T8	315	1,39	102	17,5	341	6,35	5,93	20	2,3	0,51	43,5	29,3	17,7	7,76	0,93	0,40
	T9	116	0,6	40,9	22,57	398	5,61	4,96	9,2	3,9	0,80	23,1	28,7	29,6	15,9	1,33	0,57
$3/4$	T1	401	0,8	154	51,2	390	5,86	5,45	23	2,7	2,70	61,3	24,6	6,40	3,90	0,77	0,33
	T2	45	1,06	22,9	14,4	399	5,58	5,04	4,4	1,7	0,50	10,2	24,1	34,8	25,3	3,56	1,54
	T3	133	1,88	43	23,8	391	6,16	5,48	9,6	3,7	0,23	8,78	14,7	57,7	15,2	2,39	1,04
	T4	302	1,3	75,5	52,2	363	6,23	5,58	16	2,8	0,40	19,9	27,1	27,5	18,3	4,74	2,06
	T5	229	0,55	104	42,4	431	5,34	4,69	26	3	0,60	40,9	22,0	21,3	10,9	3,00	1,30
	T6	115	2,2	30	21	349	6,58	5,99	5,3	2,7	0,00	7,10	33,6	42,0	14,1	2,23	0,97
	T7	193	0,23	68,4	40,8	285	6,32	5,66	9,6	2,5	0,70	20,8	25,9	31,4	17,5	2,58	1,12
	T8	334	0,7	117	21,5	360	6,39	5,97	10	3,2	0,50	42,9	31,7	15,9	7,00	1,39	0,61
	T9	154	0,41	71,5	36,09	422	5,55	4,80	10	4	0,50	25,5	24,5	31,0	15,2	2,30	1,00
$4/4$	T1	64,1	0,73	19,4	11,5	385	6,17	5,52	5,5	2,3	1,10	17,5	31,2	30,8	16,0	2,37	1,03
	T2	75,5	1,41	26,3	13,2	382	6,42	5,57	4,4	1,7	1,10	15,5	20,6	34,5	22,8	3,84	1,66
	T3	76	1,7	25	16,9	378	6,34	5,69	5,6	4	0,20	11,3	20,7	33,9	28,2	3,98	1,72
	T4	189	0,99	56,9	21,6	367	6,51	5,92	17	2,7	0,70	20,6	27,1	26,1	19,2	4,39	1,91
	T5	33,7	0,87	11,5	11,6	301	7,61	7,35	4	2,7	0,40	16,9	25,9	29,5	21,0	4,46	1,93
	T6	319	3,03	92,4	73,9	317	7,52	7,32	7,9	4,8	0,20	6,60	22,8	38,4	26,1	4,11	1,79
	T7	110	0,42	37,7	33,1	345	6,36	5,69	4,6	2,5	0,00	9,80	21,8	44,8	20,7	2,02	0,88
	T8	340	0,94	110	32,9	379	5,84	5,35	21	2,6	0,20	43,4	35,2	15,0	5,50	0,49	0,21
	T9	116	0,74	49,3	22,08	395	5,98	5,21	9,3	3,9	0,30	11,4	27,5	38,3	19,2	2,30	1,00

Następnie określenie wartości rankingów dla wyników uzyskanych w kolejnych szerokościach teras zalewowych. Dla stanowisk badawczych pobranych w $1/4$ szerokości transektów uzyskano wynik:

array([5., 2., 8., 9., 3., 1., 6., 4.])

Na podstawie wartości rankingów można wnioskować, że w najmniejszej odległości od rzeki, czyli w $1/4$ szerokości transektu, najmniejsze zawartości ołowiu wykazuje się dla transektu nr 7 (T7). Natomiast największe zawartości i tym samym największe zanieczyszczenie wykazuje się w osadach teras zalewowych transektu nr 5 (T5). Wartości rankingów można załączyć do tabeli z wynikami zawartości metalu. Umożliwia to precyzyjne sformułowanie wniosków oraz przejrzystą prezentację wyników.

Możliwe jest także określenie rankingów dla wszystkich szerokości pobierania próbek jednocześnie. Dla stanowisk badawczych pobranych w każdej z analizowanych szerokości transektów uzyskano wyniki:

**[array([5., 2., 8., 7., 9., 3., 1., 6., 4.]),
array([9., 4., 1., 8., 5., 2., 6., 7., 3.]),
array([9., 1., 5., 8., 4., 7., 3., 6., 2.]),
array([2., 3., 4., 7., 1., 9., 5., 8., 6.])]**

Takie zestawienie pozwala na wyciągnięcie wniosków, iż w zależności od szerokości transektu obserwuje się zróżnicowanie zawartości ołowiu. Wraz ze wzrostem odległości od rzeki mogą one wzrastać (transekty T6, T7, T8, T9), zmniejszać się (transekty T3, T5) lub pozostawać bez zmian (transekt T4). Ponieważ nie wykazuje się jednakowych tendencji dla każdego z analizowanych transektów badawczych wnioskuje się, iż na zawartości

ołowiu, poza szerokością transektu, mogą wpływać inne czynniki, np. parametry fizyczno-chemiczne. Wniosek ten stanowi podstawę do wykonania dalszych analiz – np.: zbadania istniejących korelacji pomiędzy zawartościami ołowiu i parametrami fizyczno-chemicznymi osadów.

Dla uzyskanych wartości rankingów możliwe jest: (1) wykonanie agregacji macierzy decyzyjnych; (2) tworzenie rankingu kompromisowego; (3) wykonanie analizy wrażliwości. Na potrzeby niniejszej pracy utworzono ranking kompromisowy:

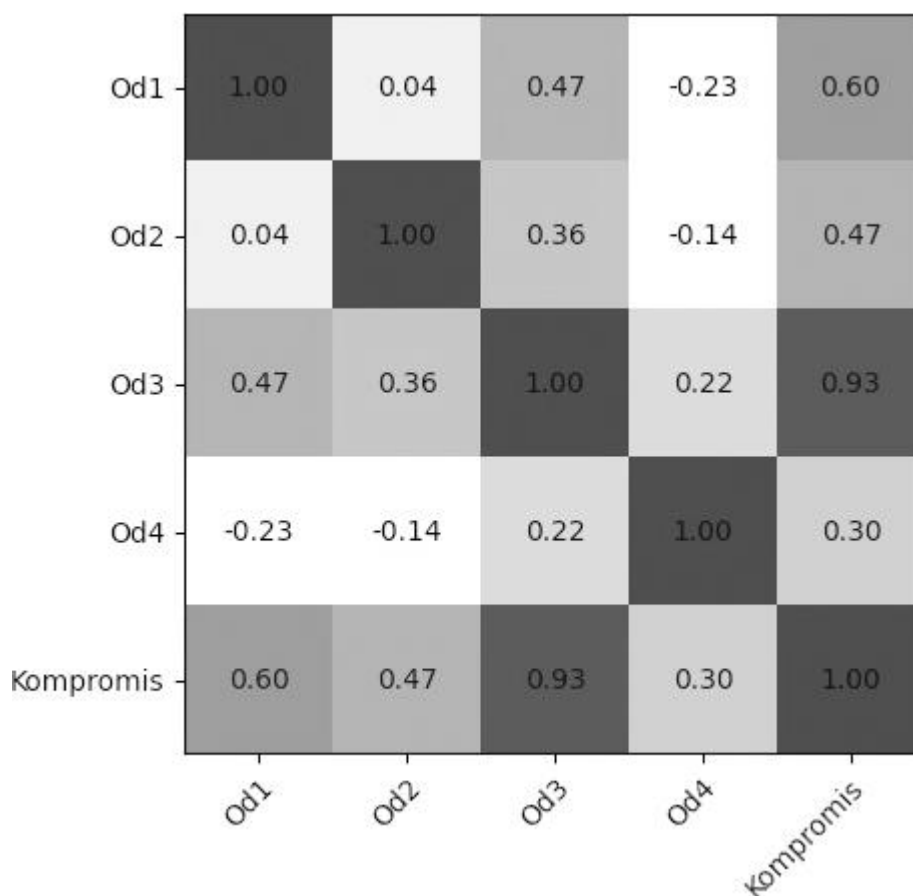
```
[array([5., 2., 8., 7., 9., 3., 1., 6., 4.]),  
array([9., 4., 1., 8., 5., 2., 6., 7., 3.]),  
array([9., 1., 5., 8., 4., 7., 3., 6., 2.]),  
array([2., 3., 4., 7., 1., 9., 5., 8., 6.]),  
array([7., 1., 4., 9., 5., 6., 2.5., 8., 2.5])]
```

Wyniki rankingu kompromisowego wskazują, iż najwyższe zawartości ołowiu uzyskano w transekcje nr 4 (T4), a najmniejsze w transekcje nr 2 (T2).

Najczęściej podkreśla się, iż zawartości metali ciężkich mogą być największe w osadach akumulowanych najbliżej strefy korytowej [27, 28, 29]. Zachodzi tutaj bowiem najszybszy przyrost osadów podczas wielkich powodzi oraz podczas powtarzających się corocznie zjawisk wezbraniowych [34]. W konsekwencji ma tutaj miejsce częsta oraz w miarę stała dostawa zanieczyszczonych osadów, która determinuje wysokie zawartości metali ciężkich w tej strefie [35]. Wykonane badania osadów fluwialnych najczęściej potwierdzają tę prawidłowość. Najwyższe zawartości oznaczanych całkowitych oraz aktualnie i potencjalnie dostępnych frakcji metali stwierdza się dla określonych transektów w najmniejszej odległości od rzeki.

W warstwie powierzchniowej zawartości aktualnie dostępnych frakcji ołowiu charakteryzowały zbliżone zawartości oznaczane zarówno w przypadku transektów o najmniejszej szerokości (T7 i T8), jak i transektów o większej szerokości (T4, T5; T6, T9) (Tab. 4.1.). Natomiast wartości parametrów fizyczno-chemicznych osadów pobieranych w różnej odległości od rzeki obu analizowanych warstw wykazywały zmienność (Tab. 4.1.).

Zastosowanie biblioteki PyMCDM oraz metody TOPSIS pozwala także na wykonanie wykresu korelacji uzyskanych rankingów dla oznaczonych zawartości całkowitych oraz aktualnie i potencjalnie dostępnych (Ryc. 4.1.). Wyniki wskazują, iż wartości kompromisu są najbardziej skorelowane (0.93) z wynikami uzyskanymi w $3/4$ szerokości transektów. Niskie wartości mogą stanowić podstawę do dalszych analiz, których celem będzie znalezienie metody pozwalającej na uzyskanie lepszych wartości korelacji.



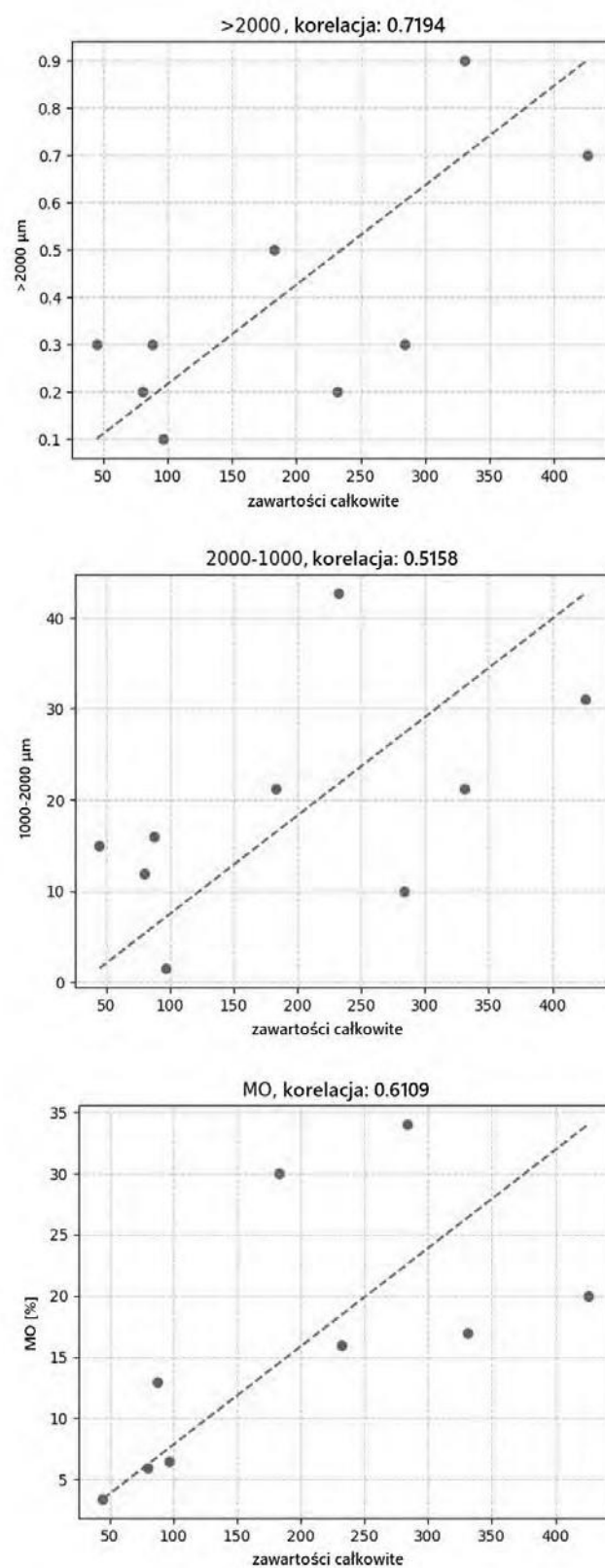
Ryc. 4.1. Wykres korelacji dla średnich stężeń aktualnie (CaCl_2) oraz potencjalnie dostępnych (EDTA i HCl) frakcji ołowiu analizowanych transektów badawczych (Od1 – $\frac{1}{4}$ szerokości, Od 2 – $\frac{2}{4}$ szerokości, Od 3 – $\frac{3}{4}$ szerokości, Od 4 – $\frac{4}{4}$ szerokości terasy zalewowej)

Ostatnim niezwykle ważnym działaniem było określenie korelacji pomiędzy określonymi zawartościami metali a parametrami fizyczno-chemicznymi osadów. Szczególną uwagę należy poświęcić zawartości materii organicznej wzdłuż teras zalewowych. Wyniki dla tego parametru nie są bowiem zgodne z wynikami badań prowadzonych przez Martin [35] oraz Shipper [32]. Okazało się bowiem, że dla osadów warstwy powierzchniowej pobieranych wzdłuż teras zalewowych o szerokości 44 m (T8), 160 m (T6) oraz 360 m (T9) stwierdzono wzrost zawartości materii organicznej w dystalnej części teras zalewowych (T6, T8) oraz w $\frac{3}{4}$ szerokości teras zalewowych (T8, T9).

Uzyskane w badaniach środkowego odcinka rzeki Odry wyniki nie są zgodne z modelami poziomych zmian średnicy ziaren. Dla większości analizowanych osadów fluwialnych warstwy powierzchniowej nie wykazano depozycji osadów bardziej drobnociarnistych w części dystalnej analizowanych teras zalewowych. Stwierdzono natomiast, iż najdrobniejsze frakcje osadów ($<100 \mu\text{m}$) są deponowane w $\frac{1}{4}$ bądź $\frac{2}{4}$ szerokości terasy zalewowej, a dominujące w składzie granulometrycznym najgrubsze frakcje osadów od 2000 do $500 \mu\text{m}$ są deponowane w $\frac{3}{4}$ szerokości terasy zalewowej. Wykazano także, iż frakcje osadów bardzo grubo- oraz grubociarnistych są deponowane w dystalnej części terasy zalewowej. Potwierdza się zatem stwierdzenie Ciszewskiego [29], iż modele poziomych zmian średnicy ziaren nie mają zastosowania w przypadku teras zalewowych w dużym stopniu zmodyfikowanych przez człowieka, do jakich zalicza się, w związku z prowadzonymi w przeszłości pracami regulacyjnymi, badany odcinek rzeki Odry.

Na potrzeby niniejszej pracy zestawiono wartości korelacji i wykresy dla zawartości całkowitych oraz najistotniejszych parametrów fizyczno-chemicznych osadów (Ryc 2). Prezentowane wyniki wskazują, iż w przypadku całkowitych zawartości ołowiu wykazują one najwyższą korelację z najgrubszą frakcją

granulometryczną osadów – powyżej 2000 μm ($>2000\mu\text{m}$) oraz od 2000 do 1000 μm (2000-1000 μm), a także z zawartością materii organicznej (MO). Wniosek ten jest zgodny z przeprowadzonymi na potrzeby pracy doktorskiej analizami statystycznymi.



Ryc. 4.2. Wykres korelacji

dla zawartości całkowitych i materii organicznej (MO), frakcji >2000 μ m oraz frakcji 2000-1000 μ m w $\frac{1}{4}$ szerokości transektów badawczych

5. Podsumowanie

Przeprowadzone analizy wskazują, iż metoda TOPSIS może być stosowana w celu oceny zanieczyszczenia łożyskami osadów zalewowych wzdłuż teras zalewowych. Zastosowanie uniwersalnej biblioteki PyMCDM jest narzędziem pomocnym w określeniu wartości rankingów oraz rankingu kompromisowego. Na ich podstawie można określać obszary o największych oraz najmniejszych zawartościach wybranego metalu. Możliwe jest także wykonanie wykresów korelacji rankingów oraz określenie wartości współczynnika korelacji Pearsona dla zawartości dostępnych frakcji metali i parametrów fizyczno-chemicznych osadów. Dzięki temu możliwe jest wykonanie szybkiej, precyzyjnej oraz przejrzystej analizy ogromnej ilości wyników analiz fizycznych i chemicznych.

Literatura

- [1] Walling D.E., Owens P.N., Carter J., Leeks G.J.L., Lewis S., Meharg A.A., Wright J., *Storage of sediment-associated nutrients and contaminants in river channel and floodplain systems*; Applied Geochemistry; 18, 195-220, 2003.
- [2] Helios-Rybicka E., Adamiec E., Aleksander-Kwaterczak U., *Distribution of trace metals in the Odra River system: Water – suspended matter-sediments*; *Limnologica*; 35, 185-198, 2005.
- [3] Helios-Rybicka E., Hołda A., Jarosz E., *Monitoring and Quality Assessment of Selected Physical and Chemical Parameters of the Sola River System, South Poland*; *Inżynieria Środowiska*; 10/1, 45-57, 2005.
- [4] Du Laing G., De Vos R., Vandecasteele B., Lesage E., Tack F.M.G., *Effect of salinity on heavy metal mobility and availability in intertidal sediments of the Scheldt estuary*; *Estuarine, Coastal and Shelf Science*; 77, 589-602, 2008.
- [5] Słowik M., Młynarczyk Z., Sobczyński T., *Changes of chosen chemical elements concentration in alluvial sediments: an example of the lower course of the Obra river (western Poland)*; *Archives of Environmental Protection*; 35, 75-86, 2009.
- [6] Conesa H.M., María-Cervantes A., Álvarez-Rogel J., González-Alcaraz M.N., *Influence of soil properties on trace element availability and plant accumulation in a Mediterranean salt marsh polluted by mining wastes: implications for phytoremediation*; *Science of the Total Environment*; 409, 4470-4479, 2011.
- [7] Zeng X.W., Ma L.Q., Qiu R.L., Tang Y.T., *Effects of Zn on plant tolerance and non-protein thiol accumulation in Zn hyperaccumulator Arabis paniculata Franch*; *Environmental and Experimental Botany*; 70, 227-232, 2011.
- [8] Helios-Rybicka E., Aleksander-Kwaterczak U., *Zanieczyszczenie osadów rzecznych w krajach Unii Europejskiej i ich znaczenie w zarządzaniu w systemie zlewniowym*; *Geologia*; 35/2/1, 243-252, 2009.
- [9] Ibragimow A., Walna B., Szymura P., Malinowska-Limanówka M., *Zanieczyszczenie metalami śladowymi osadów powodziowych w 2010 roku na środkowym odcinku rzeki Odry. Cz. II*; *Laboratorium – Przegląd Ogólnopolski*; 9-10(2012), 94-97, 2012.
- [10] Ibragimow A., Walna B., Siepak M., *Physico-chemical parameters determining the variability of actually and potentially available forms of trace metals in fluvial sediments of the Middle Odra River*; *Archives of Environmental Protection*; 39/2, 3-16, 2013.

- [11] Jiang Y., Liu Y., Ying G., Wang H., Liang Y., Chen X., *A new tool for assessing sediment quality based on the Weight of Evidence approach and grey TOPSIS*; Science of the Total Environment, 537, 369-376, 2015.
- [12] Singh K.R., Dutta R., Kalamdhad A.S., Kumar B., *Information entropy as a tool in surface water quality assessment*, Environmental Earth Science, 77, 780, 2019.
- [13] Zhenya Li, Yang T., Huang C., Xu C., Shao Q., Shi P., Wang X., Cui T., 2018. *An improved approach for water quality evaluation: TOPSIS-based informative weighting and ranking (TIWR) approach*, Ecological Indicators, 89, 356-364.
- [14] Ibragimow A., *Mobilność metali ciężkich w osadach fluwialnych teras zalewowych Odry na odcinku pomiędzy ujściem Nysy Łużyckiej a ujściem Warty*; praca doktorska, Wydział Nauk Geograficznych i Geologicznych Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, 2012.
- [15] PN-R-04032:1998. Gleby i utwory mineralne - Pobieranie próbek i oznaczanie składu granulometrycznego.
- [16] PN-R-04033: 1998. Gleby i utwory mineralne - Podział na frakcje i grupy granulometryczne.
- [17] PN-ISO 3310-1:2000. Sita kontrolne.
- [18] PN-ISO 10693:2002. Jakość gleby - Oznaczanie zawartości węglanów – Metoda objętościowa.
- [19] EPA METHOD 3050B. Acid digestion of sediments, sludges and soils.
- [20] Lopez-Sanchez J.F., Sahuquillo A., Rauret G., Lachica M., Barachona E., Gomez A., Ure A.M., Muntau H., Quevauviller Ph., *Extraction procedures for soil analysis*. [In:] Quevauviller Ph. (ed.). *Methodologies for soil and sediment fractionation studies. Single and sequential extraction procedures*; The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2002.
- [21] Rayment G.E., Lyons D., 2010. *Soil chemical methods – Australasia*; CSIRO Publishing, Collingwood Victoria, 2010.
- [22] Kizielewicz B., Shekohovtsov A., Sałanud W., 2023. *pymcdm – The universal library for solving multi-criterial decision-making problems*; SoftwareX, 22, 101368, 2023.
- [23] Wyżga B., Ciszewski D., *Hydrauliczne uwarunkowania depozycji osadów zanieczyszczonych metalami ciężkimi w obszarze zalewowym Górnej Wisły o różnej szerokości*. [W:] Wyżga B. (red.). *Stan środowiska rzek południowej Polski i możliwości jego poprawy – wybrane aspekty*. Instytut Ochrony Przyrody PAN, Kraków, 2008, 51-79.
- [24] Szymańda J.B., 2009. *Koncepcja modelu uwarunkowań depozycji aluwiiw pozakorytowych* [W:] Kostrzewski A., Szpikowski J. (red.). *Rozwój dolin rzecznych w warunkach zmian klimatu i zróżnicowanej antropopresji*, 26-28.10.2009 r., Kołobrzeg, 34-35.
- [25] Stewart M.D., Bates P.D., Price D.A., Burt T.P., *Modelling the spatial variability in floodplain soil contamination during flood events to improve chemical mass balance estimates*; Hydrological Processes, 12, 1233-1255, 1998.
- [26] Kostrzewski A., Zwoliński Z., Andrzejewski L., Florek W., Mazurek M., Niewiarowski W., Podgórski Z., Rachlewicz G., Smolska E., Stach A., Szymańda J., Szpikowski J., *Współczesna ewolucja rzeźby młodoglacjalnej Niżu Polskiego* [W:] Starkel L., Kostrzewski A., Kotarba A., Krzemień K. (red.). *Współczesne przemiany rzeźby Polski, Stowarzyszenie Geomorfologów Polskich, Instytut Geografii i Gospodarki Przestrzennej Uniwersytetu Jagiellońskiego*; Instytut Geografii i Przestrzennego Zagospodarowania Polskiej Akademii Nauk, Kraków, 1998, 271-325.
- [27] Thonon I., *Deposition of sediment and associated heavy metals on floodplains*; Netherlands Geographical Studies, 337, 174, 2006.
- [28] Pease P.A., Lecce S.A., Gares P.A., Rigsby C.A., *Heavy metal concentrations in sediment deposits on the Tar River floodplain following Hurricane Floyd*; Environmental Geology, 51, 1103-1111, 2006.

- [29] Ciszewski D., *Accumulation of sediment-associated heavy metals within channelized reach of the Odra river, spatial distribution, changes in time, potential environmental hazard*; Instytut Ochrony Przyrody, Polska Akademia Nauk, Kraków, 2006.
- [30] Frankowski M., Ziola A., Siepak M., Siepak J., *Analysis of heavy metals in particular granulometric fractions of bottom sediments in the Mała Wełna River (Poland)*; Polish Journal of Environmental Studies, 17, 343-350, 2008.
- [31] Frankowski M., Ziola – Frankowska A., Kowalski A., Siepak J., *Fractionation of heavy metals in bottom sediments using Tessier procedure*; Environmental Earth Sciences, DOI10.1007, 12665-009-0258-3, 2009.
- [32] Schipper A.M., Lotterman K., Leuven R.S., Ragas A.M., de Kroon H., Hendriks A.J., *Plant communities in relation to flooding and soil contamination in a lowland Rhine River floodplain*; Environmental Pollution, 159, 182-189, 2011.
- [34] Walling D.E., Owens P.N., Leeks G.J.L., *Rates of contemporary overbank sedimentation and sediment storage on the floodplains of the main channel systems of the Yorkshire Ouse and River Tweed, UK*; Hydrological Processes, 13, 993-1009, 1999.
- [35] Martin C.W., *Heavy metal concentrations in floodplain surface soils, Lahn River, Germany*; Environmental Geology, 30, 119-125, 1997.

Ocena właściwości fizykochemicznych odpadu po produkcji ceramiki ogniotrwałej w aspekcie gospodarki obiegu zamkniętego

Wojciech Biss¹, Monika Czop²

¹Przynależność: Politechnika Śląska/Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Konarskiego 18, Gliwice, adres email: wojcbis993@student.polsl.pl

²Przynależność: Politechnika Śląska/Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki/ Katedra Technologii i Zagospodarowania Odpadów, Konarskiego 18, Gliwice, adres email: monika.czop@polsl.pl

Streszczenie

Niniejszy artykuł dotyczy badań odpadu powstającego podczas produkcji ceramiki ogniotrwałej. Jest to odpad przemysłowy, który na bieżący moment nie znajduje innego zastosowania w sektorach gospodarczych. Aktualnie jest głównie magazynowany, do momentu znalezienia metody jego gospodarczego wykorzystania. Kluczową rolę dla przemysłu może odegrać wdrożenie gospodarki obiegu zamkniętego. Spore źródła surowców skoncentrowane w sektorze przemysłowym mogłyby znaleźć zastosowanie w innych sektorach produkcyjnych. Ponowne wykorzystanie surowców zmniejszy zużycie materiałów i energii oraz ograniczy utratę surowców. Wprowadzenie równowagi pomiędzy filary zrównoważonego rozwoju jakimi są gospodarka, społeczeństwo oraz środowisko jest strategią przyszłości. Osiągnięcie harmonii wymaga przeprowadzenia wielu badań oraz zmiany podejścia do odpadu, który może być cennym surowcem. W takim przypadku może, to być odpad powstający przy produkcji ceramiki, którego charakterystyczny skład oraz cechy sugerowałyby na zastosowanie w budownictwie. Przeprowadzone badania są bardzo obiecujące i dają nowe spojrzenie na odpad.

Słowa kluczowe: odpady przemysłowe, przemysł 4.0, metakaolinit, zrównoważony rozwój

1. Wstęp

Z roku na rok wdrożony system zarządzania odpadami coraz lepiej radzi sobie z zagospodarowaniem oraz ponownym wykorzystaniem odpadów. Głównym źródłem odpadów powstających w Polsce jest przemysł. Przyczyną jest spory udział sektora przemysłowego w gospodarce Polski. W 2021 roku wytworzono 107,7 mln Mg odpadów przemysłowych. Należy zaznaczyć że, względem poprzedniego roku odnotowano spadek wytworzonej ilości odpadów o 2% [1]. Przejście z modelu gospodarki linearnej, który jest szeroko stosowany od czasów rewolucji przemysłowej na model gospodarki cyrkularnej może przynieść mnóstwo korzyści o charakterze ekonomicznym, środowiskowym oraz społecznym. Z nadmiernej eksploatacji zasobów naturalnych oraz ich zużycia należy przejść na odzysk oraz ponowne wykorzystanie odpadów. Ogromne źródła surowców, które potencjalnie nadają się do ponownego wykorzystania można znaleźć w odpadach przemysłowych.

Odpady przemysłowe powstają w procesie działalności gospodarczej przy produkcji przemysłowej, a także jako skutek prowadzonych działań są wytwarzane w postaci stałej oraz ciekłej, nie tylko w zakładach produkcyjnych, ale również w: magazynach, warsztatach samochodowych czy zakładach budowlanych. Dodatkowo, odpady przemysłowe mogą być klasyfikowane jako odpady niebezpieczne [2]. Na tle krajów Unii Europejskiej Polska znajduje się w ścisłej czołówce pod względem ilości produkowanych odpadów poprodukcyjnych [3]. Biorąc to pod uwagę, należy znaleźć sposób na ponowne wykorzystanie powstających odpadów. Pozwoliłoby to ograniczyć zużycie surowców pierwotnych oraz wykonać krok w kierunku zapewnienia zrównoważonego rozwoju. Połączenie nowej koncepcji przemysłu 4.0 z gospodarką obiegu zamkniętego może rozwiązać problemy związane z kryzysem klimatycznym, którego nie jest wstanie powstrzymać funkcjonująca dziś gospodarka. Rozwiązanie problemu kryzysu klimatycznego, surowcowego oraz energetycznego kryje się w strategii gospodarki obiegu zamkniętego.

Gospodarka obiegu zamkniętego (GOZ) to koncepcja gospodarcza, której głównymi założeniami jest wyeliminowanie odpadów, ograniczenie zużycia zasobów przy jednoczesnym zapewnieniu ciągłości rozwoju gospodarczego [4]. GOZ powstał już wiele lat temu, a mimo tego wciąż jest wschodzącą koncepcją, której brakuje narzędzi implementacyjnych. Ponadto ewentualne połączenie z technologiami cyfrowymi nie jest rozpowszechnione. Przejście na gospodarkę obiegu zamkniętego wymaga przeprojektowania oraz przemyślenia modeli biznesowych i panujących ograniczeń prawnych w zakresie zagospodarowania odpadami [5]. Wprowadzenie nowego systemu w miejsce poprzedniego nie jest proste. Wymaga wiele pracy oraz ciągłego doskonalenia wkradających się błędów. W pierwszym kroku trzeba wyeliminować postrzeganie środowiska jako dołu do wyrzucania zużytych materiałów.

Koncepcja gospodarki obiegu zamkniętego pozwala ograniczyć marnotrawstwo zasobów oraz zmniejszyć zanieczyszczenie i utratę różnorodności biologicznej w środowisku związaną z wydobyciem zasobów [11]. Ten model proponuje rozwiązanie problemu odzysku surowców i redukuje zapotrzebowanie na surowce do celów produkcyjnych. GOZ został uznany na całym świecie jako koncepcja, która pozwoli sprostać wyzwaniom wdrożenia zrównoważonej gospodarki i naprawę efektywnego wykorzystywania zasobów naturalnych [12]. Na Rys. 1. przedstawiono schemat gospodarki obiegu zamkniętego.



Rys. 1 Schemat gospodarki obiegu zamkniętego [11, 12].

Koncepcja gospodarki obiegu zamkniętego wymaga połączenia kilku zrównoważonych praktyk, gdyż obok rozwoju gospodarczego trzeba również uwzględnić aspekty środowiskowe i społeczne [13]. Dzięki takiemu podejściu gospodarka obiegu zamkniętego może obejmować trzy główne filary zrównoważonego rozwoju: dostatek gospodarczy, sprawiedliwość społeczną i czyste środowisko [14]. Wdrożenia GOZ wymaga fundamentalnych zmian w sektorach przemysłowych, społecznych i konsumpcyjnych. Kluczową rolę w osiągnięciu zrównoważonego rozwoju odgrywają firmy produkcyjne, które na etapie wdrożenia na poziomie przemysłowym powinny zadbać o cykl życia produktu [15]. Cykl życia produktu to, czas od wprowadzenia produktu na rynek do momentu jego usunięcia. Dzieli się na 4 etapy: wprowadzenie na rynek, wzrost sprzedaży, dojrzałość rynkowa oraz spadek sprzedaży. Zanim produkt zostanie wprowadzony na rynek musi zostać zaprojektowany oraz przejść przez prace badawczo-rozwojowe (R&D). W momencie, którym produkt okaże się wykonalny oraz opłacalny trafia do produkcji. Zaprojektowanie produktu w sposób przyjazny środowisku oraz wykonanie produktu z materiałów, które można w prosty sposób odzyskać pozwoli w łatwy sposób domknąć obieg surowca. Gospodarka obiegu zamkniętego to nowy model biznesowy który dąży do osiągnięcia harmonii i równowagi między gospodarką a społeczeństwem. Promuje recykling zasobów, minimalizację zużycia materiałów oraz energii w celu osiągnięcia korzyści gospodarczej, społecznej i środowiskowej, a także zapewnienia harmonii między tymi trzema elementami [16].

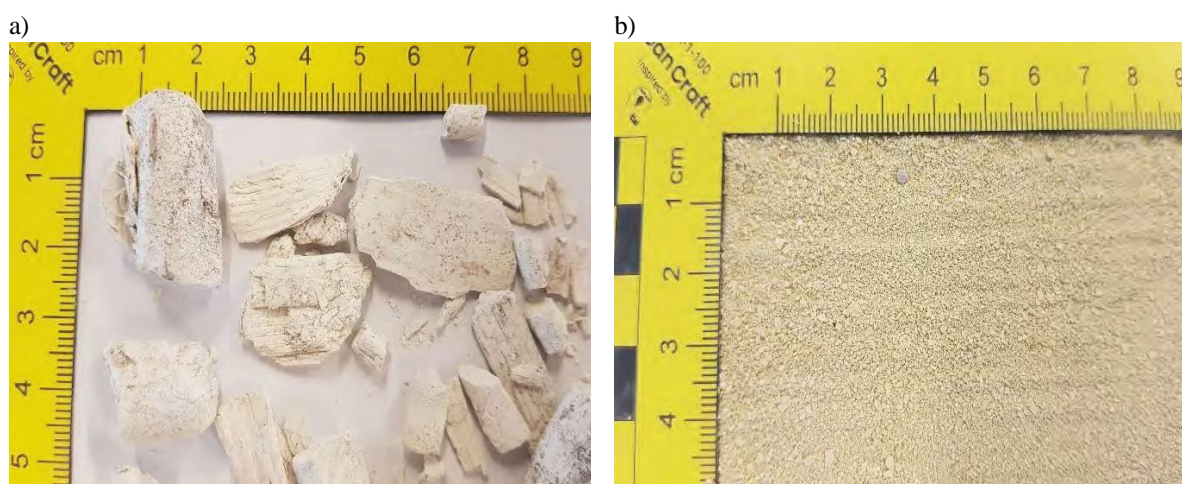
Celem artykułu jest znalezienie nowego sposobu wykorzystania odpadu powstającego przy produkcji ceramiki ogniotrwałej. Wstępnie rozpatrywana była możliwość zawrócenia odpadu do procesu pierwotnego, jednak ze względu na wymogi procesowe nie jest to możliwe, w dalszych rozważaniach skoncentrowano się na poszukiwaniu alternatywnego zastosowania na rynku np. jako dodatku do produkcji betonu czy wytwarzania geopolimerów. Stosowanie materiałów pochodzących z recyklingu jako zamiennika części cementu w betonie ma ogromne znaczenie w budownictwie w kontekście zrównoważonego rozwoju. Zastosowanie częściowego zamiennika cementu ma

przełożenie na niższy ślad węglowy, co finalnie przekłada się na korzyści ekologiczne, ale również finansowe dla cementowni.

2. Materiały i metodyka

2.1 Materiały

Materiałem użytym do badań był odpad poprodukcyjny, powstający przy produkcji ceramiki ogniotrwałej. Według katalogu odpadów, badany materiał został sklasyfikowany kodem 10.12.08 - wybrakowane wyroby ceramiczne, cegły, kafle i ceramika budowlana (po przeróbce termicznej). Odpad swoim uziarnieniem przypomina piasek. W dotyku struktura odpadu jest chropowata, a sam materiał syпки osadza się na ściankach pojemnika oraz mocna się pyli. Charakterystyczną cechą odpadu jest silny zapach. Najważniejszą właściwością odpadu jest ognioodporność, która dopuszczałaby go do zastosowania w sektorze budowlanym. Na Rys. 2. przedstawiono zdjęcie badanego odpadu. Odpad rozpatrywany był w dwóch formach. Na Rys. 2. a przedstawiono odpad z produkcji. Natomiast Rys. 2. b prezentuje formę po rozdrobnieniu i wyprażeniu w 815°C. Taka postać odpadu została pobrana u recyklera, który szuka jego zagospodarowania ze wskazaniem na duże ilości.



Rys. 2. Badany odpad, a) stan surowy (OS), b) stan po wyprażaniu w temp. 815°C (OW)

W Tab. 1. zamieszczono skład chemiczny odpadu powstającego w procesie produkcji ceramiki ogniotrwałej, a w Tab. 2. przedstawiono jego skład fazowy.

Tab. 1. Skład chemiczny badanych odpadów, wyrażony w %

Parametr	Symbol	OS	OW
Strata prażenia 1025°C	LOI	11,71	0,26
Ditlenek krzemu	SiO ₂	44,76	51,17
Tlenek glinu	Al ₂ O ₃	30,34	33,94
Fe w przeliczeniu na Fe ₂ O ₃		0,74	0,83
Tlenek tytanu(IV)	TiO ₂	0,60	0,66
Tlenek wapnia	CaO	0,07	0,08
Tlenek magnezu	MgO	11,77	13,00
Tlenek potasu	K ₂ O	0,05	0,07
Tlenek sodu	Na ₂ O	0,01	0,04
Tlenek fosforu (V)	P ₂ O ₅	-	-

Tab. 2. Skład fazowy analizowanych odpadów, wyrażony w %

Parametr	Symbol	OS	OW
Pseudobrukite	TiFe ₂ O ₅	-	1,00

Mulit	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	-	1,80
Korund	Al_2O_3	11,00	0,50
	B- Al_2O_3	0,40	-
Gibbsyt	$\text{Al}(\text{OH})_3$	4,50	-
Krystobalit	SiO_2	-	2,70
Kwarc	SiO_2	1,00	-
Kordieryt	$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	-	94
Sillimanit	$\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$	2,60	-
Wermikulit	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	0,70	-
Talk	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	48,80	-
Kaolin	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	31,10	-

Charakterystyczny skład odpadu wskazuje na to, że jest metakaolinitem zbliżonym do metakaolinu. Metakaolinit to minerał powstający w procesie prażenia naturalnego kaolinitu w temperaturze 700-900°C. Kaolinit zaliczany jest do minerałów ilastych o budowie pakietowej dwuwarstwowej. Bardzo pospolity oraz powszechny minerał o wzorze krystalochemicznym $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$. Strukturalny element kaolinitu zbudowany jest z warstwy oktaedrycznej glinowo-tlenowo-wodorotlenowej i warstwy tetraedrycznej krzemowo-tlenowej. Produkcja cementu jest procesem dużo więcej energochłonnym niż wytwarzanie metakaolinitu, dlatego, że zarówno temperatura, jak i czas wypalania są wyższe [10]. Według [9] na wytworzenie 1 Mg metakolinitu potrzebne jest około 80% mniej energii niż do wytworzenia 1 Mg cementu. Zatem można rozpatrywać zastosowanie odpadu do produkcji betonu, zastępując kilkuprocentowy udziału cementu. Jest to efektywny dodatek o wysokiej aktywności pucolanowej, a dodatkowo przyjazny środowisku. Dalszym rozważaniem poddano odpad po wyprażaniu w temp. 815°C przez recyklera.

2.2 Metodyka

Badania miały na celu określić właściwości fizykochemiczne odpadu powstającego podczas produkcji ceramiki ogniotrwałej, ale również w aspekcie możliwości wykorzystania odpadu w innym sektorze gospodarki zgodnie z koncepcją gospodarki obiegu zamkniętego.

W pierwszym kroku oznaczono gęstość nasypową zgodnie z normą PN-EN 1097-3:2000 [17] oraz wilgotność według normy PN-EN ISO 12570:2002 [18]. Kolejnym krokiem było oznaczenie zawartości części palnych i niepalnych według normy PN-EN ISO 21656:2021-08 [27]. Zawartość części lotnych przeprowadzono według normy PN-EN ISO 22167:2021-08 [28].

Następnie w celu określenia zawartości substancji szkodliwych i metali ciężkich wykonano wyciągi wodne według normy PN-EN 12457-1:2006. Z pobranego odpadu o masie 1 kg przygotowano próbkę. Z przygotowanej próbki sporządzono wyciąg wodny o pH = 6,8 przy stosunku cieczy do fazy stałej 10 dm³/kg [19]. Ciecz wymywająca stanowiła woda destylowana. Tak przygotowany wyciąg był wytrząsany na wytrząsarce laboratoryjnej przez 24 godzinny. Ostatnią wymaganą czynnością było przefiltrowanie zawiesiny.

Badania wyciągów wodnych z odpadu obejmowały szereg oznaczeń. Oznaczanie zawartości potasu, litu, sodu i baru w wyciągach wodnych określono metodą emisyjnej spektrometrii płomieniowej - zgodnie z normą PN-ISO 9964-3:1994 [20]. Odczyn pH oznaczano za pomocą aparatu Elmetron CPC-501 zgodnie z normą PN-EN ISO 10523:2012 [21]. Oznaczanie siarczanów (VI) wykonano metodą grawimetryczną z chlorkiem baru wg normy PN-ISO 9280:2002 [22]. Oznaczenie chlorków przeprowadzono metodą Mohra z wykorzystaniem chromianu (VI) potasu jako wskaźnika oraz azotanu (V) srebra jako odczynnika miareczkującego według normy PN-ISO 9297:1994 [23]. Przy fotometrycznym oznaczaniu fluorków wykorzystano reakcję z kwasem 1,8-dwuhydroksy-2-(4-sulfofenylazo)naftaleno-3,6-dwusulfonowym (SPADNS) [24]. Oznaczenie azotu amonowego przeprowadzono zgodnie z normą PN-ISO 5664:2002 [25]. Zawartość ortofosforanów oznaczono za pomocą kwasu fosforomolibdenowego, który ulega redukcji pod wpływem chlorku cyny (II) tworząc związek kompleksowy (błękit molibdenowy) zgodnie z normą PN-EN ISO 6878:2006 [26]. Do oceny zawartości metali ciężkich w wyciągach wodnych zastosowano spektrometr absorpcyjny atomowej AVANTA PM firmy GBC, który pozwala na oznaczanie pierwiastków metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej - techniką płomieniową.

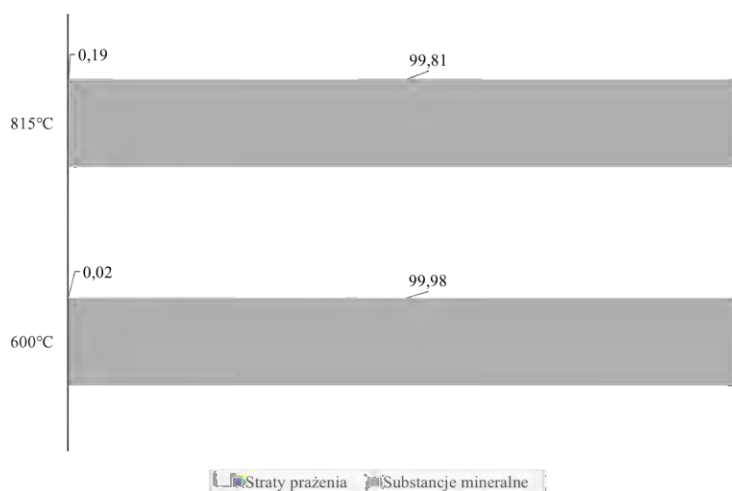
3. Wyniki badań

Porównano uzyskane gęstości oraz gęstości nasypowe odpadu po wyprężeniu tygli z mineralnymi dodatkami stosowanymi do cementu portlandzkiego, wartości te zostały zestawione w Tab. 3. Z danych zawartych w Tab. 3. odpad po produkcji ceramiki ogniotrwałej ma zbliżoną wartość do popiołu lotnego oraz pyłu krzemionkowego, lecz cechuje się wyższą gęstością nasypową od pozostałych dodatków mineralnych. Pod tym względem może okazać się interesującym dodatkiem do cementu.

Tab. 3. Właściwości fizykochemiczne analizowanego odpadu (OW)

Parametr	OS	OW	Metakaolinit [29]	Popiół lotny [29]	Popiół krzemionkowy [29]
Wilgotność, %	19,23	1,38			
Gęstość g/cm ³		2,23	2,60	2,35	2,20
Gęstość nasypowa g/cm ³		1-1,2	0,3-0,4	-	0,5-07
Kształt ziarna		nieregularny	nieregularny	kulisty	kulisty

Na Rys. 3. pokazano wyniki badań na stałym odpadzie dotyczące strat prażenia. Straty prażenia są bardzo niskie, świadczy to o braku zawartości substancji organicznej w odpadzie. Badania potwierdzają ogniotrwałą cechę odpadu, która mogłaby zostać wykorzystana z powodzeniem w sektorze budowlanym.



Rys 3. Straty prażenia w badanym odpadzie (OW), wyrażone w procentach (%)

W Tab. 4 przedstawiono wartości wmywanych substancji szkodliwych i metali ciężkich (OW) z badanego odpadu w celu sprawdzenia potencjalnego oddziaływania na środowisko. Badany odpad charakteryzowała wysoka zawartość azotu amonowego o średniej wartości 23,52 mg/dm³. Ten wynik w sporym stopniu przekracza najwyższą dopuszczalną wartość według Rozporządzenia [6]. Pozostałe wartości substancji szkodliwych pozostają na niskim poziomie.

Tab. 4. Wyniki badań wyciągu wodnego z badanego odpadu (OW), wyrażone w mg/dm³ (z wyjątkiem pH)

Parametr	Symbol	OW	Wartości dopuszczalne [6]
Odczyn	pH	7,34	6,0-9,0

Chlorki	Cl ⁻	0,01	1000
Siarczany	SO ₄ ²⁻	36,44	500
Fluorki	F ⁻	0,22	25
Azot amonowy	NH ₄ ⁺	23,52	10
Sód	Na	1,36	800
Potas	K	8,55	80
Lit	Li	0,07	bw**
Bar	Ba	2,75	2
Cynk	Zn	0,04	2
Miedź	Cu	p.o.*	0,5
Ołów	Pb	0,02	0,5
Kadm	Cd	0,003	bw**
Chrom	Cr	0,009	0,1
Kobalt	Co	0,004	1
Żelazo	Fe	0,14	10
Mangan	Mn	p.o.*	bw**
Nikiel	Ni	0,03	0,5

* p.o. - poniżej progu oznaczalności, **bw - brak wymagań

4. Podsumowanie

Odpad po produkcji ceramiki ogniotrwałej zawierał minimalną ilość substancji palnych, składał się niemal w całości z substancji mineralnej. Ponadto cechował się wysoką ognioodpornością, nie tracił swoich właściwości w wysokich temperaturach. Odpad cechował się minimalną wilgotnością. Odpad można byłoby wykorzystać jako podsypkę pod drogi w budownictwie, lecz zawartość azotu amonowego przekracza najwyższą dopuszczalną wartość podaną w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 12 lipca 2019 r. w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego oraz warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu do wód lub do ziemi ścieków, a także przy odprowadzaniu wód opadowych lub roztopowych do wód lub do urządzeń wodnych [6]. Pozostałe wartości substancji szkodliwych i metali ciężkich mieszczą się w normach.

Odpad po produkcji ceramiki nie znajduje się w wykazie odpadów obojętnych, które zostały ujęte w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach. Jednak spełnia kryteria dotyczące składowania odpadów obojętnych na składowiskach. Na podstawie właściwości odpadu można byłoby zakwalifikować go do odpadów obojętnych [7]. Stwarza to możliwość zagospodarowania tego odpadu poprzez wprowadzenie go do obiektów, gdyż nie stwarza zagrożenia dla ludzi. Cechuje się poszukiwanymi właściwościami przez sektor budownictwa np. jako zamiennik cementu portlandzkiego do zapraw i betonu. Może poprawić parametry mechaniczne oraz ograniczyć dyfuzję szkodliwych jonów, w tym chlorkowych przez co może poprawić odporność betonu na agresję siarczanową [10].

Podziękowanie

Badania przeprowadzono we współpracy z Politechniką Śląską a dokładnie dzięki Wydziałowi Inżynierii Środowiska i Energetyki w ramach tutoringu naukowego.

Literatura

- [1] Główny Urząd Statystyczny Ochrona Środowiska w 2021, 15.02.2023.
- [2] Raport Polskiego Instytutu Ekonomicznego „Potencjał wykorzystania biotechnologii w zarządzaniu odpadami w Polsce” 10/2019, <https://pie.net.pl/wp-content/uploads/2018/07/PIE-Biotechnologia.pdf>
- [3] Raport Główny Urząd Statystyczny „Ochrona środowiska 2020”, https://stat.gov.pl/download/gfx/portalinformacyjny/pl/defaultaktualnosci/5484/1/21/1/ochrona_srodowiska_2020.pdf
- [4] Kouhizadeh, M., Zhu, Q., Sarkis, J. (2019). Blockchain and the circular economy: Potential tensions and critical reflections from practice. *Production Planning and Control*, 31, 1–17.
- [5] Kristoffersen, E., Blomsma, F., Mikalef, P., Li, J. (2020). The smart circular economy: A digital-enabled circular strategies framework for manufacturing companies. *Journal of Business Research*, 120, 241–261.
- [6] Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 12 lipca 2019 r. w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego oraz warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu do wód lub do ziemi ścieków, a także przy odprowadzaniu wód opadowych lub roztopowych do wód lub do urządzeń wodnych, <https://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/download.xsp/WDU20190001311/O/D20191311.pdf>
- [7] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach, <https://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/download.xsp/WDU20150001277/O/D20151277.pdf>
- [8] Kurdowski W., *Chemia cementu i betonu*, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Wydawnictwo Naukowe PWN, Kraków-Warszawa 2010.
- [9] R. San Nicolas, Characteristics and applications of flash metakaolins, *Applied Clay Science*, 83-84/2013, pp. 253-262.
- [10] Małaszkiwicz D., Metakaolinit jako pucalanowy dodatek do betonu - przegląd stanu wiedzy, *Budownictwo i Inżynieria Środowiska*, ISSN 2081-3279
- [11] Kristoffersen, E., Blomsma, F., Mikalef, P., Li, J. (2020). The smart circular economy: A digital-enabled circular strategies framework for manufacturing companies. *Journal of Business Research*, 120, 241–261.
- [12] Chauhan, A., Jakhar, S. K., Chauhan, C. (2021). The interplay of circular economy with Industry 4.0 enabled smart city drivers of healthcare waste disposal. *Journal of Cleaner Production*, 279, 123854.
- [13] Sehnem, S., Provensi, T., Silva, T. H. H., Pereira, S. C. F. (2021). Disruptive innovation and circularity in sustainable business models: A start-ups analysis. *Business Strategy and Environment*.
- [14] Elkington, J. (1994). Towards the sustainable corporation: Win-win-win business strategies for sustainable development. *California Management Review*, 36(2), 90–100.
- [15] Pieroni, M. P. P., McAloone, T. C., Pigosso, D. C. A. (2021). Circular economy business model innovation: Sectorial patterns within manufacturing companies. *Journal of Cleaner Production*, 286, 124921.
- [16] Ma, S., Zhang, Y., Yang, H., Lv, J., Ren, S., Liu, Y. (2020). Data-driven sustainable intelligent manufacturing based on demand response for energy-intensive industries. *Journal of Cleaner Production*, 274, 123155.
- [17] PN-EN 1097-3:2000 Badania mechanicznych i fizycznych właściwości kruszyw -- Oznaczanie gęstości nasypowej i jamistości.
- [18] PN-EN ISO 12570:2002 Ciepłno-wilgotnościowe właściwości materiałów i wyrobów budowlanych -- Określanie wilgotności przez suszenie w podwyższonej temperaturze.
- [19] PN-EN 12457-1:2006 Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów. Część 1: Jednostopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej 2 l/kg w przypadku materiałów o wysokiej zawartości fazy stałej i wielkości cząstek poniżej 4 mm (bez redukcji lub z redukcją wielkości)
- [20] PN-ISO 9964-3:1994. Oznaczanie sodu i potasu metodą emisyjnej spektrometrii płomieniowej.
- [21] PN-EN ISO 10523:2012. Jakość wody. Oznaczanie pH.

- [22] PN-ISO 9280:2002. Oznaczanie siarczanów (VI) - Metoda grawimetryczna z chlorkiem baru.
- [23] PN-ISO 9297:1994. Oznaczanie chlorków. Metoda miareczkowania azotanem srebra w obecności chromianu jako wskaźnika (metoda Mohra).
- [24] REF 918142. Metoda 1- 42 03.22. Fluorki. Testy standardowe - Zestawy Standardowe do Analizy Fotometrycznej (NANOCOLOR).
- [25] PN-ISO 5664:2002. Jakość wody. Oznaczanie azotu amonowego - Metoda destylacyjna z miareczkowaniem.
- [26] PN-EN ISO 6878:2006. Jakość wody -- Oznaczanie fosforu -- Metoda spektrometryczna z molibdenianem amonu.
- [27] PN-EN ISO 21656:2021-08. Stałe paliwa wtórne. Oznaczanie zawartości popiołu.
- [28] PN-EN ISO 22167:2021-08. Stałe paliwa wtórne. Oznaczanie zawartości części lotnych.
- [29] Siddique R., Klaus J. (2009). Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review. Applied Clay Science, 43, 392-400.

Podłoże po uprawie grzybów jako ekologiczny substrat uprawowy i nawóz przyszłości

Luiza Dawidowicz-Kamińska

Katedra Warzywnictwa, Wydział Rolnictwa, Ogrodnictwa i Bioinżynierii, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Dąbrowskiego 159, 60-594 Poznań, e-mail: loocy7@op.pl

Streszczenie

W uprawie pieczarki Polska zajmuje I miejsce w Europie a pod względem uprawy bocznika – II miejsce. Obecnie w naszym kraju produkuje się około 340 000 ton pieczarki, co daje aż 1 680 000 ton podłoża pouprawowego każdego roku. Istotne jest więc racjonalne i bezpieczne zagospodarowanie zużytego podłoża po uprawie grzybów. Podłoże do produkcji grzybów wytwarzane jest z materiałów organicznych z domieszką substancji mineralnych. Przy obecnym wzroście zapotrzebowania na nawozy organiczne i ograniczeniach w stosowaniu nawozów mineralnych, jednym ze sposobów jego utylizacji jest wykorzystanie go w rolnictwie i ogrodnictwie. Podłoże po uprawie grzybów, zwane *Spent Mushroom Compost* (SMC) i *Spent Mushroom Substrate* (SMS), może znaleźć zastosowanie jako nawóz organiczny, ściółka, substytut torfu oraz podłoże dla roślin w uprawach polowych i pod osłonami. Na świecie z powodzeniem wykorzystuje się je m.in. w warzywnictwie, sadownictwie, szkółkarstwie, w uprawach roślin ozdobnych, przy zakładaniu i utrzymaniu terenów zieleni oraz w rekultywacji i renowacji terenów zdegradowanych i zdewastowanych. Skuteczne wykorzystanie podłoża pouprawowego jest bardzo ważne, ponieważ ich niewłaściwe zagospodarowanie może prowadzić do różnych zagrożeń środowiskowych.

Słowa kluczowe: pieczarka, bocznik, *Agaricus* sp., *Pleurotus* sp., wykorzystanie odpadów organicznych, utylizacja odpadów organicznych, uprawa grzybów jadalnych, SMS, SMC

1. Wstęp – Uprawa pieczarki i bocznika w Polsce

Polska produkuje obecnie około 340 000 ton pieczarki (*Agaricus* sp.) rocznie i jest to ponad 25% całkowitej produkcji Unii Europejskiej. Prawie 35% importowanych pieczarek na całym świecie pochodzi z naszego kraju. 80% tej produkcji przeznaczona jest na eksport na rynek świeży (grzyby nieprzetworzone), stąd co trzecia pieczarka na europejskim stole wyrosła i została zebrana w Polsce. Oznacza to aż 1 680 000 ton podłoża pouprawowego do zagospodarowania każdego roku [1-4].

Zainteresowanie uprawą pieczarki znacznie zwiększyło się w ostatnich latach. Nastąpił również ogromny rozwój całej branży grzybów uprawnych. Polskie pieczarki cieszą się uznaniem odbiorców zagranicznych ze względu na bardzo wysoką jakość oraz ręczny zbiór (w krajach Europy Zachodniej dominuje zbiór maszynowy, czego skutkiem jest oferowanie krajanki). Polska, obok Chin, Stanów Zjednoczonych i Holandii, jest wiodącym producentem pieczarki – zajmuje I miejsce w Europie i III na świecie. Pod względem uprawy bocznika (*Pleurotus* sp.) Polska zajmuje II miejsce w Europie. Natomiast na świecie w uprawie tego grzyba przodują kraje azjatyckie, takie jak: Chiny, Japonia, Korea Południowa, Tajwan, Tajlandia, Wietnam i Indie [3-5].

Zmiany technologiczne w procesie produkcji grzybów jadalnych i leczniczych, a zwłaszcza w metodach przygotowania podłoża pod ich uprawę spowodowały, że do środowiska trafiają coraz większe ilości podłoża pouprawowego. Podłoże do produkcji pieczarek wytwarzane jest na bazie materiałów organicznych z domieszką substancji mineralnych. W jego skład wchodzi: słoma pszenna, żytnia lub pszenżytnia, pomiot kurzy lub obecnie bardzo rzadko obornik koński, woda oraz jako tzw. „okrywa” – torf z domieszką gipsu i kredy (Rys. 1) [6-9]. W skład podłoża do produkcji bocznika wchodzi słoma (lub też u niektórych gatunków trociny) z różnego rodzaju dodatkami organicznymi, jak np. otręby pszenne, paździerz lniane i konopne, słoma z traw, osadki z kukurydzy, śruta sojowa, wytloki z nasion, różnego rodzaju liście (Rys. 2) [9-11].



Rys. 1. Podłoże w uprawie pieczarki: słoma plus kurzeniec (przerośnięte grzybnią) oraz okrywa z torfu (Fot. L. Dawidowicz).



Rys. 2. Podłoże ze słomy (przerośnięte grzybnią) w uprawie bocznika (Fot. L. Dawidowicz).

Istotne jest więc racjonalne i bezpieczne zagospodarowanie zużytego podłoża po uprawie grzybów, uwzględniające wszystkie jego właściwości. Przy obecnym wzroście zapotrzebowania na nawozy organiczne i ograniczeniach prawnych w stosowaniu nawozów mineralnych, jednym ze sposobów jest wykorzystanie go w rolnictwie i ogrodnictwie. Podłoże pouprawowe może znaleźć zastosowanie jako nawóz organiczny, ściółka, a w przypadku pieczarki również jako substytut torfu oraz podłoże dla roślin w uprawach polowych i pod osłonami. Na świecie podłoże pouprawowe wykorzystuje się z powodzeniem m.in. w sadownictwie, warzywnictwie, szkółkarstwie, uprawach roślin ozdobnych, przy zakładaniu i utrzymaniu terenów zieleni (m.in. przyspieszanie wzrostu nowo posianych trawników) oraz w rekultywacji i renowacji terenów zdegradowanych i zdewastowanych (poprawa fizycznych i chemicznych właściwości gleb) [12-17]. Skuteczne wykorzystanie podłoży po uprawie grzybów jest bardzo ważne, ponieważ ich niewłaściwa utylizacja może prowadzić do różnych zagrożeń środowiskowych, takich jak np.: nadmiar azotu i potasu w glebie, zasolenie wód gruntowych, wymywanie biogenów z podłoży do wód powierzchniowych i gruntowych, wytwarzanie nieprzyjemnego zapachu i emisja gazów do atmosfery, a także może być źródłem rozprzestrzeniania się groźnych chorób i szkodników [17-20].

Niniejsza praca ma na celu krótką charakterystykę podłoża po uprawie pieczarki i bocznika oraz przedstawienie sposobów jego zagospodarowania rolniczego po skończonej uprawie w sposób przyjazny dla środowiska.

2. Definicja podłoża pouprawowego

Podłoże pouprawowe, to materiał odpadowy otrzymywany po wielkotowarowej, komercyjnej produkcji grzybów. Średnio po uprawie 1 kg grzybów pozostaje około 5-6 kg podłoża. Ze względu na zróżnicowany skład i właściwości możemy podzielić je na:

- SMC (*Spent Mushroom Compost*) – kompost po uprawie grzybów, głównie różnych gatunków i odmian pieczarki, ale także wszystkich gatunków grzybów uprawianych na podobnym podłożu (np. czernidłak kołpakowaty *Coprinus comatus* (O.F. Müll.) Pers.) (Rys. 3),
- SMS (*Spent Mushroom Substrate*) – substrat po uprawie grzybów innych niż pieczarka, czyli m.in. podłoże po uprawie różnych gatunków i odmian bocznika, twardnika japońskiego *shiitake* (*Lentinula edodes* (Berk.) Pegler), łuskwiaka nameko (*Pholiota nameko* (T. Itô)), soplówki jeżowatej (*Hericium erinaceus* (Bull.) Pers.), polówki wiązkowej (*Agrocybe cylindracea* (DC.) Maire), podblaszka *shimeji* (*Hypsizygus marmoreus* (Bull.) Singer), lakownicy lśniącej *reishi* (*Ganoderma lucidum* (Curtis) P. Karst.) (Rys. 4) [14,15, 21-25].



Rys. 3. Podłoże (słoma, kurzeniec i torf) w uprawie pieczarki i czernidłaka (Fot. L. Dawidowicz, Mycelia [41]).



Rys. 4. Podłoże (trociny lub słoma) w uprawie innych gatunków grzybów – m.in. *shiitake* i polówki (Fot. L. Dawidowicz).

Podłoże po uprawie pieczarki zawiera bardzo dobrze przyswajalne przez rośliny składniki mineralne, ponieważ już na etapie przygotowywania pod uprawę grzybów podlega fermentacji i pasteryzacji, a następnie rozkładane jest przez grzybnię podczas uprawy. Po zakończeniu produkcji grzybów można je wykorzystać jako świeży SMC (*fresh*, F-SMC) (Rys. 5) oraz sezonowany SMC (*weathering*, W-SMC) (Rys. 6), czyli leżakujący/rozkładający się od 3-24 miesięcy. Świeży SMC nie jest zalecany do stosowania w uprawie roślin głównie ze względu na wysoki stopień zasolenia (EC). Sezonowany SMC może być stosowany jako podłoże, dodatek do podłoża, nawóz organiczny itp. W Holandii *Spent Mushroom Compost* określane jest mianem *Champost*. Proces kompostowania podłoża po uprawie grzybów prowadzi do powstania wartościowego nawozu, pozbawionego nasion chwastów i agrofagów, zbliżonego do próchnicy pod względem cech fizycznych i biologicznych. W przypadku SMC kompostowanie powoduje zmniejszenie zawartości soli rozpuszczalnych w wyniku wymywania i takie podłoże nie powoduje już zasolenia nawożonych gleb. Podłoże po uprawie grzybów może być kompostowane samodzielnie lub z domieszką innych materiałów odpadowych np. gnojowicy, osadów ściekowych, pofermentu z produkcji biogazu. W porównaniu do świeżego obornika, podłoże pouprawowe jest skondensowanym nawozem, bogatym w łatwo przyswajalne przez

rośliny makro- i mikroelementy, zwłaszcza azot. Składniki odżywcze zawarte w 1 m³ podłoża popieczarkowego odpowiadają ilości 2-3 m³ świeżego obornika. Dzięki zawartości wapna nawozowego (nawet do 20%), niezależnie od pH, podłoże takie posiada świetne zdolności odkwaszające glebę. Równie cenny jak SMC jest SMS (Rys. 7), zwłaszcza po uprawie boczniaka. *Spent Mushroom Substrate* jest łatwo rozkładającą się w glebie biomasą, zwiększającą zawartość próchnicy. Charakteryzuje się dużą pojemnością wodną, co m.in. zapobiega skutkom suszy. Ma też zdolność do gromadzenia azotanów, makro- i mikroelementów [6, 16, 18, 19, 26-29].



Rys. 5. Świeży *Spent Mushroom Compost* (*fresh*, F-SMC) – podłoże ze słomy i kurzeńca zmieszane z okrywą z torfu (Fot. A. Jasińska).



Rys. 6. Sezonowany *Spent Mushroom Compost* (*weathering*, W-SMC) (Fot. A. Jasińska).



Rys. 7. *Spent Mushroom Substrate* (SMS) – świeży substrat (słoma) po uprawie boczniaka (Fot. A. Jasińska).

3. Przepisy prawne dotyczące SMC i SMS

Według polskiego prawa podłoże po uprawie grzybów klasyfikowane jest jako odpad i oznaczone w wykazie kodem 020199 – „Odpady z rolnictwa, ogrodnictwa, upraw hydroponicznych, rybołówstwa, leśnictwa, łowiectwa oraz przetwórstwa żywności” jako „inne niewymienione odpady” [30]. Natomiast zgodnie z postanowieniem Dyrektywy Parlamentu Europejskiego, podłoże poprawowe można wykorzystywać w rolnictwie, leśnictwie lub do produkcji

energii z zastosowaniem procesów lub metod nieszkodliwych dla środowiska i zdrowia ludzkiego, ponieważ można zaliczyć je do kategorii „odchody, słoma i inne naturalne niebędące niebezpiecznymi substancje pochodzące z produkcji rolniczej lub leśnej” [31]. W razie wątpliwości powinno się również uwzględnić zapisy Ustawy o odpadach i innych powiązanych aktów prawnych, a także wziąć pod uwagę Dyrektywę Rady dotyczącą ochrony wód przed zanieczyszczeniami powodowanymi przez azotany pochodzenia rolniczego i Dobre Praktyki Rolnicze [32, 33]. Dokumenty te wskazują, że dawka nawozów azotowych nie może przekroczyć $170 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{rok}^{-1}$ na użytkach rolnych oraz $210 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{rok}^{-1}$ na użytkach zielonych oraz dotyczy to zarówno nawozów organicznych jak i naturalnych. Dodatkowo, podłoże po uprawie pieczarek spełnia wymagania dla nawozów organiczno-mineralnych pod względem zawartości azotu całkowitego i fosforu w przeliczeniu na pięciotlenek fosforu (P_2O_5) [16, 18, 30-33].

4. Skład podłoża po uprawie grzybów

Zawartość próchnicy w glebach Polski kształtuje się na poziomie poniżej 2,5%, co świadczy o jej deficycie. Podłoże po uprawie grzybów stanowi bogate źródło substancji organicznej, która jest niezbędna do jej tworzenia. Zawiera ono również dużą ilość węgla i azotu, a stosunek tych pierwiastków jest zbliżony do wartości w poziomach próchnicznych gleb mineralnych, aktywnych biologicznie [16, 28, 35].

Podłoże pouprawowe jest bogate w łatwo przyswajalne dla roślin makro i mikroskładniki oraz pierwiastki śladowe. Ich zawartość uwarunkowana jest składem chemicznym surowców użytych do produkcji podłoża, technologią produkcji oraz wielkością uzyskiwanego plonu grzybów. Podłoże popieczarkowe posiada wysoką wartość nawozową, porównywalną z innymi nawozami organicznymi, a pod pewnymi względami nawet je przewyższa. Zawiera w swoim składzie chemicznym ($\text{kg}\cdot\text{t}^{-1}$): azot – 8,0; fosfor – 2,5; potas – 9,7; magnez – 2,1; siarkę – 5,0; wapń – 22; sód – 0,8 oraz mikroelementy ($\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$): mangan – 118, miedź – 15, cynk – 86, bor – 12 [16, 18, 20, 26, 35].

Podłoże po uprawie pieczarki odznacza się większą zawartością manganu i cynku niż obornik, a także zawiera znacznie większe ilości azotu i fosforu w porównaniu z podłożem po uprawie boczniaka, które jest za to cennym źródłem potasu [18, 26, 35].

Zawartość metali ciężkich w SMC i SMS jest bardzo zróżnicowana i zależy głównie od składu chemicznego komponentów użytych do ich produkcji. Przeważnie jest niska i nie przekracza dopuszczalnych wartości granicznych dla materiałów organicznych, przeznaczonych do rolniczego wykorzystania. Podłoże popieczarkowe zawiera znacznie mniej metali ciężkich, niż osady ściekowe [18, 34].

Podłoże po uprawie pieczarki charakteryzuje się bardzo wąskim, korzystnym pod względem nawozowym, stosunkiem C:N (13,0-15,0 : 1). Wskazuje to na przewagę mineralizacji organicznych związków azotu nad ich syntezą, w wyniku czego uwalniają się składniki pokarmowe łatwo dostępne dla roślin. Przy zastosowaniu do gleby dawki $10 \text{ t}\cdot\text{ha}^{-1}$, podłoże popieczarkowe dostarcza $80 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ azotu [16, 18, 26-28, 35].

Węgiel organiczny służy jako wskaźnik aktywności biologicznej gleby. Jego zawartość w podłożu popieczarkowym wynosi ok. 18% i zbliżona jest do zawartości węgla organicznego w torfie (16,3%). Większa jest natomiast o zawartości węgla organicznego w glebie ogrodniczej (10%), dlatego też podłoże po pieczarce można zaliczyć do produktów do kompostowania z grupy brązowej, czyli bogatej w węgiel organiczny [16, 34].

Stosunek N: P: K wynosi, według różnych źródeł, 1,2: 1: 1,1 lub 1,9: 0,4: 2,4 i uzależniony jest przede wszystkim od długości zalegania podłoża popieczarkowego w kompostowni. Jest różnica pomiędzy świeżym a sezonowanym SMC [16, 18, 26, 35].

Większość roślin i pożytecznych mikroorganizmów glebowych rozwija się prawidłowo, kiedy odczyn gleby jest lekko kwaśny. Wtedy rośliny najlepiej przyswajają składniki pokarmowe. SMC i SMS charakteryzują się odczynem lekko kwaśnym, zbliżonym do obojętnego, w przedziale pH 6,2-6,5. Wartość ta jest zbliżona do gleby ogrodowej, której odczyn wynosi 6,7 [16, 28].

Podczas uprawy grzybów nie ma konieczności stosowania wysoce toksycznych środków ich ochrony. Szczególną uwagę zwraca się na profilaktykę oraz dezynfekcję – głównie gorącą parą wodną, a stosowane preparaty chemiczne charakteryzują się wysoką skutecznością i niską toksycznością. Powszechnie jest także wykorzystywanie naturalnych procesów mikrobiologicznych. W uprawie grzybów stosuje się zwykle preparaty chemiczne o niskiej toksyczności i krótkim okresie karencji – jest to wymuszone przez krótki cykl produkcyjny oraz dużą zdolność do akumulacji substancji chemicznych przez grzyby. Coraz częściej sięga się także po preparaty biologiczne, np. na bazie drapieżnych nicieni i roztoczy. Podłoża po uprawie grzybów są więc wolne od szkodliwych pozostałości po różnego rodzaju środkach ochrony przed chorobami i szkodnikami [17, 29].

5. Spent Mushroom Compost (SMC) i Spent Mushroom Substrate (SMS) w praktyce

Podłoże po uprawie grzybów jest sypkie, co ułatwia mechaniczne rozrzucanie go po powierzchni pola i wymieszanie z glebą. Podłoże popieczarkowe w nawożeniu gleb ciężkich powinno być stosowane tylko jesienią, przed zamarznięciem gleby, natomiast w przypadku gleb lżejszych wiosną – przed siewem i sadzeniem roślin. Nie należy

stosować go w początkowych fazach wzrostu roślin (zwłaszcza świeżego SMC), gdyż jego zasolenie może spowodować zahamowanie wegetacji młodych i delikatnych roślin. Ilość stosowanego podłoża pouprawnego powinna być uzależniona od: zawartości makro- i mikroelementów w glebie, wymagań uprawianych roślin i ich potrzeb nawozowych, a także: klimatu, lokalnych warunków glebowych i topografii terenu. Optymalna dawka podłoża popieczarkowego dla większości roślin uprawnych wynosi 44,8 t·ha⁻¹. Podłoże po uprawie boczniaka, ze względu na mniejszą wartość nawozową i wysoką zawartość łatwo dostępnego potasu, wymaga pewnej ostrożności w stosowaniu [16, 27, 29].

5.1 Korzyści z zastosowania podłoża pouprawnego

Stosowanie podłoża po uprawie grzybów korzystnie wpływa na fizyczne, chemiczne i biologiczne właściwości gleby oraz wzrost i rozwój roślin. SMC poprawia strukturę gruzelkową gleby, a dzięki właściwościom hydrofilowym zwiększa ilość zatrzymywanej w glebie wody. Podłoże po uprawie pieczarki posiada właściwości odkwaszające i zalecane jest zwłaszcza do gleb lekkich, piaszczystych i kwaśnych, czyli charakterystycznych dla większości obszaru Polski. Większość makroskładników w podłożu po uprawie grzybów występuje w formach przyswajalnych, bezpośrednio dostępnych dla roślin, a wysoka wilgotność takiego podłoża pozytywnie wpływa na przyswajalność składników pokarmowych przez rośliny. Właściwa wartość pH gwarantuje dostępność dla roślin większości składników odżywczych. Natomiast ogromną zaletą podłoża po uprawie boczniaka jest obecność substancji wpływających hamująco na rozwój nicieni [16, 18, 27-29, 35].

5.2 SMC i SMS w uprawie warzyw

Wykorzystanie SMC w uprawie szklarniowej w produkcji warzyw, m.in. pomidora, ogórka, papryki i bakłażana, wykazało przyspieszenie wzrostu roślin i zwiększenie oraz poprawę jakości plonu. W wyniku nawożenia gleby podłożem popieczarkowym poprawiła się jędrność pomidorów oraz zawartość kwasu askorbinowego w owocach. Zaobserwowano również korzystny wpływ na zdrowotność roślin oraz ograniczenie występowanie niektórych chorób i szkodników – dodatek SMC do podłoża glebowego w uprawach pod osłonami, wpłynął na ograniczenie porażenia roślin pomidora przez grzyby glebowe z rodzaju *Pythium* i *Fusarium*, a w przypadku ogórka hamował rozwój czarnej zgnilizny dyniowatych. W uprawie polowej podłoże po uprawie pieczarki z powodzeniem zastosowano w produkcji: ziemniaka, szparaga, buraka (ćwikłowego i cukrowego), pomidora, ogórka, szpinaku, kalafiora, kapusty, selera, rzodkiewki, cebuli, fasoli szparagowej, sałaty, gorczycy, kukurydzy oraz zbóż. Podłoże po uprawie boczniaka sprawdziło się w produkcji ogórka, kapusty i sałaty, a podłoże po produkcji twarznika japońskiego (*shiitake*) – pomidora [16, 18, 26, 27, 36, 37, 39].

5.3 SMC i SMS w szkółkarstwie i sadownictwie

Podłoże po uprawie grzybów wykorzystuje się coraz częściej do ściółkowania gleb w sadach i na plantacjach truskawki oraz do przygotowywania podłoża do produkcji rozsady w szkółkarstwie i w sadownictwie. Podłoże pouprawnie wykorzystane jako ściółka (w miąższości 5-10 cm) wzbogaca glebę w związki próchniczne, a ulegając rozkładowi zaopatruje rośliny w składniki pokarmowe. Chroniąc glebę przed chwastami ogranicza również stosowanie herbicydów. Podłoże po uprawie grzybów z powodzeniem zastosowano na plantacjach śliwek, jabłek i winogron. Użycie popieczarkowego SMC w uprawie truskawki okazało się ekonomiczne oraz bardzo korzystne dla roślin ze względu na jego niski koszt w porównaniu z torfem i innymi substratami, wysoką zawartość składników odżywczych i przyjazny dla środowiska charakter. Jest to również organiczna alternatywa dla szkodliwego dla ludzi i środowiska fumigantu – bromku metylu, który nadal wykorzystywany jest do zwalczania chwastów i patogenów przenoszonych przez glebę [16, 18, 26, 27, 38, 39].

5.4 SMC i SMS w terenach zielonych i roślinach ozdobnych

Zastosowanie podłoża po uprawie grzybów daje dobre efekty w postaci plonów roślin zarówno na gruntach ornych jak i na użytkach zielonych. Zaobserwowano zwiększenie zadarnienia i odrostu muraw trawnikowych w miarę zwiększenia jego dawki. SMC i SMS wpływa również korzystnie na skład botaniczny runi łąkowej: zwiększa się udział traw, roślin bobowatych oraz ziół, przy jednoczesnym zmniejszeniu ilości chwastów. Stosowanie kompostu wytworzonego z podłoża po uprawie grzybów w nawożeniu runi łąkowej wpływa na zwiększenie w niej zawartości

azotu, potasu i magnezu oraz mikropierwiastków, takich jak mangan i miedź. W uprawach szklarniowych roślin ozdobnych z powodzeniem wykorzystuje się SMC jako substytut torfu lub dodatek do podłoża w produkcji m.in. petunii, lilii, chryzantem i poinsecji [16-18, 26, 27, 39, 40].

6. Podsumowanie

Wzrostowa tendencja w produkcji grzybów jadalnych i leczniczych na świecie prowadzi do wytwarzania dużej ilości podłoża pouprawowego. Jego zagospodarowanie stwarza problemy producentom grzybów, którzy z reguły nie mają warunków, aby wykorzystać je we własnym zakresie. Podłoże po uprawie pieczarki, boczniaka i innych gatunków grzybów jest korzystnym odpadowym materiałem organicznym i kwalifikuje się do wykorzystania w rolnictwie i ogrodnictwie. Komposty wytworzone z tego typu odpadów pod względem cech fizycznych oraz chemicznych są bardzo zbliżone do próchnicy glebowej i mogą być uznane za pełnowartościowy nawóz organiczny. Wykorzystanie podłoża po uprawie grzybów wpływa istotnie na wzrost opłacalności upraw roślinnych – polowych i szklarniowych, a także nie wyrządza szkody przyrodzie, pozwalając prowadzić produkcję w obiegu zamkniętym. Nawożenie gleb, jako jeden ze sposobów wykorzystania podłoża pouprawowego, jest bardzo korzystnym rozwiązaniem. Ciągłe jednak istnieje zapotrzebowanie na nowe sposoby zagospodarowania *Spent Mushroom Compost* (SMC) i *Spent Mushroom Substrate* (SMS) bez szkody dla środowiska przyrodniczego, np. do celów energetycznych.

Literatura

- [1] Eurostat; <https://ec.europa.eu/eurostat/comext/newxtweb/>, 20.11.2023
- [2] GUS; <http://swaid.stat.gov.pl/SitePagesDBW/HandelZagraniczny.aspx>, 20.11.2023
- [3] Polski Instytut Ekonomiczny, *Co trzecia pieczarka wyeksportowana na świecie pochodzi z Polski*; Tygodnik Gospodarczy PIE, 2022, 33/2022, 18 sierpnia 2022, 5-6
- [4] Polski Instytut Ekonomiczny, *Ponad połowa unijnego eksportu pieczarek pochodzi z Polski*; Tygodnik Gospodarczy PIE, 2022, 10/2020, 12 marca 2020, 10-12
- [5] Royse D. J., Baars J., Tan Q., *Current Overview of Mushroom Production in the World*. W: D. Cunha Zied, A. Pardo-Giménez (Red). *Edible and Medicinal Mushrooms. Technology and Applications*. Wyd. John Wiley & Sons Ltd., 2017, 5-12
- [6] Dawidowicz L. (2020). *Uprawa pieczarki brazylijskiej Agaricus brasiliensis i pieczarki dwuzarodnikowej Agaricus bisporus z wykorzystaniem odpadów organicznych*. W: M. Bogacka, K. Pikoń (red.). *Współczesne Problemy Ochrony Środowiska i Energetyki 2019*. Wydawca: Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, Politechnika Śląska, Gliwice, 237-243
- [7] Gapiński M., Woźniak W. (1999). *Pieczarka. Technologia uprawy i przetwarzania*. PWRiL, Poznań, 428
- [8] Siwulski K., Sas-Golak I. (red.). 2014. *Pieczarka Agaricus. Gatunki, uprawa, właściwości prozdrowotne*. Wyd. Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu, 50-77
- [9] Siwulski M., Sobieralski K. (2004). *Uprawa grzybów jadalnych i leczniczych w warunkach naturalnych*. Wyd. Kurpisz, Poznań, s. 158
- [10] Gapiński M., Woźniak W., Ziombra M. *Boczniak. Technologia uprawy i przetwarzania*. PWRiL, Poznań, 2001, s. 274
- [11] Dawidowicz L. *Wykorzystanie odpadów organicznych w uprawie wybranych gatunków grzybów z rodzaju boczniak (Pleurotus ssp.)*. W: K. Pikoń, M. Bogacka (red.). *Współczesne problemy ochrony środowiska i energetyki 2017*. Wydawca: Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, Politechnika Śląska, Gliwice, 2018, s. 135-144
- [12] Jasińska A., Wojciechowska E., Krzesiński W., Stoknes K., Krajewska K. *Reducing the Environmental Footprint: Processing of Organic Waste for Vegetable and Mushroom Growing, Integrated with a New Greenhouse Technology*. W: K. Pikoń, L. Czarnowska (red.). *Contemporary Problems of Power Engineering and Environmental Protection*. Wyd: Department of Technologies and Installations for Waste Management. Silesian University of Technology, Gliwice, 2016, 183-188

- [13] Stoknes K., Beyer D. M., Norgaard E. *Anaerobically digested food waste in compost for Agaricus bisporus and Agaricus subrufescens and its effect on mushroom productivity*. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2013, 93, 2188-2200
- [14] Jasińska A. *Spent mushroom compost (SMC) – retrieved added value product closing loop in agricultural production*. Acta Agraria Debreceniensis, 2018, 185-202
- [15] Gapiński M. *Kompost popieczarkowy*. Biuletyn Producenta Pieczarek: Pieczarki. Warszawa. 1996, nr 3
- [16] Majchrowska-Safaryan M, Tkaczuk C. *Możliwość wykorzystania podłoża po produkcji pieczarki w nawożeniu gleb jako jeden ze sposobów jego utylizacji*. Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering, 2013, 58(4), 57-62
- [17] Wiśniewska-Kadżajan B. *Ocena wpływu różnych dawek podłoża popieczarkowego na zadarnienie i odrost różnych mieszanek trawnikowych*. Folia Pomer. Univ. Technol. Stetin. 2013, Agric., Aliment., Pisc., Zootech., 2013, 305(27), 75-82
- [18] Becher M. *Skład chemiczny podłoża po uprawie pieczarki jako odpadowego materiału organicznego*. Ekonomia i środowisko, 2013, 4, 207-213
- [19] Wlazło L., Nowakowicz-Dębek B., Czech A., Ossowski M., Bis-Wencel H., Sasáková N. *Analiza jakości mikrobiologicznej podłoża popieczarkowego*. Journal of Animal Science, Biology and Bioeconomy, 2019, 37(1), 25-30
- [20] Domińczyk-Kuderko A., Krzystek L., Ledakowicz S., Olczak M. *Biologiczne suszenie podłoża po uprawie pieczarki*. Inż. Ap. Chem., 2016, 55, 6, 223-225
- [21] Stoknes K., Wojciechowska E., Jasińska A., Noble R. *Amelioration of composts for greenhouse vegetable plants using pasteurised Agaricus mushroom substrate*. Sustainability, 2019, 11(23), 6779, 1-18
- [22] Jasińska A., Stoknes K., Roszak M. *Spent Cultivation Substrate (SCS) Management in Circular Farming Systems*. Biology and Life Sciences Forum, MDPI, 2022, Vol. 16, No. 1, p. 12, 1-6
- [23] Gao, X., Tang, X., Zhao, K., Balan, V., Zhu, Q. *Biogas production from anaerobic co-digestion of spent mushroom substrate with different livestock manure*. Energies, 2021, 14(3), 570, 1-15
- [24] Leong, Y.K., Ma, T.W., Chang, J.S., Yang, F.C. *Recent advances and future directions on the valorization of spent mushroom substrate (SMS): A review*. Bioresource technology, 2022, 344 part A, 126-157
- [25] Jasińska A. *Sustainability of Mushroom Cultivation Systems*. Horticulturae, 2023, 9(11), 1191, 1-5
- [26] Kalembasa D., Majchrowska-Safaryan A. *Wpływ uprawy pieczarki na skład chemiczny podłoża*. Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych, 2006, z. 512, 247-254
- [27] Wiśniewska-Kadżajan B., Jankowski K., Kaczorek A. *Możliwości rolniczej utylizacji słomy i podłoża po uprawie pieczarki*. Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Przyrodniczo-Humanistycznego w Siedlcach, 2015, Seria Rolnictwo nr. 1 (1), 67-78
- [28] Czop M., Kłapcia E. *Evaluation of the suitability to organic recycling of the base coming from champignon mushroom farming*. Archives of Waste Management and Environmental Protection, 2015, 17, 139-150
- [29] Siwulski M. *Grzyby uprawne a ekologia*. W: A. Zaniewicz-Bajkowska, W. Wadas, J. Franczuk, E. Kosterna, R. Rosa (red.). Proekologiczna uprawa warzyw – problemy i perspektywy. Wyd: Katedra Warzywnictwa, Akademia Podlaska, Siedlce, 2010, s. 19-21
- [30] Rozporządzenie Ministra Klimatu z dnia 02 stycznia 2020 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz. U. z 2020 r. poz. 10)
- [31] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE z dnia 19 listopada 2008 r. w sprawie odpadów oraz uchylająca niektóre dyrektywy
- [32] Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz. U. 2013 poz. 21)
- [33] Dyrektywa Rady 91/676/EWG z 12 grudnia 1991 roku dotycząca ochrony wód przed zanieczyszczeniami powodowanymi przez azotany pochodzenia rolniczego

- [34] Niżewski P., Dach J., Jędrus A. *Management of mushrooms subgrade waste by composting process*. J. Res. And Appl. Agricul. Engineer. 2006, 51.1, 24-27
- [35] Kalembasa D., Becher M., Bik B., Makolewski A. *Właściwości materii organicznej podłoża po uprawie pieczarki*. Acta Agrophysica, 2012, 19(4), 713-723
- [36] Polat E., Uzun H. I., Topçuoğlu B., Önal K., Onus A. N., Karaca M. *Effects of spent mushroom compost on quality and productivity of cucumber (Cucumis sativus L.) grown in greenhouses*. African Journal of Biotechnology, 2009, 8(2), 176-180
- [37] Ünal M. *The utilization of spent mushroom compost applied at different rates in tomato (Lycopersicon esculentum Mill.) seedling production*. Emirates Journal of Food and Agriculture, 2015, 692-697
- [38] Chong C. *Experiences with wastes and composts in nursery substrates*. HortTechnology, 2005, 15(4), 739-747
- [39] Dawidowicz L., *Lepsze niż obornik*. WiOM. Warzywa i owoce miękkie, 2021, nr 03/2021, 35-37
- [40] Jankowski K., Ciepela G. A., Jodelka J., Kolczarek R. *Możliwość wykorzystania kompostu popieczarkowego do nawożenia użytków zielonych*. Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska. Sectio E. Agricultura, 2004, 59(4), 1763-1770
- [41] Mycelia, <https://mycelia.be/m8102-coprinus-comatus/>, 02.12.2023

Porównanie wyników stężeń aerozoli biologicznych, uzyskanych przy wykorzystaniu dwóch różnych metod poboru

Anna Surowiec ¹, Łukasz Brzezina ², Ewa Brągoszewska ³

¹ Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, annasur210@student.polsl.pl,

² Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, lukabrz552@student.polsl.pl,

³ Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, ewa.bragoszewska@polsl.pl

Streszczenie

Aerozole biologiczne stanowią istotny czynnik wpływający na jakość powietrza, a wybór odpowiedniej metody ich poboru odgrywa kluczową rolę w uzyskaniu precyzyjnych i wiarygodnych wyników pomiarów. Odpowiednia metoda poboru stanowi niezbędny element w celu pełnego zrozumienia i poprawnej interpretacji danych dotyczących mikrobiologicznej jakości powietrza. Niniejsze badania skupiają się na porównaniu wyników analizy ilościowej aerozoli biologicznych pobranych przy wykorzystaniu dwóch różnych metod. Materiał biologiczny wyizolowany został z powietrza wybranego pomieszczenia laboratoryjnego, przy wykorzystaniu metody zderzeniowej (impakcyjnej) oraz metody sedymentacyjnej (Kocha). Stwierdzono, iż pobór bioaerozoli metodą depozycji jest uzasadniony jedynie wtedy, gdy do oceny skażenia mikrobiologicznego powietrza wystarczająca jest informacja o poziomie opadu lub wstępna wiedza o składzie gatunkowym mikroorganizmów. Metoda ta jest nie tylko metodą niedokładną, ale jest ona z założenia niewłaściwa. Dlatego też, w celu uzyskania informacji dotyczącej stężenia aerozoli biologicznych należy posługiwać się urządzeniem do aktywnego poboru mikroorganizmów zawieszonych w powietrzu.

