

WSPÓŁCZESNE PROBLEMY OCHRONY ŚRODOWISKA I ENERGETYKI



**POD REDAKCJĄ:
MAGDALENY BOGACKIEJ
I KRZYSZTOFA PIKONIA**



**Silesian University
of Technology**

Praca zbiorowa pod redakcją
Magdaleny Bogackiej i Krzysztofa Pikonia

WSPÓŁCZESNE PROBLEMY
OCHRONY ŚRODOWISKA I
ENERGETYKI
2020

Gliwice, 2021

Redakcja Naukowa: Magdalena Bogacka, Krzysztof Pikoń

Redakcja Techniczna: Mohamad Kasem, Abdulkarim Mira, Ahmed Saber

Projekt Okładki: Kamila Tukenova

Recenzenci:

Dr inż. Magdalena Bogacka

Dr inż. Marcin Landrat

Prof. dr hab. Leszek Czepirski

Dr inż. Anna Grosser

Dr hab. inż. Adam Szurlej, prof. AGH

Dr inż. Monika Kuźnia

Dr inż. Mariusz Tomaszewski

Dr inż. Michał Koziół

Prof. Dr hab. Krzysztof Sobieralski

Dr hab. Inż. Tomasz Pokój, prof. UWM

Dr hab. Inż. Anna Skorek-Osikowska, prof. Pol.Śl.

Dr inż. Adriana Osińska

Dr inż. Grzegorz Wiciak

Mgr inż. Justyna Drzymała

Dr inż. Michał Jurczyk

Dr hab. Monika Motak, Prof. AGH

Dr hab. inż. Barbara Sensuła, prof. Pol.Śl.

Prof. dr hab. inż. Krzysztof Pikoń

Dr inż. Jerzy Kozłowski

Dr inż. Monika Czop

Dr inż. Cezary Czosnek

Dr hab. inż. Agnieszka Generowicz, prof. PK

Dr inż. Aleksandra Kostrzanowska-Siedlarz

Dr hab. inż. Wioletta Przysaś, prof. Pol. Śl.

Dr inż. Błażej Tomiczek

Irena Wojnowska-Baryła

Dr hab. inż. Krzysztof Gaska, prof. Pol. Śl.

Dr inż. Dominika Wrońska-Wałach

Dr inż. Piotr Noga

Prof. dr hab. inż. Sławomir Dykas, prof. Pol. Śl.

Dr inż. Grzegorz Cema

ISBN 978-83-950087-8-8

Wydawca: Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, Politechnika Śląska

Copyright © Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, Politechnika Śląska 2021

Wersja online monografii dostępna pod adresem: waste.polsl.pl

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.

Współczesne Problemy Ochrony Środowiska i Energetyki

Postęp technologiczny, rozwój przemysłowy i cywilizacyjny oraz wzrost liczby ludności. Są to aspekty, które prowadzą do globalnego wzrostu zapotrzebowania na energię, różnego pochodzenia, zarówno paliw kopalnych jak i odnawialnych źródeł energii. W dzisiejszych czasach ze względu na ograniczenia dotyczące aspektów środowiskowych, związanych z emisjami gazów cieplarnianych i ubytkiem zasobów naturalnych, władze państw koncentrują się na ciągłym rozwoju energetyki i jej wysokiej wydajności. Rezultatem tego jest rozwój sektora energii odnawialnej. Energia ta staje się coraz to popularniejsza, bardziej zaawansowana i akceptowana przez społeczeństwa ze względu na niską emisję zanieczyszczeń do środowiska. Ponadto, ulepszenia w zakresie efektywności energetycznej, alternatyw czystej energii i nowych procesów technologicznych stały się tematem pożądanym w badaniach naukowych, w celu zmniejszenia wpływu zanieczyszczeń na środowisko. Ta książka zawiera zbiór różnorodnych tematów z dziedzin związanych z energią i ochroną środowiska. Jest poświęcona młodym naukowcom i studentom, aby uczynić nasz świat bardziej przejrzystym. Monografia „Współczesne Problemy Energetyki I Ochrony Środowiska” jest ósmym wydaniem serii monografii naukowych. Została utworzona z artykułów naukowych, napisanych przez studentów, doktorantów, pracowników naukowych i młodych naukowców zajmujących się odmiennymi dziedzinami nauki oraz pochodzących z różnych stron świata. Wszystkie te tematy zostały zaprezentowane podczas VIII edycji Konferencji Ochrona Środowiska i Energetyka. Konferencja poświęcona była trzem kategoriom: środowisko, energetyka i postęp technologiczny. W ramach tych kategorii pojawia się wiele tematów, takich jak przemysł i bioodpady, recykling i materiały, gospodarka odpadami, odnawialne źródła energii, bioenergia, postęp przemysłowy, ochrona powietrza i wody oraz inżynieria wspomagana komputerowo w postępie technologicznym. Konferencja odbyła się w dniu 11 grudnia 2020 r. za pośrednictwem platformy Zoom oraz była transmitowana na żywo na koncie konferencji na serwisie Facebook. Ogromnym wyzwaniem było zorganizowanie konferencji online, która w poprzednich edycjach odbywała się na terenie kampusu uczelni. Było to doświadczenie, które nie zostanie zapomniane. Świadczy o sumienności i wytrwałości studentów, kadry akademickiej i wszystkich organizatorów.

Konferencja była doskonałą okazją do podzielenia się wiedzą, a także innowacyjnymi pomysłami studentów i naukowców. Ludzi, którzy pragną zmieniać sektor energii i środowiska oraz uczynić świat lepszym miejscem do życia. Ponadto, wydarzenie zostało w całości zorganizowane przez studentów Politechniki Śląskiej w ramach realizowanego przedmiotu „Zarządzanie projektem”, aby podkreślić ideę „uczenia się przez działanie”.

Drugi stopień studiów na kierunku Energy Transition ma na celu przygotowanie studentów do kierowania projektami wdrażania systemów energetycznych, jak również strategii gospodarki o obiegu zamkniętym aby kształtować przyszłości czystych zasobów energii oraz zrównoważonej gospodarki. Program jest doskonale zorganizowany, począwszy od paliw konwencjonalnych i biopaliw, poprzez inteligentne sieci po odnawialne źródła energii. Oprócz tego, realizowane są także kursy z zakresu inżynierii i zarządzania biznesem.

Jesteśmy dumni, że udało nam się zorganizować konferencję on-line, która miała na celu podzielenie się wiedzą studentów i młodych naukowców oraz pokazanie wyzwań sektora energetycznego i środowiskowego. Sukces w zorganizowaniu konferencji, pomimo pandemii COVID-19, umożliwiło skorzystanie z tzw. wirtualnych pokoi, w których odbywały się równoległe sesje tematyczne. Doceniamy wsparcie kadry akademickiej Politechniki Śląskiej oraz sponsorów przemysłowych. Dziękujemy także InnoEnergy za wsparcie programu MSc Energy Transition oraz VIII Konferencji Ochrona Środowiska i Energetyka.

Abdulkarim Abdulmalek Mira

Spis treści

Ocena wpływu na środowisko żużła po immobilizacji w zaprawie i geopolimerze - porównanie skuteczności immobilizacji	7
Sorpcja amoniaku na modyfikowanych materiałach sorpcyjnych	17
Ocena możliwości stosowania pet, jako dodatek do betonu w kontekście gospodarki o obiegu zamkniętym	24
Usuwanie amoniaku jako etap obróbki wstępnej obornika w procesie fermentacji metanowej	33
Porównanie cykli życiowych metod gospodarki odpadami komunalnymi z wykorzystaniem simapro	45
Wykorzystanie narzędzi modelowania, w celu testowania przyjaznych środowisku scenariuszy zarządzania zlewnią, zmniejszających skutki erozji	53
Wykorzystanie surowców naturalnych do otrzymywania adsorbentów węglowych	65
Problem pęcznienia żużła pochodzącego z termicznego przekształcania odpadów	73
Wykorzystanie odpadów typu pet w technologii betonów w kontekście gospodarki obiegu zamkniętego ..	83
Plazmowe technologie w zagospodarowaniu odpadów przemysłowych i komunalnych.	89
Recykling materiałów „zorca” z przetwarzania odpadów	99
Wstępne badania poddanych modyfikacjom popiołów lotnych ze spalarni odpadów komunalnych	107
Różnice morfologiczne klonów: zwyczajnego (acer platanoides), jawora (acer pseudoplatanus) i polnego (acer campestre) w kontekście oceny nasion.	115
Zastosowanie techniki lca do środowiskowej oceny cyklu życia domów jednorodzinnych	123
Mikroplastik w środowisku- podstawowe metody separacji	133
Badanie zasobnika ciepła wykorzystującego stały materiał akumulacyjny. Analiza przypadku dla poeksploatacyjnego szybu kopalni	145
Usuwanie barwnika z roztworu wodnego za pomocą produktu pirolizy skórki pomarańczy	155
Wełna mineralna – perspektywy i bariery ponownego wykorzystania	167
Potencjał i perspektywy rozwoju produkcji paliw alternatywnych	177
Badania numeryczne przepływu wewnętrznego w różnych typach filtrów	183
Odzysk metali nieżelaznych ze spalarni odpadów komunalnych	193
Optymalizacja warunków pracy układu reaktora metanizacji z wykorzystaniem zewnętrznych systemów chłodzenia i ogrzewania oraz modelowania matematycznego	201
Sorpcja wybranych leków cytostatycznych na materiałach odpadowych	211
Związek pandemii covid-19 z ochroną środowiska	219
Recykling surowców krytycznych na przykładzie neodymu	227
Ocena poziomu wiedzy przyrodniczo-leśnej wśród mieszkańców poznania	241
Geopolimer jako innowacyjne zagospodarowanie wełny szklanej – case study	249
Wymywalność zanieczyszczeń z zaprawy cementowej wykonanej na bazie cement – odpad z oczyszczania gazów odlotowych	261
Analiza wysokokalorycznych odpadów komunalnych oraz możliwość wpływu pandemii wirusa sars-cov-2 na branżę odpadowo-cementową.	271
Ocena toksyczności ubocznych produktów spalania z termicznego przekształcania frakcji komunalnej z zastosowaniem rzeżuchy (lepidium sativum)	281

Zastosowanie oddziaływań mechanochemicznych na zmianę jakościową popiołu lotnego.....	289
Mikroplastik w środowisku wodnym – wpływ na zbiorowiska mikrobiologiczne, powstawanie błony biologicznej oraz sorpcję zanieczyszczeń	293
Badanie izoterm adsorpcji metanu w powiązaniu z wybranymi właściwościami fizycznymi węgla kamiennego	301
Metody wykorzystywane w analizie związków fenolowych pochodzących z odpadów rolno-spożywczych	309
Hydrotermiczne kondycjonowanie i higienizacja osadów ściekowych oraz analiza stałych i ciekłych produktów	319
Sprawdzenie efektywności różnych dodatków do kompostowania pod względem jakości wytworzonego kompostu w kontekście gospodarki obiegu zamkniętego	325
Opracowanie wyników ankiety do projektu „sprawdzenie efektywności kompostowania w szybkim kompostowniku jedno- dniowym z dodatkiem składników niekorzystnie wpływających na proces kompostowania,„.....	337
Sprawdzenie efektywności kompostowania w szybkim kompostowniku jednodniowym z dodatkiem składników niekorzystnie wpływających na proces kompostowania	343
Wpływ zniekształceń sygnałów wejściowych na proces treningu sztucznej sieci neuronowej pełniącej rolę wirtualnego czujnika stężenia azotu azotanowego (v) w reaktorze osadu czynnego	353
Porównanie plonu wybranych gatunków grzybów na podłożu wzbogaconym odpadowymi dodatkami organicznymi.....	361
Metale ziem rzadkich – ich zasoby, rynek oraz produkcja	369
Zanieczyszczenia ‘nowej generacji’ – identyfikacja i wpływ na środowisko oraz ich losy w oczyszczalni ścieków.....	379
Analizastruktury powierzchni materiału bio-bazowego w warunkach biodegradacji beztlenowej	387
Ocena zdolności wybranych nanomateriałów węglowych do usuwania antybiotyków ze środowiska wodnego	395
Separacja kwasów humusowych z roztworów wodnych z wykorzystaniem nanostrukturalnych membran wielomatyrycowych z fazą haloizytową	407

Ocena wpływu na środowisko żużla po immobilizacji w zaprawie i geopolimerze - porównanie skuteczności immobilizacji

Beata Łaźniewska-Piekarczyk¹, Małgorzata Kajda-Szcześniak², Grzegorz Dzido³, Agata Nowak⁴, Kinga Pawlica⁴, Artur Sitko⁴, Klaudyna Karpik⁴, Klaudia Biernacka⁴, Nicola Cichocka⁴

¹Politechnika Śląska, adres email: Beata.Łaźniewska-Piekarczyk@polsl.pl

²Politechnika Śląska, adres email: Malgorzata.Kajda-Szczesniak@polsl.pl

³Politechnika Śląska, adres email: Grzegorz.Dzido@polsl.pl

⁴Politechnika Śląska

Streszczenie

W pracy przedstawiono metody zagospodarowania i immobilizacji żużli ze spalarni odpadów. Przedstawiono właściwości fizykochemiczne żużli powstałych po termicznym przekształcaniu odpadów komunalnych. Omówiono proces geopolimeryzacji i immobilizacji oraz zaproponowano konkretne rozwiązania wtórnego wykorzystania odpadów, które są zgodne z założeniami gospodarki obiegu zamkniętego. Przedstawiono również wyniki badań żużli w matrycach geopolimerowych. Badania wykazały dużą skuteczność procesu immobilizacji. Stwierdzono, że żużle pochodzące ze spalarni odpadów mogą być w bezpieczny sposób zestalane przy wykorzystaniu technologii geopolimerów, a następnie wykorzystywane w wielu gałęziach przemysłu i budownictwa. Określono wartości wymywania metali ciężkich z żużli z uwzględnieniem wpływu procesu geopolimeryzacji. Stwierdzono, że migracja metali ciężkich do środowiska jest niska więc nie powinna wywierać znaczącego zagrożenia na środowisko naturalne.

Słowa kluczowe: immobilizacja, geopolimeryzacja, żużel paleniskowy, środowisko, gospodarka obiegu zamkniętego, wymywalność, zagospodarowanie odpadów.

Abstract

This article presents the methods of management and immobilization of slags from waste incineration. The article includes also the physicochemical properties of slags formed after thermal treatment of municipal waste. The geopolymerization and immobilization process was discussed, and specific solutions for the recycling of waste were proposed, which are consistent with the assumptions of the circular economy. The results of research on slags in geopolymer matrices are also included. The research showed high effectiveness of the immobilization process. It was found that slags from waste incineration plants can be safely solidified using geopolymer technology, and then used in many industries and construction. The leaching values of heavy metals from slags were determined, taking into account the influence of the geopolymerization process. It was found that the migration of heavy metals to the environment is low, so it should not cause a significant threat to the environment.

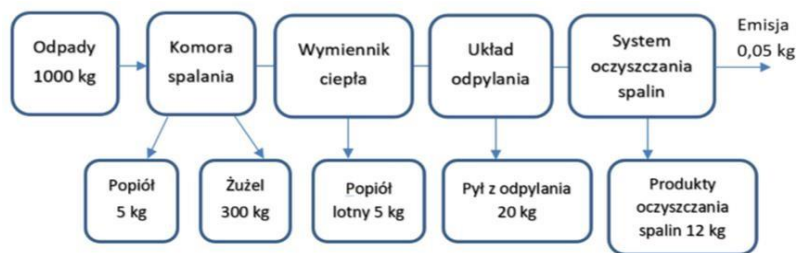
Keywords: immobilization, geopolymerization, furnace slag, environment, closed loop management, washout, waste management

1. Wstęp

Przez odpady komunalne w myśl ustawy o odpadach z dnia 15 marca 2012 r. (Dz.U.2019 poz. 701) „rozumie się odpady powstające w gospodarstwach domowych, z wyłączeniem pojazdów wycofanych z eksploatacji, a także odpady niezawierające odpadów niebezpiecznych pochodzące od innych wytwórców odpadów, które ze względu na swój charakter lub skład są podobne do odpadów powstających w gospodarstwach domowych; niesegregowane (zmieszane) odpady komunalne pozostają niesegregowanymi (zmieszanymi) odpadami komunalnymi nawet, jeżeli zostały poddane czynności przetwarzania odpadów, która nie zmieniła w sposób znaczący ich właściwości” [1].

Według danych zamieszczonych na stronie Głównego Urzędu Statystycznego w Polsce w 2018 r. wytworzono około 12,5 mln Mg odpadów komunalnych. Tym samym ilość odpadów w stosunku do roku ubiegłego wzrosła o 4,3%. Z zebranych i odebranych odpadów komunalnych do przekształcenia termicznego z odzyskiem energii przeznaczono około 2,8 mln Mg, przez co udało się zredukować ilość odpadów trafiających na składowiska o 23% [2].

Za jedną z najnowocześniejszych spalarni w Polsce uznaje się Zakład Termicznego Przekształcania Odpadów w Krakowie nazywany przez mieszkańców Ekospalarnią. Został wybudowany, jako odpowiedź na potrzeby ekologiczne Krakowa stanowiąc część projektu pn. „Program gospodarki odpadami komunalnymi w Krakowie” w ramach Programu Operacyjnego Infrastruktura i Środowisko 2007 – 2013. Zakład w ciągu roku jest zdolny do przetworzenia 220 000 Mg odpadów komunalnych ze względu na innowacyjne rozwiązania w zakresie termicznego przekształcania odpadów [3].



Rys. 1.1 Bilans masy spalarni odpadów komunalnych [4]

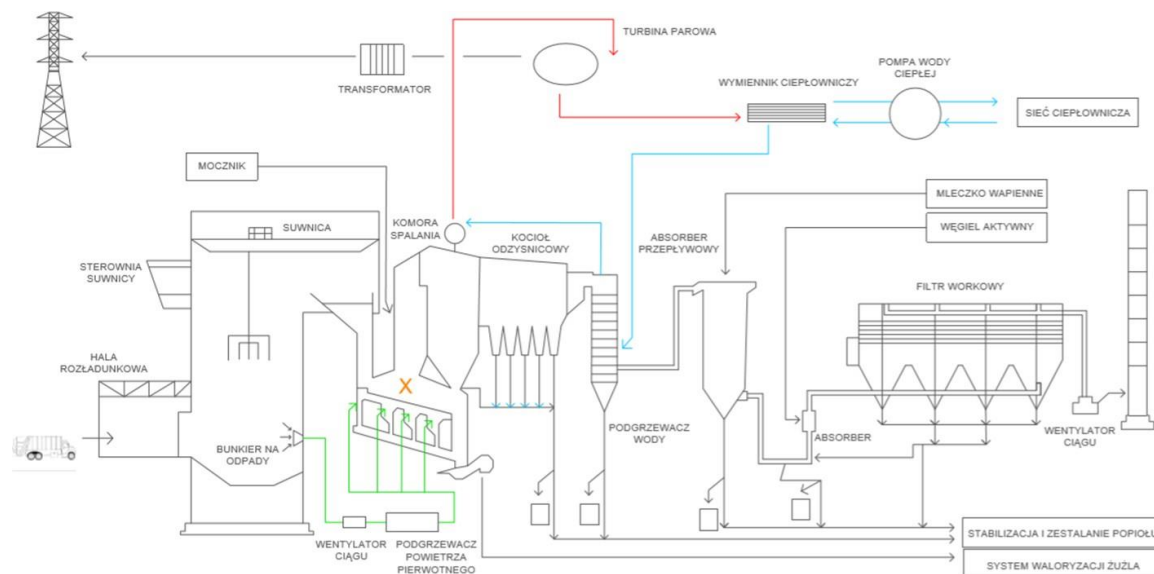
1.1 Funkcjonowanie i eksploatacja Zakładu Termicznego Przekształcania Odpadów w Krakowie

Instalacja Termicznego Przekształcania Odpadów w Krakowie składa się z następujących elementów i procesów [3]:

Wylądowanie odpadów komunalnych (m.in. zmieszanych oraz pochodzących z przeróbek mechanicznych - odpadów materiałowych, wielkogabarytowych i poremontowych) na hali rozładunkowej w wyznaczonym miejscu - bunkrze, w którym są ujednolicone poprzez ich mieszanie. Ma to korzystny wpływ na wzrost efektywności procesu spalania.