Słowa kluczowe: aerozol biologiczny, jakość powietrza wewnętrznego, metoda sedymentacyjna, metoda impakcyjna

1. Wstęp

Mimo ciągłego rozwoju metod aspiracyjnych, szereg laboratoriów stosuje nadal jako metodę podstawową w ocenie stężenia aerozoli biologicznych – metodę Kocha. Metoda ta jest wykorzystywana ze względu na jej prostotę, szybkość oraz niski koszt badania. Polega ona na obliczeniu stężeń bioaerozoli na podstawie pomiaru depozycji. Przeliczenie to opiera się założeniu, że na 100 cm² powierzchni pożywki agarowej, w ciągu 5 minut osadza się taka ilość mikroorganizmów, jaka znajduje się w 10 dm³ powietrza. Jednak nie istnieje żadna ścisła zależność fizyczna, między stężeniem, a opadem cząstek, dlatego metoda Kocha jest nie tylko metodą niedokładną, ale jest ona z założenia niewłaściwa.

Chociaż w ostatnich latach próby obrony poprawności metodycznej metody Kocha nie powiodły się, próbuje się wykazać, że korelacja między stężeniem, a depozycją cząstek bioaerozolu jest wystarczająco wysoka, by metodą depozycji (Kocha) nadal stosować w pomiarach stężeń aerozoli biologicznych.

Badania własne prowadzone w latach 2009-2010, które na celu miały porównanie wyników stężeń aerozolu bakteryjnego i grzybowego uzyskanych przy użyciu impaktora Andersena i otwartych płytek Petriego pozwalają stwierdzić, że depozycja cząstek była słabo skorelowana ze stężeniem cząstek zarówno w przypadku stężeń całkowitych, jak i stężeń dwóch frakcji rozmiarowych [1].

Należy podkreślić, że nie oznacza to, że dla pewnych, konkretnych pomieszczeń korelacje te nie mogą być znacząco większe. W takich przypadkach możliwe jest obliczenie wartości stężenia aerozolu bakteryjnego, bądź grzybowego w oparciu o zmierzone poziomy opadu, ale tylko dla określonego, konkretnego pomieszczenia i tylko dla określonych warunków mikro-meteorologicznych, dla których otrzymano zależność: stężenie-depozycja. Jednakże nawet niewielka zmiana tych parametrów uniemożliwi wystarczająco dokładne wyznaczenie wartości stężenia bioaerozolu na podstawie zmierzonej depozycji, co de facto oznacza jedynie bardzo ograniczoną użyteczność stosowalności metody Kocha.

W roku 2010 w Portugalii dokonano porównania aktywnej metody poboru bioaerozoli oraz metody depozycji [2]. Wykazano wówczas znacznie niższe korelacje między stężeniem, a depozycją cząstek bioaerozolu w środowisku zewnętrznym, w porównaniu z wynikami otrzymanymi wewnątrz pomieszczeń, czego powodem była mnogość czynników mających wpływ na stężenia bioaerozoli w środowisku zewnętrznym. Canha i inni (2015) wskazują na prostotę oraz niski koszt metody depozycji, a także na skuteczne jej zastosowanie jedynie w celu analizy jakościowej bioaerozoli.

Zatem, aby uzyskać informację dotyczącą stężenia aerozolu bakteryjnego i grzybowego należy posługiwać się urządzeniem do aktywnego poboru mikroorganizmów zawieszonych w powietrzu, a pobór cząstek bioaerozolu metodą depozycji jest uzasadniony jedynie wtedy, gdy do oceny skażenia mikrobiologicznego powietrza wystarczająca jest informacja o poziomie opadu bioaerozolu, lub wiedza o składzie gatunkowym mikroorganizmów.

Zagadnienie poprawności pomiarów stężeń bioaerozoli zostało po raz pierwszy podjęte w latach 1990-1991 na Uniwersytecie Cincinnati, w USA [3,4]. Opracowane zostały wówczas podstawowe kryteria pomiarowe wiążące poszczególne typy aspiratorów z rodzajami mikroorganizmów oraz czas poboru z oczekiwanym stężeniem bioaerozoli.

Podstawowa metoda pomiaru bioaerozoli oparta jest na poborze (aspiracji) powietrza z którego następnie odseparowywane są cząstki aerozolu przy użyciu różnego typu sił takich jak siła bezwładności, siły elektryczne, czy termiczne. W tym celu najczęściej przepuszcza się powietrze przez specjalny materiał filtracyjny albo gwałtownie zmienia kierunek przepływu strumienia powietrza.

W pierwszym przypadku cząstki osadzają się na filtrze na skutek skomplikowanego oddziaływania różnych sił między cząstkami aerozolu, a materiałem filtra. W drugim przypadku wykorzystuje się zjawisko inercjalnej impakcji, ponieważ cząstki aerozolu pod wpływem siły bezwładności uderzają w specjalną płytkę zbiorczą, na której pozostają zdeponowane. Aspiratory, w których pobór cząstek zachodzi na skutek inercjalnej impakcji nazywa się impaktorami. W urządzeniach tych cząstki aerozolu o odpowiednio dużym pędzie wypadają z zakrzywiającego się strumienia powietrza i osadzają się na kolektorze.

2. Cel i zakres badań

Celem pracy było porównanie poziomów stężeń aerozoli biologicznych wyizolowanych z powietrza laboratorium mikrobiologicznego Wydziału Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechniki Śląskiej. Aerozol bakteryjny i aerozol grzybowy pobierany był równocześnie, przy wykorzystaniu dwóch różnych metod: impakcyjnej oraz sedymentacyjnej.

3. Metodyka badań i użyta aparatura

Pomiary zostały przeprowadzone w maju 2022 roku. Badania prowadzono 2 razy w tygodniu, przez 4 tygodnie. Łącznie przeanalizowano 224 szalki Petriego z pobranym materiałem biologicznym.

Do poboru aerozoli biologicznych w analizowanym pomieszczeniu laboratoryjnym zastosowane zostały dwie metody: sedymentacyjna oraz zderzeniowa (impakcyjna):

1) Metoda sedymentacyjna (Kocha) - polega na swobodnym osiadaniu pod wpływem sił grawitacyjnych mikroorganizmów na płytkach Petriego wypełnionych odpowiednimi podłożami mikrobiologicznymi.

Czas ekspozycji płytek w niniejszych badaniach wynosił 15 minut. Po określonym czasie inkubacji kolonie wyrosłe na powierzchni podłoży zostały zliczone zakładając, zgodnie z założeniami Omeliańskiego, że na 100 cm² powierzchni agaru w czasie 5 minut osadza się taka liczba mikroorganizmów jaka znajduje się w 10 dm³ powietrza.

2) Metoda zderzeniowa (impakcyjna) - w trakcie badań wykorzystano sześciostopniowy impaktor typu Andersena (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA), który składa się z sześciu nakładanych na siebie segmentów/stopni (ze średnicami odcięcia: 7,0; 4,7; 3,3; 2,1; 1,1; 0,65 μm) (Rys.1).

Natężenie przepływu impaktora ustalone zostało zgodnie z zaleceniami na wartość 28,3 dm³/min i było sprawdzane każdorazowo przed przystąpieniem do poboru próbek, przy użyciu kalibrowanego rotametu. Przed rozpoczęciem każdego poboru oraz pomiędzy kolejnymi próbkowaniami, wewnątrz urządzenia było przemywane preparatem dezynfekcyjnym Velox AF (MediSept, Polska).

Pobór za pomocą impaktora Andersena trwał 10 minut. Jest to optymalny czas poboru, gdyż po dłuższym okresie czasu następuje utwardzanie powierzchni agaru na skutek wysychania jego powierzchni, a to z kolei powoduje zaniżenie wyznaczonego stężenia aerozolu bakteryjnego [3-5].

Po wyznaczonym czasie inkubacji próbek zliczano wyrosłe kolonie i wyznaczono stężenie. Wynik końcowy pomiaru otrzymywano dzieląc ilość kolonii wyrosłych na każdej płytce Petriego, przez objętość pobranego powietrza. Założenie, że każda kolonia rozwija się z pojedynczej komórki lub agregatów komórek zdolnych do wzrostu na

odpowiedniej pożywce agarowej w postaci oddzielnych kolonii, korygowano mnożąc liczbę kolonii przez współczynnik korekcyjny zgodnie z instrukcją obsługi dołączoną do impaktora Andersena. Jako wyróżnik stężenia bioaerozolu przyjęto ilość wyrosłych kolonii na podłożach stałych, odniesioną do jednostki objętości powietrza, jtk/m³ (jednostki tworzące kolonie w 1m³ powietrza, ang. CFU/m³).



Rys. 1. Sześciostopniowy impaktor typu Andersena.

W badaniach prowadzonych przy wykorzystaniu metody impakcyjnej, oprócz pomiaru stężeń całkowitych, przeprowadzono także analizę stężeń frakcji respirabilnej aerozolu bakteryjnego i grzybowego. Frakcja respirabilna, obejmująca cząstki o średnicy aerodynamicznej $\leq 3,3 \mu\text{m}$, może stanowić znaczące zagrożenie dla zdrowia, ponieważ podczas inhalacji przenika ona głęboko do układu oddechowego.

W każdej z analizowanych metod poboru mikroorganizmy deponowano na dwa rodzaje podłoża mikrobiologicznych. Podłożem zastosowanym do hodowli grzybów był agar odżywczy Malt Extract Agar (MEA 2%, Biocorp), do którego dodawano chloramphenicol hamujący wzrost bakterii, z kolei do hodowli bakterii stosowano agar odżywczy Trypticasein Soy LAB-AGAR (TSA), do którego dodawano aktidion (cykloheksymid), hamujący wzrost grzybów. Po poborze szalki Petriego zostały umieszczone w cieplarni laboratoryjnej (grzyby w temperaturze $26 \pm 1^\circ\text{C}$, przez 5 dni; bakterie w temperaturze $36 \pm 1^\circ\text{C}$, przez 48 godzin).

Ponadto, w każdej z omawianych metod próbki pobierano ze strefy oddechowej użytkowników analizowanego pomieszczenia laboratoryjnego, tj. w odległości (ok. 1 - 1,5 m od poziomu podłogi).

4. Analiza wyników badań

Wyniki analiz mikrobiologicznych powietrza różnią się znacząco w zależności od zastosowanej metody poboru próbek. W metodzie sedymentacyjnej oraz metodzie zderzeniowej zaobserwowano istotne rozbieżności. Średnia wartość liczby jednostek tworzących kolonie (jtk) w 1 m³ pobranego powietrza w badanym pomieszczeniu przy użyciu metody zderzeniowej wyniosła 639 dla ogólnej liczby bakterii oraz 274 dla grzybów. Natomiast w metodzie sedymentacyjnej wartości te wynosiły 246 dla ogólnej liczby bakterii i 96 dla grzybów.

Zaobserwowane różnice wynikają głównie z faktu, że w metodzie Kocha najdrobniejsze cząsteczki bioaerozolu albo nie ulegają sedymentacji, albo osiadają na płytce bardzo powoli. Dodatkowo, nie wszystkie drobnoustroje opadają z tą samą szybkością. Ma na to wpływ przede wszystkim rozmiar cząstek, ale też ich waga, ładunek elektrostatyczny, ruch powietrza oraz wilgotność [6].

Wykorzystanie metody impakcyjnej umożliwiło pobór najdrobniejszych biocząstek. W tym miejscu należy zaznaczyć, iż udział frakcji najdrobniejszej (cząstki biologiczne o średnicy cząstek o średnicy $\leq 3,3 \mu\text{m}$) stanowił aż 70% całkowitego stężenia aerozolu bakteryjnego. Wynik ten może świadczyć o ciągłej emisji respirabilnej (najdrobniejszej) frakcji bakterii, która wchłaniana jest do głębszych partii dróg oddechowych, co zwiększa narażenie zdrowotne wśród użytkowników analizowanego pomieszczenia (Tab.1).

Tab. 1. Średnie stężenia aerozolu bakteryjnego i grzybowego uzyskane na poszczególnych stopniach impaktora typu Andersena w omawianym pomieszczeniu laboratoryjnym.

Średnica aerodynamiczna [μm]	Narząd układu oddechowego do którego dociera poszczególne frakcja	Bakterie	Grzyby
$d_{ae} > 7,0 \mu\text{m}$	Jama nosowo-gardłowa	21	87
$7,0 \geq d_{ae} > 4,7 \mu\text{m}$	Gardło	42	104
$4,7 \geq d_{ae} > 3,3 \mu\text{m}$	Tchawica	128	49
$3,3 \geq d_{ae} > 2,1 \mu\text{m}$	Oskrzela płatowe górne	199	17
$2,1 \geq d_{ae} > 1,1 \mu\text{m}$	Oskrzela płatowe środkowe	163	11
$1,1 \geq d_{ae} > 0,65 \mu\text{m}$	Oskrzela płatowe dolne, pęcherzyki płucne	86	6
Udział frakcji respirabilnej [%]		70	12

* d_{ae} - średnica aerodynamiczna

5. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów stwierdzono, że:

- W celu uzyskania informacji dotyczącej stężenia aerozolu bakteryjnego i grzybowego należy posługiwać się urządzeniem do aktywnego poboru mikroorganizmów zawieszonych w powietrzu.
- Pobór cząstek bioaerozolu metodą depozycji jest uzasadniony jedynie wtedy, gdy do oceny skażenia mikrobiologicznego powietrza wystarczająca jest informacja o poziomie opadu bioaerozolu, lub wstępna wiedza o składzie gatunkowym mikroorganizmów. Metoda ta jest nie tylko metodą niedokładną, ale jest z założenia niewłaściwa.
- W badaniach ilościowych aerozoli biologicznych podkreślono, jak niezwykle ważna jest ich analiza, ze względu na rozkład ziarnowy mikroorganizmów w aspekcie wpływu na zdrowie ludzi. Jest to szczególnie istotne, gdyż mikroorganizmy w zależności od rozmiaru, mogą przenikać do różnych obszarów układu oddechowego i wywoływać specyficzne reakcje organizmu. Uzyskanie tej informacji możliwe jest jedynie przy wykorzystaniu metody impakcyjnej.

Podziękowanie

Praca została wykonana w ramach pracy statutowej finansowanej przez Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej w Gliwicach.

Literatura

- [1] Brągoszewska E., Pastuszka J.S., Rogula-Kozłowska W., *Porównanie wyników stężeń i depozycji aerozolu bakteryjnego i grzybowego*; Ochrona powietrza w teorii i praktyce. Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk w Zabrze, 2010
- [2] Canha, N., Almeida, S.M., Freitas, M.D., & Wolterbeek, H.T., *Assessment of bioaerosols in urban and rural primary schools using passive and active sampling methodologies*; Archives of Environmental Protection, 41, 2015
- [3] Nevalainen A., Pasanen A.L., Niinien M., Reponen T., Kalliokoski P., Jantunen M.J. The indoor air quality in Finish homes with mold problems. Environment International, 17, 299-302

- [4] Nevalainen A., Willeke K., Liebhaber F., Pastuszka J., Burge H., Henningson E., *Bioaerosol sampling. Aerosol Measurement: Principles, Techniques and Applications* (Editors: K. Willeke and P. Baron); Van Nostrand Reinhold, New York, 1993
- [5] Andersen A.A., *New sampler for the collection, sizing, and enumeration of viable airborne particles*; Journal of Bacteriology, 5, 1958
- [6] Prędecka A., Kosut S., *Analiza zagrożeń mikrobiologicznych w powietrzu wewnętrznym na przykładzie zanieczyszczeń w wybranych pomieszczeniach Szkoły Głównej Służby Pożarniczej*; Zeszyty Naukowe SGSP, 62, 2017

Przegląd aktualnie stosowanych metod usuwania leków cytostatycznych

Marcelina Jureczko^{1,2,3}, Agnieszka Konefał³

¹ Politechnika Śląska, Centrum Biotechnologii, ul. B. Krzywoustego 8, 44-100 Gliwice, Polska

² Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Katedra Biotechnologii Środowiskowej, ul. Akademicka 2, 44-100 Gliwice, Polska, ³E-mail: Marcelina.Jureczko@polsl.pl,

Streszczenie

Wzrost konsumpcji farmaceutyków, skutkuje ich zwiększonym uwalnianiem do środowiska. Są one wykrywane nie tylko w ściekach, ale także w wodach powierzchniowych, gdzie stają się coraz poważniejszym zagrożeniem dla organizmów żywych. Szczególnie niebezpieczną grupą leków są cytostatyki, mające wpływ na materiał genetyczny. Stąd też stałe poszukiwanie nowych technologii, mogących znaleźć zastosowanie w skutecznej eliminacji tej grupy leków. W niniejszym artykule dokonano przeglądu różnorodności i skuteczności metod fizycznych, chemicznych i biologicznych w usuwaniu leków przeciwnowotworowych. Ich zdolność do eliminacji farmaceutyków często zależała od konkretnego cytostatyku i wahała się od 0 do nawet 100 %. Oprócz efektywności szerokiego wachlarza analizowanych metod, skupiono się także na ich wadach i ograniczeniach, takich jak: brak przekształcania związków do prostszych, powstawanie toksycznych produktów przemian, kosztowność procesów oraz długiego czasu potrzebnego do efektywnego usunięcia farmaceutyków. Z tego względu, zdaniem autorów, prowadzenie dalszych intensywnych badań nad skutecznym usuwaniem leków przeciwnowotworowych z wód i ścieków, wciąż jest koniecznością.

Słowa kluczowe: biodegradacja, farmaceutyki, leki antynowotworowe, utlenianie, sorpcja

1. Wstęp

Konsumpcja oraz stosowanie farmaceutyków w ostatnich latach znacznie wzrosło, co skutkuje ich zwiększonym uwalnianiem do środowiska. Obecność substancji farmaceutycznie czynnych jest notowana nie tylko w ściekach, ale i w wodach powierzchniowych. Do najczęściej wykrywanych należą: antybiotyki, sterydy, leki przeciwdepresyjne, substancje zobojętniające sok żołądkowy, β -blokery, leki przeciwzapalne, przeciwbólowe i przeciwgorączkowe, środki uspakajające oraz pobudzające, leki przeciwlipemiczne oraz przeciwnowotworowe [1]. Stanowi to poważne wyzwanie środowiskowe, ponieważ powodują one toksyczne skutki dla organizmów żywych. Szczególnie niebezpieczne są leki cytostatyczne, które zostały opracowane w celu zahamowania replikacji DNA i zakłócania proliferacji komórek, i nawet w niskich stężeniach powodują działanie: rakotwórcze, cytotoksyczne, mutagenne i genotoksyczne [2].

Na terenie Europy dominują konwencjonalne metody oczyszczania ścieków z farmaceutyków. Opierają się one na procesach fizycznych oraz chemicznych takich jak: procesy utleniania, koagulacji, adsorpcji, filtracji oraz sedymentacji. Konwencjonalne oczyszczalnie ścieków nie są jednak przystosowane do całkowitego usuwania śladowych ilości farmaceutyków oraz ich metabolitów ze ścieków. Związki w oczyszczalniach mogą: ulec biodegradacji do dwutlenku węgla i wody, adsorpcji na osadach dennych (związki trudno rozkładalne oraz związki niepolarne), jak i trafić w postaci niezmięnionej lub hydrofilowych metabolitów do środowiska. Jedynie bardziej zaawansowane metody oczyszczania charakteryzują się wysoką efektywnością usuwania mikrozanieczyszczeń organicznych. Niestety wymagają wyższych kosztów prowadzenia procesów. Takimi metodami są: ozonowanie, zaawansowane procesy utleniania, procesy membranowe, w tym: ultrafiltracja, nanofiltracja, czy odwrócona osmoza [3].

Mimo tak dużej różnorodności metod w środowisku naturalnym wciąż wykrywane są wysokie stężenia leków, co świadczy o nie zawsze wysokiej skuteczności eliminacji tych zanieczyszczeń w oczyszczalniach. Dlatego w niniejszym artykule dokonano przeglądu różnorodności i skuteczności metod o potencjalnym zastosowaniu w kontekście grupy tych najbardziej niebezpiecznych substancji farmaceutycznie czynnych: leków przeciwnowotworowych.

2. Metody fizyczne

Wyróżnia się trzy rodzaje technologii oczyszczania wody: fizyczne, chemiczne i biologiczne. Te pierwsze, jak sama nazwa wskazuje, polegają wykorzystaniu zjawisk fizycznych. Można tu wyróżnić techniki membranowe, czy adsorpcję.

2.1 Techniki membranowe

Wprowadzenie do praktyki i rozwój technik membranowych są uważane za znaczący krok w dziedzinie skuteczności uzdatniania wody i oczyszczania ścieków. Szczególną rolę odegrały w tym zakresie zarówno wysoko- jak i niskociśnieniowe procesy membranowe [4]. Procesy te pozwalają na separację zanieczyszczeń na poziomie jonowym lub molekularnym, nie wymagają dawkowania chemikaliów oraz nie powodują transformacji zanieczyszczeń. Membrany powinny charakteryzować się dobrymi właściwościami separacyjnymi, dużą wydajnością hydrauliczną i odpornością na działanie czynników termicznych, mechanicznych oraz chemicznych [5]. Problemem w eksploatacji jest „fouling” membran (zatykanie się porów w membranach), który zmniejsza szybkość filtracji i zatrzymywanie substancji rozpuszczonej. Jako metody zapobiegające „foulingowi” stosuje się systemy hybrydowe łączące filtrację membranową z koagulacją, adsorpcją na węglu aktywnym, filtracją biologiczną, utlenianiem oraz wymianą jonową [4]. O ekonomiczności procesu membranowego w znacznym stopniu decyduje zużycie energii elektrycznej, limitowane szybkością cyrkulacji filtrowanego medium. Wykazano, że maksymalną przepuszczalność osiągnięto dla prędkości przepływu równej 1,7 m/s, a dalsze zwiększanie tej prędkości powodowało gwałtowny wzrost zużycia energii [6]. W kontekście leków antynowotworowych zaobserwowano wysoką skuteczność odwróconej osmozy (> 90 %) z wykorzystaniem membrany wykonanej z poliamidu wobec cyklofosfamidu [7] (Mendoza i wsp., 2016). Jednakże należy pamiętać, że techniki filtracji membranowej, prowadzą jedynie do zatrzymania substancji w retencji, podczas gdy w przypadku leków cytostatycznych wskazana byłaby ich chemiczna lub biologiczna destrukcja [8].

2.2 Adsorpcja

Na oczyszczalniach ścieków, w celu usunięcia rozpuszczonych zanieczyszczeń, które pozostają z kolejnych faz biologicznych lub po procesach utleniania chemicznego, stosuje się także procesy sorpcji [9]. W ten sposób można usuwać również cytostatyki [10]. Jest to interesująca opcja pozbywania się zanieczyszczeń organicznych, ponieważ jest prosta, ekonomiczna oraz przyjazna dla środowiska [11]. Proces ten polega na wiązaniu jonów, atomów czy cząsteczek znajdujących się w wodzie na powierzchni ciała stałego lub na granicy faz, co skutkuje zmniejszeniem stężenia zanieczyszczenia w roztworze [12]. Sorpcja substancji farmaceutycznie czynnych i ich metabolitów zależy od charakteru fizykochemicznego danego związku. Do ważnych parametrów adsorbentu (adsorbującej się substancji chemicznej) zalicza się między innymi: wielkość cząsteczki, polarność, rozpuszczalność oraz ładunek [13]. Proces adsorpcji opiera się głównie na odpowiednio dobranym adsorbencie – materiale sorpcyjnym [14]. W praktyce najczęściej jest to porowate ciało stałe. Na zdolność sorpcyjną danego materiału wpływa jego budowa i stopień rozdrobnienia. Nie bez znaczenia są także warunki zewnętrzne, takie jak: pH, temperatura oraz czas kontaktu adsorbentu z adsorbentem [14][15]. Adsorbenty można podzielić głównie ze względu na ich pochodzenie jako naturalne oraz syntetyczne [14].

Najczęściej stosowanym sorbentem jest węgiel aktywny, który charakteryzuje się wysoką reaktywnością powierzchni, dużą powierzchnią właściwą oraz mikroporowatością. Również fakt, że węgiel aktywny efektywnie usuwa zanieczyszczenia w niskich stężeniach - poniżej 1 mg/L, nie jest bez znaczenia w kontekście leków antynowotworowych [16]. Jednakże, znajduje on zastosowanie głównie w usuwaniu farmaceutyków o charakterze hydrofobowym. Udowodniono jego wysoką skuteczność w eliminacji tamoksyfenu, a także irinotekanu (> 90 % usunięcia) [17]. Wprawdzie do grupy leków hydrofobowych (o log Kow > 2) można zaliczyć także bikalutamid, doksetaksel, erlotynib, etramustynę, eksemestan, flutamid, imatynib, lapatynib, mitotan i paklitaksel, to jednak spora część cytostatyków jest hydrofilowa [8].

Współcześnie celem badaczy jest zastąpienie węgla aktywnego produktami ubocznymi, które często wytwarzane są w ramach różnych rodzajów działalności, takich jak przemysł czy rolnictwo. Produkty te stwarzają różnorodne problemy związane z ich utylizacją ze względu na objętość nasypową, właściwości fizyczne, a czasem również toksyczność. Podjęcie problemu poszukiwania i oceny zdolności sorpcyjnych materiałów odpadowych daje podwójną korzyść dla środowiska: zredukowanie ilości produktów ubocznych i jednocześnie pozyskanie taniego adsorbentu, który może zmniejszyć zanieczyszczenie ścieków [9]. Dlatego w procesie fizycznego usuwania cytostatyków został przebadany szereg materiałów pochodzenia naturalnego i syntetycznych. Te drugie materiały sorbowały leki w raczej niewielkim stopniu. Przy wykorzystaniu sorbentów wykonanych z polipropylenu bleomycyna została usunięta z efektywnością na poziomie ok. 11,5 %, podczas gdy winkrystyna ≤ 7 %. Z drugiej strony materiały odpadowe pochodzenia naturalnego eliminowały leki z roztworu wodnego z wysoką skutecznością. Tylko po 1 godzinie, całkowity stopień eliminacji bleomycyny wynosił 92 % gdy zastosowanym materiałem były fusy po herbacie i 41 %, gdy wykorzystano łupiny orzechów ziemnych. Dla winkrystyny było to odpowiednio 51 % i 27 % [10]. Jako skuteczne sorbenty tych dwóch leków znalazły zastosowanie również odpady z przemysłu drzewnego. Po 1 godzinie trociny mieszane usunęły ponad 80 % obu farmaceutyków, a trociny sosnowe ≥ 40 % badanych cytostatyków. Zrębki sosnowe zasorbowały 74 % bleomycyny oraz 12 % winkrystyny [18]. Jednymi z najciekawszych sorbentów zastosowanych do eliminacji leków antynowotworowych była żywa i martwa biomasa różnych szczepów grzybów białej zgnilizny drewna: *Fomes fomentarius* (CB13), *Hypholoma fasciculare* (CB15), *Phyllotopsis nidulans* (CB14), *Pleurotus ostreatus* (BWPH) i *Trametes versicolor* (CB8). W usuwaniu bleomycyny najefektywniejsza była martwa

biomasa *F. fomentarius* (CB13), która usunęła 38 % leku, a w przypadku winkrystyny żywa biomasa *P. nidulans* (CB14), której skuteczność wyniosła 20 %. Mimo, że testy prowadzono na tych samych lekach cytostatycznych i w tych samych warunkach (temp. 22,5°C, początkowe stężenie leków 10 mg/L) co wcześniej wspomniane badania, owe wyniki uzyskano dopiero po 4 godzinach [2]. Nie zmienia to jednak faktu, że proces sorpcji jest skuteczny, tani oraz szybki w usuwaniu leków cytostatycznych z roztworów wodnych.

3. Metody chemiczne

Kolejną metodą oczyszczania wody i ścieków, jest zastosowanie utleniającego działania związków chemicznych. Można tu wyróżnić chlorowanie, ozonowanie, czy wykorzystanie nadszarczanu, bądź nadtlenu wodoru. Nierzadko, w trakcie procesu oczyszczania metodami chemicznymi, równocześnie stosuje się także promieniowania UV, co czyni stosowane procesy metodami fizyko-chemicznymi.

3.1 Chlorowanie

Chlorowanie to jedna z najczęściej stosowanych technik uzdatniania wody, wykorzystywana także do oczyszczania ścieków zanieczyszczonych cytostatykami. Zazwyczaj chlor podawany jest w formie ClO_2 w stężeniach od 0,1 do 2 mg/L, lub jako wolny chlor (Cl_2) bądź chloramina. Chlor w wodzie ulega dysproporcjonowaniu, w efekcie czego powstaje kwas podchlorawy (HClO), który może być dalej przekształcony w jon podchlorynowy (ClO^-) [19]. Wstępne utlenianie i dezynfekcja wody chlorem lub dwutlenkiem chloru, powoduje zmiany w strukturze i rozkładzie mas cząsteczkowych związków organicznych, co zwiększa ich dostępność biologiczną. Jednakże w trakcie tego procesu powstają produkty uboczne w postaci związków chloroorganicznych, które przejawiają działanie mutagenne oraz kancerogenne. Nie rzadko produkty transformacji związków organicznych są także trudno biodegradowalne [20]. Z uwagi na wysoką toksyczność produktów powstających w trakcie prowadzenia procesu, nie jest to najodpowiedniejsza metoda eliminacji leków z tej grupy cytostatyków. Jak opisano w literaturze powstałe produkty w procesie chlorowania 5-fluorouracylu oraz tamoksyfenu były od 1,2 do 28,8 razy bardziej toksyczne niż związki macierzyste [19].

3.2 Procesy oparte na ozonie

Ozonowanie z jednoczesnym zastosowaniem promieniowania UV może być wykorzystywane jako etap mający na celu usunięcie cytostatyków i innych mikrozanieczyszczeń ze ścieków, ze szczególnym uwzględnieniem podczyszczania ścieków szpitalnych przed odprowadzeniem do kanalizacji [19]. Ozon to bardzo silny utleniacz, który składa się z cząsteczki tlenu (O_2) luźno związanej z trzecim atomem tlenu, który ma zdolność do przyłączania się i utleniania innych związków. Jego wadą jest niestabilność, gdyż okres półtrwania ozonu wynosi 200 minut w temperaturze pokojowej [21]. Procesy ozonowania okazały się obiecującą technologią w procesach redukcji mikrozanieczyszczeń obecnych w wodzie i ściekach. Degradacja zanieczyszczeń organicznych zaczyna się od aktywacji O_3 przez jony hydroksylowe w celu wygenerowania nadtlenu (O_3^{\bullet}) lub rodników hydroperoksydowych (HO_2^{\bullet}) w tzw. reakcjach inicjacji. Ów rodnik ponadtlenny, w połączeniu z O_3 , powoduje powstanie anionu rodnika ozonowego ($\text{O}_3^{\bullet-}$). W tym momencie rodnikowe reakcje łańcuchowe generujące HO^{\bullet} mogą przebiegać na dwa różne sposoby w zależności od pH. Dla $\text{pH} < 8$, HO^{\bullet} jest wytwarzany z rodnika hydrotrioksy (HO_3^{\bullet}), podczas gdy przy $\text{pH} \geq 8$ powstaje z tlenu atomowego anion rodnikowy ($\text{O}^{\bullet-}$) [19]. Mimo, że ozonowanie to obiecująca technologia, pozwalająca na uzyskanie szybkiego i skutecznego usunięcia np. metotreksatu, wobec innych związków z tej grupy leków, takich jak cyklofosamid, konieczne było wydłużenie trwania procesu oraz podwyższenie dawki ozonu [22]. Dlatego wyzwania jakie nadal stoją przed badaczami, to przebadanie efektu działania ozonu wobec rzeczywistych stężeń leków obecnych w ściekach (ng/L lub $\mu\text{g/L}$) oraz zracjonalizowanie dawki utleniacza w celu zminimalizowania kosztów operacyjnych. W kontekście cytostatyków problematyczna jest także zależność skuteczności metody od pH, co wykazano w testach z metotreksatem i doksorubicyną, oraz toksyczność powstałych produktów przemian [19].

3.3 Procesy na bazie H_2O_2

Procesy oparte na H_2O_2 , takie jak reakcja Fentona, CWPO (ang. catalytic wet peroxide oxidation) czy technologie wspomagane promieniowaniem UV, były szeroko badane i stosowane w oczyszczaniu ścieków ze względu na łatwość obsługi i nieszkodliwe produkty rozkładu H_2O_2 (H_2O i O_2). Reakcja Fentona polega na wytwarzaniu rodników hydroksylowych (HO^{\bullet}) i wodoronadtlenkowych (HOO^{\bullet}) w procesie redoks podczas rozpadu H_2O_2 przy użyciu Fe jako katalizatora w $\text{pH} \approx 3$, aby zapobiec wytrącaniu się żelaza. Konieczność pracy w środowisku kwaśnym, jest główną wadą tego procesu. Aby rozwiązać ten problem naukowcy opracowali katalizatory stałe dla procesu CWPO. Początkowo katalizatory takie składały się z Fe lub innych metali osadzonych na węglu aktywnym, tlenku glinu, krzemionce itp. Z czasem poszukiwano bardziej dostępnych oraz ekonomicznych katalizatorów, takich jak minerały naturalne: ilmenit, magnetyt czy hematyt, a nawet materiały węglowe, które mogą również prowadzić rozkład H_2O_2 jako katalizatory redoks. Ta alternatywa pozwoliła uniknąć wytrącania się żelaza. Jednak uzyskanie katalizatora taniego, stabilnego oraz wysoce aktywnego nadal stanowi główne wyzwanie w CWPO. Inną alternatywą dla ulepszenia technologii opartych na H_2O_2 jest stosowanie promieniowania UV. Zasada tego procesu jest oparta na fotolizie cząsteczki nadtlenu wodoru. Celem procesu jest generacja rodników HO^{\bullet} . Nawet jeśli stechiometria tej

reakcji implikuje wytworzenie dwóch $\text{HO}\cdot$ na jedną cząsteczkę H_2O_2 , technologia ta często wymaga nadstechiometrycznych dawek nadtlenu wodoru [19]. Wadą tej technologii jest także potrzeba wysokiej klarowności roztworu, aby zapewnić wysoką przepuszczalność promieni UV. Problematiczne jest również to, że szybkość powstawania rodników, która określa zarazem szybkość utleniania zanieczyszczeń organicznych, jest ograniczona niskim współczynnikiem absorpcji promieniowania UV (254 nm) przez nadtlenek wodoru, szczególnie w obecności związków, które działają jak wewnętrzne filtry [23]. Do wspomaganie procesu Fentona, wykorzystano także promieniowanie UV-Vis, które szczególnie w paśmie poniżej 450 nm, wspomaga regenerację Fe^{2+} . W kontekście usuwania cytostatyków, procesy oparte na H_2O_2 skutkują wysoką wydajnością ich eliminacji, często nawet do 100 %, co pokazały badania prowadzone z 5-fluorouracylem, cyklofosfamidem, metotreksatem czy mitoksantronem. Jednakże przyszłe prace z tymi związkami powinny być planowane przy niższych stężeniach zanieczyszczeń (ng lub $\mu\text{g/L}$) oraz z prowadzeniem monitoringu: Fe (i możliwych produktów pośrednich utleniania) jak i H_2O_2 . Ponadto w celu obniżenie kosztów operacyjnych, prace powinny być wykonywane w dawkach stechiometrycznych dla nadtlenu wodoru [19].

3.4 Procesy fotokatalityczne

Usuwanie leków antynowotworowych może być także prowadzone z wykorzystaniem procesów fotokatalitycznych. Fotokataliza zachodzi w skutek przetwarzania energii fotonu na energię chemiczną [24]. Polega na absorpcji światła przez substrat lub fotokatalizator (substancję, która inicjuje reakcję w obecności światła, ale nie jest przy tym zużywana). Przy odpowiednio dużej energii światła padającego, dochodzi do fotoekscytacji elektronu, czyli jego przejścia do stanu wzbudzonego, co z kolei umożliwia zajście odpowiedniej reakcji utleniania zanieczyszczeń [25]. Najpopularniejszym fotokatalizatorem jest TiO_2 ze względu na jego niskie koszty, wysoką stabilność w roztworze wodnym, dużą aktywność katalityczną oraz brak toksyczności [24]. Obecne doniesienia literaturowe dotyczące fotokatalicznej degradacji cytostatyków, wskazują wysokie usunięcie tych zanieczyszczeń (od 70 do 100 %). Prace te koncentrowały się na wykorzystaniu promieniowania UV-A, światła widzialnego lub promieniowania słonecznego (λ : 365-700 nm). Jednak większość badań była prowadzona z wysokimi stężeniami cytostatyków (13-50 mg/L) oraz w ultraczystej wodzie [19]. Nie zmienia to jednak faktu, że stosując utlenianie katalityczne udało się uzyskać kompletną mineralizację cyklofosfamidu i 5-fluorouracylu do postaci nieorganicznych związków, używając filmu TiO_2 oświetlanego promieniowaniem UV [8]. Dla porównania, fotodegradacja w analizie chemicznej próbek cyklofosfamidu i ifosfamidu poddanych działaniu UV wykazała słabą degradację obu związków osiągając odpowiednio poziom 28,3 % i 36,5 % [26].

3.5 Utlenianie elektrochemiczne

Utlenianie zanieczyszczeń organicznych, takich jak leki antynowotworowe, można prowadzić także elektrochemiczne. Taki proces może zachodzić dwoma drogami:

- bezpośrednim utlenianiem anodowym, prowadzącym do degradację zanieczyszczeń na powierzchni anody przez bezpośrednie przeniesienie elektronów lub reakcję chemiczną z elektrogenerowaną reaktywną formą tlenu (ROS), która jest wytwarzana jako produkt pośredni utleniania wody;
- utlenianiem pośrednim, w skutek generowania silnych utleniaczy (takich jak wolny chlor i związki chlor/tlen), które mogą powstawać np. w trakcie utleniania anodowego chlorków i reagują z zanieczyszczeniami prowadząc do ich częściowego lub całkowitego utlenienia.

Skuteczność tych procesów jest zależna od przenoszenia masy zanieczyszczeń do powierzchni anody lub jej sąsiedztwa. Najpowszechniej stosowane materiały wykorzystywane do tworzenia anody to diament z domieszką boru (BDD), SnO_2 i PbO_2 . Bardziej ekonomiczną alternatywą jest Ti pokryty przez tlenki mieszane (Ru, Ir, Ta, itp.). Jednakże, w przypadku degradacji leków cytostatycznych najczęściej używaną anodą jest BDD. Czas potrzebny do uzyskania akceptowalnego stopnia mineralizacji tej grupy związków jest stosunkowo krótki i sięga 6 h. Efektywność eliminacji przebadanych leków antynowotworowych wahała się do 45 % do 100 %, jednak zazwyczaj przekraczała 70 %. Do degradacji cytostatyków wymagane jest jednak stosowanie wysokich stężeń elektrolitów, takich jak Na_2SO_4 i NaCl , co generuje półprodukty, które mogą być bardziej toksyczne od wyjściowych zanieczyszczeń [19].

3.6 Utlenianie nadsiarczanem

Kolejną metodą utleniania stosowaną także w usuwania leków antynowotworowych jest wykorzystywanie nadsiarczanu. Zabieg ten polega na generowaniu rodników siarczanowych ($\text{SO}_4^{\cdot-}$), przez rozkład nadsiarczanu ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) za pomocą ciepła, promieniowania UV, ultradźwięków lub katalizatorów. Głównymi zaletami tego procesu są: standardowy potencjał redoks porównywalny z $\text{HO}\cdot$, dłuższa żywotność rodników siarczanowych w porównaniu z hydroksylowymi ($\text{SO}_4^{\cdot-}$: $3,5 \times 10^{-5}$ s; $\text{HO}\cdot$: 2×10^{-8} s), oraz szerszy zakres pH roboczego (2 - 10). W procesie usuwania leków cytostatycznych, metoda ta jest efektywna (osiągnięto nawet 96 % eliminacji cytarabiny), jednak tylko w wysokich stężeniach leków (w zakresie mg/L) oraz z wykorzystaniem dużych dawek nadsiarczanu. Problematiczne jest także powstawanie anionów siarczkowych, co skutkuje dodatkowym zanieczyszczeniem środowiska wodnego [19].

4. Metody biologiczne

Ostatni sposób oczyszczania wód to metody i procesy biologiczne, czyli takie, które wykorzystują organizmy żywe, takie jak bakterie i grzyby w celu zneutralizowania szkodliwych czynników znajdujących się w wodzie. Najpopularniejszym przykładem wykorzystania metod biologicznych są oczyszczalnie ścieków działające w oparciu o osad czynny.

4.1 Osad czynny

Oczyszczalnie ścieków są wydajne w usuwaniu łatwo lub umiarkowanie biodegradowalnych substancji organicznych oraz związków azotu i fosforu [27]. Degradacja zanieczyszczeń zachodzi z użyciem osadu czynnego oraz podczas beztlenowej fermentacji osadu ściekowego [28]. Niestety, oczyszczalnie nie są przystosowane do usuwania słabo podatnych na rozkład biologiczny farmaceutyków [27]. Franquet-Griell i wsp. (2017) wykazali, że choć ogólne wskaźniki usuwania cytostatyków wahają się od 0 do 96 %, to niestety dla wielu z tych substancji eliminacja następuje często tylko w niewielkim stopniu lub nie występuje w ogóle [29]. Przykładem jest cyklofosamid i ifosamid, dla których nie odnotowano biodegradacji w 24 godzinnym eksperymencie z osadem czynnym [30]. Jednakże, procent biodegradacji leków często zależy od wieku osadu oraz od czasu retencji ścieków [28]. Dla obu wspomnianych leków, zaobserwowano 38 % i 65 % usunięcia po wydłużeniu czasu trwania eksperymentu do odpowiednio 3 i 4 dni [31]. Niski stopień oraz długi czas potrzebny do ich eliminacji, niesie za sobą ryzyko wobec faktu, iż aktywność farmaceutyczna tych cytostatyków może utrzymywać się przez miesiące, a nawet lata [32]. Co więcej, brakowi podatności na biodegradację niestety towarzyszy odporność na usuwanie z wykorzystaniem zaawansowanych i niekonwencjonalnych technologii [33][34]. Problem długiego kontaktu leku z osadem czynnym w celu jego skutecznej eliminacji dotyczy także winkrystyny, która wprawdzie może być usunięta z efektywnością ≥ 95 %, jednak dopiero po 9 dniach inkubacji [35]. Dlatego też, wysoka trwałość leków cytostatycznych w oczyszczalniach ścieków stanowi istotny problem zauważany przez wielu badaczy [30].

4.2 Technologie oparte na grzybach

Metodą o najkrótszej historii w kontekście usuwania leków antynowotworowych jest wykorzystywanie biodegradacji prowadzonej przez grzyby. Duży potencjał aplikacyjny w szczególności przejawiają grzyby białej zgnilizny drewna, dzięki produkcji nisko specyficznych enzymów, zdolnych do rozkładu wielu różnych związków o skomplikowanej budowie aromatycznej. Najczęściej badanym gatunkiem był *T. versicolor*, który był w stanie usunąć cyprofloksacynę ze skutecznością od 35 % do 100 %, w zależności od warunków prowadzenia procesu [27][34][36][37]. Ponad 90 % skuteczność *T. versicolor* zanotowano także w procesie usuwania azatiopryny, etopozylu i tamoksyfenu. Jednakże rola sorpcji w całkowitym usunięciu tego ostatniego wyniosła nawet 99 % [34][38]. Podobne zjawisko zaobserwowano w przypadku eliminacji etopozylu przez *Phanerochaete chrysosporium* i *Ganoderma lucidum*, gdzie odnotowano całkowite usunięcie leku, jednak udział sorpcji w całkowitej redukcji jego stężenia był na poziomie ok. 20 % [38]. Z kolei niską podatność na biodegradację przejawiał ifosamid i cyklofosamid, mimo szeregu testów z różnymi gatunkami grzybów: *T. versicolor*, *G. lucidum*, *Irpex lacteus*, *Stropharia rugosoannulata*, *Gymnopilus luteofolius* i *Agrocybe erobia* [33][34][39]. Problematyczny jest także fakt, że w niemal wszystkich przytoczonych pracach, okres inkubacji leków z grzybami wynosił ok. tygodnia. Z drugiej strony, mimo, że czas potrzebny do usunięcia bleomycyny przez *T. versicolor* (na poziomie 36 %) i *H. fasciculare* (ze skutecznością 25 %) wynosił 9 dni, to warto zauważyć, że autorzy jako pierwsi wykazali podatność bleomycyny na degradację. Udowodnili także, że usuwanie winkrystyny przez grzyby *F. fomentarius*, *H. fasciculare* i *T. versicolor* z wynikiem > 94 % po 4 dniach, stanowi najszybszy proces eliminacji cytostatyku w porównaniu ze wszystkimi innymi biologicznymi i nie biologicznymi metodami usuwania tego leku prezentowanymi na świecie. Co więcej, zaobserwowali, że procesowi biodegradacji bleomycyny i winkrystyny towarzyszy detoksykacja badanych substancji [40] (Jureczko i wsp., 2021b). Dlatego wskazane jest dalsze prowadzenie badań dotyczących wykorzystania grzybów w eliminacji leków antynowotworowych, ze szczególnym naciskiem na poszukiwanie warunków i technologii zwiększających efektywność procesu i skracających czas potrzebny do uzyskania zadawalającego efektu.

5. Podsumowanie

W niniejszej publikacji dokonano analizy porównawczej szeregu technik wykorzystywanych w usuwaniu leków antynowotworowych. Ich skuteczność często zależała od konkretnego cytostatyku i wahała się od 0 do nawet 100 %. Metody te, nie są jednak pozbawione wad, do których m. in. należą: brak przekształcania związków, a jedynie ich zateżanie, bądź przeniesienie między fazami w przypadku metod fizycznych; powstawanie toksycznych produktów przemian oraz wysokie koszty prowadzenia procesu w kontekście technologii chemicznych; oraz długi czas potrzebny do efektywnego usunięcia farmaceutyków na drodze degradacji przez organizmy w trakcie procesów biologicznych. Z tego względu prowadzenie dalszych intensywnych badań nad skutecznym usuwaniem leków przeciwnowotworowych z wód i ścieków, wciąż jest koniecznością.

Podziękowanie

Badania przedstawione w tym opracowaniu były wspierane przez projekt numer UMO-2020/37/N/ST8/01077, finansowany przez Narodowe Centrum Nauki (konkurs Preludium 19) pt. „Badania możliwości wykorzystania grzybów białej zgnilizny drewna do usuwania leków cytostatycznych na przykładzie: bleomycyny i winkrystyny”.

Literatura

- [1] Ocampo-Pérez R., Sánchez-Polo M., Rivera-Utrilla J., i wsp. *Degradation of antineoplastic cytarabine in aqueous phase by advanced oxidation processes based on ultraviolet radiation*. Chemical Engineering Journal, 2010: 165(2): 581–588.
- [2] Jureczko M., Przysaś W. *Removal of two cytostatic drugs: bleomycin and vincristine by white-rot fungi - a sorption study*, Journal of Environmental Health Science and Engineering, 2021: 19: 651-662.
- [3] Wydro U., Wołejko E., Struk-Sokołowska J., i wsp. *Pozostałości farmaceutyków w środowisku oraz możliwości ich usuwania*, Interdyscyplinarne Zagadnienia w Inżynierii i Ochronie Środowiska, 2016: 7: 287-299.
- [4] Bodzek M., Konieczny K. *Technologie membranowe w uzdatnianiu wody do picia*, Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód. Gliwice, 2010: 1: 316-337.
- [5] Kowal A.L., Świdzka-Bróz M. *Oczyszczanie wody, Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia*. Wydaw. Nauk. PWN, Warszawa, 2009.
- [6] Bodzek M., Bohdziewicz J. *Membrany w procesie denitryfikacji wody pitnej*, Biotechnologia 1996: 3(34): 131-154.
- [7] Mendoza A., Zonja B., Mastroianni N., i wsp. *Drugs of abuse, cytostatic drugs and iodinated contrast media in tap water from the Madrid region (central Spain): A case study to analyse their occurrence and human health risk characterization*. Environ. Int. 2016: 86: 107–118.
- [8] Zhang J., Chang V., Giannis A., i wsp. *Removal of cytostatic drugs from aquatic environment: a review*. Sci. Total Environ. 2013: 445–446: 281-298.
- [9] De Gisi S., Lofrano G., Grassi M., i wsp. *Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review*. Sustainable Materials and Technologies 2016: 9: 10-40.
- [10] Jureczko M., Szymakowska S., Fendrych A., i wsp. *Sorpcja wybranych leków cytostatycznych na materiałach odpadowych*. W: Współczesne Problemy Ochrony Środowiska i Energetyki 2020. Bogacka M., Pikoń K. (red.). Politechnika Śląska 2021a: 211-218.
- [11] Grisales-Cifuentes C.M., Serna Galvis E.A., Porras J., i wsp. *Kinetics, isotherms, effect of structure, and computational analysis during the removal of three representative pharmaceuticals from water by adsorption using a biochar obtained from oil palm fiber*, Bioresource Technology, 2021: 326: 124753.
- [12] Rashed M. N. *Adsorption Technique for the Removal of Organic Pollutants from Water and Wastewater*. Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment, 2013: 7: 167-175.
- [13] Szymonik A., Lach J. *Adsorpcja wybranych farmaceutyków na modyfikowanym wysokotemperaturowo węgla aktywnym WG-12*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 2016: 19(3): 401-412.
- [14] Bartzak P. *Ocena zdolności sorpcyjnych materiałów pochodzenia naturalnego w usuwaniu wybranych zanieczyszczeń nieorganicznych i organicznych z układów wodnych - praca doktorska*, Poznań, 2017.
- [15] Gala A., Sanak-Rydlowska S. *Sorpcja jonów metali toksycznych z roztworów wodnych na odpadach naturalnych – przegląd literaturowy*, Górnictwo i Geoinżynieria, 2010: 34: 49-57.
- [16] De Andrade J. R., Oliveira M.F., da Silva M.G.C., i wsp. *Adsorption of Pharmaceuticals from Water and Wastewater Using Nonconventional Low-Cost Materials: A Review*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018: 57(9): 3103–3127.

- [17] Chen Z., Park G., Herckes P., i wsp. *Physicochemical treatment of three chemotherapy drugs: irinotecan, tamoxifen, and cyclophosphamide*. J Adv Oxid Technol 2008: 11: 254-260.
- [18] Jureczko M., Konefał A. *Wpływ pochodzenia i stopnia rozdrobnienia wybranych materiałów z obróbki drewna na efektywność sorpcji substancji farmaceutycznie czynnych*. W: Współczesne problemy ochrony środowiska i energetyki 2022, Pikoń K., Bogacka M. (red.), Politechnika Śląska, 2023: 196-204.
- [19] Garcia-Costa A.L., Alves A., Madeira L. M., i wsp. *Oxidation processes for cytostatic drugs elimination in aqueous phase: a critical review*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020: 9(1): 104709.
- [20] Olejnik A. *Ocena jakości wody produkowanej w Zakładzie Centralnym SUW Filtry w Warszawie. Czy możliwa jest rezygnacja z dezynfekcji chemicznej?* – praca doktorska, Poznań, 2018.
- [21] Rutala W. A., Weber D. J. oraz Komitet Doradczy ds. Praktyk Kontroli Zakażeń w Służbie Zdrowia (HICPAC). *Epidemiologia szpitalna University of North Carolina Health Care System Chapel Hill*, Wydział Chorób Zakaźnych University of North Carolina School of Medicine Chapel Hill, NC, 2008 (dostęp: 22.06.2022; <https://doczz.pl/doc/2817/wytyczne-cdc---polskie-stowarzyszenie-sterylizacji-medycznej>).
- [22] Garcia-Ac A., Broséus R., Vincent S. i wsp. *Oxidation kinetics of cyclophosphamide and methotrexate by ozone in drinking water*. Chemosphere 2010: 79: 1056-1063.
- [23] Wąsowski J., Piotrowska A., *Rozkład organicznych zanieczyszczeń wody w procesach pogłębionego utleniania*, Ochrona Środowiska, 2002: 2(85): 27-32.
- [24] Ziemiańska J., Baran W., Adamek E., i wsp. *Proces fotokatalityczny z udziałem katalizatora immobilizowanego*, Proceedings of ECOpole, 2013: 7(2): 765-771.
- [25] Kasza T. *Badanie właściwości fotokatalitycznych i charakterystyka fizykochemiczna nanokrystalicznych filmów TiO₂ na podłożu ceramicznym* – praca doktorska, Kraków, 2007.
- [26] Russo C., Lavorgna M., Česenb M. i wsp. *Evaluation of acute and chronic ecotoxicity of cyclophosphamide, ifosfamide, their metabolites/transformation products and UV treated samples*. Environ. Pollut. 2018: 233: 356-363.
- [27] Pereira C. S., Kelbert M., Daronch N. A. i wsp. *Potential of enzymatic process as an innovative technology to remove anticancer drugs in wastewater*. Appl. Microbiol. Biotechnol. 2020: 104: 23-31.
- [28] Czerwiński J., Kłonica A., Ozonek J. *Pozostałości farmaceutyków w środowisku wodnym i metody ich usuwania*, Czasopismo Inżynierii Lądowej, 2015: 27-42.
- [29] Franquet-Griell H., Cornadó D., Caixach J., i wsp. *Determination of cytostatic drugs in Besòs River (NE Spain) and comparison with predicted environmental concentrations*. Environ. Sci. Pollut. Res., 2017: 24: 6492-6503
- [30] Buerge I.J., Buser H.R., Poiger T., i wsp. *Occurrence and fate of the cytostatic drugs cyclophosphamide and ifosfamide in wastewater and surface waters*. Environ. Sci. Technol. 2006: 40 (23): 7242-7250.
- [31] Balcerzak W., Rezka P. *Occurrence of anti-cancer drugs in the aquatic environment and efficiency of their removal – the selected issues*. Tech. Trans. Environ. Eng., 2014: 1.
- [32] O'Keefe T. *Cytotoxic Drug Contamination in Hospital and Municipal Wastewater and its Transfer to Surface*. Water Pharma-Cycle Inc., 2011.
- [33] Castellet-Rovira F., Lucas D., Villagrasa M., i wsp., *Stropharia rugosoannulata and Gymnopilus luteofolius: promising fungal species for pharmaceutical biodegradation in contaminated water*. J. Environ. Manag. 2018: 207: 396-404.
- [34] Ferrando-Climent L., Cruz-Morató C., Marco-Urrea E. i wsp. *Non-conventional biological treatment based on Trametes versicolor for the elimination of recalcitrant anticancer drugs in hospital wastewater*. Chemosphere 2015: 136: 9-19.

[35] Kosjek T., Negreira N., Heath E. i wsp. *Aerobic activated sludge transformation of vincristine and identification of the transformation products*. Sci. Total Environ. 2018: 610-611: 892-904.

[36] Cruz-Morató C., Lucas D., Llorca M., i wsp. *Hospital wastewater treatment by fungal bioreactor: Removal efficiency for pharmaceuticals and endocrine disruptor compounds*. Sci. Total Environ. 2014: 493: 365-376.

[37] Prieto A., Möder M., Rodil R., i wsp. *Degradation of the antibiotics norfloxacin and ciprofloxacin by a white-rot fungus and identification of degradation products*. Bioresour. Technol. 2011: 102: 10987-10995.

[38] Yadav A., Rene E., Mandal M., i wsp. *Biodegradation of cyclophosphamide and etoposide by white rot fungi and their degradation kinetics*. Bioresource Technology, 2022: 346: 126355.

[39] Haroune L., Saibi S., Bellenger J.P., i wsp. *Evaluation of the efficiency of Trametes hirsuta for the removal of multiple pharmaceutical compounds under low concentrations relevant to the environment*. Bioresour. Technol. 2014: 171: 199-202.

[40] Jureczko M., Przystaś W., Krawczyk T. i wsp. *White-rot fungi-mediated biodegradation of cytostatic drugs - bleomycin and vincristine*, Journal of Hazardous Materials, 2021b: 407:124632.

Pył atmosferyczny – szacowanie udziałów poszczególnych źródeł emisji

Klaudiusz Włoka¹, Magdalena Moruś², Natalia Waclawek¹, Natalia Bierut¹, Sławomir Zdziebło², Piotr Bosowski², Natalia Piotrowska³, Anna Mainka⁴

¹ Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, Polska, email: natawac898@student.polsl.pl; natabie612@student.polsl.pl; klauwlo747@student.polsl.pl ;

²Instytut Fizyki, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 22B, 44-100 Gliwice, Polska, email: mm302026@student.polsl.pl; piotbos856@student.polsl.pl; sz302054@student.polsl.pl;

³Instytut Fizyki – CND, Zakład Geochronologii i Badań Izotopowych Środowiska, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 22B, 44-100 Gliwice, Polska, email: Natalia.Piotrowska@polsl.pl

⁴ Katedra Ochrony Powietrza, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 22B, 44-100 Gliwice, Polska, email: Anna.Mainka@polsl.pl

Streszczenie

Monitorowania stężeń pyłów atmosferycznych jest niezwykle istotne z perspektywy zdrowia publicznego. Skład chemiczny pyłu zawieszonego jest uzależniony od różnych czynników, takich jak lokalizacja geograficzna czy warunki meteorologiczne, ale najważniejszym parametrem jest źródło emisji. Charakterystykę źródeł aerozoli węglowych utrudnia jednak ich złożona natura i niepełne zrozumienie procesów transformacji zachodzących po ich emisji. W artykule przedstawiono najczęściej stosowane metody identyfikacji źródeł emisji pyłów zawieszonych (PM₁₀ i PM_{2,5}) takich jak analiza współczynników wzbogacenia, analiza czynnikowa czy modele bilansu masy chemicznej. Wskazano, że różnice w składzie pyłu wymagają określenia zanieczyszczeń specyficznych dla danego źródła, gdzie najczęściej stosuje się pierwiastki śladowe. W artykule przedstawiono metodę radiowęglową jako nowe narzędzie do oceny udziału węgla współczesnego (pochodzącego ze spalania biomasy) i kopalnego (ze spalania paliw kopanych) w pyłe atmosferycznym. Wysiłki mające na celu zmniejszenie emisji PM ze spalania paliw stałych byłyby bardziej efektywne, gdyby zostały wzbogacone o identyfikację realnego udziału paliw kopalnych i biomasy.

Słowa kluczowe: PM₁₀; PM_{2,5}; pierwiastki śladowe; radiowęgiel

1. Wstęp

W miarę globalnego wzrostu świadomości dotyczącej wpływu zanieczyszczeń atmosferycznych na zdrowie publiczne, monitorowanie poziomów pyłów zawieszonych stało się kluczowym elementem działań regulacyjnych. Pyły atmosferyczne stanowią istotne zanieczyszczenie powietrza, złożone zarówno z cząstek stałych, jak i ciekłych, które unoszą się w atmosferze. Podział na pyły grube i drobne oraz klasyfikacja ze względu na wielkość cząstek odzwierciedlają zróżnicowane źródła emisji oraz potencjalne zagrożenia dla zdrowia ludzkiego i środowiska. Opisane różnorodne aspekty pyłów atmosferycznych, obejmują definicje, klasyfikacje oraz metody pomiarowe stosowane w badaniach jakości powietrza. Szczególną uwagę poświęca się pyłom PM₁₀ i PM_{2,5}, kluczowym frakcjom pyłów drobnych, które ze względu na swoje małe rozmiary mogą penetrować głęboko do układu oddechowego, wywierając negatywny wpływ na zdrowie ludzkie.

Niezwykle istotnym parametrem wpływającym na zdrowie ludzi jest charakterystyka składu chemicznego pyłów zawieszonych. Składniki pyłu, takie jak pierwiastki śladowe czy związki organiczne, pozwalają identyfikować źródła emisji oraz szacować potencjalne skutki zdrowotne. W artykule przedstawiono wybrane metody służące do identyfikacji źródeł emisji pyłów, takie jak analiza współczynników wzbogacenia, analiza czynnikowa, czy modele bilansu masy chemicznej bazujące na analizie jakościowej i ilościowej zanieczyszczeń występujących w pyłe zawieszonym.

Dodatkowa uwaga została także poświęcona metodzie radiowęglowej jako referencyjnej metodzie wyznaczania pochodzenia węgla obecnego w atmosferze. Badania te są istotnym elementem w ocenie wpływu działań człowieka na ilość antropogenicznych zanieczyszczeń w powietrzu, co bezpośrednio przekłada się na jego jakość.

2. Pyły atmosferyczne

Pyły atmosferyczne to zanieczyszczenia pierwotne, które są emitowane bezpośrednio do atmosfery oraz zanieczyszczenia wtórne, które powstają w atmosferze w wyniku reakcji i przemian chemicznych. Szersze pojęcie obejmuje termin aerozol, którym określa się rozproszony w powietrzu zawiesiny cząstek stałych i cząstek ciekłych. W normie PN-ISO 4225:1999 [1], pył jest definiowany jako cząstki ciała stałego różnej wielkości i różnego pochodzenia, przez pewien czas pozostające w zawieszeniu w gazie. Norma ta definiuje także aerozol jako zawiesinę cząstek stałych, ciekłych lub stałych i ciekłych w fazie gazowej o pomijalnej prędkości opadania. Pył zawieszony (PM, ang. Particulate Matter) jest definiowany jako mieszanina drobnych cząstek stałych i ciekłych zawieszonych w powietrzu.

W odniesieniu do zanieczyszczeń powietrza, pył zawieszony jest szczególnym zagrożeniem, ze względu na jego negatywny wpływ na zdrowie ludzkie i znaczący udział w powstawaniu chorób. Agencje międzynarodowe takie jak: US EPA (United States Environmental Protection Agency), EEA (European Environment Agency), WHO (World Health Organization), które zajmują się zanieczyszczeniami powietrza a także tym jaki wpływ na ludzi i ekosystemy mają zanieczyszczenia, posługują się terminem pył zawieszony do określania fazy rozproszonej aerozolu.

Głównym parametrem, który wykorzystuje się do opisywania właściwości pyłu jest wielkość ziaren pyłu. Cząstki pyłów charakteryzują się rozmiarami od kilku nanometrów do 100 mikrometrów. Do określania wpływu pyłów na środowisko w tym na zdrowie ludzkie, roślinność i materiały, rozpatruje się tzw. frakcje fazy rozproszonej. Bardzo istotny jest fakt, że dla każdej frakcji PM średnica aerodynamiczna cząstek pyłu nie przekracza wartości granicznej. Wyróżniamy głównie dwie frakcje pyłów:

- Pyły drobne, gdzie cząstki są mniejsze od 2,5 μm
- Pyły grube, gdzie cząstki są większe od 2,5 μm .

Frakcje te różnią się od siebie pod względem pochodzenia, składu chemicznego i właściwości fizycznych. Mają również różny wpływ na zdrowie ludzkie i środowisko, gdyż im cząsteczka pyłu jest mniejsza tym łatwiej może dostać się do dróg oddechowych, a następnie do krwioobiegu. Pyły grube i pyły drobne różnią się także pod względem procesu tworzenia się i usuwania z atmosfery.

Ze względu na rozmiar cząstek pyłów stosowany jest następujący podział [2]:

- całkowity pył zawieszony (TSP, ang. Total Suspended Particles) – całkowity pył zawieszony w powietrzu;
- pył PM₁₀ – frakcja pyłu zawieszonego o średnicach cząstek poniżej 10 μm ;
- pył PM_{2,5-10} – frakcja pyłu zawieszonego o średnicach cząstek między 2,5 μm i 10 μm ;
- pył drobny PM_{2,5} – frakcja pyłu zawieszonego o średnicach cząstek poniżej 2,5 μm ;
- pył submikronowy PM₁ – frakcja pyłu zawieszonego o średnicach cząstek poniżej 1,0 μm ;
- pył ultradrobny PM_{0,1} – frakcja pyłu zawieszonego o średnicach cząstek poniżej 0,1 μm .

Pyły grube pochodzą zarówno ze źródeł naturalnych, takich jak: gleba, skorupa ziemska, czy pustynie, jak i z źródeł antropogenicznych (aktywności człowieka) takich jak: budowa dróg, eksploatacja złóż i remonty. Pyły grube mają największy udział objętościowy w całkowitym pył zawieszonym. Cząstki należące do tej frakcji są również łatwo usuwane z atmosfery wraz z opadami [2].

Cząstki drobne PM_{2,5} w zależności od sposobu powstawania dzielą się na [2]:

- cząstki w stanie nukleacji (ang. nucleation mode) – najmniejsze cząstki o średnicach poniżej 10 nm (0,01 μm); powstają podczas procesów spalania, w wyniku kondensacji gorących gazów odlotowych zaraz po ich wyemitowaniu oraz w wyniku nukleacji homogenicznej w atmosferze.
- cząstki Aitken'a (ang. Aitken mode) – cząstki o średnicach pomiędzy 10 nm i 100 nm (0,01 μm – 0,1 μm); powstają w wyniku koagulacji oraz kondensacji cząstek w stanie nukleacji.
- cząstki w stanie akumulacji (ang. accumulation mode) – cząstki o średnicach pomiędzy 0,1 μm i 1 μm (PM_{1-0,1}); powstają w wyniku koagulacji mniejszych cząstek nukleacji i Aitken'a oraz kondensacji wtórnych siarczanów, azotanów i związków organicznych na już istniejących cząstkach.

2.1. Poziomy stężenie

Corocznie wykonywane w Polsce oceny jakości powietrza wskazują, że w większości miast przekraczane są krajowe dopuszczalne stężenia średniodobowe oraz poziomy średnioroczne PM10 i PM2,5, a tym samym bardziej restrykcyjne poziomy zalecane przez WHO (Tab. 1.). Oceny wykonywane są na podstawie pomiarów automatycznych i manualnych, uzupełnianych metodami obliczeniowymi z wykorzystaniem matematycznych modeli rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w powietrzu.

Tab. 1. Poziom dopuszczalny i poziom zalecany przez WHO dla wybranych zanieczyszczeń powietrza [3]

Zanieczyszczenie	Czas uśredniania	Poziom dopuszczalny, $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Poziom zalecany przez WHO, $\mu\text{g}/\text{m}^3$
PM2,5	1 rok	20	5
	24h	-	15
PM10	1 rok	40	15
	24h	50	45

Stężenie średnioroczne pyłu PM10 w Gliwicach w 2022 roku nie przekroczyło poziomu dopuszczalnego średnioroczno wynoszącego $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$. W stosunku do 2021 roku na stanowisku pomiarowym liczba dni z przekroczeniami zmniejszyła się [4].

Tab. 2. Parametry statystyczne obliczone na podstawie serii wyników pomiarów stężenia pyłu zawieszonego PM10 na potrzeby oceny za 2022 rok pod kątem ochrony zdrowia ludzi [4]

Nazwa stacji	Typ pomiaru	Średnia Sa [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	L>50 S24	S24 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Gliwice, ul. Mewy	automatyczny	28	31	48

Stężenie średnioroczne pyłu PM2,5 na stanowisku pomiarowym w Gliwicach w 2022 roku nie przekroczyło poziomu dopuszczalnego średnioroczno wynoszącego $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$, jednakże kompletność danych ze stacji wynosiła 76% a pomiar pyłu zawieszonego PM2,5 został wykorzystany w ocenie jako pomiar wskaźnikowy, ze względu na braki danych w okresie od września do listopada.

Tab. 3. Parametry statystyczne obliczone na podstawie serii wyników pomiarów pyłu zawieszonego PM2,5 na potrzeby oceny za 2022 rok pod kątem ochrony zdrowia ludzi [4]

Nazwa stacji	Typ pomiaru	Kompletność [%]	Średnia Sa [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Gliwice, ul. Mewy	manualny	76	20

2.2. Zanieczyszczenia zawarte w pyłe zawieszonym

Skład chemiczny pyłu zawieszonego zależy od wielu czynników, od położenia geograficznego, ukształtowania i pokrycia terenu, warunków meteorologicznych, a także od pory roku czy dnia tygodnia. Wśród głównych składników pyłu można wyróżnić:

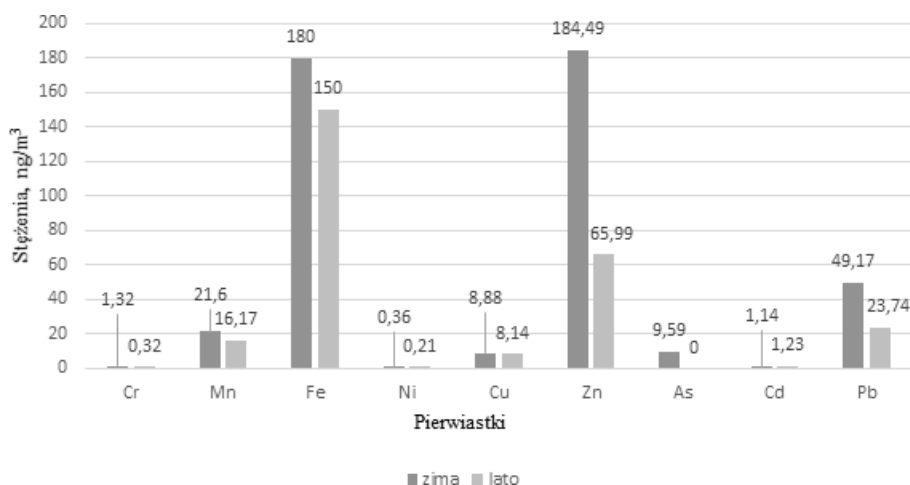
- materiał mineralny (ang. crustal material),
- sól morską (ang. sea salt),
- pierwotny bioaerozol (PBAP, ang. Primary Biogenic Aerosol Particles),
- węgiel elementarny (EC, ang. Elemental Carbon),
- węgiel organiczny (OC, ang. Organic Carbon),
- wtórne aerozole organiczne (SOA, ang. Secondary Organic Aerosols),
- wtórne aerozole nieorganiczne (SIA, ang. Secondary Inorganic Aerosols): jony siarczanowe (SO_4^{2-}), azotanowe (NO_3^-) i amonowe (NH_4^+),
- pierwiastki śladowe.

Składnikami dominującymi w drobnych cząstkach pyłu są siarczany, związki amonowe, węgiel elementarny i

organiczny, natomiast pył mineralny i materiał biologiczny przeważa w grubych cząstkach pyłu (PM_{2,5-10}). Materia węglowa, pochodząca ze źródeł naturalnych i antropogenicznych, jest jednym z najważniejszych komponentów aerozolu atmosferycznego i zawiera zarówno nieorganiczne, jak i organiczne związki węgla. Aerozol węglowy w atmosferze ma charakter zarówno pierwotny, jak i wtórny. W związku ze swoimi szczególnymi właściwościami i bardzo szerokim spektrum oddziaływań stanowi on przedmiot badań wielu dziedzin nauki. Tak zwany węgiel całkowity TC (ang. Total Carbon), jest całkowitą masą materiału węglowego zawartego w pyłe zawieszonym, który można podzielić na trzy frakcje:

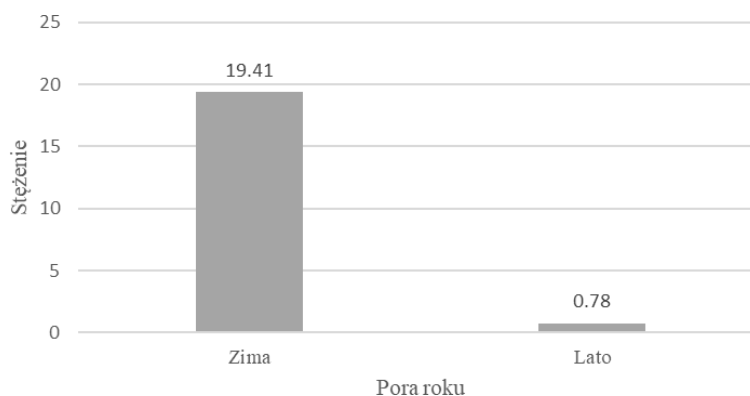
- frakcję węgla nieorganicznego IC (ang. Inorganic Carbon);
- frakcję węgla organicznego OC (ang. Organic Carbon);
- frakcję „czystego węgla” nazywaną również jako: węgiel elementarny EC (ang. Elemental Carbon), czarny węgiel BC (ang. Black Carbon), sadza (ang. soot), w literaturze polskiej także węgiel pierwiastkowy, węgiel cząsteczkowy.

Wanad (V), chrom (Cr), mangan (Mn), żelazo (Fe), kobalt (Co), nikiel (Ni), miedź (Cu), cynk (Zn), arsen (As), kadm (Cd), bar (Ba) i ołów (Pb) to najczęściej występujące pierwiastki śladowe w emitowanym pyłe zawieszonym. Stanowią one istotny element charakterystyki chemicznej cząstek pyłu, wpływając zarówno na zdrowie ludzi, jak i na środowisko. Wśród związków nieorganicznych metale stanowią 1–2% atmosferycznego PM_{2,5} [5]. Choć suma mas tych pierwiastków stanowi niewielki procent masy PM, to mają one kluczowy wpływ na ocenę oddziaływania pyłu zawieszonego na zdrowie ludzkie i środowisko. Na Rys. 1. przedstawiono stężenia pierwiastków śladowych oznaczonych w pyłe PM_{2,5} w Zabrze. Zarówno zimą, jak i latem, najwięcej wykryto żelaza oraz cynku. Wśród pierwiastków śladowych poziomy dopuszczalne w pyłe PM₁₀ zostały wprowadzone dla: ołowiu (0,5 µg/m³), arsenu (6 ng/m³), kadmu (5 ng/m³), niklu (20 ng/m³). Spośród tych czterech pierwiastków śladowych poziom dopuszczalny został przekroczony jedynie dla arsenu.



Rys. 1. Stężenia najczęściej badanych pierwiastków w Zabrze [2].

Drugą grupą stanowiącą niewielki ułamek masy materii organicznej w PM to wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). W PM₁₀ monitorowane jest stężenie benzo(a)pirenu (B(a)P), jako związku charakterystycznego dla grupy WWA ze względu na jego rakotwórczość. Jego stężenie dopuszczalne to 1 ng/m³. Na Rys. 2. przedstawiono stężenie benzo(a)pirenu w Zabrze w lato oraz w zimę. Mimo że, poziom stężenia substancji zmniejszyły się w ciągu ostatnich kilkunastu lat, stężenie dopuszczalne zostało przekroczone (1 ng/m³).



Rys. 2. Stężenia benzo(a)pirenu w Zabrze [6]

2.3. Charakterystyka źródeł emisji na podstawie składu pyłu atmosferycznego

Zanieczyszczenia, które tworzą pył nie pochodzą z jednego źródła. Skład pyłu może wskazywać na źródło jego emisji. Określenie składu pyłu obrazuje również zasięg rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w atmosferze, ponieważ na wyniki w miejscu pomiaru mogą oddziaływać źródła emisji pyłu oddalone nawet o kilkadziesiąt kilometrów. Rozprzestrzenianie jest zależne od wielu czynników fizycznych i atmosferycznych, przykładowo podczas ciepłego i suchego okresu, wiatr może spowodować resuspensję pyłu drogowego lub glebowego [7]. Identyfikacja źródła emisji odbywa się na podstawie zawartości pierwiastków takich jak sód (Na), chlor (Cl) czy mangan (Mg), które są składnikami wody morskiej, a ich wyższe stężenie odzwierciedla wpływ środowiska morskiego. Natomiast pierwiastki takie jak potas (K), żelazo (Fe), wapń (Ca) i glin (Al) znajdują się głównie w glebach, lecz ich obecność może być także związana z działalnością przemysłową, szczególnie z procesami metalurgicznymi i procesami spiekania [8]. W Tab. 4. przedstawiono pierwiastki śladowe charakterystyczne dla danych źródeł emisji.

Tab. 4. Zestawienie pierwiastków charakterystycznych dla źródeł emisji [9]

Pierwiastek śladowy	Źródło emisji
As (Arsen)	Aktywne wulkany, pirometalurgiczne procesy w produkcji metali nieżelaznych, spalanie paliw kopalnych, używanie pestycydów
Cd (Kadm)	Przemysł metalurgiczny, spalanie węgla, spalanie odpadów
Co (Kobalt)	Spalanie paliw kopalnych, osady ściekowe, nawozy fosforowe, górnictwo i przekształcanie rud zawierających kobalt
Cr (Chrom)	Spalanie węgla, paliw kopalnych, odpadów i osadów ściekowych, przemysł i transport
Hg (Rtęć)	Spalanie węgla i odpadów, metalurgia metali nieżelaznych, niewłaściwe przechowywanie i usuwanie odpadów przemysłowych
Mn (Mangan)	Przemysł metalurgiczny, spalanie węgla oraz paliw płynnych
Ni (Nikiel)	Spalanie paliw kopalnych, odpadów i osadów ściekowych, przemysł wydobywczy, stalowy oraz galwanotechnika
Pb (Ołów)	Działalność przemysłowa, spalanie odpadów i węgla oraz emisje z pojazdów
Sb (Antymon)	Wydobywanie metali nieżelaznych, wytapianie i rafinacja metali nieżelaznych, spalanie węgla, odpadów i osadów ściekowych
Se (Selen)	Spalanie paliw kopalnych, zwłaszcza węgla oraz procesy przemysłowe

Różnice w składzie pyłu wynikają z wielu czynników, dlatego do określenia źródeł emisji używane są różne systemy modelowania receptorowego. Do najczęściej używanych możemy zaliczyć [2,10]:

- Podejście Lenschowa;
- Analizę współczynników wzbogacenia pierwiastków śladowych w pyłe, EF (ang. Enrichment Factor);
- Analizę czynnikową, FA (ang. Factor Analysis);

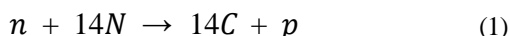
- Analizę składowych głównych, PCA (ang. Principal Component Analysis);
- Dodatnią faktoryzację macierzy, PMF (ang. Positive Matrix Factorization);
- Model bilansu masy chemicznej, CMB (ang. Chemical Mass Balance);
- Modele hybrydowe, np. model COPREM (ang. Constrained Physical Receptor Model).

Metody te różnią się od siebie i wymagają różnych poziomów wiedzy o źródłach zanieczyszczeń na badanym terenie. Przykładowo metoda PCA nie wymaga dużej wiedzy na temat źródeł, a model CMB wymaga pełnej znajomości źródeł i profili emisji każdego z nich. Większość modeli wymaga znajomości niepewności pomiarowych stężeń masowych pyłu i jego składników [2]. W przypadku pyłu PM10 do identyfikacji źródeł najczęściej używana jest metoda PCA, zatwierdzona i rekomendowana przez amerykańską Agencję Ochrony Środowiska. Innymi statystycznymi metodami są dendrogramy oraz mapy cieplne (Heat maps). Dendrogramy są metodą wizualizacji danych, która polega na operowaniu na podobnych zmiennych, a odległość pomiędzy nimi służy do pomiaru stopnia podobieństwa, im jest ona mniejsza tym bardziej elementy są do siebie podobne. Zmienne są łączone w grupy, które następnie są agregowane na podstawie odległości pomiędzy elementami. Stosując metody hierarchiczne otrzymujemy dendrogram, który ilustruje zbiory obiektów z malejącym podobieństwem między nimi. Mapy cieplne są kolejnym sposobem wizualizacji danych. Działają one na zasadzie zaznaczania kolorem stopni korelacji między danymi co pozwala na pogrupowanie danych zgodnie z wysoką lub niską korelacją. Używając metody map cieplnych otrzymujemy wykres macierzy korelacji.

PCA jest to metoda analizy danych obejmująca redukcję liczby zmiennych. Zmienne opisujące model, które są punktem startowym, powinny być słabo skorelowane ze sobą, a dobrze ze zmiennymi nieuwzględnionymi w zestawie danych. Zakłada się, że taki zestaw nie będzie prowadził do powielania informacji przez różne zmienne. Tworzy się w ten sposób wariancja, w oparciu o którą możemy utworzyć podzbiory zmiennych silnie skorelowane z nowymi zmiennymi. W ten sposób możemy wykazać wspólne pochodzenie lub wspólne czynniki [9].

3. Metoda radiowęglowa

Naturalnie na Ziemi występują trzy izotopy węgla: ^{12}C , ^{13}C oraz ^{14}C . Ostatni z nich jest izotopem nietrwałym, a więc i radioaktywnym, stąd nazwany został radiowęgłem. Udział radiowęglu względem węgla ^{12}C wynosi około 10^{-12} . Genezą powstawania izotopu ^{14}C jest promieniowanie kosmiczne. Protony tego promieniowania oddziałują z jądrami atomowymi pierwiastków w atmosferze ziemskiej tworząc neutrony. Te następnie pochłaniane zostają przez jądra izotopu azotu ^{14}N i w tej reakcji otrzymywany jest radiowęgiel:



Przekrój czynny tej reakcji w przedziale energii neutronów termicznych wynosi $1,81 \pm 0,05$ barna. Średnia szybkość produkcji radiowęglu wynosi obecnie ok. 2 atomy/($\text{cm}^2 \cdot \text{s}$). Atomy węgla powstałe w tej reakcji zostają utleniane do dwutlenku węgla $^{14}\text{CO}_2$. Następnie wchodzi w globalny obieg węgla na Ziemi. Zawartość radiowęglu w żyjącym organizmie jest podobna do tego w atmosferze. ^{14}C ulega rozpadowi beta i gdy organizm umiera, jego koncentracja zaczyna się zmniejszać. Ubytek atomów opisany jest prawem rozpadu promieniotwórczego:

$$N(t) = N_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (2)$$

gdzie:

- $N(t)$ - ilość pierwiastka po czasie t ,
- N_0 - początkowa ilość pierwiastka,
- λ - stała rozpadu równa $\ln 2/T_{1/2}$,
- $T_{1/2}$ - czas połowicznego rozpadu.

Znając tę relację oraz stałą rozpadu węgla ^{14}C możliwe jest wyznaczenie wieku badanej próbki poprzez porównanie koncentracji ^{14}C w próbce do koncentracji ^{14}C w atmosferze:

$$t = -\frac{T_{1/2}}{\ln 2} * \ln \frac{N}{N_0} \quad (3)$$

Aktualnie za czas połowicznego rozpadu radiowęglu uważa się $T_{1/2} = 5700 \pm 30$ lat [11]. W latach 50. ubiegłego wieku za poprawną wartość uważano $T_{1/2} = 5568 \pm 30$ lat i wszystkie pomiary oraz kalibracje przeprowadzane były z jej użyciem. Umownie dalej używa się tej wartości, a wiek próbki wyliczony za jej pomocą nazywa się “konwencjonalnym wiekiem próbki”. To sprowadza równanie (3) do postaci:

$$t = -8033 * \ln \frac{N}{N_0} \quad (4)$$

W praktyce N_0 wyznaczane jest poprzez pomiar aktywności A_0 radiowęglu w kwasie szczawiowym oznaczanym $OxII$, natomiast $N(t)$ jako aktywność próbki A_s [12].

Przy wykorzystaniu radiowęglu do określania wieku próbki należy wziąć pod uwagę frakcjonowanie izotopowe, czyli różnicę w szybkości zachodzenia reakcji chemicznych i fizycznych w zależności od masy izotopu. Z tego powodu aktywność próbki i standardu normalizuje się wprowadzając korektę. Dla standardu przyjmuje się wartość $\delta^{13}C = -19\text{‰}$, a dla próbki $\delta^{13}C = -25\text{‰}$. Po uwzględnieniu frakcjonowania izotopowego jako normę uznaje się 95% zmierzonej aktywności standardu. Wykorzystanie tych zależności daje nam wzory:

$$A_{0N} = 0,95 * A_0 * \left[1 - \frac{2(\delta^{13}C + 19)}{1000}\right] \quad (5)$$

$$A_{SN} = A_s * \left[1 - \frac{2(\delta^{13}C + 25)}{1000}\right] \quad (6)$$

gdzie A_s oznacza zmierzoną aktywność ^{14}C . Aby wyznaczyć wiek próbki można teraz zamiast wzoru (4) użyć wzoru:

$$t = -8033 * \ln \frac{A_{SN}}{A_{0N}} \quad (7)$$

Fraction Modern Carbon (FM) to parametr używany w kontekście metod radiowęglowych, szczególnie w datowaniu radiowęglowym. FM opisuje stosunek izotopu ^{14}C w próbce do jego ilości w współczesnej atmosferze. Wzór na obliczenie FM można przedstawić jako:

$$FM = \frac{^{14}C/^{12}C}{^{14}C/^{12}C_{modern}} \quad (8)$$

$^{14}C/^{12}C$ to stosunek izotopu ^{14}C do izotopu ^{12}C w próbce, $^{14}C/^{12}C_{modern}$ to stosunek izotopu ^{14}C do izotopu ^{12}C w współczesnej atmosferze (wartość referencyjna).

pMC (percent of modern carbon) jest kolejnym ze sposobów wyrażania wyników pomiarów zawartości izotopu ^{14}C w próbce w stosunku do współczesnej atmosfery. W idealnej sytuacji, gdy próbka zawiera tę samą ilość ^{14}C co współczesna atmosfera, stosunek izotopu ^{14}C do ^{12}C będzie równy 1, co odpowiada 100% współczesności (pMC = 100). Jednak w miarę upływu czasu, izotopy ^{14}C ulegają rozpadowi, co prowadzi do zmniejszenia stosunku ^{14}C do ^{12}C w próbce. Wzór pMC wyraża tę zmianę w procentach jako:

$$pMC = FM \cdot 100 \quad (9)$$

3.1. Zawartość ¹⁴C jako narzędzie do oceny udziału węgla współczesnego i kopalnego w pyłe atmosferycznym

Jednym z głównych źródeł węgla w aerozolach atmosferycznych jest spalanie paliw kopalnych, takich jak węgiel, ropa naftowa i gaz ziemny. Ze względu na wiek paliw kopalnych nie zawierają one mierzalnych ilości radioaktywnego izotopu. Wyraźne zróżnicowanie koncentracji ¹⁴C wykorzystuje się do badania źródeł węgla w wielu materiałach, w tym w pyłe atmosferycznym. W idealnym przypadku analizy opiera się na modelu dwóch źródeł: współczesna biomasa oraz paliwa kopalne. Mierząc zawartość ¹⁴C w próbkach zawierających mieszanke węgla z tych dwóch źródeł można określić ilościowo udział węgla współczesnego oraz udział węgla kopalnego. Badanie zawartości izotopu węgla ¹⁴C w pyłe atmosferycznym stanowi zatem narzędzie dla zrozumienia źródeł emisji i cykl życia węgla atmosferycznego. Precyzyjne określenie udziału obu tych źródeł w pyłe atmosferycznym jest kluczowe dla monitorowania wpływu działalności ludzkiej na jakość powietrza oraz dla zrozumienia globalnego obiegu węgla. Badania mające na celu określenie zawartości węgla ¹⁴C w pyłach atmosferycznych były przeprowadzane już w wielu miejscach na świecie. W tab. 3.1. zebrano wyniki poszczególnych badań w wybranych lokalizacjach, zgodnie z ich szerokością geograficzną. Lokalizacje wypisane zostały kolejno od zachodu do wschodu.

Tab. 5. Zestawienie dotychczasowych pomiarów pMC w pyłe atmosferycznym. Jeżeli źródło pomiaru wyszczególnia różne wyniki dla okresu letniego i zimowego, wartości dla okresu zimowego podano w nawiasie. TC – węgiel całkowity (*total carbon*), OC- węgiel organiczny (*organic carbon*).

Miejsce	pMC (zima)			Frakcja węgla	Okres próbkowania	Źródło
	Max	Min	Średnie			
Dolina Tennessee, USA	95,0	48,0	67,0	TC	2001 – 2004	[13]
San Rafael, Kalif., USA			64,0 (60,0)	TC	11.2011 – 10.2012	[14]
San Pablo, Kalif., USA			47,0 (56,0)	TC	11. 2011 – 10.2012	[14]
San Francisco, Kalifornia, USA			52,0 (52,0)	TC	11.2011 – 10.2012	[14]
Napa, Kalifornia, USA			59,0 (79,0)	TC	11.2011 – 10.2012	[14]
Concord, Kalif., USA			58,0 (67,0)	TC	11.2011 – 10.2012	[14]
Cupertino, Kalif., USA			55,0 (54,0)	TC	11.2011 – 10.2012	[14]
Bethel Island, Kalifornia, USA			62,0 (68,0)	TC	11.2011 – 10.2012	[14]
Meksyk, Meksyk	61,0	52,0	57,0	TC	21.11.2012 – 03.12.2012	[15]
Meksyk, Meksyk			57,0	TC	21.11.2012 – 06.12.2012	[16]
Cuernavaca, Meksyk			34,0	TC	21.11.2012 – 06.12.2012	[16]
Conroe, USA	72,3	41,2	57,8	TC	08.2000	[17]
Houston, USA			31,0	OC	09.1980	[18]
Nashville, USA	73,0	51,0	64,0	TC	21.06.1999 – 13.07.1999	[19]
Tampa, USA	68,0	52,0	70,0	OC	05.2002	[19]
Birmingham, Wielka Brytania	73,0	34,0	50,0	TC	11.06.2007 – 01.09.2007, 21.01.2008 – 09.05.2008	[20]
Zurich, Szwajcaria	80,2	51,5	69,4	OC	08.2002	[21]
Debreczyn, Węgry	85,0	64,0	73,0	TC	11.2010 – 11.2011	[22]
Lhasa, Chiny	70,2	35,7	49,3	TC	08.2006 – 07.2007	[23]

Park leśny w górach Maofengshan, Chiny			42,9 (63,5)	TC	07.2008, 27.12.2008 – 07.01.2009	[24]
Baiyundistrict i Wushan, Chiny			38,3 (49,3)	TC	1.07.2008 – 28.07.2008 oraz 27.12.2008 – 7.01.2009	[24]
Pekin – Dongdan, Chiny	16,0	2,3	9,0	TC	09.1993 – 12.1993	[23]
Pekin – Zhongguancun, Chiny	36,0	19,0	28,0	TC	09.1993 – 12.1993	[23]
Pekin, Chiny	49,7	33,0	40,0	OC	07.1999 – 07.2000	[25]
Tokyo, Japonia	49,1	28,2	39,1	OC	08.2004 – 01.2005	[26]
Tokyo, Japonia			36,7	TC	04.2002 – 02.2003	[23]
Launceston, Australia	111,0	85,7	95,4	OC i TC	2002 – 2004	[27]

Zebrane dane ukazują, że kluczowym wyznacznikiem współczesności węgla w atmosferze jest lokalizacja, co jest zgodne z oczekiwaniami. Warto jednak zaznaczyć, że zawartość bio-węgla w badanych próbkach wzrasta z czasem. Dobrym przykładem jest tutaj Pekin, w którym badania zostały przeprowadzone kilkakrotnie w różnych okresach. Należy zaznaczyć, że różna była lokalizacja miejsc poboru próbek, co z pewnością ma wpływ na otrzymane wyniki. Jednak trend wzrostowy zawartości bio-węgla można zaobserwować globalnie. Najprawdopodobniej spowodowane jest to politycznymi decyzjami mającymi na celu zmniejszenie udziału paliw kopalnych w celu poprawy jakości klimatu. Natomiast różnice historyczne nadal są mniejsze niż różnice związane z lokalizacją. Aby postawić takie wnioski potrzebne są dalsze badania.