- I. Ogrzewanie i suszenie odpadów w początkowej strefie rusztu w celu odparowania wilgoci. Proces przeprowadzany jest w temperaturze powyżej 100°C. W wyniku dalszego ogrzewania (do temperatury powyżej 250°C) wydzielane są składniki lotne takie jak wilgoć i gazy wytłewne. Faza ta nazywana jest odgazowaniem.
- II. Odpady spala się na ruszcie chłodzonym powietrzem z napędem hydraulicznym podzielonym na trzy sekcje. Pierwsze dwie sekcje zaprojektowano, jako ruszt posuwisto-zwrotny (o nachyleniu 10°), a następną - trzecią - jako ruszt posuwisty poziomy. W trzeciej części rusztu osiągnięte jest całkowite spalanie odpadów. Każdy ruszt składa się z kilku rzędów rusztowni, umieszczonych naprzemiennie. Ich kształt i wytwarzany obieg powietrza wprowadzanego do komory spalania zapewniają całkowite dopalenie odpadów.
- III. Utlenienie produktów lotnych przez tlen cząsteczkowy w wyniku ich zgazowania. Proces przeprowadzany jest w górnej strefie komory paleniskowej w temperaturze 1000°C.
- IV. Dopalenie odbywa się w temperaturze powyżej 850°C dzięki zastosowaniu odpowiedniej geometrii komory oraz wymaganego czasu przebywania w niej spalin wynoszącego ponad dwie sekundy.

Poniżej za pomocą schematu przedstawiono funkcjonowanie i eksploatacja Zakładu Termicznego Przekształcania Odpadów w Krakowie.



Rys. 1.1.1 Schemat technologiczno-funkcyjny spalarni w Krakowie [3, 5]

Wytwarzane w wyniku spalania produkty po procesowe stanowią ok 25% w stosunku do strumienia wejściowego do ZTPO. Zostają oznaczone numerami identyfikacyjnymi zgodnie z rozporządzeniem Ministra Klimatu z dnia 2 stycznia 2020 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz. U. nr 2020 poz.10). Należą do nich m.in.:

- a. 19 01 07* - odpady stałe z oczyszczania gazów odlotowych,
- b. 19 01 11* - żużle i popioły paleniskowe zawierające substancje niebezpieczne,
- c. 19 01 12 - żużle i popioły paleniskowe inne niż wymienione w 19 01 11,
- d. 19 01 13* - popioły lotne zawierające substancje niebezpieczne [6].

1.2 Immobilizacja

Spalanie odpadów komunalnych to proces, podczas którego oprócz prostych związków chemicznych takich jak dwutlenek węgla, tlenek węgla czy woda powstaje około 350 innych zidentyfikowanych związków chemicznych zwanych potocznie produktami niepełnego spalania, które są niebezpieczne dla środowiska. Głównie są nimi metale ciężkie np. Pb, Cd, Cr, Zn, które mogą być skutecznie unieszkodliwiane przy wykorzystaniu różnych metod immobilizacji [6].

Immobilizacja jest jednym z fizykochemicznych sposobów unieszkodliwiania, czyli zestania i stabilizacji odpadów klasyfikowanych, jako niebezpieczne. Proces ten polega na chemicznym przekształcaniu odpadów w celu ograniczenia możliwości wmywania się z niego szkodliwych substancji, które występują najczęściej jako związki łatwo rozpuszczalne m.in. chlorki, siarczany, czy inne związki kompleksowe. Dodatkowo może wpływać na zmianę niektórych parametrów fizycznych odpadu, aby poprawić jego wytrzymałość mechaniczną, odporność na pochłanianie zbyt dużych ilości wody czy mrozoodporność [7].

Według analiz literaturowych wyróżnia się następujące procesy immobilizacji:

- e. geopolimeryzację,
- f. cementowanie,
- g. bituminizację,
- h. witrifikację,
- i. inne technologie, tj. Synrock czy Geodur.

Jedną z metod wykorzystywanych do immobilizacji odpadów niebezpiecznych (w tym również radioaktywnych)

jest proces cementowania. Jest on stosowany w ograniczonym zakresie, ze względu na reakcje chemiczne pomiędzy składnikami odpadów, a cementem. Prowadzą one najczęściej do korozji matrycy i wzrostu wymywalności niektórych składników odpadów.

Następnym sposobem jest bituminizacja polegająca na rozpraszaniu odpadów w stopionej masie bitumicznej i fizycznym zamykaniu substancji niebezpiecznych podczas jej zastygania. W procesie otrzymywane są produkty będące odpadami w postaci szlamów z odparowanej wody, które charakteryzują się wysoką łatwopalnością.

Witryfikacja to proces polegający na topieniu odpadów. Powstałe w ten sposób produkty pozwalają w znacznym stopniu zredukować objętość odpadów, zapewnić ich wysoką wytrzymałość mechaniczną, niską toksyczność, czy reaktywność chemiczną. Ze względu na wysoką energochłonność oraz wysokie koszty wykonania instalacji proces ten jest obecnie rzadko stosowany.

Pozostałe z wymienionych powyżej technologii nie są powszechnie używane. Na podstawie artykułu

„Sposoby zagospodarowania popiołów i żużli ze spalarni odpadów” technologia Synrock oparta jest głównie na tytanianie TiO_2 , która używana jest głównie do utylizacji odpadów promieniotwórczych. Natomiast technologia Geodur to kombinacja stechiometrycznie obliczonego przekształcenia chemicznego i przetwarzania fizycznego odpadów połączonego z poprawą właściwości fizycznych produktu końcowego [8].

1.3 Geopolimeryzacja

Geopolimery to klasa nowoczesnych spoiw budowlanych charakteryzująca się nieorganiczną budową na bazie związków składających się z glinu i krzemu. Ponadto posiadają strukturę amorficzną i charakteryzują się specyficznym składem i właściwościami. Badanie ich właściwości rozpoczęto w latach pięćdziesiątych XX wieku, a nazwę nadał im Davidovitsa. Przy zachowaniu odpowiednich warunków geopolimery można wytworzyć dodając do materiału pucolanowego aktywatora alkalicznego. Coraz częściej nazywa się je spoiwami geopolimerowymi wykorzystywanymi do unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych oraz w innych aspektach ochrony środowiska. W przeciwieństwie do tradycyjnych spoiw hydraulicznych otrzymuje się je w wyniku reakcji zwanej geopolimeryzacją [8].

Według J. Mikuły, M. Łacha, D. Mierzwińskiego geopolimeryzacja to proces polegający na roztworzeniu glinokrzemianów, który przebiega w mocno alkalicznych roztworach wodnych. Po wstępnym rozpadzie następuje ich wiązanie - proces polikondensacji - które umożliwia wytworzenie tetraedrów łączących się ze sobą narożami. Tworzą one amorficzne lub subkrystaliczne przestrzenne struktury glinokrzemianowe. Dodatkowo obecność w komorach jednowartościowych kationów Na^+ lub K^+ równoważy ujemny ładunek struktury szkieletowej. Polikondensacja nie jest reakcją samorzutną i może zachodzić jedynie w podwyższonej temperaturze. Najczęściej towarzyszy jej wydzielenie produktu ubocznego - wody. W procesie geopolimeryzacji odpady niebezpieczne są unieszkodliwiane zarówno przez fizyczny proces zamykania pierwiastków w materiale, jak i poprzez „wbudowywanie” ich w powstającą sieć dzięki reakcjom chemicznym [8].

Podstawowe etapy geopolimeryzacji obejmują:

- j. roztwarzanie tlenków glinokrzemianowych w roztworze wodorotlenku sodu lub potasu,
- k. dyfuzję rozpuszczonego glinu i krzemu z powierzchni cząstek do przestrzeni międzycząsteczkowej,
- i. tworzenie się fazy żelu w wyniku polikondensacji pomiędzy dodanym roztworem krzemianu oraz glinem i krzemem, a następnie utwardzanie fazy żelowej [9].

2. Materiały i metody badawcze

Pobierane próbki oznaczono numerami identyfikacyjnymi zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz. U. nr 112, poz. 1206). Do badań wykorzystano odpad o numerze katalogowym: 19 01 12 – żużle i popioły paleniskowe inne niż wymienione w 19 01 11, którego charakterystykę przedstawiono poniżej.

2.1 Żużel paleniskowy- odpad 19 01 12

Otrzymany odpad charakteryzował się różnorodnymi, złożonymi struktur. Występowały w nim głównie zróżnicowane formy morfologiczne o kształcie kulistym i nieregularnym tworzące szkieletowe wykształcenia. Poznanie zawartości, form występowania oraz połączeń występujących w nich pierwiastkach jest podstawą do określenia, które ze składników żużli będą najbardziej narażone na wietrzenie, a w konsekwencji staną się podstawowym źródłem uwalniającym metale ciężkie do środowiska. Ponadto wielkość koncentracji metali może stać się wskazówką podczas prac mających na celu ich wtórny odzysk z odpadów. Skład fizyko-chemiczny odpadu:

- niejednorodna frakcja - od 0 do 20 mm,
- sypki, szorstki, porowaty,
- występowanie nierównomiernych krawędzi,
- barwa: od czarnej do popielatej,
- nie zaobserwowano pylenia, ale wydzieliał się charakterystyczny metaliczny zapach,
- odnotowano śladową ilość szkła i metali [10].



Rys. 2.1.1 Żużel paleniskowy po zmieleniu - odpad 19 01 12 [11]

Badaniami na wymywalność objęto następujące próby:

- (02) żużel po aktywacji M6,9 temp. 80°C (M6,9T80H48),
- (02a) żużel po aktywacji M6,9 temp. 20°C ,
- (1) żużel bez aktywacji, (M6,9T80H48),
- (2) żużel po aktywacji (M8T80H48),
- (3) żużel bez aktywacji (M5T80H48),
- (4) zaprawa cementowa wg PN-EN 480-1.

2.2 Metodyka badań

W ramach badań wykonano następujące testy wymywalności zanieczyszczeń z wyselekcjonowanych próbek geopolimerów z dodatkiem wtórnych odpadów wraz z analizą wyciągu wodnego:

- Oznaczanie kwasowości ogólnej (KP) i mineralnej (Km) w wyciągu wodnym z odpadów według normy PN-EN ISO 9963-1:2001;
- Oznaczanie przewodności elektrycznej właściwej w wyciągu wodnym z odpadów według normy PN-EN 27888:1999;
- Oznaczanie twardości ogólnej oraz stężenia wapnia i magnezu w wyciągu wodnym z odpadów według normy PN-EN ISO 7218:2008;
- Oznaczanie zasadowości mineralnej (Zp) i zasadowości ogólnej (Zm) w wyciągu wodnym z odpadów według normy PN-EN ISO 9963-1:2001;

- Oznaczanie zawartości chlorków w wyciągu wodnym z odpadów według normy PN-EN 196-2:2013-11;
- Oznaczanie zawartości ortofosforanów(V) w wyciągu wodnym z odpadów według normy PN-C-04537-7:1998;
- Oznaczanie zawartości potasu, sodu, wapnia i litu metodą fotometrii płomieniowej w wyciągu wodnym według normy PN-Z-15011-3:2001;
- Oznaczenie pH wyciągu z odpadów według normy PN-EN 13055-2:2006;
- Oznaczanie zawartości siarczanów(VI) w wyciągu wodnym z odpadów według normy PN-ISO 9280:2002.

3. Zestawienie wyników badań i ich analiza

W tabeli 3.1. zestawiono otrzymane rezultaty badań odnośnie wymywalności zanieczyszczeń z badanych prób. Wyniki porównano z próbą dla żużla na bazie, którego wykonano odpowiednio próby geopolimerowe i zaprawy cementowej [11].

Tab.3.1. Wyniki badań wymywalności próbek geopolimerowych zawierających 70% wagowo odpadów i 30% metakaolinu przed i po aktywacji oraz zapraw przed i po aktywacji

Parametr	Symbol	Jednostka	Wymagania	Wynik dla żużla 19 01 12 "Kraków" [11]	02	02a	1	2	3	4
pH	-	-	-	10,7	11,11	12,14	11,46	11,66	11,81	12,17
redox	-	mV	-	-	156	136	130,50	124,5	108,50	99,80
Kwasowość ogólna	K _m	mval/dm ³	-	0	0	0	0	0	0	0
Kwasowość mineralna	K _p	mval/dm ³	-	0	0	0	0	0	0	0
Zasadowość ogólna	Z _m	mval/dm ³	-	1,80	21,3	34,2	8,1	6,73	8,5	1,15
Zasadowość mineralna	Z _p	mval/dm ³	-	2,00	12,05	25,2	7,05	9,8	12	11,35
Twardość ogólna	T _{og}	mg/dm ³	-	-	15	11	10	16	30	96
Zawartość wapnia	X _{Ca}	mg/dm ³	-	-	4	2,4	4	6,4	8	34,4
Zawartość magnezu	X _{Mg}	mg/dm ³	-	-	11	8,6	6	9,6	22	61,6
Fosfor ogólny w odpadach	PO ₄	% ppm	-	3,657%	0,00014 1,38	0,00006 0,586	0,00012 1,24	0,0001 1,04	0,00017 1,72	0,0000 2 0,2
Sód	Na	% ppm	- 800	0,92 9200	0,0577 577,6	0,0946 946,5	0,04667 466,7	0,08075 807,5	0,0910 910,08	0,0284 284,0
Potas	K	% ppm	- 80	0,25 2500	0,0003 3,1	0,0003 3,2	0,00017 1,7	0,00025 2,5	0,00024 2,4	0,00346 34,6
Lit	Li	% ppm	-	0,02 200	0,00003 0,3	0,00007 0,7	0,00002 0,2	0,00004 0,4	0,00002 0,2	0 0
Wapń	Ca	% ppm	-	3,74 37400	0,0159 159,1	0,0225 225,1	0,01376 137,6	0,02057 205,7	0,0220 220,0	0,00885 88,5
Bar	Ba	% ppm	-	0,48 4800	0 0	0 0	0,00024 2,4	0,00016 1,6	0 0	0,00054 5,4

Chlorki	Cl ⁻	g Cl/dm ³	1000***	0,56	0,048	0,035	0,100	0,186	0,218	0,0483
Siarczany (VI)	SO ₄ ²⁻	mg/dm ³ SO ₄	500	471,46	0,0905	0,249	0,419	0,639	0,643	0,233

*** zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego.

Roztwór otrzymany w wyniku wymywania próbki geopolimeru zarówno przed i po aktywacji charakteryzował się odczynem zasadowym. Zmierzona wartość pH dla wszystkich prób geopolimerowych była wyższa od 11,11. Dla zaprawy cementowej pH wynosiło 12,17. Roztwór wyciągu wodnego z odpadu o kodzie 19 01 12 charakteryzował się również odczynem zasadowym, pH 10,7. Wysokie pH potwierdza brak kwasowości ogólnej i kwasowości mineralnej. Stwierdzono zasadowość ogólną (Z_m) i mineralną (Z_p) dla wszystkich badanych wyciągów wodnych.

Badane wyciągi prób geopolimerów charakteryzują się niską twardością ogólną poniżej 30 mg/dm³, niską twardością wapniową poniżej 8 mg/dm³ i niską twardością magnezową poniżej 22 mg/dm³. Kilkukrotnie wyższą twardość ogólną odnotowano dla wyciągu z zaprawy cementowej.

Fosfor jest pierwiastkiem niepożądanym. Zawartość fosforu ogólnego dla wyciągu wodnego z odpadu o kodzie 19 01 12 odnotowano na poziomie 3,657%. Z kolei zawartość fosforu ogólnego w otrzymanych wyciągach wodnych z prób geopolimerowych i zaprawy była bardzo niska poniżej 0,00017%.

W odniesieniu do metali alkalicznych takich jak sód, potas, lit, wapń, bar można stwierdzić, że największą zawartością w badanych wyciągach wodnych z prób geopolimerowych charakteryzował się sód i wapń, a najmniejszą bar i lit. Podobne zjawisko towarzyszyło próbie wyciągu na bazie zaprawy cementowej. Dwie z przebadanych prób o zawartości sodu tj. 946,5 ppm (02a) i 910 ppm (3) nie spełniają wymogów stawianych przez Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. W odniesieniu do potasu wszystkie badane próby spełniają wymagania Rozporządzenia. Odnosząc otrzymane wyniki do wyciągu wodnego z odpadu o kodzie 19 01 12 stwierdzono wielokrotnie mniejsze wartości.

Według Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. wartość dopuszczalna w wyciągu nie powinna przekraczać 1000,00 mg Cl/dm³. W badaniach wykazano zawartość chlorków w wyciągu wodnym na poziomie poniżej 0,7 mg Cl/dm³, tym samym uzyskane wartości mieszczą się w granicach przyjętych przez Rozporządzenie za dopuszczalne.

Siarczany powszechnie występują w środowisku naturalnym. Ich nadmiar może szkodliwie wpływać na środowisko, do którego przedostają się np. ze ściekami przemysłowymi czy kwaśnymi opadami atmosferycznymi. Obecność siarczanów w glebie może doprowadzić do korozji systemów wodociągowych, fundamentów oraz innych elementów budowlanych położonych poniżej poziomu gruntu. W wyciągu z odpadu zawartość siarczanów wynosi 471,46 mg/dm³ SO₄ i nie przekracza dopuszczalnej wartości. W wyciągach wodnych z prób geopolimerowych i zaprawy zawartość siarczanów nie przekracza 1 mg/dm³SO₄.

Tab.3.2. Zawartość metali ciężkich w badanych próbkach

Metal ciężki	Zawartość w badanej próbce (g/ml)
Kadm (Cd)	<0,005
Miedź (Cu)	<0,02
Mangan (Mn)	<0,02
Cynk (Zn)	<0,01
Żelazo (Fe)	<0,04
Nikiel (Ni)	<0,04
Ołów (Pb)	<0,05

Chrom (Cr)	<0,05
Kobalt (Co)	<0,05

Jednym z najbardziej uciążliwych i niebezpiecznych zanieczyszczeń, które mogą znajdować się w środowisku są metale ciężkie. Ich toksyczność powoduje zachwianie równowagi biologicznej i hamuje ważne procesy samooczyszczania się gleb. O tym jak bardzo mobilne są metale ciężkie może decydować kilka czynników. Do najważniejszych z nich należą zmieniające się warunki środowiska, ograniczona dostępność wody oraz nagłe zmiany odczynu gleby. Uwalnianie metali ciężkich do środowiska może następować w wyniku niewłaściwego postępowania z odpadami. Stanowi to zagrożenie dla środowiska naturalnego, szczególnie dla wód podziemnych i gleby [12].