3.2. Procedura oznaczania ^{14}C w pyłach atmosferycznych

Aby oznaczyć poziom ^{14}C w pyłach atmosferycznych należy w pierwszej kolejności zgromadzić odpowiednią jego ilość. W tym celu wykorzystuje się metodę grawimetryczną opierającą się na pomiarze masy filtra przed i po ekspozycji oraz objętości powietrza przechodzącej przez filtr. W naszych badaniach wykorzystano pobornik LVS

3.1 (Atmoservice), o natężeniu przepływu powietrza $2,3 \text{ m}^3/\text{h}$ oraz filtry kwarcowe (QMA) o średnicy 47 mm. Aby zebrać wymaganą ilość PM_{10} lub $\text{PM}_{2,5}$ stosowano odpowiednie głowice separacyjne, a czas trwania poboru próbki wynosi od kilku dni do kilku tygodni. Następnym krokiem procesu oznaczenia poziomu ^{14}C jest przygotowanie filtra do grafityzacji i analizy. Po podzieleniu filtra z zebrany pyłem na 8 części, z których cztery zostają umieszczone w cynowych kapsułkach. Kapsułki następnie zagnięta się i prasuje, aby usunąć z nich jak najwięcej powietrza atmosferycznego, mogącego wpłynąć na wynik analizy. Po tym kroku próbki mają postać cynowych pastylek z badanym materiałem wewnątrz (mieszaniną kwarcu z filtra oraz pyłu atmosferycznego). W kolejnym kroku próbki umieszcza się w podajniku analizatora elementarnego VarioMicroCube (Elementar). Próbki są spalane w kontrolowany sposób w temperaturze sięgającej 950°C . Cyna, którą otoczona jest próbka, wytapia się w pierwszej kolejności, co powoduje lokalne podwyższenie temperatury nawet do 1200°C . Proces spalania jest monitorowany tak, aby ocenić poprawność wykonania tego kroku (np. czy spalanie było całkowite). Podczas tego etapu wytworzony dwutlenek węgla jest wychwytywany na sicie molekularnym i przekazywany do reaktora grafityzacji. Redukcja CO_2 zachodzi w obecności żelaza jako katalizatora i w temperaturze 580°C według równania:



Uzyskany grafit stanowi medium pomiarowe do wyznaczenia koncentracji ^{14}C przy pomocy akceleratorowego spektrometru masowego (AMS). W źródle jonów spektrometru AMS produkowane są jony ujemne węgla, które następnie podlegają analizie mającej na celu separację jonów radiowęgla i ich zliczanie w detektorze. Podczas analizy stosowane są separatory masy i energii (magnetyczne i elektrostatyczne) oraz proces dysocjacji jonów cząsteczkowych w akceleratorze tandemowym podczas zmiany ładunku jonów na dodatni. Ze względu na różnice energii, ładunku i pędu możliwy jest indywidualny pomiar składu izotopowego i wyznaczenie stosunków izotopowych węgla.

4. Zakres realizowanego PBL

Realizacja projektu PBL odbywa się poprzez wykonanie kilku zadań. Prace badawcze wpiera niniejszy przegląd literaturowy, mający na celu zdobycie potrzebnej wiedzy z zakresu spalania biomasy, jak i węgla oraz ich szkodliwego wpływu na zdrowie oraz zebranie prac źródłowych oraz opublikowanych wyników najnowszych badań z zastosowaniem metody ^{14}C do badania źródeł węgla w pyłe zawieszonym. W celu oceny wpływu niskiej emisji, pobór próbek jest przeprowadzany w obecnym sezonie jesienno-zimowym. Stanowiskopoboru próbek jest ustawione na wysokości strefy oddychania osób dorosłych (tj. około 1,5 m nad ziemią), a czas pobierania próbek wynosi ok. 1 tydzień. Pobrane próbki pyłu atmosferycznego poddawane są preparatyce w celu uzyskania tarcz grafitowych z wykorzystaniem automatycznego systemu grafityzacji AGE-3. Podobnie przygotowane zostaną niezbędne wzorce oraz próbki kontrolne o znanej koncentracji ^{14}C . Pomiary zostaną wykonane z wykorzystaniem spektrometru AMS typu MICADAS. Wyniki pomiarów zostaną przeanalizowane statystycznie oraz znormalizowane zgodnie z obowiązującymi konwencjami. Uzyskane koncentracje ^{14}C zostaną przeliczone z użyciem modelu dwóch źródeł na zawartości węgla pochodzącego z biomasy oraz z paliw kopalnych.

Podziękowanie

Projekt finansowany przez Politechnikę Śląską w formie dofinansowania kształcenia zorientowanego projektowo - PBL, w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza

Literatura

- [1] PN-ISO 4225:1999. *Jakość powietrza - Zagadnienia ogólne - Terminologia*.
- [2] Juda-Rezler K, Toczko B., *Pyły drobne w atmosferze*, 2016.
- [3] Karwatka J, Pietraszko A, Fuhrmann M, Mainka A, Puszczalo E, Wargocki P., *Jakość powietrza wewnętrznego i zewnętrznego w wybranych miejscowościach Śląska*, W: Magdalena B, Pikoń K, *Współczesne problemy ochrony środowiska i energetyki*, 155–67, 2023.
- [4] GIOŚ, *Roczna ocena jakości powietrza w województwie śląskim, raport za rok 2022*, Katowice, 2023.
- [5] Rogula-Kozłowska W, Klejnowski K, Rogula-Kopiec P, Ośródko L, Krajny E, Błaszczak B, i in., *Spatial and seasonal variability of the mass concentration and chemical composition of PM_{2.5} in Poland*. *Air Qual Atmos Health*, 7(1):41–58. 10.1007/S11869-013-0222-Y/TABLES/7, 2014.
- [6] Kozielska B, Rogula-Kozłowska W. *Polycyclic aromatic hydrocarbons in particulate matter in the cities of Upper Silesia*. *Archives of Waste Management and Environmental Protection*. 16(2):75–84, 2014.
- [7] Kassomenos P A., Vardoulakis S, Chaloulakou A., Paschalidou A. K, Grivas G, Borge R, i in. *Study of PM₁₀ and PM_{2.5} levels in three European cities: Analysis of intra and inter urban variations*. *Atmos Environ*, 87:153–63. 10.1016/j.atmosenv.2014.01.004, 2014.
- [8] Ledoux F, Kfoury A, Delmaire G, Roussel G, El Zein A, Courcot D. *Contributions of local and regional anthropogenic sources of metals in PM_{2.5} at an urban site in northern France*. *Chemosphere*, 181:713–24. 10.1016/j.chemosphere.2017.04.128, 2017.
- [9] Zajusz-Zubek E, Mainka A, Kaczmarek K. *Dendrograms, heat maps and principal component analysis—the practical use of statistical methods for source apportionment of trace elements in PM₁₀*. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng.*, 58(3):163–70. 10.1080/10934529.2019.1670026, 2023.
- [10] Lenschow P, Abraham H-J, Kutzner K, Lutz M, Preub J-D, Reichenblicher W. *Some ideas about the sources of PM₁₀*. *Atmos Environ*, 35(1):23–33, 2001.
- [11] Kutschera W., *The Half-Life of ^{14}C - Why Is It So Long?*, *Radiocarbon*, 61(5):1135–42. 10.1017/rdc.2019.26, 2019.
- [12] Stuvier M, Polach H A. *Reporting of ^{14}C Data*, *Radiocarbon*, 19(3):355–63. 10.1016/j.forsciint.2010.11.013, 1977.

- [13] Ke L, Ding X, Tanner RL, Schauer JJ, Zheng M., *Source contributions to carbonaceous aerosols in the Tennessee Valley Region*, Atmos Environ, 41(39):8898–923. 10.1016/J.ATMOSENV.2007.08.024, 2007.
- [14] Yoon S, Fairley D, Barrett TE, Sheesley RJ., *Biomass and fossil fuel combustion contributions to elemental carbon across the San Francisco Bay Area*, Atmos Environ, 195(September):229–42. 10.1016/j.atmosenv.2018.09.050., 2018.
- [15] Gómez V, Solís C, Chávez E, Andrade E, Ortiz ME, Huerta A, i in. *^{14}C content in aerosols in Mexico City*, Nucl Instrum Methods Phys Res B., 371:365–9. 10.1016/j.nimb.2015.10.003, 2016.
- [16] Solís C, Chávez E, Ortiz ME, Andrade E, Ortíz E, Szidat S, i in. *AMS-C14 analysis of graphite obtained with an Automated Graphitization Equipment (AGE III) from aerosol collected on quartz filters*, Nucl Instrum Methods Phys Res B., 361:419–22. 10.1016/j.nimb.2015.05.027, 2015.
- [17] Lemire KR, Allen DT, Klouda GA, Lewis CW, *Fine particulate matter source attribution for Southeast Texas using $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ ratios*. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 107(D22):ACH 3 -1. 10.1029/2002JD002339.. 2002.
- [18] Currie LA, Klouda GA, Continetti R e., Kaplan IR, Wong WW, Dzubay TG, i in. *Anthropogenic*, Radiocarbon, 25(2):603–14, 1983.
- [19] Lewis CW, Klouda GA, Ellenson WD., *Radiocarbon measurement of the biogenic contribution to summertime PM-2.5 ambient aerosol in Nashville, TN*. Atmos Environ, 38(35):6053–61. 10.1016/J.ATMOSENV.2004.06.011, 2004.
- [20] Heal MR, Naysmith P, Cook GT, Xu S, Duran TR, Harrison RM., *Application of ^{14}C analyses to source apportionment of carbonaceous PM2.5 in the UK*, Atmos Environ, 45(14):2341–8. 10.1016/j.atmosenv.2011.02.029, 2011.
- [21] Szidat S, Jenk TM, Gäggeler HW, Synal HA, Fisseha R, Baltensperger U, i in. *Source apportionment of aerosols by ^{14}C measurements in different carbonaceous particle fractions*, Radiocarbon., 475–84. 10.1017/S0033822200039783, 2004.
- [22] Major I, Furu E, Haszpra L, Kertész Z, And, Molnár M., *One-year-long continuous and synchronous data set of fossil carbon in atmospheric PM2.5 and carbon dioxide in Debrecen, Hungary*, 57(5):1–23. doi:10.2458/azu_rc.57.18191, 2015.
- [23] Huang J, Kang S, Shen C, Cong Z, Liu K, Wang W, i in. *Seasonal variations and sources of ambient fossil and biogenic-derived carbonaceous aerosols based on ^{14}C measurements in Lhasa, Tibet*, Atmos Res, 96(4):553–9. 10.1016/j.atmosres.2010.01.003, 2010.
- [24] Song J, Zhu M, Wei S, Peng P, Ren M. *Abundance and ^{14}C -based source assessment of carbonaceous materials in PM2.5 aerosols in Guangzhou, South China*, Atmos Pollut Res, 10(1):313–20. 10.1016/j.apr.2018.09.003, 2019.
- [25] Yang F, He K, Ma Y, Zhang Q, Cadle SH, Chan T, i in. *Characterization of carbonaceous species of ambient PM2.5 in Beijing, China*. J, Air Waste Manage Assoc, 55(7):984–92. 10.1080/10473289.2005.10464699, 2005.
- [26] Takahashi K, Hirabayashi M, Tanabe K, Shibata Y, Nishikawa M, Sakamoto K., *Radiocarbon content in urban atmospheric aerosols.*, Water Air Soil Pollut, 185(1–4):305–10. 10.1007/S11270-007-9454- 5/FIGURES/4, 2007.
- [27] Jordan TB, Seen AJ, Jacobsen GE, Gras JL., *Radiocarbon determination of woodsmoke contribution to air particulate matter in Launceston, Tasmania*, Atmos Environ, 40(14):2575–82. 10.1016/J.ATMOSENV.2005.12.024, 2006.

Spersonalizowany System Kontroli Środowiska (PECS)

Antonina Marzec¹, Aleksandra Surma², Dominika Dudek³, Dawid Żelazny⁴, Szymon Ćwikliński⁵, Mikołaj Hrapeć⁶, Aleksandra Lipczyńska⁷, Jan Kaczmarczyk⁸, Andrzej Kozyra⁹

¹Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, St. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, adres email: antomar180@student.polsl.pl

²Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, St. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, adres email: aleksur975@student.polsl.pl

³Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, St. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, adres email: domidud979@student.polsl.pl

⁴Politechnika Śląska, Wydział Automatyki, Elektroniki i Informatyki, Akademicka 16, 44-100 Gliwice, adres email: dawizel1827@student.polsl.pl

⁵Politechnika Śląska, Wydział Automatyki, Elektroniki i Informatyki, Akademicka 16, 44-100 Gliwice, adres email: szymcwi728@student.polsl.pl

⁶Politechnika Śląska, Wydział Automatyki, Elektroniki i Informatyki, Akademicka 16, 44-100 Gliwice, adres email: mikohra096@student.polsl.pl

⁷Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, St. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, adres email: aleksandra.lipczynska@polsl.pl

⁸Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, St. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, adres email: jan.kaczmarczyk@polsl.pl

⁹Politechnika Śląska, Wydział Automatyki, Elektroniki i Informatyki, Akademicka 16, 44-100 Gliwice, adres email: andrzej.kozyra@polsl.pl

Streszczenie

Niniejszy artykuł koncentruje się na tematyce Spersonalizowanych Systemów Kontroli Środowiska (PECS), które stanowią innowacyjne i przyszłościowe rozwiązania dostosowane do zróżnicowanych potrzeb indywidualnych użytkowników budynków. Celem pracy jest przedstawienie różnych metod zastosowania indywidualnych systemów PECS w środowisku biurowym. Wynikiem analizy jest opis szeregu korzyści płynących z wprowadzenia tych rozwiązań, podkreślając potencjał poprawy komfortu pracy poprzez dostosowanie warunków środowiskowych do indywidualnych preferencji użytkowników.

Słowa kluczowe: PECS, komfort cieplny, spersonalizowane systemy, wentylacja osobista, energooszczędność

1. Wstęp

Środowisko pracy odgrywa znaczącą rolę w życiu każdego człowieka, ma istotny wpływ na jego zdrowie oraz wydajność jego pracy. Czas spędzony przez ludzi w pomieszczeniach przez lata znacznie się wydłużył. W dużej ilości krajów średni czas przebywania pracownika w biurze wynosi ok. 37-40 godzin tygodniowo, często nawet więcej. Dlatego ważne jest zapewnienie odpowiedniego środowiska wewnętrznego aby zapewnić komfort i ogólne dobre samopoczucie pracownika [1]. W budynkach biurowych, tradycyjne systemy wentylacji i ogrzewania tworzą jednolite środowisko wewnętrzne, i mimo swojej obecnej powszechności nie są w stanie zapewnić komfortu cieplnego i optymalnych warunków jakości środowiska wewnętrznego dla każdego z pracowników. W rezultacie brak komfortu oraz niski poziom zadowolenia pracownika przekłada się na zmniejszenie efektywności i wydajności jego pracy, a dodatkowo może przyczynić się do zwiększenia ryzyka występowania chorób [2].

W dzisiejszym dynamicznym społeczeństwie, rozwój technologii umożliwia coraz bardziej zaawansowane formy kontroli środowiska, które dostosowują się do indywidualnych potrzeb użytkowników. W obliczu zróżnicowanych potrzeb osób spędzających czas w jednym środowisku, coraz większe znaczenie zyskują Spersonalizowane Systemy Kontroli Środowiska (PECS – z ang. *Personalized Environmental Control System*). Systemy te umożliwiają pracownikom dostosowanie warunków bezpośrednio na ich stanowiskach pracy do własnych preferencji. W ramach tego obszaru, szczególnie ważne stają się spersonalizowane rozwiązania z zakresu wentylacji, ogrzewania, chłodzenia czy oświetlenia, które nie tylko przyczyniają się do poprawy komfortu termicznego i jakości powietrza wewnętrznego, ale również korzystnie wpływają na zdrowie, efektywność i satysfakcję z pracy [3-5]. Takie rozwiązania pozwalają na poprawę wskaźnika określającego

odczucia termiczne (PMV – z ang. *Predicted Mean Vote*) oraz wskaźnika określającego odsetek osób niezadowolonych z warunków klimatycznych (PPD – z ang. *Predicted Percentage Dissatisfied*). Zastosowanie systemów PECS zmniejsza także odczuwane dolegliwości związane z Syndromem Chorego Budynku (SBS – ang. *Sick Building Syndrome*), które są spowodowane m. in. niewystarczającą ilością świeżego powietrza [1, 6]. Zaobserwowano również znaczące korzyści energetyczne [7].

Celem niniejszego artykułu jest przeanalizowanie możliwości systemów PECS na stanowiskach biurowych. Analizie podlegać będą różne możliwości i sposoby realizacji spersonalizowanych systemów, z wyszczególnieniem osobistej wentylacji, ogrzewania oraz inteligentnego oświetlenia.

2. Sposoby spersonalizowanej kontroli środowiska

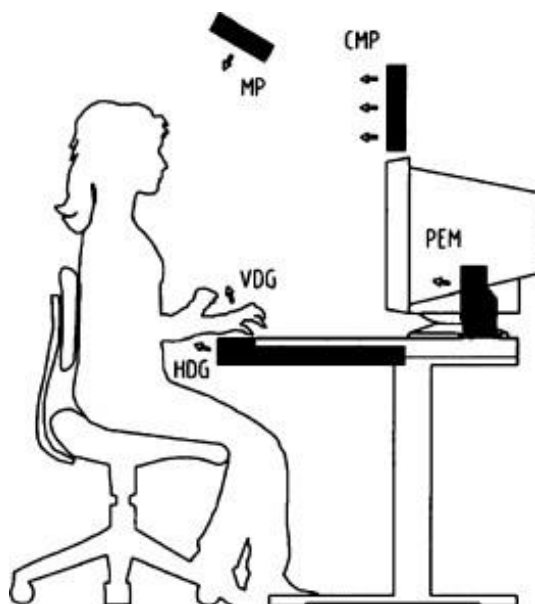
2.1 Wentylacja

W środowisku przebywania ludzi wysoka jakość powietrza oraz odczucia termiczne są możliwe do zrealizowania poprzez zastosowanie innowacyjnego rodzaju wentylacji tzw. wentylacji osobistej, która umożliwia doprowadzenie czystego, świeżego powietrza zewnętrznego bezpośrednio do strefy oddychania użytkownika (Rys. 1). Za pomocą filtracji powietrza oraz możliwości regulacji temperatury istnieje możliwość osiągnięcia wyższej jakości powietrza niż w przypadku wentylacji mieszającej. Użytkownik ma możliwość regulowania kierunku nawiewu oraz prędkości powietrza, co pomaga w dostosowaniu własnego mikroklimatu zgodnie z indywidualnymi upodobaniami. Dzięki wentylacji osobistej istnieje możliwość obniżenia zużycia energii w porównaniu do standardowego systemu wentylacyjnego właśnie przez tworzenie własnego mikroklimatu, dzięki czemu można ograniczyć potrzeby energetyczne na kształtowanie warunków środowiska w całości pomieszczenia [6].

Podstawą podczas projektowania systemu wentylacji miejscowej jest zrozumienie ruchu powietrza wokół ludzkiego ciała. W spokojnym środowisku zachodzi ruch konwekcyjny powietrza wokół ciała ludzkiego, spowodowany różnicą temperatury między powietrzem w pomieszczeniu a powierzchnią ciała. Intensywność przepływów konwekcyjnych zależy bezpośrednio od wielkości tej różnicy temperatury, przy czym słabną one przy niewielkich odchyleniach. Ruch powietrza przebiega laminarnie i wolno w dolnych partiach ciała, natomiast jest szybki i turbulentny na poziomie głowy, charakteryzując się grubą warstwą przyścienną. Zgodnie z analizą Hyldgaard, wydychane strumienie powietrza mają wpływ na przepływ powietrza spowodowany przez konwekcję swobodną [7]. Analiza ruchu powietrza w otoczeniu ciała człowieka wskazuje, że optymalnym rozwiązaniem jest dostarczanie świeżego powietrza z nawiewnika umieszczonego przed użytkownikiem. W takiej konfiguracji możliwe jest wdychanie świeżego powietrza nawet przy minimalnej prędkości powietrza, sięgającej 0,1 m/s [8].

Dynamiczny ruch powietrza wokół ciała ludzkiego ma znaczący wpływ na odczuwany komfort cieplny i jakość powietrza. Zmiany temperatury skóry człowieka wynikają z konwekcyjnego przepływu ciepła, który jest rezultatem ruchu powietrza w otoczeniu. Ten proces istotnie kształtuje subiektywne doświadczenia komfortu cieplnego. Ponadto, konwekcja sprzyja transportowi powietrza z niższych obszarów pomieszczenia, potencjalnie zawierającego zanieczyszczenia, do strefy oddychania. Ruch powietrza w otoczeniu człowieka pełni również funkcję przenoszenia biozanieczyszczeń (bioefluentów) oraz pary wodnej wydzielanych przez organizm człowieka. Istotną uwagę należy zwrócić na fakt, że oddychanie jednostki generuje ruch powietrza, zwłaszcza podczas wydychania, co dodatkowo wpływa na jakość otaczającego powietrza [8].

Poza znajomością ruchu powietrza przepływającego wokół ludzkiego ciała, nadrzędne znaczenie mają odczucia człowieka. Wg badań Fanger'a ludzie zaczynają odczuwać dyskomfort w momencie, kiedy wzrasta temperatura oraz wilgotność powietrza [9, 10]. Często spotykanym problemem jest nieprzyjemne odczucie przeciągu, które nasila się w momencie obniżenia temperatury powietrza, a także wzrostu jego prędkości i intensywności turbulencji. Dodatkowym problemem wynikającym z znacznej prędkości przepływu oraz intensywnej turbulencji jest intensywne mieszanie nawiewanego powietrza z zewnątrz z zanieczyszczonym, wydychanym przez osoby przebywające w pomieszczeniu. Powoduje to znaczne pogorszenie jakości wdychanego powietrza. Istotnym aspektem podczas projektowania wentylacji miejscowej jest więc zredukowanie intensywności turbulencji do możliwie najniższej wartości. Wg badań, zaleca się zastosowanie w wentylacji osobistej przepływu powietrza od przodu, tak, aby górna część ciała użytkownika była w centralnym punkcie świeżego nawiewu. Najlepszą możliwością, która znacząco wpłynie na odczucie komfortu termicznego przez osoby przebywające w pomieszczeniu, jest stworzenie systemu, który pozwoli na kontrolę zarówno temperatury nawiewu, jak i jego prędkości, wychodząc naprzeciw potrzebom osób z różną odpornością na dyskomfort spowodowany przeciągiem i asymetrią promieniowania [4, 8].



Rys.1. Przykładowe sposoby zastosowania spersonalizowanej wentylacji przy stanowisku biurowym ruchomy panel (MP), panel monitora komputerowego (CMP), pionowa kratka biurkowa (VDG), poziomy kratka biurkowa (HDG), moduł Personal Environment Module (PEM) [8]

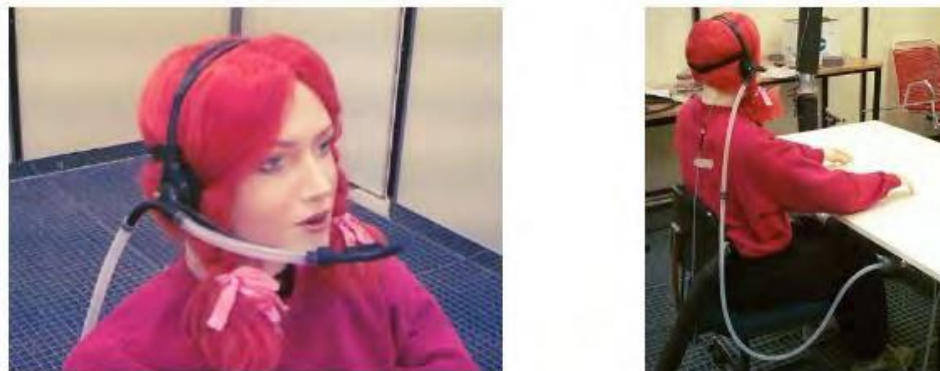
Nowatorskim rozwiązaniem wykorzystującym systemy PECS jest badane przez Lipczyńską połączenie sufitów chłodzących zintegrowanych ze spersonalizowanym systemem wentylacji [11]. Takie rozwiązanie stanowi lepsze połączenie niż połączenie z wentylacją mieszającą ze względu na zmniejszenie całkowitego przepływu powietrza dostarczanego do pomieszczenia do minimalnego poziomu higienicznego dzięki zastosowaniu oddzielnego systemu chłodzenia powierzchniowego, które charakteryzuje się wyższą efektywnością energetyczną niż systemy w pełni powietrzne (Rys. 2). Korzyści z tego typu połączenia z perspektywy odczuć użytkowników charakteryzują się lepszą odczuwalnością chłodu w wyższych temperaturach w pomieszczeniu. Dodatkowo, podczas badania systemu zauważono pozytywny wpływ na samopoczucie osób, które muszą wykonać określone zadania pod presją czasu – poprawiła się ich koncentracja, a także zmniejszył się odczuwalny poziom stresu. Analizie został poddany także wpływ systemu na ludzkie ciało. Wg wyników badań, wpływ indywidualnej kontroli przepływu powietrza na służówkę i podrażnienie oka jest znikomy. Praca w pomieszczeniu wyposażonym w indywidualny system nie powodowała także większego uczucia suchości oka, nosa czy gardła w porównaniu do wentylacji mieszającej.



Rys. 2. Porównanie zastosowania sufitu sprzężonego z wentylacją mieszającą, oraz sufitu chłodzącego sprzężonego z wentylacją osobistą [11]

Eksperymentalnym urządzeniem, który ma na celu dostarczenie świeżego powietrza prosto do strefy oddychania na niewielką odległość jest zestaw słuchawkowy z podłączonym wylotem nawiewu świeżego powietrza. Całość podłączona jest elastycznym rurociągiem, który zapewnia komfort użytkownika. Takie rozwiązanie doskonale sprawdziłoby się w środowiskach, w których zestaw słuchawkowy jest podstawowym narzędziem pracy w takich miejscach jak call center, banki, rynki giełdowe czy biura. Główną zaletą zestawu jest dopasowanie do użytkownika i podążanie za jego ruchami. Sprawia to, że wydajność wylotu jest niezależna od postawy ciała

człowieka. Projekt zakłada lekkość i niewidoczność zestawu słuchawkowego, a także elastyczność i kompaktowość rurociągu podłączonego do systemu zasilania. Analiza natężenia przepływu zasilania uwzględniała średnią częstotliwość oddechów i objętość powietrza na inhalację. Maksymalne rozważane natężenie przepływu zostało ustalone na 0,5 l/s, dwukrotnie więcej niż minimalna wartość, co zapewniało odpowiednią wentylację. Eksperyment ten jest istotny w kontekście rozwoju technologii umożliwiających spersonalizowaną cyrkulację powietrza, niezależną od ogólnego systemu HVAC [12].



Rys. 3. Koncepcyjny projekt zestawu słuchawkowego oraz propozycja jego zasilania [12]

Oprócz pozytywnego wpływu na ciało i samopoczucie człowieka, wentylacja osobista wiąże się także z oszczędnością energii. Kiedy każdy z użytkowników ma możliwość kontroli warunków w swoim obszarze, można uniknąć zbędnego zużycia energii związanej z utrzymaniem stałych warunków dla całego pomieszczenia. Wykazano, że podniesienie temperatury w pomieszczeniu do 28°C przy jednoczesnym użyciu wentylacji osobistej jest skuteczną strategią oszczędzania energii, która może zmniejszyć zużycie aż o 40% w klimatach gorących [11]. W klimacie umiarkowanym preferowany był system wentylacji mieszającej pracującej w trybie VAV, ponieważ zużywał mniej energii dzięki korzystaniu z free-cooling. Dodatkowo, systemy PECS umożliwiają bardziej precyzyjną kontrolę nad zużyciem energii – w przypadku stosowania indywidualnych nawiewów na każdym ze stanowisk, nie ma konieczności prowadzenia ogólnej wentylacji mechanicznej, co pozwala na optymalizację wykorzystania energii [8].

2.2 Ogrzewanie

Obecnie dostępne indywidualne systemy grzewcze umożliwiają personalizację ustawień mocy grzewczej, co jest kluczowe dla utrzymania komfortu cieplnego na stanowiskach pracy w warunkach chłodnych przy minimalnym zużyciu energii. Spersonalizowane regulacje na poziomie indywidualnym oferują bardziej komfortowe doświadczenia. Można zidentyfikować cztery główne typy ogrzewania osobistego: przewodzący, konwekcyjny, radiacyjny i kombinacyjny, zależnie od sposobu wymiany ciepła [13].

Badania wykazały, że różne typy ogrzewania osobistego mogą podnosić temperaturę w różnym stopniu, przy czym każdy z nich posiada charakterystyczne cechy wpływające na proces ogrzewania w zróżnicowanych warunkach. Nawet w ramach tego samego typu, systemy te mogą wywierać różny wpływ na użytkowników w zależności od tego, na które części ciała są one skierowane. W związku z tym, wybór odpowiedniego sprzętu grzewczego staje się istotnym zagadnieniem, co ma na celu ułatwienie użytkownikom klarownego wyboru systemu grzewczego [13]. Warto zauważyć, że ocena lub prognoza komfortu cieplnego odgrywa kluczową rolę w zapewnieniu użytkownikom odpowiednich warunków lokalnego ogrzewania [13]. To z kolei może wspomóc projektowanie osobistych systemów grzewczych oraz optymalizację parametrów dla tradycyjnych systemów HVAC.

Przewodzące systemy ogrzewania osobistego (CondPHS) [13] stanowią innowacyjne rozwiązanie, umożliwiając efektywne dostarczanie ciepła poprzez bezpośredni kontakt użytkownika z urządzeniem grzewczym (Rys. 3). Urządzenia, takie jak podgrzewane siedzenia i odzież potwierdziły skuteczność w utrzymaniu komfortu termicznego użytkowników. Dodatkowo, innowacyjne rozwiązania, takie jak łóżka sypialne z systemem grzewczym i specjalne śpiwory, pokazują adaptację do zróżnicowanych warunków [13]. Wykazano, że duże znaczenie w utrzymaniu komfortu termicznego ma dostosowanie pracy przewodzących systemów ogrzewania do różnych potrzeb użytkowników i warunków środowiskowych [13].

Konwekcyjne systemy ogrzewania osobistego (ConvPHS) [13] dostarczają ciepłe powietrze. Rękawy powietrzne i wentylacja osobista (PV) to główne urządzenia reprezentujące tę metodę. Rękawy powietrzne lokalnie stosowane w eksperymentach grzewczych skupiają się na dostarczaniu stałej ilości ciepłego powietrza do konkretnych

obszarów ciała w celu utrzymania pożądanych warunków termicznych. Wentylacja osobista, choć początkowo przeznaczona głównie do klimatyzacji, zdolna jest efektywnie regulować parametry przepływu powietrza, co zostało zignorowane przez niektórych badaczy. Chludzińska i in. wykazali, że wentylacja osobista może skierować strumień powietrza w sposób skuteczny, podnosząc komfort cieplny [14]. Badania Enomoto i in. [15] oraz Jin i in. [17-18] potwierdziły, że lokalna wentylacja, skoncentrowana na częściach ciała, takich jak twarz, nogi czy plecy, może znacząco wpływać na odczucie komfortu cieplnego [15, 17-18]. Dodatkowo, badania Du i in. wykazały, że konwekcyjne lokalne grzejniki mogą efektywnie regulować reakcje termiczne stóp i dolnych partii ciała przy zmiennym przepływie powietrza i temperaturze tła [16]. Należy jednak pamiętać, że nawiew ogrzewanego powietrza bezpośrednio na twarz może powodować pogorszenie w odczuwanej jakości powietrza. Kaczmarczyk i in. [19] wykazali, że ogrzanie powietrza nawiewanego o 6 K (wzrost temperatury w obszarze docelowym o 4 K) powyżej temperatury powietrza w pomieszczeniu poprawiło komfort cieplny osób badanych i tylko nieznacznie pogorszyło odczuwalną jakość powietrza. Podwyższona prędkość i temperatura zlokalizowanego przepływu powietrza spowodowała jednak wzrost intensywności suchości nosa i liczbę zgłoszeń podrażnienia oczu. Ostatecznie, ConvPHS, reprezentowany przez rękawy powietrzne i PV, stanowi istotne narzędzie w dziedzinie ogrzewania osobistego, oferując potencjalne korzyści dla komfortu cieplnego mieszkańców [13].

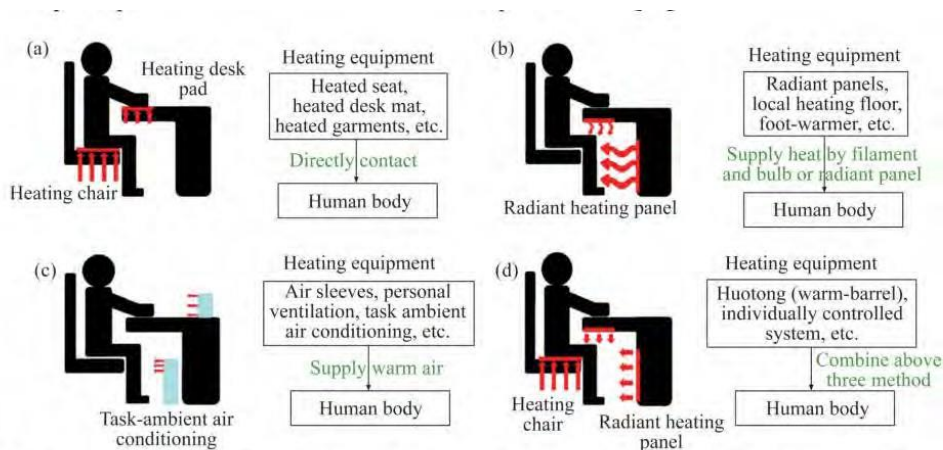


Figure 2 Schematic diagram and principles of four types' personal heating: (a) Conductive; (b) Radiation; (c) Convection; (d) Combination

Rys. 4. Sposoby osobistego ogrzewania przy stanowisku biurowym a) przewodzenie, b) promieniowanie, c)konwekcja, d) kombinowany [13]

Radiacyjne systemy ogrzewania osobistego (R-PHS) dostarczają ciepło do ludzkiego ciała poprzez wykorzystanie żarówek lub paneli promiennikowych, głównie opierając się na zasadzie przenoszenia ciepła przez promieniowanie (Rys. 5). Te systemy obejmują różne urządzenia, takie jak podgrzewane siedzisko, podgrzewacze do nóg, terminale ogrzewania promiennikowego dla stanowisk pracy i zlokalizowane ogrzewanie podłogowe [13]. Ze względu na znaczenie ogrzewania stóp, Zhang i in. [20] opracowali podgrzewacze do stóp, których promieniowanie skupia się na stopach i kostkach. Przeprowadzili badanie terenowe w prawdziwym środowisku biurowym, utrzymując temperaturę pokojową w zakresie 18,9–21,1 °C. Wyniki wykazały, że korzystanie z podgrzewacza do stóp zapewniło komfort cieplny mieszkańcom, przy oszczędności 38%–75% zużycia energii. W przeciwieństwie do systemu grzewczego podłogowego, który ogrzewa całe pomieszczenie, zlokalizowane ogrzewanie podłogowe ogrzewa jedynie obszar przy stopach.



Fig. 1. PCS fan and footwarmer combination. (For interpretation of the references to color in the text, the reader is referred to the web version of this article.)

Rys. 5. Spersonalizowane rozwiązanie ogrzewania stóp [20]

Foda i in. [21] określili optymalną konfigurację zlokalizowanych podłóg grzewczych, aby utrzymać komfort cieplny ludzkiego ciała przy temperaturze pokojowej 18°C. Dążąc do stworzenia bardziej komfortowych środowisk pracy, coraz więcej pracowników poszukuje niestandardowych ustawień, co sprzyja rozwojowi terminali promiennikowego ogrzewania stanowiska pracy. Te terminale składają się z biurka i paneli promiennikowych, a ciepło promieniowania może być kontrolowane przez użytkownika. Badania potwierdziły, że badani czuli się neutralnie w temperaturze 16°C, korzystając z terminala ogrzewania promiennikowego.

Kombinacyjne systemy ogrzewania osobistego (CombPHS) [13] charakteryzują się złożonym mechanizmem wymiany ciepła, łącząc co najmniej dwa z trybów przewodnictwa, konwekcji i promieniowania. Reprezentatywnym sprzętem w tej kategorii są Huotong (ciepła beczka, ang. *warm-barrel*) [22-23], system sterowany indywidualnie (ICS) oraz systemy klimatyzacji otoczenia montowane na biurku [24-25]. Huotong, tradycyjne urządzenie grzewcze w Południowych Chinach, zapewnia komfort w półotwartych i naturalnie wentylowanych środowiskach, nawet przy temperaturach poniżej 10°C. Wyposażone w grzejnik elektryczny z halogenową rurką, Huotong działa jako specyficzny rodzaj podgrzewanego siedzenia, korzystając jednocześnie z trzech metod przenoszenia ciepła: promieniowania, konwekcji i przewodzenia [22-23].

System ICS (ang. *the individually controlled system*), zaprojektowany przez Melikova i in. [24] składa się z oddzielnych urządzeń grzewczych dla różnych części ciała, co pozwala na indywidualne ogrzewanie. Montowany na biurku system zadaniowy, reprezentowany przez jednostki takie jak osobisty moduł środowiskowy (PEM – ang. *personal enviromental module*) i ClimaDesk (CDSK), [25] umożliwia jednoczesne ogrzewanie różnych obszarów ciała. Badania wykazały pozytywny wpływ tych systemów na komfort termiczny, jakość powietrza i ogólną satysfakcję mieszkańców [24-25].

2.3 Oświetlenie

Oświetlenie przy biurku to także istotny element każdego stanowiska pracy. Możliwość sterowania barwą oraz natężeniem światła daje możliwość jeszcze lepszego spersonalizowania środowiska pracy człowieka. Wg wyników badań dotyczących dostosowywania ustawień oświetlenia przez użytkownika, oświetlenie odgrywa znaczącą rolę w dążeniu do uzyskania maksymalnego komfortu pracy i efektywności energetycznej [26-27].

Badania wskazują na zależność preferowanego poziomu od wstępnie ustawionych wartości natężenia oświetlenia [26]. Zaobserwowano, że wyższe wstępnie ustawione wartości skutkują podniesieniem dostosowanego natężenia oświetlenia na biurku. To odkrycie ma istotne implikacje dla projektowania systemów energooszczędnych, zwłaszcza tych, które są sterowane indywidualnie, a także posiadają automatyczną regulację. W kontekście wprowadzania systemów z indywidualną kontrolą, zaleca się ustanawianie domyślnych ustawień systemu na niskich poziomach natężenia oświetlenia, jednocześnie zachęcając użytkowników do dostosowywania wyższych wartości zgodnie z ich preferencjami. To podejście może przyczynić się do efektywniejszego zarządzania energią w kontekście szeroko rozumianego projektowania systemów oświetlenia [26].



Rys. 6. Przykład stanowiska z indywidualnie sterowanym oświetleniem oraz ogrzewaniem promiennikowym [26]

Hoda i in. przeprowadzili badania z udziałem 15 studentów, który miał na celu ocenę reakcji fizjologicznych i psychologicznych, wydajności i zmęczenia w zależności od różnych kombinacji wilgotności, lokalnej prędkości powietrza i natężenia oświetlenia w pomieszczeniu [27]. Stwierdzono, że niska wilgotność powodowała niskie nawilżenie skóry badanych i ogólne uczucie suchości. Z kolei lokalna prędkość powietrza nie miała znaczącego wpływu na subiektywną wilgotność skóry, jednak ogólne uczucie suchości było wyższe w warunkach z lokalną prędkością powietrza niż bez niej przy tej samej wilgotności. Badania wykazały, że czas reakcji (*BUT, ang. Break Up Time*) był krótszy, a zmęczenie wzroku większe w środowisku o niskiej wilgotności i z lokalną prędkością powietrza. Ustalono, że wilgotność pomieszczenia i lokalna prędkość mają negatywny wpływ na subiektywne uczucie suchości oczu i zmęczenie wzroku, przy czym tylko lokalna prędkość wpływała na poczucie komfortu oczu. Wykazano również, że wysokie natężenie oświetlenia nie wywoływało istotnych różnic w funkcjonowaniu fizjologicznym i psychicznym badanych, chociaż odsetek prawidłowych odpowiedzi był wyższy w środowisku o dużym natężeniu oświetlenia. Wnioski te sugerują, że środowiskowe czynniki, takie jak wilgotność, prędkość powietrza i oświetlenie, mogą istotnie wpływać na doświadczenie uczestników oraz ich wydajność i komfort podczas wykonywania zadań [27].

Badania przeprowadzone w biurach przez Newsham i in. [28] wykazały, że oświetlenie zadaniowe (za pomocą lamp biurkowych) jest powiązane z poprawą wydajności niektórych zadań. Co ważne, zapewnienie światła zadaniowego nie obniżyło preferowanego przez uczestników natężenia oświetlenia otoczenia. Wyniki sugerują, że uczestnicy nie przyciemniali dalej oświetlenia otoczenia, ponieważ woleli utrzymać oświetlenie na powierzchniach nie zadaniowych i unikać ekstremalnych wartości luminancji zlokalizowanych punktowo.

3. Podsumowanie

Podsumowując, spersonalizowane systemy środowiska w biurze obejmujące osobistą wentylację, ogrzewanie oraz oświetlenie reprezentują innowacyjne podejście do zapewnienia komfortu pracownikom. Badania wskazują na ogólne korzyści wynikające z wdrażania tych systemów, które obejmują indywidualne dostosowanie warunków środowiskowych do preferencji użytkowników. Jedną z ważniejszych zalet jest zwiększenie odczuwania przez użytkowników komfortu termicznego, który jest jedną ze składowych poprawiających ogólne funkcjonowanie człowieka, znacząco oddziałuje na jego skupienie i koncentrację, co przekłada się na lepszą efektywność pracy oraz zadowolenie. Niemniej ważne jest dostarczanie większych ilości świeżego powietrza do strefy oddychania człowieka, co istotnie redukuje ilość wdychanych zanieczyszczeń, a więc obniża ryzyko zakażenia wirusami przekazywanymi drogą kropelkową i oddechową. Ten aspekt szczególne znaczenie będzie mieć dla osób

cierpiących na alergie i astmę, ponieważ zredukowana jest także obecność czynników alergicznych. Oświetlenie także wpływa na komfort pracy, a możliwość zmiany jego natężenia oraz barwy pozytywnie oddziałuje na ludzki wzrok. Według przeanalizowanych badań, już sama możliwość wpływu na parametry powietrza z psychologicznego punktu widzenia pozytywnie oddziałuje na odczucia użytkownika. Dodatkowo, rośnie także świadomość użytkowników, którzy biorąc aktywny udział w zarządzaniu zużyciem energii ponoszą pewną odpowiedzialność za korzystanie z zasobów energetycznych.

Należy jednak zaznaczyć, że spersonalizowane systemy środowiska w biurze są tematem wciąż badanym, wymagającym dalszych badań i rozwoju technologicznego. Pomimo tego, obecne dowody wskazują na obiecującą przyszłość tych rozwiązań jako środka do osiągnięcia optymalnego komfortu w miejscu pracy. Dalsze badania i doskonalenie technologii są konieczne, aby w pełni zrozumieć potencjał oraz ewentualne wyzwania związane z wprowadzaniem spersonalizowanych systemów środowiska w biurze. Wspomniane rozwiązania prezentują się jako obiecujący kierunek rozwoju, mający potencjał przyczynienia się do poprawy warunków pracy w biurach, z uwzględnieniem indywidualnych preferencji użytkowników.

Podziękowanie

Praca badawcza sfinansowana przez Politechnikę Śląską w ramach badań statutowych Wydziału Inżynierii Środowiska i Energetyki oraz dofinansowania kształcenia zorientowanego projektowo – PBL (IDUBE, IX edycja PBL).

Literatura

- [1] Skwarczyński M., *Impact of personalized ventilation on perceived indoor environmental quality, work performance and energy consumption*, Praca doktorska, Politechnika Lubelska, Lublin, Polska, 2012.
- [2] Seppanen O., Fisk W., *Some quantitative relations between indoor environmental quality and work performance or health*, HVAC&R Research, 12, 957–973, 2006.
- [3] Boerstra A.C., M. te Kulve, Toftum J., M.G., Loomans L.C., Olesen B.W., Hensen J.L.M., *Comfort and performance impact of personal control over thermal environment in summer: Results from a laboratory study*, Building and Environment 87, 315–326, 2015.
- [4] IEA EBC Annex 87, *Performance of Personalised Environmental Control Systems*, IEA EBC, Annex 87, (n.d.). <https://annex87.iea-ebc.org/>, 27.11.2023.
- [5] Melikov A. K., *Personalized ventilation*, Indoor Air 2004; 14, Suppl 7, 157–167, 2004.
- [6] Lipczyńska A., Kaczmarczyk J., Melikov A.K., *Thermal environment and air quality in office with personalized ventilation combined with chilled ceiling*, Building and Environment 92, 603–614, 2015.
- [7] Hylgaard C. E., *Humans as a source of heat and air pollution*, Proceedings of ROOMVENT'94, 413+433, 1994.
- [8] Fanger P. O., Z. Popiołek, P. Wargocki, *Środowisko zewnętrzne, wpływ na zdrowie, komfort i wydajność pracy*. 5, 147-201, 2003.
- [9] Fanger P. O., *Global issues related to offices and public assembly halls from a building perspective*, Proceedings of Healthy Buildings/IAQ 97 Global Issues and Regional Solutions Washington DC, USA, 19+24, 1997a.
- [10] Fanger P. O., *Air humidity and perceived air quality*, Proceedings of Deutsche KdlteKlima- Tagung Hamburg, 1997b.
- [11] Lipczyńska A., *Impact of combined system of personalized ventilation and chilled ceiling on indoor environment and Energy consumption*, Praca doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice, Polska, 2015.
- [12] Zhetcho B., Lazar N., *Design and Evaluation of Air Terminal Devices for Personalized Ventilation: Physical Measurements and Human Subject Experiments*, Praca magisterska MASTER THESIS/MEK I-EP-03-04, Technical University of Denmark, Kgs. Lyngby, Dania, 2003.

- [13] Tian Xiao-yu, Liu Wei-wei, Liu Jia-wei, Yu bo, Zhang Jian, *Effects of personal heating on thermal comfort: A review*, Journal of Central South University 29: 2279 - 2300, 2022.
- [14] Chludzinska M, Bogdan A. *The effect of temperature and direction of airflow from the personalised ventilation on occupants thermal sensations in office areas*, Building and Environment 85: 277 – 286, 2015.
- [15] Enmondo H, Kumamoto T, Tochihara Y. *Effects of lower body warming on physiological and psychological responses of humans*, 3rd Int Conf Environ Ergon ICEE, 578, 2009.
- [16] Du Chen-qiu, Liu Hong, Li Cai-jie, et al. *Demand and efficiency evaluations of local convective heating to human feet and low body parts in cold environments*, Building and Environment, 171: 106662, 2020.
- [17] Jin Quan, Li Xiang-li, Lin Duan-mu, et al. *Predictive model of local and overall thermal sensations for non-uniform environments*. Building and Environment, 51: 330– 344, 2012.
- [18] Jin Quan, Lin Duan-mu, Zhang Hui, et al. *Thermal sensations of the whole body and head under local cooling and heating conditions during step-changes between the workstation and ambient environment*, Building and Environment 46(11): 2342 – 2350, 2011.
- [19] Kaczmarczyk J, Melikov A, Sliva D. *Effect of warm air supplied facially on occupants' comfort*, Building and Environment 45 (4): 848-855, 2010.
- [20] Zhang Hui, Arens E, Taub M, et al., *Using footwarmers in offices for thermal comfort and energy savings*, Energy and Buildings, 104: 233–243, 2015.
- [21] Foda E, Siren K, *Design strategy for maximizing the energy-efficiency of a localized floor-heating system using a thermal manikin with human thermoregulatory control*, Energy and Buildings, 51: 111 – 121, 2012.
- [22] He Ying-dong, Li Nian-ping, Zhang Wen-jie, et al. *Thermal comfort of sellers with a kind of traditional personal heating device (Huotong) in marketplace in winter*, Building and Environment, 106: 219 – 228, 2016.
- [23] He Ying-dong, Li Nian-ping, Zhou Lin-xuan, et al. *Thermal comfort and energy consumption in cold environment with retrofitted Huotong (warm-barrel)*, Building and Environment 112: 285 – 295, 2017.
- [24] Melikov A K, Knudens G L. *Human response to an individually controlled microenvironment*, HVAC&R Research, 13(4): 645 – 660, 2007.
- [25] Watanabe S, Melikov A K, Knudsen G L. *Design of an individually controlled system for an optimal thermal microenvironment*. Building and Environment, 45(3): 549–558. DOI: 10.1016/j.buildenv.2009.07.009, 2010.
- [26] de Korte E., Spiekman M., Hoes-van Oeffelen L., van der Zande B., Vissenberg G, Huiskes G., Kuijt-Evers L., *Personal environmental control: Effects of pre-set conditions for heating and lighting on personal settings, task performance and comfort experience*, Building and Environment 86, 166-176, 2015.
- [27] Hoda Y., Tsutsumi H., Tanabe S., Arishiro A., *Impact of Indoor Humidity, Local Air Velocity and Illuminance on Subjective Comfort, Performance and Fatigue*. Proceedings of Clima, WellBeing Indoors, 2007.
- [28] Newsham G., Arsenault C., Veitch J., Tosco AmM. and Duval C. *Task Lighting Effects on Office Worker Satisfaction and Performance, and Energy Efficiency*, LEUKOS 1:4, 7-26, DOI: 10.1582/LEUKOS.01.04.001, 2005.

Sztywne pianki poliuretanowe o zmniejszonej zawartości substancji petrochemicznych

Patrycja Zakrzewska¹, Beata Zygmunt-Kowalska², Monika Kuźnia³

¹Przynależność: AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, adres email: trestka@agh.edu.pl,

²Przynależność: AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, adres email: zygmunt@agh.edu.pl,

³Przynależność: AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, adres email: kuznia@agh.edu.pl,

Streszczenie

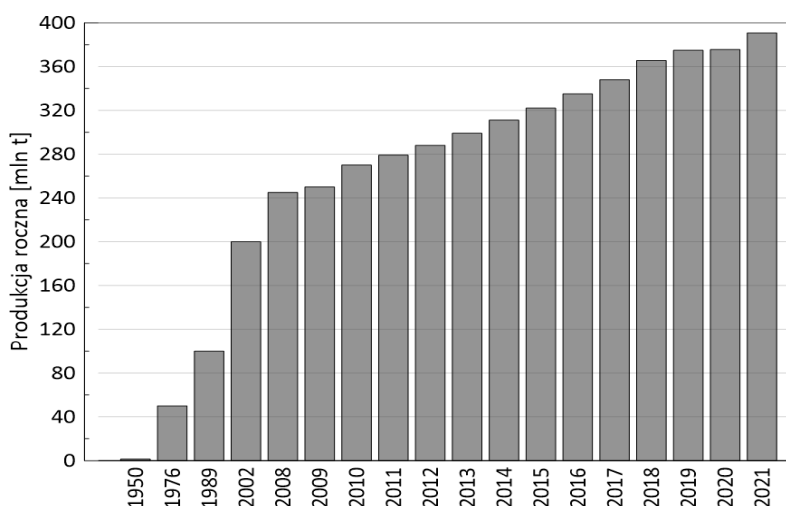
Materiały poliuretanowe (PU) produkowane są z surowców kopalnych. Wysokie ceny substancji petrochemicznych i wyczerpujące się złoża kopalne spowodowały częściowe zastępowanie produktów syntezy PU produktami odnawialnymi (bio-poliiole, napelniacze stałe). W artykule przedstawiono stosowane bio-poliiole do produkcji sztywnej pianki poliuretanowej (PUR) oraz zestawiono surowce, z których są obecnie produkowane bioskładniki do wytwarzania PUR. Niniejsze opracowanie stanowi szeroki opis wpływu stosowanych bio-polioli na własności sztywnej pianki poliuretanowej. Omówiono własności mechaniczne, fizyczne, termiczne oraz palność materiałów poliuretanowych zawierających dodatek polioli pochodzących ze źródeł odnawialnych. Przeprowadzono analizę zysków stosowania bio-polioli do PUR oraz ewentualnych zagrożeń, które wynikają z syntezy polioli z surowców odnawialnych. Dodatkowo, przedstawiono alternatywną metodę pozyskiwania tłuszczów odpadowych z ścieków.

Słowa kluczowe: biopoliiole, surowce odnawialne, zasoby naturalne, sztywna pianka poliuretanowa, tłuszcze odpadowe

1. Wstęp

W 2021 r. globalna produkcja tworzyw sztucznych osiągnęła aż 390,7 mln ton [1]. To znaczący wzrost w porównaniu z rokiem poprzednim. Dzięki ogromnej różnorodności tej grupy materiałów, z roku na rok odnotowywany jest ciągły wzrost produkcji. Od pierwszych lat produkcji tworzyw sztucznych można zaobserwować tendencję wzrostową, która jest widoczna na poniższym wykresie (Rys. 1.).

Sztywna pianka poliuretanowa to jeden z polimerów, który cieszy się dużą popularnością na rynku materiałów termoizolacyjnych przede wszystkim ze względu na bardzo dobre własności [2]. Pianka PUR jest lekka (gęstość w zakresie 25–70 kg/m³), jest chemicznie i biologicznie obojętna oraz charakteryzuje się niskim współczynnikiem przewodzenia ciepła (λ). Typowa wartość λ dla sztywnych pianek poliuretanowych wynosi od 0,02 do 0,03 W/(m·K)⁻¹ [3]. PUR wyróżnia się bardzo dobrymi własnościami mechanicznymi (wytrzymałość na rozciąganie, wytrzymałość na ścinanie i wytrzymałość na ściskanie) [4]. Wartość rynku PUR, która w 2021 r. wynosiła 2205,00 mln USD, do 2029 r. wzrośnie do 3257,79 mln USD [5]. Gwałtowny wzrost produkcji wynika przede wszystkim z rozwoju branży budowlanej (zwiększone zapotrzebowanie na budynki zrównoważone, rygorystyczne wymagania dotyczące oszczędzania energii) [6]. Pianki poliuretanowe syntezowane są z polioli i diizocyjanianów [7]. Obecnie zarówno poliiole, jak i izocyjaniany ekstrahowane są z surowców petrochemicznych. W związku z koniecznością ograniczania zużycia ropy naftowej i surowców ropopochodnych rośnie zapotrzebowanie na poliiole pochodzenia biologicznego [8]. Zastępowanie konwencjonalnych produktów syntezy PUR bio-poliolami realizuje koncepcję zrównoważonego rozwoju i skutkuje obniżeniem kosztów produkcji.



Rys.1. Światowa produkcja roczna tworzyw sztucznych [1]

Niniejszy artykuł stanowi opracowanie polioli pochodzenia biologicznego stosowanych do syntezy sztywnej pianki poliuretanowej. W pracy zawarto surowce, z których można pozyskać bio-polioli, a kolejno scharakteryzowano otrzymane produkty do wytwarzania PUR. Analiza porównawcza wpływu bio-polioli na własności sztywnej pianki poliuretanowej zamieszczona w artykule jest bardzo istotna, ponieważ pozwala określić potencjał wykorzystania danego polioliu na skalę przemysłową.

2. Biopolioli

Bio-polioli to polioli pochodzenia odnawialnego wykorzystywane do syntezy poliuretanów, które znajdują zastosowanie jako materiały termoutwardzalne i termoplastyczne [9]. Globalny rynek bio-polioli został oszacowany na 4,4 mld USD w 2021 r. i przewiduje się, że osiągnie 6,9 mld USD do 2027 r. [10]. Rozwój światowego rynku polioli z surowców odnawialnych jest bezpośrednio związany z surowymi regulacjami dotyczącymi nadmiernego stosowania substancji ropopochodnych. Przewiduje się, że rosnąca produkcja elastycznych lub sztywnych pianek poliuretanowych będzie napędzać wzrost rynku bio-polioli na całym świecie. Ameryka Północna jest liderem globalnego rynku bio-polioli z ponad 34,6% udziałem w produkcji pod względem wartości. Dominujący udział tego regionu wynika w większości z ogromnej konsumpcji w Stanach Zjednoczonych [10].

2.1 Surowce do syntezy biopolioli

Zainteresowanie poliolami ze źródeł odnawialnych wynika przede wszystkim z obostrzeń dotyczących ograniczania surowców kopalnianych, a także niskich kosztów produkcji, dużej dostępności surowców i ich odnawialności. Do najpopularniejszych bio-polioli zaliczane są estry glicerolu i wyższe nienasycone kwasy tłuszczowe, które pozyskuje się z olejów roślinnych [11]. Warunki geograficzne i klimatyczno-glebowe mają decydujący wpływ na wybór oleju do syntezy polioliu. Zdjęcia przykładowych surowców zestawiono na rysunku 2. W Europie dominuje produkcja rzepaku i słonecznika, dlatego też przede wszystkim te oleje są wykorzystywane do wytwarzania bio-polioli w regionie [12]. W Azji produkcja skoncentrowana jest na wykorzystaniu oleju kokosowego i palmowego [13], [14] (85% światowej produkcji oleju palmowego odbywa się w Indonezji i Malezji), a w Ameryce bio-polioli syntezuje się przede wszystkim z oleju sojowego [15].



Rys. 2. Surowce do syntezy olejów roślinnych wykorzystywanych do produkcji biopolioli

Kolejną istotną grupą są bio-poliiole syntetyzowane z biomasy odpadowej [16], [17]. Jednym z najpopularniejszych surowców jest lignina (odpad przemysłu celulozowo-papierniczego). Jest to polimer aromatyczny, który zawiera grupy funkcyjne, przede wszystkim hydroksylowe dzięki którym możliwa jest synteza bio-polioliu. Kolejnym wykorzystywanym odpadem jest słoma rzepakowa, wytworzenie polioliu odbywa się poprzez upłynnienie odpadu. Podczas skraplania słoma rozkładana jest na gazy o niskiej masie cząsteczkowej, ciecze i pozostałości stałe. W podobny sposób wytwarzane są biopoliiole ze słomy pszenicznej [18], sojowej [19] oraz kukurydzy [20].

Odpady z gospodarstw domowych i przemysłu także znalazły zastosowanie w technologii zielonych polimerów. Gliceryna, która jest odpadem powstałym w procesie syntezy biopaliw może być surowcem do produkcji biopolioli po przeprowadzeniu procesu polimeryzacji [21]. Oleje posmażalnice będące mieszaniną tłuszczów roślinnych powstałych głównie na skutek tzw. smażenia na głębokim tłuszczu dotychczas wykorzystywane tylko do opał również znalazły zastosowanie jako zasób do syntezy biopolioli [22], [23].

Zastosowanie odpadów do syntezy polioli ma znaczący wpływ na poprawę stanu środowiska (recykling odpadów, synteza ekomateriałów zmniejszających starty energii, otrzymanie produktów przyjaznych środowisku). Producenci materiałów poliuretanowych poszukują nowych możliwości syntezy biopolioli tak by zwiększyć różnorodność swoich produktów i być konkurencyjnym na rynku tworzyw sztucznych.

2.2 Własności biopolioli

Charakterystyka otrzymanego bio-polioliu ma znaczący wpływ na parametry wytworzonego materiału poliuretanowego zawierającego dany polioli. Aby odpowiednio ocenić otrzymany substrat należy oznaczyć charakterystyczne liczby (Tab. 1) oraz pozostałe parametry takie jak lepkość, gęstość, barwa, funkcyjność oraz zawartość wody.

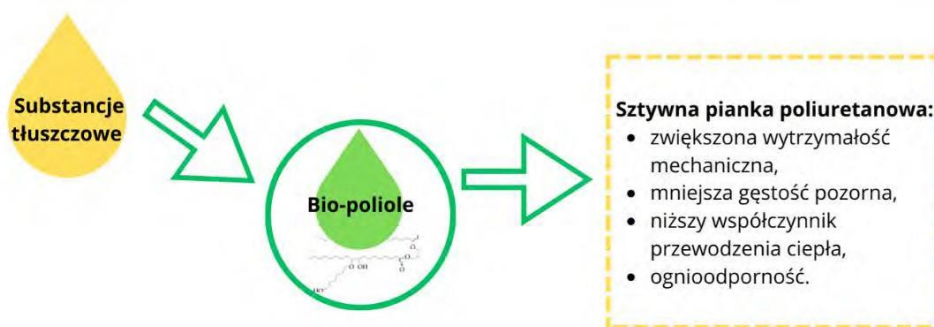
Tab. 1. Liczby charakterystyczne polioliu [24], [25]

Parametr	oznaczenie	definicja	Jednostka	metoda
Liczba hydroksylowa	L_{OH}	miara zawartości wolnych grup hydroksylowych lub pośrednio związków hydroksylowanych	mg KOH/g	PN-93/C-89052/03

Liczba kwasowa	L_K	miara zawartości wolnych grup karboksylowych	mg KOH/g	PN-ISO 660:2010
Liczba epoksydowa	L_E	miara zawartości pierścieni oskiranowych	mol/100 g polioliu	PN-ISO 3001:1999
Liczba jodowa	L_J	miara nienasycenia związków organicznych	mol I ₂ /100 g polioliu	PN-ISO 3961:2013-10

3. Sztywne pianki poliuretanowe z dodatkiem bio-polioli – analiza własności materiału

Synteza bio-polioli pochodzących z substancji tłuszczowych i następnie aplikacja ich do układu sztywnych pianek poliuretanowych jest istotna nie tylko ze wspomnianych powyżej przesłanek ekologicznych. Drugą istotną kwestią jest poprawa wybranych własności aplikacyjnych PUR z dodatkiem bio-polioli. Pianki poliuretanowe stosowane w różnych gałęziach przemysłu powinny cechować się dobrymi własnościami mechanicznymi, termicznymi i fizycznymi. Ponadto PUR powinny posiadać odpowiednie klasy palności w celu zapewnienia bezpieczeństwa pożarowego użytkownikom budynków, w których zastosowane są PUR (Rys. 3.).



Rys. 3. Wpływ bio-polioli na własności aplikacyjne PUR

Według dostępnych danych sztywne pianki poliuretanowe są najczęściej wykorzystywane jako materiały termoizolacyjne, dlatego współczynnik przewodzenia ciepła dla PUR jest bardzo istotnym parametrem. Wartość współczynnika przewodzenia ciepła dla materiałów porowatych zależy m.in. od takich czynników jak: wielkość komórek, rodzaju środka porotwórczego, zawartości otwartych i zamkniętych komórek, gęstości pianki. Na te parametry mają wpływ również czynniki zewnętrzne takie jak temperatura i wilgotność [26]. Przegląd literaturowy prowadzonych prac badawczych wskazuje, że dodatek bio-polioli na bazie oleju lnianego do PUR daje możliwość otrzymania materiałów termoizolacyjnych o znacznie niższym współczynniku przewodzenia ciepła niż dostępne komercyjnie materiały. Pianki zawierające bio-polioli posiadają współczynnik przewodzenia ciepła poniżej 30 (mW/m•K), natomiast styropian ma ten współczynnik na poziomie 40 (mW/m•K) [27].

Jedną z barier stosowania PUR jako materiałów termoizolacyjnych w budownictwie jest to, że są to materiały, które szybko ulegają zapłonowi. Natomiast w czasie palenia wydzielają toksyczne gazy, które są niebezpieczne dla życia i zdrowia człowieka oraz zanieczyszczają środowisko. W literaturze dostępne są prace, które wskazują, że odpowiednią klasę palności PUR można uzyskać poprzez połączenie bio-polioli oraz środków uniepalniających. W artykule, który wskazywał na możliwość zastąpienia polioli petrochemicznych do 40% bio-polioliami z oleju rzepakowego otrzymanymi w wyniku procesu epoksydacji i otwarcia pierścieni. Autorzy wskazują, że zastosowanie wyłącznie bio-polioli nie jest wystarczające do otrzymania pianek samogasnących. Natomiast wprowadzenie do układu dodatkowo środków zmniejszających palność na bazie fosforu powoduje, że LOI (z ang. Limiting oxygen index, czyli wskaźnik graniczny tlenu) obniża się do 21% [28]. Materiały, które posiadają LOI < 21% uznaje się za materiały samogasnące. Praktyka wprowadzania dodatkowych środków uniepalniających nie jest korzystna dla środowiska, ponieważ utrudnia biodegradację pianek. Ponadto podnosi koszt produkcji materiałów poliuretanowych. W ostatnim czasie jednak pojawiły się badania, które wskazują na możliwość poddania bio-polioliu syntezowanym z oleju rzepakowego reakcji fosforylacji fosforem difenylu. Wprowadzenie tego typu bio-polioli do PUR powoduje obniżenie palności w odniesieniu do pianki niemodyfikowanej bez konieczności dodawania środków uniepalniających [29].

Tab. 2. Własności fizyczne i mechaniczne PUR

Rodzaj bio-poliolu	Gęstość pozorna [kg/m ³]	Wytrzymałość na ściskanie [kPa]	Literatura
upłynnione łodygi konopi	68,14	92,50	[30]
upłynnione wysłodki buraków cukrowych	54,33	75,20	[30]
epoksydowane zużyte oleje kuchenne	12,92	31,00	[22]

Gęstość pozorna materiałów porowatych jest ważny parametrem, który ma wpływ na pozostałe własności PUR. W tabeli 2 zaprezentowano przykładowe zależności gęstości pozornej PUR i wytrzymałości mechanicznej. Powyższe wyniki wskazują, że im wyższa wartość gęstości pozornej tym lepsze własności mechaniczne pianki. Z ekonomicznego punktu natomiast zbyt wysoka wartość gęstości pozornej nie jest wskazana.

4. Alternatywne surowce do produkcji bio-polioli

W pracy opisano przykładowe metody zmniejszenia zawartości substancji petrochemicznych w składzie pianki PUR poprzez zastąpienie polioliu petrochemicznego bio-poliolem produkowanym z różnego rodzaju substancji tłuszczowych. Surowcami do produkcji bio-polioli mogą być: oleje roślinne, biomasa odpadowa lub tłuszcze odpadowe w tym zużyte oleje kuchenne. Natomiast najczęściej wybieranym surowcem do produkcji ekologicznych polioli są oleje roślinne [31]–[33]. Większość z dostępnych olejów roślinnych to produkty jadalne, których brakuje na rynku produktów spożywczych. Wykorzystanie surowców jadalnych w technologii bio-polioli jest niekorzystne, ponieważ może spowodować zwiększenie popytu na oleje roślinne i zwiększenie cen tych produktów.

Mając na uwadze opisany powyżej problem dalszy sukces branży bio-polioli w dużej mierze uzależniony jest od poszukiwania nowych, łatwo dostępnych surowców tłuszczowych. Zgodnie z polityką Unii Europejskiej o obiegu zamkniętym najbardziej cenione są surowce odpadowe oraz technologie zapobiegające powstawaniu strumienia odpadów. Duży potencjał jako alternatywnym surowcem do produkcji bio-polioliu jest w osadach ściekowych pochodzących z ścieków komunalnych. Obecnie tego rodzaju odpad jest kierowany do biogazowni [34].



Rys. 4. Osad ściekowy pobrany z odfuszczaczy



Rys. 5. Frakcja tłuszczowa z osadu ściekowego

W osadach ściekowych (Rys. 4.) występuje cenna frakcja, którą można odseparować od pozostałych części stałych. Frakcja tłuszczowa (Rys. 5.) w kolejnych etapach po oczyszczeniu i wydobyciu z niej czystej substancji tłuszczowej może być innowacyjnym źródłem surowców do produkcji bio-polioli. Pozyskane w wspomniany sposób substancje tłuszczowe następnie zostaną poddane dalszym procesom obróbki tak jak proces eksozydacji w celu wytworzonych z bio-polioli do produkcji PUR. Synteza bio-polioli będzie przeprowadzona w oparciu o patent PL 205405 B1. Będą to innowacyjne badania, które mogą przynieść duży wkład w rozwój branży bio-polioli oraz sztywnych pianek poliuretanowych.

5. Podsumowanie

Tematem niniejszego artykułu przeglądowego są bio-poliiole. Przedstawiono możliwości pozyskiwania surowców do syntezy bio-polioli oraz omówiono możliwości aplikacyjne. Zastosowanie bio-polioli w produkcji PUR stanowi krok w kierunku zrównoważonego rozwoju w przemyśle materiałów PU. Ograniczenie wykorzystania surowców kopalnych w technologii PUR przyczyni się do zmniejszenia negatywnych skutków ich wydobycia.

Omówiono wpływ bio-polioli na własności aplikacyjne PUR. Odpowiednio dobrana metoda syntezy bio-polioli może przyczynić się do obniżenia palności PUR, zwiększenia własności mechanicznych, a także do obniżenia współczynnika przewodzenia ciepła.

Zaproponowano innowacyjną możliwość wykorzystania surowca, tj. tłuszczu pochodzącego z osadów ściekowych, do syntezy bio-polioli. Wykorzystanie tego odpadu do produkcji ekologicznych polioli, oprócz pozytywnego aspektu środowiskowego, może obniżyć koszty produkcji PUR.

Podziękowanie

Praca finansowana przez Ministerstwo Edukacji i Nauki w ramach działalności statutowej AGH nr 16.16.110.663.

Literatura

- [1] I. Tiseo, *Annual production of plastics worldwide from 1950 to 2020 (in million metric tons)*; Statista, 2020, 2022.
- [2] S. Członka, A. Strąkowska, A. Kairyte, *Effect of walnut shells and silanized walnut shells on the mechanical and thermal properties of rigid polyurethane foams*; Polym Test, 87, doi: 10.1016/j.polymertesting.2020.106534, 2020.
- [3] C. S. Carriço, T. Fraga, V. E. Carvalho, V. M. D. Pasa, *Polyurethane foams for thermal insulation uses produced from castor oil and crude glycerol biopolyols*; Molecules, 22, doi: 10.3390/molecules22071091, 2017.
- [4] U. Stirna, I. Beverte, V. Yakushin, U. Cabulis, *Mechanical properties of rigid polyurethane foams at room and cryogenic temperatures*; Journal of Cellular Plastics, 47, doi: 10.1177/0021955X11398381, 2011.
- [5] *Global Rigid Polyurethane Foams Market – Industry Trends and Forecast to 2029*, Data Bridge, <https://www.verifiedmarketreports.com/download-sample/?rid=129554>, 2022.
- [6] A. M. Alsuhaibani *et al.*, *Green buildings model: Impact of rigid polyurethane foam on indoor environment and sustainable development in energy sector*; Heliyon, 9, doi: 10.1016/j.heliyon.2023.e14451, 2023.
- [7] U. A. Amran *et al.*, *Production of rigid polyurethane foams using polyol from liquefied oil palm biomass: Variation of isocyanate indexes*; Polymers (Basel), 13, doi: 10.3390/polym13183072, 2021.
- [8] P. Koczoń *et al.*, *Chemical Structures, Properties, and Applications of Selected Crude Oil-Based and Bio-Based Polymers*; Polymers, 14, doi: 10.3390/polym14245551, 2022.
- [9] E. Purwanto, L. Riadi, I. N. Tamara, and K. M. Ika, *The optimization of ozonolysis reaction for synthesis of biopolyol from used palm cooking oil*; ASEAN Journal of Chemical Engineering, 14, doi: 10.22146/ajche.49711, 2014.

- [10] *Bio Polyols Market Size, Share, Trends, Growth Outlook and Opportunities to 2030-by Type (Polyether Bio Polyols, Polyester Bio Polyols), Application (PU Flexible Foam, PU Rigid Foam, CASE, Others), and Companies Report*, USD Analytics, 2023.
- [11] S. Miao, P. Wang, Z. Su, and S. Zhang, *Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials*, *Acta Biomaterialia*, 10, doi: 10.1016/j.actbio.2013.08.040, 2014.
- [12] A. Fridrihsone, F. Romagnoli, V. Kirsanovs, U. Cabulis, *Life Cycle Assessment of vegetable oil based polyols for polyurethane production*, *J Clean Prod*, 266, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121403, 2020.
- [13] A. Prociak, E. Malewska, M. Kurańska, S. Bąk, P. Budny, *Flexible polyurethane foams synthesized with palm oil-based bio-polyols obtained with the use of different oxirane ring opener*, *Ind Crops Prod*, 115, doi: 10.1016/j.indcrop.2018.02.008, 2018.
- [14] M. L. D. Salcedo *et al.*, *Production of Bio-Based Polyol from Coconut Fatty Acid Distillate (CFAD) and Crude Glycerol for Rigid Polyurethane Foam Applications*, *Materials*, 16, doi: 10.3390/ma16155453, 2023.
- [15] P. A. Ourique *et al.*, *Synthesis, properties, and applications of hybrid polyurethane–urea obtained from air-oxidized soybean oil*, *Prog Org Coat*, 108, doi: 10.1016/j.porgcoat.2017.04.002, 2017.
- [16] N. Mahmood, Z. Yuan, J. Schmidt, C. Xu, *Depolymerization of lignins and their applications for the preparation of polyols and rigid polyurethane foams: A review*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 60.,2016. doi: 10.1016/j.rser.2016.01.037.
- [17] M. Kurańska, J. A. Pinto, K. Salach, M. F. Barreiro, A. Prociak, *Synthesis of thermal insulating polyurethane foams from lignin and rapeseed based polyols: A comparative study*; *Ind Crops Prod*, 143, doi: 10.1016/j.indcrop.2019.111882, 2020.
- [18] H. Li *et al.*, *Preparation and characterization of bio-polyol and bio-based flexible polyurethane foams from fast pyrolysis of wheat straw*, *Ind Crops Prod*, 103, doi: 10.1016/j.indcrop.2017.03.042, 2017.
- [19] S. Hu, C. Wan, Y. Li, *Production and characterization of biopolyols and polyurethane foams from crude glycerol based liquefaction of soybean straw*, *Bioresour Technol*, 103, doi: 10.1016/j.biortech.2011.09.125, 2012.
- [20] D. Jiang, Y. Wang, B. Li, C. Sun, Z. Guo, *Environmentally friendly alternative to polyester polyol by corn straw on preparation of rigid polyurethane composite*, *Composites Communications*, 17, doi: 10.1016/j.coco.2019.11.007, 2020.
- [21] A. Hejna, M. Kirpluks, P. Kosmela, U. Cabulis, J. Haponiuk, Ł. Piszczyk, *The influence of crude glycerol and castor oil-based polyol on the structure and performance of rigid polyurethane-polyisocyanurate foams*, *Ind Crops Prod*, 95, doi: 10.1016/j.indcrop.2016.10.023, 2017.
- [22] K. Polaczek, M. Kurańska, A. Prociak, *Open-cell bio-polyurethane foams based on bio-polyols from used cooking oil*, *J Clean Prod*, 359, doi: 10.1016/j.jclepro.2022.132107, 2022.
- [23] M. Kurańska, E. Malewska, *Waste cooking oil as starting resource to produce bio-polyol - analysis of transesterification process using gel permeation chromatography*, *Ind Crops Prod*, 162, doi: 10.1016/j.indcrop.2021.113294, 2021.
- [24] B. Liszkowska, J. Paciorek-S., M. Borowicz, *Nowy biopoliol na bazie oleju z gorzycy białej (Sinapis alba) jako alternatywny surowiec dla przemysłu poliuretanowego*, *Polimery*, 63, 694–699, 2018.
- [25] J. Paciorek-Sadowska, M. Borowicz, M. Isbrandt, Ł. Grzybowski, B. Czupryński, *Zastosowanie biodegradowalnego polimeru jako alternatywnego surowca do produkcji nowego ekopoliolu., The use of biodegradable polymer as an alternative raw material for the production of new ecopolyol.*, 65, 2020.
- [26] E. Akdogan, M. Erdem, *Improvement in physico-mechanical and structural properties of rigid polyurethane foam composites by the addition of sugar beet pulp as a reactive filler*, *Journal of Polymer Research*, 28, doi: 10.1007/s10965-021-02445-w, 2021.
- [27] S. Członka, M. F. Bertino, J. Kośny, A. Strąkowska, M. Masłowski, K. Strzelec, *Linseed oil as a natural modifier of rigid polyurethane foams*, *Ind Crops Prod*, 115, 40–51, doi: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.02.019>, 2018.

- [28] M. Zemła, A. Prociak, S. Michałowski, *Bio-based rigid polyurethane foams modified with phosphorus flame retardants*, *Polymers (Basel)*, 14, doi: 10.3390/polym14010102, 2022.
- [29] E. Akdogan, M. Erdem, *Environmentally-benign rigid polyurethane foam produced from a reactive and phosphorus-functionalized biopolyol: Assessment of physicochemical and flame-retardant properties*, *React Funct Polym*, 177, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2022.105320, 2022.
- [30] L. Jasiūnas, S. T. McKenna, D. Bridžiuvienė, L. Miknius, *Mechanical, Thermal Properties and Stability of Rigid Polyurethane Foams Produced with Crude-Glycerol Derived Biomass Biopolyols*, *J Polym Environ*, 28, 1378–1389, doi: 10.1007/s10924-020-01686-y, 2020.
- [31] H. Zhang, F. Ding, C. Luo, L. Xiong, X. Chen, *Liquefaction and characterization of acid hydrolysis residue of corncob in polyhydric alcohols*, *Ind Crops Prod*, doi: 10.1016/j.indcrop.2012.02.010, 2012.
- [32] Y. Jin, X. Ruan, X. Cheng, Q. Lü, *Liquefaction of lignin by polyethyleneglycol and glycerol*, *Bioresour Technol*, doi: 10.1016/j.biortech.2010.10.050, 2011.
- [33] K. H. Kim, Y. J. Jo, C. G. Lee, E. Y. Lee, *Solvothermal liquefaction of microalgal *Tetraselmis* sp. biomass to prepare biopolyols by using PEG#400-blended glycerol*, *Algal Res*, 12, 539–544. doi: 10.1016/j.algal.2015.08.007.
- [34] H. Prask, M. Fugol, A. Dyjakon, L. Głąb, J. Sowiński, A. Whitaker, *The Impact of Sewage Sludge-Sweet Sorghum Blends on the Biogas Production for Energy Purposes*, *Energies (Basel)*, 16, doi: 10.3390/en16052105, 2023.

Technologie strącania fosforu w postaci wiwianitu i struwitu: przegląd literaturowy

Cichy Piotr¹, Dudzisz Katarzyna¹, Greń Filip¹, Nowoświat Paulina¹, Pawlusińska Karolina¹, Sępek Natalia², Sowik Paulina¹, Cema Grzegorz¹

¹Przynależność: Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Katedra Biotechnologii Środowiskowej, ul. Akademicka 2, 44-100 Gliwice, Polska

²Przynależność: Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Organicznej, Bioorganicznej i Biotechnologii, ul. Krzywoustego 4, 44-100 Gliwice, Polska

Streszczenie

Fosfor i azot to pierwiastki biogenne, szeroko rozpowszechnione w przyrodzie. Są wykorzystywane do produkcji nawozów syntetycznych. Obecne trendy związane ze strategią zrównoważonego rozwoju oraz gospodarką obiegu zamkniętego wskazują na konieczność odzysku obu pierwiastków. Najczęściej są one odzyskiwane w postaci struwitu (fosforan magnezowo-amonowy), a sam fosfor w postaci wiwianitu (uwodniony fosforan żelaza (II)). Ich odzyskiwanie z różnego rodzaju ścieków oraz osadów ściekowych, umożliwiłoby zapobieganie procesowi eutrofizacji wód oraz wykorzystanie tych produktów jako alternatywy dla nawozów syntetycznych. Dobranie optymalnych warunków odzyskiwania azotu i fosforu mogłoby pozwolić na obniżenie kosztów produkcji nawozów. Publikacja zawiera przegląd literaturowy technologii strącania fosforu w postaci wiwianitu i struwitu.

Słowa kluczowe: azot, fosfor, struwit, ścieki, wiwianit

1. Wstęp

1.1 Fosfor – znaczenie, występowanie w środowisku, problemy geopolityczne

Fosfor jest elementarnym pierwiastkiem, występującym w organizmach żywych. Można go odnaleźć w ATP (adenozynotrifosforan), niezbędnym do transferu energii; jest składnikiem fosfolipidów w błonach komórkowych i białkach oraz tworzy mostki fosfodiesterowe w łańcuchach nukleotydowych [1]. Dodatkowo, jest cennym składnikiem nawozów, pozwalając na utrzymywanie wysokich plonów.

Głównym źródłem naturalnie występującego fosforu są fosforyty, które nie są odnawialne, przez co pozyskiwanie fosforu może być znacznie ograniczone [2]. Problem stanowi coraz większe wydobycie fosforytów, które wzrosło czterokrotnie w ciągu ostatnich 80 lat. Mimo tego, że złoża fosforytów są całkiem duże (około 69 miliardów ton), ich lokalizacja nie jest równomiernie rozłożona na całym świecie. Ponad 70% fosforytów znajduje się na terenie Maroko i Zachodniej Sahary, gdzie występuje bardzo niski odsetek światowej populacji. Duże państwa jak Chiny, Kanada, Rosja czy Stany Zjednoczone mają mniejsze złoża fosforytów, przypadające na wielkość populacji. Z tego powodu ich naturalne zasoby mogą zostać wyczerpane na przestrzeni kilkudziesięciu lat. Państwa z niewystarczającymi złożami są skazane na import, który jest obciążony ryzykiem ekonomicznym oraz decyzjami politycznymi, które mogą wynikać z wojen lub z embarg [1, 3]. Gdy w latach 2007-2008 ceny pożywienia wzrastały m.in. z powodu podnoszenia cen nawozów, w ponad 40 krajach doszło do strajków wśród ludności [3]. Brak alternatyw dla nawozów fosforowych pozyskanych z naturalnie występujących fosforytów stanowi zagrożenie dla stabilnej produkcji rolnej oraz produkcji żywności. Wzrost zapotrzebowania na nawozy fosforowe doprowadził do wzrostu cen fosforytów, w 1961 roku cena za tonę wynosiła 80 dolarów amerykańskich, a 2015 roku było to już 700 dolarów [4].

Pomimo szerokiego zastosowania nawozów zawierających fosfor, tylko około 16% fosforu trafia do żywności dla ludzi [3]. Fosfor „utracony” stanowi główny czynnik wywołujący eutrofizację wód, zagrażającą życiu organizmów wodnych. Aby chronić środowisko wodne, należy opracowywać strategie odzysku tego pierwiastku. Jednym ze źródeł odzysku fosforu są ścieki komunalne, które są szeroko dostępne w większości krajów – w przeciwieństwie do naturalnych fosforytów. Problem stanowi wydajność procesów odzysku ze ścieków komunalnych – wynosi ona poniżej 50%, jednocześnie jej koszty są wysokie. Wynika to z dużych objętości używanych ścieków oraz ich odpowiedniej obróbki, aby uniknąć zanieczyszczeń m.in. patogenami, metalami ciężkimi czy mikrozanieczyszczeniami [1].

Opracowanie procesu, który umożliwiłoby odzyskiwanie fosforu na szeroką skalę oraz otrzymywanie produktu tańszego niż fosfor pochodzący z fosforytów, przyczyniłoby się do prowadzenia gospodarki zrównoważonego rozwoju. Ograniczyłyby to eutrofizację wód i jej negatywne skutki na środowisko wodne. Dodatkowo, państwa, nieposiadające naturalnych zasobów tego surowca, mogłyby być niezależne od sytuacji geopolitycznej w krajach zasobnych w fosfor.

1.2 Azot – występowanie w środowisku, formy reaktywne, nawozy azotowe

Azot jest jednym z najistotniejszych składników biosfery, gdyż odgrywa on kluczową rolę w syntezie związków biologicznie czynnych, takich jak kwasy nukleinowe czy białka [5]. Jest pierwiastkiem szeroko rozpowszechnionym w atmosferze. Występuje w niej w postaci stabilnego, niereaktywnego gazu. Oprócz tego, że gaz ten wchodzi w skład powietrza, jego reaktywne formy w postaci amonu, azotynów i azotanów stanowią niezbędne elementy dla procesu wzrostu roślin. Naturalnie powstające reaktywne formy azotu pochodzą między innymi z wyładowań atmosferycznych [6]. Mimo dużej zawartości azotu w ekosystemie, większa jego ilość nie jest wykorzystana, a zużytkowana część nie jest wystarczająca na zaspokojenie potrzeb dzisiejszego rynku rolniczego [7].

Endoenergetyczny proces Habera-Boscha opracowany w 1909 roku, którego technologia oparta jest na produkcji saletry amonowej wykorzystywanej jako nawóz, zapoczątkował, pierwszy, największy, historyczny wzrost upraw [6]. Opracowany syntetyczny nawóz spowodował precyzyjny dobór składników odżywczych dla danych upraw co skutkowało wzrostem ilości i jakości otrzymanych finalnie plonów [7]. Jednakże proces ten jest wysoce energochłonny, a jego przeprowadzenie skutkuje wyemitowaniem dużej ilości dwutlenku węgla do atmosfery. Poszukiwane są więc obecnie alternatywne metody przemysłowego pozyskiwania saletry amonowej w celu zaspokojenia popytu wywołanego globalnym wzrostem populacji [5].

Uprawy zużywają 30-50% zaaplikowanych nawozów azotowych, a pozostałe 50-70% przedostaje się do pobliskich wód gruntowych i rzek [8]. Niewykorzystany azot trafia do środowiska w tak dużej ilości, że powoduje poważne, niekorzystne skutki w funkcjonowaniu ekosystemu. Ilość azotu przekraczająca możliwość naturalnego obiegu tego pierwiastka w przyrodzie, doprowadza do eutrofizacji zbiorników wodnych i emisji tlenu diazotu, który jest bardzo silnym gazem cieplarnianym [9].

W celu zniwelowania skutków niepoprawnego obiegu azotu w środowisku istotne staje się podjęcie badań dotyczących zrównoważonych ścieżek wykorzystania azotu. Alternatywnymi kwestiami wartymi rozpatrzenia, w celu rozwiązania problemu, jest ingerencja w antropogeniczny cykl azotu lub bezpośredni odzysk tego pierwiastka ze ścieków i jego ponowne wykorzystanie. Do tej pory doświadczenia przeprowadzane przez grupy badawcze bazowały na odzysku azotu ze ścieków poprzez wytrącanie z nich amoniaku w postaci struwitu. Głównym celem tego procesu jest jednak odzysk z tego źródła innego pierwiastka – fosforu [6].

1.3 Struwit i wiwianit

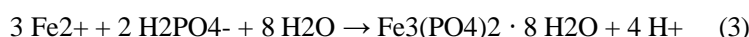
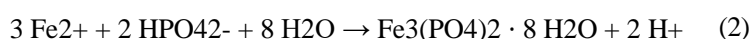
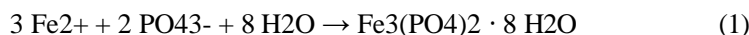
Struwit ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) zaobserwowano po raz pierwszy w 1937 roku w wielostopniowym systemie fermentacji osadu ściekowego. Początkowo był uważany jedynie za problem w instalacjach - utrudniał proces oczyszczania, zaburzał wydajność oraz przeszkadzał w konserwacji rurociągów. Wprowadzono szereg metod jego usuwania. Na początku XXI wieku struwit zyskał zainteresowanie ze względu na jego potencjał do odzysku fosforu. Skład chemiczny, czyli proporcje azotu, fosforu i magnezu umożliwia zastosowanie go jako nawozu [10]. Wiwianit to minerał fosforanowo żelazowy ($Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$) występujący w podmokłych glebach i osadach wodnych [11]. Ma tendencję do zmiany koloru pod wpływem powietrza z białego lub szarawego na niebieskawy. Został nazwany na cześć nazwiska swojego odkrywcy (J. G. Vivian) w 1817 roku do tego momentu był w literaturze określany jak „nieorganiczny błękit pruski”, a potocznie jako „niebieska ziemia żelazna” [12]. Wiwianit jest uznawany za cenny chemicznie z powodu jego zastosowania jako wolno uwalniającego się nawozu. W porównaniu do otrzymywania struwitu synteza wiwianitu przez strącanie mogłaby obniżyć koszty odzysku fosforu, ponieważ jest ona łatwiejsza i wymaga mniejszego zużycia związków chemicznych [13].

2. Metody i technologie otrzymywania wiwianitu

Wiwianit to minerał, który wytrąca się zarówno w warunkach indukowanych, jak i naturalnych. Często znajduje się w osadach dennych, takich jak osady rzeczne, jeziorne czy morskie [14, 15]. Dodatkowo, jest powszechnie spotykany w formacjach skalnych [16] i glinach [17]. Jego wysoka stabilność wynika z niskich wartości stałych rozpuszczalności [18]. Ta cecha to główny czynnik zwiększający zainteresowanie technologiami strącania wiwianitu.

2.1 Optymalne warunki strącania

Wiwianit powstaje na skutek reakcji Fe^{2+} z jonami fosforanowymi, wolnych bądź w postaci wodorofosforanów, zgodnie z poniższymi reakcjami [19]:



Niezależnie od matrycy zawierającej fosforany, kilka kluczowych parametrów wpływa na optymalność procesu wytrącania wiwianitu. Najistotniejszym z nich jest stosunek masy żelaza do fosforu, optymalny w zakresie od 1,5:1 do 1,8:1, zgodny ze składem chemicznym minerału ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$). Dalsze zwiększanie ilości żelaza nie przekłada się na wyższą efektywność usuwania fosforu [19, 20]. Na wydajność nie ma jednak wpływu forma żelaza [20]. Optymalne pH dla wytrącania wiwianitu to 5,0-8,0 [19, 20]. Wraz z podwyższaniem pH i obecnością tlenu, żelazo (II) utlenia się do żelaza (III), co skutkuje powstawaniem amorficznego fosforanu żelaza (III) – strengitu [21, 22]. Przy $\text{pH} > 10,0$ wytrąca się $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Dodatkowo, obecność związków organicznych [23], jak alginiany [24], niekorzystnie wpływa na wytrącanie wiwianitu. Podobnie temu procesowi nie sprzyja obecność siarczków, ponieważ może prowadzić do powstawania innych minerałów, takich jak mackinawit [19].

2.2 Strącanie wiwianitu ze ścieków

Głównymi obiektami zainteresowań pod względem strącania wiwianitu są oczyszczalnie ścieków. Przeprowadzono wiele badań nad odzyskiem fosforu z osadów ściekowych. Dla przykładu Prot i in. (2020) [25] przebadali wpływ dawkowania żelaza w postaci FeSO_4 na wytrącanie wiwianitu i jego odzysk z pofermentów. Ilość żelaza zwiększano przy dopływie do reaktora tlenowego z 0,83 do 1,53 kg Fe/kg P. Udział fosforu obecnego w postaci wiwianitu w osadzie przefermentowanym zwiększył się z 20% do 50%. Po zwiększeniu dawki żelaza, zmniejszyły się ilości fosforu w odpływie i H_2S w biogazie o odpowiednio: 67% i 69%. Ponadto, nie zaobserwowano negatywnego wpływu na usuwanie azotu ani produkcję biogazu. Li i wsp. (2020) [26] badali wpływ pH na uwalnianie fosforu z osadu czynnego podczas produkcji biogazu i jego odzysk poprzez krystalizację wiwianitu. Skuteczność uwalniania fosforu wzrosła o 31,6% przy pH 5,0 i 26,1% przy pH 11,0 w porównaniu z kontrolą. Żelazo w postaci siarczanu żelaza (II) dodawano do supernatantu po wirowaniu pofermentu. Poprzez krystalizację odzyskano ponad 99% fosforu, a czystości wiwianitu odzyskanego z supernatantu wynosiły $> 85\%$.

Odzysk fosforu próbuje się prowadzić wykorzystując do strącania wiwianitu żelazo (III) wykorzystując zdolności redukujące niektórych bakterii. Cheng i wsp. (2017) [27] badali wpływ formy żelaza i temperatury na efektywność strącania wiwianitu podczas fermentacji beztlenowej. Doświadczenia przeprowadzono z wykorzystaniem getyту ($\alpha\text{-FeOOH}$), chlorku żelaza (III) (FeCl_3) i hematytu (Fe_2O_3) w temperaturach 35°C i 55°C . Ustalono, że redukcja z wykorzystaniem $\alpha\text{-FeOOH}$ została osiągnięta w warunkach mezofilowych (63%), jak i termofilnych (96%), efektywna redukcja FeCl_3 zachodzi tylko w temperaturze 35°C , a redukcja hematytu była niezauważalna w obu temperaturach. Zaobserwowano także spadek produkcji metanu i degradację biomasy. Nie udało się osiągnąć założonego celu, czyli wytrącić wiwianitu. Sukcesem zakończył się eksperyment o podobnych założeniach przeprowadzony przez zespół Cao (2019) [28]. W badaniu wykorzystano FeCl_3 i metaliczne zero wartościowe żelazo Fe^0 . Kluczową rolę w redukcji żelaza odegrały bakterie z rodziny *Clostridiaceae*, które były skuteczniejsze w redukcji $\text{Fe}(\text{III})\text{-FeCl}_3$. Dozowanie chlorku żelaza (III) przy pH 3,0 pozwoliło na odzysk około 83% fosforu w postaci wiwianitu o wysokiej jakości (94%). Przeprowadzono także inne podobne badania. Przykładowo Shu

i in. (2018) [29] opisali redukcję żelaza (III) (FeCl_3) przez bakterie *Geobacter sulfurreducens*, a efektywność otrzymywania wiwianitu wynosiła 96%.

Wiwianit jest paramagnetykiem i można go odzyskać za pomocą separatora magnetycznego. Pokazali to, np. Wijdeveld i wsp. (2022) [30], którzy do odzysku wiwianitu z przefermentowanych osadów ściekowych użyli pilotażowego separatora magnetycznego powszechnie wykorzystywanego w przemyśle górnictwym. Podczas badania z pofermentu odzyskano ponad 80% wiwianitu.

2.3 Wytrącanie podczas karbonizacji hydrotermalnej

Obróbka hydrotermalna, w tym przede wszystkim karbonizacja hydrotermalna, to coraz powszechniejsza metoda przerobu osadów ściekowych. Prowadzona jest ona pod zwiększonym ciśnieniem, w podwyższonej temperaturze ($125\text{--}320^\circ\text{C}$) i w obecności wody. Podczas procesu powstają głównie stałe produkty w postaci hydrowęgla [31].

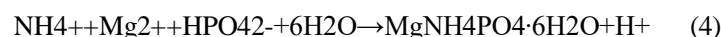
Wang i wsp. (2021) [32] badali wpływ obróbki hydrotermalnej na mineralizację azotu i fosforu z osadów ściekowych bogatych w żelazo. Proces prowadzono w temperaturach 125 , 175 lub 225°C w czasie $0,5$, $1,5$, $2,5$ lub $4,5$ h. Wytrącanie fosforu w postaci wiwianitu było faworyzowane, kiedy proces zachodził w temperaturze 125°C w czasie $1,5$ h. Wyższe temperatury i dłuższy czas procesu prowadziły do powstawania strengitu. Ten sam zespół w innym eksperymencie [33] po procesie obróbki hydrotermalnej poddał hydrowęgla procesowi fermentacji. Badali oni wpływ stosunku $\text{Mg}:\text{Fe}$ na wytrącanie wiwianitu bądź struwitu. W przypadku osadów surowych o niskim stosunku molowym $\text{Mg}:\text{Fe}$ ($1,1$) obróbka hydrotermalna w temperaturze 90 i 125°C indukowała tworzenie się wiwianitu w hydrowęgla w porównaniu do tworzenia się strengitu w temperaturze 155°C HT. Po fermentacji wytrąciło się więcej wiwianitu z uwagi na mikrobiologiczną redukcję form żelaza (III). W przypadku osadów o stosunku molowym $\text{Mg}:\text{Fe}$ ($5,9$) w obu procesach faworyzowane było tworzenie się struwitu.

2.4 Inne

Do wytrącania wiwianitu mogą służyć ogniwa paliwowe. Wang i wsp. (2021) [34] stworzyli ogniwo żelazo-powietrze do odzysku fosforu z syntetycznych ścieków zawierających 600 mg/L Na_2HPO_4 . Urządzenie polegało na przechodzeniu z anody żelaznej do roztworu żelaza (II), a następnie na wytrącaniu fosforanów w postaci wiwianitu. Podczas 3-miesięcznej ciągłej pracy skuteczność usuwania fosforu utrzymywała się na stabilnym poziomie około $97,6\%$, przy średnim napięciu wynoszącym 400 mV . Po długotrwałej pracy zaobserwowano pogorszenie wydajności ogniwa w wyniku pasywacji anody spowodowanej gromadzeniem się osadu mineralnego na jej powierzchni. Ogniwo nadal pracowało przy 25% spadku napięcia wyjściowego, 86% spadku gęstości prądu, 87% spadku gęstości mocy. Oprócz odzysku fosforu, wygenerowano jednak moc $0,86\text{ kWh}$. Badacze wskazali, że metoda ta jest bardziej opłacalna niż wytrącanie przez dodawanie soli z uwagi na koszt jedynie anody żelazowej, przy jednoczesnym generowaniu energii.

3. Metody i technologie otrzymywania struwitu

Struwit jest to uwodniony fosforan amonowo-magnezowy o wzorze chemicznym $\text{MgNH}_4\text{PO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, którego syntezę przedstawia poniższa reakcja:



Wynika z niej, że do powstawania struwitu niezbędny jest odpowiedni stosunek molowy magnezu, amonu i fosforanów wynoszący $1:1:1$ [35]. Czysty struwit to delikatny proszek, który słabo rozpuszcza się w wodzie oraz środowisku alkalicznym, natomiast dobrze rozpuszcza się w środowisku kwaśnym [36]. Występuje on powszechnie w takich miejscach jak oczyszczalnie ścieków [37], a jego kryształy można znaleźć np. w złogach guana, odchodach krów, gnijącym materiale organicznym, a także osadza się w instalacjach i może samoistnie tworzyć kamienie w nerkach ludzkich [38]. Osadzanie struwitu może być ukierunkowane na usuwanie oraz odzyskiwanie ilości jonów NH_4^+ lub PO_4^{3-} ze ścieków. W przypadku odzyskiwania fosforanów proces jest dużo bardziej zrównoważony ze względu na mniejszą ilość potrzebnych reagentów, natomiast jeśli chodzi o azot ze

względem na ograniczoną zawartość Mg^{2+} oraz PO_4^{3-} w stosunku do stężenia NH_4^+ , konieczne jest zwiększenie dawki tych jonów do obróbki ścieków [39].

Najczęściej stosowanymi metodami odzyskiwania struwitu są metody chemicznego wytrącania. Poza nimi istnieją także alternatywne techniki, wykorzystujące ugruntowane zasady elektrochemii, biomineralizacji oraz separacji jonowej. Są one rzadziej wykorzystywane ze względu na to, że wymagają zaawansowanych instalacji, większego zapotrzebowania energetycznego, a także koszty reakcji wzrastają. Poniższa tabela przedstawia znaczące różnice, wyróżniające każdą z metod [40].

Tab 1. Metody wytrącania struwitu [40].

	Wytrącanie chemiczne	Osadzanie elektrochemiczne	Biomineralizacja	Wymiana jonowa
Ograniczenia	<ul style="list-style-type: none"> Współstrącanie zanieczyszczenia w postaci soli, Nieskuteczna krystalizacja z powodu niespełnienia odpowiednich warunków 	<ul style="list-style-type: none"> Współstrącanie zanieczyszczeń, Wykorzystanie kosztownych materiałów, takich jak Pt 	<ul style="list-style-type: none"> Współstrącanie zanieczyszczeń, Wolne wytrącanie 	<ul style="list-style-type: none"> Współstrącanie zanieczyszczeń, Regeneracja żywicy w regularnych odstępach czasu
Zalety	<ul style="list-style-type: none"> Łatwa instalacja, Nie wymaga użycia zaawansowanego sprzętu 	<ul style="list-style-type: none"> Brak konieczności dodawania alkaliów, Jednoczesna produkcja paliwa H_2 	<ul style="list-style-type: none"> Brak zewnętrznego dodatku alkaliów 	<ul style="list-style-type: none"> Szybkie wytrącanie
Zakres metody	Skala komercyjna/ skala laboratoryjna	Skala laboratoryjna	Skala laboratoryjna	Skala laboratoryjna

Istotnym składnikiem wystąpienia reakcji krystalizacji struwitu jest magnez, który jest dodawany jako źródło zewnętrzne, ponieważ w większości ścieków bogatych w składniki odżywcze nie występują odpowiednie ilości magnezu wymagane do wytrącania się struwitu [41]. Powszechnie jako źródło magnezu w postaci roztworu stosuje się $MgSO_4$, $MgCl_2$, MgO , $Mg(OH)_2$ oraz $MgCO_3$, jednak najczęściej do odzyskiwania fosforu używa się $MgSO_4$ oraz $MgCl_2$, ze względu na ich większą rozpuszczalność. Poza tym kolejnym ważnym elementem podczas precypitacji struwitu jest okresowe dodawanie $NaOH$ w celu zwiększenia pH, ponieważ podczas reakcji powstają jony H^+ , które obniżają pH [42], które nie jest korzystne dla formowania się kryształów.

3.1 Wpływ różnych czynników na tworzenie struwitu

Efektywność tworzenia się struwitu zależy od czynników takich jak pH, stosunki oraz stężenie molowe magnezu, amonu i fosforanu, szybkość mieszania, temperatura, a także obecność wapnia w układzie. Struwit może być wytrącany w szerokim zakresie pH od 7 do 11, ale najbardziej odpowiedni zakres o minimalnej rozpuszczalności struwitu mieści się w zakresie od 7,5 do 9 [36]. Zmiana pH wpływa także na powstawanie innych osadów, które mogą rywalizować z struwitem o fosfor na przykład w jednym z badań udowodniono, że gdy pH wynosi między 9 a 10,5, zaczyna się formować hydroksyapatyt ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) w strefie metastabilnej [43, 44].

Stężenia oraz stosunki molowe magnezu, amonu i fosforanu są kluczowe dla wytrącania się struwitu. Wyższy stosunek molowy $Mg^{2+}:PO_4^{3-}$ ma pozytywny wpływ na efektywność usuwania fosforu [36]. W poniższej tabeli zaprezentowano związek między stosunkiem molowym powyżej wspomnianych jonów, a skutecznością usuwania fosforu oraz azotu.

Tab. 2. Wpływ stosunku molowego Mg:NH₄:PO₄ na skuteczność usuwania fosforu oraz azotu [45].

Stosunek molowy Mg:NH ₄ :PO ₄	Procentowa ilość usuniętego PO ₄ ³⁻	Procentowa ilość usuniętego NH ₄ ⁺	Ref.
1:1:1	97,1	86,9	[45]
1,1:1:1	99,2	88,8	
1,2:1:1	99,8	87,5	
1,3:1:1	99,4	87,4	
1,5:1:1	99,9	92,3	
2:1:1	99,5	89,9	

Do badań na rzeczywistych ściekach ilości molowe reagentów powinny być dozowane z nadmiarem w stosunku do wartości zakładanej, ze względu na to, że występują tam również konkurencyjne jony, takie jak Ca²⁺, Na⁺, K⁺, Al³⁺, Fe³⁺, itp. które wchodzić w reakcje z jonami Mg²⁺ oraz PO₄³⁻, zmniejszając ich dostępność do tworzenia struwitu [39]. Obecność jonów wapnia podczas wytrącania struwitu negatywnie wpływa na jakość struwitu pod względem jego morfologii oraz czystości [41]. Wraz ze wzrostem stosunku między jonami wapnia a magnezu, rozmiar kryształów się zmniejsza. Natomiast większe stężenie wapnia w roztworze wpływa na czystość otrzymanego struwitu, tym samym prowadząc do zwiększenia związków Ca-P w roztworze oraz obniżeniem wskaźnika przysycenia struwitu. Powyższe zmiany obserwowano już, gdy stosunek między Ca:Mg wynosił 1:2 [46]. Zaobserwowano także wpływ kwasu humusowego w ściekach na usuwanie fosforanów poprzez strącanie struwitu – skuteczność usuwania spadła z 97,47 % na 80,80 %. Jest to spowodowane tym, że kwas humusowy wykazuje wyższe powinowactwo do jonów Mg²⁺ i NH₄⁺, dzięki czemu powstają kompleksy takie jak [C₃H₅O(COO)₃]₂Mg₂ oraz C₃H₅O(COO)₃(NH₄)₂ [47].

Istotny wpływ na wytrącanie struwitu ma również temperatura. Badania przeprowadzone przez Gonzalez-Morales i wsp. [48] pokazują, że optymalną temperaturą do wytrącania struwitu jest 25°C.

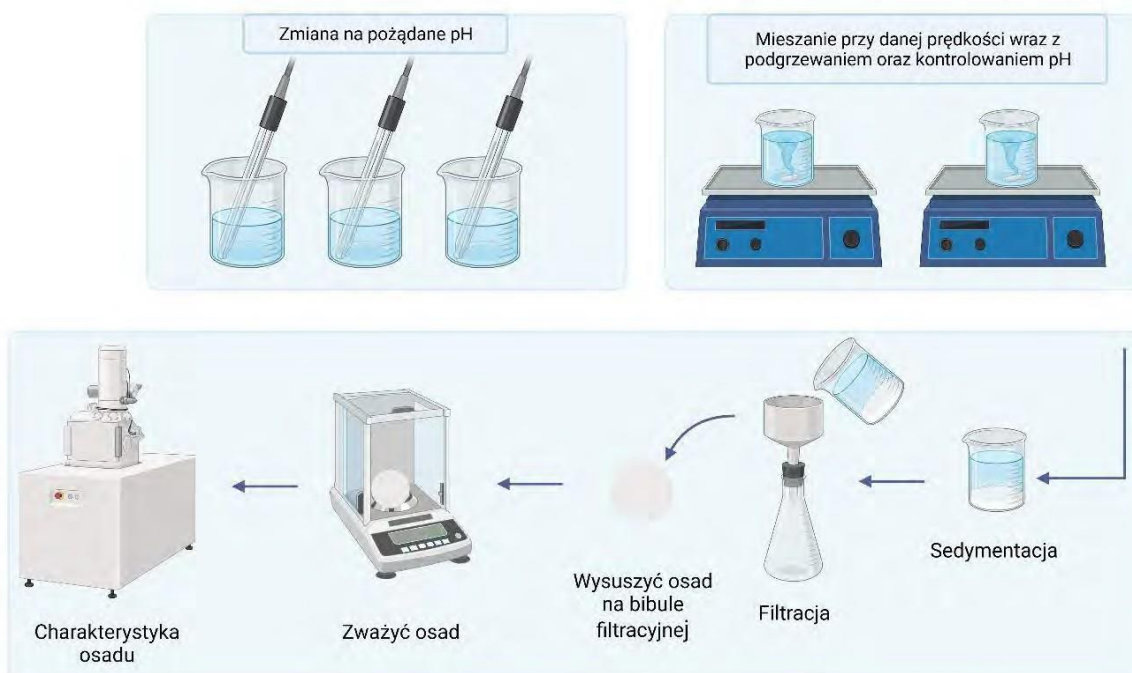
Tab 3. Wpływ temperatury na ilość wytrąconego struwitu [48].

Warunki eksperymentu		Ilość wytrąconego struwitu [mmol]
T [°C]	pH	
20	8	6,2
20	9	7,3
20	10	7,3
25	9	9,7
33	9	8,3
40	9	9,6

3.2 Wpływ pH na wytrącanie struwitu

Testy wpływu pH na wytrącanie struwitu prowadzi się w stałej temperaturze, najlepiej w 25°C, gdyż jest to temperatura optymalna dla strącania struwitu przy różnych poziomach pH. Konieczne jest, aby w trakcie reakcji kontrolować pożądane wartości pH. Czas wytrącania struwitu waha się od 10 do 45 minut, lecz chcąc uzyskać większe kryształy należy przedłużyć czas reakcji, stąd próbki do badania procentowej ilości usuniętego fosforu oraz azotu można pobierać w odstępach czasowych do upływu godziny od początku reakcji. Gonzalez-Morales i in. [48] oceniali wpływ pH na wytrącanie struwitu z supernatantu po odwodnieniu osadów ściekowych [rys. 1].

Stwierdzili oni, że optymalnym pH jest 9, przy którym czystość kryształów wynosiła ponad >70%, a ich przeciętny rozmiar – 84 μm .



Created in **BioRender.com** 

Rys. 1. Procedura doświadczalna w badaniach wpływu pH i temperatury na efektywność wytrącania struwitu [48]

4. Podsumowanie

Odzyskiwanie azotu i fosforu w postaci wiwianitu i struwitu może stanowić alternatywną metodę pozyskiwania tych surowców. Jest to zgodne z założeniami gospodarki obiegu zamkniętego i zasadami zielonej chemii. Priorytetem jest dobranie optymalnych warunków obu tych procesów, aby jak najefektywniej otrzymywać te pierwiastki. Istotne jest również opracowanie metody na skalę technologiczną. Przedstawione w przeglądzie metody wykazały wysoką wydajność pozyskiwania fosforu w postaci wiwianitu. Przeniesienie procesu na skalę przemysłową pozwoliłoby zniwelować problem z niskimi zasobami fosforytów w większości państw oraz umożliwiłoby im uniezależnienie się od obszarów niestabilnych geopolitycznie. Takie rozwiązania stosuje się już w przypadku struwitu, dla którego osiąga się wysokie wydajności usuwania jonów zawierających azot i fosfor. Jest to obiecująca metoda zwłaszcza, gdyby dokonywać testów otrzymanych produktów pod kątem właściwości nawozowych.

Podziękowanie

Dofinansowanie otrzymane w ramach X konkursu finansowania kształcenia zorientowanego projektowo – PBL w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza, temat 107, zgodnie z Zarządzeniem nr 55/2020 Rektora Politechniki Śląskiej z dnia 13 marca 2020 r.

Literatura

[1] Liu H, Hu G, Basar IA, Li J, Lyczko N, Nzihou A, Eskicioglu C. *Phosphorus recovery from municipal sludge-derived ash and hydrochar through wet-chemical technology: A review towards sustainable waste management*, Chemical Engineering Journal, 417:129300. DOI: 10.1016/j.cej.2021.129300, 2021.

- [2] Cordell D, Rosemarin A, Schröder JJ, Smit AL. *Towards global phosphorus security: A systems framework for phosphorus recovery and reuse options*, *Chemosphere*, 84(6):747-758. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.02.032, 2011.
- [3] Mayer BK, Baker LA, Boyer TH, Drechsel P, Gifford M, Hanjra MA, Parameswaran P, Stoltzfus J, Westerhoff P, Rittmann BE. *Total Value of Phosphorus Recovery*, *Environ Sci Technol*, 50(13):6606-6620. DOI: 10.1021/acs.est.6b01239, 2016.
- [4] Alewell C, Ringeval B, Ballabio C, Robinson DA, Panagos P, Borrelli P., *Global phosphorus shortage will be aggravated by soil erosion*, *Nat Commun*, 11(1):4546. DOI: 10.1038/s41467-020-18326-7, 2020.
- [5] Ye Y, Ngo H. H, Guo W, Chang S. W, Nguyen D. D, Varjani S, Nguyen D. P., *Bio-membrane based integrated systems for nitrogen recovery in wastewater treatment: Current applications and future perspectives*, *Chemosphere*, DOI:10.1016/j.chemosphere.2020.12, 2020.
- [6] Van der Hoek J, Duijff R, Reinstra O., *Nitrogen Recovery from Wastewater: Possibilities, Competition with Other Resources, and Adaptation Pathways*, *Sustainability*, 10(12), 4605. DOI:10.3390/su10124605, 2018.
- [7] Miriam van Eekert, Jan Weijma, Nico Verdoes, Fridtjof de Buissonjé, Berend Reitsma, Jooste van den Bulk, Jos van Gastel, *Explorative research on innovative nitrogen recovery*, Stowa, ISBN: 978.90.5773.585.1, 2012.
- [8] Wan Y, Huang Z, Zhou L, Li T, Liao C, Yan X, Wang X., *Bioelectrochemical Ammoniation (BEA) Coupled with Microbial Electrolysis for Nitrogen Recovery from Nitrate in Wastewater*. *Environ, Sci. Technol*, 54, 3002–3011. DOI:10.1021/acs.est.9b05290, 2020.
- [9] Wongkiew S, Hu Z, Lee J. W, Chandran K, Nhan H. T, Marcelino K. R, Khanal S. K. *Nitrogen Recovery via Aquaponics–Bioaponics: Engineering Considerations and Perspectives*, *ACS ES&T Engineering*, 1(3), 326–339. DOI:10.1021/acsestengg.0c00196, 2021.
- [10] Le Corre KS, Valsami-Jones E, Hobbs P, Parsons SA., *Phosphorus Recovery from Wastewater by Struvite Crystallization: A Review*, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39(6): 433-477. DOI: 10.1080/10643380701640573, 2009.
- [11] Rothe, M, Kleeberg, A, Hupfer, M. *The occurrence, identification and environmental relevance of vivianite in waterlogged soils and aquatic sediments*, *Earth-Science Reviews*, 158, 51–64. DOI:10.1016/j.earscirev.2016.04.008, 2016.
- [12] McGowan G, Prangnell J., *The significance of vivianite in archaeological settings*. *Geoarchaeology*, 21(1), 93–111. DOI:10.1002/gea.20090, 2005.
- [13] Jiménez-Robles R, Martínez-Soria V, Izquierdo M, Chen Lo-I, Le Corre Pidou K, McAdam E.J., *Membrane-assisted reactive crystallisation for the recovery of dissolved phosphorus in vivianite form from liquid effluents*, *Separation and Purification Technology*, 2023.
- [14] Ma, M.; Overvest, P.; Hijlkema, A.; Mangold, S.; McCammon, C.; Voegelin, A.; Behrends, T., *Phosphate Burial in Aquatic Sediments: Rates and Mechanisms of Vivianite Formation from Mackinawite*. *Chemical Engineering Journal Advances*, 16, 100565. DOI:10.1016/j.cej.2023.100565, 2023.
- [15] Vuillemin, A.; Friese, A.; Wirth, R.; Schuessler, J. A.; Schleicher, A. M.; Kemnitz, H.; Lücke, A.; Bauer, K. W.; Nomosatryo, S.; Von Blanckenburg, F.; Simister, R. L.; Ordóñez, L. G.; Ariztegui, D.; Henny, C.; Russell, J. M.; Bijaksana, S.; Vogel, H.; Crowe, S. A.; Kallmeyer, J., *Vivianite Formation in Ferruginous Sediments from Lake Towuti, Indonesia*, *Biogeosciences*, 17 (7), 1955–1973 DOI:10.5194/bg-17-1955-2020, 2020.
- [16] Schwid, M. F.; Xiao, S.; Hiatt, E. E.; Fang, Y.; Nolan, M., *Iron Phosphate in the Ediacaran Doushantuo Formation of South China: A Previously Undocumented Marine Phosphate Sink*, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 560, 109993 DOI:10.1016/j.palaeo.2020.109993, 2020.

- [17] Jung, J.; Chung, H.; Ko, Y.-T.; Moon, I.; Suh, Y.; Kim, K., *A Microbial Driver of Clay Mineral Weathering and Bioavailable Fe Source under Low-Temperature Conditions*, *Frontiers in Microbiology* 13. DOI:10.3389/fmicb.2022.980078, 2022.
- [18] Al-Borno, A.; Tomson, M. B., *The Temperature Dependence of the Solubility Product Constant of Vivianite*, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 58 (24), 5373–5378. DOI:10.1016/0016-7037(94)90236-4, 1994.
- [19] Liu, J.; Cheng, X.; Qi, X.; Li, N.; Tian, J.; Qiu, B.; Xu, K.; Qu, D. *Recovery of Phosphate from Aqueous Solutions via Vivianite Crystallization: Thermodynamics and Influence of pH*, *Chemical Engineering Journal*, 349, 37–46. DOI:10.1016/j.cej.2018.05.064, 2018.
- [20] Simbeye, C.; Courtney, C.; Simha, P.; Fischer, N.; Randall, D. G., *Human Urine: A Novel Source of Phosphorus for Vivianite Production*, *Science of the Total Environment*, 892, 164517. DOI:10.1016/j.scitotenv.2023.164517, 2023.
- [21] Yang, X.; Zhang, C.; Zhang, X.; Deng, S.; Cheng, X.; Waite, T. D., *Phosphate Recovery from Aqueous Solutions via Vivianite Crystallization: Interference of FeII Oxidation at Different DO Concentrations and pHs*, *Environmental Science & Technology*, 57 (5), 2105–2117. DOI:10.1021/acs.est.2c06668, 2023.
- [22] Morgan, B.; Lahav, O., *The Effect of pH on the Kinetics of Spontaneous Fe(II) Oxidation by O₂ in Aqueous Solution – Basic Principles and a Simple Heuristic Description*, *Chemosphere*, 68 (11), 2080–2084. DOI:10.1016/j.chemosphere.2007.02.015., 2007.
- [23] Li, C.; Sheng, Y., *Organic Matter Affects Phosphorus Recovery during Vivianite Crystallization*, *Water Science and Technology*, 83 (8), 2038–2050. DOI:10.2166/wst.2021.112, 2021.
- [24] Zhang, C.; Hu, D.; Yang, R.; Liu, Z., *Effect of Sodium Alginate on Phosphorus Recovery by Vivianite Precipitation*, *Journal of Environmental Sciences*, 93, 164–169. DOI:10.1016/j.jes.2020.04.007, 2020.
- [25] Prot, T.; Wijdeveld, W. K.; Eshun, L. E.; Dugulan, A. I.; Goubitz, K.; Korving, L.; Van Loosdrecht, M. C. M., *Full-Scale Increased Iron Dosage to Stimulate the Formation of Vivianite and Its Recovery from Digested Sewage Sludge*, *Water Research*, , 182, 115911. DOI:10.1016/j.watres.2020.115911, 2020.
- [26] Li, C.; Sheng, Y.; Xiao, L., *Phosphorus Recovery from Sludge by pH Enhanced Anaerobic Fermentation and Vivianite Crystallization*, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (1), 104663. DOI:10.1016/j.jece.2020.104663, 2021.
- [27] Cheng, X.; Wang, J.; Chen, B.; Wang, Y.; Liu, J.; Liu, L. Effectiveness of Phosphate Removal during Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge by Dosing Iron(III). *Journal of Environmental Management*, 193, 32–39. DOI:10.1016/j.jenvman.2017.02.009, 2017.
- [28] Cao, J.; Wu, Y.; Zhao, J.; Jin, S.; Aleem, M.; Zhang, Q.; Fang, F.; Xue, Z.; Luo, J., *Phosphorus Recovery as Vivianite from Waste Activated Sludge via Optimizing Iron Source and pH Value during Anaerobic Fermentation*, *Bioresource Technology*, 293, 122088. DOI:10.1016/j.biortech.2019.122088, 2019.
- [29] Shu, W.; An, J.; Wan, Y.; Du, Q.; Wang, X.; Cheng, X.; Li, N., *Phosphorus Competition in Bioinduced Vivianite Recovery from Wastewater*, *Environmental Science & Technology*, 52 (23), 13863–13870. DOI:10.1021/acs.est.8b03022, 2018.
- [30] Wijdeveld, W. K.; Prot, T.; Sudintas, G.; Kuntke, P.; Korving, L.; Van Loosdrecht, M. C. M. Pilot-Scale, *Magnetic Recovery of Vivianite from Digested Sewage Sludge*, *Water Research*, 212, 118131. DOI:10.1016/j.watres.2022.118131, 2022.
- [31] Chen W.; Haque Md. A.; Lu T.; Aierzhati, A.; Reimonn, G., *A Perspective on Hydrothermal Processing of Sewage Sludge*, *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 14, 63–73. DOI:10.1016/j.coesh.2020.02.008, 2020.
- [32] Wang, Q.; Jung, H.; Wan, B.; Liu, P.; Yang, P.; Tang, Y., *Transformation Kinetics of Phosphorus and Nitrogen in Iron-Rich Sewage Sludges during Hydrothermal Treatment and Recovery of Nutrients from Process Water*, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9 (31), 10630–10641. DOI:10.1021/acssuschemeng.1c03452, 2021.

- [33] Wang, Q.; Liu, X.; Jung, H.; Zhao, S.; Pavlostathis, S. G.; Tang, Y., *Effect of Prestage Hydrothermal Treatment on the Formation of Struvite vs Vivianite during Semicontinuous Anaerobic Digestion of Sewage Sludge*, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 9 (27), 9093–9105. DOI:10.1021/acssuschemeng.1c02638, 2021.
- [34] Ru, W.; Liu, M.; Zhang, M.; Abbas, G.; Yuan, L., *An Iron-Air Fuel Cell System towards Concurrent Phosphorus Removal and Resource Recovery in the Form of Vivianite and Energy Generation in Wastewater Treatment: A Sustainable Technology Regarding Phosphorus*, Science of the Total Environment, 791, 148213. DOI:10.1016/j.scitotenv.2021.148213, 2021.
- [35] Czajkowska J., Siwiec T., *Krystalizacja struwitu ze ścieków syntetycznych w instalacji doświadczalnej w warunkach przepływowych*. Przegląd Naukowy. Inżynieria i Kształtowanie Środowiska, 20, 130-139, 2011.
- [36] Shokouhi, A. *Phosphorus Removal from Wastewater through Struvite Precipitation. Master Thesis, Norwegian University of Life Sciences, Faculty of Environmental Sciences and Natural Resource Management, 2017.*
- [37] Dhakal, S., *A laboratory study of struvite precipitation for phosphorus removal from concentrated animal fated animal feeding operation wastewater ation wastewater*, Spring, 2008.
- [38] Le Corre KS, Valsami-Jones E, Hobbs P, Parsons SA., *Phosphorus Recovery from Wastewater by Struvite Crystallization: A Review*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 39(6): 433-477. DOI: 10.1080/10643380701640573, 2009.
- [39] Siciliano A, Limonti C, Curcio GM, Molinari R., *Advances in Struvite Precipitation Technologies for Nutrients Removal and Recovery from Aqueous Waste and Wastewater*, Sustainability; 12(18):7538. DOI:10.3390/su12187538, 2020.
- [40] Katakai, S., West, H., Clarke, M., & Baruah, D. C., *Phosphorus recovery as struvite from farm, municipal and industrial waste: Feedstock suitability, methods and pre-treatments*, Waste Management, 49, 437–454. DOI:10.1016/j.wasman.2016.01.003, 2016.
- [41] Enyemadze I, Momade F.W.Y., Kwarteng S.O., Essandoh H. *Phosphorus recovery by struvite precipitation: a review of the impact of calcium on struvite quality*. Journal of Water, Sanitation and Hygiene for Development, 11 (5): 706–718. DOI:10.2166/washdev.2021.078, 2021.
- [42] Krishnamoorthy, N., Dey, B., Unpaprom, Y., Ramaraj, R., Maniam, G. P., Govindan, N., Paramasivan, B., *Engineering principles and process designs for phosphorus recovery as struvite: A comprehensive review*. Journal of Environmental Chemical, 9(5) DOI: 10.1016/j.jece.2021.105579, 2021.
- [43] Ryu, H.-D., Choo, Y.-D., Kang, M.-K., & Lee, S.-I., *Integrated Application of Struvite Precipitation and Biological Treatment in Treating Autothermal Thermophilic Aerobic Digestion Supernatant Liquid*, Environmental Engineering Science, 31(4), 167–175. DOI:10.1089/ees.2013.0313, 2014.
- [44] Li, B., Huang, H. M., Boiarkina, I., Yu, W., Huang, Y. F., Wang, G. Q., & Young, B. R., *Phosphorus recovery through struvite crystallisation: Recent developments in the understanding of operational factors*, Journal of Environmental Management, 248, 109254. DOI:10.1016/j.jenvman.2019.07.025, 2019.
- [45] Daegi, K., Kyung Jin, M., Kwanyong, L., Min Sung, Y., Ki Young, P., *Effects of pH, molar ratios and pre-treatment on phosphorus recovery through struvite crystallization from effluent of anaerobically digested swine wastewater*, Environmental Engineering Research, 22(1): 12-18. DOI:10.4491/eer.2016.037, 2017.
- [46] Liu, X., & Wang, J., *Impact of calcium on struvite crystallization in the wastewater and its competition with magnesium*, Chemical Engineering Journal, 378, 122121. DOI:10.1016/j.cej.2019.122121, 2019.
- [47] Wu J, Li Y, Xu B, et al. *Effects of Physicochemical Parameters on Struvite Crystallization Based on Kinetics*, Int J Environ Res Public Health, 19(12):7204. DOI:10.3390/ijerph19127204, 2022.

[48] González-Morales C., Fernández B., Molina F.J., Naranjo-Fernández D., Matamoros-Veloza A., Camargo-Valero M.A., *Influence of pH and Temperature on Struvite Purity and Recovery from Anaerobic Digestate*, Sustainability, 13(19):10730. DOI:10.3390/su131910730, 2021.

Wpływ naturalnych ruchów fal na uwalnianie mikroplastiku do środowiska oraz ryzyko spowodowane obecnością jego cząstek w zbiornikach wodnych.

Karolina Żbikowska^{1,3}, Krzysztof Będkowski^{1,4}, Martyna Stasz^{1,5}, Marta Kalyta^{2,6}, Alicja Kalyta^{2,7}, Witold Nocoń^{1,8}, Edyta Kudlek^{1,9}, Katarzyna Moraczewska-Majkut^{1,10}

¹Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice; ²Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, ul. Ks. Marcina Strzody 9, 44-100 Gliwice; ³kz301189@student.polsl.pl, ⁴kb302264@student.polsl.pl, ⁵martsta049@student.polsl.pl, ⁶mk301173@student.polsl.pl, ⁷ak301172@student.polsl.pl, ⁸witold.k.nocon@polsl.pl, ⁹edyta.kudlek@polsl.pl, ¹⁰katarzyna.moraczewska-majkut@polsl.pl

Streszczenie

W artykule scharakteryzowano powszechność jak i właściwości tworzyw sztucznych. Ukazano, w jaki sposób z takich materiałów mogą być wymywane nie tylko cząstki mikroplastiku, ale także różne szkodliwe substancje chemiczne. Przedstawiono również trudności w rozkładzie biologicznym, potencjalną toksyczność oraz zagrożenia wynikające z obecności mikrocząstek polimerów w środowisku. Przeprowadzono badania, mające na celu sprawdzić, jaki wpływ mają naturalne ruchy fal morskich na uwalnianie mikroplastików do środowiska z przedmiotów codziennego użytku, uwzględniając także ocieranie badanego materiału o ziarna piasku. W tym celu zasymulowano warunki panujące na plażach. Opisano także potencjalne metody zapobiegania zanieczyszczeniu środowiska naturalnego tworzywami sztucznymi, a co za tym idzie, także wymywanym z nich mikroplastikiem.

Słowa kluczowe: mikroplastik, tworzywa sztuczne, toksyczność, fale morskie, recykling

1. Wstęp

Każdego roku wytwarzane są miliony ton plastiku. Ze względu na swoją wysoką wytrzymałość, lekkość, odporność na czynniki chemiczne i fizyczne, a jednocześnie - niskie koszty produkcji, tworzywa sztuczne znajdują zastosowanie w szerokim zakresie działalności człowieka. Jest to powodem, dla którego materiały te są produkowane są na ogromną skalę. Opakowania produktów spożywczych, farmaceutyków lub kosmetyków, zabawki, sprzęty elektroniczne, farby, a także wiele innych przedmiotów codziennego użytku wykonane jest z plastiku lub charakteryzuje się obecnością tego materiału [1]. Także wiele gałęzi przemysłu, bez obecności plastiku, nie miałyby prawa istnieć. Mimo ogromnej ilości zalet, niestety, taka kolej rzeczy skutkuje wciąż wzrastającą ilością nieulegających biodegradacji odpadów w środowisku. Mimo zwiększania świadomości społeczeństwa w tym temacie, wciąż stosunkowo mała ilość tworzyw sztucznych trafia do recyklingu. Niewłaściwa utylizacja tych odpadów powoduje, że większość z nich trafia nie tylko na ogromne wysypiska śmieci, ale też m.in. do rzek, jezior, mórz czy oceanów [2]. Warunki środowiskowe, takie jak wiatr bądź opady deszczu lub śniegu, mogą być prekursorem w przenoszeniu plastiku, pochodzącego nie tylko z błędnego zagospodarowywania odpadami. Transportowane w taki sposób są również cząstki tworzyw sztucznych biorące się m.in., ze ścierania opon podczas jazdy samochodem [3], wszelakich procesów produkcji plastikowych akcesoriów codziennego życia [4], czy też innych procesów przemysłowych, takich jak budownictwo lub produkcja maszyn bądź środków transportu [5]. Warunki środowiskowe, promieniowanie słoneczne, czy też naturalne ruchy fal wodnych, mogą powodować rozkład obecnych w zbiornikach wodnych plastikowych tworzyw. Takie działanie skutkuje powstawaniem mikroplastików - niewielkich cząstek plastiku o średnicy mniejszej niż 5 mm [6]. Pochodzą one głównie z polimerów, takich jak: polistyren (PS), politereftalan etylenu (PET), polietylen (PE), polipropylen (PP), bądź polichlorek winylu (PVC). Zanieczyszczenia mogą być też skutkiem rozpadu innych związków, m.in. nylonu lub szkła akrylowego. Wraz z biegiem czasu, wskutek degradacji tworzyw sztucznych, wzrasta ilość pochodzących z nich mikrocząstek, które następnie są uwalniane do środowiska. W zbiornikach wodnych istnieje wysokie prawdopodobieństwo połknięcia tych cząstek przez organizmy w nich żyjące.

Mikroplastiki, jako ciała obce, mogą dostawać się do narządów i zaburzać wszelakie funkcje życiowe. Zagrozeniem są również substancje chemiczne wymywane z tworzyw sztucznych, które również mogą się charakteryzować toksycznym działaniem. Ponadto, badania wykazują, że mikroplastiki unoszące się w wodach morskich i oceanach są zdolne do absorpcji toksycznych związków organicznych, znacząco zwiększając ich potencjalną szkodliwość [7].

2. Niebezpieczeństwo związane z obecnością plastiku oraz mikroplastiku w środowisku

2.1. Problem naturalnego rozkładu tworzyw sztucznych

Większość naturalnych polimerów, które kiedyś były powszechnie używane, zostało zastąpione przez tworzywa sztuczne z powodu ich wysokiej trwałości i dostępności. Jednak to, co wydawało się dobrym rozwiązaniem, z czasem okazało się problemem z powodu ogromnego wykorzystania polimerów i nadmiernych ilości wytworzonego plastiku, co także doprowadziło do niewłaściwej utylizacji tego materiału. Naturalny rozkład trwa stosunkowo długo, co prowadzi do gromadzenia się plastików praktycznie w każdym środowisku [8]. W naturalnym środowisku, zanim całkowicie zdegradują, potrzeba ponad 50 lat. Natomiast, jeśli zostaną wyrzucone do oceanu - ze względu na niższą temperaturę i brak tlenu, rozkład może trwać nawet przeszło setki lat. Niestety, nawet po upływie czasu, biodegradacja plastiku nie jest bezpiecznym procesem dla środowiska [9]. Tworzywa sztuczne oparte na politereftalanie etylenu (PET) charakteryzują się wysokim stopniem krystaliczności (30–50%), co jest jednym z głównych powodów ich wolnego tempa mikrobiologicznej degradacji. Plastik, który dociera do ekosystemów morskich, może przetrwać lata, a ostatecznie rozpada się, prowadząc do powstania mikroplastików [10]. Ostatnie badania tempa degradacji i czasu trwania kilku rodzajów plastików w środowisku naturalnym, wykazały, że plastikowe torby wykonane z polietylenu o niskiej gęstości (o grubości 100 μm) i butelki z polietylenu o dużej gęstości (o grubości 500 μm) w środowisku morskim mają czasy połowicznego rozpadu wynoszące odpowiednio 3, 4 i 58 lat [11]. Na naturalne procesy biodegradacji bardzo odporne są polimery pochodzące z ropy naftowej, takie jak polietylen (PE), PET, poliuretan (PU), polistyren (PS), polipropylen (PP) i chlorek poliwinylowy (PVC).

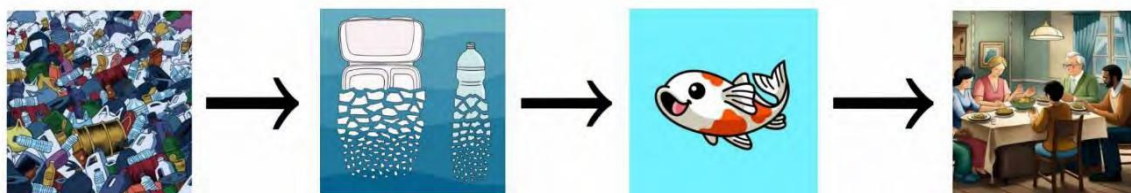
2.2. Zagrożenia związane z obecnością mikroplastików w środowisku

Mikroplastiki w środowisku przyciągnęły dużo uwagi i stały się popularnym obszarem badań [12]. Są powszechnie obecne w ekosystemach wodnych ze względu na swoje właściwości takie jak niska gęstość, stabilność chemiczna i łatwość rozprzestrzeniania się. Zmienne pH w oceanie potencjalnie może zmienić chemiczną równowagę mikroplastików, zwiększając lub zmniejszając szybkość uwalniania substancji chemicznych z ich powierzchni, co czyni polietylen, który obecnie uważany jest za nieszkodliwy, potencjalnie szkodliwym w niedalekiej przyszłości [13]. Ze względu na swoje niewielkie rozmiary, mikroplastiki łatwo przedostają się do wnętrza istot wodnych, głównie, gdy są spożywane [14]. To powoduje zmiany fizjologiczne u zwierząt, co ostatecznie wpływa na ludzi poprzez łańcuch pokarmowy. Istnieje znaczne ryzyko przeniesienia małych cząstek plastiku do ludzkiego ciała [15]. Przeprowadzono badania, które wykazały obecność mikroplastików w wodzie z kranu, soli morskiej i wodzie butelkowanej [16]. Znalaziono je także w ludzkim kale [17] i łożysku [18]. Stanowią one poważne zagrożenie dla organizmów wodnych na całym świecie. Dodatkowo adsorpcja szkodliwych zanieczyszczeń, w tym metali ciężkich i związków organicznych, potęguje ich negatywne działanie. W rezultacie mikroplastiki zagrażają nie tylko toksycznością w formie fizycznej (spowodowanej spożyciem i następującym wpływem na organy) a również toksycznością chemiczną, co zdecydowanie zwiększa ich szkodliwość [19].

2.3. Toksyczność substancji wymywanych z mikroplastiku

W procesie produkcji tworzyw sztucznych, dodawane są do nich różne substancje chemiczne. Mogą to być takie związki jak: ftalany, bisfenol A, bromowane środki zmniejszające palność, związki cynoorganiczne i wiele innych, o mniejszym lub większym stopniu zagrożenia. Pozwalają one na zachowanie trwałości, elastyczności oraz odporności tworzyw syntetycznych na warunki środowiska. Niektóre z tych dodatków powodują także większą odporność na rozkład plastiku. Niestety, substancje te często nie są chemicznie związane z tworzywem, przez co mają tendencję do wypłukiwania się z materiału po kontakcie z wodą lub tłuszczem. Ich migracja do środowiska naturalnego powoduje, że mogą one być przenoszone na żywność lub organizmy żywe. Następnym tego zjawiska jest możliwa akumulacja związków chemicznych w tkankach i narządach, co ma negatywny wpływ na

środowisko oraz na prawidłowy rozwój oraz funkcjonowanie nie tylko zwierząt, ale także ludzi. Substancje te mogą zaburzać pracę układu odpornościowego oraz hormonalnego człowieka, a także uszkadzać układ rozrodczy. Skutkuje to negatywnym wpływem na pracę metabolizmu, reakcje odpornościowe, czy też rozwój organów, co następnie może powodować zarówno przewlekłe choroby, jak i stałe problemy zdrowotne, a nawet przedwczesną śmierć [20]. Problem w obecności substancji wymywanych z mikroplastiku można też dostrzec przy zaburzeniu wzrostu i rozwoju roślin. Przede wszystkim, związki te negatywnie wpływają na zatrzymywanie wody w glebie. Ma to przełożenie na zmniejszenie zdolności kiełkowania i rozwoju roślin, co może prowadzić do osłabienia i zmniejszenia plonów [21].



Rys. 1. Obieg mikroplastiku w środowisku [opracowanie własne]

3. Przeprowadzenie badań dotyczących oddziaływania naturalnych ruchów fal morskich na wymywanie mikroplastiku z tworzyw sztucznych.

Na plażach znajdują się miliony ton śmieci, pozostawione głównie przez turystów. Odpady te nie trafiają do utylizacji, lecz często są transportowane bezpośrednio do zbiornika wodnego. Bardzo duża ich część jest wykonana z plastiku, przez co nad morzem prawdopodobieństwo wymywania się mikroplastików z przeróżnych tworzyw sztucznych jest ogromne [22].

3.1 Przygotowanie próbek do badań

Aby jak najlepiej odwzorować warunki naturalnego brzegu morza, początkowo pobrane zostały próbki piasku z plaży na Półwyspie Helskim. Żeby sprawdzić, czy naturalne ruchy fal powodują wymywanie mikroplastików z tworzyw sztucznych, przygotowano kilka przedmiotów, które mogą być klasyfikowane jako powszechne odpady generowane w obszarach turystycznych nad brzegiem wód. Przedmioty te zostały wykonane z następujących materiałów: polipropylenu, polietylenu, octanu celulozy, polichloru winylu oraz poliuretanu. Pobrany uprzednio piasek rozdzielono do odpowiedniej ilości różnych naczyń, a następnie w każdym z nich umieszczono po jednym z wyżej wymienionych obiektów. Próbkę zalano wodą wodociągową, po czym szczelnie zamknięto i umieszczono w wytrząsarce na określony czas.

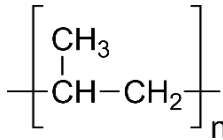
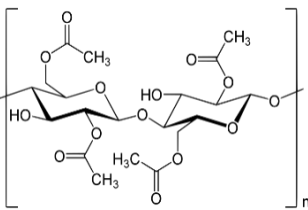
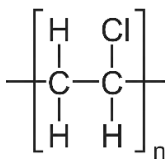
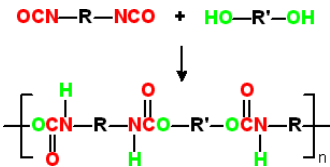
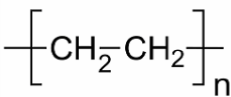
3.2 Przebieg doświadczenia

Początkowo zmierzona została częstotliwość uderzania fal o brzeg morza. Wynik wynosił 1 uderzenie na 4 sekundy. Informacja ta została wykorzystana w późniejszym cyklu badań, w celu symulacji warunków ciągłego ruchu wody morskiej. Po umieszczeniu próbek na wytrząsarce, sprzęt był włączony nieprzerwanie przez 54 godziny, przy prędkości wstrząsów ustalonej na 200 uderzeń na minutę, co odpowiadało miesiącu falowania w rzeczywistości. Po upływie wymaganego czasu, ciekłą część każdej z gotowych próbek przesączono przez saszki membranowe z wykorzystaniem pompy próżniowej wytwarzającej podciśnienie rzędu -0,8 bar. Następnie saszki, wraz z uzyskanym po przesączeniu materiałem, przeanalizowano pod mikroskopem w celu zidentyfikowania cząsteczek mikroplastiku, które mogły zostać zatrzymane na sączku. W celu symulacji proporcjonalnie dłuższego czasu falowania wody, doświadczenie przeprowadzono ponownie na tych samych próbkach. W badaniach brano pod uwagę tylko mechaniczne oddziaływanie piasku i ruchów fal na materiały z tworzyw sztucznych, z pominięciem parametrów takich jak temperatura otoczenia, zmienna szybkość wiatru, obecność promieniowania UV, oraz zasolenie wody. Nie uwzględniono również obecności organizmów wodnych.







4. Wyniki badań

4.1 Przedstawienie wyników badań

Tab. 1.: Tabelaryczne zestawienie wyników przeprowadzonych badań

Badany materiał	Czas wytrząsania [h]	Symulowany czas falowania [dni]	Obecność mikroplastików
Polipropylen 	54	30	Brak
	108	60	Brak
	162	90	Brak
Octan celulozy 	54	30	Brak
	108	60	Brak
	162	90	Brak
Polichlorek winylu 	54	30	Obecny
	108	60	Obecny
Poliuretan 	54	30	Obecny
Polietylen: Gruby materiał 	54	30	Obecny
	108	60	Brak
Polietylen: Cienki materiał (wzór chemiczny j.w.)	54	30	Obecny

Tab. 2.: Dokumentacja fotograficzna pozytywnych wyników

Materiał	Próbka użyta do badań	Wyniki
Poliuretan	 <p data-bbox="443 719 707 745">Rys. 2.: Materiał z poliuretanu</p>	 <p data-bbox="922 719 1297 745">Rys. 3.: Wymyty mikroplastik z poliuretanu</p>
Polichlorek winylu (PVC)	 <p data-bbox="443 1216 834 1243">Rys. 4.: Materiał z polichloroku winylu (PVC)</p>	 <p data-bbox="922 1216 1361 1243">Rys. 5.: Wymyty mikroplastik z polichloroku winylu</p>
Polietylen (PE) Gruby materiał	 <p data-bbox="443 1727 746 1753">Rys. 6.: Materiał z polietylenu (PE)</p>	 <p data-bbox="922 1727 1297 1753">Rys. 7.: Wymyty mikroplastik z polietylenu</p>

4.2. Dyskusja wyników

W powyższej tabeli znajdują się zdjęcia przedstawiające efekty przeprowadzonych badań. Nie wszystkie materiały wykazały podatność na wymywanie mikroplastiku pod wpływem ruchów fal. Pomimo długiego czasu falowania materiały takie jak octan celulozy i polipropylen nie uwolniły żadnej ilości mikroplastiku, co czyni je najbardziej trwałymi materiałami które zostały zbadane. Najmniej odpornymi na czynniki mechaniczne materiałami okazały

się być poliuretan oraz polichlorek winylu, z których uwolniła się największa ilość mikroplastiku. Działanie innych czynników zewnętrznych, takich jak temperatura, promieniowanie UV czy procesy mikrobiologiczne mają znaczący wpływ przy uwalnianiu cząstek mikroplastiku w naturalnych warunkach [31]. Wskazuje to na fakt, że mikroplastik z odpadów plastikowych może uwalniać się również w środowiskach słodkowodnych, co stanowi poważne zagrożenie dla obecnych tam ekosystemów poprzez zaburzenie rozwoju małych organizmów żywych żyjących w takim środowisku [32].

5. Możliwości zapobiegania przedostawania się do środowiska mikroplastiku pochodzącego z wybranych źródeł

5.1. Utylizacja odpadów z tworzyw sztucznych

Zarządzanie odpadami z tworzyw sztucznych to coraz większy problem dla ekosystemów i globalnej gospodarki. Szacuje się, że od początku plastikowej ekspansji w latach 50. XX wieku do dzisiaj jego roczna produkcja wzrosła niemal 230-krotnie. W 2019 roku na świecie wyprodukowano 460 mln ton plastiku. Szacuje się, że do 2050 roku produkcja tworzyw sztucznych może przekroczyć nawet miliard ton rocznie. [23]

W przypadku tworzyw sztucznych istnieją trzy możliwości ich zagospodarowania [24].

5.1.1. Recykling mechaniczny

Pojęcie to oznacza mechaniczne rozdrabnianie i sortowanie zużytych tworzyw sztucznych do postaci regranulatu lub recyklatu, które nadają się do ponownego przetworzenia. Struktura chemiczna pozostaje praktycznie niezmienną. Rozdrobnione do niewielkich rozmiarów plastikowe cząstki są czyszczone i rozdzielane na różne frakcje. Recykling mechaniczny stosuje się, jeśli odzyskiwane tworzywa są czyste i jednorodne.

Recyklingowi mechanicznemu można poddać wszystkie rodzaje tworzyw termoplastycznych bez pogorszenia właściwości materiału. Obecnie jest to główna metoda recyklingu w Europie pozwalająca na zagospodarowanie ponad 99% tych odpadów.

Dobrym przykładem takiego procesu jest recykling mechaniczny zużytych butelek PET, folii przemysłowych czy ram okiennych z PVC [24].

5.1.2. Recykling surowcowy

Jest to rozkład tworzywa pod wpływem temperatury lub w następstwie reakcji chemicznej na składniki podstawowe, z których powstało tworzywo. Otrzymane w ten sposób substancje chemiczne to przede wszystkim ciekłe węglowodory lub gazy, z których następnie można wyprodukować nowe tworzywa lub inne surowce chemiczne. Recykling surowcowy to rozwiązanie odpowiednie w przypadku zmieszanych różnych rodzajów tworzyw lub odpadów plastikowych zanieczyszczonych innymi substancjami.

W recyklingu surowcowym wykorzystuje się wiele metod i technologii, opartych m.in. na pirolizie, gazyfikacji czy wytopie redukcyjnym w piecach hutniczych, a także rozwijanej obecnie metody depolimeryzacji, w której ze zużytych materiałów polimerowych otrzymuje się z powrotem monomery. W technologiach tych wykorzystuje się wstępnie przygotowane odpady z tworzyw sztucznych – pochodzące zarówno z gospodarstw domowych, jak i z bardziej złożonych wyrobów (odpady ze zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego czy pojazdów wycofanych z eksploatacji) [24].

5.1.3. Odzysk energii

Odzysk energii to metoda zagospodarowania odpadów tworzyw sztucznych uzupełniająca recykling, umożliwiającą pełne wykorzystanie potencjału odpadów do produkcji energii i ciepła.

Polega on na spalaniu odpadów z tworzyw sztucznych z równoczesnym produkowaniem energii elektrycznej, wytwarzaniem pary wodnej lub energii dla potrzeb grzejnictwa. Odzysk energii jest szczególnie wskazany w przypadku zmieszanych i/lub zanieczyszczonych frakcji odpadów z tworzyw sztucznych.

Także i w tym przypadku stosuje się zarówno zmieszane odpady z gospodarstw domowych, jak i pochodzące z unieszkodliwiania zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego oraz pojazdów wycofanych z eksploatacji.

Przykładami takich instalacji są spalarnie odpadów komunalnych, a także cementownie oraz zakłady przemysłu papierniczego (produkcja celulozy i wiskozy) [24].

5.2. Mikrowłókna z materiałów syntetycznych

Główne źródło mikroplastiku w oceanach stanowią tkaniny syntetyczne (szacuje się, że aż 35%). W wyniku prania tkanin syntetycznych, co roku do oceanu trafia około 2,2 miliona ton mikrowłókien. Oprócz zwykłej odzieży różne tekstylia domowe, takie jak zasłony, dywany, materace, poduszki i obrusy, w zauważalny sposób przyczyniają się do uwalniania fragmentów włókien. Ilość mikrowłókien uwalnianych podczas prania wynosi od 124 do 308 mg na kg pranej tkaniny, w zależności od rodzaju pranej odzieży, co odpowiada liczbie mikrowłókien wahającej się od 640 000 do 1 500 000. Uwalniane mikrowłókna trafiają do ścieków i powodują zanieczyszczenie wód gruntowych. Z tego powodu powinniśmy ograniczyć kupowanie ubrań i produktów, w których skład wchodzi włókna syntetyczne takie jak: poliester, elastan czy poliamid [25].

Rozsądnym rozwiązaniem może okazać się wybór odzieży z naturalnych tkanin takich jak len lub organiczna bawełna. Ubrania z materiałów syntetycznych należy prać tylko, gdy to konieczne, ustawiając wirowanie na jak najmniejsze obroty.

5.3. Mikroplastik w kosmetykach

Kolejnym ze źródeł mikroplastiku, z którym spotykamy się na co dzień są kosmetyki. Mikroplastik można znaleźć np. w pastach do zębów, kremach, peelingach, mydłach, szamponach, żelach pod prysznic i balsamach. Mimo że mikroplastik zawarty w kosmetykach nie jest uważany za substancję toksyczną, stanowi on źródło zanieczyszczeń naszej planety.

Gdy spłukujemy z ciała kosmetyki, drobinki mikroplastiku w nim zawarte dostają się do ścieków, a następnie do wód gruntowych, mórz i oceanów, skąd w łatwy sposób mogą dostać się do organizmów zwierząt morskich.

W ten sposób mikroplastik staje się częścią łańcucha pokarmowego i jego cząsteczki mogą trafić do organizmu ludzkiego. Aby tego uniknąć, powinniśmy w największym stopniu ograniczyć używanie kosmetyków zawierających mikroplastik [26].

Mikroplastik w kosmetykach kryje się pod takimi nazwami jak:

- Crosspolymer, Acrylates Copolymer – kopolimery akrylowe, zapobiegające rozwarstwianiu się kosmetyków. Występowanie: kremy, tusze do rzęs, odżywki do włosów,
- Polyethylene, Polypropylene – właściwości ściernie. Występowanie: peelingi, pasty do zębów,
- Terephthalate i Polyester – stabilizator. Występowanie: odżywki do włosów i paznokci,
- Polyurethane, Polyurethane-2, Polyurethane-14, Polyurethane-35 – środek do utrwalania fryzur. Występowanie: lakiery, pianki i inne produkty do stylizacji włosów,
- Polyamid, Nylon-6, Nylon-12, Nylon-66 – łatwiejsze rozproszanie kosmetyku na skórze. Występowanie: podkłady, bazy pod make-up, kremy BB [27].

5.4. Ścieranie się opon źródłem mikroplastiku

Zużycie opon jest jednym z głównych źródeł zanieczyszczeń mikroplastikami [28].

Cząsteczki zużyte w oponach mogą mieć negatywny wpływ na zwierzęta morskie (i w konsekwencji również na ludzi), ponieważ mogą przedostać się do wód powierzchniowych poprzez spływ z nawierzchni dróg, odprowadzanie ścieków, a nawet transport drogą powietrzną.

Szacuje się, że co roku na całym świecie na skutek ścierania się opon samochodowych do środowiska przedostaje się 6,1 mln ton mikroplastiku [29] (z czego 1,8 mln ton w samych Stanach Zjednoczonych [30]). Z tego powodu, jeśli tylko jest taka możliwość, warto rozważyć poruszanie się komunikacją publiczną, co zniweluje przedostawanie się do środowiska mikroplastików z opon.

6. Podsumowanie

W skali światowej produkcja plastiku jest niewyobrażalnie duża, przede wszystkim ze względu na niską cenę, lekkość, odporność na wiele czynników chemicznych i fizycznych oraz wciąż rosnące spektrum zastosowań. Szeroka dostępność tego materiału często skutkuje niewłaściwym jego gospodarowaniem. Prowadzi to do powstawania znacznej ilości śmieci. Ogromna ilość odpadów z tworzyw sztucznych, które znajdują się w środowisku, trafia do mórz i oceanów. Jest to powodem, dla którego na powierzchniach zbiorników wodnych powstają ogromne “plamy śmieci”, osiagające nieraz powierzchnię kilku tysięcy km². Duża część tych odpadów kumuluje się także nad brzegami, zarówno wód słonych, jak i śródlądowych. W trakcie przybrzeżnego falowania, dochodzi nie tylko do kontaktu tych odpadów z wodą, ale także m.in. z ziarnami piasku. Przeprowadzone przez nas badania wykazują, że ruch fal oraz kontakt polimerów z piaskiem bardzo często powoduje erozję powierzchni tworzyw sztucznych, a co za tym idzie – wymywanie z nich mikroplastików. Badania dowiodły, że popularne materiały, takie jak poliuretan, polichlorek winylu i polietylen są podatne na rozkład w obecności piasku oraz ruchów fal. W taki sposób istnieje bardzo wysokie prawdopodobieństwo połknięcia niedostrzegalnych gołym okiem cząsteczek tworzyw sztucznych przez organizmy wodne. Zaburza to nie tylko wzrost, rozwój i prawidłowe funkcjonowanie osobników żyjących w rzekach, morzach i oceanach. Zgodnie z kolejnością łańcucha pokarmowego, cząstki mikroplastiku mogą być wprowadzane do organizmów ludzkich, również niosąc ze sobą szereg negatywnych konsekwencji i wpływu na zdrowie. Poprzez dostawanie się do organów oraz krwioobiegu, mogą nieść ze sobą niewyobrażalne spustoszenie w organizmie. Warto zwrócić uwagę, że problemem są nie tylko małe cząsteczki plastiku, ale także substancje chemiczne, które się z nich wymywają. Ich dokładne działanie wciąż nie jest do końca znane, dlatego niezbędne jest dalsze prowadzenie badań, aby zyskać jak najobszerniejszą wiedzę w tym kierunku. Uwalnianie mikroplastików do środowisk wodnych musi być skutecznie kontrolowane ze względu na liczne negatywne skutki związane z ich występowaniem. Badania opisują różne metody pomiaru mikroplastików ale istotne jest, aby móc porównywać dane z różnych badań, monitorować zanieczyszczenie i chronić biologiczną integralność ekosystemów wodnych.

Wpływ mikroplastików na nasz ekosystem jest znacznie bardziej niebezpieczny niż sądzono, w związku z czym chroniące strategie zostały wdrożone przez różne kraje w celu osiągnięcia pewnego stopnia zgody w zakresie minimalizacji zanieczyszczenia. Nie ma możliwości pełnego usunięcia ze środowiska mikroplastiku, jednak jesteśmy w stanie zapobiegać jego przedostawaniu się do ekosfery. Aby to osiągnąć, bardzo ważna jest prawidłowa utylizacja odpadów z tworzyw sztucznych, a także recykling i ponowne ich zagospodarowywanie. Warto również mieć na uwadze takie kwestie jak używanie kosmetyków bez mikroplastików, zaopatrywanie się w odzież niewykonaną z materiałów syntetycznych bądź w miarę możliwości, poruszanie się komunikacją publiczną. Te działania mogą mieć znaczący wpływ na zminimalizowanie przedostawania się mikroplastiku do środowiska.

Literatura

- [1] Pencik O., Durdakova M., Molnarova K., *Microplastics and nanoplastics toxicity assays: A revision towards to environmental-relevance in water environment*; Elsevier; Journal of Hazardous Materials, 2023.
- [2] Kibria G., Intiaz N. M., Safayet R., Quoc Nguyen H., Monjur M., *Plastic Waste: Challenges and Opportunities to Mitigate Pollution and Effective Management*; Int J Environ Res. 17(1): 20, 2023.
- [3] V. Carrasco-Navarro, A. Nuutinen, J. Sorvari, J. V. K. Kukkonen, Toxicity of Tire Rubber Microplastics to Freshwater Sediment Organisms, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*; 82, p. 180–190, 2022.
- [4] H. Mao, H. Yang, Z. Xu, Y. Yang, Microplastics and co-pollutant with ciprofloxacin affect interactions between free-floating macrophytes, *Environmental Pollution*; 316(6), 2022.
- [5] A. Modrzycka, J. Winczek, *Ekologia i ochrona środowiska w budownictwie*; Edukacja – Technika – Informatyka” nr 4/18/2016.
- [6] Chelsea M. Rochman, *Microplastics research - from sink to source*; Science; p. 28-29; 2018.
- [7] Au Sarah, *Toxicity of Microplastics to Aquatic Organisms*; All Dissertations. 1877; 2017.
- [8] McNutt, M. K. (2017), Convergence in the Geosciences, *GeoHealth*, 1,2–3.

- [9] Mohanan, Nisha, Montazer, Zahra, *Microbial and Enzymatic Degradation of Synthetic Plastics 11 Frontiers in Microbiology*, 2020.
- [10] Espinosa et al., 2016; Thacharodi et al., 2023.
- [11] Xin-Feng Wei, Martin Bohlén, Catrin Lindblad, Mikael Hedenqvist, Aron Hakonen, *Microplastics generated from a biodegradable plastic in freshwater and seawater, water research*, 2021.
- [12] Thacharodi, Aswin et al., 2024/01/01 *Microplastics in the environment: A critical overview on its fate, toxicity, implications, management, and bioremediation strategies 349 Journal of Environmental Management*, 2023.
- [13] M. Piccardo, F. Provenza, E. Grazioli, et al., *PET microplastics toxicity on marine key species is influenced by PH, particle size and food variations*, *Science of the Total Environment*, 2020.
- [14] Rodrigues SM, Almeida CMR, Silva D, Cunha J, Antunes C, Freitas V, Ramos S. *Microplastic contamination in an urban estuary: Abundance and distribution of microplastics and fish larvae in the Douro estuary*. *Sci Total Environ*. 2019.
- [15] Saha M, Naik A, Desai A, Nanajkar M, Rathore C, Kumar M, Gupta P. *Microplastics in seafood as an emerging threat to marine environment: A case study in Goa, west coast of India*. *Chemosphere*. 2021.
- [16] Bhuyan, Selvam Islam, Md 2020/12/02 *Plastics in marine ecosystem: A review of their sources and pollution conduits*, 2020.
- [17] Jinrui Zhang, Siyang Ren et al., *Effects of plastic residues and microplastics on soil ecosystems: A global meta-analysis*, *Journal of Hazardous Materials*, 2022.
- [18] Antonio Ragusa, Alessandro Svelato et al., *Plasticenta: First evidence of microplastics in human placenta*, *Environment International*, 2021.
- [19] Zhihao Yuan, Rajat Nag, Enda Cummins, *Human health concerns regarding microplastics in the aquatic environment - From marine to food systems*, *Science of The Total Environment*, 2022.
- [20] Alena Lucht, Hannah Sophia Weber, Fee Widderich, *Szkodliwa chemia w plastiku*; Baltic Environmental Forum Deutschland, 2020.
- [21] Ewelina Ratajczak, Iwona Moškowiak, Aleksandra M. Staszak; *Mikroplastik – megaproblemem*; *Wszechświat*, t. 122, nr 1–3/2021.
- [22] Nada Abdelkader, Sana Ben Ismail, Rym Zakhama-Sraieb; *Macro-, meso- and microplastic debris in three sandy beaches of north-eastern Tunisian coasts*; *Regional Studies in Marine Science*, 2023.
- [23] M. Sojka, *Recykling tworzyw sztucznych, czyli drugie życie pojemników z plastiku*, *Bekuplast*, 19.06.2023.
- [24] *Tworzywa sztuczne: zbyt cenne, by je wyrzucać - Odzysk, recykling i ochrona zasobów*, *PlasticsEurope – Stowarzyszenie Producentów Tworzyw Sztucznych*.
- [25] F. De Falco, E. Di Pace, M. Cocca, M. Avella, *The contribution of washing processes of synthetic clothes to microplastic pollution, scientific reports*, 29.04.2014.
- [26] K. Duis, A. Coors, *Microplastics in the aquatic and terrestrial environment: sources (with a specific focus on personal care products), fate and effects*, *PubMed*, 6.10.2016.
- [27] G. Nowak, *Jakich składników nie powinny zawierać nasze kosmetyki? Jak rozpoznać, że w składzie znajduje się mikroplastik?*, 29.07.2022.
- [28] L. Stüve, *Ścieranie się opon: duży problem, drobne rozwiązania*, *Deutsche Welle*, 17.10.2023.
- [29] M. Lubczański, *Nie tylko pył. Mikroplastik z opon to problem większy niż można przypuszczać*. 06.03.2020.

- [30] S. Garrard, *Your vehicle tyres could be spreading microplastics into the environment - here's what can help*, World Economic Forum, 21.08.2023.
- [31] Ekta B. Jadhav, Mahipal Singh Sankhla, Rouf Ahmad Bhat, D.S. Bhagat -Microplastics from food packaging: An overview of human consumption, health threats, and alternative solutions, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, Volume 16, 2021.
- [32] Silva, S.A.M.; Rodrigues, A.C.M.; Rocha-Santos, T.; Silva, A.L.P.; Gravato, C. Effects of Polyurethane Small-Sized Microplastics in the Chironomid, *Chironomus riparius*: Responses at Organismal and Sub-Organismal Levels. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2022, 19, 15610.

Wpływ wartości pH osadów ściekowych na własności poszczególnych produktów procesu hydrotermicznego uwęglania

Klaudia Czerwińska¹, Małgorzata Wilk²

¹Przynależność: AGH w Krakowie, Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej, Katedra Techniki Ciepłej i Ochrony Środowiska, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, email: kczewin@agh.edu.pl

²Przynależność: AGH w Krakowie, Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej, Katedra Techniki Ciepłej i Ochrony Środowiska, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, email: mwilk@agh.edu.pl

Streszczenie

In recent years, hydrothermal carbonization has been gaining popularity as a one of the methods for treating wet organic waste. The effect of this process is to concentrate the energy contained in the material, reduce the amount of waste and improve the dewaterability of the material. However, the effectiveness of this process is influenced by many factors, including: temperature of the process, residence time, pH of the feedstock, water content in the raw material and solid content. There are many publications discussing the influence of temperature and residence time, but the influence of pH on the properties of products is omitted. This article presents the influence of the pH of the raw material, and in particular sewage sludge, during the hydrothermal carbonization process on the properties of solid and liquid products. The main aim of this work is to summarize the knowledge regarding the impact of pH on sewage sludge and to highlight gaps in this part of knowledge.

Słowa kluczowe: Hydrotermiczne uwęglanie, hydrowęgiel, pH osadów ściekowych, ciecz poprocesowa

1. Wstęp

Zastosowanie nawozów we współczesnym rolnictwie jest niezbędne dla efektywnej produkcji żywności. Bezpośrednie zastosowanie osadów ściekowych jako nawozu jest praktycznie niemożliwe, ponieważ zwykle nie spełniają one wymagań umożliwiających ich bezpośrednie zastosowanie w rolnictwie. Wymagania te są zawarte między innymi w dyrektywie Rady Unii Europejskiej 86/278/EWG z dnia 12 czerwca 1986 r. w sprawie ochrony środowiska, w szczególności gleby, w przypadku wykorzystania osadów ściekowych w rolnictwie [1] (Tab. 1). Brak możliwości bezpośredniego użycia osadów ściekowych jako nawozu spowodował konieczność poszukiwania alternatywnej metody zagospodarowania lub efektywnej metody przetworzenia tego odpadu.

Tab.1. Wartości dopuszczalne stężeń metali ciężkich w osadach wykorzystywanych w rolnictwie [1].

Parametr	Wartości dopuszczalne [mg/kg suchej masy]
Kadm	20 - 40
Miedź	1000 - 1750
Nikiel	300 - 400
Ołów	750 - 1200
Cynk	2500 - 4000
Rtęć	16 - 25
Chrom	-*

* Na tym etapie niemożliwie jest ustalenie wartości dopuszczalnych dla chromu

Hydrotermiczne uwęglanie to metoda przetwarzania mokrej biomasy w produkt ciekły i stały [2]. Proces ten polega na wykorzystaniu ciepła i ciśnienia do konwersji odpadów organicznych. Zastosowanie hydrotermicznego uwęglania (HTC) do osadów ściekowych może być bardzo ciekawym rozwiązaniem wpisującym się w główne cele zrównoważonego rozwoju poprzez redukcję objętości składowanych osadów ściekowych oraz propozycję zmiany jego statusu z odpadu na produkt. Ogólnoświatowy wzrost liczby oczyszczalni ścieków doprowadził do wzrostu produkcji osadów ściekowych w ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat. Osad ściekowy jest uważany za bardzo skomplikowany materiał heterogeniczny, który zawiera mieszaninę różnych związków, w tym związków organicznych, cząstek nieorganicznych, bakterii, szlamu koloidalnego i wilgoci. Niektóre komponenty, takie jak nietoksyczne związki organiczne można poddać recyklingowi. Jednak osad ściekowy zawiera również niepożądane składniki, takie jak metale ciężkie, zanieczyszczenia organiczne i patogeny, których bezpośrednie zastosowanie w środowisku może wyrządzić wiele szkód.

W ostatnim czasie hydrotermiczne uwęglanie jest uważane za jedną z najbardziej obiecujących technik obróbki wstępnej mokrych osadów ściekowych. Badania nad hydrotermicznym uwęglaniem tych odpadów koncentrowały się głównie na pozyskiwaniu hydrowęgla, który mogłyby być wykorzystany jako efektywny adsorbent [3], materiał do rekultywacji terenów [4] oraz surowiec do produkcji energii [5]. Odnacza się on właściwościami podobnymi do węgla brunatnego i można go z powodzeniem stosować jako paliwo stałe [6]. Może również być zastosowany do poprawy warunków glebowych. W badaniu przeprowadzonym przez Becka i in. [7] zauważono, że nawóz zawierający dodatek hydrowęgla wpłynął na obniżenie zawartości azotu ogólnego, fosforu ogólnego, azotanów, fosforanów i węgla organicznego. Dodatek hydrowęgla poprawia również odpływ i retencję. W literaturze spotyka się również przypadki negatywnego oddziaływania hydrowęgla na plony. Hydrowęgiel poprawił plony fasoli mung i jęczmienia, ale doprowadził do pogorszenia plonów pora [8]. Badania potwierdziły również negatywny wpływ hydrowęgla na plonowanie buraków cukrowych. Było to prawdopodobnie spowodowane obecnością innych, niepożądanych substancji w hydrowęgla. Miedzy innymi zanieczyszczenia takie jak metale ciężkie występujące w hydrowęglach poważnie ograniczają ich zastosowanie. Faza ciekła jest również bogata w substancje odżywcze, które mogłyby posłużyć jako nawóz dla roślin. Jednak z powodu dużej ilości szkodliwych związków m.in. związków organicznych i krótkołańcuchowych kwasów organicznych, a także związków nieorganicznych, jej zastosowanie jest również ograniczone [9].

W dostępnej literaturze wykazywano, że zmiana parametrów procesu HTC (np. temperatury, czasu, katalizatora czy dodanie innej biomasy) może spowodować zmianę całkowitej zawartości różnych zanieczyszczeń zarówno w fazie ciekłej, jak i w produkcie stałym. Według Shi i in. całkowita zawartość metali ciężkich w hydrowęgla może wzrastać wraz ze wzrostem temperatury reakcji [10]. Ta sama grupa badawcza [11] wykazała, że dodanie łusek ryżu do osadów ściekowych podczas hydrotermicznego uwęglania wykazało wzrost zawartość metali ciężkich w hydrowęgla. PH materiału wsadowego miało również znaczący wpływ na stabilizację i formy chemiczne metali ciężkich [12]. Zauważono również wpływ pH na zawartość fosforu. Zazwyczaj podczas HTC osadów ściekowych większa część fosforu jest przenoszona i akumulowana w hydrowęgla [13]. Wykazano także, że skuteczną metodą ługowania uwięzionego fosforu w hydrowęgla jest obróbka hydrowęgla w roztworach kwasów nieorganicznych przy ekstremalnie niskim pH [13,14]. Zauważono tendencję, że dotychczasowe badania nad wpływem pH osadów ściekowych skupiały się głównie na zwiększeniu wydajności odzyskiwania fosforu. Istotne jest natomiast zbadanie zależności między wartością pH a zawartością różnych substancji zarówno w produkcie stałym, jak i ciekłym. Zmiana pH materiału wsadowego może okazać się kluczowa w bezpośrednim zagospodarowaniu powstałych produktów, gdyż kwasowy odczyn wpływa na migrację różnych pierwiastków i własności produktów podczas procesu HTC [15–18].

Podsumowując, do tej pory niewiele jest opublikowanych badań omawiających wpływ pH materiału wsadowego na własności powstałych produktów podczas procesu hydrotermicznego uwęglania osadów ściekowych. W związku z tym istotne jest zebranie dotychczasowej wiedzy oraz wskazanie kierunku przyszłych prac badawczych.

2. Hydrotermiczne uwęglanie

Proces hydrotermicznego uwęglania odbywa się w środowisku wodnym w podwyższonej temperaturze przez określony czas. Schemat procesu znajduje się na rysunku 1. Zazwyczaj temperatura mieści się w zakresie 180–300°C natomiast czas prowadzenia procesu wynosi od kilku minut do kilku godzin. Warunki te powodują rozkład ligniny, celulozy i hemicelulozy, a następnie powstałe produkty ulegają ponownie kondensacji w produkt stały. Mechanizm procesu hydrotermicznego kondycjonowania można podzielić na kilka etapów. Pierwszym etapem jest hydroliza celulozy, hemicelulozy i substancji ekstrakcyjnej. Kolejno następuje: odwodnienie, dekarboksylacja, kondensacja, polimeryzacja i aromatyzacja. Przebieg procesu i produkty końcowe zależą także od składu surowca, wilgotności resztkowej i jakości wody. Końcowe produkty hydrotermicznego uwęglania można wykorzystać do różnych zastosowań. Produkt stały może być stosowany jako paliwo, polepszacz gleby

lub pochłaniacz ciekłych zanieczyszczeń. Parshetti i in. [19] zasugerowali, że proces ten można wykorzystać do produkcji paliw stałych o dużej gęstości energetycznej i innych materiałów węglowych do różnych zastosowań.



Rys. 1. Procedura procesu hydrotermicznego uwęglania.

3. Przegląd literatury dotyczący wpływu pH na własności hydrowęgli

Skład chemiczny materiału wsadowego poddanej wstępnej obróbce metodą hydrotermicznego uwęglania ulega istotnym zmianom. Uwęglanie powoduje nie tylko wzrost zawartości węgla, ale także zmniejszenie zawartości wodoru, tlenu i azotu [5,20]. W wyniku tego procesu powstaje produkt stały, czyli hydrowęgiel. Porównując osady ściekowe i hydrowęgiel widać znaczny spadek zawartości części lotnych. Hydrotermiczne uwęglanie to proces niszczenia tlenowych grup funkcyjnych w wyniku odgazowania surowca [21]. Na intensywność zmian własności poszczególnych produktów ma wpływ nie tylko rodzaj wykorzystywanego surowca, ale również wpływ poszczególnych warunków procesu.

Źródła literaturowe wskazują, że pH materiału wsadowego wpływa na własności hydrowęglu. Między innymi badano wpływ na wydajność oraz zawartość wilgoci w hydrowęglach. Liu i inni [22] wskazali, że wydajność i zawartość wilgoci w hydrowęglach pozostawały stabilne przy wartości pH pomiędzy 2–12 w temperaturze procesu HTC 270°C, a zawartość procentowa wilgoci mieściła się w zakresie 53% - 55%. Wynika z tego, że zmiana pH ma niewielki wpływ na wydajność hydrowęglu. Podobne wnioski wyciągnęli Wang i inni [23].

Biorąc pod uwagę zawartość popiołu odnotowano następującą zależność: przy wzroście pH zawartość popiołu w hydrowęglu maleje. W badaniach Liu i innych [22] dla pH wynoszącego 11, zawartość popiołu osiągnęła najniższy poziom, który wyniósł 66,12%. Co ciekawe, ci sami naukowcy potwierdzili wcześniejsze doniesienia [23,6,24], że niezależnie od wartości pH materiału wsadowego, otrzymany hydrochar posiadał pH neutralne, około 5-7.

Identycznie spostrzeżenia co do zawartości popiołu opublikowali Wilk i inni [25]. W hydrowęglach stopniowo zwiększała się zawartość części lotnych, a zawartość popiołu stopniowo malała wraz ze wzrostem pH. Zachowanie to autorzy tłumaczą rozkładem i przemianą związków organicznych podczas procesu hydrotermicznego uwęglania, co spowodowało zmniejszenie masy próbki oraz wzrost zawartości popiołu.

Wartość pH ma również znaczący wpływ na morfologię powierzchni hydrowęgli. W wynikach przedstawionych przez Liu i innych [22] hydrowęgle otrzymane przy różnym pH mają głównie postać ziarnistą i występuje w niej struktura kłaczkowata i lamelarna. Struktura powierzchni jest stosunkowo luźna, a hydrowęgiel wykazuje jest porowaty. Ponadto stwierdzono, że zmiana wartości pH wody zasilającej proces HTC wpływa na zmianę struktury hydrowęglu. W środowisku kwaśnym cząstki hydrowęglu mają porowatą strukturę kulistą i ziarnistą, natomiast występowanie struktury lamelarniej jest częstsze dla hydrowęgli otrzymanych w środowisku zasadowym. Wyniki te korelują z wynikami Wilk i in. [25]. Stwierdzili oni, że katalizator w pewnym stopniu zwiększał porowatość próbek. W przypadku niskiej liczby kwasowej (przy pH = 2) powierzchnia właściwa zwiększa się 20-krotnie. Liu i in. [22] również zauważyli, że wartość pH ma wpływ na własności termiczne hydrowęgli. Istotnymi parametrami w tym przypadku były: szybkości spalania, temperatura zapłonu, temperatura spalania, wskaźnik uwalniania substancji lotnych, wskaźnik zapłonu, wskaźnik wypalenia i ogólny wskaźnik palności. Stwierdzono, że gdy warunki reakcji uwęglania są bardziej kwaśne to temperatura szybkości spalania pozostaje stabilna na poziomie około 450°C, natomiast gdy warunki reakcji uwęglania są zasadowe to temperatura szybkości spalania pozostaje stabilna w granicach około 400°C. Różnica pomiędzy dwiema temperaturami szybkości spalania wynosi około 50°C. Wynika z tego, że z większym prawdopodobieństwem można stwierdzić, że hydrotermiczne uwęglanie prowadzone w środowisku zasadowym szybciej osiągnie temperaturę spalania i otrzymany hydrowęgiel może być spalany w sposób ciągły i stabilny w niższej temperaturze. Zauważono również, że temperatura zapłonu otrzymanych hydrowęgli zmalała o 100 °C, co powoduje szybszy zapłon powstałych produktów. W przypadku wskaźnika uwalniania substancji lotnych, wskaźnika zapłonu, wskaźnika wypalenia i ogólnego wskaźnika palności zauważano, że zasadniczo wszystkie rezultaty były korzystniejsze w środowisku zasadowym niż w środowisku kwaśnym, a wydajność spalania przy słabej zasadowości i słabej kwasowości była lepsza niż przy silnej kwasowości i silnej zasadowości.

Cześć badań skupiała się również na wpływie pH na metale ciężkie (HMs) zawarte w hydrowęglach. Zhai i in. [26] wykazali, że pH wody zasilającej ma znaczący wpływ na akumulację Pb, Ni, Cd i Zn zarówno w środowisku kwaśnym, jak i w zasadowym. W przypadku Cu i Cr stabilizacji sprzyjało środowisko zasadowe, natomiast warunki kwaśne – odwrotnie. Ogólnie reakcje przy alkalicznym pH wykazały korzystny wpływ na przeniesienie HMs z frakcji F1 + F2 do frakcji F3 + F4 (frakcja łatwo rozpuszczalna - F1, wymienna - F2, związana z MnO - F3, organiczna - F4). Co więcej, wyniki wykazały, że pH = 11 było preferowane w przypadku najniższego poziomu zanieczyszczenia w hydrowęglu.

4. Przegląd literatury dotyczącej wpływu pH na własności cieczy poprocesowej

Podczas procesu hydrotermicznego uwęglania oprócz hydrowęgla powstaje ciecz poprocesowa, która jest głównym produktem ubocznym tego procesu. Można ją łatwo oddzielić od fazy stałej za pomocą procesu filtracji. W cieczy poprocesowej występuje duża ilość niepożądanych związków np. kwas octowy, kwas benzenoowy, kwas butanowy, kwas propionowy, związki fenolowe, aldehydowe, furanowe, alkenowe, aromatyczne oraz liczne substancje nieorganiczne [9]. W wyniku hydrotermicznego kondycjonowania do wody technologicznej wprowadzana jest również znaczna ilość azotu (40–70%) i fosforu (50–70%) [27].

Ilość artykułów naukowych zajmujących się cieczą po procesie HTC jest nieporównywalnie mniejsza w stosunku do ilości artykułów traktujących o hydrowęglach. Większość z tych prac traktujących o cieczy po procesie HTC ze zmiennym pH jest skupiona na wpływie tej zmiany na zawartość oraz przemiany fosforu. Dzieje się tak dlatego, że substancje odżywcze, takie jak fosfor (P) są niezbędne w nowoczesnym rolnictwie i produkcji nawozów, a w związku z tym odzyskiwanie składników nawozowych ze ścieków stało się jednym z celów zrównoważonego rozwoju. Kierunek ten jest priorytetowy zarówno ze względu na potrzeby rolnicze, jak i ochronę środowiska przed zanieczyszczeniami biogennymi. Niekontrolowane przedostawanie się do środowiska związków fosforu i azotu może skutkować eutrofizacją wód powierzchniowych [28]. Ponadto fosfor jest uważany za zasób nieodnawialny, ponieważ jego wydobycie jest uzależnione od wydobycia fosforytów. Ekpo i in. [29] skupili się na badaniu cieczy po procesie HTC obornika przy różnych wartościach pH wody zasilającej. W swoich badaniach stosowali różne kwasy i zauważali, że przetwarzanie obornika przy zmienionym pH konsekwentnie powoduje obniżenie pH podczas procesu HTC, w wyniku czego końcowa mieszanina reakcyjna jest kwaśna. Obniżenie to wzrastało wraz ze wzrostem temperatury prowadzonej w zakresie od 120 °C do 250 °C. Jest to prawdopodobnie spowodowane tworzeniem się kwasów organicznych, które rozpuszczają się w wodzie poprocesowej. Wodny produkt HTC zawiera między innymi kwas octowy i inne kwasy organiczne, a także cukry i amon [29,30]. W badaniach Reza i in. [31] stwierdzili również, że odczyn cieczy poprocesowej po HTC jest kwaśny, pomimo zastosowania różnych temperatur w procesie HTC. Przy zastosowaniu pH wody zasilającej wynoszącym 2, zmierzono, że pH wody poprocesowej HTC było najniższe. W przypadku cieczy o odczynie zasadowym (pH 11–12), pH wody poprocesowej HTC było stosunkowo wyższe.