4. Podsumowanie

Gospodarka odpadami nieustannie dąży do jak największej redukcji odpadów na składowiskach. Nie zawsze jest to jednak możliwe, dlatego należy poszukać metody, która umożliwiłaby przetwarzanie odpadów w najbardziej efektywny sposób. Unieszkodliwianie odpadów na każdym etapie powinno być zgodne z obowiązującymi normami, rozporządzeniami jednocześnie powinno być opłacalne ekonomicznie i technologicznie. Przedstawione wymagania mogą zostać spełnione przy zastosowaniu procesu geopolimeryzacji.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że odpady pochodzące ze spalarni odpadów mogą być w bezpieczny sposób zestalane przy wykorzystaniu technologii geopolimerów, a następnie wykorzystywane, jako jedne z podstawowych surowców służących w budownictwie lądowym, czy drogownictwie.

Analizy literaturowe wskazują, że metoda geopolimeryzacji odpadów, w przypadku wielu regionów Polski powinna być stosowana, jako podstawowy sposób ich zagospodarowania. Geopolimeryzacja jest procesem pozytywnym ze względu na stosunkowo niskie koszty oraz możliwość przetwarzania szerokiej gamy i dużej ilości odpadów. Otrzymane odpady nie stanowią zagrożenia dla środowiska i zdrowia ludzi, a dodatkowo mogą być wykorzystane przemysłowo m.in. do uszczelniania składowisk odpadów lub jako osłony betonowe przed promieniowaniem jonizującym. Jej zalety pozwalają przypuszczać, że w najbliższych latach wzrośnie zastosowanie procesu geopolimeryzacji i stanie się ona jednym z wiodących sposobów wykorzystywanych do stabilizacji i unieszkodliwiania odpadów.

Podziękowanie

Publikacja współfinansowana przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach projektu „Politechnika Śląska, jako Centrum Nowoczesnego Kształcenia opartego o badania i innowacje” nr POWR03.05.00-00-Z098/17/00.

Literatura

- [1] Obwieszczenie Marszałka Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 15 marca 2019 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu ustawy o odpadach. Dz.U. 2019 poz. 701. Pozyskano z: <http://prawo.sejm.gov.pl/isap.nsf/DocDetails.xsp?id=WDU20190000701> [dostęp z dn. 02.03.2020 r.];
- [2] Odpady komunalne i utrzymanie czystości i porządku w gminach w 2017 roku. Pozyskano z:
- [3] <https://stat.gov.pl/obszary-tematyczne/infrastruktura-komunalna-nieruchomosci/nieruchomosci-budynki-infrastruktura-komunalna/odpady-komunalne-i-utrzymanie-czystosci-i-porzadku-w-gminach-w-2017-roku,9,1.html> [dostęp z dn. 10.03.2020r.]; Pozyskano z: <https://khk.krakow.pl/pl/ekospalarnia/> [dostęp z dn. 13.03.2020 r.];
- [4] Jaworski T., Kajda-Szcześniak. M.: Badanie składu fizyko-chemicznego żużli z wybranych instalacji termicznego przekształcenia odpadów (ITPOK) w kontekście metod ich zagospodarowania. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2019;

-
- [5] Wielgosiński G., Czerwińska J.: Spalarnie odpadów komunalnych w Polsce. Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Nowa Energia 2019;
- [6] Mierzwiński D., Łach M., Mikuła J.: Alkaliczna obróbka i immobilizacja odpadów wtórnych ze spalarni odpadów. Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków, 2017;
- [7] Fengler M.: Stabilisation and solidification (immobilisation) of hazardous waste from waste incineration plants using the Geodur technology, *Piece Przemysłowe & Kotły*, tom 11-12, strony 38-44, 2012;
- [8] Mierzwiński D., Łach M., Mikuła J.: Sposoby zagospodarowania popiołów i żużli ze spalarni odpadów. Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków, 2017;
- [9] Xu H., Van Deventer J.: The geopolymerisation of aluminosilicate minerals. *International Journal of Mineral Processing*, strony 247-266, czerwiec 2000;
- [10] Jonczy I.: Charakterystyka składu chemicznego żużli konwertorowych i wielkopieczowych. Tom 8. Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin 2013;
- [11] Materiały otrzymane z III edycji projektu PBL;
- [12] Tałałaj I. A.: Uwalnianie metali ciężkich na wybranym składowisku odpadów komunalnych w trakcie roku kalendarzowego, *Politechnika Białostocka*, strony 404–420, 2014.

Sorpcja amoniaku na modyfikowanych materiałach sorpcyjnych

Alicja Matusik¹, Andrzej Krzyżanowski², Bartłomiej Pawlak³

¹Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, adres email: amatusik@student.agh.edu.pl

²Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, adres email: krzyzano@agh.edu.pl

³Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, adres email: bpawlak@agh.edu.pl

Streszczenie

Wraz z rozwojem konsumpcjonizmu i związanym z nim zintensyfikowaniem produkcji przemysłowej oraz rolniczej (zarówno uprawa roślin jak i hodowla zwierząt), zauważono znaczny wzrost niekontrolowanej emisji amoniaku na świecie. W związku ze szkodliwymi właściwościami tego gazu, wciąż szuka się wydajnych sposobów jego usuwania. W niniejszej pracy przedstawiono proces sorpcyjnego wiązania amoniaku na trzech różnych zeolitach: zeolicie wyjściowym (próbka 1), oraz jego dwóch modyfikacjach (próbka 2 i próbka 3). Oczekiwano, że poddane modyfikacji strukturalnej zeolity będą wykazywać lepsze właściwości sorpcyjne niż wyjściowy zeolit. Podstawą do weryfikacji postawionej tezy było wyznaczenie izoterm adsorpcji w celu scharakteryzowania efektywności zachodzących procesów sorpcyjnych w zależności od zastosowanego sorbentu. Wyznaczenie poszczególnych punktów izoterm było możliwe dzięki zastosowaniu manostatu – aparatu do badań sorpcyjnych – skonstruowanego i dostępnego na Wydziale Energetyki i Paliw AGH.

Słowa kluczowe: amoniak, adsorpcja, zeolity, zeolity modyfikowane

Abstract

With the development of consumerism and the associated intensification of industrial and agricultural production (both plant and animal husbandry), a significant increase in uncontrolled ammonia emissions worldwide has been noted. Due to the harmful properties of this gas, efficient means of its removal are still being sought. This paper presents the process of sorption binding of ammonia on three different zeolites: the initial zeolite (sample 1), and its two modifications (sample 2 and sample 3). The structurally modified zeolites were expected to exhibit better sorption properties than the initial zeolite. The basis for verification of this thesis was to determine the adsorption isotherms in order to characterize the efficiency of the sorption processes depending on the sorbent used. Determination of individual isothermal points was possible thanks to the use of a manostat - an apparatus for sorption tests - constructed and available at the Faculty of Energy and Fuels of the AGH University of Science and Technology.

Keywords: ammonia, adsorption, zeolites, modified zeolites

1. Wstęp

Amoniak jest substancją nieorganiczną, składającą się z jednego atomu azotu i trzech atomów wodoru. Działa negatywnie na organizm ludzki; od nieprzyjemnego, duszącego zapachu, przez podrażnienie skóry i błon śluzowych do śmierci (przy zawartości powyżej 5000 ppm). Ostatnimi czasy z niepokojem obserwowany jest wzrost zawartości amoniaku w atmosferze. Zgodnie z przeprowadzonymi w 2001 roku badaniami, roczna emisja amoniaku na świecie wyniosła aż 44,4 milionów ton, z czego ponad 75% emisji lądowej była związana z działalnością rolniczą, na którą składają się:

- hodowla zwierząt – procesy metaboliczne, rozkład fekaliiów,
- uprawa roślin – nawożenie roślinności, wiązanie biologiczne, obumieranie,
- używanie sztucznych nawozów – nawozy soli amonowych, azotanowych [1].
Warto również wspomnieć o pozarolniczych źródłach tego gazu, którymi są:
- działalność bytowa człowieka – metabolizm (amoniak wydobywa się z organizmu na każdym etapie łańcucha pokarmowego), produkcja i konsumpcja żywności, zaleganie i rozkład odpadów oraz fekaliiów,

- źródła biologiczne i dzikie zwierzęta – procesy biologiczne dla roślin i zwierząt przebywających w naturalnych warunkach,
- spalanie paliwa i biomasy – azot zawarty w paliwach, w niesprzyjających warunkach, ulega redukcji do amoniaku i zostaje wyemitowany do atmosfery,
- transport i przemysł – głównie z silników spalających paliwa ropopochodne oraz benzynowych posiadających katalizatory [1].

Mimo iż z amoniakiem mamy do czynienia na co dzień, a jego emisja jest nieunikniona – nie zawsze jest on substancją pożądaną. Zarówno świetnie rozpuszcza się w wodzie, jak i przenika do gleby, dlatego wciąż szuka się wydajnych, tanich oraz ekologicznych sposobów na jego wiązanie i usuwanie. Dla wszystkich kręgowców amoniak występujący w wodzie (głównie pod postacią azotu amonowego) jest wielkim zagrożeniem, ponieważ przez zdolność do depolaryzacji neutronów, prowadzi do obumierania komórek ośrodkowego układu nerwowego [2]. Już niewielkie stężenia jonu NH_4^+ w wodzie mogą prowadzić do śmierci ryb w stawach hodowlanych, ponieważ jego obecność wpływa negatywnie na ilość tlenu w zbiorniku oraz osłabienie wzrostu i odporności stworzeń wodnych [3]. Amoniak zawsze był i będzie produkowany przez człowieka, zwierzęta i naturę, a w konsekwencji coraz więcej amoniaku będzie dostawało się do obiegu. Tyle, ile amoniaku zostanie wyemitowane – tyle samo powróci do wód i gruntów w postaci opadów [1]. Dlatego tak ważne jest, aby kontrolować poziom jego zawartości oraz stosować odpowiednie środki w celu usuwania go zarówno z powietrza, jak i wód. Obecnie znane i praktykowane są różne sposoby usuwania amoniaku. Najbardziej rozpowszechnionymi są: wymiana jonowa, biologiczna nityfikacja oraz sorpcja (w tym adsorpcja) przez wybrane materiały sorpcyjne [3].

Adsorpcja polega na powierzchniowym wiązaniu adsorbentu – gazu lub substancji rozpuszczonej (adsorpcja z roztworu) przez ciało stałe zwane adsorbentem. Cechą charakterystyczną procesu jest gromadzenie się substancji tylko na powierzchni adsorbentu, bez przenikania do jego wnętrza. W trakcie procesu powstaje znaczny wzrost stężenia adsorbowanej substancji w obszarze międzyfazowym w porównaniu do jej stężenia w fazie gazowej (ciekłej) [4].

Procesy sorpcyjne zachodzą dzięki sorbentom, czyli ciałom porowatym o znacznie rozwiniętej powierzchni zewnętrznej, których zadaniem jest pochłonięcie niepożądanych substancji. Pod pojęciem sorbentu ukrywają się zarówno adsorbenty, jak i również absorbenty (w tym przypadku następuje deponowanie substancji pochłanianej w całej objętości sorbentu) [5]. W związku z rosnącą świadomością ekologiczną, narzucanymi przez wiele organizacji rządowych rygorystycznymi warunkami emisji, sorpcyjne procesy usuwania szkodliwych substancji są wykorzystywane coraz częściej. Tym samym sorbenty z roku na rok zaczynają mieć coraz większe znaczenie i znajdują coraz szersze zastosowanie w przemyśle [6].

Sorbentami, których skuteczność badano w procesie sorpcji amoniaku były zeolit oraz dwie jego chemiczne modyfikacje.

Zeolity to związki glinokrzemianowe o budowie krystalicznej, zaliczane do sorbentów pochodzenia nieorganicznego [7]. Podstawą każdego typu zeolitu jest układ składający się z tetraedrycznych struktur SiO_4 oraz AlO_4 , których połączenie jest możliwe dzięki wspólnym atomom tlenu [7]. Z pojedynczych konstrukcji, nazywanych pierwotnymi jednostkami strukturalnymi (PBU), powstają formy SBU, czyli drugorzędowe jednostki budowy [7]. Aby powstał trójwymiarowy zeolit, następuje scalanie jednostek SBU. Przeróżne umiejscowienie tych jednostek tworzy wewnętrzny, unikatowy dla danego zeolitu rozkład kanałów i porów (jego teksturę) [7].

Zeolity posiadają wysokorozwiniętą teksturę, której jednym z parametrów jest powierzchnia właściwa – może ona osiągać wartości nawet setek metrów kwadratowych na zaledwie gram substancji. Z tego względu substancje te świetnie sprawdzają się jako sorbenty bądź materiały jonowymiennie [8]. Szczególną cechą, która wyróżnia je na tle innych materiałów sorpcyjnych, jest powtarzający się oraz regularny kształt porów, których rozmiary zawierają się w granicach od 0,3 do 0,15 nm. Dzięki tym cechom zeolity nazywane są sitami molekularnymi - pozwalają na selektywny rozdział składników mieszanin gazu, poprzez wykorzystanie różnicy w aktywnych średnicach molekuł gazu [8].

Nieustannie prowadzi się badania polegające na modyfikacji struktury zeolitów w celu nadania im jak najlepszych właściwości sorpcyjnych, jonowymiennych bądź selektywnych. Przykładami takich działań, zmieniających pierwotne właściwości zeolitów mogą być:

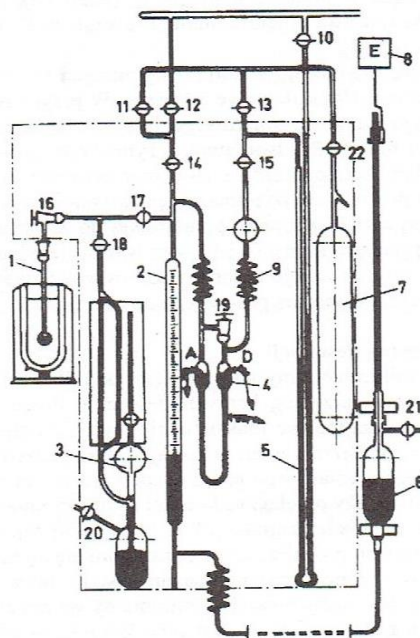
- dealuminacja, czyli usunięcie glinu ze struktury tetraedru i przeniesienie go poza sieć za pomocą pary wodnej bądź kwasu,
- substytucja izomorficzna, polegająca na zastąpieniu w składzie zeolitu glinu lub krzemu pożądanym pierwiastkiem; procesy takie zachodzą przykładowo w trakcie hydrotermalnej syntezy,
- impregnacja, czyli proces związany z wprowadzeniem na powierzchnię zeolitu konkretnej substancji, której zadaniem jest modyfikacja powierzchniowych centrów adsorpcyjnych,
- enkapsulacja, opierająca się na wprowadzeniu na stałe do struktury zeolitu (do wnętrza kanału lub komory) innego związku chemicznego. Dzięki tej przemianie może powstać układ o zupełnie odmiennych właściwościach aniżeli zeolit wyjściowy [7].

2. Część eksperymentalna

2.1 Aparatura pomiarowa

Manostat sorpcyjny, za pomocą którego dokonywane były pomiary, zbudowany jest z następujących elementów: ampułki pomiarowej (1), kalibrowanej biurety gazowej (2), manometru Mc Leoda do pomiarów punktów izotermi adsorpcji w zakresie małych ciśnień (3), czujnika kontaktowego sterującego przekaźnikiem elektromagnetycznym (4), manometru rtęciowego (5), automatycznego zaworu dozującego rtęć do biurety gazowej (6), zbiornika z adsorbentem (7), elektromagnesu (8), spirali szklanych umożliwiających nastawienie czujnika (9) oraz kranów próżniowych (10-22) [9].

W przypadku aparatury wykorzystanej do badań, manostat występował w wersji czterostanowiskowej. Umożliwia to wykonywanie w jednym czasie badania sorpcji aż na czterech sorbentach. Do celów niniejszej pracy wykorzystano jedynie trzy stanowiska. Poniżej przedstawiono schemat pojedynczego manostatu.



Rys.2.1 Schemat pojedynczego manostatu sorpcyjnego [9]

2.2 Czynności przygotowawcze

Do ampulek pomiarowych odważono po 0,5 g badanych substancji, w kolejności: do ampułki 1 - zeolit wyjściowy (próbka 1), do ampułki 2 zeolit modyfikowany (a) - próbka 2, do ampułki 3 - zeolit modyfikowany (b) oznaczony jako próbka 3. Tak przygotowane próbki poddano procesowi odgazowania do ciśnienia 10^{-5} mmHg. Gdy układ osiągnął zadane ciśnienie, nastąpiło zamknięcie zaworów: 16, 14 i 12. Następnie, dzięki otwarciu zaworów 22 i 13, do układu rozpoczęto wprowadzanie adsorbentu (amoniaku), aż do osiągnięcia zadanego ciśnienia, pomiar którego był możliwy dzięki zastosowaniu manometru rtęciowego (oznaczonego 5). Kolejnym ważnym krokiem było wyregulowanie czujnika kontaktowego (4) przy otwartym zaworze 19. Należało tego dokonać w taki sposób, aby menisk cieczy w prawym zasobniku (oznaczonym na schemacie D) minimalnie stykał się z drutem kontaktowym. Zamknięto zawór 19, a po uruchomieniu części elektrycznej - aparat rozpoczął pracę związaną z ustaleniem stanu wyjściowego dla pomiaru adsorpcji [9].

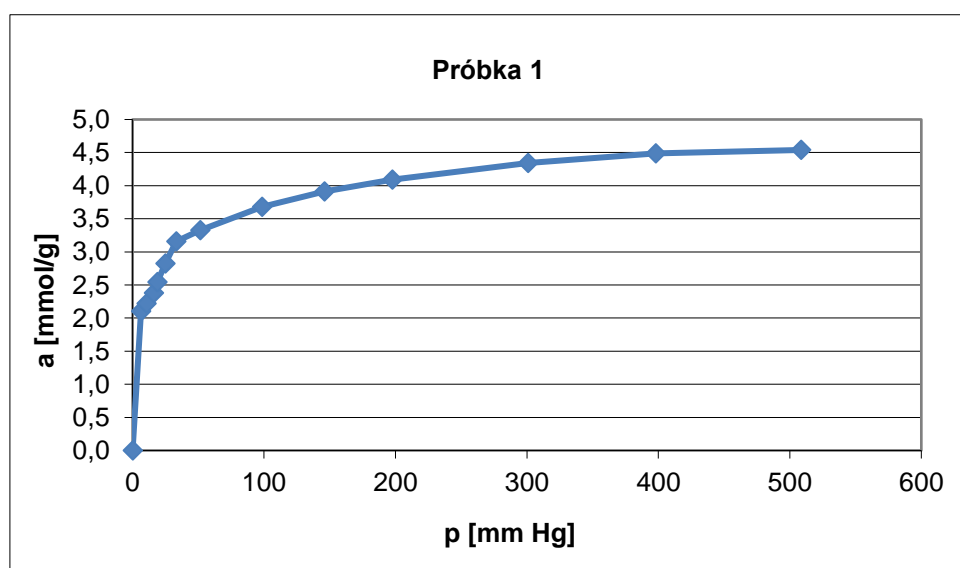
2.3 Przeprowadzenie pomiarów

Pomiar rozpoczęto dzięki odkręceniu zaworu 16, znajdującego się przy ampułce z adsorbentem. W tym momencie rozpoczyna się proces adsorpcji amoniaku przez badaną próbkę. Gaz adsorbuje się na powierzchni adsorbentu – tym samym jego ilość w układzie maleje. W chwili spadku ciśnienia w układzie, następuje kontakt drutu z meniskiem rtęci. Stan ten powoduje przekazanie informacji (sygnał elektryczny) do zaworu doprowadzającego rtęć do biurety i jego otwarcie [9]. W wyniku tego rtęć napływa do biurety w określonej ilości, wyrównując ciśnienie do pierwotnie zadanego. Pomiar przeprowadza się do momentu ustalenia stanu równowagi przy zadanym ciśnieniu. W zależności od właściwości samej próbki i jej masy zazwyczaj konieczne jest kilkukrotne napełnianie biurety (oznaczonej 2) adsorbentem. Ilość zaadsorbowanego amoniaku (pod określonym ciśnieniem) wyznacza się poprzez przeliczenie różnicy wysokości rtęci przed i po adsorpcji na objętość gazu w warunkach pomiaru, a dalej na ilość moli przypadającą na jednostkę masy sorbentu [9].

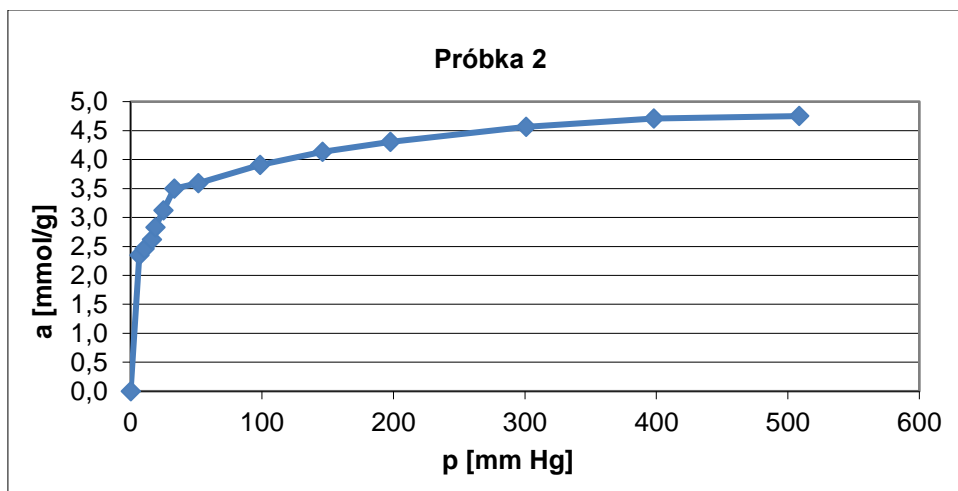
Pomiary były prowadzone dla trzech próbek (1, 2 oraz 3) jednocześnie dzięki budowie wielostanowiskowej manostatu. Wszystkie wyżej wymienione czynności były wykonywane równocześnie dla trzech analogicznych układów, różniących się jedynie próbką adsorbentu.

3. Opracowanie wyników i ich interpretacja

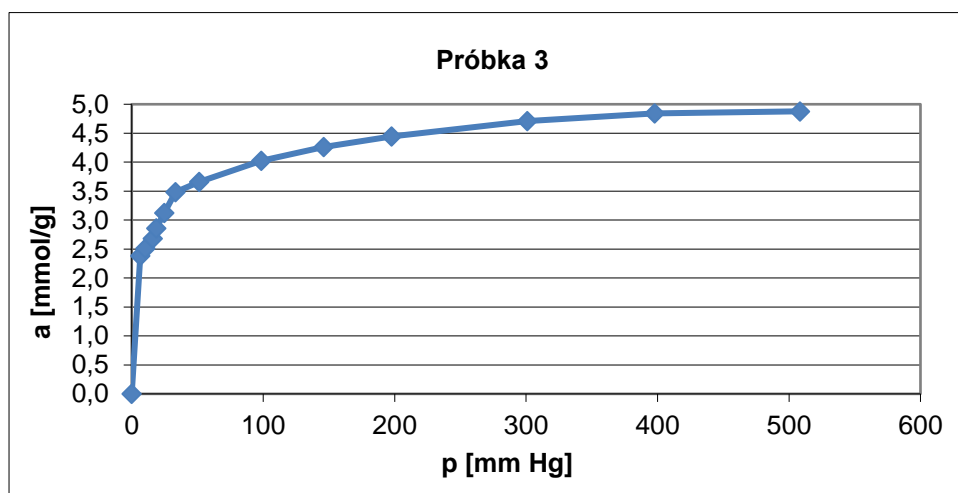
Wyniki przeprowadzonych badań adsorpcji amoniaku na badanych próbkach, po obliczeniu wielkości adsorpcji (a [mmol/g]), przedstawiono za pomocą izoterm (temperatura pomiaru 25°C).



Rys. 3.1 Izoterma adsorpcji dla próbki 1 – zeolit wyjściowy

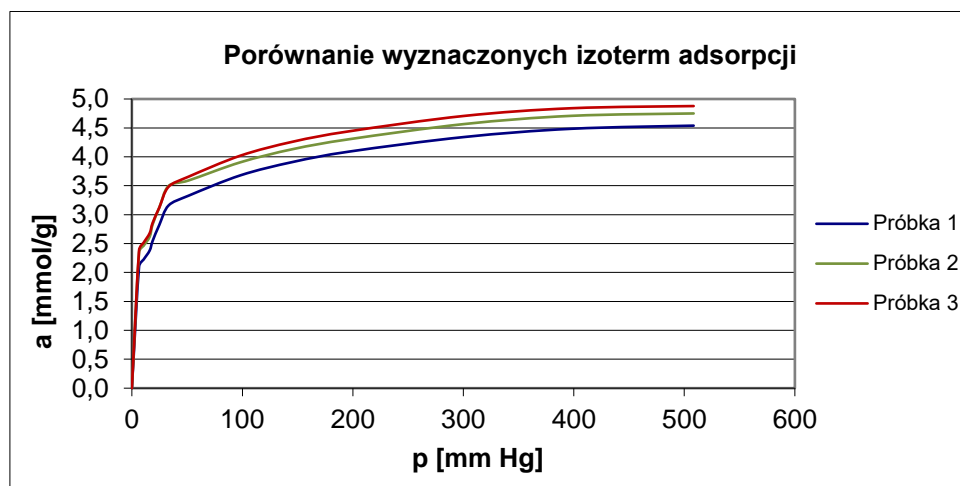


Rys. 3.2 Izoterma adsorpcji dla próbki 2 – modyfikat (a) zeolitu wyjściowego



Rys. 3.3 Izoterma adsorpcji dla próbki 3 – modyfikat (b) zeolitu wyjściowego

W celu podsumowania otrzymanych wyników i porównania izoterm, sporządzono wykres zbiorczy przedstawiający trzy otrzymane izotermy:



Rys. 3.4 Izotermy adsorpcji badanych próbek

Przebieg izoterm dla trzech zeolitów jest bardzo podobny. W zakresie niskich ciśnień (0 - 10 [mmHg]) izotermy nakładają się na siebie - następuje gwałtowny wzrost adsorpcji, który można dostrzec na rysunku 3.1, 3.2 oraz 3.3 i jest to zjawisko charakterystyczne dla niskich wartości ciśnienia. Kolejno dla każdej z próbek zauważalny jest uskok, którego przyczyną może być niedoczekanie stanu równowagi bądź niezachowanie warunku izotermiczności pomiaru. Następnie, wraz z dalszym wzrostem ciśnienia, pomiędzy zeolitami dostrzeżono niewielką, ale występującą różnicę pomiędzy ilością zaadsorbowanego amoniaku. Najmniejszymi zdolnościami adsorpcyjnymi wykazał się zeolit wyjściowy (próbka 1), a najwyższymi – modyfikat b zeolitu wyjściowego będący próbka 3. Taka korelacja pomiędzy izotermami wynika z przeprowadzonych modyfikacji zeolitu - możliwym jest, że podczas transformacji struktury zeolitu nastąpiło wprowadzenie na powierzchnię zeolitu dodatkowych, aktywnych centrów adsorpcyjnych. Zapewne centra te posiadały charakter centrów kwasowych (Brönsteda lub Lewisa) – gdyż takie są aktywne w procesie sorpcji substancji o charakterze zasadowym do jakich należy amoniak. Taka modyfikacja tłumaczyłaby wzrost zdolności sorpcyjnych materiału.

4. Podsumowanie

Zgodnie z założeniami, modyfikacje pierwotnej struktury zeolitu wyjściowego spowodowały niewielki ale zauważalny wzrost zdolności sorpcyjnych tego materiału. Aby dokładniej zrozumieć mechanizm i przyczynę zmian ilości zaadsorbowanego amoniaku, należałoby przeprowadzić dalsze badania dotyczące struktury użytych zeolitów, ich tekstury oraz sposobu deponowania na powierzchni materiałów użytych na etapie modyfikacji.

Literatura

- [1] Sapek A., Nierolnicze źródła emisji amoniaku do atmosfery, Instytut Technologiczno-Przyrodniczy w Falentach, 2013, 2013 (IV–VI). T. 13. Z. 2 (42)
- [2] Franus W., Wdowin M., Removal of ammonium ions by selected natural and synthetic zeolites, Gospodarka surowcami mineralnymi, Tom 26, Zeszyt 10, 2010
- [3] Emadi H., Nezhad J.E., Pourbagher H., In vitro Comparison of Zeolite (Clinoptilolite) and Activated Carbon as Ammonia Absorbants in Fish Culture, Naga, The WorldFish Center, tom 24(1/2), strony 18-20
- [4] Nodzeński A., Baran P., Kreiner K., Orzechowska-Zięba A., Eksperymentalna chemia fizyczna, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków 2007
- [5] Wilczyński T., Sorbenty. Podział i kryteria doboru, Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza, Wydanie 2,3,4/2006, Wydawnictwo Centrum Naukowo-Badawczego Ochrony Przeciwożarowej
- [6] Nejmark I.J., Syntetyczne adsorbenty mineralne, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1988

-
- [7] Łukarska M.H., Synteza i charakterystyka kompozytów zawierających barwniki organiczne uwięzione w sitach molekularnych, Uniwersytet Adama Mickiewicza w Poznaniu, Poznań 2015
 - [8] Suhecki T.T., Zeolity z popiołów lotnych. Otrzymywanie i aplikacje w inżynierii środowiska, Zakład Narodowy im. Ossolińskich - Wydawnictwo Wrocław, Wrocław 2005
 - [9] Klinik J., Tekstura porowatych ciał stałych, Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica w Krakowie, Kraków 2000

Ocena możliwości stosowania PET, jako dodatek do betonu w kontekście gospodarki o obiegu zamkniętym

Brzeska Anita¹, Curyło Beata¹, Mohamed Alwaeli², Tomasz Ponikiewski³, Krzysztof Musiol⁴

¹Politechnika Śląska, adres email: anitabrzeska0@gmail.com, beatcur431@student.polsl.pl

²Politechnika Śląska, adres email: mohamed.alwaeli@polsl.pl,

³Politechnika Śląska, adres email: tomasz.ponikiewski@polsl.pl,

⁴Politechnika Śląska, adres email: krzysztof.musiol@polsl.pl,

Streszczenie

Beton jest najważniejszym i wciąż najczęściej stosowanym materiałem budowlanym, jest drugą, po wodzie, najczęściej zużywanym materiałem na Ziemi, z globalną produkcją ponad 25 gigaton rocznie [1], co ma niekorzystny wpływ na środowisko.

Kruszywa stosowane w produkcji betonu pochodzą głównie ze źródeł naturalnych, co prowadzi do ich deficytu. W ostatnim czasie pojawiła się możliwość wykorzystania, jako kruszywa płatków, żywicy bądź włókien politetrafluorku etylenu z uwagi na jego ogromne ilości w strumieniach odpadów i problem z zagospodarowaniem. W niniejszych badaniach przeprowadzono analizę ekologiczną cyklu życia produkcji betonu w zależności od stosowanego kruszywa wraz z zamiennikami. Porównano także otrzymane właściwości betonów do efektu ich oddziaływania na środowisko, w celu oceny rzeczywistych korzyści i zagrożeń.

Słowa kluczowe: Słowa kluczowe: beton, zielony beton, odpady PET, kruszywa alternatywne

Abstract

Concrete is the most important and still most commonly used building materials, it is the second most-consumed material on Earth, after water, with a global production of more than 25 gigatons per year [1] which has a negative impact on the environment. Aggregates used in concrete production mostly come from natural sources leading to their deficit. Recently, it has become possible to use polyethylene terephthalate flakes, resin or fibers as aggregate due to its huge amounts in waste streams and the problem of management. In this study, an ecological analysis of the life cycle of concrete production was carried out depending on the used aggregates with or without substitutes. The obtained concrete properties were also compared to the effect of their impact on the environment, in order to assess the actual benefits and threats.

Keywords: concrete, green concrete, PET waste, alternative aggregates

1. Wstęp

Wzrastająca liczba ludności, urbanizacja i rozwój gospodarczy, szczególnie w krajach rozwijających się powoduje, że wytwarzanie odpadów gwałtownie wzrasta. Odpowiednie gospodarowanie odpadami ochronie środowiska i regeneracji światowych zasobów naturalnych. Z tego powodu należy stworzyć politykę zrównoważonego rozwoju skupiającą się na jak najlepszym poziomie ochrony środowiska, a także wydajności ekonomicznej i akceptacji społecznej.

Zwiększone zużycie materiałów z powodu urbanizacji i wzrostu liczby ludności doprowadziło do szybkiego wyczerpania zasobów naturalnych, w tym energii i surowców. Dodatkowo, wraz ze wzrostem produkcji powstaje znaczna ilość odpadów, a odpady te negatywnie wpływają na środowisko.

Obecnie istnieje duże zainteresowanie wdrażaniem idei gospodarki o obiegu zamkniętym oraz poszukiwaniem optymalnych metod gospodarki odpadami pod względem surowców i energii. Gospodarka o obiegu zamkniętym

stała się światowym trendem i jedynym sposobem na zrównoważony rozwój gospodarczy. Jak wiadomo recykling jest podstawowym elementem gospodarki o obiegu zamkniętym. Dlatego różne rodzaje odpadów poddaje się recyklingowi, jako zamiennik drobnych kruszyw w technologii betonu. Szacuje się, że w skali światowej zużywa się rocznie ponad 20 miliardów ton naturalnych kruszyw [2]. W celu ograniczenia zużycia naturalnego kruszywa, sztucznie wytwarzane kruszywo i niektóre odpady przemysłowe mogą być stosowane, jako alternatywa.

Kruszywo jest jednym z głównych składników (do 70% objętościowych) w betonie i ma zasadniczy wpływ na właściwości betonu [3]. Recykling odpadów, jako zamiennik naturalnego kruszywa jest najlepszą zrównoważoną metodą, która zapobiega składowaniu i innym ogólnym zanieczyszczeniom środowiska. Zatem opracowanie skutecznego podejścia do recyklingu odpadów pomoże znaleźć alternatywne sposoby ochrony środowiska.

W ostatnich latach podjęto szeroko zakrojone badania mające na celu recykling odpadów w celu ewentualnego wykorzystania w produkcji wyrobów betonowych w celu ograniczenia zanieczyszczenia, ale także sprawdzeniu właściwości betonu wyprodukowanego przy użyciu odpadów frakcji PET. Utylizacja odpadów w technologii betonu ma wiele do zaoferowania, jeśli chodzi o pomoc w osiągnięciu celów gospodarki o obiegu zamkniętym.

Politereftalan etylenu w gospodarce

Ze względu na rodzaj polimeru można wskazać ich udziały w całości produkcji tworzyw sztucznych, dla PET w Polsce wynosiło ponad 170 tysięcy ton z czego 150 było zużyte do produkcji opakowań [5].

22 maja 2018 r. państwa członkowskie UE przyjęły pakiet dyrektyw odpadowych, którego celem jest transformacja modelu gospodarczego z linearnego na cyrkularny. W ramach dyrektyw zdefiniowano metodologię pomiaru odzysku i recyklingu:

- Zwiększono poziomy recyklingu do osiągnięcia w przyszłości: Opakowania z tworzyw sztucznych: 50% do 2025, 55% do 2030 oraz wprowadzono zakaz składowania odpadów komunalnych zebranych selektywnie
- W 2035 roku tylko 10% odpadów komunalnych może być składowane [6].

2. Implementacja GOZ w sektorze budownictwa

Wyzwania i problemy sektora budowlanego w kontekście przejścia na gospodarkę o obiegu zamkniętym [7-8]:

- kryzys piaskowy
- wciąż rosnący sektor budowlany
- spodziewane znaczne zwiększenie popytu na materiały budowlane
- wpływ na środowisko w zakresie produkcji materiałów budowlanych i ich przetwarzanie, szczególnie z powodu zużycia energii
- niska efektywność materiałowa Rekomendacje [7-8]:
- załagodzenie skutków gospodarczych wynikających z nadmiernej eksploatacji środowiska naturalnego,
- podejście holistyczne, angażujące wszystkie ogniwa łańcucha dostaw, na wszystkich etapach cyklu życia wyrobu,
- optymalizacja wydajności materiałów w celu zminimalizowania wpływu na środowisko wynikającego z wykorzystania materiałów i wytwarzania odpadów bez uszczerbku dla stabilności strukturalnej budynku, trwałości lub żywotności użytkowej budynku,
- budowanie strategii efektywności materiałowej.

3. Wpływ środowiskowy

W ocenie środowiskowej zastosowano oprogramowanie SimaPro, które jest zaawansowanym narzędziem o wszechstronnym zastosowaniu w kontekście oceny wpływu na środowisko produktów i procesów.

Zastosowane metody:

ReCiPe to metoda oceny wpływu (LCIA) w LCA. Ocena wpływu cyklu życia (LCIA) przekłada emisje i wydobycie zasobów na ograniczoną liczbę siły oddziaływania na środowisko za pomocą tak zwanych czynników charakteryzujących.

Istnieją dwa główne sposoby uzyskiwania czynników charakteryzujących, tj. na poziomie punktu środkowego i na poziomie punktu końcowego. ReCiPe oblicza:

- 18 wskaźników punktu środkowego
- 3 wskaźniki punktu końcowego

Wskaźniki punktu środkowego koncentrują się na pojedynczych problemach środowiskowych, na przykład zmianie klimatu lub zakwaszeniu. Wskaźniki punktu końcowego pokazują wpływ na środowisko na trzech wyższych poziomach agregacji, stanowiących wpływ na zdrowie ludzi, różnorodność biologiczną i niedobór zasobów.