W Ekpo i in. [29] badali ogólny węgiel organiczny (OWO) w wodzie poprocesowej wskazując na znaczne ilości produktów organicznych, które są rozpuszczalne w cieczy. Ogólnie rzecz biorąc, poziom OWO w wodach procesowych pozostaje względnie stały w każdej temperaturze, niezależnie od zastosowanych odczynników i kwasów.

Reza i in. [31] badali wpływ pH wody zasilającej na cukry. Poszczególne stężenia cukrów były najwyższe dla HTC prowadzonego w temperaturze 200 °C niż dla HTC prowadzonego w 260 °C, niezależnie od pH wody zasilającej. Cząsteczki cukru są głównymi hydrolizowanymi produktami degradacji hemicelulozy i celulozy [32], ale w wyższych temperaturach HTC mają tendencję do rozkładu do furfuralu, kwasów organicznych i wody. W przypadku zmiany pH naukowcy ci zauważyli tendencję, że wraz ze wzrostem pH wody zasilającej w cieczy poprocesowej po HTC pozostaje więcej cukru. Prawdopodobnym wyjaśnieniem tego zachowania jest obecność większej liczby kwasów organicznych w cieczy, które ułatwiają degradację lub konwersję cukrów do pochodnych furfuralu lub kwasów organicznych. Zauważono również związek między zmianą pH a zawartością kwasów organicznych. Wyniki tych badań potwierdzają, że rozpad cukrów prawdopodobnie odgrywa kluczową rolę w produkcji kwasów organicznych, niezależnie od początkowego pH. W efekcie stężenie kwasów organicznych wzrastało wraz ze wzrostem temperatury HTC.

5. Podsumowanie

Hydrotermiczne uwęglanie stanowi szansę na właściwe zarządzanie osadami ściekowymi przy jednoczesnej minimalizacji kosztów energii. Na proces i powstałe produkty ma wpływ kilka czynników m.in.: temperatura procesu, czas przebywania, pH materiału wsadowego, zawartość wody oraz części stałej w surowcu. Bardzo istotny jest odpowiedni dobór tych czynników w celu optymalizacji procesu HTC. Pomijamym czynnikiem

w literaturze jest pH materiału wsadowego, który według nielicznych artykułów naukowych jest istotny z punktu widzenia własności produktów. Wpływa on pozytywnie na: zawartości popiołu, substancji lotnych, morfologię powierzchni porowatość, własności termiczne oraz zawartość metali ciężkich w hydrowęglach oraz zawartość fosforu i azotu, OWO oraz cukrów w cieczy poprocesowej. Znikoma ilość publikacji na ten temat determinuje do badania kolejnych aspektów w tym zakresie w celu optymalizacji procesu HTC.

Podziękowanie

Praca finansowana z działalności statutowej AGH Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej na rok 2023 (nr 16.16.110.663).

Literatura

- [1] European Commission. Council Directive 86/278/EEC of 12 June 1986 on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture. *Off J Eur Communities* 1986;4:6–12.
- [2] Yao C, Pan Y, Lu H, Wu P, Meng Y, Cao X, et al. *Utilization of recovered nitrogen from hydrothermal carbonization process by Arthrospira platensis*, *Bioresour Technol*, 212:26–34. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.166>, 2016.
- [3] Leng L, Yuan X, Huang H, Shao J, Wang H, Chen X, et al. *Bio-char derived from sewage sludge by liquefaction: Characterization and application for dye adsorption*, *Appl Surf Sci* 2015;346:223–31. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2015.04.014>.
- [4] He C, Giannis A, Wang JY., *Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: Hydrochar fuel characteristics and combustion behavior*, *Appl Energy*, 2013;111:257–66. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2013.04.084>.
- [5] Kim D, Lee K, Park KY., *Hydrothermal carbonization of anaerobically digested sludge for solid fuel production and energy recovery*, *Fuel*, 130:120–5. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2014.04.030>, 2014.
- [6] Reza MT, Rottler E, Herklotz L, Wirth B., *Hydrothermal carbonization (HTC) of wheat straw: Influence of feedwater pH prepared by acetic acid and potassium hydroxide*. *Bioresour Technol*, 182:336–44. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.024>, 2015.
- [7] Beck DA, Johnson GR, Spolek GA., *Amending greenroof soil with biochar to affect runoff water quantity and quality*, *Environ Pollut*, 159:2111–8. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2011.01.022>, 2011.
- [8] Bargmann I, Rillig MC, Kruse A, Greef J, Kücke M., *Effects of hydrochar application on the dynamics of soluble nitrogen in soils and on plant availability*, *J Plant Nutr Soil Sci*, 177:48–58. <https://doi.org/10.1002/jpln.201300069>, 2014.
- [9] Danso-Boateng E, Shama G, Wheatley AD, Martin SJ, Holdich RG., *Hydrothermal carbonisation of sewage sludge: Effect of process conditions on product characteristics and methane production*, *Bioresour Technol*, 177:318–27. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.11.096>, 2015.
- [10] Shi W, Liu C, Ding D, Lei Z, Yang Y, Feng C, et al. *Immobilization of heavy metals in sewage sludge by using subcritical water technology*, *Bioresour Technol*, 137:18–24. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2013.03.106>, 2013.
- [11] Shi W, Liu C, Shu Y, Feng C, Lei Z, Zhang Z., *Synergistic effect of rice husk addition on hydrothermal treatment of sewage sludge: Fate and environmental risk of heavy metals*. *Bioresour Technol*, 149:496–502. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2013.09.114>, 2013.
- [12] Kashem MA, Singh BR., *Metal availability in contaminated soils: I. Effects of flooding and organic matter on changes in Eh, pH and solubility of Cd, Ni and Zn*. *Nutr Cycl Agroecosystems*, ;61:247–55. <https://doi.org/10.1023/A:1013762204510>, 2001.
- [13] Pérez C, Boily JF, Jansson S, Gustafsson T, Fick J., *Acid-Induced Phosphorus Release from Hydrothermally Carbonized Sewage Sludge*, *Waste and Biomass Valorization*, 12:6555–68., <https://doi.org/10.1007/s12649-021-01463-5>, 2021.

- [14] Heilmann SM, Molde JS, Timler JG, Wood BM, Mikula AL, Vozhdayev G V., et al. *Algae granulation for nutrients uptake and algae harvesting during wastewater treatment*, Environ Sci Technol, 48:10323–9. <https://doi.org/10.1021/es501872k>, 2014.
- [15] Zhai Y, Liu X, Zhu Y, Peng C, Wang T, Zhu L, et al. *Hydrothermal carbonization of sewage sludge: The effect of feed-water pH on fate and risk of heavy metals in hydrochars*, Bioresour Technol, 218:183– 8. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2016.06.085>, 2016.
- [16] Wang T, Zhai Y, Zhu Y, Peng C, Wang T, Xu B, et al. *Feedwater pH affects phosphorus transformation during hydrothermal carbonization of sewage sludge*, Bioresour Technol, 245:182– 7. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2017.08.114>, 2017.
- [17] Ovsyannikova E, Arauzo PJ, Becker G, Kruse A., *Experimental and thermodynamic studies of phosphate behavior during the hydrothermal carbonization of sewage sludge*. Sci Total Environ, 692:147– 56. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2019.07.217>, 2019.
- [18] Shi Y, Luo G, Rao Y, Chen H, Zhang S., *Hydrothermal conversion of dewatered sewage sludge: Focusing on the transformation mechanism and recovery of phosphorus*, Chemosphere, 228:619– 28. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2019.04.109>, 2019.
- [19] Parshetti GK, Liu Z, Jain A, Srinivasan MP, Balasubramanian R., *Hydrothermal carbonization of sewage sludge for energy production with coal*, Fuel, 111:201–10. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.04.052>, 2013.
- [20] Gaur RZ, Khoury O, Zohar M, Poverenov E, Darzi R, Laor Y, et al. *Hydrothermal carbonization of sewage sludge coupled with anaerobic digestion: Integrated approach for sludge management and energy recycling*, Energy Convers Manag, 224:113353. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113353>, 2020.
- [21] Czerwińska K, Śliz M, Wilk M., *Hydrothermal carbonization process: Fundamentals, main parameter characteristics and possible applications including an effective method of SARS-CoV-2 mitigation in sewage sludge. A review*, Renew Sustain Energy Rev, 154. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111873>, 2022.
- [22] Liu X, Zhai Y, Li S, Wang B, Wang T, Liu Y, et al. *Hydrothermal carbonization of sewage sludge: Effect of feed-water pH on hydrochar's physicochemical properties, organic component and thermal behavior*, J Hazard Mater, 388:122084. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122084>, 2020.
- [23] Wang T, Zhai Y, Zhu Y, Peng C, Wang T, Xu B, et al. *Feedwater pH affects phosphorus transformation during hydrothermal carbonization of sewage sludge*, Bioresour Technol 245:182– 7. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.114>, 2017.
- [24] Jin J, Wang M, Cao Y, Wu S, Liang P, Li Y, et al. *Cumulative effects of bamboo sawdust addition on pyrolysis of sewage sludge: Biochar properties and environmental risk from metals*, Bioresour Technol, 228:218–26. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.12.103>, 2017.
- [25] Wilk M, Śliz M, Czerwińska K, Śledź M., *The effect of an acid catalyst on the hydrothermal carbonization of sewage sludge*, J Environ Manage, 345:118820. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118820>, 2023.
- [26] Zhai Y, Liu X, Zhu Y, Peng C, Wang T, Zhu L, et al. *Hydrothermal carbonization of sewage sludge: The effect of feed-water pH on fate and risk of heavy metals in hydrochars*, Bioresour Technol, 218:183– 8. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.06.085>, 2016.
- [27] Xiong J bo, Pan Z qian, Xiao X feng, Huang H jun, Lai F ying, Wang J xin, et al. *Study on the hydrothermal carbonization of swine manure: The effect of process parameters on the yield/properties of hydrochar and process water*. J Anal Appl Pyrolysis, 144:104692. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104692>, 2019.
- [28] Aragón-Briceño CI, Pozarlik AK, Bramer EA, Niedzwiecki L, Pawlak-Kruczek H, Brem G. *Hydrothermal carbonization of wet biomass from nitrogen and phosphorus approach: A review*, Renew Energy, 171:401–15. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.02.109>, 2021.

- [29] Ekpo U, Ross AB, Camargo-Valero MA, Fletcher LA., *Influence of pH on hydrothermal treatment of swine manure: Impact on extraction of nitrogen and phosphorus in process water*, *Bioresour Technol*, 214:637–44. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.012>, 2016.
- [30] Lynam JG, Coronella CJ, Yan W, Reza MT, Vasquez VR., *Acetic acid and lithium chloride effects on hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass*, *Bioresour Technol*, 102:6192–9. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.02.035>, 2011.
- [31] Reza MT, Rottler E, Herklotz L, Wirth B., *Hydrothermal carbonization (HTC) of wheat straw: Influence of feedwater pH prepared by acetic acid and potassium hydroxide*, *Bioresour Technol*, 182:336–44. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.024>, 2015.
- [32] Sevilla M, Fuertes AB., *Chemical and Structural Properties of Carbonaceous Products Obtained by Hydrothermal Carbonization of Saccharides*, *Chem – A Eur J*, 15:4195–203. <https://doi.org/10.1002/chem.200802097>, 2009.

Wpływ zastosowania powłok ochronnych na kinetykę korozji wysokotemperaturowej powstałej w warunkach spalania biomasy i paliwa alternatywnego

Anna Maciejczyk^{1,2}, Izabella Maj³, Bartłomiej Hernik³, Szymon Ciukaj⁴

¹Przynależność: SHI FW Energia Fakop Sp. z o.o., Sosnowiec 41-200, Poland, anna.maciejczyk@shi-g.com

²Przynależność: Doctoral School, Silesian University of Technology, Gliwice 44-100, Poland, anna.maciejczyk@polsl.pl

³Przynależność: Department of Power Engineering and Turbomachinery, Faculty of Energy and Environmental Engineering, Silesian University of Technology, Gliwice 44-100, Poland, izabella.maj@polsl.pl, bartlomiej.hernik@polsl.pl

⁴Przynależność: Sumitomo SHI FW Energia Polska Sp. z o.o.; 41-200 Sosnowiec, Poland, szymon.ciukaj@shi-g.com

Streszczenie

Prezentowane badania określają skuteczność stosowania powłok ochronnych elementów ciśnieniowych w kotłach CFB w celu spowolnienia procesu korozji wysokotemperaturowej powstającej pod wpływem osadów popiołowych ze spalania biomasy i paliwa z odpadów (Refuse-derived fuel, RDF). Testy korozji wysokotemperaturowej przeprowadzono na gatunkach stali przeznaczonych do produkcji elementów ciśnieniowych pracujących w podwyższonej temperaturze, takich jak przegrzewacze w kotłach energetycznych. Badano dwa gatunki stali: P235GH i 16Mo3 oraz zastosowano dwie powłoki ochronne: Inconel 625 i Alloy 310. Próbkę zostały wystawione na działanie dwóch typów popiołu pochodzącego ze spalania biomasy i jednego popiołu pochodzącego ze spalania RDF. Ekspozycje kuponów stalowych na korozyjne działanie osadów popiołowych przeprowadzono w atmosferze utleniającej przez maksymalny czas 504 h. Wybrane wartości temperatury 480, 520 i 580°C były odzwierciedleniem warunków panujących na powierzchni zewnętrznej metalu rur przegrzewaczy kotłów energetycznych opalanych biomasą i odpadami. Kinetykę korozji określono na podstawie pomiarów zmiany masy kuponów stalowych zarejestrowanych po 24, 168 i 504 godzinach ekspozycji. Niezależnie od temperatury ekspozycji i rodzaju popiołu, zastosowanie powłok ochronnych o grubości 2,0 mm spowodowało mniejszy wzrost masy próbek, co dowodzi, że powłoki dają wymierne rezultaty i są skutecznym środkiem zaradczym przeciwko korozji wysokotemperaturowej.

Słowa kluczowe: biomasa; korozja; spalanie; popiół; RDF; powłoka; Inconel 625; Alloy 310

1. Wstęp

Korozja wysokotemperaturowa (chlorowa), szlakowanie, żużlowanie i aglomeracja popiołu na powierzchniach ogrzewalnych są istotnymi problemami w kotłach spalających paliwa o wysokiej zawartości chloru i alkaliów. W szczególności spalanie biomasy, a także odpadów i paliw pochodzących z odpadów (Refuse-derived fuel, RDF) powoduje poważną degradację materiału wymienników ciepła w kotłach [1,2]. Wraz z rosnącym zainteresowaniem utylizacją biomasy i odpadów, problemy te muszą zostać zbadane i odpowiednio rozwiązane. Niemniej, badanie procesu korozji w skali pełnowymiarowej jest trudne lub niemożliwe w istniejących kotłach ze względu na jej niestabilną naturę. Dlatego też w literaturze można znaleźć szereg eksperymentów korozyjnych przeprowadzonych w skali laboratoryjnej w różnych warunkach atmosferycznych i zakresach temperatury oraz przy użyciu różnych gatunków stali.

Laboratoryjne badania korozyjne można podzielić na dwie grupy: Badania próbek umieszczonych w atmosferze korozyjnej oraz badania próbek pokrytych substancją korozyjną. W przypadku tych drugich stosuje się zazwyczaj związki chloru lub potasu, takie jak KCl, PbCl₂, K₂SO₄ lub ich mieszaniny. Próbkę stali są zwykle pokrywane tymi substancjami i umieszczane w strefie podwyższonej temperatury, a czas ekspozycji zazwyczaj wynosi od 48 godzin [3] do ponad 600 godzin [4]. Przebieg procesu korozji zazwyczaj określa się za pomocą pomiaru masy próbek i w

większości badań rejestruje się przyrost masy na jednostkę powierzchni poddawanej działaniu korozyjnemu, wyrażony w mg/cm^2 .

Analizując badania dostępne w literaturze można stwierdzić, że największy wpływ na szybkość korozji ma temperatura ekspozycji oraz obecność chloru. W pracy autorstwa Metsäjoki i in. [5] przedstawiono badania próbek stali pokrytych KCl w temperaturze 560°C i 610°C . Po 336 godzinach ekspozycji przyrost masy przekraczał $11 \text{ mg}/\text{cm}^2$. Podobnie w pracy Zhang i in. [6] znaleźć można wyniki badań próbek stali pokrytych KCl i poddanych ekspozycji na temperaturę $450\text{--}650^\circ\text{C}$. Jak podają autorzy, wzrost temperatury znacząco wpłynął na kinetykę korozji, a szybkość korozji w temperaturze 650°C była 16-krotnie większa niż w temperaturze 450°C .

Badania korozji z użyciem popiołu jako czynnika korozyjnego (korozja podosadowa) są znacznie mniej popularne w porównaniu z omówionymi powyżej badaniami uwzględniającymi czyste związki chloru i potasu. Dostępne badania koncentrują się głównie na popiołach z biomasy w czystej postaci lub wzbogaconych związkami chloru w celu zwiększenia potencjału korozyjnego. Przykładem jest praca autorstwa Mlonka-Medrała i in. [7], w której pokazano badania różnych gatunków stali kotłowych, w tym 16Mo_3 , $10\text{Cr}_9\text{-}10$, $\text{X}10\text{CrMoVNb}_9\text{-}1$ i $\text{X}7\text{CrNiNb}_18\text{-}10$ pokrytych osadami z popiołu biomasowego z domieszką $0,1\%$ i $0,5\%$ KCl. Po czasie ekspozycji 168 h i temperaturze ekspozycji 610°C największy przyrost masy wynoszący $8,7 \text{ mg}/\text{cm}^2$ odnotowano dla próbki $10\text{CrMo}_9\text{-}10$ pokrytej popiołem z dodatkiem $0,5\%$ KCl, natomiast bardzo niewielki przyrost masy zaobserwowano dla stali $\text{X}7\text{CrNiNb}_18\text{-}10$ pokrytej popiołem referencyjnym bez dodatków korozyjnych. W podobnym badaniu autorstwa Bankiewicz i in. [8] zbadano wpływ popiołu ze słomy owsianej i żytniej na korozję stali $10\text{CrMo}_9\text{-}10$ w temperaturze 550°C i 600°C i stwierdzono, że jest on bardzo niewielki, co jest spowodowane niską zawartością chloru w słomie. Badania przedstawione w pracy [9] obejmują porównanie rodzajów biomasy wysoko- i niskochlorowej, tj. obornika krowiego i słomy mieszanej, których wpływ korozyjny na stale 16Mo_3 i $10\text{Cr}_9\text{-}10$ zbadano w zakresie temperatury $460\text{--}560^\circ\text{C}$. W przypadku popiołów z obornika o dużej zawartości chloru, w najwyższej badanej temperaturze i czasie ekspozycji wynoszącym 168 godzin, odnotowano przyrost masy powyżej $6 \text{ mg}/\text{cm}^2$.

Większość badań wymienionych powyżej dotyczy popularnych gatunków stali kotłowej. Stale takie służą do produkcji elementów, które są szczególnie narażone na działanie wysokiej temperatury, środowiska korozyjnego oraz obciążeń cieplnych. W celu ochrony stali kotłowej przed korozją wysokotemperaturową stosuje się powłoki ochronne. Są one zwykle wykonane ze stopów metali na bazie niklu i nakładane różnymi technologiami, takimi jak spawanie, napawanie lub natryskiwanie. Powłoki są rozwiązaniem mogącym znacznie wydłużyć czas pracy wymienników ciepła, a przez to ograniczyć straty związane z nieplanowanym odstawieniem kotła, gdyż wykazują się znaczną odpornością na korozję w porównaniu do niepowlękanej stali niskostopowej [10]. Próbki pokryte powłokami nie wykazywały oznak korozji po ekspozycji w czasie do 5000 godzin w temperaturze 500 i 600°C w modelowej atmosferze zawierającej HCl [11], a większość badanych powłok wykazywała porównywalną lub wyższą odporność korozyjną w stosunku do stali austenitycznej AISI 310 i znacznie wyższą odporność niż stal 16Mo_3 powszechnie stosowana do produkcji wymienników ciepła w kotłach energetycznych.

Powyższe badania przedstawiają badania powłok ochronnych narażonych na działanie atmosfery zawierającej HCl, podczas gdy skuteczności powłok w zapobieganiu korozji podosadowej pozostaje słabo rozpoznana. Celem przedstawionych badań jest określenie wpływu zastosowania powłok ochronnych na kinetykę korozji wysokotemperaturowej powstałej w warunkach spalania biomasy i paliwa alternatywnego. Zbadano dwa popularne gatunki stali kotłowej: P235GH i 16Mo_3 . Stale zabezpieczono dwiema powłokami napawanymi o grubości $2,0 \text{ mm}$: Inconel 625 i Alloy 310. Próbki pokryte popiołami i poddano ekspozycji na temperaturę $480\text{--}580^\circ\text{C}$, co odpowiada standardowej temperaturze powierzchni ogrzewalnych w kotłach na biomasę i odpady. Czas ekspozycji wynosił do 504 h (21 dni). Badano dwa rodzaje popiołu z biomasy i jeden z paliwa z odpadów RDF. Zgodnie z wiedzą autorów i przytoczonymi danymi literaturowymi badania korozji wysokotemperaturowej z udziałem popiołów i powłok ochronnych nie są dostępne w literaturze, dlatego przedstawione badania mają charakter nowatorski i mogą przyczynić się do lepszego zrozumienia zjawiska korozji wysokotemperaturowej.

2. Paliwa, popioły i metody eksperymentalne

2.1 Charakterystyka paliw

W badaniach eksperymentalnych zastosowano dwa rodzaje biomasy i jedno paliwo odpadowe RDF. Próbki paliw zostały pobrane z polskich obiektów energetyki zawodowej. Analiza techniczna i elementarna badanych paliw została zaprezentowana w tabeli 1.

Badane paliwa:

- P1: Biomasa drzewna pobrana z elektrowni zlokalizowanej w południowo-wschodniej Polsce. Biomasa jest spalana w kotle z cyrkulacyjnym złożem fluidalnym (CFB).
 P2: Paliwo z odpadów (RDF) pobrane z bloku energetycznego w południowej Polsce.
 P3: Biomasa drzewna pobrana z elektrociepłowni w południowej Polsce. Biomasa jest wykorzystywana w kotle z cyrkulacyjnym złożem fluidalnym (CFB).

Tab. 1. Analiza techniczna i elementarna próbek paliw (r - stan roboczy paliwa, d - stan suchy).

Typ popiołu	Wilgoć ^r	Popiół ^d	HHV ^d	LHV ^d	C ^d	H ^d	N ^d	S ^d	Cl ^d
	%	%	MJ/kg	MJ/kg	%	%	%	%	%
P1	42,6	2,1	19,84	18,55	50,5	5,91	0,31	0,04	0,013
P2	15,4	33,85	19,33	18,3	44,59	5,56	1,28	0,35	0,56
P3	59,1	12,3	18,98	17,75	47,86	5,66	0,54	0,05	0,033

2.2 Charakterystyka popiołów

Badane popioły uzyskano poprzez spopielenie paliw opisanych w punkcie 2.1. Próbki paliw umieszczono w ceramicznych tyglach i spalono w elektrycznym piecu muflowym w strefie stałej temperatury wynoszącej 550°C. W rezultacie uzyskano stabilny chemicznie popiół niezbędny do wykonania badań eksperymentalnych. Analiza składu pierwiastkowego popiołu w postaci tlenkowej oraz charakterystyczne temperatury przemian fazowych przedstawiono w tabelach 2. i 3.

Tab. 2. Skład badanych popiołów.

Typ popiołu	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Mn ₃ O ₄	TiO ₂	CaO	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	BaO	SrO
P1	54,50	1,60	3,97	1,11	0,25	16,80	2,64	1,63	1,73	0,49	5,75	0,11	0,05
P2	48,60	3,23	12,8	0,10	1,19	15,10	2,28	1,66	0,72	5,74	1,16	0,21	0,07
P3	72,80	1,49	3,09	0,53	0,25	8,16	1,09	0,81	1,50	0,50	4,00	0,05	0,02

Tab. 3. Charakterystyczne temperatury przemian fazowych popiołów.

	P1	P2	P3
Temperatura skurczu (SST)	1180 ±60	1040 ±80	1270 ±95
Temperatura deformacji (DT)	1200 ±60	1070 ±80	>1500 ±75
Temperatura półkuli (HT)	1220 ±65	1190 ±65	>1500 ±75
Temperatura płynięcia (FT)	1310 ±70	1200 ±60	>1500 ±75

2.3 Badania eksperymentalne

W celu zbadania odporności korozyjnej zastosowanych powłok ochronnych przeprowadzone zostały badania eksperymentalne trwające 504 h (21 dni). Próbki badanych gatunków stali (P235GH i 16Mo3) o wymiarach 25×25 mm przygotowano poprzez cięcie rur stalowych, a następnie polerowanie papierem SiC o granulacji ziaren od P240 do P1200 (FEPA). Przygotowano próbki stali z powłokami ochronnymi (Inconel 625 i Alloy 310) oraz bez nich. Próbki te zostały następnie wyczyszczone w kąpeli ultradźwiękowej z acetonem w celu wyeliminowania wszelkich zanieczyszczeń. Rysunek 1. ilustruje wygląd przygotowanych stalowych próbek.

Następnie próbki zostały umieszczone w ceramicznych tyglach, z górną powierzchnią pokrytą popiołem, jak pokazano na rysunku 2. Dolna powierzchnia pozostała nieosłonięta i nie została uwzględniona w obliczeniach.

Próbki pokryte popiołem umieszczone zostały w piecu muflowym z ciągłym dopływem powietrza w celu utrzymania atmosfery utleniającej. Wartości temperatury ekspozycji 480, 520 i 580°C zostały wybrane tak, aby odzwierciedlić warunki na powierzchni wymienników ciepła w kotłach na biomasę i odpady. Pomiary masy próbek wykonano po 24, 168 i 504 godzinach w celu określenia kinetyki korozji.



Rys. 1. Próbkę stali przygotowane do przeprowadzenia badań korozyjnych.



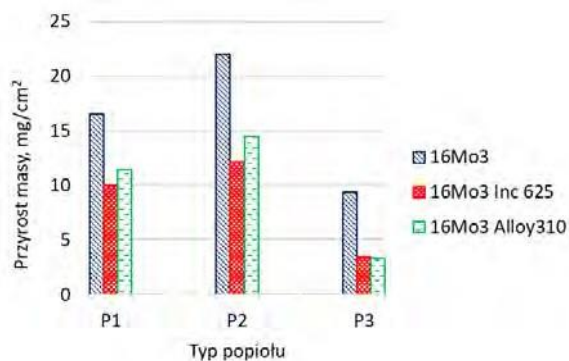
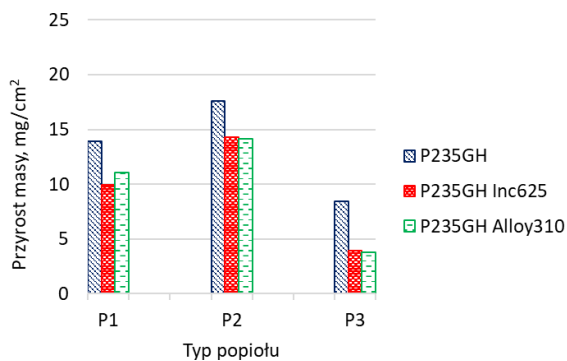
Rys. 2. Próbkę stali pokryte popiołem przed umieszczeniem w piecu muflowym.

3. Wyniki badań eksperymentalnych

3.1 Wyniki badań dla kuponów pokrytych popiołami osadowymi

Przyrost masy próbek wystawionych na działanie temperatury 480, 520 i 580°C po 504 h ekspozycji przedstawiono na rysunkach 3., 4. oraz 5.

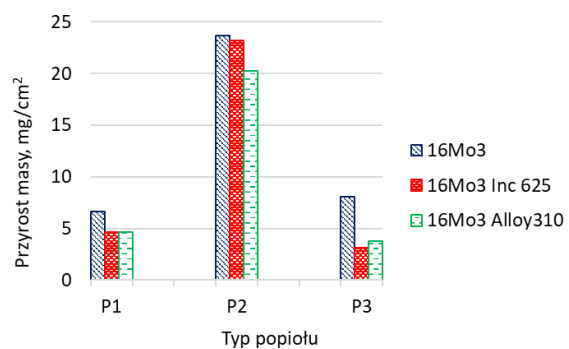
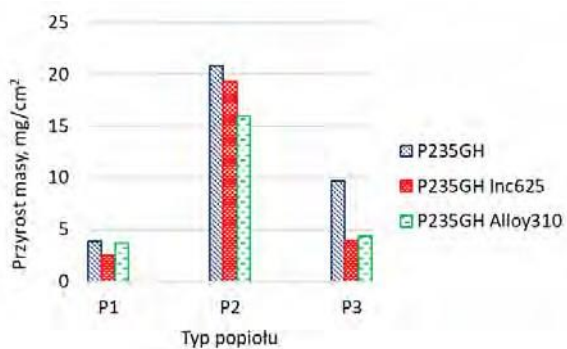
Wyniki kinetyki korozji określone przez nieciągłe pomiary zmiany masy po 24, 168 i 504 h ekspozycji przedstawiono na rysunkach 6. a-f dla 480°C, rys. 7. a-f dla 520°C i rys. 8. a-f dla 580°C.



a) P235

b) 16Mo3

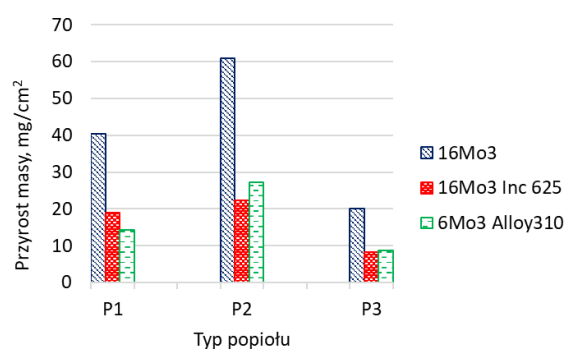
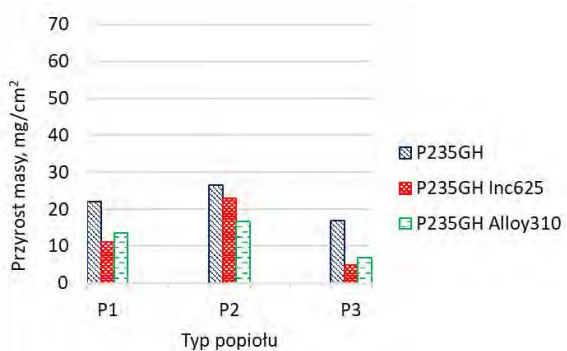
Rys. 3. Przyrost masy po 504-godzinnej ekspozycji w temperaturze 480°C dla P235 (a) i 16Mo3 (b).



a) P235

b) 16Mo3

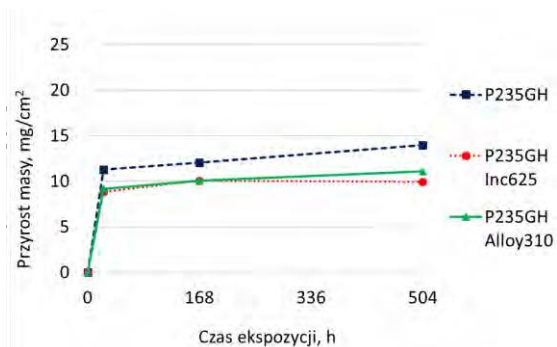
Rys. 4. Przyrost masy po 504-godzinnej ekspozycji w temperaturze 520°C dla P235 (a) i 16Mo3 (b).



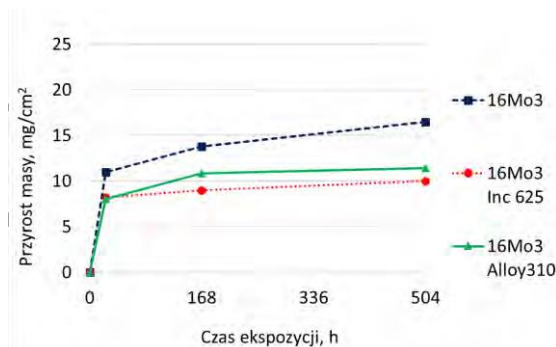
a) P235

b) 16Mo3

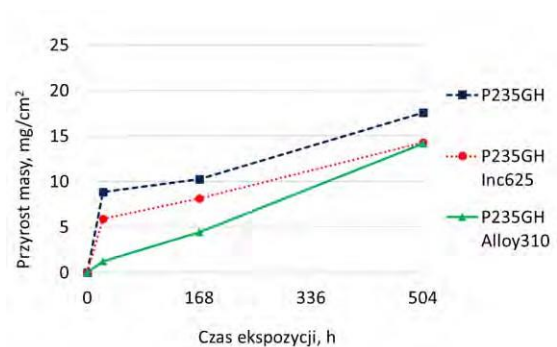
Rys. 5. Przyrost masy po 504-godzinnej ekspozycji w temperaturze 580°C dla P235 (a) i 16Mo3 (b).



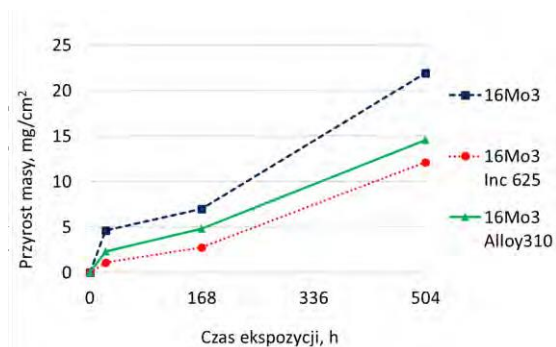
a) P235, popiół P1



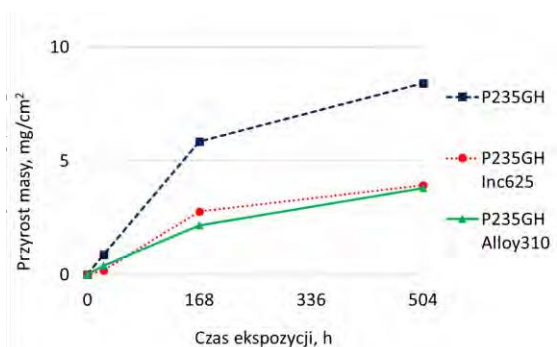
b) 16Mo3, popiół P1



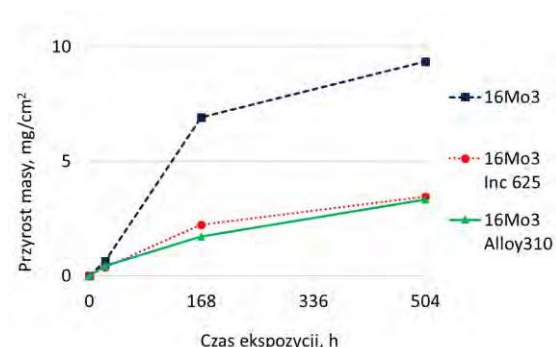
c) P235, popiół P2



d) 16Mo3, popiół P2

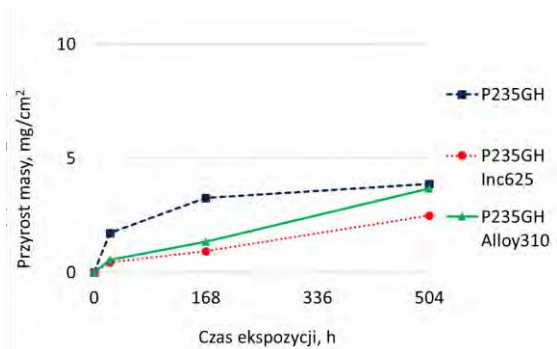


e) P235, popiół P3

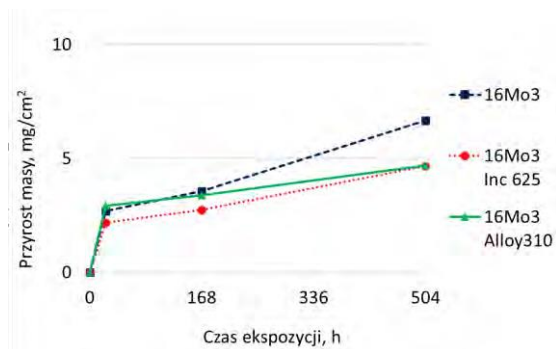


f) 16Mo3, popiół P3

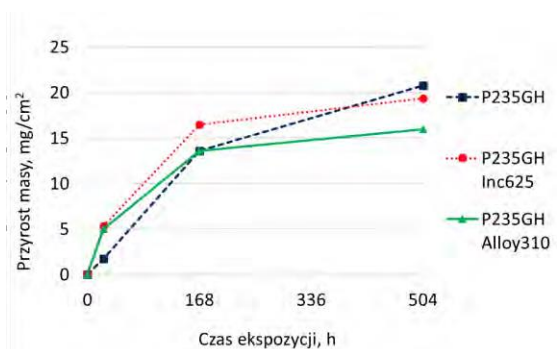
Rys. 6. Kinetyka korozji w 480°C dla P235 i popiołu P1 (a), 16Mo3 i popiołu P1 (b), P235 i popiołu P2 (c), 16Mo3 i popiołu P2 (d), P235 i popiołu P3 (e) i 16Mo3 i popiołu P3 (f).



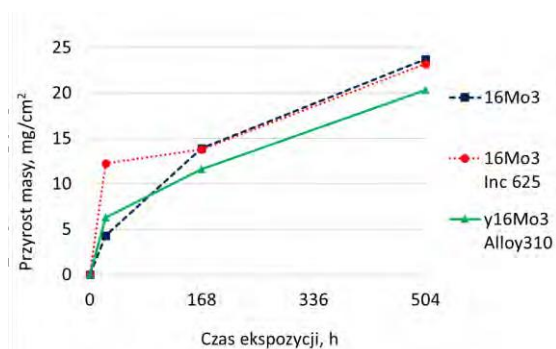
a. P235, popioł P1



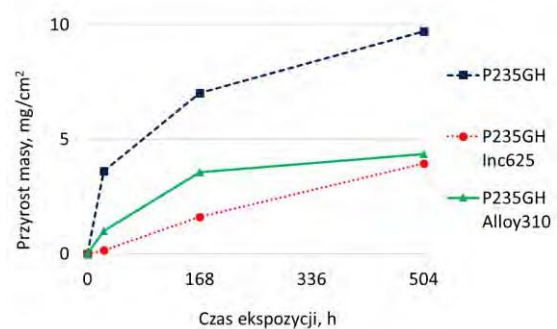
b) 16Mo3, popioł P1



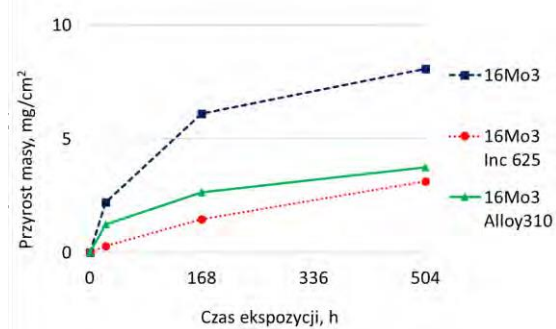
b. P235, popioł P2



d) 16Mo3, popioł P2

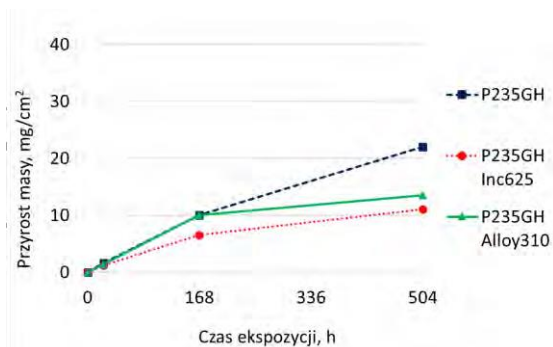


e) P235, popioł P3

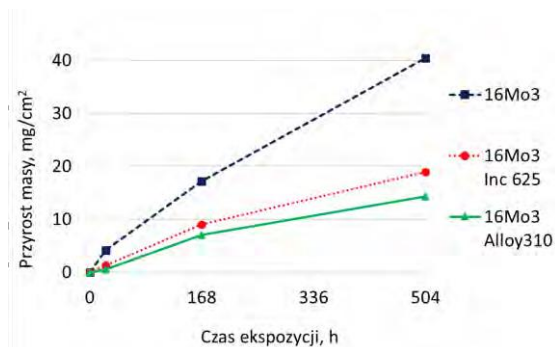


f) 16Mo3, popioł P3

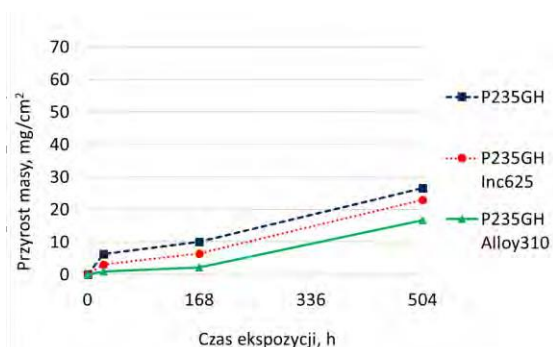
Rys. 7. Kinetyka korozji w 520°C dla P235 i popiołu P1 (a), 16Mo3 i popiołu P1 (b), P235 i popiołu P2 (c), 16Mo3 i popiołu P2 (d), P235 i popiołu P3 (e) and 16Mo3 i popiołu P3 (f).



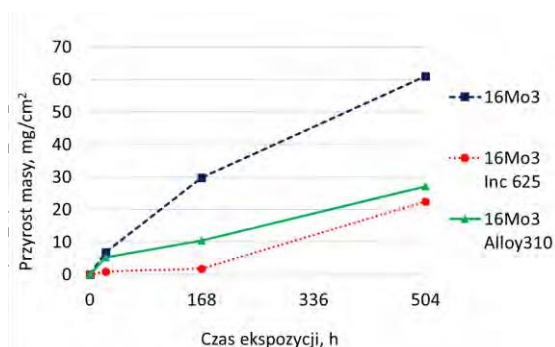
a. P235, popiół P1



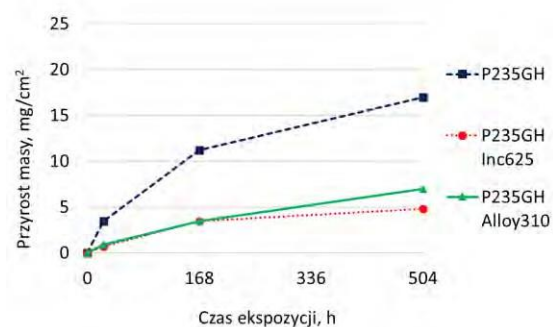
b) 16Mo3, popiół P1



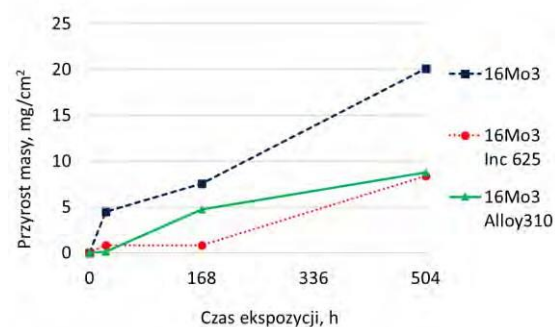
b. P235, popiół P2



c. 16Mo3, popiół P2



d. P235, popiół P3



f) 16Mo3, popiół P3

Rys. 8. Kinetyka korozji w 580°C dla P235 i popiołu P1 (a), 16Mo3 i popiołu P1 (b), P235 i popiołu P2 (c), 16Mo3 i popiołu P2 (d), P235 i popiołu P3 (e) and 16Mo3 i popiołu P3 (f).

Po 504 godzinach ekspozycji w temperaturze 480°C, największy przyrost masy wynoszący 21,96 mg/cm² zaobserwowano dla próbki ze stali 16Mo3 bez żadnej powłoki, pokrytej osadem popiołu P2, jak pokazano na rysunku 3.2.1a-b. Wszystkie próbki 16Mo3 z powłokami ochronnymi wykazały wyraźnie mniejszy wzrost masy, tj. ochrona stali materiałem Inconel 625 spowodowała zmniejszenie szybkości korozji o około 45%, a materiałem Alloy310 - o około 33%. Podobną tendencję można zaobserwować w przypadku osadów popiołu P1 i P3. Niemniej niższe stężenie chloru w próbkach paliw P1 i P3 spowodowało, że korozja była mniej intensywna, powodując przyrost masy odpowiednio 16,50 i 9,34 mg/cm² dla niepowlekanych próbek 16Mo3. W przypadku osadów P1 i P3 wpływ powłok jest również wyraźnie widoczny tj. dzięki ich zastosowaniu osiągnięto zmniejszenie przyrostu masy. Podobnie, dla stali P235GH w temperaturze 480°C, najwyższy przyrost masy (17,58 mg/cm²) zaobserwowano dla próbki pokrytej popiołem P2 niezabezpieczonej żadną powłoką. W przypadku kuponów z powłokami, wykazały one wzrost masy o około 20% niższy w porównaniu do nieosłoniętego kuponu stalowego, a obydwie powłoki wykazały porównywalne rezultaty. Jak przedstawiono na rysunkach 3.2.4a-f, przyrosty masy

wszystkich próbek były wyższe dla niezabezpieczonych kuponów w każdym punkcie pomiarowym, po 24, 168 i 504 godzinach.

W przypadku temperatury ekspozycji 520°C, podobnie jak w przypadku temperatury 480°C, największe przyrosty masy zaobserwowano dla próbek niezabezpieczonych powłokami, osiągając 20,81 mg/cm² dla stali P235 i 23,72 mg/cm² dla stali 16Mo3, w obu przypadkach dla popiołu P2, jak pokazano na rysunku 3.2.2a-b. W przypadku zastosowania powłoki Inconel 625, przyrost masy nieznacznie zmniejszył. Różnica między wynikami dla popiołów P1, P2 i P3 staje się bardziej wyraźna ze względu na wzrost temperatury. Korozyjne działanie popiołu RDF o wysokiej zawartości chloru (P2) zostało zintensyfikowane, co prawdopodobnie jest wynikiem aktywnego mechanizmu utleniania indukowanego wzrostem temperatury [28,48,49]. W przypadku stali 16Mo3 dla popiołu P1 i obu stali dla popiołu P2 proces korozji przebiegał niejednoznacznie, podczas gdy w przypadku pozostałych próbek przyrosty masy próbek niezabezpieczonych były wyższe w każdym punkcie pomiarowym (po 24, 168 i 504 godzinach), jak widać na rys. 3.2.5a-f.

Zgodnie z rysunkiem 3.2.3a-b, w temperaturze 580°C dla stali 16Mo3, najwyższy przyrost masy (tj. 60,99 mg/cm²) zaobserwowano dla stali niepokrytej powłokami antykorozyjnymi dla popiołu P2. Jest to analogiczne do temperatury 480°C i 520°C, jednak przyrosty masy dla temperatury 580°C są one nawet trzykrotnie wyższe niż dla temperatury 480°C. W przypadku próbek z powłokami ochronnymi przyrosty masy są znacznie niższe, przy czym wyniki dla obu powłok są zbliżone. W przypadku stali P235GH w temperaturze 580°C największy przyrost masy (tj. 26,58 mg/cm²), podobnie jak w poprzednich przypadkach, zaobserwowano dla popiołu P2 dla próbki, która nie była zabezpieczona powłoką. W przypadku zastosowania warstwy ochronnej Inconel 625 widać, że przyrost masy jest dwukrotnie mniejszy, natomiast materiał Alloy 310 wykazał nieco słabsze działanie. Jak przedstawiono na rysunkach 3.2.6a-f, po 24 godzinach ekspozycji zaobserwowano podobne tendencje wzrostu masy próbek dla popiołu P1 dla obu gatunków stali i dla popiołu P2 dla 16Mo3, natomiast analizując wyniki otrzymane po 504 godzinach ekspozycji w warunkach korozyjnych można stanowczo stwierdzić, że napawane warstwy ochronne zapewniają ochronę antykorozyjną, wyraźnie spowalniając przyrosty masy.

Popioły z biomasy (P1 i P3) wykazują stosunkowo niską zawartość chloru, odpowiednio 0,013% i 0,033%. Z drugiej strony, popiół z RDF (P2) charakteryzuje się znacznie wyższą zawartością Cl wynoszącą 0,56%. Zawartość chloru ma kluczowe znaczenie dla korozji wysokotemperaturowej ze względu na tworzenie niskotopliwych związków, takich jak chlorki metali. W konsekwencji, korozja chlorowa zachodzi na powierzchniach wymienników ciepła zgodnie z modelem aktywnego utleniania.

Wyższe przyrosty masy w przypadku próbki P2 bogatej w chlor są zgodne z podobnymi badaniami, jak pokazano między innymi w pracy autorstwa Song i in. [12]. W celu lepszego zrozumienia procesu korozji, w przyszłości przeprowadzona zostanie analiza produktów korozji za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM).

Dodatkowo dokonano oceny opłacalności ekonomicznej stosowania badanych powłok. Po uzyskaniu danych rynkowych dotyczących kosztu zakupu drutu Inconel 625 i Alloy 310 oraz uwzględnieniu kosztów produkcji, dokonano obliczeń kosztu wykonania 1 m² warstwy ochronnej. Porównując uzyskane dane, koszt wykonania napawania materiałem Alloy 310 okazał się o 55-60% niższy niż koszt wykonania napawania materiałem Inconel 625. Odnosząc te informacje do przedstawionych wyników można stwierdzić, że bardziej opłacalne jest stosowanie powłok ochronnych wykonanych ze stopu Alloy 310, który daje wyniki porównywalne do stopu Inconel 625, a jest ponad dwukrotnie tańszy. W przypadku próbek pokrytych popiołem, dla próbek P1 i P3 (popioły z biomasy) przy każdej temperaturze ekspozycji w piecu, wyniki uzyskane dla powłoki Inconel 625 i Alloy 310 są bardzo podobne. W przypadku popiołu uzyskanego z paliwa odpadowego P2 dla materiału P235GH lepsze wyniki w spowolnieniu kinetyki korozji uzyskano dla powłoki Alloy 310, natomiast w przypadku stali 16Mo3 powłoki Alloy 310 i Inconel 625 po czasie ekspozycji 504 h dają podobne wyniki (±8%). Jednak przy tak niewielkiej różnicy w przyroście masy badanych próbek można również w tym przypadku stwierdzić, że zastosowanie powłoki Alloy 310 jest bardziej opłacalnym rozwiązaniem.

4. Podsumowanie

W niniejszych badaniach zbadano wpływ zastosowania powłok ochronnych Inconel 625 i Alloy 310 o grubości 2,0 mm na kinetykę korozji dwóch gatunków stali kotłowej. Eksperymenty przeprowadzono przy zastosowaniu popiołów z biomasy i paliwa RDF o różnych właściwościach i zawartości chloru dla czasu ekspozycji do 504 h i temperatury 480-580°C.

Analizując przedstawione wyniki można zauważyć, że niezależnie od temperatury ekspozycji próbek w warunkach korozyjnych oraz niezależnie od rodzaju zastosowanego popiołu, którym pokryte były próbki stali, zastosowanie powłok ochronnych spowodowało mniejsze przyrosty masy badanych próbek, co świadczy o tym,

że powłoki dają wymierne efekty. Powłoka Alloy 310 spowodowała podobne spowolnienie kinetyki korozji jak w przypadku zastosowania powłoki Inconel 625 przy niższych szacunkowych kosztach produkcji.

Główną zaletą stosowania powłok jest spowolnienie kinetyki korozji i wydłużenie okresu eksploatacji wymienników ciepła, a tym samym zmniejszenie zużycia materiałów poprzez ograniczenie częstotliwości napraw rur, co przyczynia się do oszczędności surowców i energii. Powłoki wykazały satysfakcjonujące działanie nawet w przypadku paliw o wysokiej zawartości chloru, takich jak paliwo odpadowe lub biomasa o wysokiej zawartości chloru.

Literatura

- [1] Niu, Y.; Tan, H.; Hui, S. *Ash-Related Issues during Biomass Combustion: Alkali-Induced Slagging, Silicate Melt-Induced Slagging (Ash Fusion), Agglomeration, Corrosion, Ash Utilization, and Related Countermeasures*. Prog Energy Combust Sci 52, doi:10.1016/j.pecs.2015.09.003, 2016.
- [2] Ma, W.; Wenga, T.; Frandsen, F.J.; Yan, B.; Chen, G. *The Fate of Chlorine during MSW Incineration: Vaporization, Transformation, Deposition, Corrosion and Remedies*. Prog Energy Combust Sci 76, 100789, doi:10.1016/j.pecs.2019.100789, 2020.
- [3] Pooja, M.; Ravishankar, K.S.; Madav, V. *High Temperature Corrosion Behaviour of Stainless Steels and Inconel 625 in Hydroxide Salt*. Mater Today Proc 46, doi:10.1016/j.matpr.2021.02.266, 2021.
- [4] Agüero, A.; Baráibar, I.; Gutiérrez, M.; Hernández, M.; Muelas, R.; Rodríguez, S. *Biomass Corrosion Behavior of Steels and Coatings in Contact with KCl/K₂SO₄ at 550 °C under an Oxy-Fuel Combustion Atmosphere: A Screening Laboratory Test*. Surf Coat Technol 350, doi:10.1016/j.surfcoat.2018.05.082, 2018.
- [5] Metsäjoki, J.; Huttunen-Saarivirta, E.; Lepistö, T. *Elevated-Temperature Corrosion of Uncoated and Aluminized 9–12% Cr Boiler Steels beneath KCl Deposit*. Fuel 133, doi:10.1016/j.fuel.2014.05.017, 2014.
- [6] Zhang, J.; Rahman, Z. ur; Wang, X.; Wang, Z.; Li, P.; Wang, Y.; Bate, D.; Zhao, K.; Tan, H. *Hot Corrosion Behaviors of TP347H and HR3C Stainless Steel with KCl Deposit in Oxy-Biomass Combustion*. J Environ Manage 263, doi:10.1016/j.jenvman.2020.110411, 2020.
- [7] Mlonka-Mędrala, A.; Magdziarz, A.; Kalemba-Rec, I.; Nowak, W. *The Influence of Potassium-Rich Biomass Ashes on Steel Corrosion above 550 °C*. Energy Convers Manag 187, doi:10.1016/j.enconman.2019.02.074, 2019.
- [8] Bankiewicz, D.; Yrjas, P.; Lindberg, D.; Hupa, M. *Determination of the Corrosivity of Pb-Containing Salt Mixtures*. Corros Sci 66, doi:10.1016/j.corsci.2012.09.024, 2013.
- [9] Maj, I.; Kalisz, S.; Szymajda, A.; Łaska, G.; Gołombek, K. *The Influence of Cow Dung and Mixed Straw Ashes on Steel Corrosion*. Renew Energy 177, doi:10.1016/j.renene.2021.06.019, 2021..
- [10] Czupryński, A.; Adamiec, J.; Adamiak, M.; Żuk, M.; Kříž, A.; Mele, C.; Kciuk, M. *High-Temperature Corrosion of Flame-Sprayed Power Boiler Components with Nickel Alloy Powders*. Materials 16, doi:10.3390/ma16041658, 2023.
- [11] Hruska, J.; Mlnarik, J.; Cizner, J. *High-Temperature Corrosion of Nickel-Based Coatings for Biomass Boilers in Chlorine-Containing Atmosphere*. Coatings 12, doi:10.3390/coatings12020116, 2022.
- [12] Song, B.; Voisey, K.T.; Hussain, T. *High Temperature Chlorine-Induced Corrosion of Ni50Cr Coating: HVOLF, HVOGF, Cold Spray and Laser Cladding*. Surf Coat Technol 337, doi:10.1016/j.surfcoat.2018.01.025, 2018.

Wstępna ocena możliwości zastosowania piasków z oczyszczalni ścieków jako kruszywa drobnego w budownictwie

Monika Czop¹, Fatima Pawelczyk², Luiza Balcerzak³, Agata Jamry⁴, Weronika Kopiec⁵, Katarzyna Nowak⁶, Marta Piwowarczyk⁷, Weronika Zackiewicz⁸

¹Przynależność: Politechnika Śląska/ Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki/ Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów/ Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, adres email: monika.czop@polsl.pl

²Przynależność: Politechnika Śląska/ Instytut Fizyki - Centrum Naukowo-Dydaktyczne / Zakład Geochronologii

i Badań Izotopowych Środowiska/ Konarskiego 22B, 44-100 Gliwice, adres email: fatima.pawelczyk@polsl.pl

³Przynależność: Politechnika Śląska/ Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki/ Gospodarka obiegu zamkniętego/ Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, adres email: luizbal030@student.polsl.pl

⁴Przynależność: Politechnika Śląska/ Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki/ Inżynieria Środowiska/ Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, adres email: aj302332@student.polsl.pl

⁵Przynależność: Politechnika Śląska/ Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki/ Gospodarka obiegu zamkniętego/ Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, adres email: werokop404@student.polsl.pl

⁶Przynależność: Politechnika Śląska/ Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki/ Inżynieria Środowiska/ Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, adres email: katanow278@student.polsl.pl

⁶Przynależność: Politechnika Śląska/ Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki/ Inżynieria Środowiska/ Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, adres email: mp302281@student.polsl.pl

⁸Przynależność: Politechnika Śląska/ Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki/ Gospodarka obiegu zamkniętego/ Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, adres email: werozac131@student.polsl.pl

Streszczenie

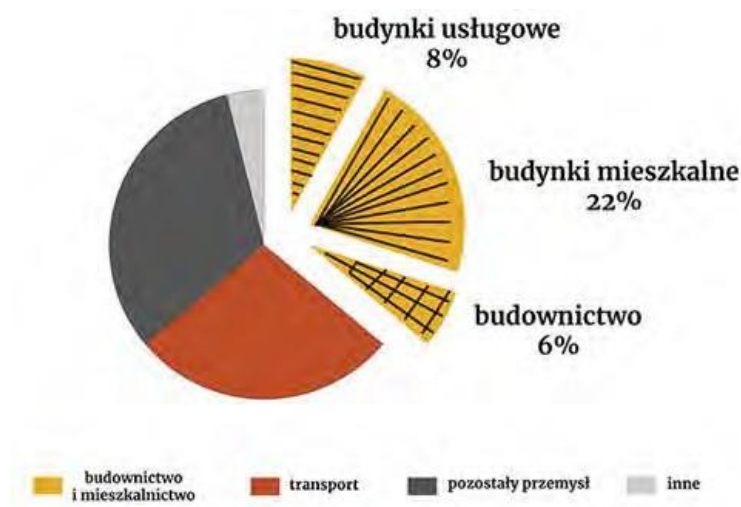
Komunalne oczyszczalnie ścieków wytwarzają strumienie odpadów, które są produktami ubocznymi procesów technologicznych. Można wyróżnić trzy rodzaje odpadów: zawartości piaskownika (19 08 02), skratki (19 08 01) oraz ustabilizowany osad ściekowy (19 08 05). Powstające odpady są dużym wyzwaniem w kontekście zagospodarowania i powodują obciążenie ekonomiczne dla oczyszczalni. Jednym z odpadów powstających w procesie oczyszczalni ścieków jest piasek, który może pochodzić z dwóch źródeł. Piasek może stanowić zawartość piaskownika albo pochodzić z czyszczenia kanalizacji. W nowych modelach biznesowych gospodarki o obiegu zamkniętym odpady powstające w procesach oczyszczania ścieków należy postrzegać jako cenne surowce wtórne. Ponowne wykorzystanie odpadowego piasku np. do betonu może przełożyć się na ograniczenie zużycia drobnych kruszyw, a to przełoży się na ograniczenie negatywnego wpływu na środowisko związanego z eksploatacją złóż naturalnych. W artykule przedstawione zostały badania ukierunkowane na określenie zawartości zanieczyszczeń organicznych, które pozwolą ocenić jakość potencjalnego kruszywa i oszacować je pod względem zastosowania w szeroko rozumianym budownictwie.

Słowa kluczowe: odpad, piasek, ponowne wykorzystanie, kruszywo, zanieczyszczenia

1. Wstęp

Piasek jest podstawowym materiałem wykorzystywanym w jednej z najważniejszych gałęzi gospodarki – budownictwie. Najczęściej stosuje się go w mieszankach betonowych, zaprawach oraz na różnego rodzaju podsypki, obsypki i zasyпки. Zazwyczaj duże znaczenie ma wielkość ziaren piasku, dlatego też na potrzeby zastosowań geotechnicznych można wyróżnić piasek drobny (frakcja od 0,05 mm do 0,25 mm), piasek średni (frakcja od 0,25 mm do 0,5 mm) i piasek gruby (frakcja od 0,5 mm do 2,0 mm) [1, 2]. Szacuje się, iż rocznie na świecie w budownictwie wykorzystuje się 30 – 50 mld Mg piasku, natomiast eksperci zakładają, że w 2050 roku

będziemy zużywać aż 60 miliardów Mg piasku [3]. Jak wiadomo, obecnie światowa gospodarka w ponad 66% opiera się na surowcach nieodnawialnych, przy czym sektor budowlany zużywa więcej niż 30% (rys. 1.) [4, 5].



Rys. 1. Zużycie surowców nieodnawialnych na świecie w 2021 r. [5]

Stąd celem ponownego użycia materiałów budowlanych, którym jest m. in. piasek, a tym samym rozpoczęcia wykorzystywania materiałów pochodzących z recyklingu i ograniczenia zużycia zasobów naturalnych, jest wdrożenie koncepcji gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ). W związku z tym, że liczba budynków mieszkalnych stale rośnie, a istniejące budynki wymagają okresowych remontów, przyczynia się to w konsekwencji do zwiększenia emisji dwutlenku węgla (CO₂) do atmosfery [5]. Jednym właśnie z możliwych sposobów zmniejszenia tej emisji jest wdrożenie koncepcji gospodarki o obiegu zamkniętym w branży budowlanej. Metoda ta jest szeroko promowana przez Unię Europejską, która wdrożyła dyrektywy mające na celu redukcję emisji CO₂ w sektorze budowlanym [5, 6].

Jednym z elementów gospodarki o obiegu zamkniętym w budownictwie może być wykorzystanie piasku powstającego jako odpad w procesie oczyszczania ścieków w oczyszczalniach. Na dowód tego, iż praktyka pozwalająca na zastosowanie w budownictwie kruszyw pochodzących z recyklingu jest coraz bardziej popularna, może posłużyć fakt, iż niektóre z krajów Unii Europejskiej posługują się własnymi wytycznymi wykorzystania takich kruszyw. W wytycznych RILEM (International Union of Testing and Research Laboratories for Materials and Structures) przedstawionych w tab. 1. oprócz właściwości kruszyw z recyklingu podane są także obszary zastosowania ich w budownictwie [7].

Tab. 1. Wymagania stawiane kruszywom z recyklingu wg RILEM [7]

Cecha kruszywa	RCAC I	RCAC II	RCAC III
Minimalna gęstość w stanie suchym, kg/dm ³	1,500	2,000	2,400
Maksymalna zawartość materiałów obcych, %	5	1	1
Maksymalna zawartość metali, %	1	1	1
Maksymalna zawartość zanieczyszczeń organicznych, %	1	0,5	0,5
Maksymalna zawartość siarczanów rozpuszczalnych wyrażona jako SO ₃ , %	1	1	1

W ramach IX edycji konkursu finansowania kształcenia zorientowanego projektowo – PBL (Project-Based Learning), program Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza, przeprowadzono badania piasków pobranych z czterech wybranych oczyszczalni ścieków, z różnych źródeł – z piaskowników, kanalizacji oraz przyzm, pod kątem oceny możliwości zastosowania ich jako kruszywa drobnego w budownictwie.

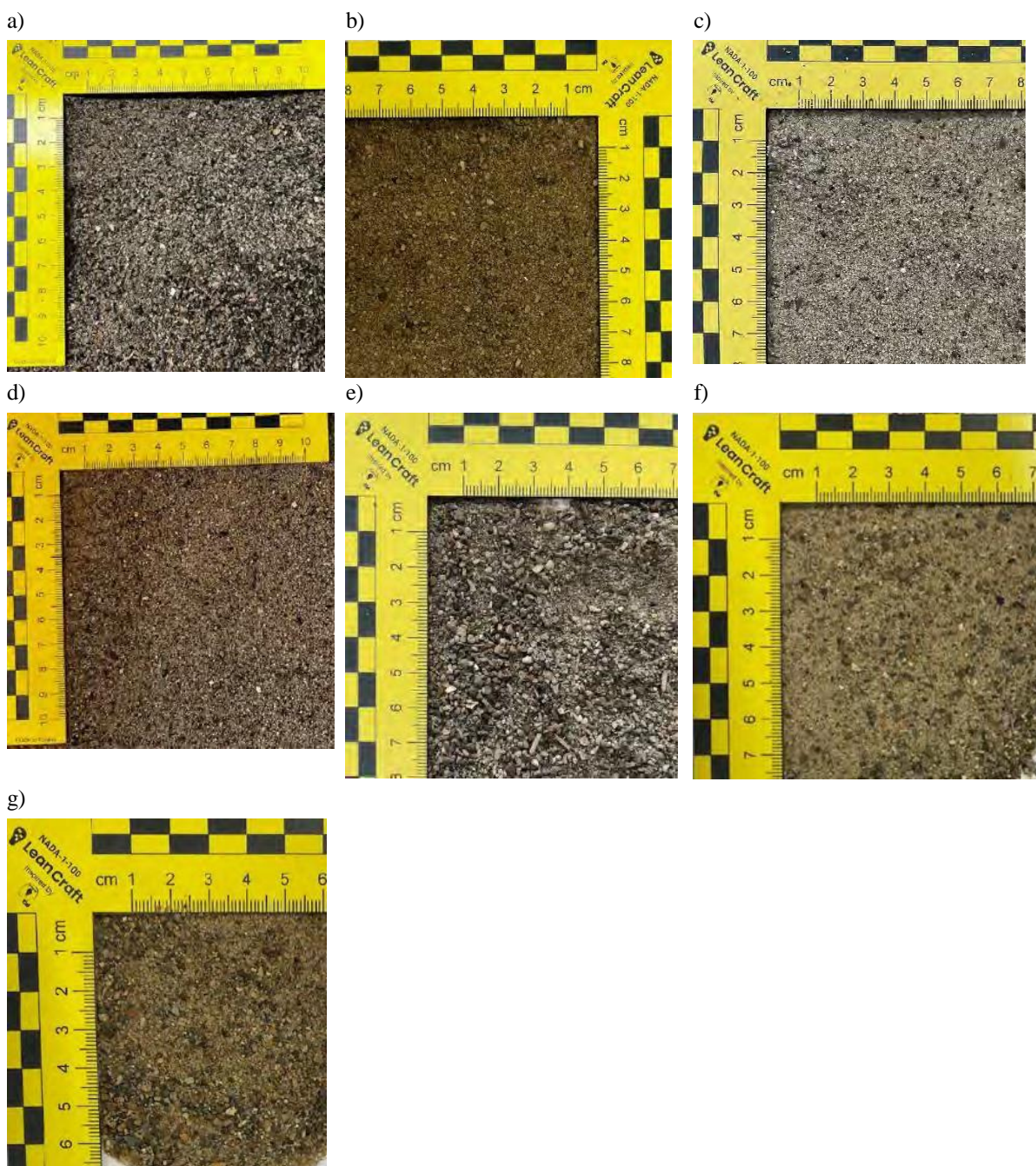
2. Badany materiał

Analizowany materiał stanowiły odpady o kodzie 19 08 02 wytwarzane w procesie mechanicznego oczyszczania ścieków [12]. Badane piaski pochodziły z trzech źródeł: piaskownika, czyszczenia kanalizacji oraz przyzm.

Analizowane piaski (P) pochodziły z czterech komunalnych oczyszczalni ścieków zlokalizowanych na terenie Polski.

Komunalna oczyszczalnia ścieków 1 (OS_1), maksymalna dobową przepustowość instalacji to 29 575 m³/d. Oczyszczalnia przeznaczona jest do mechaniczno–biologicznego oczyszczania dopływających ścieków. Z oczyszczalni został pobrany piasek (P_1) z piaskownika (Rys. 2. a). P_1 miał kolor czarny oraz fekalny zapach. Dodatkowo w trakcie przechowywania ulegał zagniwaniu.

Komunalna oczyszczalnia ścieków 2 (OS_2) to instalacja o maksymalnej dobowej przepustowości na poziomie 84 000 m³/d. Oczyszczania ścieków oparta jest na procesach mechanicznych i biologicznych, z możliwością wspomaganie chemicznego. Z oczyszczalni pobrano piaski z piaskownika (P_2). P_2 cechował się ciemnożółtym kolorem oraz neutralnym zapachem (Rys. 2. b). Piasek był w miarę jednorodny. Do badań pobrano również piasek pochodzący z czyszczenia kanalizacji (P_3). P_3 był jednorodny, koloru ciemnożółtego o neutralnym zapachu (Rys. 2. c).



Rys. 2. Badane piaski o frakcji 0-2 mm z wybranych oczyszczalni ścieków, a) P_1, b) P_2, c) P_3, d) P_4, e) P_5, f) P_6, g) P_7

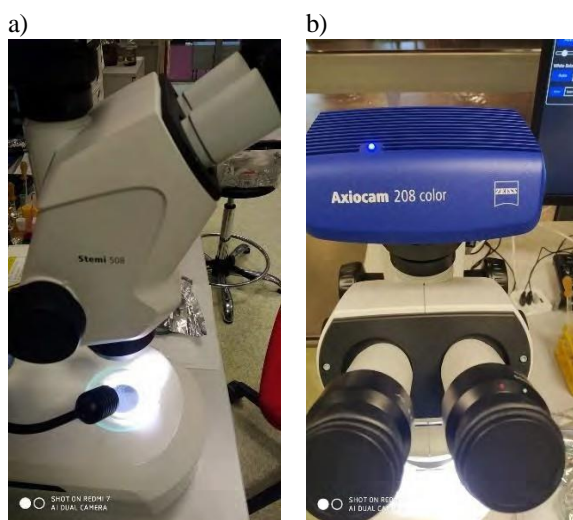
Komunalna oczyszczalnia ścieków 3 (OS_3), która charakteryzuje się maksymalną dobową przepustowością rzędu 124 000 m³/d. Oczyszczalnia składa się z części mechanicznej oraz z części biologicznej. Piasek (P_4) został pobrany z piaskownika (Rys. 2. d). Piasek cechował ciemnożółty kolor i neutralny zapach.

Komunalna oczyszczalnia ścieków 4 (OS_4), która charakteryzuje się maksymalną dobową przepustowością rzędu 124 000 m³/d. W obiekcie realizowane jest mechaniczno-biologiczne oczyszczanie ścieków. Oczyszczalnia jest też w znacznym stopniu samowystarczalna energetycznie. Z oczyszczalni pobrano piasek z trzech źródeł: z piaskowania (P_5), z czyszczenia kanalizacji (P_6) oraz z przyzmu (P_7). Badane piaski cechowały się żółtym kolorem, neutralnym zapachem oraz jednorodnym składem (Rys. 2. e, f, g).

3. Metodyka badań

Procedura badawcza projektu była dość szeroka. Na potrzeby tego artykułu omówiono kilka parametrów: uproszczony opis petrograficzny wykonany z zastosowaniem mikroskopu cyfrowego, oznaczenie wizualne obecności zanieczyszczeń organicznych, określenie zawartości substancji organicznych oraz węgla organicznego.

Uproszczony opis petrograficzny wykonano w oparciu o procedurę i terminologię zapisaną w normach PN-EN 932-3:2022-12 [8] oraz PN-EN 932-3:1999 [9]. Wszystkie analizowane próbki nie były płukane, obserwacje prowadzono na próbach naturalnych. Analizę przeprowadzono przy pomocy zestawu firmy Zeiss, mikroskopu Sterni, kamera Axiocam (Rys. 3.). Dla wszystkich analizowanych piasków wykonano dokumentację zdjęciową.



Rys. 3. Mikroskop cyfrowy zastosowany w badaniach a) mikroskop Sterni, b) kamera Axiocam

Próbki o uziarnieniu frakcji 0-2 mm przygotowane do sprawdzenia obecności związków organicznych umieszczono w zlewce i zalano 4% roztworem wodorotlenku sodu (NaOH). Poziom wodorotlenku sodu powinien znajdować się co najmniej 3 cm nad górną powierzchnią badanego kruszywa. Zlewkę z badanym kruszywem przykryto szkiełkiem zegarkowym i odstawiło na 24 godziny. Po upływie 24 godzin zidentyfikowano obecność związków organicznych za pomocą wizualnego porównania intensywności barwy roztworu badanego z barwą wzorca. Próby wzorcowe stanowił piasek normowany (PN) oraz rzeczny (P_0) powszechnie stosowany w budownictwie.

Próbki piasków z wybranych oczyszczalni poddano wygrzewaniu w celu określenia strat podczas prażenia metodą wagową. Oznaczenie strat prażenia przeprowadzono zgodnie z normami PN-EN 15935:2022-01 [10] i Astm D7348 – 13 [11]. Badane próbki poddano wyprażaniu w dwóch zakresach temperatury: 600±10°C i 950±10°C. W każdym przypadku próbkę spalano w piecu elektrycznym, studzono w ekzykatorze i ważono.

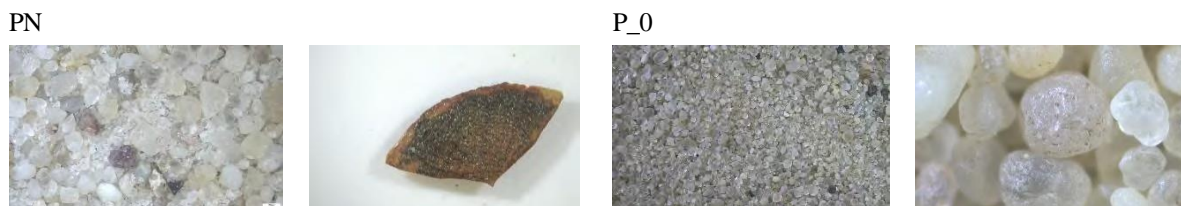
Zawartość rozkładalnych substancji organicznych oraz węgla organicznego przeprowadzono zgodnie z normą PN-Z-15011-3:2001 [12]. Badaną próbę zadaje się mianowanym roztworem dwuchromianu potasowego w roztworze

kwasu siarkowego. Nadmiar dwuchromianu odmiareczkowuje się roztworem soli Mohra wobec dwufenyloaminy jako wskaźnika.

4. Wyniki badań

W pierwszym kroku badawczym przeprowadzono uproszczony opis petrograficzny. Badania wykonano dla siedmiu piasków, jako próby referencyjne wykorzystano piasek normowany (PN) oraz piasek rzeczy powszechnie stosowany w budownictwie (P_0).

Piasek PN jak i P_0 posiadał jasną przezroczysto- żółtą barwę (Rys. 4.). W 90% składał się z kwarcu. Występowały wtrącenia w niewielkich ilościach.



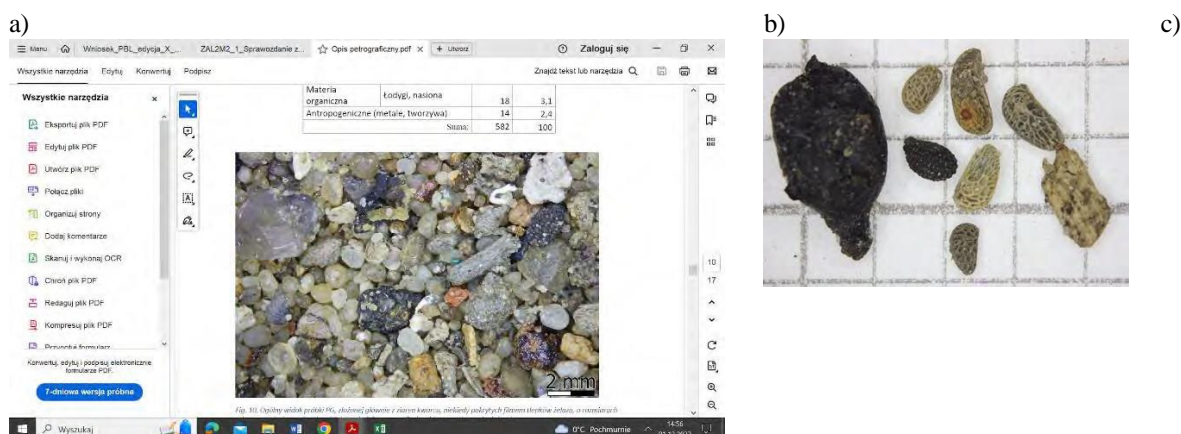
Rys. 4. Analiza wizualna piasku (PN) i piasek (P_0) z wykorzystaniem mikroskopu cyfrowego

Piasek P_1 cechował się brunatną barwą oraz intensywnym zapachem (Rys. 5.). Obok ziaren kwarcu stwierdzono liczną zawartość nasion oraz dużo fragmentów skorup ślimaka i kości pochodzenia zwierzęcego. Zaobserwowano fragmenty szkła oraz tworzyw sztucznych.



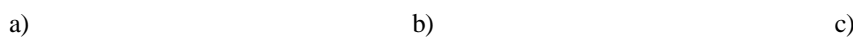
Rys. 5. Analiza wizualna piasku (P_1) z wykorzystaniem mikroskopu cyfrowego

W próbce P_2 dominowały ziarna kwarcu (Rys. 6.). Obok kwarcu wyraźnie widoczne były fragmenty organiczne – łądzygi i nasiona oraz duży fragment skorupy ślimaka. Zaobserwowano również fragmenty ceramiki budowlanej oraz niewielkie fragmenty folii aluminiowej i tworzywa sztucznego o barwie zielonej.



Rys. 6. Analiza wizualna piasku (P_2) z wykorzystaniem mikroskopu cyfrowego

Piasek P_3 posiada mleczną barwę oraz neutralny zapach (Rys. 7.). Można zauważyć w nim materię organiczną w postaci kawałków nasion czy drewna. Występują tu także pojedyncze elementy tworzyw sztucznych.





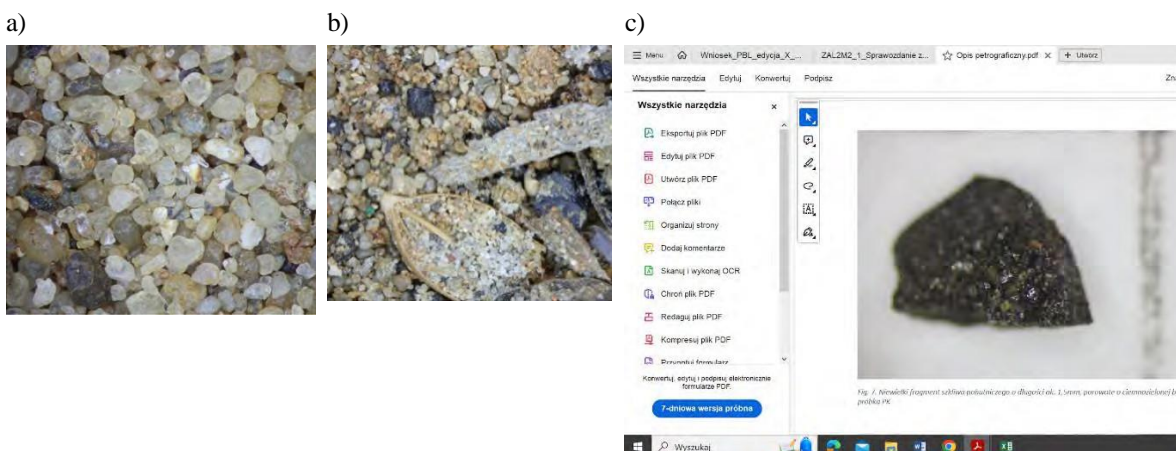
Rys. 7. Analiza wizualna piasku (P_3) z wykorzystaniem mikroskopu cyfrowego

Piasek P_4 posiada przezroczysto-żółtawą barwę oraz neutralny zapach (Rys. 8.). Patrząc pod kątem materii organicznej występowały tu głównie nasiona i fragmenty skorup ślimaków. Zaobserwowano fragmenty szkła oraz tworzyw sztucznych. Warto zauważyć że znalazło się tu bardzo dużo fragmentów kości.

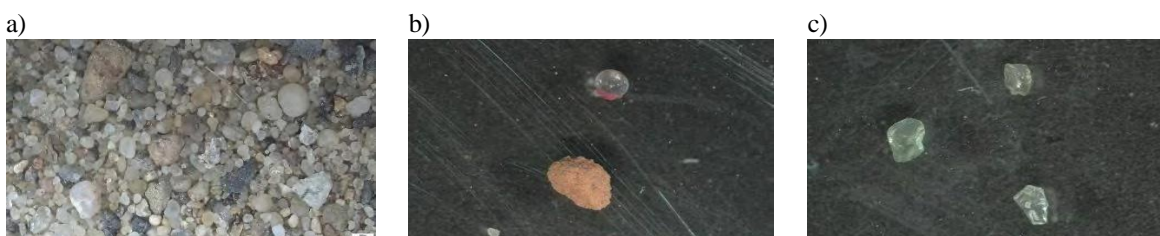


Rys. 8. Analiza wizualna piasku (P_4) z wykorzystaniem mikroskopu cyfrowego

Próbka P_5 składała się głównie z ziaren kwarcu, występowały w niej relatywnie duże fragmenty roślinne reprezentowane przez nasiona oraz fragmenty łodyg (Rys. 9.). Rzadziej występowały fragmenty skorup ślimaków. Zaobserwowano również fragment metali, głównie folii aluminiowych, fragmenty tworzyw sztucznych oraz fragmenty żużli i szkliva hutniczego.



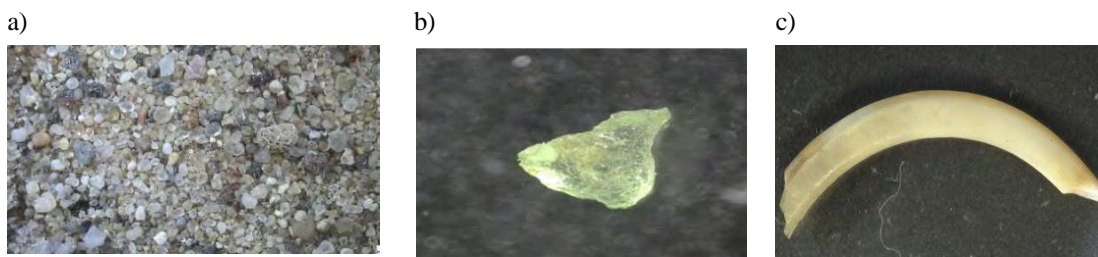
Rys. 9. Analiza wizualna piasku (P_5) z wykorzystaniem mikroskopu cyfrowego



Rys. 10. Analiza wizualna piasku (P_6) z wykorzystaniem mikroskopu cyfrowego

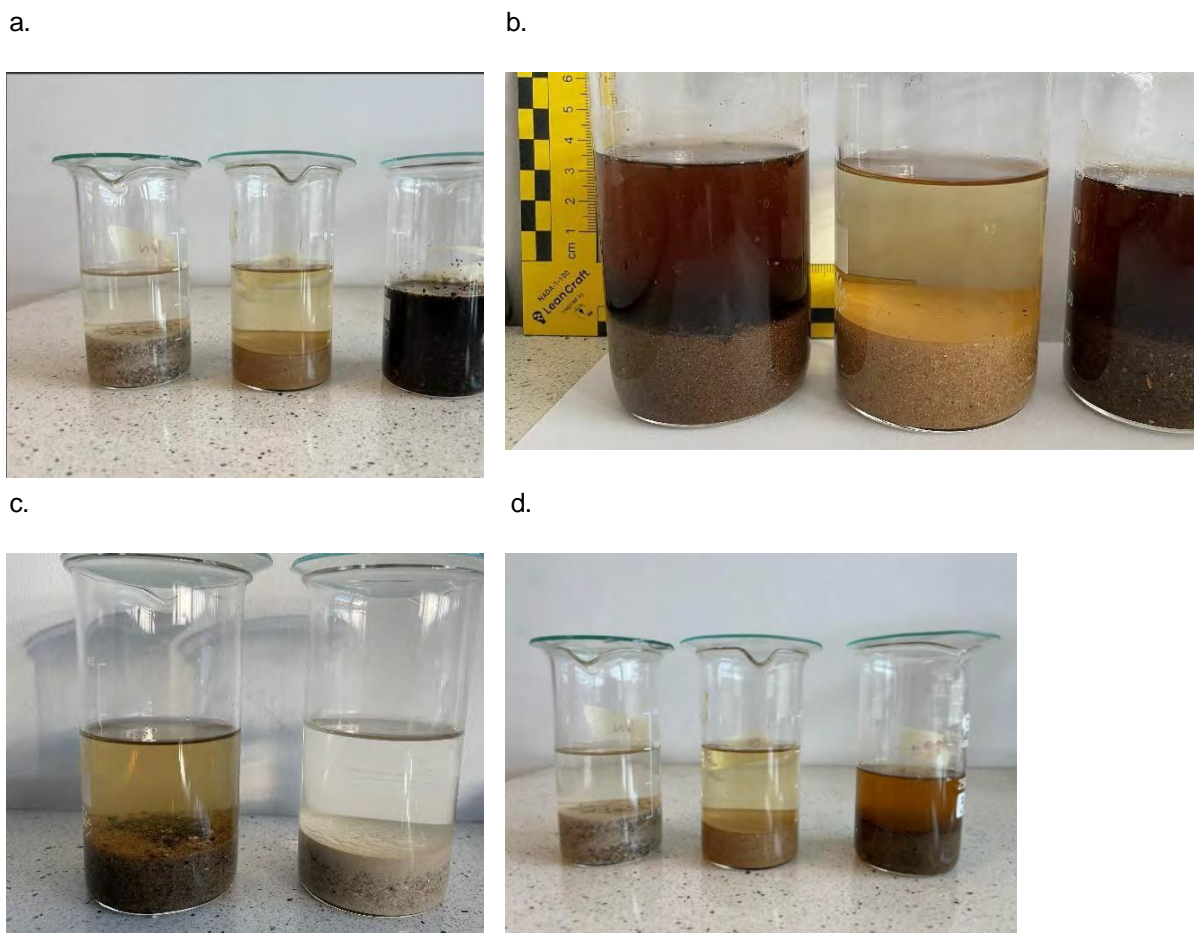
Analizowany piasek P_6 oraz P_7 charakteryzowały się barwą jasną, neutralnym zapachem (Rys. 10. i 11.). Skupiając się na materii organicznej należy wyróżnić nasiona oraz kawałki drewna. We frakcji występują również kawałki szkła, które może dodatkowo wzmacniać strukturę betonu, poprawiając jego właściwości mechaniczne, oraz minimalne ilości tworzywa sztucznego z którym istnieją pewne wyzwania i obawy związane z używaniem

tworzyw sztucznych w kruszywie budowlanym. Niektóre tworzywa sztuczne mogą ulegać degradacji pod wpływem warunków atmosferycznych, co może wpływać na stabilność i trwałość kruszywa.



Rys. 11. Analiza wizualna piasku (P_7) z wykorzystaniem mikroskopu cyfrowego

W kolejnym kroku badawczym było oceniono wizualnie obecność substancji organicznych z wykorzystaniem 4% roztworu NaOH. Analiza zawartości substancji organicznych wiąże się z bardzo intensywnym zabarwieniem tego piasku. Intensywność barwy jest zależna od zawartości substancji organicznych. Badany piasek P_1 cechował się największą intensywnością barwy co może świadczyć o wysokiej zawartości substancji organicznych natomiast następnym w kolejności był piasek P_2. Najmniej intensywną barwą cechował się piasek P_3 i P_6. Dla porównania intensywności barwy zastosowano piasek normowany jak również piasek rzeczny powszechnie stosowany w budownictwie.



e.



f.



g.

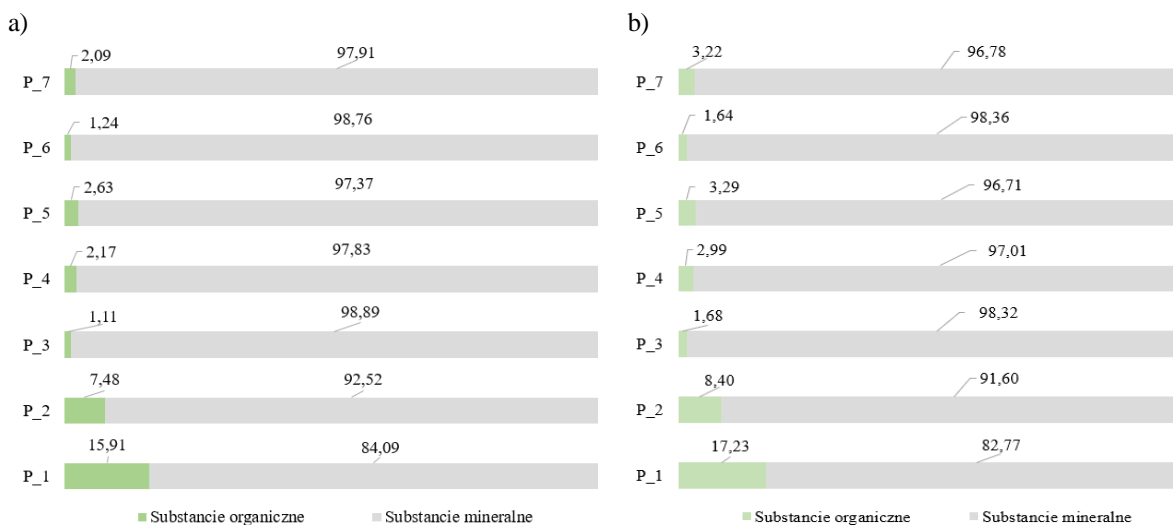


Rys. 12. Analiza wizualna zawartości substancji organicznych w badanych piaskach, a) P_1, b) P_2, c) P_3, d) P_4, e) P_5, f) P_6, g) P_7

Na rysunku 13. zaprezentowano wyniki dotyczące zawartości substancji organicznych i mineralnych. Zawartości substancji organicznej określono metodą prażenia w temperaturze spalania 600°C i 950°C.

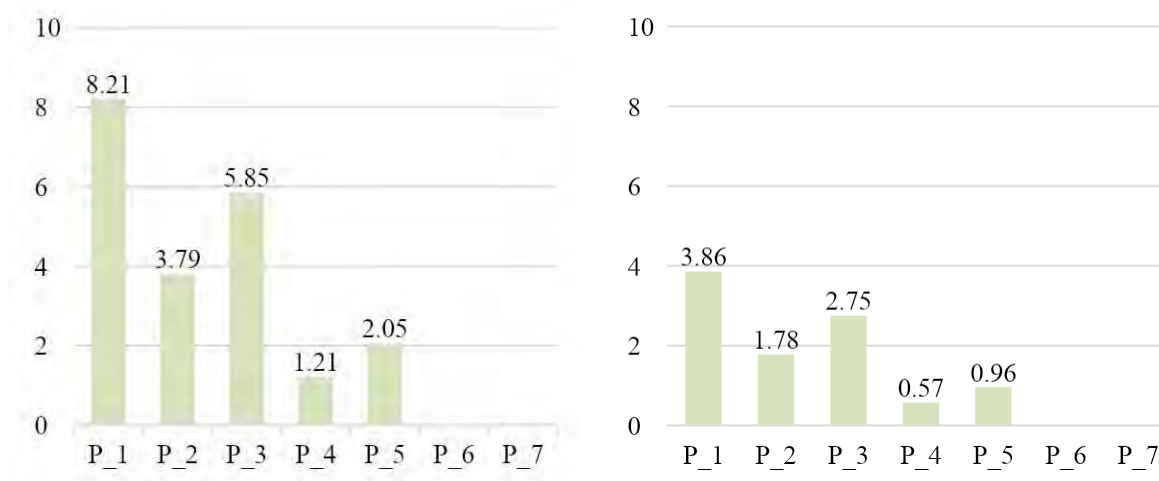
W przypadku próby P_1 stwierdzono, że straty przy prażeniu (w 600°C) nie spełniają kryterium dopuszczania do składowania na składowisku odpadów niebezpiecznych ($LOI \leq 10\%$). Natomiast w przypadku próby P_2 stwierdzono, że straty przy prażeniu (w 600°C) nie spełniają kryterium dopuszczania do składowania na składowisku odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne ($LOI \leq 5\%$). Pozostałe próby mogą zostać dopuszczone do składowania na składowisku odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne.

Oznaczenie strat prażenia w temperatura 950°C zostało wybrane w celu stwierdzenia możliwości wykorzystania piasków odpadowych jako kruszywa drobnego w budownictwie. Żaden z badanych materiałów nie może zostać wykorzystany w budownictwie, ponieważ przekracza dopuszczalne wartości ($\leq 0,5\%$).



Rys. 13. Zawartość substancji organicznych i mineralnych w badanych piaskach, a) temp. 600°C, b) temp. 950°C

Oznaczenie zawartości węgla organicznego było kolejnym etapem sprawdzającym czy badane piaski odpadowe mogą zostać wykorzystane jako kruszywo drobne w budownictwie. Rysunek 14. przedstawia zawartości rozkładalnych substancji organicznych (RSO) i węgla organicznego (C_{org}) dla badanych piasków. Największą zawartością RSO i C_{org} cechował się piasek P_1 natomiast najmniejszą P_4. W piaskach P_6 i P_7 zawartość RSO i C_{org} była poniżej progu oznaczalności. Badane piaski, P_1, P_2, P_3, P_4, P_5, nie spełniają wymagań stawianych kruszywom z recyklingu stosowanym do produkcji betonu wg. RILEM, ponieważ analizowane piaski przekraczają wymagane 0,5% maksymalnych zawartości zanieczyszczeń organicznych.



Rys. 14. Zawartość rozkładalnych substancji organicznych (RSO) i węgla organicznego (C_{org}) w badanych piaskach odpadowych, wyrażona w % s.m., a) RSO, b) C_{org}

5. Podsumowanie

Kruszywa z recyklingu będą coraz ważniejszym surowcem w budownictwie. Wykorzystanie piasku powstającego jako odpad w procesie oczyszczania ścieków w oczyszczalniach zdaje się być jednym z takich właśnie obszarów. Przedstawione w artykule wyniki badań laboratoryjnych dają poważne przesłanki co do możliwości szerokiego zastosowania piasków z oczyszczalni ścieków jako kruszywa drobnego w budownictwie. Jednakże takie piaski należałoby wcześniej poddać starannemu wyflukaniu, co zmniejszyłoby ilość zanieczyszczeń organicznych, a w efekcie poprawiałyby znacząco jakość kruszywa. Ten prosty zabieg zwiększyłby możliwość szerszego wykorzystania badanego piasku w sektorze budownictwa, np. w produkcji prefabrykatów, jak betonowa kostka brukowa czy też bloczki i pustaki betonowe.

Wyniki badań prowadzonych dla piasków z oczyszczalni ścieków wykazują duże zróżnicowanie cech piasku recyklingowego w stosunku do normowanego czy rzeczno. Zasadnicze różnice właściwości tych piasków powodowane są różnorodnością substancji organicznych wchodzących w skład tych piasków. Ze względu na rozmaite źródła pochodzenia oraz składu piasku recyklingowego, przed zastosowaniem w budownictwie konieczne będzie jego przebadanie zgodnie z zaleceniami ujętymi w normach dla kruszyw pochodzących z recyklingu. Piaski uzyskane w procesie oczyszczania ścieków w oczyszczalniach może stanowić pełnowartościowy składnik np. nowego betonu cementowego, czy prefabrykatów, a powszechnie prowadzone badania w tym temacie, w przyszłości przyczynią się do uzyskania jeszcze wyższej jakości piasku recyklingowego pochodzącego z oczyszczalni ścieków.

Wyniki badań wskazują zatem na zasadność ich kontynuacji w ramach koncepcji zakładającej wykorzystanie piasków z oczyszczalni ścieków jako kruszywa drobnego w budownictwie. Istotną przesłanką jest w tym przypadku fakt, że można w ten sposób osiągnąć nie tylko zadowalające efekty proekologiczne, ale również technologiczne. Stwarza to korzystną perspektywę wobec wymagań dotyczących osiągnięcia większego stopnia recyklingu odpadów budowlanych w krajach UE.

Podziękowanie

Badania i publikacja powstała w ramach IX edycji konkursu finansowania kształcenia zorientowanego projektowo – PBL (Project-Based Learning), w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza.

Literatura

- [1] PN-B-02480:1986. Grunty budowlane – Określenia, symbole, podział i opis gruntów.
- [2] PN-B-02481:1998. Geotechnika – Terminologia podstawowa, symbole literowe i jednostki miar.
- [3] Sand and Sustainability: *Finding New Solutions for Environmental Governance of Global Sand Resources*; United Nations Environment Programme. Praca zbiorowa, s. 22; Genewa, 2019.
- [4] <https://www.siedem-wierzb.pl>, 2023.
- [5] Mazur Ł., *Circular economy in housing architecture: methods of implementation*, Acta Scientiarum Polonorum, vol. 20, nr 2, s. 65-74, 2021.
- [6] <https://www.parp.gov.pl/>, 2023.
- [7] RILEM Recommendation. *Specifications for concrete with recycled aggregates*. Materials and Structures. Praca zbiorowa, nr 27, s. 557–559, 1994.
- [8] PN-EN 932-3:2022-12, Badania podstawowych właściwości kruszyw – Część 3: Procedura i terminologia uproszczonego opisu petrograficznego.
- [9] PN-EN 932-3:1999, Badania podstawowych właściwości kruszyw - Procedura i terminologia uproszczonego opisu petrograficznego (norma wycofana).
- [10] PN-EN 15935:2022-01, Oznaczanie strat podczas prażenia.
- [11] Astm D7348 - 13, *Standard Test Methods for Loss on Ignition (LOI) of Solid Combustion Residues*.
- [12] PN-Z-15011-3:2001, Oznaczanie: pH, zawartości substancji organicznej, węgla organicznego, azotu, fosforu i potasu.

Wybrane charakterystyki pracy jednostopniowej membranowej jednostki separacji dwutlenku węgla z powietrza

Kamil Niesporek¹

¹Przynależność: Politechnika Śląska/ IŚiE/KMiUE, Stanisława Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, adres e-mail: kamil.niesporek@polsl.pl;

Streszczenie

Zastosowanie układów bezpośredniego wychwytu dwutlenku węgla z powietrza ma pozwolić na obniżenie jego stężenia w powietrzu w atmosferycznym. Obecne instalacje bazujące na technologiach sorpcyjnych charakteryzują się wysoką energochłonnością procesu. W tym badaniu zbadano wybrane charakterystyki pracy jednosekcyjnej membranowej jednostki bezpośredniego wychwytu dwutlenku węgla z powietrza. Wyznaczono udział CO₂ w permeacie oraz retentacie, stopień odzysku oraz energochłonność procesu dla wybranych parametrów pracy układu. Szczególną uwagę zwrócono na kwestię energochłonności procesu i zaproponowano kryterium optymalizacyjne w celu prowadzenia obliczeń nad układami wielosekcyjnymi.

Słowa kluczowe: dwutlenek węgla, DAC, separacja membranowa, emisja, sekwestracja dwutlenku węgla, energochłonność

1. Wstęp

Zmiany klimatyczne związane z antropogenicznymi emisjami gazów cieplarnianych stanowią globalne wyzwanie stojące przed społecznością międzynarodową. Wzrost stężenia gazów cieplarnianych w atmosferze wiąże się z podwyższeniem średniej temperatury na ziemi. Prowadzi to do intensyfikacji występowania ekstremalnych i trudnych do przewidzenia zjawisk pogodowych, takich jak susze, upały, powodzie czy huragany [1]–[3]. Nieodłącznym zjawiskiem związanym z wzrostem globalnej temperatury jest topnienie pokrywy śnieżnej i lodowców. To z kolei ma bezpośredni wpływ na podnoszenie poziomu mórz i oceanów, co zagraża obszarom nadbrzeżnym [7]. Porozumienie Paryskie [4] jako międzynarodowy trakt klimatyczny stawia za główny cel ograniczenie wzrostu średniej globalnej temperatury poniżej 2°C w stosunku do poziomu przedindustrialnego oraz podjęcie wysiłków na rzecz ograniczenia tego wzrostu do 1,5°C. Choć dwutlenek węgla na tle pozostałych gazów cieplarnianych wykazuje się niskim GWP (Global Warming Potential) to ze względu na wielkość emisji i wysoki czas życia w atmosferze uważa się go za główny czynnik odpowiedzialny za zjawisko globalnego ocieplenia. Według Raportu IEA (International Energy Agency) emisja dwutlenku węgla pochodząca z spalania paliw kopalnych wyniosła rekordowe 36.8 Gt w 2022 roku, a w następnych latach przewiduje się dalszy wzrost jego emisji [5].

W obliczu wyzwania ograniczenia emisji dwutlenku węgla do atmosfery, pomimo wciąż rosnącego globalnego zapotrzebowania na energię, intensywnie rozwijane są technologie sekwestracji dwutlenku węgla. Dostosowanie zakładów przemysłowych oraz konwencjonalnych elektrowni opalanych paliwami kopalnymi do standardów nisko bądź zero – emisyjnej pracy upatruje się wdrażaniu na szeroką skalę technologii takich jak CCS (Carbon Capture and Storage) oraz CCUS (Carbon Capture and Utilization) [6]–[10]. W przypadku technologii CCS postulują się aby wychwycony dwutlenek węgla składować np. w porowatych skałach, jaskiniach, kawernach solnych, złożach ropy naftowej i gazu ziemnego, bądź w oceanach. W technologii CCU dwutlenek węgla zostaje zagospodarowany jako cenny surowiec na potrzeby np. przemysłu chemicznego, budowlanego czy spożywczego. Z powodzeniem może również zostać wykorzystany w procesie metanizacji wodoru [11]. Technologie te chociaż pozwalają na znaczną redukcję emisji CO₂ do atmosfery to ich stosowanie ograniczone jest wyłącznie do lokalnych emiterów wyposażonych w owe instalacje. Co więcej, zgodnie z najnowszymi modelami i badaniami, ograniczenie jedynie emisji dwutlenku węgla do atmosfery może być niewystarczające do spełnienia ambitnych celów klimatycznych [12], [13]. Należy podjąć działania mające na celu wychwyt CO₂ znajdującego się już w atmosferze, dodatkowo umożliwiając bilansowanie jego emisji z źródeł, w których zastosowanie CCS i CCU nie jest możliwe.

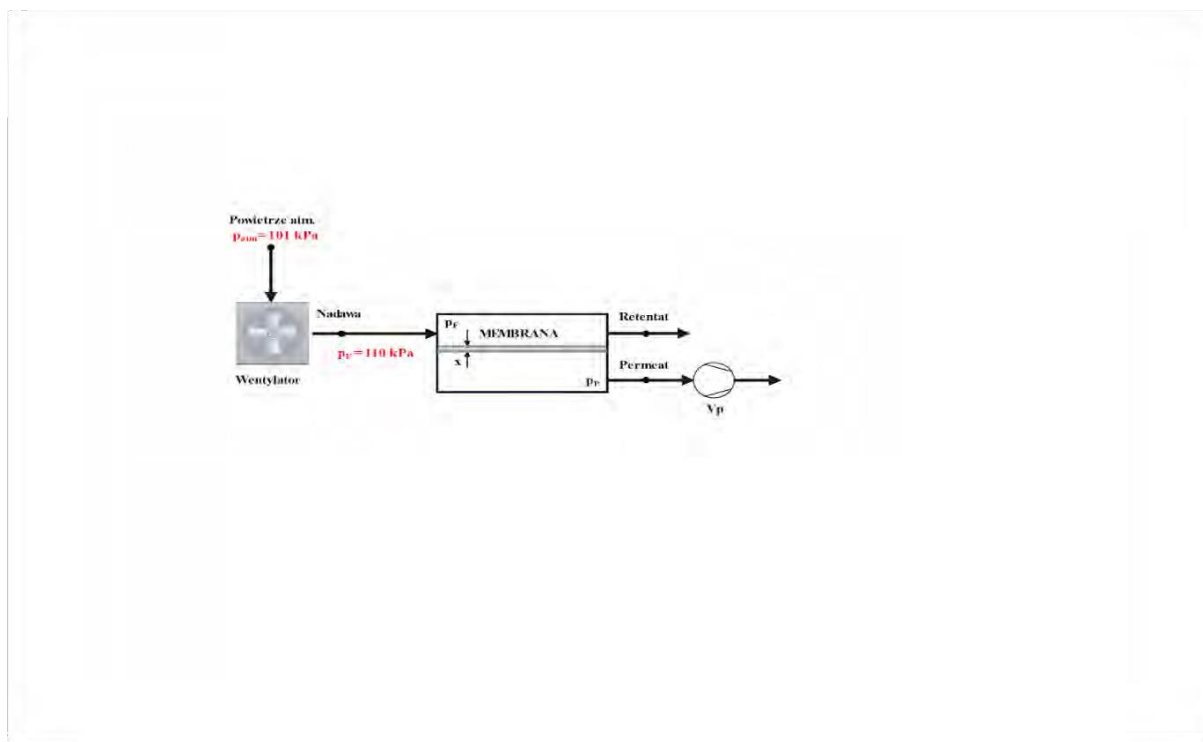
Rozwiązanie może stanowić rozwój technologii DAC (direct air capture) umożliwiającej bezpośredni wychwyt dwutlenku węgla z powietrza atmosferycznego. Choć technologia ta nie jest w pełni dojrzała i wymaga dalszych badań to w ostatnich latach możemy zaobserwować wyraźny wzrost wdrażania tego typu instalacji wychodzący poza zakres jednostek demonstracyjnych. Jak wskazuje IEA do użytku oddano obecnie 27 instalacji DAC na całym świecie, a ponad 130 jest na różnym etapie rozwoju [14]. Obecnie stosuje się dwa podejścia technologiczne do

wychwytywania CO₂ bezpośrednio z powietrza atmosferycznego. Są to tzw. ciekły (L-DAC) i stały DAC (S-DAC) [14], [15]. W przypadku L-DAC wykorzystuje się ciekłe rozpuszczalniki w celu absorpcji dwutlenku węgla. Proces choć jest mniej energochłonny niż w przypadku S-DAC (max około 6,5 GJ/t CO₂) to regeneracja sorbentu zachodzi w wysokiej temperaturze (300–900°C) przy spalaniu gazu ziemnego. Stały DAC wykorzystuje sorbenty stałe o wysokiej porowatości do wiązania dwutlenku węgla na jego powierzchni, a ze względu na niskie wymagane temperatury pracy (80–120°C) istnieje możliwość zasilania procesu w oparciu o odnawialne źródła energii. Jednak całościowa energochłonność procesu może dochodzić do 10 GJ/t CO₂ [14]. Alternatywą dla tych technologii może stanowić wychwyt CO₂ z zastosowaniem separacji membranowej. Technologia ta nie wymaga dostarczenia ciepła, ponadto nie stwarza ryzyka korozji i negatywnego oddziaływania sorbentów na środowisko naturalne [16]. Spośród innych zalet wymienia się duże niższe koszty, prostszą konfigurację i obsługę oraz mniejszą powierzchnię instalacji [17].

W pracy przedstawiono wybrane charakterystyki pracy jednostopniowej instalacji separacji membranowej do bezpośredniego wychwytu dwutlenku powietrza.

2. Założenia

Rozwój membranowych jednostek separacji dwutlenku węgla z powietrza jest wysoce zależny od postępów w rozwoju badań nad membranami. Ze względu na stosunkowo niskie stężenie dwutlenku węgla w powietrzu atmosferycznym membrany muszą cechować się wysoką przenikalnością CO₂ oraz selektywnością. Na potrzeby obliczeń przyjęto podobne założenia jak Fujikawa et al. [12]. Autorzy w swojej pracy określili zdolność do przenikalności CO₂ oraz selektywność membrany na podstawie dwóch różnych badań [18], [19]. Przyjęta przez autorów selektywność membrany wynosi 70 i została zastosowana również w tym badaniu. W przypadku przenikalności autorzy [12] przyjęli ją na poziomie 40 000 GPU. W niniejszej pracy rozpatrzono analizy uwzględniają możliwość osiągnięcia nawet 50 000 GPU. Udeterminowane jest to dynamicznym rozwojem w zakresie przenikalności membran i spodziewanego polepszenia ich właściwości w przyszłości. Do modelowania procesu separacji membranowej wykorzystano oprogramowanie Aspen Plus v.12. Schemat instalacji został przedstawiony na Rys. 1.



Rys. 1. Schemat jednostopniowej instalacji separacji membranowej do bezpośredniego wychwytu dwutlenku powietrza. V_p – pompa próżniowa, p_n – ciśnienie nadawy, p_p – ciśnienie permeatu, x – grubość membrany.

Wentylator ma zadanie nadanie lekkiego nadciśnienia powietrzu atmosferycznemu w celu doprowadzenia strumienia zasilającego do membrany. Strumień zasilający w wyniku separacji membranowej zostaje rozdzielony na dwie frakcje - strumień retentatu oraz strumień permeatu. Strumień retentatu składa się z powietrza atmosferycznego oczyszczonego z dwutlenku węgla do pewnego określonego stopnia, podczas gdy strumień

permeatu zawiera oddzielony składnik gazowy. Efektywność procesu separacji membranowej determinowana jest różnicą ciśnień pomiędzy strumieniem zasilającym, a strumieniem permeatu – co przedstawia równanie (II) [20], [21]. W celu zapewnienia różnicy ciśnień w układzie zastosowano pompę próżniową. W tab. 1 zamieszczono najważniejsze założenia obliczeniowe.

Tab. 1. Założone podstawowe parametry pracy instalacji.

Parametr	Symbol	Wartość	Jednostka
Procentowy skład powietrza atmosferycznego: - N ₂ - O ₂ - Ar - CO ₂	-	78.08 20.95 0.93 0.04	%
Strumień molowy nadawy	nF	100	kmol/h
Ciśnienie atmosferyczne	patm	101	kPa
Ciśnienie nadawy	pF	110	kPa
Temperatura powietrza	TPow	298.15	K
Sprawność izentropowa pomp i wentylatorów	is	90	%
Sprawność mechaniczna pomp i wentylatorów	m	99	%
Selektywność membrany		70	-
Powierzchnia membrany	A	50	m ²

3. Metodyka

Przepuszczalność pozostałych składników gazowych L_x takich jak azot, tlen i argon została przyjęta na stałym poziomie i zależna jest od przenikalności dwutlenku węgla PCO₂ oraz wskaźnika selektywności α , co opisuje równanie (I). Selektywność membrany jest kluczowym parametrem określającym zdolność membrany do selektywnego przepuszczania określonych związków chemicznych, blokując jednocześnie przenikanie innych substancji. W tab. 2 przedstawiono przenikalność pozostałych składników gazowych w zależności od analizowanych wartości przenikalności dwutlenku węgla. Przenikalność dwutlenku węgla PCO₂* (1 GPU = 7.5·10⁻¹² m³ (STP)(m²·s· Pa)) została przeliczona na jednostkę używaną w oprogramowaniu Aspen Plus wyrażoną w m³ (STP)(m²·h· bar).

$$L_x = PCO_2 \cdot \alpha \quad (I)$$

Tab. 2. Przenikalność pozostałych składników gazowych w zależności od przenikalności dwutlenku węgla dla wskaźnika selektywności $\alpha = 70$.

PCO ₂ *	PCO ₂	L _x
GPU	m ³ (STP)(m ² ·h· bar)	m ³ (STP)(m ² ·h· bar)
50000	135.0	1.93
45000	121.5	1.74
40000	108.0	1.54
35000	94.5	1.35
30000	81.0	1.16
25000	67.5	0.96

20000	54.0	0.77
15000	40.5	0.58
10000	27.0	0.39

Parametry takie jak wartość współczynnika permeacji P_i , pole powierzchni membrany A oraz różnica ciśnienia cząstkowego separowanego składnika po obu stronach membrany determinują wartość strumienia przenikającego przez membranę J [20], [21]. Opisuje to równanie:

$$dJ_i = P_i p F X_i - p p Y_i dA \quad (II)$$

Zgodnie z równaniem (II) różnica ciśnień po obu stronach membrany jest siłą napędową procesu separacji. W tym badaniu w celu zapewnienia różnicy ciśnień zastosowano pompę próżniową. Zatem energia napędowa pompy próżniowej oraz wentylatora doprowadzającego powietrze do membrany stanowią jedyny wydatek energetyczny. Energochłonność procesu separacji membranowej można określić np. w odniesieniu do zużytej energii napędowej tych maszyn przepływowych na 1 kg wychwyconego CO_2 zgodnie z równaniem:

$$E_{sep} = N_{elVP} + N_{elW} m_{PCO_2}, \text{ kJ/kgCO}_2 \quad (III)$$

gdzie:

N_{elVP} - zapotrzebowanie na moc pompy próżniowej, kW

N_{elW} - zapotrzebowanie na moc wentylatora wstępnego, kW

m_{PCO_2} - strumień CO_2 w permeacie, kg/s

Wskaźnik stopnia odzysku CO_2 dostarcza informacji jaka część dwutlenku węgla pochodząca z powietrza atmosferycznego znajduje się w permeacie, co przedstawia zależność:

$$R = n_P (Y_{CO_2}) / n_F (X_{CO_2}) \quad (IV)$$

gdzie:

n_P - strumień molowy permeatu, kmol/h

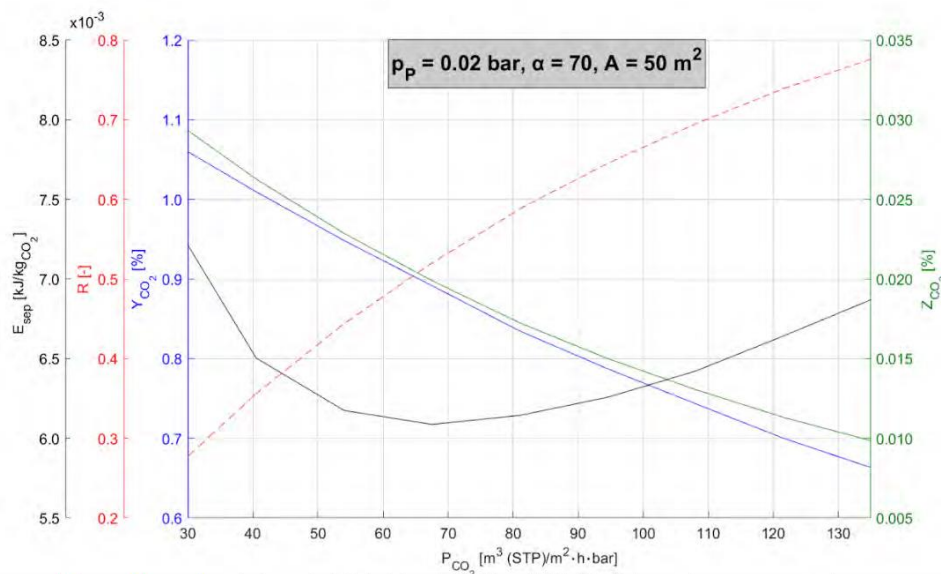
n_F - strumień molowy nadawy, kmol/h

Y_{CO_2} - udział CO_2 w permeacie,

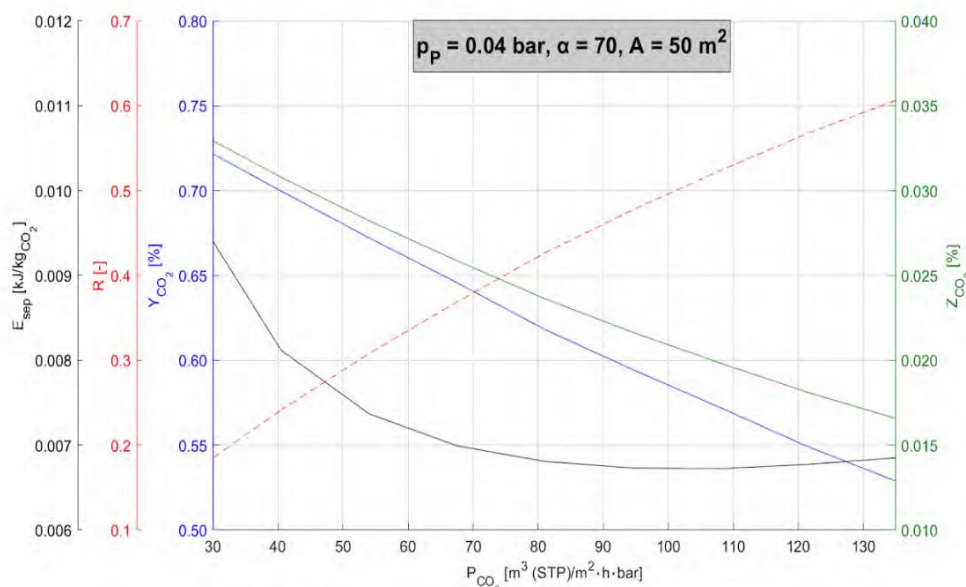
X_{CO_2} - udział CO_2 w nadawie.

4. Wyniki obliczeń i dyskusja

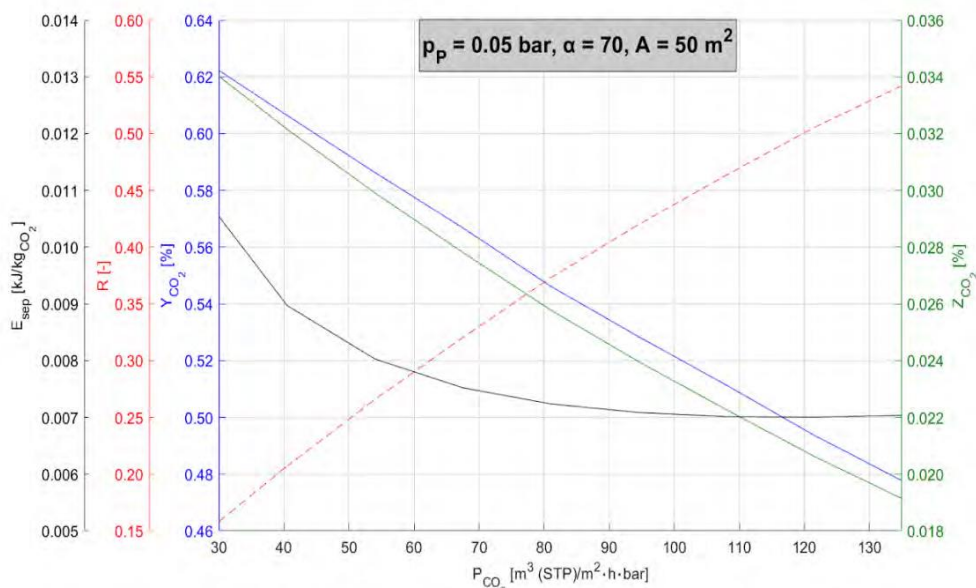
W pierwszym kroku obliczeń wyznaczono udział CO_2 w permeacie Y_{CO_2} oraz w retentacie Z_{CO_2} , stopień odzysku R , oraz energochłonność E_{sep} w funkcji przenikalności dwutlenku węgla PCO_2 dla selektywności membrany $\alpha = 70$ zgodnie z danymi przedstawionymi w tabeli 2. Obliczenia zostały przeprowadzone dla trzech różnych wartości ciśnienia permeatu p_P wynoszących odpowiednio $p_{P1} = 0.02$ bar, $p_{P2} = 0.04$ bar, $p_{P3} = 0.05$ bar. Powierzchnie membrany przyjęto równą $A = 50$ m². Wyniki w formie graficznej przedstawiono na Rys. 2-4.



Rys. 1. Y_{CO_2} , Z_{CO_2} , R , E_{sep} w funkcji przenikalności dwutlenku węgla P_{CO_2} dla ciśnienia permeatu $p_p = 0.02$ bar.



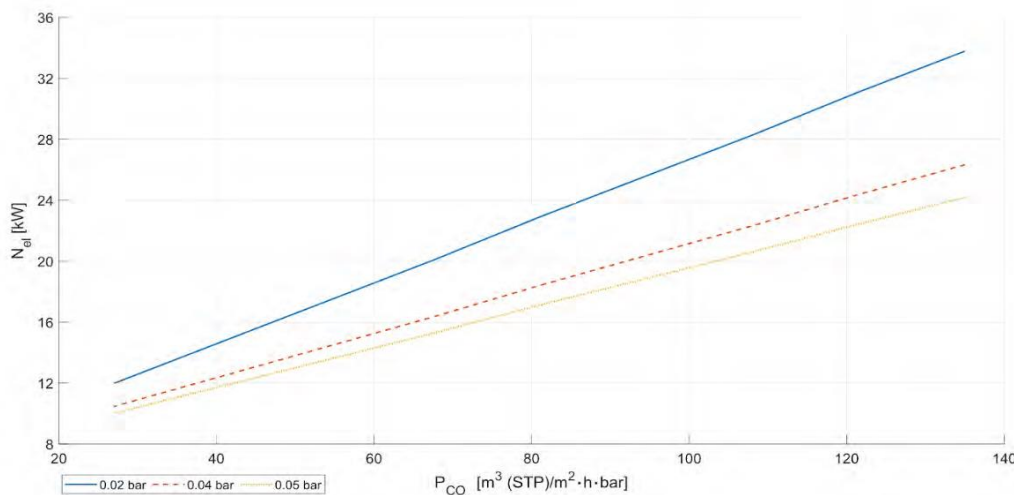
Rys. 2. Y_{CO_2} , Z_{CO_2} , R , E_{sep} w funkcji przenikalności dwutlenku węgla P_{CO_2} dla ciśnienia permeatu $p_p = 0.04$ bar.



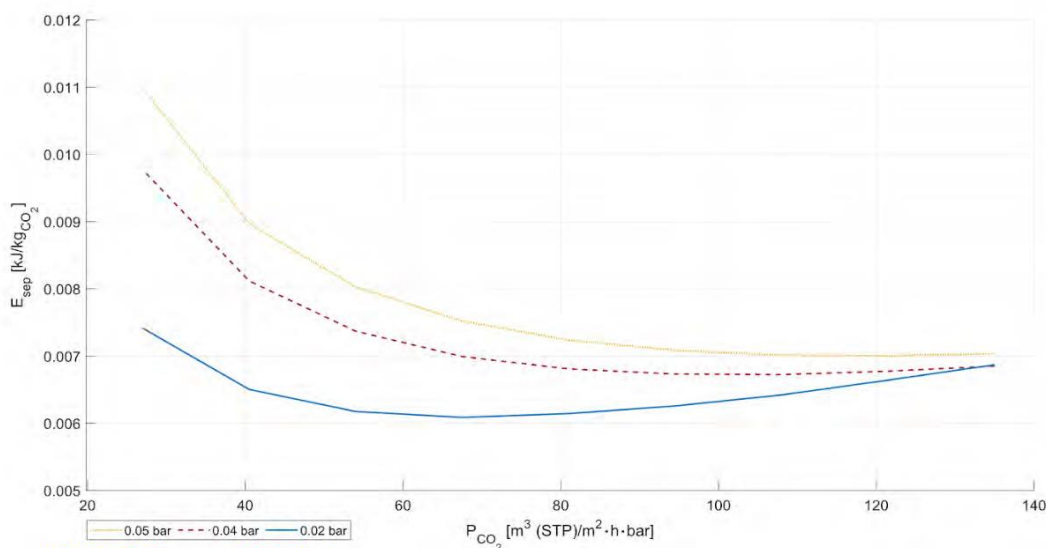
Rys. 3. Y_{CO_2} , Z_{CO_2} , R , E_{sep} w funkcji przenikalności dwutlenku węgla PCO_2 dla ciśnienia permeatu $p_P=0.05$ bar.

Analizując wyniki przedstawione na rys. 2-4 można zauważyć, że zarówno udział CO_2 w permeacie Y_{CO_2} jak i w retentacie Z_{CO_2} maleje wraz z wzrostem przepuszczalności dwutlenku węgla PCO_2 . Odwrotna sytuacja zachodzi dla wskaźnika stopnia odzysku R . Większa przepuszczalność CO_2 membrany sprawia, że więcej dwutlenku węgla jesteśmy w stanie odzyskać w permeacie. Jednak zgodnie z danymi przedstawionymi w tab. 2 ma ona również wpływ na zwiększenie przepuszczalności pozostałych składników gazowych co przekłada się na spadek udziału dwutlenku węgla. Energochłonność procesu separacji dwutlenku węgla z powietrza E_{sep} jest kwestią bardziej złożoną. Dla początkowych wartości PCO_2 obliczenia wykazały ogólny spadek energochłonności w odniesieniu do 1 kg odseparowanego dwutlenku węgla, natomiast przekroczenie pewnego progu granicznego dla poszczególnych analiz powoduje wzrost energochłonności procesu. Analizując wpływ zmiany ciśnienia na parametry procesu zasadniczo można również stwierdzić, że wzrost ciśnienia permeatu (zatem obniżenie różnicy ciśnień pomiędzy nadawcą a permeatem) przekłada się na spadek stopnia odzysku. Dla porównania biorąc pod uwagę membranę o najwyższej wybranej przenikalności $PCO_2 = 108 \text{ m}^3 \text{ (STP)}(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ [19] dla $p_P=0.02$ bar stopień odzysku wynosi 0.69, a dla $p_P=0.05$ bar uzyskano stopień odzysku na poziomie 0.46. Obniżeniu ulega również Y_{CO_2} . Dla skrajnych wartości ciśnień przy przenikalności $PCO_2 = 108 \text{ m}^3 \text{ (STP)}(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ wynosi on odpowiednio 0.74% oraz 0.51%. Ważny aspekt stanowi również udział dwutlenku węgla w retentacie. Fujikawa et al. [12] w swojej pracy sugerują, że stężenie CO_2 w strumieniu retentatu powinno wynosić w przybliżeniu około 300 ppm odpowiadając poziomowi przedindustrialnemu. W niniejszych obliczeniach nie ustalono stałego udziału dwutlenku węgla w retentacie. Przeprowadzone analizy pozwalają na określenie wpływu zmiany poszczególnych parametrów na jego udział w strumieniu oczyszczonego gazu. Dla ciśnienia permeatu 0.02 bar układ osiąga najniższy udział dwutlenku węgla w retentacie. W odniesieniu do przepuszczalności $PCO_2 = 108 \text{ m}^3 \text{ (STP)}(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ udział dwutlenku węgla w retentacie przy tym ciśnieniu wynosi $0.013\% = 130 \text{ ppm}$, a więc znacznie poniżej poziomu sprzed ery przemysłowej.

Z energetycznego punktu widzenia proces separacji membranowej powinien wykazywać się jak najmniejszą energochłonnością przy zapewnieniu możliwie jak najwyższych wyżej wymienionych parametrów. Zachodzi więc konieczność odpowiedniej optymalizacji procesu. Tak jak wcześniej wspomniano siłą napędową procesu separacji membranowej jest różnica ciśnień po dwóch stronach membrany. Zapewnienie większej różnicy ciśnień pomiędzy nadawcą, a permeatem pomimo zwiększonego zapotrzebowania na moc napędową pompy próżniowej nie koniecznie przekłada się na zwiększenie energochłonności procesu odniesionej do zużytej energii na odseparowanie 1 kg dwutlenku węgla. Wynika to z faktu, że odpowiednio dobrane wartości ciśnień wpływają na efektywność procesu separacji poprzez zwiększenie ilości odseparowanego składnika gazowego. Przekłada się to wprost na zdefiniowaną energochłonność wyrażoną w $\text{kJ}/\text{kg}_{CO_2}$. W celu lepszego zobrazowania problemu na Rys. 5 przedstawiono zużycie mocy napędowej maszyn przepływowych w jednostopniowym procesie separacji membranowej w funkcji przenikalności dwutlenku węgla. Na Rys. 6 przedstawiono natomiast energochłonność procesu.



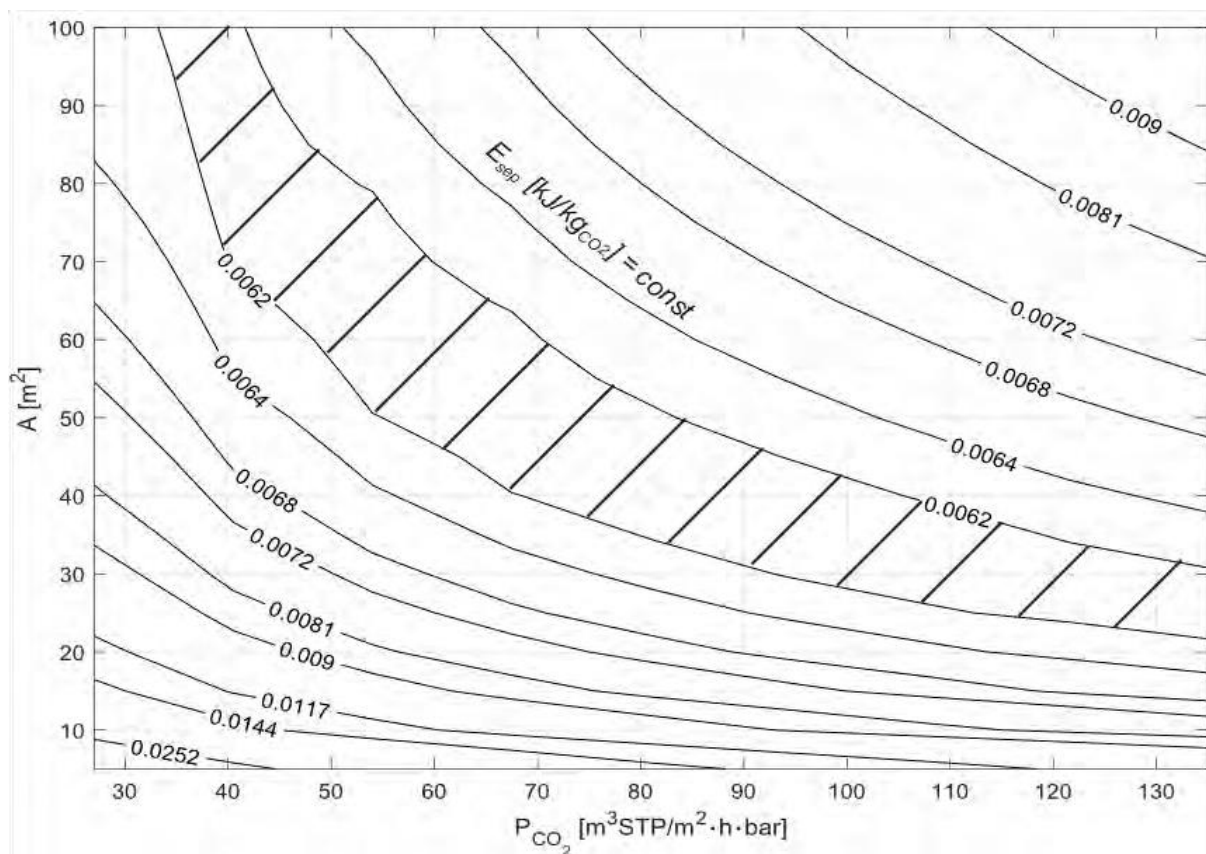
Rys. 4. Zapotrzebowanie na moc elektryczną w jednostopniowym procesie separacji membranowej w funkcji przenikalności CO₂ dla różnych wartości ciśnienia permeatu. Parametry membrany: A=50 m² oraz $\tau=70$.



Rys. 5. Energochłonność jednostopniowego procesu separacji membranowej w funkcji przenikalności CO₂ dla różnych wartości ciśnienia permeatu. Parametry membrany: A=50 m² oraz $\tau=70$.

Ze względu na stały strumień czerpanego powietrza moc napędowa wentylatora wstępnego utrzymywana jest na stałym poziomie. Zapewnienie wysokiej różnicy ciśnień pomiędzy strumieniem nadawy, a strumieniem permeatu powoduje większe zapotrzebowanie na moc napędową pompy próżniowej. Nie przekłada się to jednak na energochłonność procesu wyrażoną w kJ na kg odseparowanego dwutlenku węgla. Dla największej badanej różnicy ciśnień $pP=0.02$ bar układ działa z największą efektywnością tzn. zużywa najmniej energii do odseparowania 1 kg CO₂ prawie w całym zakresie analizowanych przenikalności. Jednak dla najwyższych wartości przenikalności CO₂ obserwujemy wyraźny wzrost energochłonności procesu, i jest ona wyższa niż w przypadku $pP=0.04$ bar.

W dalszym etapie badań podjęto się optymalizacji parametrów układu takich jak powierzchnia oraz przenikalność membrany w zależności od energochłonności procesu. Analizowano powierzchnię membrany w zakresie 5m²-100m². Na podstawie wniosków z poprzednich analiz zastosowano ciśnienie permeatu $pP=0.02$ bar. Wyniki obliczeń zostały przedstawione na rys. 7.



Rys. 6. Zależność stałych linii wartości energochłonności procesu separacji na płaszczyźnie pola powierzchni i przenikalności CO₂ membrany A-PCO₂.

Najmniejszą energochłonność procesu separacji membranowej można osiągnąć w całym zakresie analizowanych powierzchni poprzez odpowiedni dobór membrany o wybranej przenikalności dwutlenku węgla. Zarówno zbyt mała jak i zbyt duża powierzchnia membrany oraz przenikalność CO₂ przekładają się na wzrost energochłonności procesu. Zaznaczony linią kreskową obszar odpowiada najmniejszej energochłonności procesu. W zakresie tego obszaru należałoby dobrać parametry procesu w celu przeprowadzenia dalszych obliczeń nad układami wielosekcyjnymi z punktu zapewnienia jak najmniejszej energochłonności procesu.

5. Wnioski

Wychwytywanie dwutlenku węgla bezpośrednio z powietrza atmosferycznego wydają się niezbędnym elementem strategii walki z globalnym ociepleniem. Technologia ta stwarza możliwość nie tylko obniżenia stężenia dwutlenku węgla w atmosferze, a także jego wychwytywanie z emiterów w których zastosowanie tradycyjnych technologii nie byłoby możliwe. Obecne liczne wdrażane instalacje DAC bazują na technologiach sorpcyjnych, które niestety są bardzo energochłonne. W przypadku L-DAC regeneracja sorbentów zachodzi przy spalaniu gazu ziemnego, a ich oddziaływanie na środowisko naturalne nadal pozostaje przedmiotem licznych badań. Separacja membranowa pozbawiona tych wad stwarza możliwość wprowadzenia zrównoważonej technologii pomocnej w walce z rosnącą emisją dwutlenku węgla. Układy te bowiem wymagają jedynie dostarczenia energii napędowej do maszyn przepływowych. Istnieje więc możliwość oparcia ich zasilania o odnawialne źródła energii. Efektywność procesu separacji membranowej uzależniona jest jednak od rozwoju w zakresie technologii membran. Chociaż w pracy zbadano membrany o przenikalności CO₂ do 50 000 GPU to nie zostały one jeszcze opracowane. Nawet w przypadku zastosowania podobnych założeń jak Fukujawa et. al. [12] właściwości membrany takie jak przenikalność i selektywność oparto o dwa różne badania prowadzone w skali laboratoryjnej [18], [19]. W wyniku przeprowadzonych analiz stwierdzono, że większa przenikalność membrany przekłada się na spadek udziału dwutlenku węgla w permeacie YCO₂ jak i w retencie ZCO₂, a także na wzrost stopnia odzysku R. Odpowiedni dobór parametrów procesu pozwala na skuteczne obniżenie stężenia dwutlenku węgla w oczyszczonym powietrzu poniżej 300 ppm. To dowodzi potencjału instalacji w walce z nadmiernym stężeniem dwutlenku węgla w powietrzu atmosferycznym, co ma kluczowe znaczenie dla globalnych wysiłków zmierzających do zminimalizowania zmian klimatu. Dodatkowo zbadano wpływ zmiany ciśnienia permeatu na charakterystyki pracy instalacji. Wzrost ciśnienia permeatu przekłada się na spadek stopnia odzysku oraz udziału CO₂ w permeacie

co z punktu efektywności wychwytu dwutlenku węgla w przypadku technologii membranowej jest zjawiskiem niekorzystnym. Energochłonność procesu stanowi złożoną kwestię. Należy odpowiednio dobrać parametry membrany w celu zapewnienia jak najmniejszego zużycia energii potrzebnego do odseparowania 1 kg CO₂. Wykazano, że większa moc napędowa pomp próżniowych zapewniających większe podciśnienie wymagane do przeprowadzenia procesu nie przekłada się wprost za zwiększenie energochłonności. Otrzymane wyniki analiz są istotnym wkładem w kontekście prowadzenia dalszych badań nad jednostkami wielosekcyjnymi.

Literatura

- [1] S. I. Zandalinas, F. B. Fritschi, and R. Mittler, *Global Warming, Climate Change, and Environmental Pollution: Recipe for a Multifactorial Stress Combination Disaster*, *Trends Plant Sci*, vol. 26, no. 6, pp. 588–599, Jun. doi: 10.1016/J.TPLANTS.2021.02.011, 2021.
- [2] J. P. Bouchard, T. B. Pretorius, A. L. Kramers-Olen, A. Padmanabhanunni, and N. Stiegler, *Global Warming and Psychotraumatology of Natural Disasters: The Case of the Deadly Rains and Floods of April 2022 in South Africa*, *Annales Médico-psychologiques, revue psychiatrique*, vol. 181, no. 3, pp. 234–239, doi: 10.1016/J.AMP.2022.07.004, 2023.
- [3] UN. O. for D. R. Reduction, *Global assessment report on disaster risk reduction : 2019, Global assessment report on disaster risk reduction*, vol. 36, pp. 35–73, 2019, <https://digitalibrary.un.org/record/3825375>, Sep. 19, 2023.
- [4] Paryskie porozumienie klimatyczne - Consilium Accessed: <https://www.consilium.europa.eu/pl/policies/climate-change/paris-agreement/>, Sep. 28, 2023.
- [5] “CO₂ Emissions in 2022 – Analysis - IEA.” [Ahttps://www.iea.org/reports/co2-emissions-in-2022](https://www.iea.org/reports/co2-emissions-in-2022), Sep. 19, 2023.
- [6] H. Kong, Y. Sun, Z. Li, H. Zheng, J. Wang, and H. Wang, *The development path of direct coal liquefaction system under carbon neutrality target: Coupling green hydrogen or CCUS technology*, *Appl Energy*, vol. 347, p. 121451, doi: 10.1016/J.APENERGY.2023.121451, 2023.
- [7] E. Kawai, A. Ozawa, and B. D. Leibowicz, *Role of carbon capture and utilization (CCU) for decarbonization of industrial sector: A case study of Japan*, *Appl Energy*, vol. 328, p. 120183, doi: 10.1016/J.APENERGY.2022.120183, 2022.
- [8] J. X. Guo and C. Huang, *Feasible roadmap for CCS retrofit of coal-based power plants to reduce Chinese carbon emissions by 2050*, *Appl Energy*, vol. 259, p. 114112, doi: 10.1016/J.APENERGY.2019.114112, 2020.
- [9] S. Yadav and S. S. Mondal, *A review on the progress and prospects of oxy-fuel carbon capture and sequestration (CCS) technology*, *Fuel*, vol. 308, p. 122057, doi: 10.1016/J.FUEL.2021.122057, 2022.
- [10] B. J. Limb *et al.*, *Economic viability of using thermal energy storage for flexible carbon capture on natural gas power plants*, *J Energy Storage*, vol. 55, p. 105836, doi: 10.1016/J.EST.2022.105836, 2022.
- [11] M. Brzęczek and J. Kotowicz, *Analiza integracji instalacji wytwarzającej odnawialny metanol z nowoczesną elektrownią gazowo-parową z CCS w technologii oxy-combustion - efekty synergii*, *Rynek Energii*, no. 5, 2021.
- [12] S. Fujikawa, R. Selyanchyn, and T. Kunitake, *A new strategy for membrane-based direct air capture*, *Polymer Journal 2020 53:1*, vol. 53, no. 1, pp. 111–119, doi: 10.1038/s41428-020-00429-z, 2020.
- [13] T. Gasser, C. Guivarch, K. Tachiiri, C. D. Jones, and P. Ciais, *Negative emissions physically needed to keep global warming below 2 °C*, *Nature Communications*, 6:1, vol. 6, no. 1, pp. 1–7, Aug. 2015, doi: 10.1038/ncomms8958, 2015.
- [14] *Direct Air Capture - Energy System – IEA*, <https://www.iea.org/energy-system/carbon-capture-utilisation-and-storage/direct-air-capture>, Sep. 29, 2023.
- [15] K. Motlaghzadeh, V. Schweizer, N. Craik, and J. Moreno-Cruz, *Key uncertainties behind global projections of direct air capture deployment*, *Appl Energy*, vol. 348, p. 121485, doi: 10.1016/J.APENERGY.2023.121485, 2023.

- [16] R. Hou, C. Fong, B. D. Freeman, M. R. Hill, and Z. Xie, *Current status and advances in membrane technology for carbon capture*, Sep Purif Technol, vol. 300, p. 121863, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2022.121863, 2022.
- [17] R. Castro-Muñoz, M. Zamidi Ahmad, M. Malankowska, and J. Coronas, *A new relevant membrane application: CO₂ direct air capture (DAC)*, Chemical Engineering Journal, vol. 446, p. 137047, doi: 10.1016/J.CEJ.2022.137047, 2022.
- [18] O. Selyanchyn, R. Selyanchyn, and S. Fujikawa, *Critical Role of the Molecular Interface in Double-Layered Pebax-1657/PDMS Nanomembranes for Highly Efficient CO₂/N₂ Gas Separation*, ACS Appl Mater Interfaces, vol. 12, no. 29, pp. 33196–33209, doi: 10.1021/ACSAMI.0C07344/SUPPL_FILE/AM0C07344_SI_001.PDF, 2020.
- [19] S. Fujikawa, M. Ariyoshi, R. Selyanchyn, and T. Kunitake, *Ultra-fast, Selective CO₂ Permeation by Free-standing Siloxane Nanomembranes*, <https://doi.org/10.1246/cl.190558>, vol. 48, no. 11, pp. 1351–1354, doi: 10.1246/CL.190558, 2019.
- [20] J. Kotowicz, T. Chmielniak, and K. Janusz-Szymańska, *The influence of membrane CO₂ separation on the efficiency of a coal-fired power plant*, Energy, vol. 35, no. 2, pp. 841–850, doi: 10.1016/J.ENERGY.2009.08.008, 2010.
- [21] J. Kotowicz, K. Janusz-Szymańska, G. Wiciak, *Technologie membranowe wychwytu dwutlenku węgla ze spalin dla nadkrytycznego bloku węglowego*, Wydawnictwo Politechnika Śląska, Gliwice, 2015.

Wybrane zastosowania szkła z recyklingu w budownictwie

Dominik Wasik¹

¹Przynależność: Politechnika Śląska, Wydział Budownictwa, Katedra Inżynierii Budowlanej, ul Akademicka 5, 44-100 Gliwice, adres email: dominik.wasik@polsl.pl

Streszczenie

Szkło to jeden z najpopularniejszych i najważniejszych materiałów znanych ludzkości. Pomimo, że należy do materiałów najbardziej przyjaznych środowisku, ponieważ podczas użytkowania nie uwalniane są do niego żadne szkodliwe substancje, to w trosce o środowisko należy poddawać je recyklingowi. Recykling szkła wpływa korzystnie na redukcję CO₂, ponieważ w trakcie wytwarzania szkła z materiałów z recyklingu uwalniane jest do atmosfery znacznie mniej tego gazu, niż podczas produkcji nowego surowca. Gdy szkło poddawane recyklingowi okazuje się zbyt zanieczyszczone, konieczne jest zagospodarowanie go w innych sektorach przemysłu np. w budownictwie. Szkło charakteryzuje się niemalże niespotykanym zestawem cech takich jak wytrzymałość, odporność na czynniki chemiczne, czy izolacyjność termiczna (w przypadku wełny szklanej), więc chętnie wykorzystywane jest do produkcji materiałów do zastosowań w budownictwie. W artykule skupiono się na przedstawieniu wybranych zastosowań szkła pochodzącego z recyklingu w budownictwie.

Słowa kluczowe: szkło, recykling, materiały budowlane

1. Wstęp

Szkło to jeden z najważniejszych materiałów stosowanych w codziennym życiu człowieka [1]. W dzisiejszych czasach trudno jest sobie wyobrazić życie codzienne człowieka bez obecności tego materiału. Jest to materiał o niespotykanym połączeniu cech, takich jak wytrzymałość, przezroczystość, odporność na czynniki chemiczne, izolacyjność termiczną (gdy przetworzy się je w np. w wełnę szklaną lub szkło piankowe), oraz choćby dowolność w formowaniu. Dlatego, pomimo silnej konkurencji ze strony innych materiałów, takich jak tworzywa sztuczne, szkło nadal będzie niezastąpionym materiałem w codziennym życiu człowieka.

Szkło niewątpliwie należy do materiałów najbardziej przyjaznych środowisku. W porównaniu do innych, materiałów idealnie nadaje się do recykling, ponieważ może być wielokrotnie przetwarzane bez utraty swoich pierwotnych właściwości, co oszczędza materiał, energię i jest korzystne z punktu widzenia ochrony środowiska. Dodatkowo szkło nie uwalnia szkodliwych substancji do środowiska podczas jego użytkowania [2]. Recykling szkła przynosi korzyści dla środowiska naturalnego, ponieważ jeśli w procesie produkcji wykorzystuje się odpady szklane, spada zapotrzebowanie na energię do wytopu szkła [3]. Powodem tego jest niższa temperatura topienia przetworzonej stłuczki szklanej aniżeli surowców potrzebnych do produkcji nowego szkła. Niższa temperatura topienia stłuczki jest tożsama z mniejszą energią potrzebną do ogrzania materiału, a mniejsza energia wiąże się z mniejszą emisją CO₂. Dodatkowo recykling szkła przyczynia się do mniejszego zużycia surowców potrzebnych do wytworzenia tego materiału, takich jak piasek kwarcowy, soda i wapno.

Recykling szkła znany był już w starożytności. W ruinach antycznej luksusowej willi znajdującej się nad brzegiem Morza Śródziemnego odkryto, że znajdująca się tam mozaika podłogowa, została wykonana ze szkła z odzysku. Recykling szkła w formie znanej obecnie rozpoczął się w nowożytnej Europie w XVIII wieku [4]. Polska zaakceptowała dyrektywę Unii Europejskiej o obowiązku recyklingu opakowań szklanych i innych odpadów w ramach tzw. pakietu odpadowego. Zgodnie z zaakceptowanymi przepisami, do 2035 poziom recyklingu w naszym kraju ma osiągnąć 65%. Wcześniejsze cele zakładają osiągnięcie 55% wtórnego wykorzystania śmieci do roku 2025, a do roku 2030 – 60%.

Okolo 10% odpadów komunalnych to szkło. Szacuje się, że statystyczny mieszkaniec Polski produkuje rocznie okolo 18 kg odpadów szklanych [5]. Recykling szkła jest dziś tematem bardzo popularnym i zakorzenionym w naszej świadomości. Obejmuje przede wszystkim tzw. szkło opakowaniowe, które segreguje się na szkło bezbarwne, a także kolorowe – zielone, brązowe i inne. Przed powtórny wykorzystaniem, stłuczka szklana przechodzi przez tzw. proces uzdatniania. Polega on głównie na oczyszczeniu i pokruszeniu szkła do odpowiedniej

wielkości. Najpowszechniejszym sposobem powtórnego wykorzystania stłuczki szklanej jest zagospodarowanie jej jako surowiec do wtórnego topienia i produkcji wyrobów szklanych w hutach szkła.

Spora część stłuczki szklanej z recyklingu znajduje swoje zastosowanie we współczesnym budownictwie. Recykling szkła w budownictwie nie tylko zmniejsza ilość odpadów, ale także przyczynia się do oszczędzania surowców naturalnych i energii potrzebnej do produkcji nowych materiałów budowlanych. Przy zwiększającej się świadomości ekologicznej, praktyki te stają się coraz bardziej popularne i ważne dla branży budowlanej. W artykule przedstawiono najpopularniejsze sposoby wykorzystania stłuczki szklanej z recyklingu w budownictwie.

2. Szkło z recyklingu w betonie

Beton należy do najbardziej rozpowszechnionych materiałów budowlanych na świecie. Wielu naukowców bada możliwość wykorzystania w nim odpadów jako zamiennik kruszywa lub spoiwa. Dodawane do betonu materiały mogą mieć różny wpływ na jego zachowanie, zarówno pozytywny jak i negatywny.

Wysokie koszty utylizacji i magazynowania odpadów szklanych, nakłoniły do zwiększenia intensywności badań nad wykorzystaniem szkła jako niereaktywny wypełniacz lub jako reaktywny dodatek pucolanowy w betonie. Należy pamiętać, aby dodany materiał nie powodował korozji wewnętrznej i przez to zmniejszał trwałość betonu. Takie czynniki jak siarczany, chlorki czy reaktywna krzemionka, które mogą występować w materiałach odpadowych mają bardzo niekorzystny wpływ na trwałość betonu. Istnieje ryzyko, że tzw. szkło odpadowe może praktycznie w większości swojego składu zawierać reaktywną krzemionkę. To w jaki sposób szkło zostanie wykorzystane w produkcji betonu zależy od średnicy ziaren kruszywa oraz jego reaktywności. Powszechnie uważa się, że właściwości pucolanowe (materiał o takich właściwościach można stosować jako zamiennik cementu) wykazuje szkło o frakcji mniejszej niż $0,038 \div 0,3$ mm (tzw. mączka szklana, Rys. 1.a) [6]. Szkło odpadowe o frakcji większej może być stosowane jako zamiennik kruszywa w betonie (stłuczka szklana, Rys. 1.b). W tym przypadku należy jednak pamiętać, aby szkło stosowane jako zamiennik kruszywa miało małą aktywność chemiczną, gdyż może ona doprowadzić do osłabienia struktury betonu na skutek reakcji alkalia-krzemionka.



a)



b)

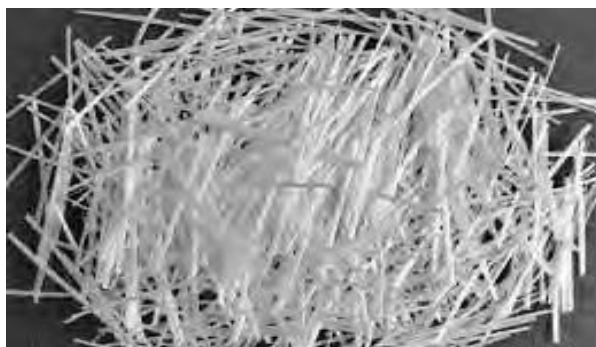
Rys. 1. Dodatek szkła do betonu: a) mączka szklana [7], b) stłuczka szklana [8]

Zastąpienie cementu w betonie mączką szklaną w ilości 15% może wpłynąć bardzo korzystnie na wzrost wytrzymałości betonu na ściskanie, zginanie i rozciąganie [9]. Dodatkowo mączka szklana ze względu na swoją reaktywność pucolanową może korzystnie wpłynąć na odporność betonu na penetrację jonów chlorkowych, przy jednoczesnym zmniejszeniu nasiąkliwości i porowatości materiału [10]. Stłuczka szklana przetworzona do granulatu o frakcji spełniającej wymagania norm budowlanych stanowi ciekawą alternatywę dla powszechnie stosowanych kruszyw w betonach, jeżeli ograniczy się ją do około 20% ogólnej masy kruszywa w składzie. W artykule [11] zaobserwowano, że beton zawierający do 30% stłuczki szklanej w ogólnej masie kruszywa wykazywał wyższą wytrzymałość na ściskanie po 7 i 28 dniach niż próbka kontrolna. Natomiast w pracy [12] wykazano, że stłuczka szklana w ilości powyżej 20% ogólnej masy kruszywa zmniejsza wytrzymałość na zginanie próbek. Dodatkowo zastosowanie stłuczki szklanej wpłynęło korzystnie na zmniejszenie nasiąkliwości betonu oraz zmniejszenie penetracji jonów chlorkowych.

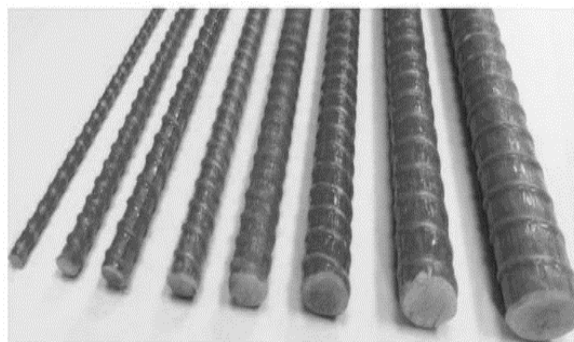
Kolejnym pośrednim sposobem na wykorzystanie szkła z recyklingu w betonie włókna szklane (Rys. 2.a) lub prętów z GFRP, widoczne na Rys. 2.b (ang. Glass Fiber Reinforced Polymer). W produkcji włókien szklanych

stosuje się w większości stłuczkę szklaną, gdyż szkło z recyklingu jest zazwyczaj najbardziej opłacalną formą szkła do ich produkcji. Przez to producenci włókna szklanego tworzą duży popyt na stłuczkę szklaną. Stłuczkę można uzyskać z różnych źródeł poddanych recyklingowi, takich jak pokonsumenckie odpady szklane np. butelki lub przemysłowe odpady szklane. Zebrane szkło zazwyczaj jest czyszczone i przetwarzane w celu usunięcia zanieczyszczeń. Oczyszczone szkło topi się, a następnie wytlacza się przez drobne otwory, tworząc cienkie włókna. Następnie włókna szklane łączone są z matrycą polimerową, która często wykonana jest z żywicy epoksydowych lub winyloestrowych. Połączenie tych dwóch materiałów tworzy wytrzymały i trwały materiał kompozytowy, który z powodzeniem można zastosować jako zbrojenie rozproszone w betonie. Wytrzymałość betonu z dodatkiem włókien szklanych jest około 50% większa w porównaniu do betonu bez włókien [13]. Obecność włókien w matrycy betonu może zmniejszyć szerokość rozwarcia rys co zwiększa odporność materiału np. na korozję chlorków. Włókna mogą również poprawić właściwości termiczne betonu, co jest istotne w niektórych zastosowaniach, takich jak konstrukcje ognioodporne. Bardzo chętnie stosuje się w konstrukcjach prefabrykowanych, takich jak belki i słupy. Zastosowanie mają również w basenach i zbiornikach wodnych a także w obiektach mostowych. Warto jednak zaznaczyć, że skuteczność włókien szklanych w betonie zależy od wielu czynników, takich jak rodzaj włókien, ich długość, ilość dodana do mieszanki betonowej, a także proces mieszania i układania betonu. Zastosowanie włókien szklanych powinno być zawsze dostosowane do konkretnych wymagań projektu i warunków otoczenia.

Włókno szklane można również zastosować do produkcji kompozytowych prętów zbrojeniowych GFRP. Włókno szklane jest kształtowane w pożądaną profil prętów zbrojeniowych w procesach formowania lub poltruzji [14]. Poltruzja jest powszechną metodą wytwarzania produktów GFRP, podczas której włókna są przeciągane przez kąpiel żywiczną, a następnie przez matrycę kształtującą, gdzie żywica utwardza się i zesypa. Zbrojenie w postaci prętów z włókien szklanych w matrycy żywicznej poliestrowej charakteryzuje się bardzo korzystnym stosunkiem wagi do wytrzymałości, ponieważ pręty zbrojeniowe wykonane z GFRP są ponad 3-krotnie lżejsze od ich stalowych odpowiedników zachowując ponad dwukrotnie większą wytrzymałość [15], pręty z GFRP są więc ciekawą alternatywą w zbrojeniu betonu. Są znacznie lżejsze niż ich stalowe odpowiedniki, co ułatwia transport, montaż i obsługę, a także są odporne na korozję przez co nie ulegają zjawisku rdzewienia. Należy jednak wspomnieć o wadach, do których niewątpliwie należą ograniczenia dotyczące kształtu takich prętów, ponieważ koszty związane z produkcją bardzo docenianych przez projektantów konstrukcji tzw. prętów odginanych są bardzo duże ze względu na ograniczenia technologiczne w procesie ich formowania. Dodatkowo konstrukcje z prętów zbrojeniowych GFRP wymagają specjalnego projektowania, z uwzględnieniem z goła innych właściwości materiałowych w porównaniu do stali, takich jak moduł sprężystości i wytrzymałość na rozciąganie włókien szklanych.



a)



b)

Rys. 2. Zbrojenie betonu: a) włókna szklane [16], b) pręty GFRP [17]

Należy pamiętać, że jakość włókien bazująca na szkłe z recyklingu może się różnić w zależności od skuteczności procesów separacji i czyszczenia. Wytwarzanie GFRP na bazie szkła z recyklingu może realnie przyczynić się do zmniejszenia ilości odpadów, chronić zasoby naturalne oraz wpłynąć na zmniejszony popyt na materiały potrzebne do produkcji nowych surowców, zmniejszając przy tym niekorzystny wpływ na środowisko. Recykling szkła do produkcji włókien promuje ideę zrównoważonego rozwoju oraz ogranicza wpływ procesów produkcyjnych na środowisko. Wydłużając cykl życia produktów szklanych promuje gospodarkę o obiegu zamkniętym.

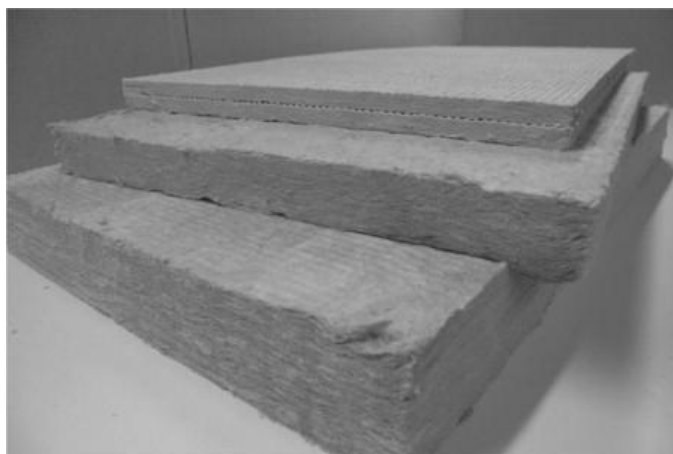
3. Materiały izolacyjne

Współczesne budownictwo skupia się na efektywności energetycznej i zrównoważonym rozwoju, dlatego stosowanie odpowiednich materiałów izolacyjnych jest kluczowe. Odgrywają one coraz większą rolę we współczesnym budownictwie, ponieważ ograniczają utratę ciepła z budynku zimą oraz chronią przed nadmiernym nagrzewaniem się latem. Materiały izolacyjne wpływają korzystnie na współczynnik przenikania ciepła ścian w budynkach. Współczynnik ten jest ważny w dobie coraz ostrzejszych unijnych restrykcji dotyczących izolacji termicznej w budynkach nowoprojektowanych, a także termomodernizacji istniejących budynków. Izolacje termiczne mogą również zwiększać efektywność akustyczną ścian. Na rynku znaleźć można materiały izolacyjne, do których produkcji w dużej mierze używane jest szkło. Popularnymi materiałami izolacyjnymi wykonanymi ze szkła z recyklingu są: wełna szklana i szkło piankowe.

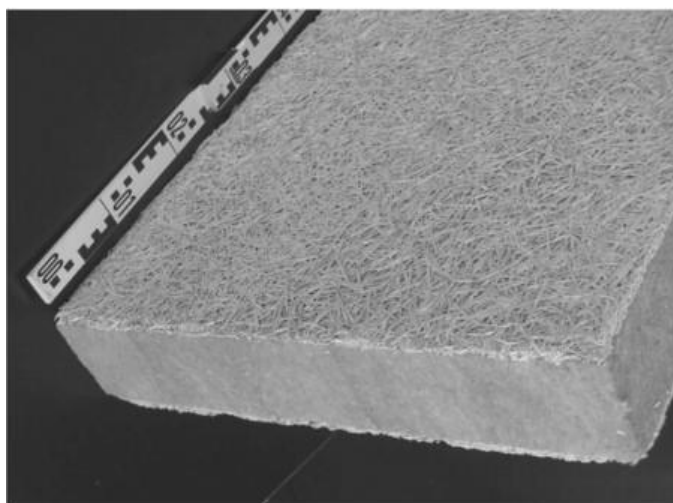
Wełna szklana jest wytwarzana z piasku, wapienia i sody kalcynowanej z dużą zawartością szkła pochodzącego z recyklingu oraz innych minerałów [18]. Materiały są topione, przędzone na włókna i mieszane z żywicami organicznymi przed utwardzaniem. Surowce mineralne topi się w temperaturze około 1400-1500°C. W trakcie procesu przędzenia na włókna jest natryskiwane wodne spoiwo. Pod wpływem spoiwa, włókna szklane ochładzają się i sztywnieją. Spoiwo jest następnie utwardzane w piecu tunelowym w temperaturze około 250°C, dzięki czemu produkty uzyskują stabilność strukturalną. Gotowe maty można również docinać w płyty (Rys. 3.). Typowy skład wełny szklanej to około 70% szkła pochodzącego z recyklingu, 0,5 do 7% spoiwa (na bazie żywicy fenolowej) i 0,5% oleju mineralnego. Olej mineralny stosuje się, aby zapobiec pyleniu materiału. Wełna szklana jest powszechnie stosowana w budownictwie do izolacji dachów, ścian, podłóg i innych elementów konstrukcyjnych. Może być również używana w przemyśle jako izolacja techniczna, na przykład do izolacji rur.



a)



(a)

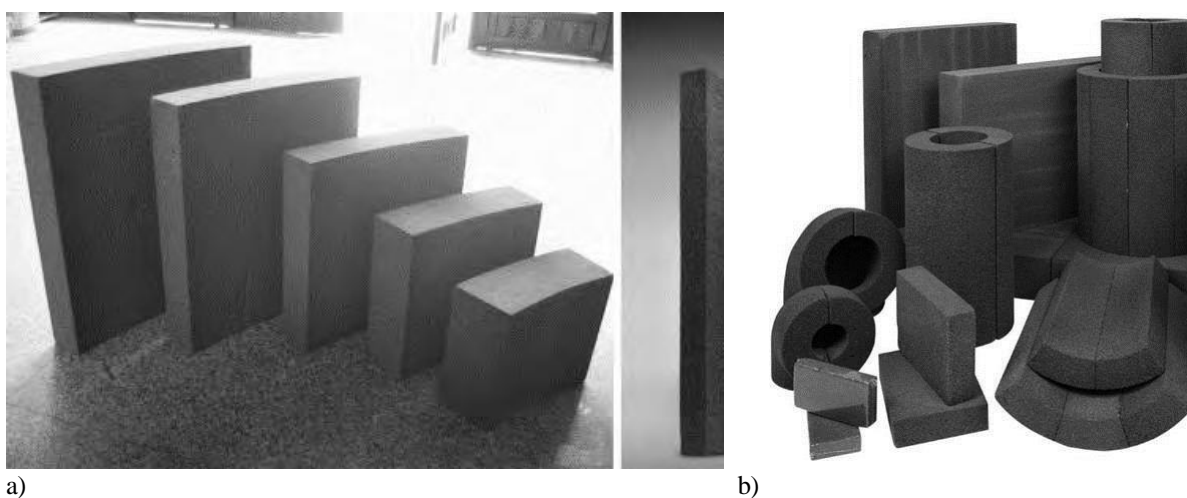


(b)

b)

Rys. 3. Wełna szklana [18]: a) rolka, b) płyty

Kolejnym materiałem izolacyjnym wykonywanym w dużej mierze ze szkła z recyklingu jest szkło piankowe. Szkło piankowe (inaczej szkło komórkowe) było pierwotnie produkowane ze specjalnie opracowanego składu szkła, przy użyciu wyłącznie szkła pierwotnego [19]. Obecnie istnieje wiele zakładów produkujących szkło piankowe, które wykorzystują w swoich produktach nawet do 98% szkła pochodzącego z recyklingu. Produkcja szkła piankowego polega na wytworzeniu w szkle gazu o temperaturze od 700°C do 900°C. Gaz ten podczas rozszerzania się, tworzy porowatą strukturę komórkową. Szkło piankowe może być wykonane ze stopionego szkła lub ze spiekanych cząstek szkła. Proces spiekania wymaga zmieszania zmielonego szkła ze środkiem spieniającym, a następnie wskutek ogrzewania, środek spieniający uwalnia gaz i rozszerza stopioną masę szklaną. Szkło piankowe ze względu na swoje doskonałe właściwości izolacyjne nadaje się do stosowania jako izolacja dachów, ścian i obszarów komunikacyjnych, takich jak dachy płaskie lub podłogi, gdzie inne produkty wskutek dużego nacisku mogą zostać zdeformowane niszcząc np. posadzkę. Materiał ten jest wysoce ognioodporny, a jego bardzo niska absorpcja wody i przepuszczalność pary wodnej oznacza, że w porównaniu do wielu innych rodzajów materiałów izolacyjnych ma tendencję do zachowywania swoich właściwości nawet po zamoczeniu. Połączenie korzystnych właściwości takich jak wysoka wytrzymałość, niska gęstość i przewodność cieplna jest spowodowana występowaniem w strukturze tego materiału dużej liczby małych pęcherzyków o jednakowej wielkości, z bardzo cienkimi ściankami między nimi. Ponieważ produkt ten jest wykonany ze szkła, jest materiałem neutralnym środowiskowo.



Rys. 4. Szkło piankowe [20]: a) płyty, b) kształtki

4. Słuczka szklana jako podbudowa dróg

Słuczka szklana to materiał zbliżony do ideału jako podbudowa pod np. drogi, ponieważ jest to materiał nienasiąkliwy, nie ulega biodegradacji ani nie zmienia swoich właściwości ze względu na warunki zmiennej wilgoci i temperatury. Słuczka szklana, która jest ponownie wykorzystywana do produkcji opakowań, musi być dobrze posortowana według koloru i musi być również stosunkowo wolna od zanieczyszczeń. Wymaga to sortowania i czyszczenia, co wymaga czasu i pieniędzy. Koszty transportu związane ze szkłem pochodzącym z recyklingu są często wysokie ze względu na geograficzną koncentrację hut szkła w pobliżu obszarów miejskich. Utrudnia to wykorzystanie słuczki szklanej produkowanej na obszarach wiejskich do produkcji nowego szkła opakowaniowego. Na przykład w USA dostawcy szkła na potrzeby tego projektu wysyłają dostawy słuczki szklanej oddalone o setki kilometrów do przetwórców spoza stanu. W przypadku przeciętnej przesyłki wyższa cena za brązowe szkło ledwo pokrywa koszt wysyłki przezroczystego szkła. Gdyby istniał inny rynek szkła przezroczystego lub mieszanego, słuczka mogłaby być wykorzystywana bardziej ekonomicznie. W ciągu ostatnich kilku dekad w wielu stanach, w tym w Teksasie, Minnesocie, Kalifornii, Waszyngtonie, Oregonie, Nowym Jorku i kilku innych, rozwijał się nowy rynek słuczki szklarskiej. Stosowanie słuczki szklanej jako kruszywa budowlanego stało się coraz bardziej powszechne w miarę poznawania wyników badań i badań laboratoryjnych słuczki szklanej. Kiedy szkło jest używane jako kruszywo budowlane, istnieje mniejsza potrzeba sortowania i oddzielania według koloru, a także mniejsza potrzeba, aby słuczka była wolna od zanieczyszczeń. Można również wyeliminować potrzebę transportu słuczki na duże odległości do zakładów produkujących szkło opakowaniowe. Słuczka szklana może zostać wykorzystana w kruszywach do zastosowań konstrukcyjnych lub drenażowych. Niektóre zastosowania konstrukcyjne obejmują podstawy i podbudowy, nasypy, wypełnienia strukturalne i zasypki. Ze wstępnie przeprowadzonych badań wynika, że dodatek słuczki szklanej nie ma

negatywnego wpływu na glebę, w którą była wbudowana [21]. Inne badanie przeprowadzone przez Departament Transportu Teksasu dało podobne wyniki. TxDOT stwierdził, że dodatek szkła w ilości do 20% nie miał znaczącego wpływu na właściwości inżynierskie mieszaniny [22].

W badaniach [23] oceniono potencjalne wykorzystania stłuczki szklanej w połączeniu z naturalnym kruszywem podbudowy do budowy dróg. Analizowano wytrzymałość oraz charakterystykę wilgotnościową różnych mieszanek szkła i kruszywa, aby zbadać wpływ domieszania stłuczki szklanej dodawanej do kruszywa podstawowego. Szkło dodano do kruszywa w ilości 10%, 20% i 30%. Przebadano możliwość dodania stłuczki z ostrymi krawędziami, jak i zaokrąglonymi. Analiza wyników badań wykazała, że stłuczka szklana zmieszana z kruszywem o bardziej ostrych krawędziach zachowywała się bardziej spójnie niż stłuczka z zaokrąglonymi krawędziami. Mieszanki kruszywa ze szkłem miały średnie wartości wytrzymałości powyżej lub nieco niższe niż mieszanka referencyjna przy wszystkich współczynnikach wymiany.

Analizy porównawcze w [24] pokazują efektywność środowiskową kruszywa szkła pochodzącego z recyklingu jako substytutu piasku pierwotnego i jego możliwych zastosowań w budownictwie drogowym, takim jak nawierzchnie asfaltowe i betonowe oraz materiały podsypkowe. Wyniki tych badań można wykorzystać jako wytyczne do podkreślenia obszarów wymagających poprawy zrównoważonego rozwoju w budownictwie. Kruszywo szklane pochodzące z recyklingu, produkowane w procesie kruszenia, zmniejsza emisję dwutlenku węgla o 46,7% w porównaniu z naturalnym piaskiem pozyskiwanym z kamieniołomu. Należy jednak pamiętać, że emisja CO₂ wzrasta o 89,9% w porównaniu z naturalną ekstrakcją piasku, jeśli do produkcji kruszyw pochodzących z recyklingu zastosowano zarówno procesy mycia, jak i kruszenia. Właściwa segregacja szkła odpadowego na etapie zbiórki może zredukować zanieczyszczenia, które następnie należy usunąć w procesach czyszczenia, co może korzystnie wpłynąć na stosowanie stłuczki szklanej jako podbudowę.

Podsumowując, recykling zużytego szkła może generować znaczne oszczędności w zakresie ochrony środowiska w porównaniu ze składowaniem. Dlatego właściwe użycie tego surowca jest niezbędne, aby uzyskać zauważalne korzyści dla środowiska.

5. Podsumowanie

W artykule omówiono korzyści dla środowiska płynące z recyklingu szkła, a także przedstawiono najbardziej popularne przykłady przetworzenia szkła z recyklingu na potrzeby przemysłu budowlanego. Przedstawiono sposoby dodawania szkła z recyklingu do betonu w formie stłuczki szklanej, a także w formie zbrojenia w postaci włókien szklanych czy też prętów GFRP. Następnie zaprezentowano przykłady materiałów izolacyjnych które często wykonuje się ze szkła z recyklingu takie jak wełna szklana i szkło piankowe. Na końcu podano przykład recyklingu najbardziej zanieczyszczonego szkła jako częściowy zamiennik kruszywa w podbudowach dróg.

Recykling szkła to praktyka bardzo przyjazna dla środowiska, ponieważ oszczędza surowce, energię, ogranicza ilość odpadów składowanych na wysypiskach, a przede wszystkim minimalizuje emisję CO₂ do atmosfery. Jest to wpływowy krok, który przyczynia się do zrównoważonego rozwoju naszej planety.

Literatura

- [1] Kuśnierz A.: *Recykling szkła*; Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych, 3(6), 22–33, 2010 .
- [2] Wasik D., Kozłowski M.: *Współczesne problemy ochrony środowiska i energetyki 2021* / Bogacka Magdalena, Pikoń Krzysztof (red.), Politechnika Śląska, s.31-43, ISBN 978-83-964116-0-0, 2022.
- [3] PreZero: *Szkło*; <https://prezero.pl/szklo/>, data dostępu 30.11.2023.
- [4] NSG Group: *Ekologiczna moc szkła*; Świat szkła, <https://swiat-szkla.pl/article/18651-ekologiczna-moc-szkla>, data dostępu 30.11.2023.
- [5] Nowak A., Tora B., Tajchman Z., Peszko B.: *Badanie możliwości utylizacji pozostałości po recyklingu odpadów szklanych w produkcji kruszywa piaskowcowego*; *Górnictwo i Geoinżynieria / Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, Kraków*, R. 34 z. 4/1, s. 203–206, 2010.

- [6] Matos A.M, Sousa-Coutinho J.: *Durability of mortar using waste glass powder as cement replacement*; Construction and Building Materials, 36, 205–215, 2012.
- [7] Saribiyik M., Piskin A., Saribiyik A.: *The effects of waste glass powder usage on polymer concrete properties*; Construction and Building Materials, Volume 47, Pages 840-844, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.023>, 2013.
- [8] Zainab Z. Ismail, Enas A. AL-Hashmi: *Recycling of waste glass as a partial replacement for fine aggregate in concrete*; Waste Management, Volume 29, Issue 2, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.08.012>, 2009.
- [9] Meena M. K., Gupta J., Nagar B.: *Performance of concrete by using glass powder*; International Research Journal of Engineering and Technology 5 (9): 840 – 844, 2018.
- [10] Omran A. F., Morin E. D., Harbec D., Tagnit-Hamou A.: *Long-term performance of glass-powder concrete in large-scale field application*; Construction and Building Materials, 135: 43 – 58, 2017.
- [11] Malik M.I., Manzoor A., Ahmad B., Asima S., Ali R., Bashir M.: *Positive potential of partial replacement of fine aggregates by waste glass (<600 Micron) in concrete*; International Journal of Civil Engineering and Technology, 146–153, 2014.
- [12] Limbachiya M.C.: *Bulk engineering and durability properties of washed glass sand concrete*; Construction and Building Materials, 1078–1083, 2009.
- [13] Blazy J., Drobiec L., Blazy R.: *Zastosowanie betonu zbrojonego włóknami szklanymi do tworzenia elementów konstrukcyjnych oraz form architektonicznych*; Przegląd Budowlany, 27–33, 2022.
- [14] Fairuz A. M., Sapuan S. M., Zainudin E. S., Jaafar C.N.A.: *Pultrusion Process of Natural Fibre-Reinforced Polymer Composites*; Manufacturing of Natural Fibre Reinforced Polymer Composites, January 2015.
- [15] Jarek B., Kubik A.: *Zastosowanie prętów zbrojeniowych z włókna szklanego (GRFP) w budownictwie*; Przegląd Budowlany, R. 86, nr 12(12), 21–26, 2015.
- [16] Nascimento K.M., Freire R.T.S., Borges P.H.R., Christoforo A.L., Panzera T.H.: *Advanced Fiber-Reinforced Polymer (FRP) Composites for Structural Applications*; Elsevier; Amsterdam, Fiber-reinforced concrete (FRC) for civil engineering applications; pp. 541–568, 2023.
- [17] Hosen M.A., Alengaram U.J., Jumaat M.Z., Sulong N.H.R., Darain K.M.u.: *Glass Fiber Reinforced Polymer (GFRP) Bars for Enhancing the Flexural Performance of RC Beams Using Side-NSM Technique*; Polymers, 9, 180, <https://doi.org/10.3390/polym9050180>, 2017.
- [18] Hall M. R.: *Materials for energy efficiency and thermal comfort in buildings*; CRC Press; Woodhead Pub., Boca Raton, Oxford, 2010.
- [19] El-Haggar, S.M.: *Sustainable Industrial Design and Waste Management: Cradle-to-Cradle for Sustainable Development*; Elsevier Academic Press, Cambridge, MA, 2007.
- [20] Pattel M.: *What is Foam Glass? Uses, Properties, Pros & Cons*; GharPedia, <https://gharpedia.com/blog/foam-glass-its-uses-pros-cons-and-properties/>, data dostępu 30.11.2023.
- [21] Dames and Moore, Inc: *Glass Feedstock Evaluation Project; Reports 1-5 for Clean Washington Center*; Washington State Department of Trade and Economic Development, March 1993.
- [22] Nash P.T., Jayawickrama P., Tock R., Senadheera S., Viswanathan K, Woolverton B.: *Use of Glass Cullet in Roadway Construction: Phase I. Literature Review and Identification of Sources and Suppliers*; Research Study No. 0-1331-1, Texas Department of Transportation, March 1995.
- [23] Finkle I., Ksaibati K.: *Recycled Glass Utilization in Highway Construction*; Conference: Transportation Research Board 86th Annual Meeting, Washington DC, United States, 2007.

[24] Tushar Q., Salehi S., Santos J., Zhang G., Bhuiyan M.A., Arashpour M., Giustozzi F.: *Application of recycled crushed glass in road pavements and pipeline bedding: An integrated environmental evaluation using LCA*; Science of The Total Environment, Volume 881, 2023.

Wzbogacanie gazu koksowniczego w wodór odnawialny w celu redukcji emisji CO₂ z przemysłowych jednostek wytwórczych

Mateusz Klejnowski¹, Katarzyna Stolecka-Antczak²

¹Przynależność: JSW KOKS S.A., ul. Pawliczka 1, 41-800 Zabrze, adres email: mklejnowski@jswkoks.pl,

²Przynależność: Politechnika Śląska/Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, adres email: katarzyna.stolecka@polsl.pl,

Streszczenie

W artykule opisano wstępną koncepcję doktoratu wdrożeniowego, którego celem będzie ocena możliwości wykorzystania wodoru odnawialnego, czyli pochodzącego z procesów zeroemisyjnych, do ograniczenia emisji dwutlenku węgla w procesach spalania gazu koksowniczego. Omówiono specyfikę branży koksowniczej, charakterystykę gazu koksowniczego i procesu jego spalania, wpływ notowań cen uprawnień do emisji CO₂ na funkcjonowanie przedsiębiorstw oraz proponowane rozwiązanie techniczne ograniczenia emisji CO₂ przy spalaniu gazu koksowniczego.

Słowa kluczowe: gaz koksowniczy, koks, redukcja CO₂, surowce krytyczne, węgiel koksowy, wodór

1. Wstęp

Gaz koksowniczy jest jednym z dwóch, obok koksu, podstawowych produktów procesu koksowania. Po jego gruntownym oczyszczeniu, około 45-50% wyprodukowanej ilości jest zużywane na potrzeby technologiczne koksowni związane z opalaniem baterii koksowniczych czy zasilaniem aparatów technologicznych w produkcji węglopochodnych. Pozostała ilość pozostaje do zagospodarowania.