Konwersja punktów środkowych na punkty końcowe upraszcza interpretację wyników LCIA [9].

IPCC GWP – opisuje potencjał tworzenia efektu cieplarnianego (GWP, z ang. global warming potential) – wskaźnik służący do ilościowej oceny wpływu danej substancji na efekt cieplarniany. Porównuje ilość ciepła zatrzymanego przez określoną masę gazu do ilości ciepła zatrzymanego przez podobną masę dwutlenku węgla. GWP jest przeliczany dla określonego przedziału czasu, zwykle 20, 100 lub 500 lat [10].

Użyte jednostki [11]:

DALY – stosowana do określenia stanu zdrowia danego społeczeństwa. Wyraża łącznie lata życia utracone wskutek przedwczesnej śmierci bądź uszczerbku na zdrowiu w wyniku urazu lub choroby.

Species.yr - określa utratę lokalnych gatunków zintegrowanych w czasie (rok przeżycia danego gatunku) na skutek oddziaływań na ekosystem takich czynników jak: zmiany klimatyczne, zakwaszenie lądowe, eutrofizacja, słodkowodna, ekotoksyczność lądowa, ekotoksyczność wody słodkiej, ekotoksyczność dla środowiska morskiego, zajęciem gruntów rolnych, zajęcie terenów miejskich i naturalne przekształcaniem gruntów.

\$ - koszt zużycia paliw kopalnych i surowców metalicznych.

Zakres danych i ramy systemu

Produkcja betonu z wykorzystaniem standardowego kruszywa, którym jest piasek oraz wykorzystaniem płatków PET wymaga wielu zasobów, takich jak urządzenia do transportu i przeróbki, energię elektryczną, wodę oraz zagospodarowanie i naruszanie gruntów. Emituje się także znaczne ilości zanieczyszczeń do powietrza i wytwarza ścieki o różnym stopniu zanieczyszczenia.

Ze względu na znaczne podobieństwo wykorzystanych zasobów w obu procesach produkcji, w celu uproszczenia analizy wykorzystano różnice w ilości i rodzaju zużywanego kruszywa. Różnice w zużyciu i morfologii badanych betonów wskazano w tabeli 1.

Tab 1. Zużycie surowców do produkcji betonu według składu morfologicznego w skali 1 roku.

Surowiec	Beton referencyjny bez udziału płatków PET	2% udział płatków PET	5% udział płatków PET	10% udział płatków PET
Jednostka	Mg/rok			
Kruszywo frakcji 2-8 mm	10 000	9330,4	8326	6 652
Kruszywo frakcji 8-16 mm	11 000	10 985,60	10 964	10 928
Piaski frakcji 0,1- 0,2 mm	15 000	14 964	14 910	14 820
Płatki PET frakcji 2-8 mm	0	669,6	1674	3348
Płatki PET frakcji 8-16 mm	0	14,4	36	72
Płatki PET frakcji 0,1- 0,2 mm	0	36	90	180
Cementy	70 000	70 000	70 000	70 000
Suma PET	0	720	1 800	3 600
Suma kruszyw	36 000	35 280	34 200	32 400

4. Analizy LCA

Analiza cyklu życia uwzględniała wpływ ilościowego zużycia kruszywa i płatków PET dla danych rodzajów betonu w czasie 1 roku przy produkcji wynoszącej 20 000 m³. Korzystając z bazy danych zastosowano następujące pozycje kruszyw w zmiennych proporcjach (0%, 2%, 5% i 10% płatków PET.):

- Sand {GLO}| market for | Alloc Def, U
- PET (amorphous) E

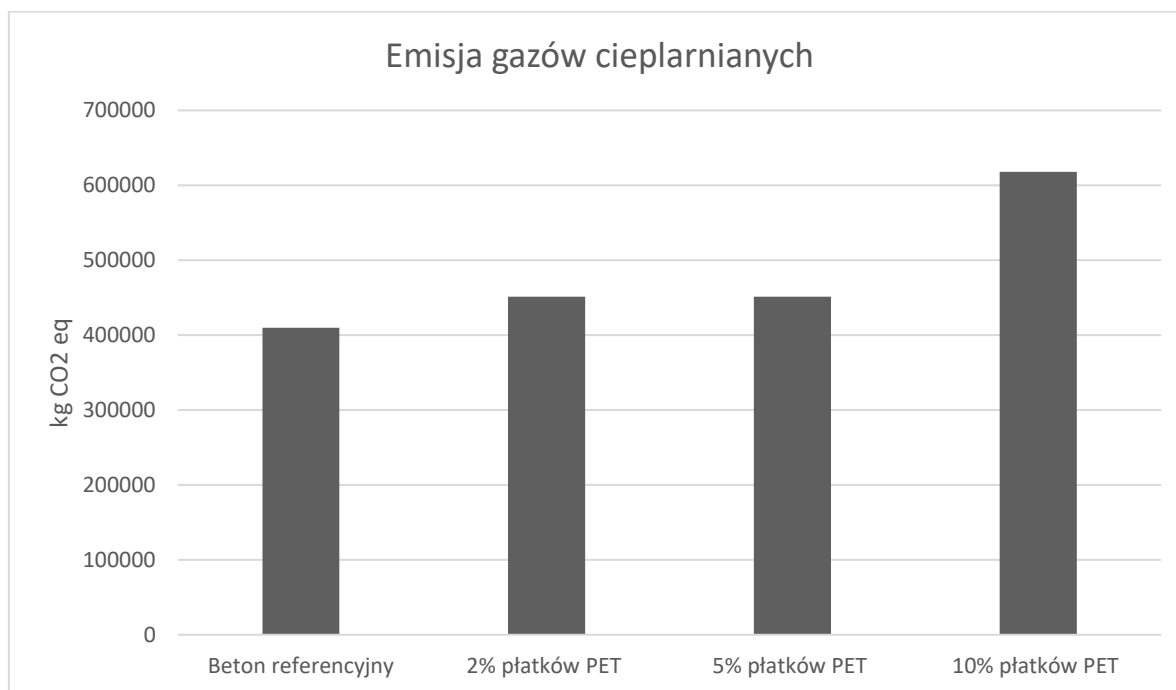
Analizę sporządzono na podstawie poniższych wskaźników wpływu:

- emisja gazów cieplarnianych, wyrażoną w jednostce ekwiwalentu wyemitowanego CO²,
- konsumpcja wody, wyrażona w m³,
- zagospodarowanie terenu, jako ekwiwalent powierzchni w m³ przeznaczonej do upraw rolnych,
- zużycie zasobów kopalnych, wyrażone jako koszt surowców w \$,
- zużycie zasobów mineralnych, wyrażone jako koszt surowców w \$.

Sprawdzono także jak zmienia się wpływ danej mieszanki betonu w perspektywie 100 lat (metoda IPCC GWP 100Y).

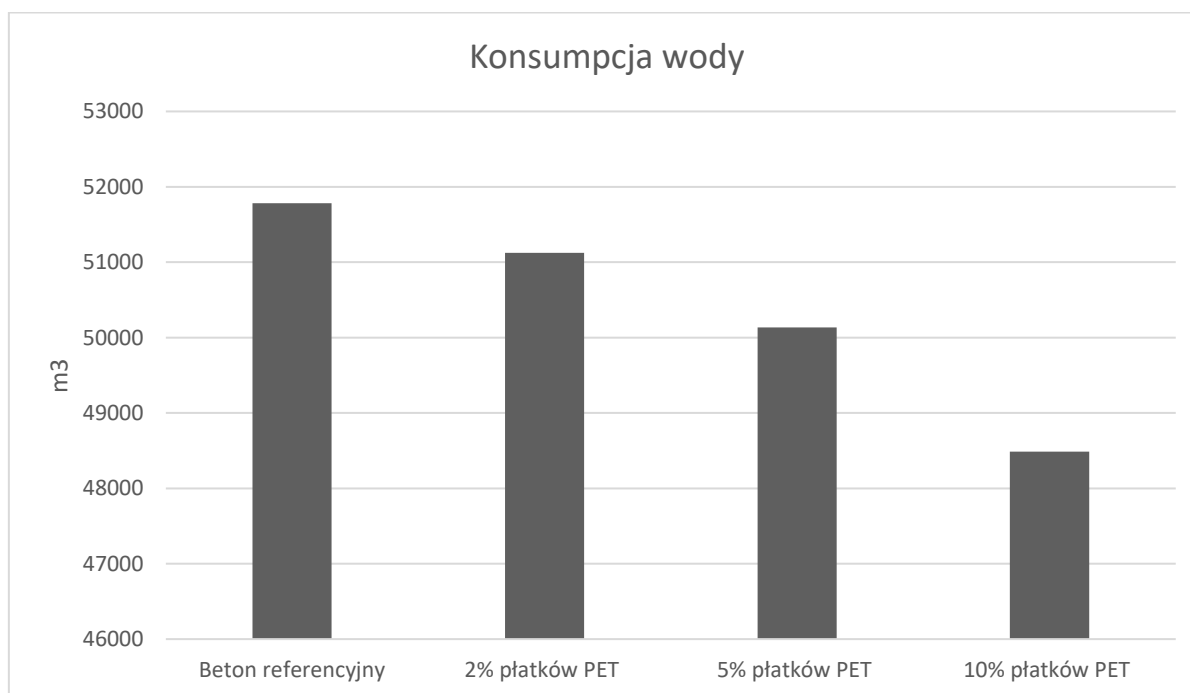
Wyniki metodą Recipe

Z wykresu (Rysunek 1) wynika, że, dodatek płatków PET wpływa negatywnie na efekt cieplarniany, powodując większą emisję ekwiwalentu CO². Dodatek 10% tworzyw sztucznych powoduje aż o ponad 30% zwiększenie emisji gazów cieplarnianych w porównaniu do betonu referencyjnego.



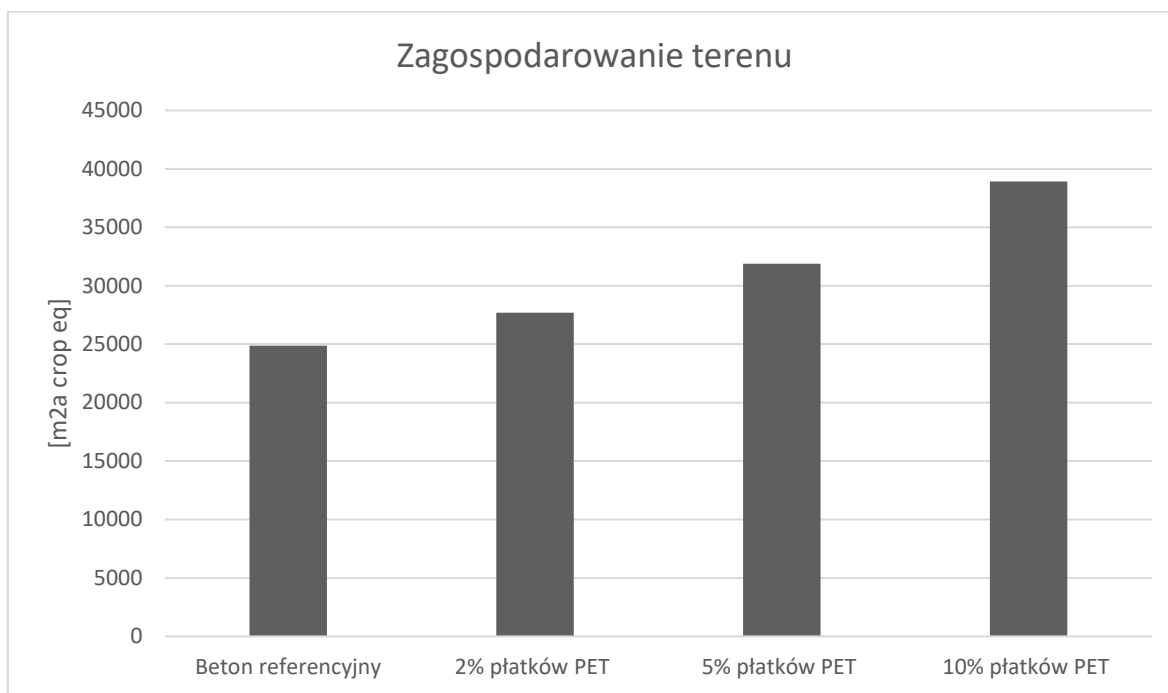
Rys 1. Podsumowanie wyników pod względem emisji gazów cieplarnianych.

Dodatek płatków PET wpływa na zmniejszenie konsumpcji wody - wraz ze wzrostem dodatku tworzyw sztucznych ta tendencja rośnie. Zużycie wody spada z 51 783,43 m³ dla betonu referencyjnego do 48 488,13 m³ dla betonu z 10% dodatkiem PET przy produkcji betonu 20 000 m³ na rok.



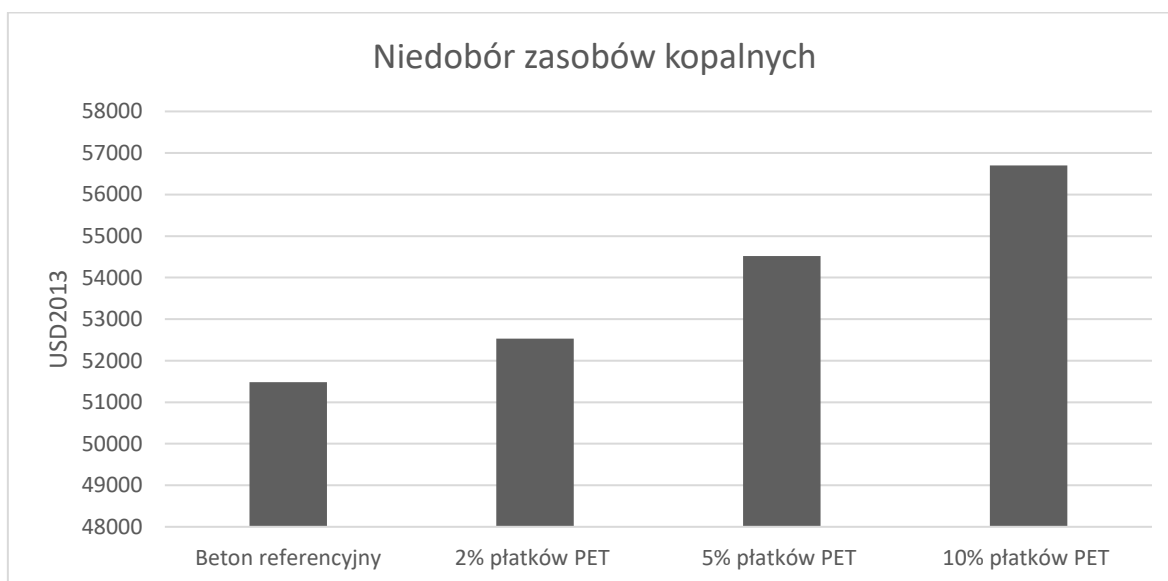
Rys 2. Podsumowanie wyników pod względem konsumpcji wody.

Zwiększony dodatek płatków PET wpływa niekorzystnie na zagospodarowanie terenu, czego skutkiem może być zmniejszona dostępność gruntów pod uprawy rolne (Rysunek 3).



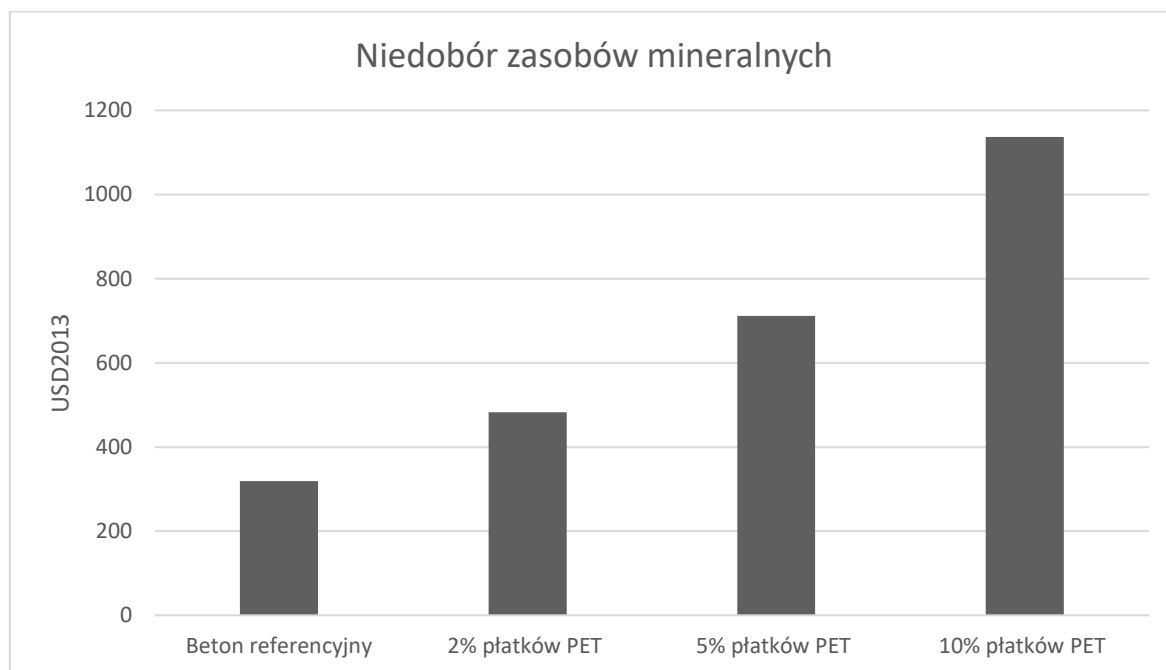
Rys 3. Podsumowanie wyników pod względem zużycia zagospodarowanych terenów.

Z wykresu (Rysunek 4) wynika, że wraz ze wzrostem użycia płatków PET w betonie wzrastają koszty pozyskania paliw kopalnych. Koszt ten wzrasta o ponad 9% w porównaniu z betonem bez płatków i betonem ich 10% zawartością.



Rys 4. Podsumowanie wyników pod względem wpływu na niedobór zasobów kopalnych..

Wykres (Rysunek 5) wyraźnie wskazuje, że dodatek płatków PET wpływa niekorzystnie na niedobór zasobów mineralnych. Dodanie 10% objętościowo płatków PET zwiększa koszty pozyskania tych zasobów ponad trzykrotnie w porównaniu z betonem referencyjnym, bez dodatku tworzyw sztucznych.



Rys 5. Podsumowanie wyników pod względem wpływu na niedobór zasobów mineralnych..

Wyniki metodą IPCC GWP 100y

Z zestawienia zastosowanych materiałów w tabeli 2. wynika, że w określonym przedziale tj.100 lat wraz z zwiększonym dodatkiem płatków PET do mieszanki betonu wzrasta negatywny potencjał efektu cieplarnianego.

Tab 2. Wyniki zbiorcze analizy LCA metodą IPCC GWP 100y dla betonu z różną zawartością płatków PET.

Zastosowany materiał	Unit	Kruszywo	Płatki PET	Total
Referencyjny	kg CO ² eq	417040,84	0	425551,88
Zawartość płatków PET 2%	kg CO ² eq	417040,84	72342,42	489383,26
Zawartość płatków PET 5%	kg CO ² eq	404274,28	180856,05	585130,33
Zawartość płatków PET 10%	kg CO ² eq	382996,69	361712,10	744708,79

5. Wpływ zamiennika na właściwości betonu

Dodatki tworzyw sztucznych w tym PET mają pozytywny, jak i negatywny wpływ na właściwości betonu w zależności od rodzaju i sposobu przygotowania danego odpadu oraz użytych proporcji.