Możliwości w tym zakresie są ograniczone. Krajowa sieć gazu ziemnego nie jest przystosowana do wprowadzenia do niej gazu koksowniczego. Sieci gazu koksowniczego mają natomiast charakter jedynie lokalny, nierzadko w charakterze pojedynczego rurociągu bezpośredniego do indywidualnego odbiorcy. Połączeniami tymi realizowana jest sprzedaż do przedsiębiorstw z branży energetycznej oraz do innych podmiotów przemysłowych.

Taki stan rzeczy powoduje, że liczba odbiorców jest znacznie ograniczona, co zwiększa presję z ich strony na utrzymywanie niesatysfakcjonujących dla producenta cen surowców. Co więcej, w przypadku kontrahentów działających w branżach podatnych na wahania koniunktury, istnieje poważny problem w zakresie odbioru paliwa. Powstające nadwyżki powodują wzrost ciśnienia w sieci gazowej, w związku z czym, ze względów bezpieczeństwa, muszą być one kompensowane poprzez spalanie gazu koksowniczego na odpustnicy technologicznej. Zabieg ten obciąża finansowo producenta, nie tylko z tytułu utraconego przychodu, ale również ze względu na konieczność poniesienia kosztów związanych z emisjami przemysłowymi.

Z wyżej opisanych względów koksownie od wielu lat poszukują rozwiązań pozwalających na przetworzenie posiadanego surowca, umożliwiając tym samym jego pełne wykorzystanie przez cały rok. Dziedzina gospodarki gwarantującą harmonijny rozwój jest energetyka, gdyż zezwala na produkcję mediów energetycznych na potrzeby własne, wykluczając tym samym konieczność ich pozyskania od dostawców zewnętrznych, oraz daje możliwość sprzedaży nadwyżek na rynku.

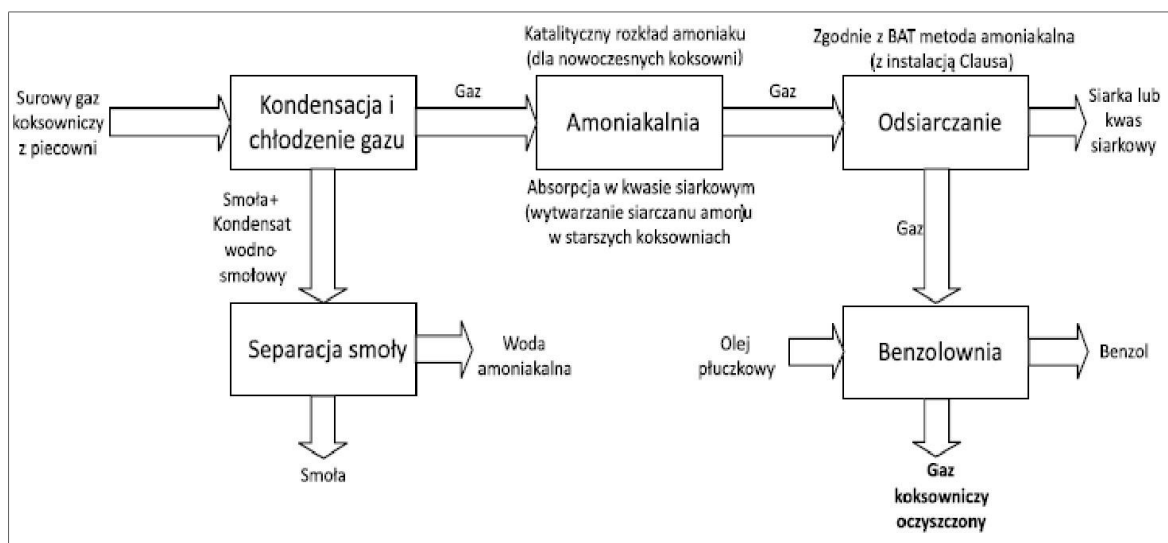
Posiadanie własnych jednostek wytwórczych nakłada na koksownie również obowiązki związane z ich eksploatacją. Kwestią niezwykle istotną w tym przypadku jest spełnienie wymagań związanych z ochroną środowiska. Z tego względu producenci energii zobowiązani są do przestrzegania szeregu norm związanych między innymi z emisją hałasu, utylizacją odpadów czy zagospodarowaniem wód ściekowych, ale przede wszystkim gwarantują dotrzymanie limitów w zakresie emisji przemysłowych związanych ze spalaniem paliw.

2. Charakterystyka gazu koksowniczego

Koksowanie węgla jest to proces polegający na wysokotemperaturowym odgazowaniu mieszanki węglowej bez dostępu powietrza. W procesie tym następuje termiczny rozkład węgla skutkujący uwolnieniem składników lotnych tworzących surowy gaz koksowniczy. Produkt ten ze względu na wysoką zawartość wodoru, metanu, tlenku węgla oraz węglowodorów ciężkich cechuje się wysoką kalorycznością, stanowiąc doskonałe paliwo do

wykorzystania w procesach energetycznych. Ze względu na zawartość związków takich jak smoła, benzol, amoniak czy siarkowodor konieczne jest jednak jego gruntowne oczyszczenie w poszczególnych instalacjach oddziały węglowodnorodnych [1].

Na rysunku 1. przedstawiono ogólny schemat technologii oczyszczania gazu koksowniczego.



Rys. 1. Ogólny schemat technologii oczyszczania gazu koksowniczego [1].

Po przeprowadzeniu procesów technologicznych takich jak: kondensacja i chłodzenie wstępne, wydzielanie amoniaku, odsiarczanie oraz chłodzenie końcowe i absorpcja benzolu otrzymuje się gaz koksowniczy oczyszczony, o następującym składzie chemicznym [2]:

- wodór (H_2) – 53-60 %,
- metan (CH_4) – 23-28 %,
- pozostałe węglowodory (C_nH_m) – 2-4 %,
- tlenek węgla (CO) – 6-10 %,
- azot (N_2) – 3-8 %,
- tlen (O_2) – poniżej 1 %.

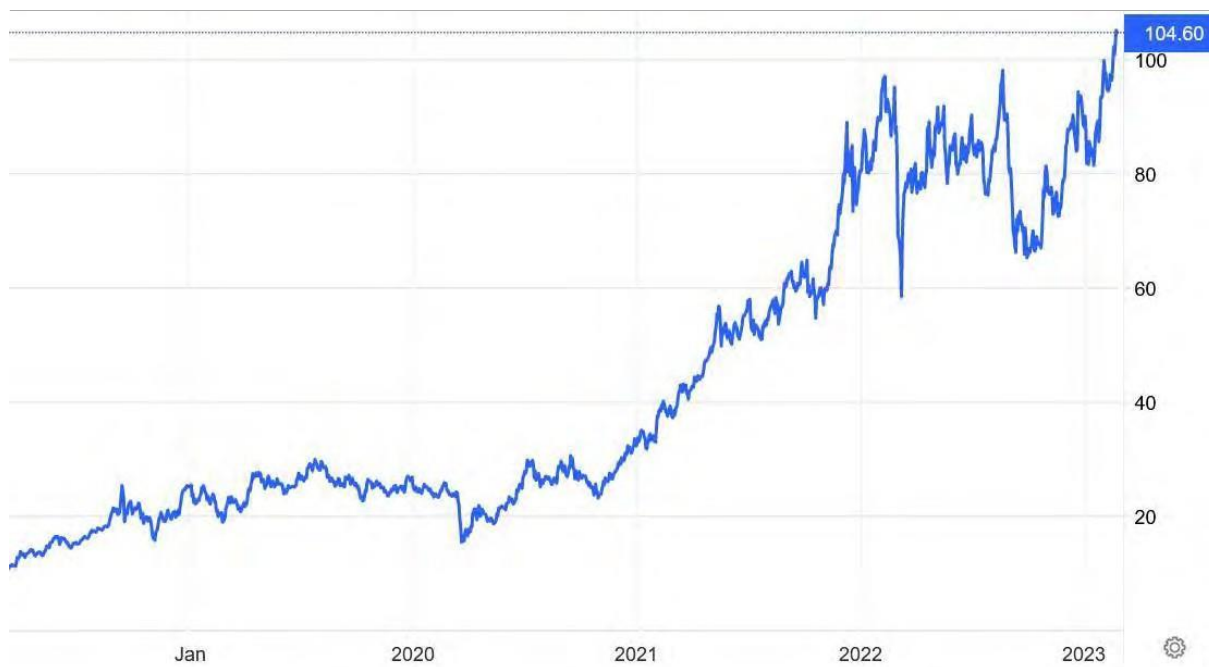
Gaz koksowniczy cechuje się wysoką zawartością wodoru (nawet 60% objętości), który postrzegany jest jako czysty i efektywny nośnik energii. Niestety posiada on również w swoim składzie organiczne i nieorganiczne związki węgla, takie jak: metan, tlenek węgla oraz węglowodory ciężkie, których spalanie wiąże się z emisją dwutlenku węgla.

3. Emisja dwutlenku węgla przy spalaniu gazu koksowniczego

Dwutlenek węgla jest jednym z najczęściej występujących gazów cieplarnianych (ang. greenhouse gases – GHG). W 2021 roku stanowił prawie 80% wolumenu wszystkich emisji GHG w Unii Europejskiej [3]. W związku z faktem, iż emisja gazów cieplarnianych powstałych w wyniku działalności człowieka jest głównym czynnikiem wywołującym zmiany klimatu [4], aby ograniczyć ich emisję do atmosfery w 2005 r. utworzono Unijny system handlu uprawnieniami do emisji (EU ETS). Koksownie jako jedne z pierwszych zostały włączone do EU ETS, co nastąpiło już w pierwszym etapie wdrażania systemu.

W ostatnich latach obserwuje się skokowy wzrost cen uprawnień do emisji CO_2 , które w 2020 roku były dostępne w cenie 15 €/tonę, a w 2023 roku po raz pierwszy w historii przebiły cenę 100 €/tonę [5].

Na rysunku 2. przedstawiono notowania ceny uprawnień do emisji CO_2 na rynku europejskim.



Rys. 2. Notowania ceny uprawnień do emisji CO₂ na rynku europejskim (€/tonę) [6]

Koksownie jako uczestnicy EU ETS co roku dokonują umorzenia stosownej liczby uprawnień do emisji CO₂. Koszt zakupu tych uprawnień znacząco obciąża budżety przedsiębiorstw, wpływając na ich konkurencyjność, przede wszystkim względem firm z krajów, w których nie obowiązują tak restrykcyjne normy środowiskowe.

Do tego unijne organy ustawodawcze przygotowują szereg aktów prawnych, funkcjonujących pod nazwą „Gotowi na 55” (ang. „Fit for 55”), których celem jest redukcja emisji gazów cieplarnianych o co najmniej 55% do 2030 roku [7].

4. Proponowane rozwiązanie ograniczenia emisji CO₂

Z przytoczonych informacji wynika, iż ograniczenie emisji dwutlenku węgla leży w żywotnym interesie koksownictwa, gdyż między innymi: wpłynie korzystnie na ekonomikę prowadzonego procesu produkcyjnego, poprawi konkurencyjność polskiego przemysłu, a także zmniejszy oddziaływanie koksowni na środowisko naturalne, co pozytywnie odmieni wizerunek branży.

Koncepcja rozwiązania technicznego polega na budowie farmy fotowoltaicznej, wytwarzającej energię elektryczną, która będzie zasilać generator wodoru. Wyprodukowany wodór będzie kierowany do układu mieszania, gdzie będzie blendowany z gazem koksowniczym, a tak powstała mieszanina gazów będzie wykorzystywana jako paliwo w jednostce wytwórczej.

W celu weryfikacji przedmiotowej koncepcji autor przygotowuje rozprawę doktorską, w której przeprowadzi następujące badania naukowe:

- analizę rynku dostępnych i sprawdzonych technologii wytwarzania wodoru odnawialnego,
- modelowanie komputerowe i dobór parametrów układu: instalacja OZE – generator wodoru,
- modelowanie komputerowe procesu mieszania, a następnie współspalania gazu koksowniczego z wodorem odnawialnym,
- obliczenia emisji dwutlenku węgla przy spalaniu gazu koksowniczego z dodatkiem wodoru odnawialnego,
- analizę zagrożenia wystąpienia pożaru/wybuchu dla nowej mieszaniny gazów,
- analizę ekonomiczną wytypowanego układu technologicznego,
- podsumowanie i analizę uzyskanych danych.

5. Podsumowanie

Gaz koksowniczy stanowi jeden z dwóch głównych produktów procesu koksowania. Posiada on bogaty skład chemiczny, jednak ze względu na wysoki poziom zanieczyszczeń, w celu jego efektywnego wykorzystania w celach energetycznych, powinien on zostać poddany odpowiednim procesom uzdatniania.

Niniejszy artykuł nosi tożsamy tytuł jak doktorat wdrożeniowy, którego celem będzie ocena możliwości wykorzystania wodoru odnawialnego, czyli pochodzącego z procesów zeroemisyjnych, do ograniczenia emisji dwutlenku węgla w procesach spalania gazu koksowniczego.

W ocenie autorów artykułu wykorzystanie wzbogaconego wodorem gazu koksowniczego w pozytywny sposób wpłynie na efektywność ekonomiczną polskiego przemysłu, jednocześnie nie oddziałując negatywnie na bezpieczeństwo procesowe wytwarzania energii elektrycznej i ciepła w przemysłowych jednostkach wytwórczych.

Podziękowanie

Autorzy chcieliby podziękować JSW KOKS S.A., Politechnice Śląskiej oraz Ministerstwu Edukacji i Nauki za możliwość realizacji projektu, będącego przedmiotem artykułu, w ramach programu pod nazwą „Doktorat wdrożeniowy 2023”.

Literatura

- [1] Babiński P., Robak Z., Łabojko G., Figiel Z., Kalinowski K., *Przystosowanie gazu koksowniczego do wykorzystania w energetyce i chemii*; *Polityka energetyczna*, t. 15, z. 4, s. 285-296, 2012.
- [2] Karcz A., *Gaz koksowniczy jako surowiec do produkcji wodoru*; *Polityka energetyczna*, t. 12, z. 1, s. 111-116, 2009.
- [3] *Zmiana klimatu: gazy cieplarniane powodujące globalne ocieplenie*; <https://www.europarl.europa.eu/news/pl/headlines/society/20230316STO77629/zmiana-klimatu-gazy-cieplarniane-powodujace-globalne-ocieplenie>, 01.12.2023 r.
- [4] *Zmiany klimatu: oficjalne stanowisko Polskiej Akademii Nauk*; <https://informacje.pan.pl/informacje/nauki-scisle-i-nauki-o-ziemi/2715-zmiany-klimatu-oficjalne-stanowisko-polskiej-akademii-nauk>, 01.12.2023 r.
- [5] *Uprawnienia do emisji miazdzą polską energetykę. I nie wiadomo, co z tym zrobić [ANALIZA]*; <https://energetyka24.com/klimat/analizy-i-komentarze/uprawnienia-do-emisji-miazdza-polska-energetyke-i-nie-wiadomo-co-z-tym-zrobic-analiza>, 01.12.2023 r.
- [6] *Trwa wielka hossa na nietypowym aktywie, zobacz jak w nie zainwestować*; <https://www.fxmag.pl/artukul/Prawa-emisja-co2-hossa-wzrost-cen-100-euro-historyczne-maksimum>, 01.12.2023 r.
- [7] *„Gotowi na 55”: Rada przyjmuje kluczowe akty pozwalające zrealizować cele klimatyczne na 2030 r.*; <https://www.consilium.europa.eu/pl/press/press-releases/2023/04/25/fit-for-55-council-adopts-key-pieces-of-legislation-delivering-on-2030-climate-targets>, 01.12.2023 r.

Zasady zrównoważonego rozwoju i Circular Economy w koncepcji procesu modyfikacji drewna świerkowego dla wytwarzania ekologicznego materiału konstrukcyjnego o zwiększonej wytrzymałości

Krystian Wolski¹, Monika Maciuch¹, Kamil Bednarz², Maja Jagielska², Jakub Iksal¹, Krzysztof Piotrowski³, Piotr Sakiewicz⁴, Klaudiusz Gołombek⁵, Jakub Adamek⁶, Stefan Pradelok⁷

¹Przynależność: Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, ul. ks. M. Strzody 9, 44-100 Gliwice, adres email: kryswol327@student.polsl.pl,

²Przynależność: Politechnika Śląska, Wydział Budownictwa, ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice, adres email: kamibed288@student.polsl.pl,

³Przynależność: Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii Chemicznej i Projektowania Procesowego, ul. ks. M. Strzody 7, 44-100 Gliwice, adres email: krzysztof.piotrowski@polsl.pl,

⁴Przynależność: Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, ul. Konarskiego 18A, 44-100 Gliwice, adres email: piotr.sakiewicz@polsl.pl,

⁵Przynależność: Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Laboratorium Badania Materiałów, ul. Konarskiego 18A, 44-100 Gliwice, adres email: klaudiusz.golombek@polsl.pl,

⁶Przynależność: Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Organicznej, Bioorganicznej i Biotechnologii, ul. Krzywoustego 4, 44-100 Gliwice, adres email: jakub.adamek@polsl.pl,

⁷Przynależność: Politechnika Śląska, Wydział Budownictwa, Katedra Mechaniki i Mostów, ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice, adres email: stefan.pradelok@polsl.pl

Streszczenie

W artykule przedstawiono koncepcję wytwarzania materiału drewnopochodnego na bazie drewna świerkowego przy użyciu sekwencyjnego zrównoważonego procesu modyfikacji fizykochemicznej (ługowanie) oraz modyfikacji termomechanicznej (termoformowania ciśnieniowego). Jako czynniki ekstrakcyjne zastosowano wodny roztwór NaOH z siarczanem(IV) sodu, wodny 20% roztwór kwasu octowego oraz wodny roztwór NaOH z siarczanem(VI) sodu (w temperaturze 20 i 60°C stosując różne czasy kontaktu międzyfazowego). Najlepsze wyniki w zakresie charakterystyki wytrzymałościowej uzyskano dla próbek drewna poddanych wstępnemu oddziaływaniu wodnego roztworu NaOH i siarczanu(VI) sodu. Prowadzenie procesu ługowania w wyższej temperaturze dodatkowo zwiększało szybkość i efektywność ługowania. Obserwacje struktury próbek po modyfikacji przeprowadzone przy wykorzystaniu mikroskopii skaningowej (SEM) wskazały, że następcze procesy ługowania i termoformowania ciśnieniowego próbek bezpośrednio wpływają na strukturę otrzymanego materiału, zmieniając w szczególności kształt jego porów i ukierunkowanie oraz strukturę włókien. Za pomocą analiz spektroskopowych (NMR) w składzie roztworów poekstrakcyjnych zidentyfikowano obecność soli kwasów karboksylowych: octanów, mrówczanów, mleczanów, a także metanol, ligninę, terpeny, pochodne cukrowe i propioniany, potencjalnie możliwe do separacji i powtórnego wykorzystania technologicznego zgodnie z ideą Circular Economy.

Słowa kluczowe: ługowanie, ekstrakcja, zagęszczone drewno, produkt drewnopochodny, właściwości wytrzymałościowe drewna, zrównoważona technologia, Circular Economy

1. Wstęp

Współczesne badania nad materiałami drewnopochodnymi koncentrują się na poszukiwaniu innowacyjnych metod modyfikacji drewna, mających na celu poprawę jego naturalnych właściwości fizykochemicznych oraz

wytrzymałościowych. Proces ługowania to forma obróbki fizykochemicznej, szeroko udokumentowany jako metoda poprawy właściwości wytrzymałościowych drewna. Badania przeprowadzone przez Kyyrö i in., [1] Keržič i in. [2] oraz przez Reinprechta i in. [3] wykazały, że odpowiednio dobrane warunki ługowania mogą znacząco wpłynąć na redukcję zawartości składników organicznych i soli mineralnych w drewnie. Badania nad wpływem ługowania na odporność drewna na procesy gnilne oraz na jego właściwości fizykochemiczne są przedmiotem intensywnych analiz [4-6]. Proces ten otwiera nowe perspektywy w zakresie modyfikacji materiałów drewnopochodnych [1-6]. Interesującym kierunkiem wykorzystania materiału pochodzenia drzewnego jest proces przedstawiony w czasopiśmie *Nature*, w którym zaproponowano wykorzystanie modyfikowanego drewna jako substytutu stopów i metali konstrukcyjnych [7]. Proces ten opiera się na kontrolowanej, częściowej ekstrakcji pewnych składników naturalnej struktury drewna, za pomocą odpowiednio dobranej mieszaniny aktywnych fizykochemicznie rozpuszczalników, a następnie zastosowanie termoformowania tak otrzymanego półproduktu pod określonym ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze.

W ramach prowadzonych badań, próbki drewna świerkowego poddano działaniu roztworów ekstrakcyjnych (ługujących) o zróżnicowanym składzie chemicznym. Wykorzystano wodne roztwory NaOH z dodatkiem siarczanu(IV) sodu (Na_2SO_3) oraz siarczanu(VI) sodu (Na_2SO_4), a także wodny roztwór kwasu octowego. Badania przeprowadzono zarówno w temperaturze pokojowej (20°C), jak i podwyższonej (60°C), co pozwoliło na ocenę wpływu temperatury na proces ługowania. Po procesie oczyszczenia i suszenia konwekcyjnego próbek oraz ich termoformowania ciśnieniowego, otrzymane produkty drewnopochodne poddano standardowym testom wytrzymałości mechanicznej. Otrzymane wyniki zostały szerzej zinterpretowane dzięki możliwości analizy obrazów SEM wybranych przekrojów próbek, m.in. ulegających charakterystycznemu zniszczeniu podczas prób wytrzymałościowych.

W celu określenia jakościowego składu roztworów poekstrakcyjnych – dla potencjalnego odzysku wyekstrahowanych substancji naturalnych drewna – przeprowadzono ich analizę z zastosowaniem technik spektroskopowych NMR oraz IR. Badania metodą ^1H NMR przeprowadzono dla wybranych 12 próbek wodnych roztworów - ekstraktów poprocesowych bezpośrednio z procesów przygotowania próbek drewna. Pozwoliły one na ocenę efektywności działania poszczególnych roztworów ługujących oraz wpływu parametrów procesu, takich jak czas i temperatura, na skuteczność ługowania. Wyniki badań wykazały, że wodne roztwory NaOH z dodatkiem siarczanów były bardziej efektywne w procesie częściowego ługowania naturalnych substancji zawartych w biomase drzewnej w porównaniu do wodnego roztworu kwasu octowego. Ponadto zauważono, że podwyższona temperatura przyspiesza heterogeniczny proces ługowania, co może mieć znaczący wpływ na skrócenie czasu etapu przygotowania fizykochemicznego drewna oraz poprawę właściwości wytrzymałościowych.

2. Przegląd literaturowy

2.1 Skład chemiczny drewna i jego struktura

Skład chemiczny drewna jest zróżnicowany w zależności od gatunku. W średnim ujęciu masowym, drewno składa się z około 50% węgla, 42% tlenu, 6% wodoru oraz 2% innych pierwiastków, głównie azotu, wapnia, potasu, sodu, magnezu, żelaza i manganu. W mniejszych ilościach występują również siarka, chlor, krzem, fosfor oraz inne pierwiastki [8]. Drewno składa się głównie z celulozy, polimeru zbudowanego z łańcuchów D-glukozy, stanowiącego około 41–43% jego masy [9]. Wytrzymałość materiałów celulozowych jest oceniana pod kątem odporności na rozciąganie. Włókna te w stanie suchym wykazują ograniczoną wytrzymałość. Wytrzymałość ta wzrasta wraz z wilgotnością materiału. Degradacja celulozy wpływa negatywnie na wytrzymałość włókien, a jej stopień polimeryzacji koreluje z wytrzymałością na zerwanie. Właściwości wytrzymałościowe włókien są również zależne od wilgotności i temperatury, a procesy sorpcji i desorpcji substancji modyfikujących i nadających właściwości funkcjonalne są kluczowe w wielu procedurach technologicznych związanych z włóknami celulozowymi [10]. Hemiceluloza, będąca kolejnym istotnym naturalnym składnikiem drewna, stanowi około 20% masy drewna liściastego i blisko 30% masy drewna iglastego. Składa się głównie z cukrów prostych pięcio- i sześciowęglowych, które łączą się w sposób nieregularny, co stanowi zasadniczą różnicę w porównaniu do celulozy. Hemicelulozy wykazują mniejszą odporność na działanie rozcieńczonych kwasów, które indukują ich hydrolizę, a w przeciwieństwie do celulozy, rozpuszczają się w rozcieńczonych alkaliach. Hemicelulozy, będące polisacharydami często połączonymi z celulozą, różnią się od niej składem i strukturą. Składają się one z różnorodnych cukrów i ich form. Hemiceluloza wspomaga celulozę we wzmacnianiu ścian komórkowych roślin, wypełniając pustki i zapewniając wsparcie mechaniczne wokół włókienek celulozy [11]. Lignina, trzeci główny komponent drewna, stanowi około 23-27% jego masy i odgrywa kluczową rolę w budowie ścian komórkowych

roślin, nadając im sztywność i odporność na procesy rozkładu. Lignina nadaje drewnu właściwości hydrofobowe, co jest efektem obecności pierścieni aromatycznych w jej strukturze. Lignina, kowalencyjnie związana z hemicelulozą, wypełnia przestrzeń w ścianie komórkowej, nadając jej wytrzymałość i umożliwiając efektywne przewodzenie wody w tkankach naczyniowych roślin [12]. Oprócz wymienionych składników, w drewnie znajdują się również żywice, cukry, białka, skrobia, garbniki, barwniki, olejki eteryczne, guma oraz substancje mineralne, które po spaleniu drewna są obecne w popiele. Średnia zawartość popiołu w suchej masie drewna mieści się w przedziale $0,3 \div 1\%$. Drewno zawiera też bogaty asortyment składników niestrukturalnych, określanych mianem ekstraktów. Te substancje mogą być ekstrahowane z drewna za pomocą rozpuszczalników takich jak np. aceton. Skład ekstraktów jest zmienny i zależy od wielu czynników, w tym gatunku drewna, jego części, czynników genetycznych oraz warunków wzrostu. Drewno z drzew iglastych charakteryzuje się większym bogactwem ekstraktów w porównaniu z drewnem z drzew liściastych. Ekstrakty, choć stanowią stosunkowo małą frakcję masową drewna (poniżej 10%), mają kluczowe znaczenie dla jego właściwości chemicznych i fizycznych, takich jak kolor, zapach, trwałość, właściwości akustyczne, higroskopijność, przyczepność i podatność na suszenie. Są to między innymi związki alifatyczne, terpeny i związki fenolowe, z których każda grupa ma swoje unikalne właściwości i zastosowania [13]. Drewno charakteryzuje się niejednorodnością, higroskopijnością, strukturą komórkową oraz anizotropią. Jego podstawową jednostką strukturalną są komórki, których ściany komórkowe zbudowane są z mikrowłókien celulozy (40–50%) oraz hemicelulozy (15–25%), impregnowane ligniną (15–30%) [14]. W przypadku gatunków drzew iglastych dominującym typem komórek są tracheidy, co nadaje materiałowi bardziej jednorodną strukturę niż w przypadku drewna z drzew liściastych. W miarę wzrostu drzewa obumierające dolne gałęzie są otaczane przez kolejne warstwy pnia, tworząc rodzaj niedoskonałości, zwanej sękiem, która wpływa na właściwości użytkowe drewna, zazwyczaj obniżając jego wytrzymałość na rozciąganie [15].

2.2 Wpływ modyfikacji fizyko-chemicznych z wykorzystaniem rozpuszczalników na właściwości drewna

Oddziaływanie wodnych roztworów, np. kwasów, zasad oraz soli na drewno jako rozpuszczalników ekstrakcyjnych, jest zróżnicowane w zależności od ich składu. Reakcja biomateriału drewna na rozcieńczone kwasy jest ograniczona i polega na wymianie protonów oraz grup karboksylowych w celulozie i poliuronidach. Roztwory wodne kwasów o pH w zakresie 2 - 6 indukują mniejsze pęcznienie drewna niż sama woda. Wysoko stężone roztwory kwasów mogą powodować niewielkie pęcznienie oraz hydrolizę drewna. Roztwory alkaliów o stężeniu do 10% masowych są adsorbowane przez powierzchnię drewna, lecz przy wyższym stężeniu mogą wnikać dyfuzyjnie do wnętrza tkanek drzewnych, prowadząc do różnych oddziaływań chemicznych wewnątrz struktury drewna [16].

Drewno, jako materiał bioorganiczny, jest podatne na degradację pod wpływem czynników chemicznych, w tym kwasów. Proces degradacji tkanki drzewnej jest złożony i zależy od wielu parametrów, takich jak rodzaj i stężenie roztworu kwasu, temperatura, czas kontaktu, pH, głębokość wnikania dyfuzyjnego w strukturę przestrzenną drewna, a także od gatunku i jakości drewna. Kwasy o pH równym 2, w temperaturze pokojowej, wykazują minimalne działanie destrukcyjne. Zwiększone stężenie roztworu kwasu prowadzi do transformacji celulozy w hydrocelulozę, która ogranicza dalsze zjawiska transportu kwasu w strukturę drewna. Zjawisko destrukcji nasila się wraz ze wzrostem temperatury. Przy temperaturze około 50°C, głównie hemicelulozy i celuloza ulegają degradacji, podczas gdy lignina pozostaje stabilna. Badania eksponujące drewno na działanie różnych kwasów organicznych i nieorganicznych przez okres czterech tygodni wykazały obniżenie wytrzymałości mechanicznej drewna na układ naprężeń zginających [17-18]. Roztwór wodny kwasu azotowego(V) o stężeniu 25% masowych indukuje degradację drewna nawet w niskich temperaturach, niezależnie od gatunku drewna. Kwas siarkowy(VI) w roztworze wodnym o stężeniu 20% i 10% masowych wykazuje umiarkowane działanie destrukcyjne na drewno iglaste, jednak z czasem jego wpływ destrukcyjny wzrasta. Drewno iglaste jest bardziej odporne na działanie kwasu octowego niż drewno liściaste, głównie ze względu na niższą zawartość hemicelulozy podatnej na hydrolizę kwasową oraz obecność substancji żywicznych [19-20].

Alkalia, nawet o umiarkowanym pH 8-10, wykazują znaczący wpływ na strukturę drewna już w temperaturze pokojowej, indukując intensywne pęcznienie, częściowe rozpuszczanie hemiceluloz oraz saponifikację kwasów żywicznych i tłuszczowych. Wzrost stężenia roztworów i temperatury alkaliów prowadzi do dezintegracji struktury ligniny i przekształcenia jej w formę rozpuszczalną. Ekspozycja drewna na roztwory amoniaku i wodorotlenku sodu skutkuje obniżeniem jego wytrzymałości mechanicznej. Stężone roztwory alkaliów mają zdolność do rozpuszczania znacznych ilości składników drewna. W określonych warunkach, proces ten może doprowadzić do niemal całkowitego rozpuszczenia materiału drzewnego. Badania Taussa [21] wykazały, że

kontakt materiału drewna świerkowego z 8% roztworem wodorotlenku sodu, w temperaturze wrzenia i pod normalnym ciśnieniem, powoduje utratę około 49% masy drewna. Trzygodzinny proces termicznego ługowania tego samego drewna w identycznym roztworze, lecz pod ciśnieniem 0,49 MPa, skutkuje ubytkiem masy wynoszącym aż 57% [21]. Zauważono, że wzrost stężenia alkaliów koreluje z procentowym ubytkiem substancji drzewnych w próbce. Eksperymenty przeprowadzone przez Hägglanda [22] wykazały, że działanie stężonego roztworu wodnego wodorotlenku sodu, odpowiadającego 48% masy drewna, w temperaturze 200°C przez 8 godzin, skutkuje całkowitym rozpuszczeniem próbki drewna świerkowego, przy czym około 81% substancji jest ekstrahowanych z drewna do roztworu. Z roztworu tego, po ogrzaniu, uzyskać można frakcje smoły, lotne kwasy organiczne, metanol, aceton oraz gazy niekondensujące, z wodorem jako głównym składnikiem [22].

Hydroliza alkaliczna drewna, przeprowadzona przy użyciu 1M roztworu wodnego wodorotlenku sodu w temperaturze 100°C, prowadzi do powstania związków o charakterze aromatycznym. W procesie alkalicznego roztwarzania drewna, szczególnie w wyższych temperaturach, do roztworu ekstrakcyjnego przechodzi przede wszystkim lignina, ale także hemicelulozy, a celuloza ulega częściowej depolimeryzacji. Polisacharydy są szczególnie podatne na działanie alkaliów w podwyższonej temperaturze, co prowadzi do powstawania soli licznych kwasów organicznych [16].

W temperaturze poniżej 80°C, roztwory wodne soli obojętnych nie wywierają większego wpływu na strukturę drewna niż sama woda. Jednakże, w wyższych temperaturach, rzędu 160-170°C, indukują one intensywną korozję drewna, głównie za sprawą procesu hydrolizy. Sole kwaśne lub zasadowe, poprzez własną hydrolizę, nadają roztworom wodnym charakter zasadowy lub kwaśny, co sprawia, że ich działanie na drewno jest analogiczne do roztworów kwasów lub zasad. Sole alkaliczne powodują silną delignifikację drewna, przy ograniczonym wpływie na wielocukrowe składniki drewna, co odróżnia je od soli obojętnych. Pod wpływem zwiększonego ciśnienia i temperatury, sole obojętne inicjują proces hydrolizy, prowadzący do rozpadu węglowodanów, szczególnie hemicelulozy. Sole higroskopijne oraz ich stężone roztwory absorbują cząsteczki wody zawarte w drewnie, co może skutkować jego wysuszeniem i pękaniem. Sole takie jak węglany, fosforany, tiosiarczany sodu powodują rozpuszczenie jedynie części ligniny, podczas gdy siarczany i bromki sodu wpływają na ligninę w bardzo ograniczonym zakresie. Większość gatunków drewna jest też odporna na działanie wodnych roztworów chlorku sodowego w niskich temperaturach [16].

Rozpuszczalniki organiczne, takie jak eter naftowy, aceton, eter etylowy, chloroform, dioksan oraz różne alkohole rozpuszczają składniki drewna, w tym żywice, woski, barwniki, co obniża naturalną trwałość drewna. Niektóre alkohole, szczególnie wielowodorotlenowe, w obecności katalizatorów, silnie oddziałują na ligninę, ekstrahując ją do roztworu ługującego. Aldehydy w większości są obojętne wobec tkanki drzewnej, podobnie jak ketony. Formaldehyd jest stosowany do redukcji pęcznienia drewna, bawełny i włókien celulozowych. Węglowodory alifatyczne i aromatyczne są w dużej mierze pasywne w stosunku do składników drewna, jednak ich pochodne, w wyższych temperaturach lub w obecności wody, zaczynają działać agresywnie na składniki drewna. W tym układzie wytwarzany jest kwas solny, który może indukować hydrolizę składników węglowodanowych drewna oraz częściową degradację ligniny. Z kolei kwas octowy, kwas sulfonowy oraz różne fenole, szczególnie w podwyższonej temperaturze, prowadzą do degradacji drewna [2, 4, 6].

3. Materiały i metodologia modyfikacji fizykochemiczna i termomechanicznej drewna

Do badań wybrane zostało drewno świerkowe o średniej gęstości i wytrzymałości ze względu na jego dostępność i ekonomiczność, a także z uwagi na charakterystyczne naprężenia wzdłuż włókien. Wykorzystano kształtki drewna o wymiarach 1×5×12 cm.

Próbki do badań zostały podzielone na grupy, obejmujące zastosowanie odpowiednio dobranych, ale różnych metod modyfikacji fizykochemicznej, modyfikacji termomechanicznej, jak również badania uzyskanego materiału drewnopochodnego (identyfikacja charakterystyki wytrzymałościowej próbek, identyfikacja zmian struktury (SEM) próbek). W celu weryfikacji uwarunkowań potencjalnego zrównoważonego procesu wytwarzania materiału drewnopochodnego z jednoczesnym maksymalnym odzyskiem (Circular Economy) różnych związków organicznych z ekstraktów poprocesowych, przeprowadzono także analizę jakościową roztworów poekstrakcyjnych przy wykorzystaniu technik spektroskopowych (NMR).

3.1 Procesy modyfikacji fizykochemicznej drewna

Podczas badań jako czynniki ługujące (ekstrahujące) użyto kilku mieszanin ciekłych: wodnego roztworu alkalicznego NaOH + Na₂SO₃ (oznaczonego jako R1), wodnego roztworu NaOH + Na₂SO₄ (oznaczonego jako R2), jak i 20% wodnego roztworu kwasu octowego (oznaczonego jako R3), które wykazały pewien potencjał w zwiększaniu wytrzymałości mechanicznej drewna świerkowego [17-18]. Zastosowano stężenie 2M NaOH + 0,32M Na₂SO₃. Dokonano identyfikacji charakterystyki procesowej selektywnej ekstrakcji przy wykorzystaniu podwyższonej temperatury procesu (60°C) przy stosunkowo krótkich czasach ługowania (2-6 godzin kontaktu międzyfazowego drewna z mieszaninami ekstrakcyjnymi). Przeprowadzono także – w celach porównawczych - badania w temperaturze pokojowej. Testy laboratoryjne wykonano przy czasach ługowania wynoszących: 2, 4, 6 i 24 h oraz 4 i 7 dni, aby poprawić wytrzymałość drewna i zachować nienaruszone włókna strukturalne. Przeprowadzono także serię badań z wykorzystaniem mieszaniny wodnych roztworów NaOH (1M) i siarczanu(VI) sodu (0,16M) wykorzystywanych w przemyśle, m.in. do produkcji papieru. W tym przypadku zweryfikowano eksperymentalnie tylko wpływ określonych czasów kontaktu (2, 4 i 24 godziny oraz 4 i 7 dni) w temperaturze procesu ługowania 20°C. Proces ługowania z wykorzystaniem wodnego 20% roztworu kwasu octowego przeprowadzono dla czasów kontaktu międzyfazowego wynoszących: 2, 4 i 6 h przy różnych wartościach temperatury (20 i 60°C), a także dla znacząco wydłużonych czasów kontaktu drewno-roztwór (1, 4 i 7 dni) w temperaturze 20°C. Na Rys 1. przedstawiono proces ługowania próbek drewna w podwyższonej temperaturze (60°C).

Otrzymane w każdej serii badań próbki zostały przemyte z wykorzystaniem wody demineralizowanej oraz poddane oczyszczaniu (5 min) w łaźni ultradźwiękowej z wodą demineralizowaną. Po procesie oczyszczania próbki zostały poddane naturalnemu procesowi suszenia konwekcyjnego w temperaturze 20°C przez okres



2 tygodni.

Rys. 1 Proces ługowania próbek drewna w temperaturze 60°C

3.2 Procesy modyfikacji termomechanicznej próbek

Próbki zmodyfikowane fizykochemicznie, po ekstrakcji rozpuszczalnikowej części naturalnych składników drewna, zostały następnie poddane procesom fizycznym (termomechanicznym) ukierunkowanym na zagęszczenie struktury wewnętrznej drewna w warunkach izotermicznych (80°C) wykorzystując do tego celu stolarską prasę grzewczą. Po 5-cio minutowym podgrzaniu próbek na stole umieszczono je w prasie, gdzie były dociskane (z ogranicznikami) za pomocą siłowników przez 10 minut. Za docisk w prasie odpowiedzialne było 6 siłowników o średnicy 16 cm, działających pod ciśnieniem ok. 20 MPa. Uzyskane próbki materiału charakteryzowały się trwałą kompresją strukturalną. Charakterystykę ilościową procesu formowania termomechanicznego materiału drewnopochodnego przedstawiono w Tabeli 1.

Tab. 1 Charakterystyka ilościowa procesu formowania termomechanicznego materiału drewnopochodnego.

Seria	Powierzchnia siłownika [cm ²]	Ciśnienie na jeden siłownik [MPa]	Liczba siłowników w prasie [szt.]	Średnie wymiary próbki [cm]	Powierzchnia próbki [cm ²]	Liczba próbek [szt.]	Obciążenie na jedną próbkę [MPa]
Próbki z pierwszej serii ługowania							
1	201,06	20	6	5×12	60	18	22,34
2						36	11,17
Próbki z drugiej serii ługowania							
1	201,06	20	6	5×12	60	36	22,34
2						10	36,00

3.3 Badanie wytrzymałości na rozciąganie

W celu identyfikacji uzyskanych właściwości wytrzymałościowych próbek drewna świerkowego zmodyfikowanego fizykochemicznie i termomechanicznie przeprowadzono badania wytrzymałościowe na rozciąganie. Próbki drewna po termoformowaniu zostały połupane wzdłuż włókien na pasma o szerokości 10÷15 mm. Do badań wybrano tylko ich środkowe części, a skrajne odrzucono. W ten sposób zapewniono ciągłość włókien celulozy na całej długości badanych próbek. Tak przygotowane próbki umożliwiły prawidłowe przeprowadzenie i interpretację teoretyczną wyników statycznej próby rozciągania. Badanie wytrzymałości na rozciąganie przeprowadzono za pomocą maszyny wytrzymałościowej Zwick Z020, której maksymalna siła rozciągająca próbkę wynosiła 20 kN.

W Tabeli 2 zestawiono wybrane wyniki badań wytrzymałościowych – podano wyniki największej wytrzymałości dla każdego rodzaju badanej próbki (charakteryzowanej przez skład rozpuszczalnika ługującego i czas kontaktu międzyfazowego).

Tab. 2 Charakterystyka wytrzymałościowa wybranych próbek drewna

Lp	Oznaczenie	Czas ług.	Nr badania	Grubość [mm]	Szerokość [mm]	Pole [mm ²]	Siła [N]	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]
9	R,6h	6h	6	4,14	10,72	44	510	124
10	R,24h	24h	7	5,24	12,04	63	760	120
14	R,4dn	4dn	11	5,40	12,67	68	988	144
17	R,7dn	7dn	14	5,06	11,95	60	870	147
25	R,6hT	6h	16	5,28	12,32	65	972	149
31	R,4h	4h	19	5,06	12,03	61	890	146
34	R,6h	6h	22	5,38	10,97	59	372	63
56	R,2h	2h	26	4,45	11,92	53	977	184
58	R,4h	4h	28	4,44	12,18	54	773	143
63	R,24h	24h	33	4,13	10,35	43	758	177

65	R,4dn	4dn	35	4,05	15,14	61	9 320	152
69	R,7dn	7dn	39	3,96	11,48	45	6 390	141
72	D	0	3	4,39	11,61	51	8 250	162

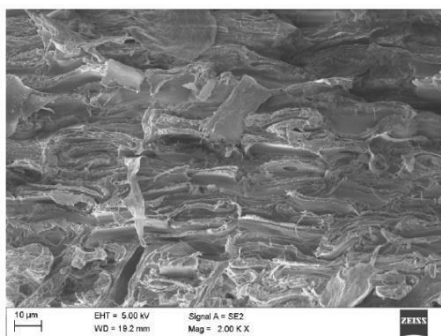
Oznaczenie **R₁** wskazuje na próbki ługowane wodnym roztworem NaOH i Na₂SO₃, **R₂** - 20% wodnym roztworem kwasu octowego, a **R₃** – wodnym roztworem NaOH i Na₂SO₄, **D** drewno niemodyfikowane. Obok oznaczenia roztworu wskazano czas ługowania w godzinach (h) lub dniach (dn), a także dodatkową adnotację (T), jeśli próbka była ługowana w podwyższonej temperaturze (60°C).

Największą wytrzymałość na rozciąganie uzyskano dla próbek oznaczonych jako R₃2h – 184 MPa. Można zauważyć, że próbki drewna poddane wstępnemu ługowaniu w roztworze o składzie R₃ wyróżniają się w większości wyższymi wynikami charakterystyki wytrzymałościowej niż dla analogicznych roztworów R₁ oraz R₂.

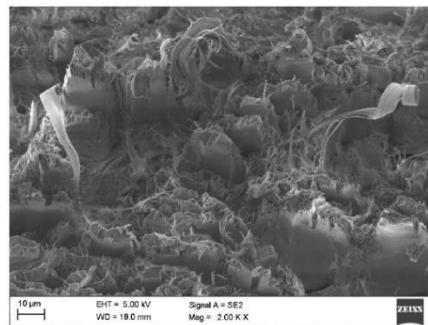
Próbki niemodyfikowanego drewna w większości uzyskały satysfakcjonujące wartości parametrów wytrzymałościowych – 162 MPa. Wyniki te nie odbiegały znacząco od tych uzyskanych dla próbek, które były poddawane procesom modyfikacji fizykochemicznej oraz kolejno modyfikacji termomechanicznej. Można stąd założyć, że roztwory te wymagają modyfikacji pod względem składu lub czasu kontaktu międzyfazowego warunkującego lepsze efekty dyfuzyjnego ruchu masy roztworu ekstrakcyjnego w strukturze drewna – tak aby różnice w charakterystyce wytrzymałościowej były coraz wyraźniejsze.

3.4 Analiza struktury próbek (SEM) dla różnych etapów sekwencyjnego procesu

Po badaniu wytrzymałościowym próbki zostały wyselekcjonowane z uwagi na sposób w jaki nastąpiło zniszczenie podczas rozciągania oraz jaką wytrzymałość graniczną uzyskały. Przykładowe obrazy mikroskopowe SEM próbek przedstawiono na Rys. 2-5.

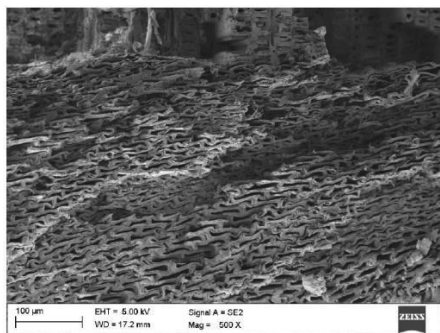


Rys. 2. Próbka R₃2h – strefa brzegowa

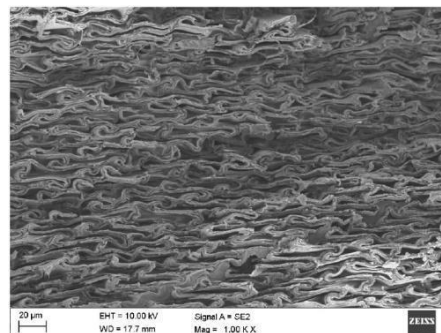


Rys. 3. Próbka R₃2h – strefa środkowa

W próbce R₃2h (rys. 2; ługowana w wodnym roztworze NaOH + Na₂SO₄; 2h) w strefie brzegowej można zaobserwować pewne efekty strukturalne świadczące o przebiegu procesu ługowania, jednak w bardzo niewielkim stopniu, co może być związane ze stosunkowo krótkim czasem kontaktu międzyfazowego. Wyraźnie uwidocznione jest spłaszczenie porów, co potwierdza dokładność sprasowania próbki. Fraktograficzna analiza próbek wykazała zauważalne wydłużenie fragmentów włókien, co wskazuje na hybrydowy charakter pęknięć, przejawiający się poprzez kombinację różnych mechanizmów uszkodzeń. W strefie środkowej zaobserwowano niezasprasowane pory (Rys. 3).



Rys. 4 Próbką R.6hT – strefa brzegowa



Rys. 5 Próbką R.6hT – strefa środkowa

Inna przykładowa próbka R.6hT (Rys. 4, 5) ługowana w roztworze NaOH + Na₂SO₃, przez 6h w temp. 60°C została dobrze sprasowana zarówno w strefie brzegowej, jak i środkowej. Zauważyć można również otwarte pory świadczące o częściowym wylugowaniu składników strukturalnych próbki. W strefie środkowej powstało zauważalne rozwarstwienie struktury próbki. Jego możliwą przyczyną jest wykorzystanie zbyt dużej siły podczas termoformowania ciśnieniowego próbki. Stosunkowo krótkie czasy kontaktu międzyfazowego w procesach ługowania wykazały potencjał wzmocnienia tego materiału konstrukcyjnego, zachowując nienaruszone włókna celulozowe.

3.5 Badania składu chemicznego roztworów poekstrakcyjnych

Analiza struktury próbek oraz roztworów poekstrakcyjnych wykazała, że najbardziej efektywne ługowanie zapewniały wodne roztwory NaOH zarówno z dodatkiem siarczanu(IV) sodu, jak i siarczanu(VI) sodu. Ponadto zaobserwowano, że proces ogrzewania znacząco przyspiesza i zwiększa efektywność wylugowania części substancji organicznych oraz soli mineralnych z drewna. Istotnym czynnikiem wpływającym na stopień wylugowania części składników naturalnych drewna jest również czas trwania procesu (kontaktu międzyfazowego) – im dłuższy okres ługowania, tym większa frakcja masowa niepożądanych naturalnych składników zostaje usunięta z drewna. W przypadku zastosowania wodnego roztworu kwasu octowego, proces ługowania okazał się znacznie mniej efektywny.

Przeprowadzono równoległe testy analityczne składu chemicznego ekstraktów poprocesowych wytwarzanych podczas obróbki fizykochemicznej drewna. Celem tych testów było określenie potencjalnych możliwości i optymalnych kierunków odzysku technologicznego różnych naturalnych substancji bioorganicznych obecnych w ekstraktach, zgodnie z ideą gospodarki obiegu zamkniętego (Circular Economy). Testy przeprowadzono dla wybranych 12 próbek wodnych ekstraktów poprocesowych pochodzących z obróbki fizykochemicznej próbek drewna. W analizach wykorzystano techniki spektroskopowe: NMR oraz IR. Badania NMR przeprowadzono z wykorzystaniem aparatu *Agilent* przy zastosowaniu częstotliwości podstawowej 600 MHz a analizy IR za pomocą spektrofotometru FT-IR Nicolet 6700 metodą ATR.. Dla próbek serii R₁ i R₂ wykonano analizy ¹H NMR (0,6 ml próbki i 0,1 ml D₂O ze wzorcem DSS-2,2-dimetylo-2-silapentano-5-sulfonian sodu) z wykorzystaniem metody PRESAT (supresja sygnału wody). Z kolei dla próbek R₂ (ze względu na duże stężenie zarówno wody, jak i kwasu octowego) przeprowadzono wyłącznie klasyczną rejestrację widm ¹H NMR. Wprowadzenie dodatku wzorca (DSS) pozwala oszacować stężenie zidentyfikowanych składników ekstraktów poprocesowych. W próbkach ekstraktów poprocesowych serii R₁ i R₂ zidentyfikowano tą metodą obecność soli kwasów karboksylowych: octanów, mrówczanów, mleczanów, a także metanol (stężenia na poziomie mmol/dm³). Zaobserwowane sygnały ok. 3,8 i 3,9 ppm mogą wskazywać na obecność w ekstraktach grup -OCH₃ ligniny, natomiast zidentyfikowane sygnały w zakresie 3,5 – 3,8 ppm wskazują na obecność w użytkowych roztworach ekstrakcyjnych pochodnych cukrowych. W próbkach serii R₂ zidentyfikowano tylko propioniany i mrówczany.

Dla serii próbek R₁ przeprowadzono analizę IR (metoda ATR) próbek otrzymanych po odparowaniu rozpuszczalnika (wody). Na podstawie otrzymanych danych analitycznych można stwierdzić, że stężenie związków organicznych zwiększa się wyraźnie wraz z celowym wydłużeniem czasu ekstrakcji rozpuszczalnikowej ze struktury materiału drzewnego. Zastosowanie podwyższonej temperatury ługowania daje możliwość zwiększenia stężenia związków organicznych w ekstraktach. Analizy IR potwierdzają omawiane obserwacje (m.in. poprzez obserwację zwiększenia intensywności pasm charakterystycznych dla drgań rozciągających wiązań C=O i C-O; νC=O i νC-O w okolicach odpowiednio 1700 cm⁻¹ i 1100 cm⁻¹). Wyniki analiz

spektroskopowych potwierdzają, że wykorzystanie wodnych roztworów kwasu octowego w ekstrakcji drewna jest wyraźnie mniej efektywne biorąc pod uwagę potencjalne możliwości usuwania związków organicznych z naturalnych struktur tego typu biomasy.

Na podstawie przeprowadzonych badań zaobserwowano, że w roztworach poekstrakcyjnych stężenia związków organicznych pochodzących z naturalnej struktury drewna są stosunkowo niskie. Nie przekraczają one kilkudziesięciu mmol/dm³. Niemniej najkorzystniejsze wyniki z punktu widzenia potencjalnej opłacalności odzysku tego typu związków chemicznych (w szczególności węglowodanów i lignin) zidentyfikowano dla próbek oznaczonych jako: R16hT, R17dn oraz R37dn. Odpowiadające im maksymalne wartości wytrzymałości na rozciąganie wynoszą odpowiednio: 149 MPa, 147 MPa oraz 141 MPa. Analizując zarówno wynikową charakterystykę wytrzymałościową próbki, jak też potencjalne możliwości technologiczne separacji i powtórnego wykorzystania w syntezach wyekstrahowanych naturalnych składników organicznych biomasy leśnej, optymalną konfiguracją w odniesieniu do układu „*skład roztworu ługującego – czas kontaktu międzyfazowego – temperatura układu*” dla potencjalnych warunków przemysłowych wytwarzania wyrobów z materiału drewnopochodnego o zwiększonej wytrzymałości z jednoczesną możliwością odzysku wybranych składników wyekstrahowanej fazy organicznej wydaje się być R,6hT.

Należy podkreślić, że odzyskiwanie związków organicznych z roztworów poekstrakcyjnych, choć możliwe technicznie, może okazać się nieopłacalne. Jednak w zależności od potencjalnie dostępnej „odpadowej” energii z licznych procesów egzotermicznych na instalacji technologicznej, można wstępnie zaproponować koncepcję układu kaskadowego (baterijnego) wielostopniowego zateżenia ekstraktów z wykorzystaniem tego typu energii „odpadowej” (nieefektywnej technicznie i ekonomicznie dla innych konkurencyjnych celów) w celu osiągnięcia poziomu stężeń wybranych interesujących związków warunkujących spełnienie minimalnych wymagań ekonomicznych dla opłacalności ich efektywnej separacji. Podczas projektowania tego typu koncepcji recyklingu frakcji organicznej z roztworów poekstrakcyjnych trzeba uwzględnić potencjalne ograniczenia (bio)technologiczne operacji jednostkowych. Przede wszystkim może to dotyczyć zakresów wartości temperatury procesu zateżania oraz separacji. Szczególnie w przypadku wodnych mieszanin związków organicznych jakimi są ekstrakty poprocesowe wyższe wartości temperatury mogą potencjalnie aktywować niepożądane reakcje równoległe lub następcze rozkładu obecnych związków (obiektów separacji) a nawet dalszej niekontrolowanej syntezy z ich udziałem (złożona jakościowo mieszanina reakcyjna). Wymienione ograniczenia technologiczne będą wpływały na wydajność i selektywność potencjalnych operacji jednostkowych związanych z recyklingiem technologicznym poszczególnych składników ekstraktów.

4. Podsumowanie - przykłady zastosowań modyfikowanego drewna

Na podstawie przeprowadzonych testów można stwierdzić, że stosunkowo krótkie czasy ługowania (kontakty międzyfazowego) w połączeniu z kontrolowanymi warunkami temperaturowymi procesu mogą skutecznie zwiększyć wytrzymałość tak wytwarzanego materiału, co ma istotne znaczenie dla jego potencjalnych obszarów zastosowań konstrukcyjnych. Zastosowanie niższych stężeń wodnych roztworów NaOH i Na₂SO₃ oraz skrócenie czasu ługowania to podstawowe modyfikacje technologiczne w kierunku bardziej zrównoważonego procesu, który ogranicza zużycie reagentów chemicznych oraz energii. Obserwacje dotyczące wpływu temperatury na proces ługowania są szczególnie interesujące. Wyższa temperatura (60°C), poprzez uwarunkowania kinetyczne dyfuzyjnego transportu masy w układach porowatych, zwiększała szybkość procesu ekstrakcji naturalnych składników drewna. Sugeruje to możliwość dalszych kierunków optymalizacji procesu. Ponadto, zauważono, że wodne roztwory NaOH z dodatkami siarczanu(IV) sodu i siarczanu(VI) sodu były bardziej efektywne w ługowaniu niż kwas octowy, co może prowadzić do przyszłych badań nad alternatywnymi rozpuszczalnikami organicznymi (lub ich odpowiednio dobranymi mieszaninami).

Badania składu chemicznego roztworów poekstrakcyjnych wskazują na możliwość odzysku technologicznego niektórych związków chemicznych obecnych w naturalnej strukturze drewna. Szczególnie warte uwagi są wykryte w roztworach związki fenolowe i terpeny, które znajdują zastosowanie w przemyśle perfumeryjnym, farmaceutycznym, a także w medycynie jako antyoksydanty i antyseptyki. Uwzględnienie jednoczesnego efektu pożądanego modyfikacji struktury drewna i wytworzenie materiału o wymaganej charakterystyce wytrzymałościowej, jak i koncepcje potencjalnego wykorzystania niektórych składników roztworów poekstrakcyjnych mogą być podstawą nowoczesnej technologii konwersji bio-surowca w kierunku materiału budowlanego o zwiększonej wytrzymałości na pewne układy naprężeń mechanicznych. Jednocześnie poprzez koncepcję recyklingu i tym samym rozwiązując – choćby częściowo – problem koniecznej utylizacji

generowanych roztworów poekstrakcyjnych stwarza się podstawy pod nowoczesną, świadomą i proekologiczną technologię opartą na zasadach zrównoważonego rozwoju i Circular Economy, a także lepszych uwarunkowań dla powtórnego wykorzystania odpadowej energii cieplnej w instalacji technologicznej.

Otrzymane wyniki mogą stanowić w przyszłości podstawę do opracowania procesów technologicznych wytwarzania materiałów drewnopochodnych o wysokiej twardości i wytrzymałości na rozciąganie. Przykładem zastosowania otrzymanego prototypu materiału może być wykorzystanie go w drewnianych konstrukcjach zabytkowych w celu wzmocnienia konstrukcji, wymiany elementów drewnianych w konstrukcjach istniejących, w szczególności posadzek. Rozważając ewentualne zastosowania należy również uwzględnić wady, do których można zaliczyć ścieralność i podatność (bio)korozyjną na wpływ czynników atmosferycznych, w szczególności wilgotności na potencjalne rozluźnienie upakowania przestrzennego struktury próbek uzyskanych na drodze termoformowania ciśnieniowego.

Podziękowanie

Badania zostały zrealizowane w formie studenckiego edukacyjnego projektu badawczego w ramach 9 edycji (2022/2023) Project Based Learning (PBL) w ramach programu „Politechnika Śląska jako Centrum Nowoczesnej Edukacji opartej na badaniach i innowacjach POWR-03.05.00-00-Z098/17/00.

Literatura

- [1] Kyyrö S., Altgen M., Belt T., Seppäläinen H., Brischke C., Heinze P., Militz H., Rautkari L., *Effect of pressurized hot water extraction on the resistance of Scots pine sapwood against mould fungi*; *Holzforschung*; s. 348-355; 77(5), 2023.
- [2] Keržič E., Humar M., Oven P., Vek W., *Development of extraction methodology for identification of extractive-compounds indexing natural durability of selected wood species*; *Wood Material Science & Engineering*; 2023.
- [3] Reinprecht L., Vidholdová Z., *Rot resistance of tropical wood species affected by water leaching*, *BioResources*; s. 8664-8677; 14(4), 2019.
- [4] Gholami M., Tijburg J.M., Schuur B., *Comparing organic solvents in a combined water precipitation and liquid-liquid extraction process to recover lignin and furanics from a lactic acid: choline chloride deep eutectic solvent used as cooking liquor for cooking of spruce*; *Biomass Conversion and Biorefinery*; 2023.
- [5] Pásztory Z., Tolvaj L., Varga D., *Effect of water leaching on photodegraded poplar wood monitored by IR spectroscopy*; *Wood Research*; 855-894; 65(6), 2020.
- [6] Carević I., Štirmer N., Trkmić M., Kostanić Jurić K., *Leaching Characteristics of Wood Biomass Fly Ash Cement Composites*; *Applied Sciences*; 10(23), 2020.
- [7] Song J., Chen C., Zhu S., *Processing bulk natural wood into a high-performance structural material*. *Nature*; s. 224-228, 554, 2018.
- [8] Barette J.-P., Hazard C., Mayer J., *Mémotech Bois et Matériaux Associés.*; s. 22; Paris: Éditions Casteilla, 1996.
- [9] Janicki S., Fiebig A., Sznitowska M. *Farmacja stosowana. Podręcznik dla studentów farmacji*; s. 719, Warszawa: Wydawnictwo Lekarskie PZWL, 2008.
- [10] Bidhendi A. J., Geitmann A. *Relating the mechanical properties of the primary plant cell wall*. *Journal of Experimental Botany*; s. 449-461, 67(2), 2016.

- [11] Ebringerová A., Hromádková Z., Heinze T. Heinze T. (ed.), *"Hemicellulose", Polysaccharides I: Structure, Characterization and Use*; Advances in Polymer Science; Springer; s. 1-67, 2005.
- [12] Boerjan W., Ralph J., Baucher M., *Lignin biosynthesis*; Annual review of plant biology, s. 519-546, 54, 2003.
- [13] Ek M., Gellerstedt G., Henriksson G., *Volume 1 Wood Chemistry and Wood Biotechnology*. Berlin, New York: De Gruyter, 2009.
- [14] *Wood Properties Growth and Structure 2015* on treetesting.com [dostęp: 20.11.2023]. Archived from the original on March 13, 2016.
- [15] Everett A., Barritt C. M. H., *Materials*; Routledge; s. 38, 5, 2014.
- [16] Hon D. N.-S., *Chemical Modification of Lignocellulosic Materials*; CRC Press; 1, 1995.
- [17] Pradelok S., Kluczka J., Gołombek K., Piotrowski K., Sakiewicz P., Dziedzic W., Marcinkiewicz N., Pradelok A., Sobolewska D., Strykowska D. *Charakterystyka wytrzymałościowa połączeń nierozłącznych elementów konstrukcyjnych wykonanych z drewna o zwiększonej wytrzymałości*. PM News: Czasopismo Koła Zarządzania Projektami SOLVER; s. 7, 30, 2022.
- [18] Kołodziej Ł., Korycińska I., Kędroń B., Piotrowski K., Kluczka J., Sakiewicz P., Gołombek K., Pradelok S., *Possible applicabilities of pro-ecological biodegradable construction materials based on densified wood with increased strength and biodegradable polymeric additives*. W: K. Pikoń & M. Bogacka (Red.), *Contemporary problems of power engineering and environmental protection*, s. 4-15, 2022.
- [19] Stevens M., Parameswaran N. *Effects of formaldehyde-acid catalyzed reactions on wood ultrastructure*; Wood Sci. Technol.; s. 287-300, 15, 1981.
- [20] Reinprecht L., *Fungicides for Wood Protection - World Viewpoint and Evaluation/Testing in Slovakia*; InTechopen; s. 95-122, 2010.
- [21] Tauss M.H., *Action of Caustic Soda on Wood*; Scientific American; 841, 1892.
- [22] Hagglund E., Holmberg J., Johnson T., *Svensk Papperstidning Sondernummer*; s. 133-151, 37, 1936.

Zastosowanie LCA w ekoprojekcie konstrukcji laboratoryjnej jednostki PSA

Małgorzata Hasal¹, Jakub Fudalewski², Adrian Lubecki³, Jakub Szczurowski⁴, Katarzyna Zarębska⁵

¹Przynależność: Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Energetyki i Paliw, Kraków, Polska. Adres email: hasal@student.agh.edu.pl

²Przynależność: Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Energetyki i Paliw, Kraków, Polska. Adres email: jfudalewski@student.agh.edu.pl

³Przynależność: Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Energetyki i Paliw, Kraków, Polska. Adres email: lubecki@agh.edu.pl

⁴Przynależność: Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Energetyki i Paliw, Kraków, Polska. Adres email: szczurow@agh.edu.pl

⁵Przynależność: Politechnika Świętokrzyska, Wydział Inżynierii Środowiska, Geodezji i Energetyki Odnawialnej, Kielce, Polska. Adres email: kzarebska@tu.kielce.pl

Streszczenie

W odpowiedzi na rosnące wyzwania związane ze zmianami klimatycznymi i degradacją środowiska naturalnego, ekoprojektowanie staje się kluczowym elementem w kształtowaniu zrównoważonej przyszłości. W przypadku systemu PSA (Pressure Swing Adsorption), ekoprojektowanie obejmuje kilka kluczowych aspektów mających na celu zwiększenie efektywności środowiskowej i ekonomicznej tego procesu. Głównym celem analizy LCA dla laboratoryjnej jednostki PSA było zidentyfikowanie tzw. hotspotów, czyli obszarów w cyklu życia produktu, które mają największy udział w generowanym obciążeniu środowiskowym. Wiedza ta pozwala na etapie projektowania wpłynąć na zwiększenie przyjazności środowiskowej jednostki PSA poprzez zmiany konstrukcyjne. Analiza LCA, wykonana wykorzystując narzędzia SimaPro 9.4 i ecoinvent 3.8 do opracowania modelu wykazała, że w scenariuszu bazowym produkcja energii elektrycznej do zasilania stanowi ponad 90% śladu węglowego, a komponenty systemu sterowania stanowią ponad 5%. Przeprowadzono również analizę wrażliwości dla różnych scenariuszy źródeł energii elektrycznej, co pozwoliło na identyfikację potencjalnych działań mających na celu obniżenie śladu węglowego.

Słowa kluczowe: ocena cyklu życia, Life Cycle Assessment, adsorpcja zmiennociśnieniowa, Pressure Swing Adsorption, ekoprojektowanie, zrównoważoność

1. Wstęp

Ekoprojektowanie staje się kluczowym elementem w kształtowaniu zrównoważonej przyszłości, łącząc zarówno innowacyjność technologiczną z odpowiedzialnością środowiskową. Obecnie, zagadnienia związane ze zmianami klimatycznymi i degradacją środowiska naturalnego nabierają coraz większego znaczenia [1], [2]. Podejście to integruje zrównoważone praktyki na każdym etapie tworzenia i funkcjonowania produktów, od wyboru ekologicznych materiałów i zastosowania energii odnawialnej, po promowanie długowieczności i możliwości recyklingu. Podejście to, opierające się na zasadach gospodarki obiegu zamkniętego, nie tylko minimalizuje negatywny wpływ na środowisko, ale także otwiera nowe możliwości dla innowacji i rozwoju produktów, a także usług. Przykładem takiej synergii jest wykorzystanie oceny cyklu życia (ang. Life Cycle Assessment, LCA) w

projektowaniu, pozwalające na dogłębną ocenę środowiskową produktów i procesów, co jest niezbędne do podejmowania świadomych i zrównoważonych decyzji projektowych.

LCA jest jednym z kluczowych narzędzi w ekoprojektowaniu, umożliwiającym kompleksową ocenę środowiskową produktów, usług a także procesów. Metoda ta analizuje wpływ na środowisko na wszystkich etapach tzw. cyklu życia – od wydobycia surowców, przez produkcję, użytkowanie, aż po recykling lub utylizację. LCA pomaga identyfikować kluczowe obszary tak zwane hotspoty, które odznaczają się największym negatywnym wpływem na środowisko. Przykładowe hotspoty mogą być związane z takimi obszarami cyklu życia jak emisje gazów cieplarnianych, zużycie wody czy generowanie odpadów. Dzięki temu projektanci i inżynierowie mogą dokonywać bardziej świadomych wyborów materiałowych i rozwiązań, które przyczyniają się do tworzenia bardziej zrównoważonych produktów. LCA nie tylko wspiera zrównoważony rozwój, ale także staje się kluczowym elementem w kreowaniu innowacji i budowaniu przewagi konkurencyjnej na rynku. Na przykład IKEA stosuje LCA do oceny wpływu środowiskowego w przypadku produkcji swoich popularnych mebli, firma bada ślad węglowy i zużycie zasobów na każdym etapie – od pozyskiwania drewna, poprzez procesy produkcyjne, aż po dystrybucję i koniec życia produktu. IKEA skoncentrowała się na zwiększaniu wykorzystania materiałów odnawialnych i recyklowanych, a także na optymalizacji procesów produkcji w celu zmniejszenia emisji i odpadów. Przykładem może być ich seria mebli z linii "KUNGSBACKA", wykonanych z recyklowanego drewna i plastiku, co znacząco redukuje ich ślad węglowy w porównaniu do tradycyjnych mebli. Przez włączenie LCA w proces projektowania, IKEA nie tylko zwiększa zrównoważenie swoich produktów, ale także odpowiada na rosnące oczekiwania konsumentów wobec produktów przyjaznych dla środowiska, jednocześnie utrzymując swoją pozycję jako lider innowacji w branży meblowej [3].

Zastosowanie ekoprojektowania do systemu adsorpcji zmiennociśnieniowej (ang. Pressure Swing Adsorption, PSA) może obejmować kilka kluczowych aspektów, które przyczyniają się do zwiększenia efektywności środowiskowej i ekonomicznej tego procesu poprzez: a) wybór adsorbentów o dłuższej żywotności mogących znacząco zmniejszyć ślad środowiskowy, b) zastosowanie innowacyjnych rozwiązań do zminimalizowania zużycia energii podczas procesu adsorpcji, np. przez optymalizację warunków cyklu i wykorzystanie odnawialnych źródeł energii do zasilania układu, c) projektowanie systemów PSA w sposób modułowy, umożliwiający łatwe skalowanie i dostosowywanie do różnych potrzeb, może zwiększyć ich efektywność i zmniejszyć zużycie materiałów, d) wprowadzenie możliwości recyklingu lub regeneracji zużytych materiałów adsorbujących [4], [5]. Wszystkie te kluczowe kwestie obejmuje LCA, które stanowi niezbędne narzędzie do kompleksowej oceny wpływu środowiskowego produktów m.in. systemów PSA. Przez zastosowanie LCA, można dogłębnie zbadać każdy etap procesu - od wydobycia surowców potrzebnych do produkcji/syntezy materiałów adsorbujących, poprzez energię zużywaną w procesie adsorpcji, aż po końcowe etapy recyklingu lub utylizacji zużytych komponentów. Ponadto, LCA może pomóc w optymalizacji wydajności systemów PSA poprzez analizę różnych scenariuszy i alternatywnych rozwiązań materiałowych czy energetycznych. Na przykład, przez porównanie różnych rodzajów materiałów adsorbujących, można wybrać te, które oferują najlepszy balans między wydajnością a wpływem środowiskowym. Podobnie, analiza LCA może wskazać na potencjalne korzyści płynące z wykorzystania energii odnawialnej i różnych miksów energetycznych.

W medycynie, PSA [6]–[8] jest stosowana do produkcji tlenu medycznego wykorzystywanego w szpitalach i innych placówkach opieki zdrowotnej [9], [10]. Tlen jest niezbędny w wielu terapiach, w tym w leczeniu chorób płuc, w przypadkach urazów, zatrucia tlenkiem węgla, czy w intensywnej terapii. Technologia PSA umożliwia także tworzenie przenośnych koncentratorów tlenu, które są kluczowe dla pacjentów wymagających stałego dostępu do tlenu, np. cierpiących na przewlekłą obturacyjną chorobę płuc [11], [12]. W kontekście pandemii COVID-19, technologia PSA była wykorzystywana do szybkiego i indywidualnego wytwarzania tlenu medycznego dla pacjentów z ciężkimi przypadkami COVID-19 [11], [13].

Technologia Pressure Swing Adsorption (PSA) znajduje zastosowanie w różnych sektorach przemysłowych, nie tylko do produkcji tlenu. PSA jest często stosowana w przemyśle chemicznym i rafineryjnym do odzyskiwania wodoru z mieszanin gazowych [14]–[16]. Wodór jest kluczowy w wielu procesach, takich jak rafinacja ropy naftowej, produkcja amoniaku i metanolu. Podobnie jak w przypadku tlenu, PSA może być wykorzystywana do produkcji azotu o wysokiej czystości [17]–[19]. Azot znajduje zastosowanie w przemyśle spożywczym do pakowania produktów w atmosferze ochronnej, w elektronice do produkcji półprzewodników oraz w przemyśle chemicznym. PSA jest także stosowana do oczyszczania biogazu z zanieczyszczeń takich jak CO₂ czy H₂S, pozyskiwanego z procesów fermentacji materii organicznej, co pozwala na jego wykorzystanie jako paliwo lub w celach energetycznych [20], [21].

Reforming gazu ziemnego, znany także jako reforming parowy metanu, jest procesem przemysłowym, który przekształca gaz ziemny, głównie metan, do wodoru. Po reformingu, mieszanina gazowa zawiera nie tylko wodór, ale również CO₂, parę wodną i inne gazy. PSA jest stosowana do oddzielenia wodoru od tych zanieczyszczeń, dostarczając czysty wodór do dalszego wykorzystania [22], [23]. Ponadto technologia PSA umożliwia uzyskanie wysokiej czystości wodoru, co jest kluczowe w wielu zastosowaniach, szczególnie tam, gdzie wymagana jest wysoka jakość gazu, na przykład w ogniwach paliwowych [24], [25].

Technologia PSA może być wykorzystywana również w kontekście odzyskiwania metanu z kopalń, zwłaszcza z powietrza wentylacyjnego [26]–[28]. Powietrze wentylacyjne z kopalń, znane jako VAM (Ventilation Air Methane), jest zazwyczaj bardzo rozcieńczonym źródłem metanu, które tradycyjnie było trudne do wykorzystania ze względu na niskie stężenie metanu (<1%). Odzyskiwanie metanu z powietrza wentylacyjnego i jego dalsze wykorzystanie pomaga zmniejszyć emisje gazów cieplarnianych z kopalń. Metan CH₄ jest jednym z gazów cieplarnianych, który ma znacznie większy potencjał wpływania na efekt cieplarniany niż ditlenek węgla (CO₂). Potencjał GWP (Global Warming Potential, GWP) metanu jest około 34-krotnie wyższy niż CO₂, a jego wychwycenie i wykorzystanie jako paliwa lub w procesach przemysłowych może znacząco przyczynić się do ograniczenia wpływu kopalń na zmiany klimatyczne [29].

W niniejszym artykule zastosowano podejście LCA do przeprowadzenia optymalizacji środowiskowej w projekcie konstrukcji laboratoryjnej jednostki PSA. Szczególny nacisk położono na identyfikację i doskonalenie tych obszarów cyklu życia jednostki PSA, które generują największe obciążenie dla środowiska naturalnego. Wprowadzenie ulepszeń w zakresie przyjazności środowiskowej już na etapie projektowania jest kluczowym elementem realizacji idei zrównoważonego rozwoju. Implementacja LCA nie tylko sprzyja poprawie efektywności środowiskowej, ale również może przyczynić się do wzrostu efektywności ekonomicznej projektu. Zrównoważone projektowanie obejmuje szereg działań alternatywnych, w tym wybór materiałów ekologicznych, zastosowanie energii odnawialnej oraz efektywną strategię zarządzania odpadami. Dodatkowo, rozwijanie i implementowanie innowacyjnych technologii recyklingu, jak również wykorzystanie nowoczesnych metod zarządzania zasobami energetycznymi, mogą znacząco przyczynić się do minimalizacji negatywnego wpływu na środowisko oraz zwiększenia efektywności energetycznej i zmniejszenia kosztów eksploatacyjnych jednostki PSA.

2. Metodologia

Ramy metodologiczne analizy środowiskowej LCA zostały określone zgodnie z normami ISO 14040, ISO 14044 oraz EN 15804 [30]–[32]. Model LCA wykonano w oprogramowaniu SimaPro 9.4.0.2. Struktura analizy LCA zgodnie z ramami metodologicznymi została podzielona na cztery fazy:

1. określenie celu i zakresu,
2. analiza zbioru wejść i wyjść,
3. ocena wpływu,
4. interpretacja.

W pierwszej fazie zdefiniowano główny cel analizy oraz postawiono pytania badawcze. Ponadto opisano zakres analizy i granice systemu. Wyznaczono także jednostkę funkcjonalną. W drugiej fazie przygotowano zestawienie danych wejściowych i wyjściowych dotyczących badanego systemu. Przeprowadzone zostało zbieranie danych pierwotnych oraz opracowano założenia niezbędne do realizacji celu tej fazy. W trzeciej fazie dokonano wyboru i opisu metody oceny wpływu cyklu życia. Obliczono także wartości wskaźników środowiskowych, przeprowadzono analizę tak zwanych hotspotów oraz analizę wrażliwości. W ostatecznej fazie podsumowano i przedyskutowano wyniki LCA. Na tej podstawie sformułowano wnioski i zalecenia.

W modelu LCA wykorzystano zarówno dane pierwotne jak i wtórne. Dane pierwotne przygotowano poprzez opracowanie zestawienia surowców, podzespołów, części i innych elementów, które potrzebne są do wytworzenia analizowanego produktu. W zestawieniu znalazły się szczegółowe informacje dotyczące ilości i wag poszczególnych elementów modelu, relacje między nimi oraz typy procesów produkcyjnych. Dane wtórne użyte w analizie zostały opracowane przy wykorzystaniu bazy danych ecoinvent 3.8 w wersji „allocation, cut-off by classification” o charakterze atrybucyjnym [33]. W przypadku braku odpowiednich danych wprowadzono niezbędne założenia.

3. Model LCA

3.1 Określenie celu i zakresu

3.2 Definicja celu analizy

Głównym celem analizy było zidentyfikowanie hotspotów laboratoryjnej jednostki PSA. Hotspoty należy rozumieć jako obszary w cyklu życia produktu, które mają największy udział w generowanym przez produkt obciążeniu środowiskowym. Wiedza ta pozwala już na etapie projektowania jednostki PSA wpłynąć na zwiększenie jej przyjazności środowiskowej poprzez np. zmiany konstrukcyjne. Oczekiwanym rezultatem analizy było lepsze poznanie zależności między projektowaną jednostką PSA, a środowiskiem, a w szczególności dostarczenie odpowiedzi na postawione pytanie badawcze: jakie działania należy podjąć, aby możliwie obniżyć ślad węglowy konstruowanej laboratoryjnej jednostki PSA?

3.3 Określenie zakresu i granic systemu

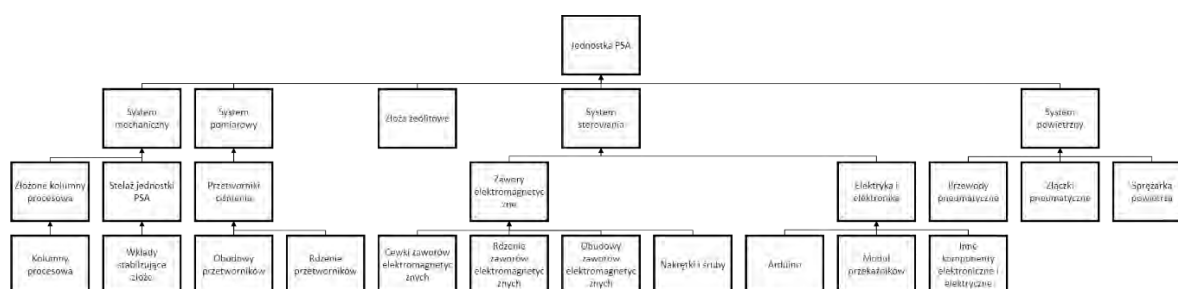
W badaniu LCA, zgodnie z przyjętą nomenklaturą, zastosowano zakres analizy cradle-to-grave. Zakres ten obejmuje pełen cykl życia produktu od pozyskania surowców pierwotnych, przez produkcję komponentów, konstrukcję jednostki PSA i jej użytkowanie, aż po końcowe zagospodarowanie odpadów. W granicach systemu ujęto wszystkie istotne podstawowe i pośrednie przepływy masowe i energetyczne. Cykl życia produktu podzielono na trzy główne etapy: produkcja, użytkowanie oraz końcowe zagospodarowanie.

3.4 Jednostka funkcjonalna

Jednostką funkcjonalną użytą w analizie była jedna laboratoryjna jednostka PSA używana do badań przez 7300 godzin w ciągu 10 lat. Reprezentatywność geograficzna etapu procesu produkcji przyjęto jako globalną, natomiast etap użytkowania i końcowego zagospodarowania odpowiada obszarowi geograficznemu Polski. Korelacja czasowa modelu odpowiada rokowi prowadzenia badań i prac projektowych tj. 2023.

3.5 Analiza zbioru wejść i wyjść

Głównym obszarem działalności w tej fazie było przygotowanie zestawienia danych wejściowych i wyjściowych. Posiadane komponenty zostały zważone na wadze laboratoryjnej. Na podstawie dokumentów technicznych komponentów określone zostały ich składy materiałowe. Zgodnie z dokumentacją techniczną projektu jednostki PSA komponenty i materiały zostały przypisane do odpowiednich systemów, które złożone razem odpowiadają za poprawną pracę całego produktu. Poniżej, na Rys. 1 przedstawiony został schemat modelu etapu produkcji.



Rys. 1. Schemat modelu LCA etapu produkcji laboratoryjnej jednostki PSA

W etapie użytkowania wykorzystany został model energetyczny „Electricity, low voltage {PL}| market for | Cut-off”. Zużycie energii elektrycznej w całym cyklu życia oszacowano na podstawie założenia, że sprężarka jednostki PSA o mocy 345 W stanowiąca główne źródło poboru energii elektrycznej całej jednostki PSA pracować będzie przez 7300 h w ciągu 10 lat, co spowoduje wykorzystanie 2.52E3 kWh energii elektrycznej.

Etap końca cyklu życia założony został na podstawie wytycznych z normy EN 15804. Przyjęte wartości w modelu przedstawiono w Tab. 1.

Tab.1. Założenia dotyczące etapu końca cyklu życia modelu LCA laboratoryjnej jednostki PSA

Rodzaj odpadu	Rodzaj procesu	Udział [%]
---------------	----------------	------------

Stal	Recykling	80
	Składowanie	20
Plastik	Termiczne przekształcanie	50
	Składowanie	50
Metale nieżelazne	Recykling	40
	Składowanie	60
Inne	Termiczne przekształcanie	100

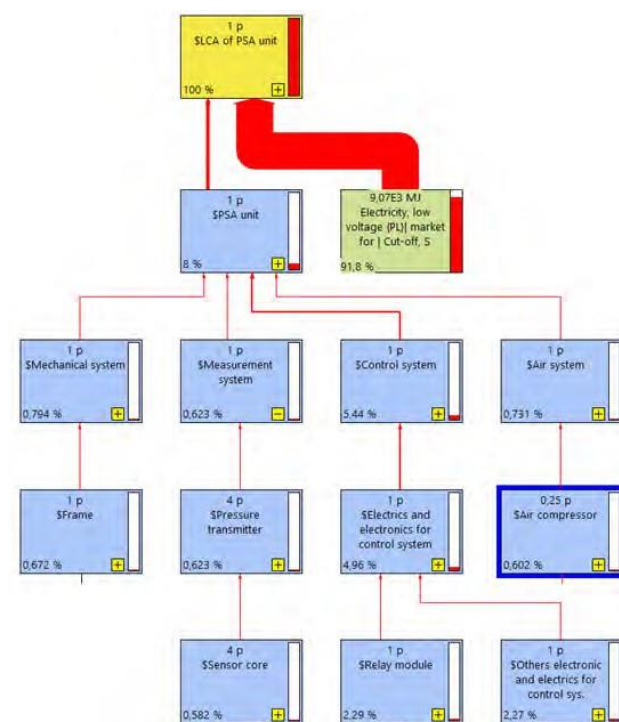
4. Ocena wpływu

4.1 Metoda oceny wpływu

Do oceny wpływu cyklu życia zastosowano wskaźnik „zmiany klimatu” z metody Environmental Footprint 3.0 [34]. Wskaźnik ten reprezentuje mechanizm środowiskowy siły promieniowania jako potencjału globalnego ocieplenia wyrażonego w równoważniku masy CO₂ tj. kg CO₂ eq.

4.2 Analiza hotspotów

Wyniki analizy hotspotów z zastosowanym współczynnikiem odciążenia 0.5% przedstawiono poniżej na Rys. 2.



Rys. 2. Wyniki analizy hotspotów LCA laboratoryjnej jednostki PSA

Analiza hotspotów wykazała, że za generowany ślad węglowy laboratoryjnej jednostki PSA w całym cyklu jej życia odpowiada aż w niemal 92% zużywana przez nią energia elektryczna podczas etapu użytkowania. Etap produkcji generuje około 8% całkowitego śladu węglowego, w szczególności poprzez wysoko obciążającą środowisko produkcję elementów elektrycznych i elektronicznych do systemu sterowania. Wpływ etapu końca cyklu życia jest mniejszy niż 0.5%, a więc może zostać uznany za znikomy.

4.3 Analiza wrażliwości

Dla zidentyfikowanego hotspotu będącego zużyciem energii podczas etapu użytkowania jako dla najbardziej istotnego parametru analizy, przeprowadzono analizę wrażliwości. Przygotowano trzy scenariusze alternatywne różniące się od scenariusza bazowego źródłem energii elektrycznej. W scenariuszu bazowym laboratoryjna jednostka PSA zasilana była energią elektryczną pochodzącą z sieci energetycznej w obszarze geograficznym

Polski. W scenariuszach alternatywnych zmieniono obszar geograficzny na: Niemcy, Francję oraz Szwecję. Wybór obszarów geograficznych dokonany został na podstawie znacznych różnic w sposobach produkcji energii elektrycznej. Wyniki z zastosowanym współczynnikiem odciążenia 5% na poziomie systemów jednostki PSA przedstawiono w Tab. 2.

Tab. 2. Wyniki analizy wrażliwości LCA laboratoryjnej jednostki PSA

Obszar cyklu życia	Udział w całkowitej wartości wskaźnika zmiany klimatu [%]	Całkowita wartość śladu węglowego [kg CO ₂ eq]
<i>Scenariusz Polska</i>		2870
Zużycie energii elektrycznej na etapie użytkowania	91.8	2640
System sterowania	5.4	156
<i>Scenariusz Niemcy</i>		1550
Zużycie energii elektrycznej na etapie użytkowania	84.9	1310
System sterowania	10.1	156
<i>Scenariusz Francja</i>		454
Zużycie energii elektrycznej na etapie użytkowania	48.5	220
System sterowania	34.4	156
System mechaniczny	5.0	23
<i>Scenariusz Szwecja</i>		360
System sterowania	43.4	156
Zużycie energii elektrycznej na etapie użytkowania	35.0	126
System mechaniczny	6.3	23
System powietrzny	5.8	21
System pomiarowy	5.0	18

Wyniki analizy wrażliwości wskazują na silną zależność rezultatów LCA od zastosowanego modelu energetycznego. W przypadku scenariusza niemieckiego nadal dominujące w cyklu życia jest zużycie energii przez jednostkę PSA podczas etapu użytkowania, jednakże wartość ta w porównaniu do scenariusza bazowego spadła z 91.8% do 84.9%. Tak samo jak w scenariuszu bazowym, zgodnie z zastosowanym współczynnikiem odciążenia na etapie produkcji zidentyfikowany został tylko jeden hotspot – system sterowania, jednakże jego wartość wzrosła z 5.4% do 10.1%. Negatywny wpływ środowiskowy systemu sterowania związany jest głównie z produkcją części elektrycznych i elektronicznych. W scenariuszu francuskim zidentyfikowano trzy tak zwane hotspoty. Zużycie energii elektrycznej nadal pozostaje najbardziej obciążającym środowisko obszarem cyklu życia mającym udział w wysokości 48.5%. Dwa pozostałe hotspoty związane są z etapem produkcji jednostki PSA. 34.4% udział przypisany został do systemu sterowania, a 5.0% do systemu mechanicznego. Za obciążenie środowiskowe systemu mechanicznego odpowiada głównie produkcja stali użytej do konstrukcji ramy jednostki PSA. W scenariuszu Szwedzkim jako jedynym etap użytkowania nie jest dominujący w perspektywie cyklu życia. Zidentyfikowanych zostało aż pięć hotspotów. Największy udział stanowi produkcja systemu sterowania, która wynosi 43.4%. Drugim najbardziej obciążającym środowisko obszarem jest etap użytkowania stanowiący 35.0% udział. Pozostałe trzy hotspoty przypisane są do etapu produkcji jednostki PSA. Za 6.3% wartości wskaźnika odpowiada produkcja systemu mechanicznego. Po 5% udziału przypisane zostało również do produkcji systemu powietrznego oraz systemu pomiarowego. Wartość generowana przez system powietrzny związana jest głównie z produkcją sprężarki, natomiast za wartość systemu pomiarowego odpowiada głównie produkcja czujników ciśnienia.