Zbadanym pozytywnym efektem dodatku płatków, włókien bądź żywicy PET są:

- zmniejszenie ciężaru betonu [12], [47],
- odporność na oddziaływanie środowiska agresywnego [13], [49],
- zwiększona odporność na uderzenia [13], [49].

Natomiast negatywnymi skutkami dodatku PET do betonu są:

- degradacja PET w betonie [12], [47],
- wzrost porowatości [12], [47],
- słaba kohezja na granicy zaczyn-PET [14], [18]

6. Podsumowanie

W ostatnich latach wiele badań skupiło na sprawdzenia właściwości betonu, który zawiera w pewnej części tworzywa sztuczne. Większość z nich stawia negatywne wnioski.. Według licznej literatury, dodatek PET redukuje wytrzymałość i pogarsza parametry wraz ze wzrostem ilości stosowanych odpadów [15-20].

Analizując wyniki pozyskane przy użyciu oprogramowania SimaPro, beton wykonany przy użyciu płatków PET z recyklingu wypada gorzej i tendencja ta wzrasta wraz z zwiększoną ilością dodatku PET. Jediną kategorią wpływu, w której wpływ betonu z płatkami PET kształtuje się pozytywnie to konsumpcja wody.

W związku z tym nie stwierdzono oczekiwanego pozytywnego wpływu na środowisko poprzez zastosowanie odpadowych płatków PET do betonu, jako zamiennika. Ponadto nie ma dowodów na to, że ten beton jest porównywalny pod względem właściwości mechanicznych i trwałości tradycyjnemu betonowi, a wiele badań wskazuje inaczej [21-22]. Jednak sektor budownictwa może nadal mieć dobrą opcję wykorzystania odpadowego PET, a rozwiązania alternatywne należy odpowiednio przeanalizować przy użyciu odpowiedniej metodologii. Na przykład LCA przy zwiększonym zakresie, dodaniu transportu surowców, gdzie granulaty PET z recyklingu jest powszechniej dostępny niż piasek.

Badanie brazylijskich naukowców wskazuje również, że dobrym pomysłem jest porównawcza analiza LCA betonu polimerowego wytworzonego przy użyciu żywicy poliestrowej wykonanej z odpadów PET do i wpływ środowiskowy takiego betonu może być mniej negatywny. Niestety takie badania, na dzień dzisiejszy, nie zostały przeprowadzone [23].

Podziękowanie

Dziękujemy Politechnice Śląskiej, za zapewnienie niezbędnego wsparcie finansowe i laboratoryjne na prowadzenie działań badawczych i możliwości realizowania projektu PBL. Dziękujemy także opiekunom projektu dr hab. inż. Tomaszowi Ponikiewskiemu, prof. PŚ, dr hab. inż. Mohamedowi Alwaeli, prof. PŚ oraz dr inż. Krzysztofowi Musiołowi za pomoc w prowadzeniu badań i realizację projektu oraz dr inż. Magdalenie Bogackiej za wsparcie merytoryczne i udostępnienie oprogramowania do sporządzenia analizy środowiskowej.

Literatura

- [1] A.Petek Gursel, EricMasanet, ArpadHorvath, AlexStadel, Life-cycle inventory analysis of concrete production: A critical review, Cement and Concrete Composites, Volume 51, August 2014, Page 38.
- [2] Wiesław Koziół, Łukasz Machniak, Adrian Borcz, Ireneusz Baic, Górnictwo kruszyw w Polsce – szanse i zagrożenia , Inżynieria Mineralna , Lipiec-Grudzień 2016, strona 175
- [3] Zbigniew Giergiczny, Kruszywa w składzie betonu, Vademecum Technologia Betonu, str.1
- [4] Tworzywa sztuczne – Fakty 2019 Analiza produkcji, zapotrzebowania oraz odzysku tworzyw sztucznych w Europie, str. 22
- [5] Eurostat / PlasticsEurope Market Research Group (PEMRG) / Conversio Market & Strategy GmbH
- [6] DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL amending Directive 94/62/EC on packaging and packaging waste <http://data.consilium.europa.eu/doc/document/PE-12-2018-INIT/en/pdf>, dostęp 21.04.2020
- [7] <https://ungc.org.pl/info/materialy-zamieczyszczenia-odpady-efektywnosc-materialowa-budownictwie/> , (dostęp 20.05.2020)
- [8] <https://businessinsider.com.pl/technologie/nauka/na-swiece-konczy-sie-piasekwyczerpuja-sie-zasoby-naturalne/1989njw> , (dostęp 18.05.2020)
- [9] <https://www.rivm.nl/en/life-cycle-assessment-lca/recipe> (dostęp 15.06.2020r.),
- [10] https://pl.wikipedia.org/wiki/Potencja%C5%82_tworzenia_efektu_cieplarnianego (dostęp 15.06.2020r.),

-
- [11] Anna Henclik i inni, Zastosowanie wybranych metod oceny wpływu cyklu życia procesu produkcji flokulantu syntezowanego z odpadów żywicy fenolowoformaldehydowej na jakość środowiska, ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA Tom 13. Rok 2011, str.1813
- [12] Gu, L. - Ozbakkaloglu, T.: Use of recycled plastics in concrete: A critical review. *Waste Management*, 51, 2016, nr October 2017, s. 19–42.
- [13] Alfahdawi, I.H., Osman, S.A., Hamid, R., Al-Hadithi, A.I.: Utilizing waste plastic polypropylene and polyethylene terephthalate as alternative aggregates to produce lightweight concrete: A review. *Journal of Engineering Science and Technology*, 11, 2016, nr 8, s. 1165–1173.
- [14] Al-Hadithi A. I., i Hilal N. N., The possibility of enhancing some properties of self-compacting concrete by adding waste plastic fibers, *Journal of Building Engineering*, t. 8, 2016, s. 20–28, \
- [15] Akçaözog̃lu, S., Atis, C.D., Akçaözog̃lu, K., . An investigation on the use of shredded waste PET bottles as aggregate in lightweight concrete. *Waste Manage.* 30, 2010, 285–290.
- [16] Albano, C., Camacho, N., Hernandez, M., Matheus, A., Gutierrez, A.,. Influence of content and particle size of waste pet bottles on concrete behavior at different w/c ratios. *Waste Manage.* 29, 2009, 2707–2716.
- [17] Asokan, P., Osmani, M., Price, A.D., Assessing the recycling potential of glass fibre reinforced plastic waste in concrete and cement composites. *J. Cleaner*, 2009
- [18] Babu, D.S., Babu, K.G., Tiong-Huan, W., Effect of polystyrene aggregate size on strength and moisture migration characteristics of lightweight concrete. *Cement Concr. Compos.* 28, 2006, 520–527.
- [19] Choi, Y.W., Moon, D.-J., Chung, J.-S., Cho, S.-K., Effects of waste PET bottles aggregate on the properties of concrete. *Cem. Concr. Res.* 35, 2005, 776–781
- [20] Castro-Gomes, J.P., 2011. Physical and mechanical behaviour of recycled PET fibre reinforced mortar. *Constr. Build. Mater.* 25, 2011, 1712–1717.
- [21] Sharma, R., & Bansal, P. P., Use of different forms of waste plastic in concrete—a review. *Journal of Cleaner Production*, 112, 2016, 473-482.
- [22] Gu L., Ozbakkaloglu T., Use of recycled plastics in concrete: A critical review
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.03.005> (dostęp 13.06.2020)
- [23] Calmon J.L., Zulcão R., LCA of waste PET particles as a partial replacement for sand in self-compacting concrete Conference: Sustainable Built Environment 2016 Brazil & Portugal At: Vitória-ES Volume: 1

Usuwanie amoniaku jako etap obróbki wstępnej obornika w procesie fermentacji metanowej

Anna Jasińska¹

¹Politechnika Częstochowska, adres email: anna.jasinska@pcz.pl

Streszczenie

Odchody zwierzęce są wyjątkowo specyficznym odpadem, niejednorodnym pod względem struktury i składu chemicznego. Z punktu widzenia przetwarzania tego odpadu na drodze fermentacji metanowej, największym problemem jest wysokie stężenie amoniaku, co prowadzi do inhibicji procesu. Związek ten ma kluczowy wpływ na końcowy etap fermentacji metanowej, ze względu na toksyczne działanie wobec mikroorganizmów syntetyzujących metan. Mechanizm ten nie jest do końca poznany, wiadomo jednak, że zależy on od wielu czynników zewnętrznych, jak temperatura, ale także od samej formy azotu (w postaci azotu amonowego lub wolnego amoniaku), w jakiej występuje w substracie. Odpowiednia obróbka wstępna obornika oparta na neutralizacji amoniaku jest niezbędnym etapem mającym na celu optymalizację procesu. Wśród metod usuwania amoniaku można wymienić zarówno technologie oparte na procesach biologicznych, chemicznych i fizycznych. Dobór odpowiedniej techniki uwarunkowany jest szeregiem czynników, związanych zarówno z właściwościami samego surowca, jak i warunkami prowadzenia fermentacji metanowej.

Słowa kluczowe: amoniak, fermentacja metanowa, kofermentacja metanowa, obornik zwierzęcy, metan, biogaz, obróbka wstępna

Abstract

Animal manure is exceptionally specific waste, heterogeneous in terms of structure and chemical composition. From the point of view of processing this waste by anaerobic digestion, the biggest problem is the high concentration of ammonia, which leads to inhibition of the process. This compound has a key impact on the final stage of digestion, due to its toxic effect on methane synthesizing microorganisms. This mechanism is not fully understood, but it is known that it depends on many external factors, such as temperature, but also on the form of nitrogen itself (in the form of ammonium nitrogen or free ammonia) in which it occurs in the substrate. Appropriate manure pre-treatment based on ammonia neutralization is an essential step to optimize the process. Among the methods of ammonia removal one can mention both technologies based on biological, chemical and physical processes. The selection of an appropriate technique is determined by a number of factors, related both to the properties of the raw material itself and the conditions of anaerobic digestion.

Key words: ammonia, anaerobic digestion, anaerobic co-digestion, animal manure, methane, biogas, pre-treatment

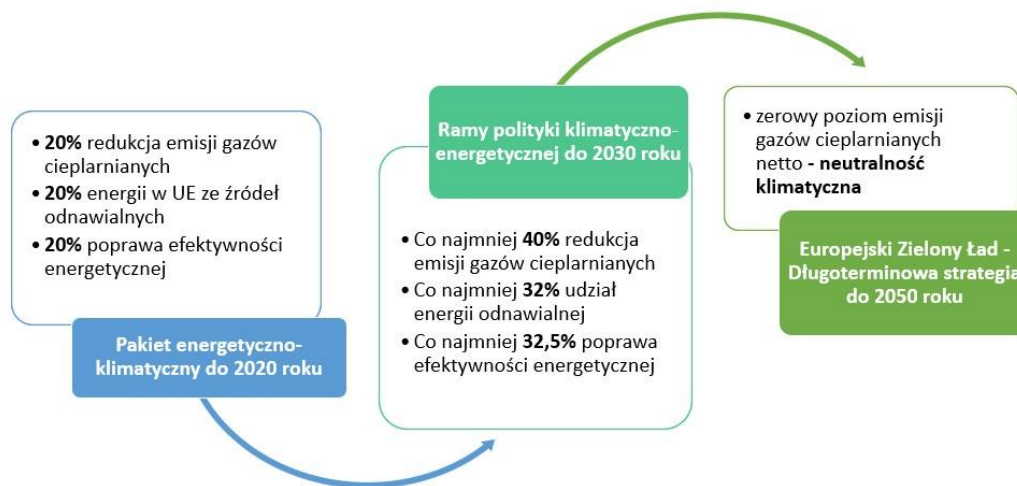
1. Wstęp

W obliczu postępujących zmian klimatycznych i wyczerpywania się zasobów w postaci konwencjonalnych źródeł energii, opracowanie odpowiedniej strategii zagospodarowania i unieszkodliwiania odpadów jest kwestią niezwykle ważną. Coraz częściej w kontekście szeroko pojętej ochrony środowiska mówi się o integracji systemów energetycznych, wodnych i środowiskowych, w tym aspektów związanych z rozwojem transportu, przemysłu i rolnictwa. Dlatego ważne jest całościowe podejście do przedstawionego problemu, a przede wszystkim przyjęcie polityki ukierunkowanej na efektywne wykorzystanie energii alternatywnej i racjonalną gospodarkę odpadami [1,2].

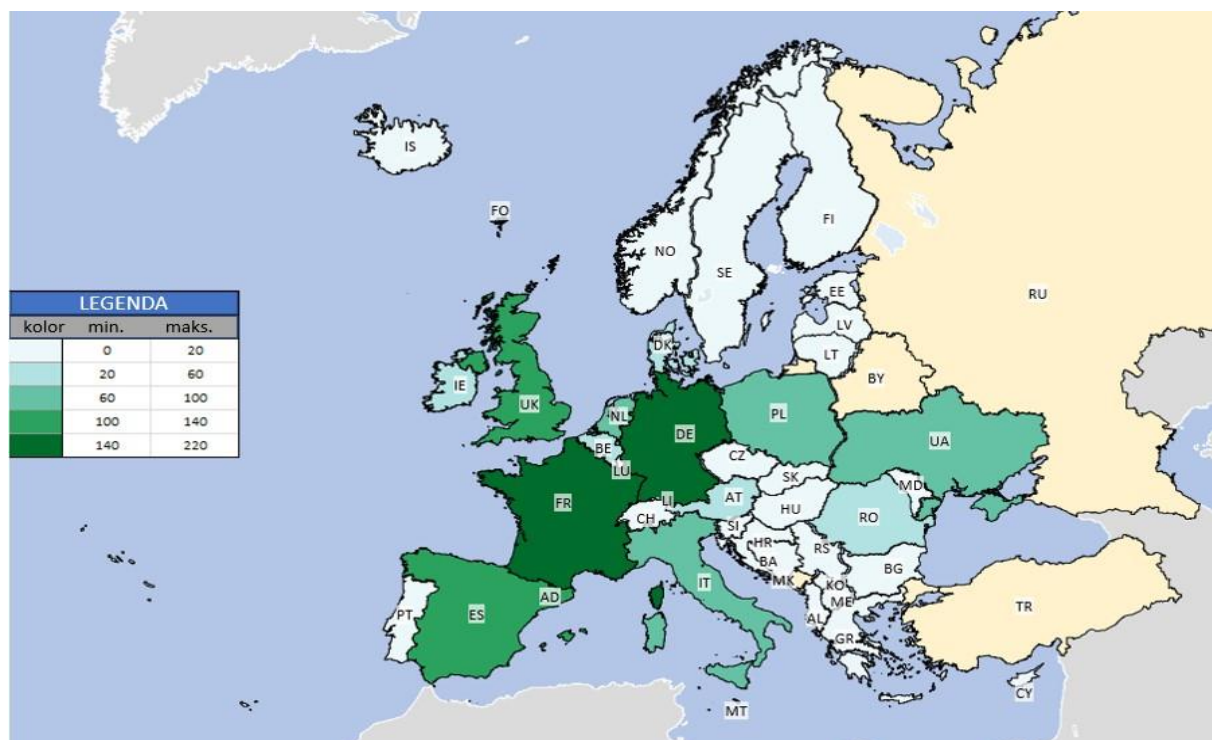
Redukcja emisji gazów cieplarnianych i opracowanie niezawodnej strategii oszczędzania paliw kopalnych jest przedmiotem szczególnego zainteresowania decydentów europejskich. W obszarze polityki klimatycznej Unia Europejska dąży do osiągnięcia tzw. zerowej emisji netto do 2050 r., co jest głównym postulatem przedstawionym

w projekcie "Europejskiego Zielonego Ładu". W XXI wieku proponowane progi redukcji emisji gazów odpowiedzialnych za globalne ocieplenie i wykorzystanie odnawialnych źródeł energii rosną [3]. Rysunek 1 przedstawia kierunek działań władz UE w zakresie polityki klimatyczno-energetycznej [4].

Jednym z głównych producentów odpadów jest sektor rolno-spożywczy, w którym wytwarzane są m.in. odchody zwierzęce, takie jak: pomiot kurzy, obornik bydły, trzody chlewnej czy koński [5]. W ciągu ostatnich dwóch dekad produkcja zwierząt hodowlanych gwałtownie wzrosła, szczególnie w krajach rozwijających się i stanowi ponad jedną trzecią wartości brutto produkcji rolnej [6,7]. Rysunek 2 przedstawia ilość produkowanego obornika w różnych krajach europejskich [8].



Rys 1. Najważniejsze postulaty XXI wieku w zakresie polityki klimatycznej zaproponowane przez Parlament Europejski [4]



Rys 2. Produkcja odchodów zwierzęcych w różnych krajach Europy na podstawie danych oszacowanych przez Scarlat i in. [8] (wartość w mln Mg mokrej masy; kolor żółty – brak danych)

Zwierzęta gospodarskie przeważnie spędzają większość swojego życia w dużych skupiskach w małych pomieszczeniach, co prowadzi do gromadzenia się dużych ilości odchodów na skoncentrowanych obszarach [9]. Metody przechowywania gnojowicy obejmują: składowanie na przyzmach na polu, w zbiornikach bezpośrednio przy inwentarzu lub składowanie na kanale z uszczelnionym dnem i nachyleniem umożliwiającym odprowadzenie wody. W rolnictwie ekologicznym zaleca się jednak biologiczne zagospodarowanie obornika, poprzez kompostowanie lub fermentację metanową [10-12].

Niekontrolowane składowanie obornika lub intensywne nawożenie tym odpadem bez uprzedniej stabilizacji może prowadzić do eutrofizacji wód (w przypadku spływu do odbiorników wodnych), emisji gazów cieplarnianych i odorów [13]. Przykładowo, przechowywanie świeżego pomiotu kurzego trwa około 4-6 miesięcy. W tym czasie jego wilgotność spada nawet do 20-30%, a powstające w wyniku aktywności mikroorganizmów substancje lotne migrują do atmosfery. Mroczek i in. [14] podają, że suszenie termiczne jest lepszym rozwiązaniem, gdy wydajność suszarki waha się w granicach 0,8 - 1,5 tony na godzinę. Wadą tego procesu są jednak powstające w jego wyniku odory. Zgodnie z najlepszymi dostępnymi technikami (BAT) zaleca się suszenie obornika drobiowego do zawartości 90% suchej masy. Powstały produkt można przechowywać w zamkniętych pomieszczeniach i dalej przetwarzać w procesie peletowania. Pelet uzyskany ze sprasowanego obornika można wykorzystać do celów energetycznych lub nawozowych. Spalanie stanowi jednak metodę niezwykle inwazyjną względem środowiska, z uwagi na produkcję toksycznych związków: tlenku węgla, lotnych związków fosforu, dioksyn i furanów. Dlatego coraz większy nacisk kładzie się na techniki utylizacji biologicznej, wśród których wyróżnia się kompostowanie oraz fermentację metanową. Recykling organiczny, taki jak proces kompostowania, jest naturalnym procesem rozkładu materii organicznej przez bakterie tlenowe, grzyby i nicienie. Dzięki niemu uzyskuje się produkt o wyższej zawartości azotu organicznego i mniejszej uciążliwości zapachowej. Największe nadzieje wiąże się z fermentacją obornika, której produktem jest nie tylko ustabilizowany poferment o potencjale nawozowym, ale także cenny biogaz [14].

Fermentacja metanowa jest procesem dobrze poznany i powszechnie stosowanym do przetwarzania wielu odpadów organicznych, przede wszystkim w krajach takich jak Niemcy czy Dania [15]. Niemniej jednak, jego optymalizacja dla poszczególnych substratów stanowi wciąż duże wyzwanie. Obornik zwierzęcy może być atrakcyjnym surowcem dla tego procesu, ale jest często niejednorodny pod względem wielkości, składu, struktury i właściwości oraz charakteryzuje się różną zdolnością do degradacji przez mikroorganizmy. Niejednokrotnie zawiera wysokie stężenia ligninocelulozy, co zmniejsza jego biodegradowalność i wydłuża wymagany czas fermentacji [15–17]. Szczególnym problemem jest także występowanie w oborniku dużej zawartości amoniaku, który jest jednym z głównych inhibitorów procesu. Podczas fermentacji metanowej, amoniak jest wytwarzany na skutek degradacji związków azotowych we wsadzie, głównie białek. W konsekwencji, gaz ten uwolniony podczas trawienia substratu może powodować zwiększenie zawartości azotu amonowego. Wysokie stężenie azotu w formie amonowej albo w postaci wolnego amoniaku skutkuje przenikaniem przez błony komórkowe mikroorganizmów i zahamowaniem metanogenezy [18]. Stąd potrzeba zastosowania nowych rozwiązań związanych z właściwą obróbką wsadu fermentacyjnego i uzyskaniem większej wydajności produkcji metanu [19].

Celem niniejszej pracy był krytyczny przegląd dostępnych w literaturze metod dotyczących usuwania amoniaku z obornika zwierzęcego w aspekcie optymalizacji procesu fermentacji metanowej. Ponadto, omówiono znaczenie fermentacji metanowej w racjonalnej gospodarce odpadami z hodowli zwierząt.

2. Charakterystyka odpadów z hodowli zwierząt

Pod pojęciem obornika rozumiemy niejednorodną mieszaninę odchodów, moczu, resztek jedzenia, niewielkiej ilości ściółki. Natomiast wymienione wyżej odpady wraz z produktem ubocznym hodowli w postaci wód technologicznych określamy gnojowicą. Na właściwości samego obornika, jak i gnojowicy wpływają czynniki takie jak:

- gatunek i wiek zwierząt,
- rodzaj stosowanej paszy,
- zawartość ściółki,

- pozostałości pożywienia
- temperatura otoczenia [20].

Gnojowica stanowi nawóz naturalny, który od obornika różni się nie tylko pod względem właściwości fizycznych, ale także składem chemicznym i działaniem nawozowym. Główny składnik nawozowy gnojowicy, jakim jest azot, jest znacznie łatwiej dostępny dla roślin w przypadku obornika [21]. Należy zwrócić uwagę na fakt, iż płynna forma, w jakiej gnojowica występuje, stanowi większe zagrożenie dla środowiska aniżeli odchody zwierzęce w postaci stałej [10].

Mimo różnic w składzie chemicznym obornika, wynikających ze źródła jego pochodzenia, odpad ten można scharakteryzować jako materiał o znacznym udziale substancji organicznej i cennych mikro- i makroelementów oraz wysokiej pojemności buforowej [15,22]. Tabela 1 przedstawia udział procentowy suchej masy i wybranych pierwiastków dla różnych typów oborników [23].

Tab 1. Charakterystyka różnych typów obornika [23]

Rodzaj obornika		Parametr				
		Sucha masa (%)	C (%)	N (%)	P (%)	K (%)
OŚ	Bydłęcy, koński, owczy lub trzody chlewnej	20.9-69.9	11.9-12.0	0.4-2.2	0.2-4.0	0.9-4.0
	Drobiowy	33.3-78.5	12.6-50.4	1.1-5.9	1.1-3.2	2.0-3.3
OS	Bydłęcy, koński	24.4-65.0	10.4-48.1	0.6-4.6	0.1-2.5	0.1-3.2
	Trzody chlewnej	28.0-29.0	35.3-41.0	1.3-2.7	1.5-3.2	0.7
	Drobiowy	33.0-79.4	24.9-46.2	1.7-7.1	0.7-6.7	1.9-5.0
SPO	Bydłęcy	0.5-8.3	17.5-36.5	0.2-2.8	0.04-0.1	0.4-0.5
	Gnojowica trzody chlewnej	0.3-8.3	16.3-41.4	0.1-3.4	0.01-3.1	0.1-2.5
	Bydłęcy i koński	4.9	BD	BD	0.05	0.2
	Trzody chlewnej	<1.6	BD	0.1	1.0	BD

OŚ – obornik ściółkowy ; SO – obornik stały ; SPO – obornik półpłynny ; BD – brak danych

Oprócz wysokiego udziału amoniaku w oborniku, istotnym problemem jest obecność antybiotyków w składzie tego odpadu. Związki te dodawane są do pasz, jednak około 90% z nich wydalane jest z moczem i kałem, ponieważ są one słabo wchłaniane przez jelita zwierząt. Antybiotyki pozostają stabilne podczas przechowywania obornika i niejednokrotnie trafiają na pola uprawne. Najczęściej stosowanymi antybiotykami występującymi w nawozach świńskich, bydłęcych i indyczych są tetracykliny (oksytetracyklina i chlortetracyklina), tylozyna, sulfametazyna, amprolium, monenzyna, virginiamycyna, penicylina i nikarbazyna, w stężeniu wahającym się od śladowych ilości do 200 mg/l gnojowicy. Obecność i trwałość antybiotyków w odchodach może prowadzić do problemów środowiskowych, takich jak toksyczność dla mikroflory i fauny glebowej; ponadto mogą one potencjalnie zwiększać oporność na antybiotyki w środowisku [13,24].

Pasze dla zwierząt są także często wzbogacane solami mineralnymi, co powoduje wzrost zasolenia i dopływ nowych soli do odchodów zwierzęcych. Ponadto, mogą zawierać niektóre z metali ciężkich, takie jak miedź, cynk, czy ołów. Jednak, ze względu na stosunkowo wysoką zawartość materii organicznej w oborniku, ryzyko migracji pierwiastków śladowych do środowiska jest niższe niż w przypadku nawozów mineralnych [24].

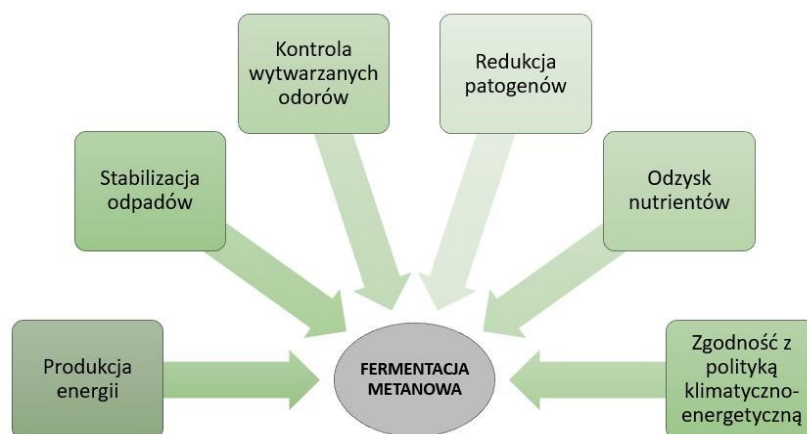
Obornik jest odpadem niebezpiecznym pod względem higieniczno-sanitarnym. Bezpośrednie stosowanie nawozu w postaci odchodów zwierzęcych może mieć konsekwencje mikrobiologiczne, takie jak zanieczyszczenie środowiska glebowego bakteriami z rodzaju *Salmonella* i *Escherichia coli*. Przeżuwacze są głównym rezerwuarem *E. coli* (konkretnie szczep O157:H7), a bydło jest najczęstszym źródłem infekcji u ludzi, podobnie jak owce i kozy. Bakterie te zostały jednak wykryte również u świń, drobiu oraz w odchodach królików i mogą infekować różne warzywa, takie jak sałata czy szpinak [24]. Inne patogeny występujące w oborniku to między innymi

rotawirusy oraz *Giardia lamblia*. Bezpośrednie stosowanie odpadów z hodowli zwierząt stwarza więc poważne zagrożenie dla środowiska i zdrowia [13].

Z uwagi na właściwości i niejednorodną formę obornika, niezbędne jest jego racjonalne, kontrolowane zagospodarowanie. Ze względu na wysoki potencjał energetyczny i nawozowy, odpad ten stanowi przedmiot zainteresowania wielu badaczy [5].

3. Fermentacja metanowa obornika

Pierwsze wzmianki dotyczące procesu beztlenowego rozkładu materii organicznej sięgają X wieku p.n.e., kiedy to w Asyrii i Persji wykorzystywano biogaz do ogrzewania wody w kąpieliskach. Natomiast, w przypadku samej fermentacji obornika, w 1808 roku, Humphry Davy odkrył, że z odchodów bydłych można uzyskać gaz palny [25]. Fermentacja metanowa odpadów z hodowli zwierząt jest procesem rozpowszechnionym na skalę globalną, ze względu na możliwość stabilizacji obornika, minimalizacji jego objętości, zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych i wytwarzanie energii w postaci biogazu [7]. Rynek fermentacji beztlenowej wzrasta w całej Europie i do 2024 roku ma przekroczyć 8 mld USD [18]. Rozwój badań nad tym procesem postępował wraz z dążeniem do ochrony środowiska, przede wszystkim wprowadzenia zrównoważonych metod gospodarki odpadami, nie tylko efektywnych, ale także wydajnych ekonomicznie [25]. Rysunek 3 przedstawia korzyści wynikające z zastosowania fermentacji metanowej w zagospodarowaniu omawianej grupy odpadów [16].



Rys 3. Korzyści wynikające z zastosowania fermentacji metanowej w gospodarce odpadami [16].

Ze względu na potencjał energetyczny obornika, fermentacja tego surowca badana była wielokrotnie w różnych typach reaktorów i szerokim zakresie parametrów fizycznych i biochemicznych. Wśród czynników fizycznych wpływających na przebieg procesu można: wymienić hydrauliczny czas zatrzymania, temperaturę, intensywność mieszania, obciążenie komory fermentacyjnej ładunkiem zanieczyszczeń organicznych. Parametry biochemiczne obejmują natomiast iloraz węgla do azotu, stężenie wolnego amoniaku, azotu amonowego, wartość pH oraz interakcja składu chemicznego odpadów. Istotną kwestią jest także obecność innych potencjalnych inhibitorów procesu, takich jak metale ciężkie, czy związki siarki [26,27].

Pomimo wysokiego potencjału energetycznego obornika i pojemności buforowej, głównym ograniczeniem w jego przetwarzaniu na drodze fermentacji metanowej jest wysoka zawartość amoniaku oraz niski iloraz C/N. Trudno jest określić wartość graniczną stężenia amoniaku, który powoduje inhibicję procesu, ze względu na rozbieżności w wynikach badań różnych autorów. Najczęściej stężenie na poziomie 200 mg podaje się umownie, jako inhibujące dla populacji o mniejszej zdolności adaptacyjnej, natomiast dla mikroorganizmów poddanych stopniowej adaptacji do zwiększającego się stężenia azotu amonowego zakres ten waha się w przedziale od 700- do 1100 mg N-NH₃/l [15,28]. Optymalny zakres ilorazu węgla do azotu wynosi 25-30. Jeśli iloraz jest wyższy, azot zostanie wykorzystany przez organizmy uczestniczące w procesie fermentacji, co przełoży się na spadek wydajności produkcji metanu. Z kolei zbyt niskie wartości C/N spowodują powstawanie toksycznego amoniaku i

wzrost wartości pH [29]. W przypadku obornika zwierzęcego iloraz ten jest zazwyczaj niewystarczający do efektywnej fermentacji beztlenowej [6].

Niemniej jednak, za wyborem fermentacji metanowej do przetwarzania obornika przemawia nie tylko fakt pozyskania biogazu, ale także cennego w składniki odżywcze nawozu. W odróżnieniu od komercyjnych nawozów mineralnych, nawóz organiczny sprzyja tworzeniu próchnicy w glebach oraz z uwagi na wysoką pojemność sorpcyjną, ogranicza niekontrolowaną migrację pierwiastków. Z pofermentu można także odzyskiwać wodę oraz nutrieny. W przeciwieństwie do odpadów surowych, poferment jest materiałem ustabilizowanym i oczyszczonym, a jego produkcja nie ma negatywnego wpływu na środowisko [30].

4. Inhibicja procesu fermentacji metanowej przez amoniak

Wysokie stężenie azotu w postaci azotu amonowego lub wolnego amoniaku stanowi poważny problem w rozkładzie beztlenowym obornika zwierzęcego, zwłaszcza pomiotu kurzego. Związek ten opisywany jako główny czynnik odpowiedzialny za hamowanie procesu fermentacji, które zależne jest od parametrów operacyjnych takich jak: pH, temperatura oraz rodzaj inokulum [18]. Ponadto, zbyt długie przechowywanie obornika powoduje zwiększenie stężenia amoniaku, co wiąże się z koniecznością szybkiego zagospodarowania odpadów lub skutecznej redukcji tej toksycznej substancji. Podczas fermentacji metanowej, część azotu organicznego jest wiązana przez organizmy w biomacie, co zależy od ilorazu C/N substratu. Z drugiej strony niezwiązany azot zmienia się w postać amonową. Należy jednak zauważyć, że im większa szybkość dysocjacji amoniaku, tym mniejsza jego toksyczność. Niskie pH powoduje wyższy udział niezdysonowanego amoniaku [5,20,31].

W ograniczonych ilościach, między 50 a 200 mg/l, azot amonowy wykazuje korzystny wpływ na procesy beztlenowe, ponieważ jest niezbędnym pierwiastkiem w syntezie aminokwasów, białek i kwasów nukleinowych, a zatem krytyczny dla wzrostu bakterii. Ponadto, amoniak neutralizuje kwasy organiczne wytwarzane przez bakterie fermentacyjne, a tym samym pomaga w utrzymaniu neutralnych warunków pH, niezbędnych do rozwoju komórek. Jeśli jednak związek ten jest obecny w wysokich stężeniach, dochodzi do zahamowania wzrostu bakterii odpowiedzialnych za syntezę metanu. Istotnym problemem jest określenie krytycznej dla przebiegu fermentacji wartości stężenia amoniaku, wg. danych literaturowych próg ten mieści się w zakresie 1500-7000 mg/l. Tak duża rozbieżność może wynikać z różnych warunków procesowych przyjętych w doświadczeniach, ale także na skutek określenia inhibicji przy pomocy odmiennych wskaźników: TAN (total ammonia nitrogen), czyli całkowitej zawartości azotu amonowego oraz FAN (free ammonia nitrogen) – azotu amonowego w postaci niezwiązanej (wolnej). Zależność między podanymi wskaźnikami opisuje przedstawione poniżej równanie [18]:

$$FAN = TAN \times \left(1 + \frac{10^{-pH}}{10^{-(0.9018 + \frac{2729,92}{T(K)})}} \right)^{-1}$$

Gdzie:

FAN – wolny azot amonowy

TAN – całkowity azot amonowy

T (K) – temperatura (Kelwin)

Amoniak w postaci wolnej (FA) jest wskaźnikiem niezwykle ważnym, ponieważ ustalono, że taka forma występowania tego związku jest główną przyczyną zahamowania procesu fermentacji [18].

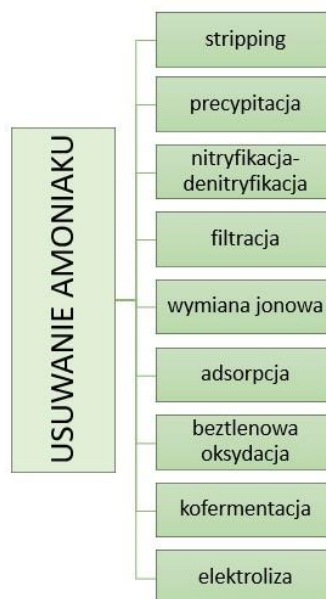
Adaptacja metanogenów do rosnącego stężenia amoniaku zależy głównie od szybkości jego powstawania, co wiąże się z obciążeniem organicznym bioreaktora, temperaturą procesu i hydraulicznym czasem zatrzymania [22,32,33]. Wśród dwóch głównych grup metanogenów: acetoklastycznych i hydrogenotroficznych, acetoklastyczne są bardziej wrażliwe na toksyczne działanie amoniaku, zatem po odpowiednim okresie aklimatyzacji względem tego inhibitora, dominującą grupą metanogenezy stają się hydrogenotrofy. Jak dotąd, mechanizm tej selektywnej inhibicji nie został jeszcze wyjaśniony. Faktem jest, że temperatura, jako kluczowy parametr przebiegu procesu, wpływa zarówno na zwiększenie tempa wzrostu mikroorganizmów, ale także

skutkuje wzrostem stężenia wolnego amoniaku. Niektórzy autorzy stwierdzili, że ryzyko inhibicji fermentacji metanowej przez amoniak było niższe w warunkach mezofilnych niż w termofilnych. Warto nadmienić, że na stężenie amoniaku w postaci wolnej wpływa także wartość pH, a więc także zawartość lotnych kwasów tłuszczowych i zasadowość. Wzrost pH z 7 do 8 powoduje aż ośmiokrotne zwiększenie udziału FA [15,18,28].

Najważniejszą kwestią w przypadku fermentacji odpadów o dużym stężeniu amoniaku, takich jak obornik, jest zmniejszenie stężenia toksycznego inhibitora. Jednak jego maksymalna dopuszczalna wartość dla prawidłowego przebiegu procesu jest różna dla poszczególnych mikroorganizmów odpowiedzialnych za produkcję biogazu. Z tego względu, eksperymentalne wyznaczenie granicznego stężenia amoniaku jest niezbędne dla optymalizacji fermentacji metanowej [5].

5. Metody neutralizacji amoniaku

Z uwagi na powszechny problem inhibicji fermentacji metanowej w przypadku substratów o wysokim stężeniu azotu, różne strategie usunięcia tego związku były podejmowane przez badaczy. Wśród metod usuwania amoniaku znajdują się zarówno techniki oparte na procesach biologicznych, fizykochemicznych oraz elektrochemicznych. Najprostszą metodą neutralizacji amoniaku jest rozcieńczenie surowca wodą, jednak wówczas produkcja biogazu maleje, powstaje duża ilość odpadów wtórnych i wzrasta technologiczne zużycie wody [18,31,34]. Dlatego też konieczne jest opracowanie skutecznej strategii jednocześnie neutralnej względem środowiskajaki i korzystnej pod względem ekonomicznym. Wśród technik wykorzystywanych do usuwania amoniaku można wyróżnić procesy: strippingu, nityfikacji i denityfikacji, adsorpcji, filtracji, precypitacji, wymiany jonowej, beztlenowej oksydacji oraz współfermentacji kilku surowców (Rysunek 4) [13,34–37].