5. Interpretacja

W ostatniej fazie podsumowano i przedyskutowano wyniki LCA. Na tej podstawie sformułowano wnioski i zalecenia. Zidentyfikowano trzy kluczowe aspekty związanych z dokonaną analizą:

- wpływ obszaru geograficznego: badanie wykazało, że reprezentatywność geograficzna założona w modelu LCA ma znaczący wpływ na ślad węglowy jednostki PSA. W polskim scenariuszu, dominującym czynnikiem wpływającym na emisję zanieczyszczeń była energia elektryczna używana do zasilania jednostki, ze względu na przewagę elektrowni węglowych w miksie energetycznym kraju. W Niemczech, gdzie miks energetyczny opierał się mniej na paliwach stałych, ślad węglowy był niższy. We Francji dominowało wykorzystanie elektrowni atomowych, a w Szwecji, dzięki zeroemisyjnym źródłom odnawialnym, rozkład śladu węglowego był bardziej zrównoważony między różnymi etapami cyklu życia,
- znaczenie zużycia energii elektrycznej: zużycie energii elektrycznej w etapie użytkowania miało największy wpływ na ślad węglowy jednostki, szczególnie w scenariuszu polskim stanowiąc niemal 92% całkowitego obciążenia. To podkreśla, jak ważne jest zastosowanie nie tylko nisko- i zeroemisyjnych źródeł energii elektrycznej oraz poprawa efektywności energetycznej systemów PSA,
- wpływ produkcji na środowisko: w zależności od analizowanego scenariusza zidentyfikowano różne hotspoty związane z etapem produkcji. W scenariuszach z niższą emisyjnością energii elektrycznej niż w scenariuszu bazowym wpływ środowiskowy etapu produkcji był większy w kontekście całego cyklu życia. Stwierdzono, że bardziej szczegółowa analiza środowiskowa powinna zostać przeprowadzona dla produkcji systemu sterowania, mechanicznego, powietrznego i pomiarowego, przy czym system sterowania ma największy negatywny wpływ na środowisko.

6. Podsumowanie

W artykule zastosowano metodę LCA do oceny wpływu środowiskowego projektu konstrukcji laboratoryjnej jednostki PSA. W analizie zostały wykorzystane dane rzeczywiste dotyczące komponentów urządzenia zebrane podczas pomiarów laboratoryjnych. Na podstawie tych danych przygotowano szczegółowy model LCA. Analiza wykazała, że największy wpływ na środowisko ma zużycie energii elektrycznej w fazie użytkowania, co znacząco różni się w zależności od geograficznej lokalizacji jednostki. W Polsce, ze względu na przewagę węgla w miksie energetycznym, ślad węglowy był największy, podczas gdy w Niemczech, Francji i Szwecji, gdzie stosowane są mniej emisyjne źródła energii, ślad węglowy był znacznie mniejszy. Należy także podkreślić, że zidentyfikowano istotne obciążenia środowiskowe związane z etapem produkcji następujących systemów jednostki PSA: sterowania, mechanicznego, powietrznego i pomiarowego. Największe obciążenie środowiskowe etapu produkcji zostało przypisane do produkcji komponentów elektronicznych i elektrycznych do systemu sterowania.

Wyniki te podkreślają znaczenie optymalizacji zużycia energii oraz przejścia na mniej emisyjne źródła energii w celu zmniejszenia śladu węglowego jednostki PSA. Analiza podkreśla także konieczność poszukiwania bardziej zrównoważonych materiałów i komponentów na etapie produkcji.

Badanie pokazuje, że ekopodejście do projektowania, uwzględniające nie tylko aspekty techniczne i ekonomiczne, ale także środowiskowe jest znaczące w celu zwiększenia zrównoważoności i redukcji negatywnego wpływu na środowisko. Praca ta stanowi ważny wkład w rozwój zrównoważonych praktyk w przemyśle, oferując praktyczne wskazówki dotyczące ekoprojektowania i zarządzania śladem węglowym.

Podziękowanie

Dofinansowanie projektów Kół Naukowych w ramach programu IDUB - Wsparcie Kół Naukowych" (Działanie 12)

Literatura

- [1] UNFCCC, *Paris Agreement on climate change*. Available: <https://www.consilium.europa.eu/en/policies/climate-change/paris-agreement/>. Accessed: Nov. 15, 2023.

- [2] European Parliament, *European Green Deal and Fit for 55*. Available: <https://www.consilium.europa.eu/en/policies/green-deal/fit-for-55-the-eu-plan-for-a-green-transition/>. Accessed: Nov. 1, 2023.
- [3] Inter IKEA Group, *IKEA Climate Report FY22*. Available: https://www.ikea.com/global/en/images/ikea_climate_report_fy22_3d612b1854.pdf. Accessed: Sep. 24, 2023.
- [4] F. Galli, C. Pirola, D. Previtali, F. Manenti, and C. L. Bianchi, *Eco design LCA of an innovative lab scale plant for the production of oxygen-enriched air. Comparison between economic and environmental assessment*, *J Clean Prod*, vol. 171, pp. 147–152, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2017.09.268, Jan. 2018.
- [5] J.R. Barton et al., *Role of LCA in the design of research and development (R&D) of novel processes subject to IPPC and BAT*, *Life Cycle Assess.*, 2002.
- [6] C. Voss, *Applications of Pressure Swing Adsorption Technology*, 2005.
- [7] S. Sircar and B. E. Hanley, *Air Products and Chemicals, Inc. Manufactured in the Netherlands*, 1995.
- [8] C. A. Grande, *Advances in Pressure Swing Adsorption for Gas Separation*, *ISRN Chemical Engineering*, vol. 2012, pp. 1–13, doi: 10.5402/2012/982934, Dec. 2012.
- [9] J. Sofia Bobby and P. B. E. Prabhakar, *ORIGINAL RESEARCH Cost efficient oxygen concentrator with PSA technology*, no. 25, pp. 182–185, doi: 10.18137/cardiome, 2022.
- [10] S. Sircar and B. E. Hanley, *Production of Oxygen Enriched Air by Pressure Swing Adsorption*, 1995.
- [11] Das Ankita and Das Asim K., *Quadrupolar Interaction with Zeolite and Pressure Swing Adsorption in Portable Medical Oxygen Concentrators for Breathing of Covid-19 and COPD Patients*.
- [12] A. Arora and M. M. F. Hasan, *Flexible oxygen concentrators for medical applications*, *Sci Rep*, vol. 11, no. 1, doi: 10.1038/s41598-021-93796-3, Jul. 2021.
- [13] S. Kumar et al., *Medical Oxygen a Vital in Covid 19 Pandemic: Production Techniques from Natural to Man-made*, *INDIAN JOURNAL OF PURE & APPLIED PHYSICS*, vol. 60, no. 9, pp. 788–793, doi: 10.56042/ijpap.v60i9.63734, Sep. 2022.
- [14] V. Kalman, J. Voigt, C. Jordan, and M. Harasek, *Hydrogen Purification by Pressure Swing Adsorption: High-Pressure PSA Performance in Recovery from Seasonal Storage*, *Sustainability (Switzerland)*, vol. 14, no. 21, doi: 10.3390/su142114037, Nov. 2022.
- [15] J. A. Ritter and A. D. Ebner, *State-of-the-art adsorption and membrane separation processes for hydrogen production in the chemical and petrochemical industries*, *Sep Sci Technol*, vol. 42, no. 6, pp. 1123–1193, doi: 10.1080/01496390701242194, 2007.
- [16] J. Yang, J. H. Lee, C. H. Lee, and H. Lee, *Hydrogen separation by two-bed PSA process*, in *PROGRESS IN ZEOLITE AND MICROPOROUS MATERIALS, PTS A-C*, H. Chon, S. K. Ihm, and Y. S. Uh, Eds., in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 105., pp. 1883–1890, 1997.
- [17] A. I. LaCava and N. O. Lemcoff, *Single bed pressure swing adsorption process to generate high purity nitrogen*, *GAS SEPARATION & PURIFICATION*, vol. 10, no. 2, pp. 113–115, doi: 10.1016/0950-4214(96)00010-2, Jun. 1996.
- [18] B. Bulfin, L. Buttsworth, A. Lidor, and A. Steinfeld, *High-purity nitrogen production from air by pressure swing adsorption combined with SrFeO₃ redox chemical looping*, *CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL*, vol. 421, no. 2, doi: 10.1016/j.cej.2020.127734, Oct. 2021.
- [19] J. A. Delgado, V. I. Agueda, M. A. Uguina, J. L. Sotelo, and P. Brea, *Hydrogen recovery from off-gases with nitrogen-rich impurity by pressure swing adsorption using CaX and 5A zeolites*, *ADSORPTION-*

JOURNAL OF THE INTERNATIONAL ADSORPTION SOCIETY, vol. 21, no. 1–2, SI, pp. 107–123, doi: 10.1007/s10450-015-9654-z, Feb. 2015.

[20] T. E. Rufford *et al.*, *The removal of CO₂ and N₂ from natural gas: A review of conventional and emerging process technologies*, *J Pet Sci Eng*, vol. 94–95, pp. 123–154, doi: 10.1016/j.petrol.2012.06.016, Sep. 2012.

[21] R. L. S. Canevesi, K. A. Andreassen, E. A. Silva, C. E. Borba, and C. A. Grande, *Evaluation of simplified pressure swing adsorption cycles for bio-methane production*, *Adsorption-journal of the international adsorption society*, vol. 25, no. 4, pp. 783–793, doi: 10.1007/s10450-019-00049-x, May 2019.

[22] M. Tagliabue *et al.*, *Natural gas treating by selective adsorption: Material science and chemical engineering interplay*, *Chemical engineering journal*, vol. 155, no. 3, pp. 553–566, doi: 10.1016/j.cej.2009.09.010, Dec. 2009.

[23] W. Shi, H. Yang, Y. Shen, Q. Fu, D. Zhang, and B. Fu, *Two-stage PSA/VSA to produce H₂ with CO₂ capture via steam methane reforming (SMR)*, *Int J Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 41, pp. 19057–19074, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2018.08.077, Oct. 2018.

[24] P. Brea, J. A. Delgado, V. I. Águeda, P. Gutiérrez, and M. A. Uguina, *Multicomponent adsorption of H₂, CH₄, CO and CO₂ in zeolites NaX, CaX and MgX. Evaluation of performance in PSA cycles for hydrogen purification*, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 286, pp. 187–198, doi: 10.1016/J.MICROMESO.2019.05.021, Sep. 2019.

[25] M. Luberti, D. Friedrich, S. Brandani, and H. Ahn, *Design of a H₂ PSA for cogeneration of ultrapure hydrogen and power at an advanced integrated gasification combined cycle with pre-combustion capture*, *Adsorption*, vol. 20, no. 2–3, pp. 511–524, doi: 10.1007/S10450-013-9598-0/FIGURES/13, Feb. 2014.

[26] V. G. Gomes and M. M. Hassan, *Coalseam methane recovery by vacuum swing adsorption*, Available: www.elsevier.com/locate/seppur, 2001.

[27] Y. Liu, X. Yang, Y. Li, H. Yang, C. Zhang, and Y. Meng, *The experiment study on ventilation air methane enrichment by vacuum pressure swing adsorption*, *Energy education science and technology part a-energy science and research*, vol. 29, no. 1, pp. 217–226, Apr. 2012.

[28] A. Olajosy, A. Gawdzik, Z. Budner, and J. Dula, *Methane separation from coal mine methane gas by vacuum pressure swing adsorption*, *Chemical engineering research & design*, vol. 81, no. A4, pp. 474–482, doi: 10.1205/026387603765173736, Apr. 2003.

[29] R. G. Derwent, *Global warming potential (GWP) for methane: Monte carlo analysis of the uncertainties in global tropospheric model predictions*, *Atmosphere (Basel)*, vol. 11, no. 5, doi: 10.3390/ATMOS11050486, May 2020.

[30] ISO 14040:2006, *Environmental management, Life cycle assessment, Principles and framework*, Available: <https://www.iso.org/standard/37456.html>, Accessed: Sep. 1, 2023.

[31] ISO 14044:2006, *Environmental management, Life cycle assessment, Requirements and guidelines*, Available: <https://www.iso.org/standard/38498.html>, Accessed: Sep. 1, 2023.

[32] EN 15804, *Environmental Product Declaration*, Ecomatters, Available: <https://www.ecomatters.nl/services/lca-epd/environmental-product-declaration/en-15804/>, Accessed: Sep. 1, 2023.

[33] Ecoinvent v3.8 Database, Available: <https://ecoinvent.org/the-ecoinvent-database/data-releases/ecoinvent-3-8/>, Accessed: Sep. 4, 2023.

[34] *Supporting information to the characterisation factors of recommended EF Life Cycle Impact Assessment methods - Publications Office of the EU*, Available: <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/e21f40f1-4ce9-11e8-be1d-01aa75ed71a1/language-en>, Accessed: Sep. 4, 2023.

Zastosowanie procesów pirolizy niskotemperaturowej oraz prażenia utleniającego w celu określenia zawartości cennych metali użytkowych tj. Cu, Ag, Au, Pd w złomie PCB typu HIGH GRADE

Lukasz Kortyka¹, Piotr Madej¹, Lukasz Myćka¹, Jerzy Labaj¹, Lukasz Jaworek¹, Tomasz Sak¹

¹Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych, ul. Sowińskiego 5, 44-100 Gliwice, e-mail: lukasz.kortyka@imn.lukasiewicz.gov.pl, piotr.madej@imn.lukasiewicz.gov.pl, lukasz.mycka@imn.lukasiewicz.gov.pl, jerzy.labaj@imn.lukasiewicz.gov.pl, lukasz.jaworek@imn.lukasiewicz.gov.pl, tomasz.sak@imn.lukasiewicz.gov.pl,

Streszczenie

W niniejszym artykule przedstawiono badania polegające na określeniu zawartości cennych metali użytych w złomie płytek obwodów drukowanych. W tym celu próbkę złomu PCB typu HIGH GRADE poddano procesowi pirolizy niskotemperaturowej, a następnie prażeniu utleniającemu.

Otrzymane w procesach pirolizy oraz prażenia materiały w kolejnym kroku poddano stapianiu w piecu indukcyjnym z dodatkiem pirytu. Celem tego procesu było uzyskanie produktów przetopów w postaci kamienia oraz zużła. Produkty te ulegają łatwej obróbce w procesach kruszenia oraz mielenia zapewniając uzyskanie jednorodnej próbki kierowanej do analizy chemicznej. W końcowym etapie na podstawie bilansu masowego obliczono skład złomu PCB typu HIGH GRADE

Słowa kluczowe: płytki PCB, HIGH GRADE, metale bilansowe, piroliza, prażenie

1. Wprowadzenie

Podstawowymi elementami wykorzystywanymi przy produkcji różnego rodzaju układów elektrycznych i elektronicznych są obwody drukowane. Płytki obwodu drukowanego zbudowana jest z materiału izolacyjnego pokrytego folią miedzianą wraz ze ścieżkami przewodzącymi. Płytki PCB składają się z trzech głównych składników: metali (takich jak np.: miedź, srebro czy złoto), frakcji organicznej oraz ceramiki. Ze względu na szerokie zastosowanie płytki PCB mogą występować w różnych postaciach. Pod względem budowy obwody te mogą różnić się [1]:

- Materiałem, z którego są wykonane – płytki mogą to być teflonowe lub na podkładzie aluminiowym,
- Ilością warstw, np. jednowarstwowe, dwuwarstwowe bądź wielowarstwowe,
- Szywnością i grubością – występują płytki grube o grubości powyżej 1,5 mm, cienkie o wymiarach od 0,2 do 0,5 mm oraz elastyczne, czyli folie o grubości od 0,1 do 0,15 mm,
- Obciążalnością prądową, czyli różnymi grubościami folii miedzianej od 18 do 105 μm . Z punktu widzenia ekonomicznego najważniejszy jest jednak podział płytek obwodów drukowanych na trzy grupy różniące się od siebie zawartością złota w płytce:
- low grade – o zawartości złota do 50÷70 ppm,

Współczesne Problemy Ochrony Środowiska i Energetyki 2023

- medium grade – o zawartości złota na poziomie od 50÷70 do 120 ppm,
- high grade – o zawartości złota na poziomie powyżej 120 ppm.

Najcenniejszy (o najwyższej zawartości metali szlachetnych) jest złom PCB pochodzący ze zużytego sprzętu elektronicznego (komputery, serwery, stacje przekaźnikowe GSM). Według danych literaturowych odpady ze zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego zawierają w przybliżeniu od 3 do 5% płytek obwodów drukowanych [2].

Średnią zawartość pozostałych metali w płytkach PCB określoną na podstawie publikacji naukowych różnych światowych autorów oraz prac badawczych Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytutu Metali Nieżelaznych przedstawiono w tabeli 1.1. Jak można zauważyć płytki PCB są nośnikiem wielu cennych metali użytkowych takich jak: Cu, Au, Ag, Pb, Zn, oraz Sn.

Tab. 1. Średnia zawartość metali w płytkach obwodów drukowanych zawartych w odpadach ZSEE wg danych literaturowych różnych autorów.

Pierwiastek	Zawartość w złomie PCB wg:	Birloaga i inni [3]	Yang i inni [4]	Oishi i inni [5]	Behnamfard i inni [6]	Łukasiewicz – IMN [7]
Cu	[% mas.]	30,57	25,06	26	19,19	32,91
Al		11,69	4,65	3,2	4,01	5,83
Fe		15,21	0,66	3,4	1,13	11,96
Sn		7,36	1,86	4,9	0,69	2,57
Ni		1,58	0,0024	1,5	0,17	0,57
Zn		1,86	0,4	2,6	0,84	2,13
Pb		6,70	0,80	3,0	0,39	3,04
Mn		-	-	0,11	0,04	1,16
Sb		-	-	0,16	0,37	2,89
Ag	[ppm]	588	-	-	704	1000

Podstawowe konstrukcyjne elementy płytki drukowanej to dielektryczne podłoże (twarde lub elastyczne), na powierzchni, którego znajdują się miedziane przewodniki (ścieżki) [8]. Jako dielektryczne podłoża, w zależności od rodzaju płytki, stosowane są laminaty szklano – epoksydowe lub materiały kompozytowe. Podstawowe rodzaje

i parametry materiałów izolacyjnych tzw. laminatów wykorzystywanych do produkcji obwodów drukowanych podano w tabeli 1.2. Najbardziej rozpowszechnionym materiałem do produkcji laminatów są materiały pod ogólną nazwą FR 4 wykonane na bazie włókna szklanego o temperaturze pracy od -50°C do $+110^{\circ}\text{C}$ i temperaturze zeszklenia około 135°C (temperatura, przy której właściwości mechaniczne laminatu gwałtownie się pogarszają wskutek przechodzenia jego struktury ze stanu szklanego – twardego do plastycznego – miękkiego, przy równoczesnym gwałtownym wzroście jego rozszerzalności na grubości płytki).

Po wycofaniu ich z użycia, płytki PCB tworzą polimetaliczny odpad z wysoką zawartością tworzyw sztucznych tzw. ZSEE (zużyty sprzęt elektryczny i elektroniczny z ang. waste electrical and electronic equipment – WEEE).

Tab. 2. Przykładowe materiały izolacyjne stosowane do produkcji płytek PCB [8].

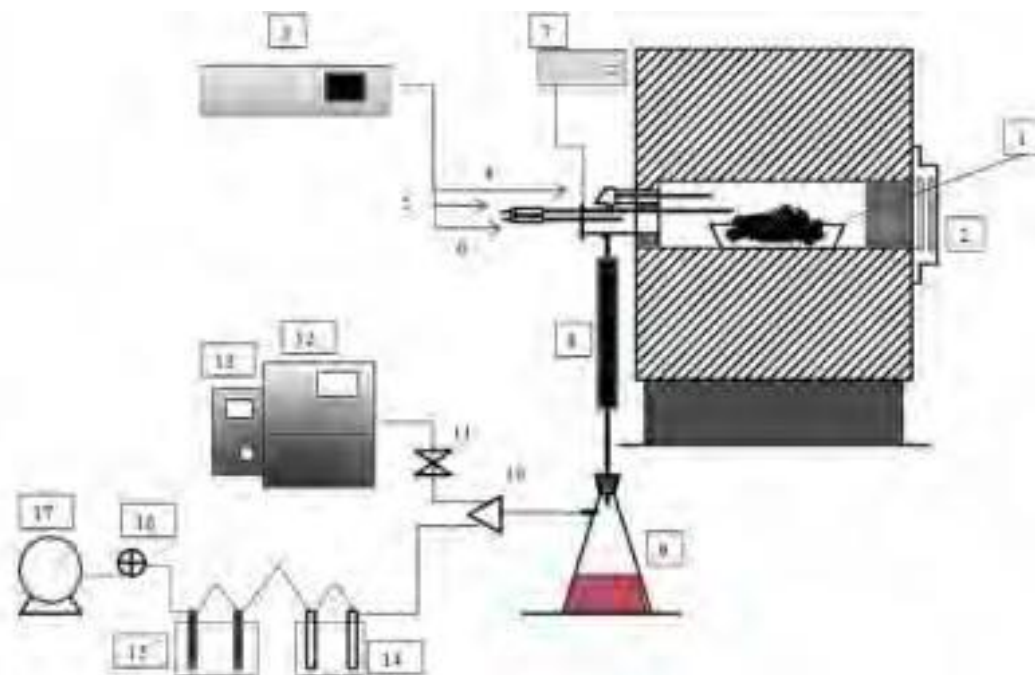
Materiał	Opis	Temperatura ze szklenia Tg	Producenci
FR4	Skrót FR pochodzi od Fire Retardant. Laminat wykonany jest z włókna szklanego z żywicą epoksydową. Jest to najczęściej używany materiał do płytek drukowanych.	135°C	Shengyi, Isola, Nanaya, KB, Gol denmax
FR4 bezhalogenowy	Ten rodzaj laminatu nie zawiera halo genu, antymonu, fosforu, itp., nie wydziela szkodliwych substancji pod czas spalania.	140°C	Shengyi, Nanya
FR4 High T _g , FR5	Te rodzaje laminatów bardzo dobrze nadają się do lutowania bezołowio wego.	170°C	Nanya, Nelco, Panasonic
RCC	RCC jest miedzianą folią pokryta żywicą epoksydową.	130°C	SengYi, Nelco
PD	Materiał z poliamidu na podstawie z włókien aramidowych.	260°C	Arlon, Nelco
Poliamid	Materiał do produkcji elastycznych i sztywno-elastyczne obwodów drukowanych.	$195 - 220^{\circ}\text{C}$	Dupont, Taiflex

Określenie składu chemicznego złomu PCB kierowanego do procesu pirometalurgicznego ma kluczowe znaczenie z punktu widzenia ekonomicznego oraz technologicznego. Metale zawarte w złomach PCB takiej jak: Cu, Ag, Au oraz Pd stanowią tzw. „metale bilansowe”, na podstawie których firmy zajmujące się ich zbieraniem rozliczają się z firmami zajmującymi się ich recyklingiem. W związku z tym na przykładzie próbki złomu PCB przedstawiono przykładową metodykę badawczą prowadzącą do określenia składu chemicznego złomu PCB.

2. Badania procesu pirolizy niskotemperaturowej

Procesowi pirolizy niskotemperaturowej poddano próbkę płytek obwodów drukowanych typu HIGH GRADE. Głównym celem procesu pirolizy było usunięcie z materiału tworzyw sztucznych, których obecność utrudnia przeprowadzenie analizy chemicznej. Ich obecność może powodować zachodzenie niepożądanych reakcji chemicznych z odczynnikami używanymi przy klasycznej analizie chemicznej oraz uszkodzenie aparatury przy zastosowaniu metod spektrometrii.

Badania zrealizowane zostały na stanowisku badawczym przedstawionym na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat układu do procesu pirolizy wykorzystany w badaniach.

1 – komora pirolityczna; 2 – strefa załadunku materiału do komory pirolitycznej pieca; 3 – rejestrator temperatur; 4 – termopara komory pieca; 5 – termopara próbki; 6 – termopara gazów procesowych; 7 – pomiar ciśnienia gazów w komorze pirolitycznej; 8 – chłodnica wodna; 9 – kolba filtracyjna z odciekaniem oleju pirolitycznego; 10 – rozdzielacz gazu; 11 – filtr; 12 – pomiar składu gazów; 13 – pomiar zawartości O₂ w gazach; 14 – płuczki wodne; 15 – rurki absorbcyjne z XAD2 oraz węglem aktywnym; 16 – pompka; 17 – gazomierz.

Badaniom pirolizy niskotemperaturowej poddano próbkę złomu PCB typu HIGH GRADE o masie 452 g. Analizowaną próbkę umieszczano w komorze pirolitycznej pieca (1), a następnie po szczelnym zamknięciu układu pomiarowego rozpoczynano podawanie gazu nośnego w postaci argonu z natężeniem przepływu 6 l/min. Po upływie kilkunastu minut, gdy zawartość O₂ w gazie opuszczającym reaktor osiągnęła poziom poniżej 0,1% (13) uruchamiano nagrzewanie komory pirolitycznej pieca do temperatury pomiaru wynoszącej 600°C. Proces pirolizy rozpoczynał się w momencie zaobserwowania obecności dymu w kolbie filtracyjnej (9) oraz pojawieniu się CO w układzie pomiarowym (12). Moment ten przyjmowano za początek rozkładu termicznego próbki. Proces prowadzono do momentu zaniku CO i CO₂ w układzie pomiarowym. W tym momencie kolejno odcinano dopływ argonu do reaktora oraz wyłączano jego nagrzewanie kończąc tym samym proces pirolizy.

Wyniki procesu pirolizy próbki złomu PCB typu HIGH GRADE zamieszczono w tabeli 3. Procentowy udział otrzymanej w wyniku procesu frakcji stałej kierowanej do dalszej obróbki wynosił 73%. Natomiast na rysunku 2 przedstawiono widok materiałów przed procesem oraz otrzymanego w wyniku procesu karbonizatu.

Tab. 3. Wyniki badań procesu pirolizy próbki złomu PCB typu HIGH GRADE.

Karbonizat	[g]	330
Ubytek masy próbki		122
Ubytek masy próbki	[%]	27,0
Udział frakcji stałej		73,0
Olej pirolityczny	[g]	43
Udział frakcji ciekłej	[%]	9,5
Fracja lotna	[g]	79
Udział frakcji lotnej	[%]	17,5



Rys. 2. Widok próbki złomu PCB typu HIGH GRADE przed procesem pirolizy (lewa strona) oraz otrzymanego karbonizatu po procesie (prawa strona).

3. Prażenie utleniające

Uzyskany w procesie pirolizy karbonizat w następnym kroku poddano procesowi prażenia utleniającego celem wypalenia węgla powstałego w wyniku rozkładu laminatu epoksydowego. Proces ten prowadzono w atmosferze powietrza w piecu sylitowym w temperaturze 600°C. Czas procesu prażenia wynosił 3 godziny od momentu osiągnięcia zadanej temperatury. W trakcie prażenia przeprowadzono dwukrotne mieszanie materiału wsadowego po 60 oraz 120 minutach od czasu rozpoczęcia procesu. Otrzymane w wyniku procesu rezultaty przedstawiono w tabeli 4. Natomiast na rysunku 3 ukazano widok materiałów przed i po procesie prażenia utleniającego.

Tab. 4. Wyniki procesu prażenia utleniającego karbonizatu w piecu sylitowym.

Masa materiału przed procesem	[g]	332
Masa materiału po prażeniu		295
Ubytek masy próbki		37
Procentowy ubytek masy próbki	[%]	11,1



Rys. 3. Widok próbki materiału PCB HIGH GRADE przed (lewa strona) oraz po (prawa strona) procesie prażenia.

4. Stapianie otrzymanego w wyniku procesu prażenia utleniającego materiału z pirytem

Otrzymany w procesie pirolizy oraz prażenia utleniającego materiał w kolejnym kroku poddano procesowi stapiania w piecu indukcyjnym z dodatkiem pirytu. Celem tego procesu było uzyskanie produktów przetopów w postaci kamienia oraz żużla. Produkty te ulegają łatwej obróbce w procesach kruszenia oraz mielenia zapewniając uzyskanie jednorodnej próbki kierowanej do analizy chemicznej. Dodatek pirytu w stosunku do masy materiału przeznaczonej do przetopu wynosił 1:1. Do procesu wykorzystano piryt zawierający w swoim składzie 47,6% mas. Fe; 0,18% mas. Cu, 0,08% mas. Pb oraz 0,04% mas. Zn. Stapianie prowadzono w zakresie temperatur 1250 – 1300°C. Masy otrzymanego w wyniku przetopu kamienia i żużla oraz ich analizy chemiczne zamieszczono w tabeli 5.

Tab. 5. Masy otrzymanego w wyniku przetopu kamienia i żużla oraz ich analizy chemiczne.

Oznaczenie próbki	Masa	Cu	Fe	Zn	Sn	Pb	Ag	Au	Pd
	[g]	[% mas.]						[ppm]	
Kamień	344	18,2	32,8	3,99	1,63	0,32	0,11	21,3	10
Żużel	177	10,9	18,0	2,53	0,69	0,20	0,09	112	6,8

8. Skład chemiczny złomu PCB typu HIGH GRADE

Na podstawie początkowej masy próbki analizowanego złomu PCB, mas produktów przetopu oraz analiz chemicznych wyznaczono masową zawartością analizowanych składników w próbce złomu PCB oraz jej początkowy skład chemiczny. Wyniki te przedstawiono w tabeli 5.1 oraz 5.2.

Tab. 6. Masowa zawartość analizowanych składników w próbce złomu PCB.

Oznaczenie próbki	Cu	Zn	Sn	Pb	Ag	Au	Pd
	[g]						
HG	81,4	18,1	6,83	1,22	0,54	0,027	0,005

Tab. 7. Skład chemiczny analizowanej próbki złomu PCB HIGH GRADE.

Oznaczenie próbki	Cu	Zn	Sn	Pb	Ag	Au	Pd
	[% mas.]				[ppm]		
HG	18,0	4,00	1,51	0,27	0,12	60	10

9. Podsumowanie

Analizowana próbka złomu PCB typu HIGH GRADE oznaczała się zawartością miedzi na poziomie 18% mas.. Zawartość pozostałych metali bilansowych wyniosła odpowiednio:

- Srebro – 1200 ppm,
- Złoto – 60 ppm,
- Pallad 10 ppm.

Literatura

- [1]. https://www.excelo.pl/technologie/plytka-pcb-co-to-jest#Czym_jest_plytka_PCB.
- [2]. Kaya M., *Electronic Waste and Printed Circuit Board Recycling Technologies*, 2019.
- [3]. Birloaga I., De Michelis I., Ferella F., Buzatu M., Vegliò F. *Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery*, Waste Manag, 33: 935-941, 2013.
- [4]. Yang T, Xu Z, Wen J, Yang L, *Factors influencing bioleaching copper from waste printed circuit boards by Acidithiobacillus ferrooxidans*, Hydrometallurgy, 97: 29-32, 2009.
- [5]. Oishi T., Koyama K., Alam S., Tanaka M., Lee JC., *Recovery of high purity copper cathode from printed circuit boards using ammoniacal sulfate or chloride solutions*, Hydrometallurgy, 89: 82-88, 2007.
- [6]. Behnamfard A., Salarirad MM., Veglio F., *Process development for recovery of copper and precious metals from waste printed circuit boards with emphasize on palladium and gold leaching and precipitation*, Waste Manag, 33: 2354-2363, 2013.

- [7]. Kozłowski J., *Recykling odpadów użytkowych w Polsce zawierających metale nieżelazne w Strategii na Rzecz Zrównoważonego Rozwoju*, Monografia Wyd. Pol. Śląska, ISBN 978-83-7880-5939-9, Gliwice, 2019.
- [8]. <https://www.nanotech-elektronik.pl/index.php/pl/info/materialy>.

Wykorzystanie baterii wtórnych litowo-jonowych z samochodów osobowych do budowy magazynów energii

mgr Dariusz Lewandowski¹, mgr Kamil Frączek² prof. dr hab. inż. Jolanta Biegańska³, dr inż. Magdalena Bogacka⁴.

¹Łukasiewicz-Institut Metali Nieżelaznych- Centrum Hutnictwa; Gliwice 44-100 ul Sowińskiego 5
dariusz.lewandowski@imn.lukasiewicz.gov.gliwice

²Łukasiewicz-Institut Metali Nieżelaznych-Laboratorium Badan Chemicznych Źródeł Prądu; Poznań 61-362 ul Forteczna 12

³Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie Wydział Energetyki i Paliw- Katedra Energetyki Wodorowej - biega@agh.edu.p

⁴Politechnika Śląska Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki Gliwice 44-100 ul Konarskiego 18
magdalena.bogacka@polsl.pl

Streszczenie

Po fali ekscytacji elektryfikacją w branży samochodowej zaczynają pojawiać się głosy wskazujące, że ta droga ma drugie, mniej atrakcyjne oblicze. Sporo wskazuje na to, że przejście branży motoryzacyjnej na samochody zasilane prądem co prawda pomoże walczyć z zanieczyszczeniem powietrza, ale prawdopodobnie kieruje nas w stronę poważnych problemów ekologicznych. Chodzi o zużyte baterie wtórne, które stawiają pod znakiem zapytania ekologiczne korzyści z elektryfikacji floty samochodowej. Dynamiczny wzrost branży pojazdów elektrycznych sprawia, że w najbliższych latach na świecie pojawią się miliony ton baterii nienadających się już do użycia w samochodach. W związku z powyższym światowe i europejskie ośrodki zajmujące się recyklingiem stanęły przed bardzo poważnym problemem jakim jest pełne ekologiczne wykorzystanie i wydajne przetworzenie poeksploatacyjnych baterii wtórnych litowo-jonowych. Jedną z metod poprawy efektywności wykorzystania baterii wtórnych jest wydłużenie ich cyklu życia przed ich końcowym przetworzeniem. To znaczy zastosowania ich po okresie eksploatacji jako napęd samochodowy w innej aplikacji w szczególności jako magazyn energii lub powerbank. W niniejszym artykule przedstawiono wstępne badania elektryczne wycofanych z eksploatacji baterii samochodowych celem określenia ich przydatności do zastosowań jako magazyn energii[1,2]

Abstract

Słowa kluczowe: magazyny energii, baterie wtórne litowo-jonowe, transformacja energetyczna, efektywność energetyczna

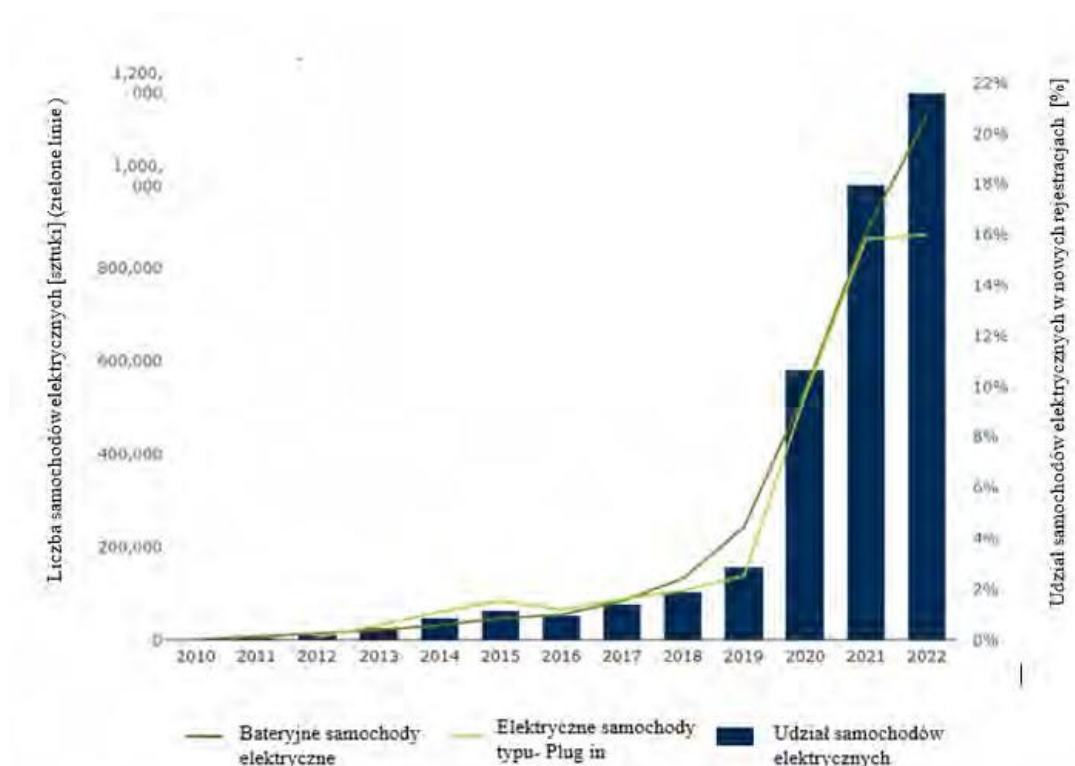
1. Wprowadzenie

W Unii Europejskiej jak i w Polsce nastąpił wyraźny wzrost ilości rejestracji samochodów zawierających baterie które po okresie eksploatacji względnie awarii układu lub wypadku mogą zostać zastosowane do innych aplikacji w tym do budowy magazynu energii

W 2022 r. w Unii Europejskiej 21,6% nowych rejestracji samochodów (osobowych i dostawczych) stanowiły pojazdy elektryczne. Łącznie blisko dwa miliony rejestracji samochodów elektrycznych w ciągu 2022 roku, w porównaniu z 1,74 miliona w 2021 roku. Liczba elektrycznych samochodów dostawczych na europejskich drogach ciągle rośnie, osiągając udział 5,5% nowych rejestracji w 2022 roku. Odnotowuje się stały wzrost liczby rejestracji nowych samochodów elektrycznych z 600 w 2010 r. do około 1,74 mln w 2021 r. Rysunek 1

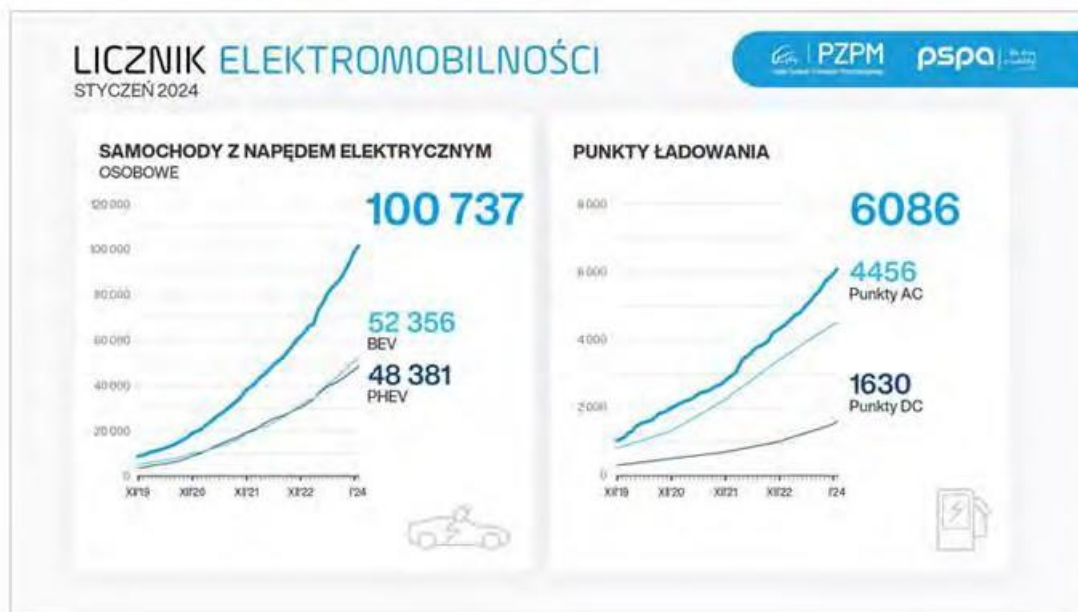
Bateryjne pojazdy elektryczne (BEV-Battery Electric Vehicle) - stanowiły 12,2% wszystkich nowych rejestracji samochodów w 2022 r., podczas gdy pojazdy hybrydowe-PHEV (plug-in hybrid electric vehicle) stanowiły 9,4%. Średnia masa pojazdów BEV wynosi 1800 kg, podczas gdy pojazdy PHEV są nieco cięższe, ze

średnią masą około 1900 kg. BEV zarejestrowane w 2022 r. miały średni zasięg elektryczny 393 km, podczas gdy PHEV w trybie elektrycznym miały średni zasięg 61 km.[3]



Rys. 1 Na diagramie przedstawiono: wzrost udziału w nowych rejestracjach samochodów elektrycznych na przestrzeni lat 2010-2022, wzrost ilości samochodów w pełni elektrycznych (baterijnych) BEV - w latach 2010-2022 oraz wzrost ilości [4]

Pod koniec stycznia 2024 r. po polskich drogach jeździło 100 737 samochodów osobowych z napędem elektrycznym. Flota w pełni elektrycznych, osobowych aut - BEV liczyła 52 356 szt., a park hybryd typu plug-in PHEV– 48 381 szt. Liczba samochodów dostawczych i ciężarowych z napędem elektrycznym wynosiła 6 012 szt. Stale rośnie też flota elektrycznych motorowerów i motocykli, która na koniec stycznia składała się z 19 415 szt., jak również liczba osobowych i dostawczych aut hybrydowych, która powiększyła się do 697 371 szt. Pod koniec ubiegłego roku park autobusów elektrycznych w Polsce wzrósł do 1185 szt. – rys. 2[5].



Rys. 2 Ilość zarejestrowanych samochodów typu BEV i PHEV w Polsce oraz ilość punktów ładowania typu AC i DC według [5]

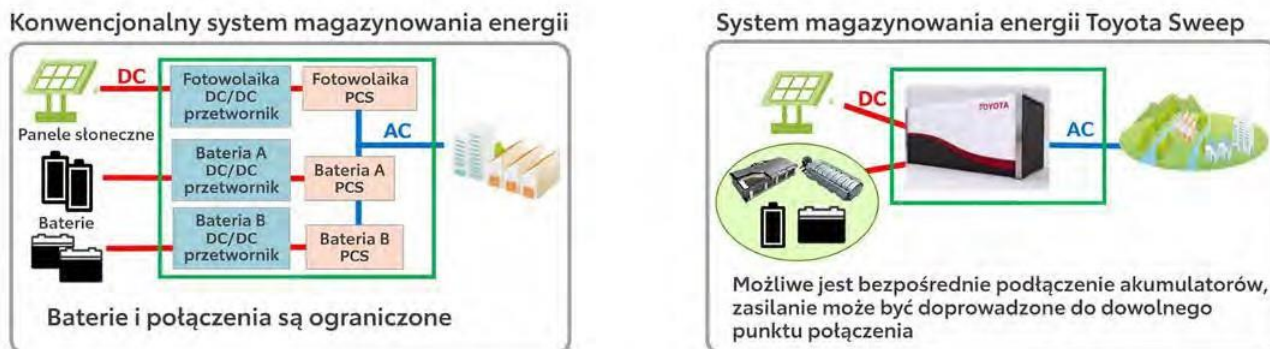
2. Przykłady realizacji programów budowy magazynów energii z baterii samochodowych

2.1 Projekt firm Toyota i JERA w zakresie wykorzystania baterii samochodowych do budowy magazynów energii

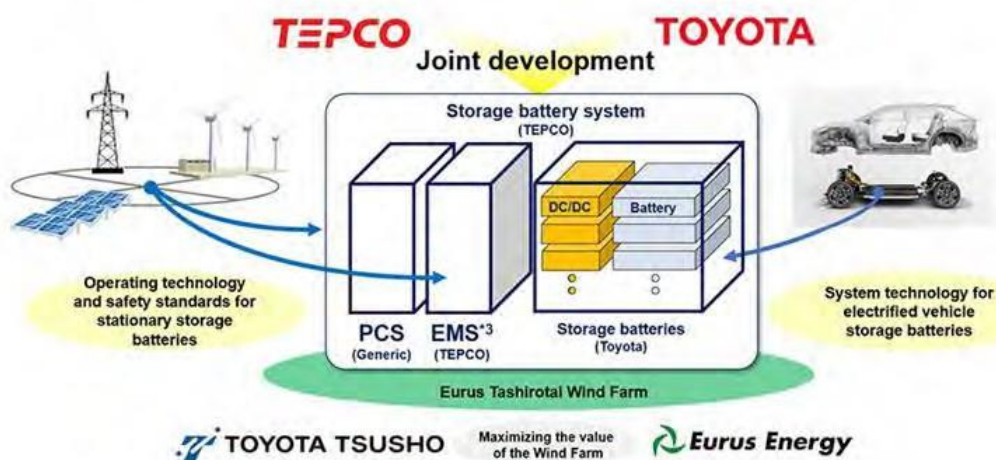
Toyota Motor Corporation prowadzi prace nad realizacją strategii „Battery 3R”. Firma dąży w ten sposób do jak najefektywniejszego wykorzystania baterii trakcyjnych z aut elektrycznych w całym cyklu ich życia, redukcji odpadów oraz wzrostu udziału materiałów pochodzących z recyklingu zgodnie z zasadami gospodarki obiegu zamkniętego.

W 2018 roku JERA i Toyota nawiązały współpracę, której celem było opracowanie technologii wtórnego wykorzystania baterii samochodowych. W następnej kolejności obie firmy planują opracować nowy proces recyklingu baterii litowo-jonowych, który pozwoli ograniczyć do minimum wpływ na środowisko. Instalacja powstała w oparciu o zupełnie nową technologię sweep. Pozwala ona połączyć w jeden magazyn bardzo różne baterie – wyprodukowane w różnych technologiach, o różnej mocy i pojemności. Nowe rozwiązanie zostało opracowane przez Toyota Central R&D Labs. Dzięki niemu każda bateria wtórna podłączona do Sweep Energy Storage System będzie wykorzystywana w maksymalnym stopniu, bez względu na poziom zużycia. System zarządza rozładowywaniem baterii, w ciągu mikrosekund włączając i wyłączając przepływ energii elektrycznej przez baterię połączoną szeregowo. Ponadto, system sweep pobiera z akumulatorów prąd zmienny bez konwertowania go na prąd stały, eliminując potrzebę stosowania kondycjonera sieciowego (PCS). Pozwala to ograniczyć straty energii przy konwersji prądu i obniżyć koszty działania instalacji. -rysunek 3

Ponadto w innym projekcie Toyota uruchomiła z firmą Tokyo Electric Power Company Holdings (TEPCO) stacjonarny magazyn energii o pojemności 3 MWh, składający się z baterii odzyskanych z hybrydowych i elektrycznych Toyot, służący do przechowywania energii z odnawialnych źródeł energii.[6,7]



Rys. 3 Porównanie konwencjonalnego magazynu energii z system magazynowania energii Toyota Sweep [7]

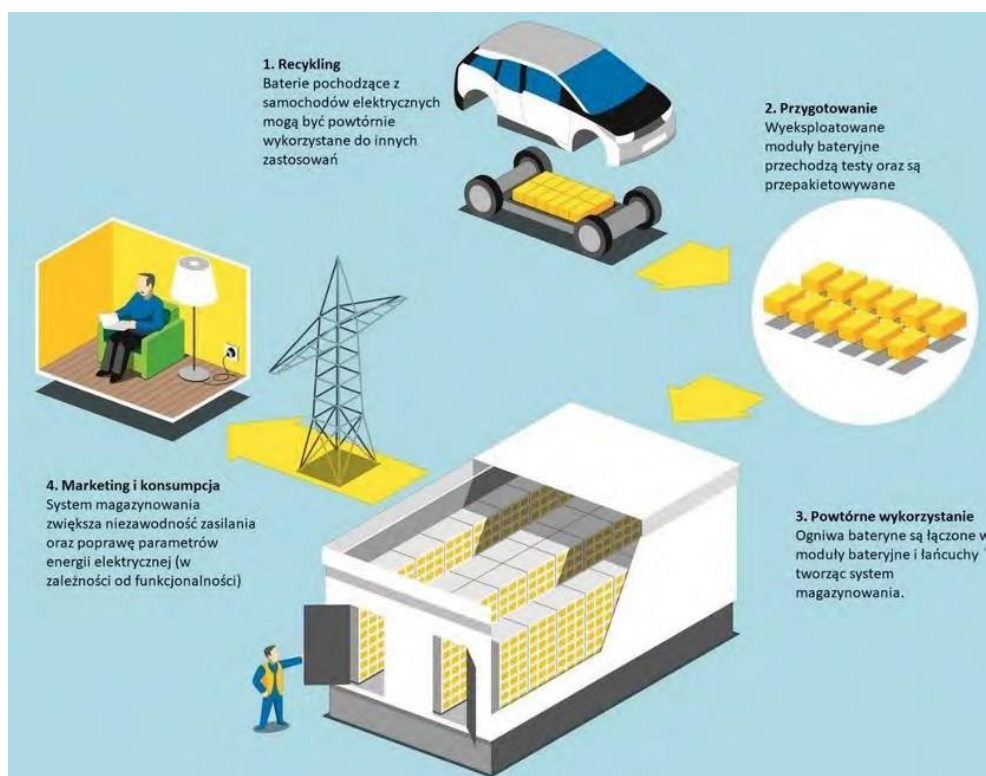


Rysunek 4 Schemat stacjonarnego magazynu energii o pojemności 3 MWh, do przechowywania energii z odnawialnych źródeł.[8]

2.2. Projekt firm Tauron, Solaris Bus & Coach Sp. z o.o. oraz Impact Clean Power Technology S.A.

W Polsce firma Tauron w 2021 roku rozpoczęła prace nad prototypowymi magazynami energii. Do budowy zostaną wykorzystane wyeksploatowane baterie z autobusów elektrycznych. Projekt Second Life ESS (ang. Energy Storage System) powstaje przy wsparciu konsorcjum firm Solaris Bus & Coach Sp. z o.o. oraz Impact Clean Power Technology S.A. W ramach projektu Second Life Solaris przekaże na potrzeby budowy magazynu baterie o łącznej pojemności energii 160 kWh. Wcześniej akumulator był wykorzystywany w jednym z autobusów elektrycznych PKM Jaworzno - rysunek 4. Całkowity koszt realizacji projektu: 4 676 068,75 zł

Wkład Funduszy Europejskich: 2 573 683,75 zł. Celem projektu jest ponowne wykorzystanie ogniw litowo-jonowych, używanych wcześniej w pojazdach transportu miejskiego. Z biegiem czasu akumulatory nie są już wystarczające do zasilania pojazdów, mogą jeszcze przez wiele lat pracować jako stacjonarne magazyny energii. Dzięki temu zamiast do przetworzenia, trafią do ponownego użytku. Zgodnie z założeniami projektu *magazyny budowane z wykorzystaniem ogniw będą stanowić istotny element inteligentnej infrastruktury elektroenergetycznej. Łączą bowiem wytwarzanie energii w lokalnych mikroźródłach prosumenckich lub małych źródłach fotowoltaicznych z jej przechowywaniem i dostarczaniem do końcowego odbiorcy. W projekcie czytamy że rozproszone bateryjne magazyny energii mogą być elementem stabilizującym pracę sieci elektroenergetycznych szczególnie w sieciach niskich napięć, w których udział energii z niestabilnych źródeł OZE nieustannie rośnie. Bateryjne magazyny energii elektrycznej (EES) wspierać mogą rozwój elektromobilności i klastrów energii oraz wpływają na jakość dostarczanej energii elektrycznej.* [9,10,11]



Rys. 4 Obieg wykorzystania baterii samochodowych wg. Projektu Second Life ESS firmy Tauron.[12]

2.3 Projekt SmartHubs i Advanced Battery Storage firmy Renault

Projekt SmartHubs, realizowany we współpracy z Connected Energy, zlokalizowany jest w West Sussex w Wielkiej Brytanii. Projekt SmartHubs obejmuje instalację kilku systemów E-STOR o pojemności 360 kWh w obiektach przemysłowych i komercyjnych, a niektóre z nich zostaną połączone z panelami słonecznymi i ładowarkami pojazdów elektrycznych, aby pomóc obiektom obniżyć koszty energii i zoptymalizować wykorzystanie energii odnawialnej. Zainstalowany zostanie również duży system E-STOR Cluster, wykorzystujący około 1000 akumulatorów drugiej generacji do przechowywania 14,5 MWh energii. Będą one szybko ładowane i rozładowywane, aby pomóc zrównoważyć sieć elektryczną.

W Douai we Francji, w fabryce Renault Georges Besse zainstalowano właśnie pierwszy zaawansowany system magazynowania energii o pojemności 50 MWh w kilku lokalizacjach. Systemy magazynowania energii umożliwiają regulację i stabilizację sieci poprzez ładowanie, gdy zapotrzebowanie jest niskie, a następnie zwracanie energii zawartej w tych bateriach wtórnych z powrotem do sieci, gdy tylko zapotrzebowanie ponownie wzrośnie. Zaawansowany system magazynowania energii wykorzystuje baterie z drugiego okresu eksploatacji, a także nowe baterie, przechowywane do wykorzystania w przyszłości na rynku wtórnym, o łącznej pojemności bliskiej 5 MWh. Projekt Advanced Battery Storage został zrealizowany w ścisłej współpracy z partnerami Banque des Territoires, Nidec, The Mobility House, Demeter oraz z Funduszem Modernizacji Transportu Ekologicznego.[13]

3. Badania własne Łukasiewicz-IMN Centrum Hutnictwa nad recyklingiem baterii pierwotnych i wtórnych

Sieć Badawcza Łukasiewicz -Instytut Metali Nieżelaznych prowadzi od wielu lat szeroko zakrojone prace nad recyklingiem baterii pierwotnych i wtórnych (akumulatorów). Szczególne zainteresowanie skierowane są na przetwarzanie baterii pierwotnych cynkowo-węglowych, alkalicznych i litowych, a w zakresie baterii wtórnych różne typy baterii litowych -LMO, LCO, NMC, LFP ale również baterie ołowiane. Prace głównie koncentrują się na przetwarzaniu mechanicznym i odzysku cennych pierwiastków poprzez procesy piro i hydrometalurgiczne.

[14] W ostatnim czasie w związku z rozwojem e-mobilności rozpoczęto prace w Centrum Hutnictwa - Grupa Badawcza Surowców Wtórnych badania nad wykorzystaniem modułów bateryjnych litowo-jonowych pochodzących z samochodów osobowych do budowy magazynów energii. Wybrano ten kierunek badań, ponieważ

w trakcie prac nad zagospodarowanie baterii wtórnych litowo-jonowych w firmach recyklingowych stwierdzono, że znacząca część (kilkanaście procent) baterii z różnych aplikacji trafiających do przetworzenia jako odpad wykazuje wysoki poziom sprawności (wysoką pojemność, niską rezystancję wewnętrzną, wysokie napięcie).

Istotnym problemem z którym należy się zmierzyć w przypadku recyklingu tego typu baterii jest brak identyfikacji aktualnie produkowanych baterii wtórnych litowo-jonowych niezależnie od aplikacji do jakiej zostały wyprodukowane (zastosowane). W szczególności brak: określenia producenta, zgodności z normami i certyfikatami, określenie śladu węglowego, składu pierwiastkowego, danych elektrycznych takich jak pojemność znamionowa, napięcie znamionowe, energia nominalna. Pełną informację posiadają tylko producenci baterii i firmy wykorzystujące baterie do zasilania urządzeń, samochodów itp.. W związku z powyższym producent baterii i producent urządzeń są w sytuacji uprzywilejowanej w przypadku powtórnego zastosowania baterii. Od 2027 w Unii Europejskiej będzie obowiązywał tzw. paszport baterijny wszystkie baterie EV i przemysłowe o pojemności powyżej 2 kWh sprzedawane na rynku UE będą wymagały unikatowego paszportu, do którego dostęp będzie można uzyskać za pomocą kodu QR. Pod kodem QR będzie dziewięćdziesiąt informacji podzielonych na siedem kategorii: ogólne informacje o baterii i producenci, zgodność z normami i certyfikaty, ślad węglowy akumulatora, należyta staranność w kształcie łańcucha dostaw, materiały i skład, recykling i efektywne gospodarowanie zasobami, wydajność i trwałość. [15,16,17]

4. Badania elektryczne 4 modułów baterii wtórnych litowo-jonowych

Celem badań elektrycznych modułów z baterii wtórnej samochodów koncernu Volkswagen było określenie przydatności ich do powtórnego wykorzystania w magazynie energii. Oznaczenie próbek modułów odpowiednio AZ 990-01- AZ990-04. W ramach pracy przeprowadzono badania elektryczne 4 modułów baterii wtórnych litowo-jonowych zgodnie z PN-EN 61960-3:2017-08 Ogniwa i baterie wtórne zawierające zasadowe lub inne niekwasowe elektrolity. Ogniwa i baterie wtórne litowe do przenośnych zastosowań. Część 3: Pryzmatyczne i cylindryczne ogniwa wtórne litowe i baterie z nich wykonane. Określono kolejno w tabelach:

Tabela 1 Przedmiot badań,

Tabela 2 Badane cechy zgodnie z norma PN-EN 61960-3:2017-08,

Tabela 3 Pomiary wstępne: MASA, OCV, Rw (NA Nr próbki: AZ 990-01-04

Tabela 4 Aparatura kontrolno-pomiarowa wykorzystana w próbach,

Tabela 5 Badanie pojemności C5 (A). Metoda badawcza (dokument): PN-EN 61960-3:2017-08 p. 7.3.1.

Nr próbki: AZ 990-01-04. Temperatura otoczenia: 20°C ± 5°C,

Tabela 6 Badanie pojemności C3 (NA). Metoda badawcza (dokument): PN-EN 61960-3:2017-08 p. 7.3.1.

Nr próbki: AZ 990-01-04. Temperatura otoczenia: 20°C ± 5°C.

Na rysunkach od 5-7 przedstawiono ogólny widok modułu baterijnego wraz z układem elektrycznym. Na rysunkach 8-11 przedstawiono przebieg napięcia próby C5 kolejno dla modułów AZ 990-01- AZ990-04.

Rysunki 12-14 przedstawiają przebieg napięcia próby C3 kolejno dla modułów AZ 990-01- AZ990-04.

Tabela 1 Określenie przedmiotu badań przez laboratorium

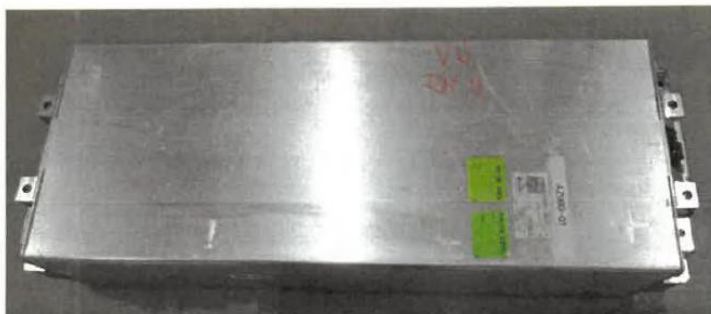
Identyfikacja:	MODUŁY BATERII WTÓRNYCH LITOWO-JONOWYCH:		ZAKRES I
	Moduły Volkswagen, model: brak oznaczenia		
Opis/stan:	Moduł:	Volkswagen	
	Pojemność znamionowa:	234 Ah	
	Napięcie znamionowe:	30 V	
	Energia nominalna:	6,86 kWh	
Liczba próbek [szt.]	4		

METODYKA BADAŃ

PN-EN 61960-3:2017-08 Ogniwa i baterie wtórne zawierające zasadowe lub inne niekwasowe elektrolity. Ogniwa i baterie wtórne litowe do przenośnych zastosowań. Część 3: Pryzmatyczne i cylindryczne ogniwa wtórne litowe i baterie z nich wykonane.

IDENTYFIKACJA/NR PRÓBKII W LABORATORIUM

Laboratoryjny numer identyfikacyjny (nr próbki): AZ 990-(01-04)



Rys. 5 Moduł baterii wtórnej litowo-jonowej widok z góry(Oznaczenie laboratorium AZ990-01)



Rys 6 i 7 Moduł AZ990-01 widok na część elektryczną oraz oznaczenia znamionowe

Tabela 2 Określenie badanych cech zgodnych z norma PN-EN 61960-3:2017-08

Badana cecha	Numer dokumentu	Punk/numer testu	A/NA	Nr próbki
Pomiary wstępne: masa, OCV, R_w	Program Klienta	—	NA	AZ 990-01-04
Badanie pojemności C_5	PN-EN 61960-3:2017-08	7.3.1	A	AZ 990-01-04
Badanie pojemności C_3	Program Klienta w oparciu o PN-EN 61960-3:2017-08	7.3.1	NA	AZ 990-01-04
Pomiar rezystancji wewnętrznej	PN-EN 61960-3:2017-08	7.7.3	A	nie dotyczy

Metoda: A/NA - akredytowana/nieakredytowana

Tabela 3 Pomiary wstępne: MASA, OCV, R_w (NA), metoda badawcza (dokument): Program Klienta
Nr próbki: AZ 990-01-04

Nr próbki	Masa [g]	OC V[V]	R_w [m Ω]
AZ 990-01	30734,0	28,06	2,90
AZ 990-02	30764,0	28,08	2,91
AZ 990-03	30778,0	28,05	2,89
AZ 990-04	30802,0	27,98	2,88
Niepewność pomiaru:	$\pm 3g$	$\pm 0,03 V$	$\pm 0,02 m\Omega$

Tabela 4 Aparatura kontrolno-pomiarowa wykorzystana w próbach

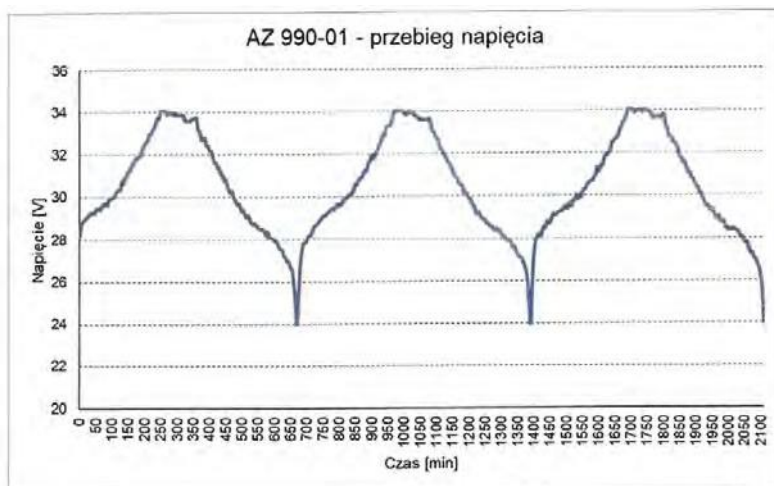
Aparatura kontrolno pomiarowa wykorzystana w badaniach	Waga elektroniczna WLC 120/C2/R, RADWAG
	Waga elektroniczna WLC 30/C1/R, RADWAG
	Miernik rezystancji wewnętrznej Hioki 3554
	Multimetr Metrahit X-tra

Miernik temperatury (12 kanałowy) BTM-4208SD
Czujnik temperatury typu K, Typ: 20053524
Tester Digatron EVT 300-0800-80kW IGBT

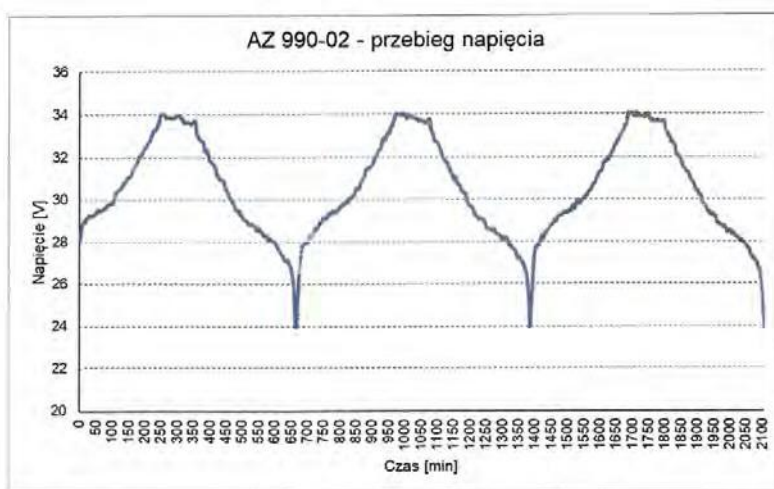
Tabela 5 Badanie pojemności C_5 (A). Metoda badawcza (dokument): PN-EN 61960-3:2017-08 p. 7.3.1.
Nr próbki: AZ 990-01-04. Temperatura otoczenia: $20^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$

WYNIKI BADANIA				
Nr próbki	AZ 990-01	AZ 990-02	AZ 990-03	AZ 990-04
Wyladowanie wstępne zgodnie z p. 7.2				
Stałe natężenie prądu: I_{const}	46,80 A			
Napięcie końcowe: U_i	24,00 V			
1 ładowanie - krok 1				
Stałe natężenie prądu: I_{const}	46,80 A			
Napięcie końcowe: U_{cutoff}	34,00 V			
Pojemność włączana - Ah	191,75	190,59	190,80	194,80
Energia włączana - Wh	5900,37	5864,24	5867,73	5986,75
1 ładowanie - krok 2				
Stałe napięcie: U_{const}	34,00 V			
Końcowe natężenie prądu: U_{cutoff}	4,68 A			
Pojemność włączana - Ah	14,20	14,78	14,84	13,70
Energia włączana - Wh	481,57	501,42	503,36	464,74
postój 4 h				
Rezystancja wewnętrzna (100% SOC) mΩ	2,83	2,85	2,85	2,83
WYŁADOWANIE 1				
Stałe natężenie prądu: I_{const}	46,80 A			
Napięcie końcowe: U_{cutoff}	24,00 V			
Czas wyladowania: t - hh:mm:ss	05:07:41	05:09:22	05:08:29	05:02:12
Pojemność wyladowana- Ah	240,03	241,33	240,66	235,77
Niepełność pomiaru - Ah	$\pm 2,16$	$\pm 2,17$	$\pm 2,17$	$\pm 2,12$
Energia wyladowana - Wh	7076,89	7109,28	7086,44	6964,84
2 ładowanie - krok 1				
Stałe natężenie prądu: I_{const}	46,80 A			
Napięcie końcowe: U_{cutoff}	34,00 V			
Pojemność włączana - Ah	228,85	232,45	232,50	226,00
Energia włączana - Wh	6919,73	7021,14	7021,61	6850,01

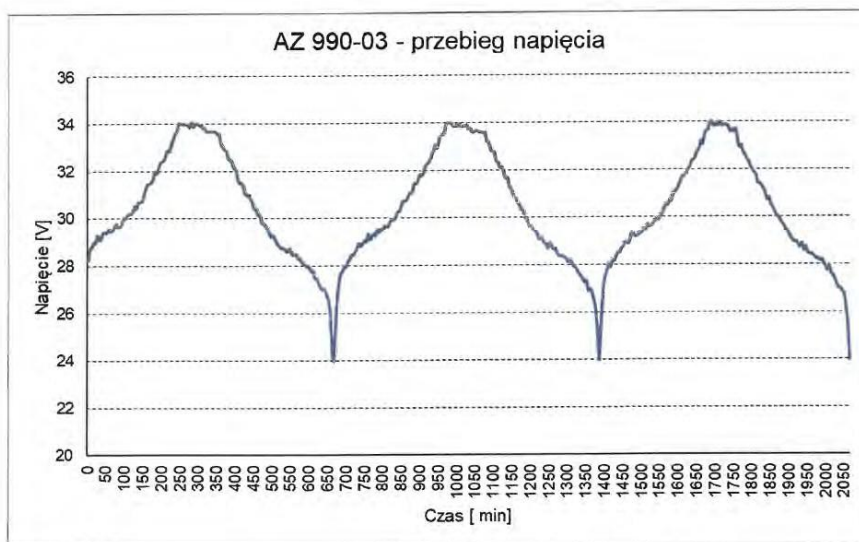
Tabela 5 Ciąg dalszy badania C ₅				
Nr próbki	AZ 990-01	AZ 990-02	AZ 990-03	AZ 990-04
2 ładowanie - krok 2				
Stałe napięcie: U_{const}	34,00 V			
Końcowe natężenie prądu: U_{cutoff}	4,68 A			
Pojemność włączana - Ah	13,84	12,45	12,09	12,83
Energia włączana - Wh	469,31	422,15	410,00	435,19
postój 4 h				
Rezystancja wewnętrzna (100% SOC) mΩ	2,87	2,83	2,80	2,83
WYŁADOWANIE 2				
Stałe natężenie prądu: I_{const}	46,80 A			
Napięcie końcowe: U_{cutoff}	24,00 V			
Czas wyładowania: t hh:mm:ss	05:07:36	05:08:35	05:08:31	05:00:43
Pojemność wyładowana- Ah	239,97	240,72	240,70	234,61
Niepełność pomiaru- Ah	±2,16	±2,17	±2,17	±2,11
Energia wyładowana -Wh	7068,61	7098,61	7100,22	6927,25
3 ładowanie - krok 1				
Stałe natężenie prądu: I_{const}	46,80 A			
Napięcie końcowe: U_{cutoff}	34,00 V			
Pojemność włączana- Ah	228,13	229,10	229,11	223,31
Energia włączana- Wh	6920,41	6928,67	6933,86	6785,23
3 ładowanie - krok 2				
Stałe napięcie: U_{const}	34,00 V			
Końcowe natężenie prądu: I_{cutoff}	4,68 A			
Pojemność włączana -Ah	14,51	14,26	13,88	13,64
Energia włączana -Wh	492,10	483,68	470,71	462,58
postój 4 h				
Rezystancja wewnętrzna (100% SOC) mΩ	2,84	2,82	2,82	2,84
WYŁADOWANIE 3				
Stałe natężenie prądu: I_{const}	46,80 A			
Napięcie końcowe: U_{cutoff}	24,00 V			
Czas wyładowania: t hh:mm:ss	05:08:55	05:09:55	05:09:37	05:01:18
Pojemność wyładowana- Ah	240,98	241,78	241,55	235,05
Niepełność pomiaru -Ah	±2,17	±2,18	±2,17	±2,12 Ah
Energia wyładowana- Wh	7108,69	7140,15	7129,63	6940,59



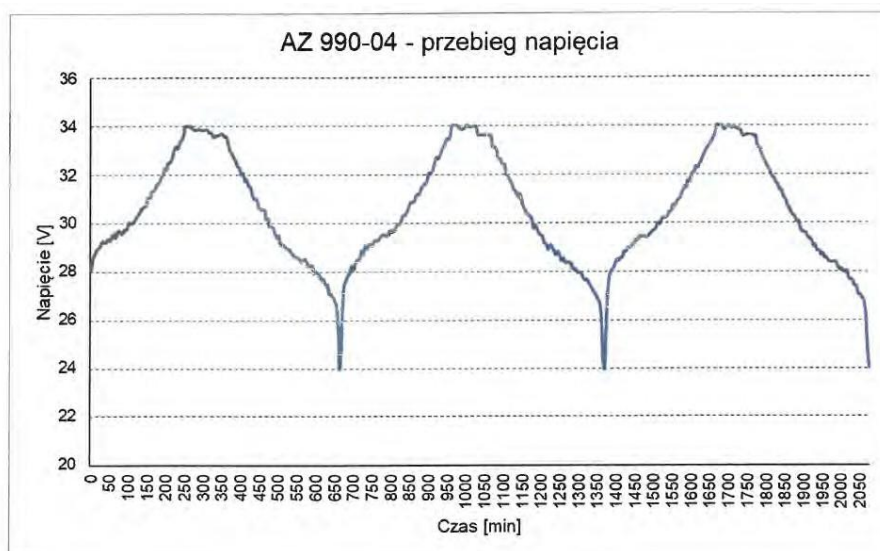
Rys. 8 Przebieg napięcia podczas badanie pojemności C5 modułu AZ 990-01



Rys. 9 Przebieg napięcia podczas badanie pojemności C5 modułu AZ 990-02



Rys. 10 Przebieg napięcia podczas badanie pojemności C5 modułu AZ 990-03



Rys. 11 Przebieg napięcia podczas badanie pojemności C5 modułu AZ 990-04

Tabela 6 Badanie pojemności C₃ (NA). Metoda badawcza (dokument): PN-EN 61960-3:2017-08 p. 7.3.1.

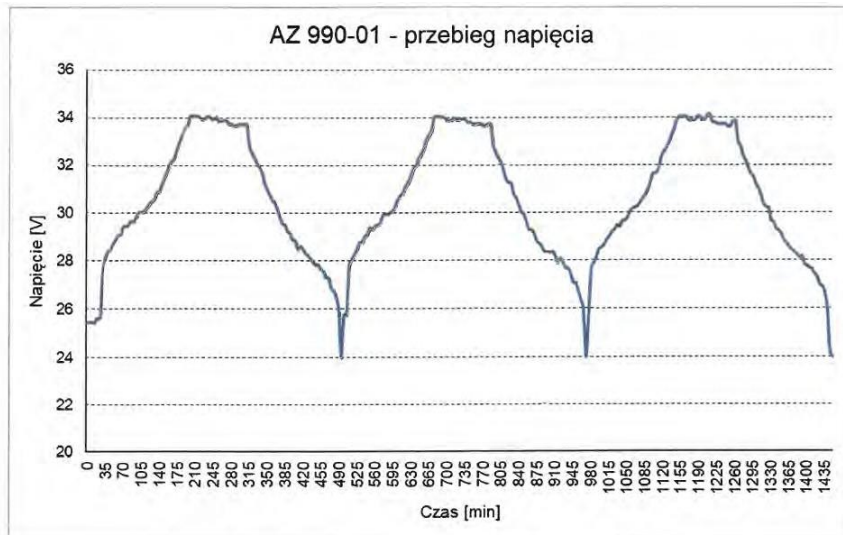
Nr próbki: AZ 990-01-04. Temperatura otoczenia: 20°C ± 5°C

WYNIKI BADANIA				
Nr próbki	AZ 990-01	AZ 990-02	AZ 990-03	AZ 990-04
1 ładowanie - krok 1				
Stałe natężenie prądu: I _{const}	78,0 A			
Napięcie końcowe: U _{cutoff}	34,0 V			
Pojemność włączana Ah	222,76	224,17	224,09	216,13
Energia włączana Wh	6773,23	6814,28	6810,82	6593,79
1 ładowanie - krok 2				
Stałe napięcie: U _{const}	34,00 V			
Końcowe natężenie prądu: I _{cutoff}	4,68 A			
Pojemność włączana Ah	20,70	20,22	20,51	21,45
Energia włączana Wh	702,17	685,81	695,67	727,54
postój 4 h				
Rezystancja wewnętrzna (100% SOC) mΩ	2,87	2,87	2,85	2,87
WYŁADOWANIE 1				
Stałe natężenie prądu: I _{const}	78,0 A			
Napięcie końcowe: U _{cutoff}	24,0 V			
Czas wyładowania: t hh:mm:ss	03:03:28	03:04:59	03:05:49	02:59:07
Pojemność wyładowana Ah	238,54	240,50	241,59	232,89
Niepełność pomiaru Ah	±2,15	±2,16	±2,17	±2,10
Energia wyładowana Wh	6971,10	7032,99	7069,53	6815,04
2 ładowanie - krok 1				

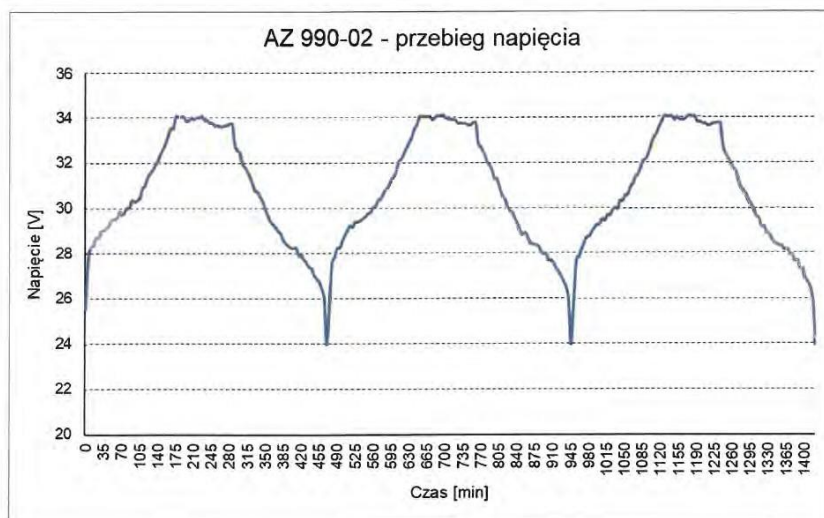
Stałe natężenie prądu: I_{const}	78,0 A			
Napięcie końcowe: U_{cutoff}	34,0 V			
Pojemność włączona Ah	220,54	222,98	223,97	213,47
Energia włączona Wh	6696,36	6763,53	6788,12	6507,08
2 ładowanie - krok 2				
Stałe napięcie: U_{const}	34,00 V			
Końcowe natężenie prądu: I_{cutoff}	4,68 A			
Pojemność włączona Ah	20,02	19,62	19,46	21,19
Energia włączona Wh	679,16	665,61	660,36	719,00

Tabela 6 ciąg dalszy badania pojemności C_3				
Nr próbki	AZ 990-01	AZ 990-02	AZ 990-03	AZ 990-04
postój 4 h				
Rezystancja wewnętrzna (100% SOC) mΩ	2,88	2,88	2,86	2,91
WYŁADOWANIE 2				
Stałe natężenie prądu: I_{const}	78,0 A			
Napięcie końcowe: U_{cutoff}	24,0 V			
Czas wyładowania: t hh:mm:ss	03:04:15	03:04:12	03:05:30	02:57:30
Pojemność wyładowana Ah	239,55	239,49	241,19	230,79
Niepewność pomiaru Ah	±2,16	±2,16	±2,17	±2,08
Energia wyładowana Wh	7000,31	7003,74	7059,25	6740,07
3 ładowanie - krok 1				
Stałe natężenie prądu: I_{const}	78,0 A			
Napięcie końcowe: U_{cutoff}	34,0 V			
Pojemność włączona Ah	222,40	222,98	222,10	210,74
Energia włączona Wh	6747,37	6763,53	6750,08	6438,73
3 ładowanie - krok 2				
Stałe napięcie: U_{const}	34,00 V			
Końcowe natężenie prądu: I_{cutoff}	4,68 A			
Pojemność włączona Ah	19,34	19,62	20,39	21,78
Energia włączona Wh	656,14	665,61	691,78	738,96
postój 4 h				
Rezystancja wewnętrzna (100% SOC) mΩ	2,85	2,91	2,93	2,89
WYŁADOWANIE 3				
Stałe natężenie prądu: I_{const}	78,0 A			
Napięcie końcowe: U_{cutoff}	24,0 V			

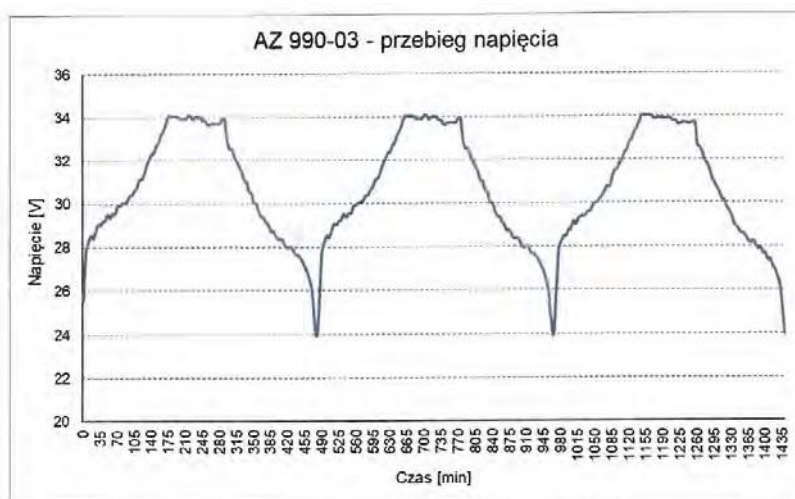
Czas wyładowania: t hh:mm:ss	03:05:14	03:04:12	03:01:23	02:58:05
Pojemność wyładowana Ah	240,82	239,49	235,83	231,54
Niepewność pomiaru Ah	±2,17	±2,16	±2,12	±2,08
Energia wyładowana Wh	7051,10	7003,74	6876,56	6771,87



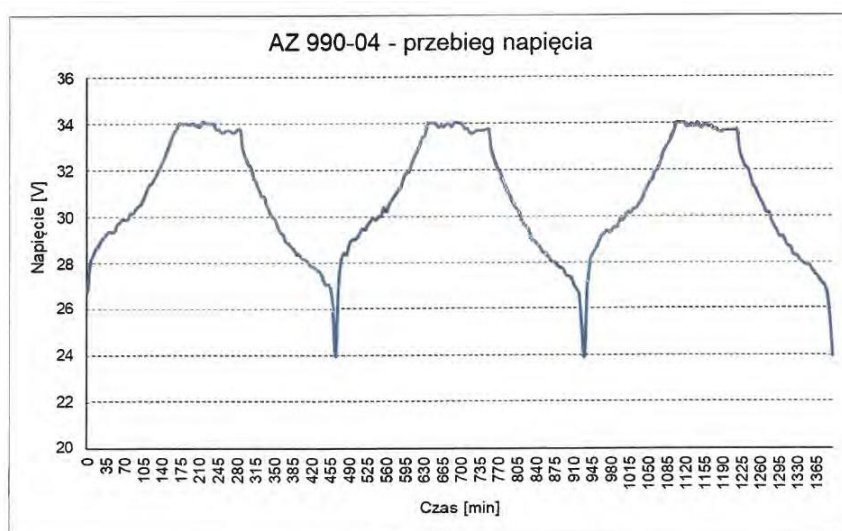
Rys.12 Przebieg napięcia podczas badanie pojemności C3 modułu AZ 990-01



Rys. 13 Przebieg napięcia podczas badanie pojemności C3 modułu AZ 990-02



Rys. 14 Przebieg napięcia podczas badanie pojemności C3 modułu AZ 990-03



Rys. 15 Przebieg napięcia podczas badanie pojemności C3 modułu AZ 990-04

5. Podsumowanie

- 1) Magazyny energii będą centralną częścią przyszłych systemów energetycznych w celu utrzymania elastyczności i umożliwienia integracji energetyki odnawialnej. Zapotrzebowanie na zasoby elastyczne wzrasta wraz ze wzrostem udziału zmiennych, odnawialnych źródeł energii w miksie energetycznym. Dzięki magazynowaniu energii uzyskuje się większą elastyczność, wspierając proces dopasowania podaży i popytu w systemie elektroenergetycznym. Magazynowanie energii może wesprzeć zarządzanie ograniczeniami, zniwelować te ograniczenia oraz pomóc w rozwiązaniu lokalnych i regionalnych problemów związanych z istniejącym systemem elektroenergetycznym, a także zapewnić zarządzanie energią bierną. Zmniejszając szczytowe obciążenie systemu, odracza się potrzebę rozbudowy lub modernizacji sieci.[18, 19, 20]
- 2) Budowa wielkoskalowych bateryjnych magazynów energii przyspiesza zarówno w Europie, jak i w skali globalnej. Według danych firmy konsultingowej LCP Delta, na które niedawno powoływał się portal Energy Storage News, w 2022 r. na naszym kontynencie uruchomiono ich ok. 1,9 GW wobec 1,1 GW rok wcześniej. W 2023 r. spodziewany jest wzrost do 3,7 GW. Z kolei BloombergNEF wyliczył, że globalnie oddano do użytku 16 GW mocy (35 GWh pojemności), a skumulowany wzrost do 2030 r. wyniesie 508 GW (1432 GWh).[21]
- 3) Analizując wyniki przeprowadzonych badań można stwierdzić, że badane moduły AZ 990-01-04 nie były używane lub były używane bardzo krótko. Po przeprowadzeniu dodatkowych badań i analizie sprawności

wiązek odpowiadających za balansowanie ogniw i zbieranie informacji o temperaturach pakietu można je wykorzystać do ponownego użycia. Nie ma ustandaryzowanej informacji o tym jaka utrata pojemności jest dopuszczalna do możliwości ponownego użycia baterii. Zakładane 60% pojemności nominalnej przyjmuję z danych podanych w normie PN-EN 62620:2015-05 p. 6.6.1.3 tj. kryteria akceptacji pojemności po badaniu trwałości cyklicznej.

- 4) Należy mieć świadomość, że największym problemem jest różny stopień degradacji ogniw, który może skutkować tym, że jedno z ogniw będzie regularnie przeładowywane i w przypadku ogniw niektórych typów (jak np. najczęściej stosowane w branży automotive ogniwa NMC), może się to wiązać z ryzykiem wybuchu ogniwa, a tym samym pożaru. Warto zwrócić uwagę, że w przypadku takich zużytych pakietów, nie wystarczy tylko podłączyć do nich BMS, który „sam zbalansuje” ogniwa. Przed podłączeniem układu BMS, ogniwa muszą zostać wstępnie zbalansowane, co wymaga wiedzy i doświadczenia w zakresie użytkowania ogniw litowo-jonowych. Z tego względu wszelkie działania związane z ewentualnym ponownym wprowadzaniem zużytych baterii litowo-jonowych na rynek, powinny być realizowane przez profesjonalistów o dużym poziomie wiedzy i doświadczenia, jak również świadomości niebezpieczeństw związanych z tego typu działaniami.[22]

Zrealizowano w ramach pracy: Innowacyjny recykling baterii wtórnych litowo-jonowych z odzyskiem pierwiastków metalicznych, grafitu oraz potencjalnym wykorzystaniem do budowy magazynów energii lub powerbanków. Kod ewidencyjny pracy: 0324188003

Literatura

- [1]. A. Borowiak –*Na świecie pojawią się miliony ton zużytych baterii z pojazdów elektrycznych*, Bankier
a. <https://www.bankier.pl/wiadomosc/Na-swiecie-pojawia-sie-miliony-ton-zuzytych-baterii-z-pojazdow-elektrycznych-8164553.html> dostęp
- [2]. P. Karczmarczyk- *Zasypią nas miliony ton zużytych baterii z aut - straszą eksperci*
a. <https://www.auto-swiat.pl/wiadomosci/aktualnosci/zasypia-nas-miliony-ton-zuzytych-baterii-z-aut-strasza-eksperci/j4nhfk> dostęp
- [3]. International Energy Agency - *World Energy Outlook 2023-*
<https://iea.blob.core.windows.net/assets/86ede39e-4436-42d7-ba2a-edf61467e070/WorldEnergyOutlook2023.pdf> dostęp 11 listopad 2023
- [4]. European Environment Agency- *New registrations of electric cars, EU-27*, Published 25 October 2023 https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/daviz/new-electric-vehicles-in-eu-3/#tab-chart_3 dostęp 11 listopada 2023
- [5]. J. Wiśniewski;Ł. Witkowski- *Rok 2023 w polskiej elektromobilności - Polskie Stowarzyszenie Paliw Alternatywnych*; Warszawa 2024 https://pspa.com.pl/wp-content/uploads/2024/01/PSPA_Rok_2023_w_polskiej_elektromobilnosci_Raport.pdf
- [6]. Toyota News Polska - <https://www.toyotanews.eu/pl/aktualnosci/3100-item-toyota-ma-plan-na-pelen-cykl-zycia-baterii-z-aut-elektrycznych-zgodnie-ze-strategia-battery-3r> -dostęp 30 11 2024
- [7]. Toyota Kielce - <https://www.toyota.kielce.pl/swiat-toyoty/nawosci/magazyn-energii-z-zuzytych-baterii> -dostęp 30 11 2024
- [8]. Tokyo Electric Power Company Holdings, Inc.and Toyota Motor Corporation- *Development and Verification of Stationary Storage Battery System Using Electric Vehicle Storage BatteriesAiming to Build a Stable Energy Supply System and Realizing a Recycling-Oriented Society with Storage Batteries.*
a. <https://global.toyota/en/newsroom/corporate/39239982.html> dostęp 23 listopad 2023
- [9]. Tauron- *Drugie życie baterii Tauron wdraża-innowacyjny-projekt-magazynów-energii*
<https://media.tauron.pl/pr/629935/drugie-zycie-baterii-tauron-wdraza-innowacyjny-projekt-magazynow-energii> dostęp 04 listopad 2023
- [10]. Globenergia - *magazyn-na-bateriach-z-drugiej-ręki-właśnie-zaczął-działać*
<https://globenergia.pl/magazyn-na-bateriach-z-drugiej-reki-wlasnie-zaczal-dzialac/> dostęp 20 rudnia 2023
- [11]. Rzeczpospolita- *Drugie życie baterii w magazynach energii*
<https://energia.rp.pl/elektromobilnosc/art39623141-drugie-zycie-baterii-w-magazynach-energii> dostęp 27 grudnia 2023
- [12]. Tauron Dystrybucja- *Projekt Secondlife* <https://www.tauron-dystrybucja.pl/o-spolce/innowacje/projekt-secondlife> - dostęp 03-01-2024

- [13]. RenaultGroup – *Renault presents two major new energy storage project*
<https://media.renaultgroup.com/renault-eways-the-group-presents-two-major-new-energy-storage-projects> dostęp 15 listopada 2023
- [14]. D.Lewandowski, J.Kozłowski, M. Potempa- *Recycling of Li-Ion batteries with the application of mechanical and pyrometallurgical methods*; World of Metallurgy-ERZMETALL 73(2020) No. 3
- [15]. Parlament Europejski- Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2023/1542
a. z dnia 12 lipca 2023 r. *W sprawie baterii i zużytych baterii, zmieniające dyrektywę 2008/98/WE i rozporządzenie (UE) 2019/1020 oraz uchylające dyrektywę 2006/66/WE.*
b. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/?uri=CELEX%3A32023R1542> dostęp 11 listopada 2023
- [16]. B. Głabiński, M. Popiel *Zmiany na europejskim rynku baterii. Co czeka przedsiębiorców?*
Rzeczpospolita 29.03.2024 <https://www.rp.pl/biznes/art40084261-zmiany-na-europejskim-rynku-baterii-co-czeka-przedsiębiorców> dostęp 30.03.2024
- [17]. T. Okurowski - *Paszport baterijny - Duży krok w dobrym kierunku.* Elektromobilni.pl.
<https://elektromobilni.pl/duzy-krok-w-dobrym-kierunku/> dostęp 11 listopada 2023



EPAE 2023

ENVIRONMENTAL PROTECTION & ENERGY CONFERENCE

Gliwice, 2024

ISBN 978-83-964116-4-8