Rys 4. Metody wykorzystywane do usuwania amoniaku z substratu [13,34–36]

W kolejnych podrozdziałach omówiono wybrane z przedstawionych na Rysunku 4 metod usuwania amoniaku.

5.1. Stripping

Proces strippingu polega na odpędzaniu amoniaku za pomocą powietrza lub pary, a sam proces opiera się na zasadzie przenoszenia masy. Forma występowania amoniaku w odpadach uzależniona jest od ich pH i temperatury. Powstawaniu amoniaku sprzyja zwiększenie wartości pH, które przesuwają równowagę chemiczną w prawo, w stronę powstawania wspomnianego produktu gazowego. Z tego względu, celem zwiększenia efektywności usuwania tego związku z substratu, przed rozpoczęciem procesu strippingu dodawane jest wapno lub wodorotlenek sodu, ich dodatek warunkuje odczyn zasadowy [7]. Chociaż zarówno odpędzanie amoniaku za

pomocą powietrza, jak i pary oparte jest na tej samej zasadzie przenoszenia masy gaz-ciecz, wykorzystanie pary jest zasadniczo procesem destylacji, który odbywa się przy wyższych temperaturach (zbliżonych do temperatury wrzenia wody), niż w przypadku stosowania powietrza. Istotną zaletą strippingu za pomocą pary jest brak konieczności obróbki produkowanych gazów odlotowych, ponieważ opary te mogą być skondensowane w niewielkiej ilości skoncentrowanego strumienia cieczy [38,39]. W przypadku stosowania powietrza istnieje ryzyko uwolnienia amoniaku do atmosfery, dlatego też przy konstrukcji aparatury do strippingu należy uwzględnić absorbenty wydzielanego gazu, takie jak płuczki z kwasem solnym lub siarkowym (VI). Innym problemem jest także osadzanie się węglanu wapnia na urządzeniach, jeżeli wapno zostało stosowane do podniesienia wartości pH [40]. Niemniej jednak, mimo przedstawionych ograniczeń stosowania strippingu, proces ten jest od dawna stosowany w przemyśle chemicznym, a także jest relatywnie prosty i wydajny [39].

5.1 Beztlenowa oksydacja

Proces Anammox (ang. *Anaerobic Ammonium Oxidation*) polega na bezpośrednim utlenianiu azotu amonowego do azotu gazowego z wykorzystaniem azotanów (III), jako ostatniego akceptora elektronów w warunkach beztlenowych. Mikroorganizmy biorące udział w procesie Anammox to rodzaj bakterii chemolitoautotroficznych z gromady *Planctomycetes*, głównie w tym pięć rodzajów *Candidatus scalindua*, *Candidatus brocadia*, *Candidatus kueningenia*, *Candidatus anammoxglobus* i *Candidatus jettenia* [13]. Zaletą tej metody jest brak konieczności stosowania zewnętrznego źródła węgla (jak np. w przypadku denitryfikacji), znacznie niższa produkcja osadu, a także mniejsza emisja dwutlenku węgla i tlenków azotu do atmosfery, w porównaniu do innych stosowanych technik. Ponadto, Anammox jest procesem niewymagającym wysokich kosztów eksploatacyjnych, ze względu na brak konieczności napowietrzania i c o równie istotne może być prowadzony tylko w jednej komorze biologicznej. Utrudnieniem w stosowaniu omawianej technologii w pełnej skali jest bardzo długi okres wpracowania, który wynosi minimum 100 dni. Niskie tempo wzrostu mikroorganizmów sprawia, że konieczna jest bardzo efektywna recyrkulacja osadu. Podaną niedogodność można zniwelować np. przez zaszczerpicie układów pracującą biomasą. Na prawidłowy przebieg procesu mają wpływ różne czynniki, przede wszystkim temperatura, pH, stężenie tlenu rozpuszczonego, azotanów, amonu, węgla organicznego i nieorganicznego. Mimo wielu badań, naukowcy nie są do końca zgodni co do wartości poszczególnych parametrów warunkujących zahamowanie aktywności bakterii Anammox [6,13,41].

5.2 Adsorpcja i wymiana jonowa

W ostatnim czasie obserwuje się coraz większe zainteresowanie właściwościami naturalnych adsorbentów, takich jak biowęgiel czy zeolit i ich zastosowaniami w przemyśle, rolnictwie i energetyce. Materiały te ze względu na swoją strukturę oraz skład chemiczny wykazują wysoki potencjał usuwania amoniaku ze ścieków, wody czy odpadów stałych.

Biowęgiel to drobnoziarnisty karbonizat, charakteryzujący się dużą zawartością węgla organicznego oraz nieznaczną podatnością na degradację. Związek ten produkowany jest w procesie pirolizy bioodpadów i biomasy. Wśród jego właściwości, w dużej mierze odpowiedzialnych za przebieg wielu procesów i przemian istotne są: porowatość i duża pojemność właściwa. Jako dodatek do wsadu fermentacyjnego biowęgiel wspomaga usuwanie nadmiaru amoniaku i jonów amonowych oraz wspomaga aktywność mikroflory bakteryjnej (nośnik na którym mogą rozwijać się bakterie). Wykorzystanie biowęgla do usuwania zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych ze środowiska zależy również od obecności powierzchniowych grup funkcyjnych (np. karboksylowej, hydroksylowej, fenolowej). Odpowiednio jednak sterując parametrami pieca pirolitycznego (temperatura, czas) można pozyskać biowęgiel o właściwościach dostosowanych do dedykowanego późniejszego procesu [42].

Zeolity to naturalnie występujące minerały glinokrzemianowe uformowane ze szkła wulkanicznego lub sztucznie syntetyzowane z lotnych popiołów węgla. W ich składzie znajduje się atom krzemu Si^{4+} lub glinu Al^{3+} , otoczony czterema atomami tlenu, co warunkuje wymianę jonową z innymi typami kationów ze środowiska zewnętrznego i ich sorpcję. Wydajność sorpcji jonu amonowego przez zeolity zależy od wielu czynników, takich jak: skład chemiczny adsorbenta, początkowe stężenie azotu amonowego, obecność innych konkurencyjnych kationów, ilość dodanego zeolitu, typ reaktora, pH, temperatura i czas reakcji [43–45]. Naturalne zeolity mają jednak stosunkowo

niską zdolność wymiany jonowej, dlatego zostają poddawane różnym obróbkom. Efektywnym procesem okazuje się traktowanie tych sorbentów promieniowaniem mikrofalowym, który skutkuje zwiększeniem sorpcji jonów amonowych [35].

5.3 Kofermentacja

Kofermentacja jest procesem definiowanym jako wspólna fermentacja różnych substratów w celu uzyskania większej produkcji biogazu [15]. Głównym motywem takiego rozwiązania jest możliwość przetwarzania kilku odpadów jednocześnie i optymalizacja składu chemicznego wsadu. W kontekście ograniczenia działania inhibującego amoniaku, dla materiałów o wysokiej zawartości tego związku odpowiedni dobór ko-substratów ma na celu optymalizację ilorazu C/N [18,25]. Do przetwarzania odchodów zwierzęcych na drodze kofermentacji metanowej pożądane są substraty o wysokim ilorazie C/N, małej pojemności buforowej oraz, w zależności od stopnia biodegradacji, zdolności do uwalniania dużych ilości lotnych kwasów tłuszczowych [46]. Tabela 2 przedstawia przykłady materiałów charakteryzujących się różnym ilorazem C/N [47].

Tab 2. Wartość stosunku C/N dla wybranych odpadów [47]

Odpady o niskiej zawartości azotu		Odpady o wysokiej zawartości azotu	
Substrat	C/N	Substrat	C/N
Słoma	80-100	Obornik	18
Siano	40	Pomiot kurzy	15
Liście i chwasty	90	Rośliny nie strączkowe	11-12
Kolby kukurydzy	40-80	Rośliny motylkowe	18-20
Trociny	200-500	Odpady kuchenne	12-20
Drewno	700	Odpady żywnościowe	15
Kora	100-130	Odpady zielone	10-25
Papier	170-800	Świeża trawa	12-20

Wspólne przetwarzanie kilku odpadów jest niezwykle korzystne ekonomicznie, ponieważ możliwe jest uzyskanie materiałów z jednego źródła, np. gospodarstwo rolne (np. obornik i odpady z produkcji rolnej np. słoma). Kofermentacja jest również najbardziej opłacalnym i najłatwiejszym sposobem poprawy efektywności fermentacji dla rolników [48].

6. Podsumowanie

Postępujące obostrzenia prawne dotyczące zarządzania odpadami i wykorzystania konwencjonalnych źródeł energii stwarzają konieczność opracowania zrównoważonych strategii w sektorze rolnym. Fermentacja metanowa wciąż stanowi atrakcyjną metodę przetwarzania wielu surowców, w tym obornika, z jednoczesnym pozyskaniem cennego biogazu. Mimo, iż proces ten znany jest od dawna, wciąż powstaje wiele wyzwań mających na celu jego optymalizację i zwiększenie zasięgu zastosowania. W przypadku obornika, a szczególnie pomiotu kurzego, głównym ograniczeniem w przebiegu efektywnego beztlenowego rozkładu jest wysokie stężenie amoniaku. Związek ten jest istotnym inhibitorem procesu fermentacji metanowej, głównie ze względu na toksyczne oddziaływanie względem bakterii odpowiadających za syntezę metanu. Stąd też wiele badań poświęcono na dokładne zrozumienie mechanizmu inhibicji fermentacji przez amoniak oraz na poszukiwanie wydajnych i efektywnych technik, pozwalających na ograniczenie tego zjawiska. Metody te opierają się na procesach zarówno biologicznych, jak i fizykochemicznych. Do najpopularniejszych należą: stripping powietrzem lub parą wodną, kofermentacja obornika wraz z innymi odpadami, wykorzystanie adsorbentów oraz technologia Anammox. Dobór odpowiedniej strategii neutralizacji amoniaku zależy jednak od stosowanych warunków fermentacji oraz charakterystyki przetwarzanego surowca.

Literatura

- [1] Urbaniec K, Mikulčić H, Duić N, Lozano R.; SDEWES 2014 - Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems; *J Clean Prod*; 130:1–11, 2016
- [2] Dahunsi SO, Osueke CO, Olayanju TMA, Lawal AI.; Co-digestion of Theobroma cacao (Cocoa) pod husk and poultry manure for energy generation: Effects of pretreatment methods; *Bioresour Technol*; 283:229–41, 2019
- [3] Cavinato C, Fatone F, Bolzonella D, Pavan P.; Thermophilic anaerobic co-digestion of cattle manure with agro-wastes and energy crops: Comparison of pilot and full scale experiences; *Bioresour Technol*; 101:545–50, 2010
- [4] European Commission Targets in Energy; Climate Change and Environment; https://ec.europa.eu/info/energy-climate-change-environment/overall-targets_en, Marzec 29, 2020
- [5] Lazor, M., Hutnan, M., Sedláček, S., Kolesárová, N., Špalková, V.; Anaerobic co-digestion of poultry manure and waste kitchen oil, Red.: Markoš, J.; Proceedings of the 37th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, Tatranské Matliare, Slovakia, 1399–1406, 2010
- [6] Pekyavas G, Dereli RK, Yangin-Gomec C.; Comparative assessment of modeling and experimental data of ammonia removal from pre-digested chicken manure; *J Environ Sci Heal - Part A Toxic/Hazardous Subst Environ Eng*; 0:1–6, 2020
- [7] Limoli A, Langone M, Andreottola G.; Ammonia removal from raw manure digestate by means of a turbulent mixing stripping proces; *J Environ Manage*; 176:1–10, 2016
- [8] Scarlat N, Fahl F, Dallemand JF, Monforti F, Motola V.; A spatial analysis of biogas potential from manure in Europe; *Renew Sustain Energy Rev*; 94:915–30, 2018
- [9] Abouelenien F, Namba Y, Kosseva MR, Nishio N, Nakashimada Y.; Enhancement of methane production from co-digestion of chicken manure with agricultural wastes; *Bioresour Technol*; 159:80–7, 2014
- [10] Pilarska A, Pilarski K, Dach J, Boniecki P, Dobrzański K.; Nowoczesne metody oraz perspektywy zagospodarowania nawozów naturalnych; *Tech Rol Ogród Leśna*; 9–11, 2014
- [11] Fiedorowicz G.; Standardy w chowie koni w aspekcie ochrony środowiska; *Probl Inżynierii Rol*; 15:139–44, 2007
- [12] Liu K, Tang YQ, Matsui T, Morimura S, Wu XL, Kida K.; Thermophilic anaerobic co-digestion of garbage, screened swine and dairy cattle manure; *J Biosci Bioeng*; 107:54–60, 2009
- [13] Zubair M, Wang S, Zhang P, Ye J, Liang J, Nabi M, et al.; Biological nutrient removal and recovery from solid and liquid livestock manure: Recent advance and perspective; *Bioresour Technol*; 301:122823, 2020
- [14] Mroczek K, Rudy M, Gil M, Mroczek JR.; Możliwości zagospodarowania odpadów z produkcji drobiarskiej w zgodzie z zasadami biogospodarki; *Polish J Sustain Dev*; 22:93–100, 2019
- [15] Cuetos MJ, Fernández C, Gómez X, Morán A.; Anaerobic co-digestion of swine manure with energy crop residues. *Biotechnol Bioprocess Eng*; 16:1044–52, 2011
- [16] Wilkie AC.; Anaerobic digestion of dairy manure: Design and process considerations; *Dairy Manure Manag. Treat. Handl. Community Relat.*; 301–12, 2005
- [17] Böske J, Wirth B, Garlipp F, Mumme J, Van den Weghe H.; Anaerobic digestion of horse dung mixed with different bedding materials in an upflow solid-state (UASS) reactor at mesophilic conditions; *Bioresour Technol*; 158:111–8, 2014
- [18] Jiang Y, McAdam E, Zhang Y, Heaven S, Banks C, Longhurst P.; Ammonia inhibition and toxicity in anaerobic digestion: A critical review; *J Water Process Eng*; 32:100899, 2019

-
- [19] Lewicki A, Kozłowski K, Pietrowski M, Zbytek Z.; Methane fermentation of chicken droppings; *J Res Appl Agric Eng*; 61:28–30, 2016
- [20] Magrel L; Metodyka oceny efektywności procesu fermentacji metanowej wybranych osadów ściekowych; Politechnika Białostocka, Rozprawy Naukowe Nr 93, Wydawnictwo Politechniki Białostockiej; Białystok, 2002.
- [21] Zbytek Z, Talarczyk W; Gnojowica a ochrona środowiska naturalnego; *Tech Rol Ogród Leśna*; 4:4–6, 2008
- [22] Bayrakdar A, Molaey R, Sürmeli RÖ, Sahinkaya E, Çalli B.; Biogas production from chicken manure: Co-digestion with spent poppy straw; *Int Biodeterior Biodegrad*; 119:205–10, 2017
- [23] Ghirardini A, Grillini V, Verlicchi P.; A review of the occurrence of selected micropollutants and microorganisms in different raw and treated manure – Environmental risk due to antibiotics after application to soil; *Sci Total Environ*; 707:136118, 2020
- [24] Loss A, Couto R da R, Brunetto G, Veiga M da, Toselli M, Baldi E.; Animal Manure As Fertilizer: Changes in Soil Attributes, Productivity and Food Composition; *Int J Res*; 7:307–31, 2019
- [25] Meegoda JN, Li B, Patel K, Wang LB.; A review of the processes, parameters, and optimization of anaerobic digestion; *Int J Environ Res Public Health*; 15, 2018
- [26] Samani Majd S, Abdoli MA, Karbassi A, et al.; Effect of Physical and Chemical Operating Parameters on Anaerobic Digestion of Manure and Biogas Production: A Review; *J Environ Health Sustain Dev*; 2(1): 235-47, 2017
- [27] Song YC, Kwon SJ, Woo JH.; Mesophilic and thermophilic temperature co-phase anaerobic digestion compared with single-stage mesophilic- and thermophilic digestion of sewage sludge; *Water Res* ; 38:1653–62, 2004
- [28] Hansen KH, Angelidaki I, Ahring BK.; Anaerobic digestion of swine manure: Inhibition by ammonia; *Water Res*; 32:5–12, 1998
- [29] Czerwińska E, Kalinowska K.; Warunki prowadzenia procesu fermentacji metanowej w biogazowni; *Tech Rolnicza, Ogród, Leśna*; 2:12–4, 2014.
- [30] Czekąła W, Lewicki A, Pochwatka P, Czekąła A, Wojcieszak D, Józwiakowski K, et al.; Digestate management in Polish farms as an element of the nutrient cycle; *J Clean Prod*; 242, 2020
- [31] Carlini M, Castellucci S, Moneti M; Biogas production from poultry manure and cheese whey wastewater under mesophilic conditions in batch reactor; *Energy Procedia*; 82:811–8, 2015
- [32] Braun R, Huber P, Meyrath J.; Ammonia toxicity in liquid piggery manure digestion; *Biotechnol Lett*; 3:159–64, 1981
- [33] Callaghan FJ, Wase DAJ, Thayanithy K, Forster CF; Co-digestion of waste organic solids: Batch studies; *Bioresour Technol*; 67:117–22, 1999
- [34] Ellersdorfer M, Pesendorfer S, Stocker K; Nitrogen recovery from swine manure using a zeolite-based process; *Processes*; 8:1–12, 2020
- [35] Lei L, Li X, Zhang X; Ammonium removal from aqueous solutions using microwave-treated natural Chinese zeolite; *Sep Purif Technol*; 58:359–66, 2008
- [36] Zhang Y, Fu CY, Li XH, Yan PP, Shi TH, Wu JQ, et al.; Optimizing Suitable Conditions for the Removal of Ammonium Nitrogen by a Microbe Isolated from Chicken Manure; *Open Chem*; 17:1026–33, 2019
- [37] Cabeza A, Urtiaga A, Rivero MJ, Ortiz I; Ammonium removal from landfill leachate by anodic oxidation; *J Hazard Mater*; 144:715–9, 2007
- [38] Kinidi L, Tan IAW, Abdul Wahab NB, Tamrin KF Bin, Hipolito CN, Salleh SF; Recent Development in Ammonia Stripping Process for Industrial Wastewater Treatment; *Int J Chem Eng* 2018;2018.

- [39] Zeng L, Mangan C, Li X; Ammonia recovery from anaerobically digested cattle manure by steam stripping; *Water Sci Technol*; 54:137–45, 2006
- [40] Li XZ, Zhao QL, Hao XD; Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation; *Waste Manag*; 19:409–15, 1999
- [41] Osadnik M, Strachanowska J, Gutwiński P; Wpływ temperatury i substratów reakcji na proces Anammox; Red. Anna Węgrzyn, *Podstawy biotechnologii środowiskowej – trendy, badania, implementacje*; Politechnika Śląska; 121-28, 2013
- [42] Malińska K, Dach J; Biochar As a Supplementary Material for Biogas Production; *Inżynieria Ekol*; 41:117–24, 2015
- [43] Lin H, Wu X, Zhu J; Kinetics, equilibrium, and thermodynamics of ammonium sorption from swine manure by natural chabazite; *Sep Sci Technol*; 51:202–13, 2016
- [44] Wijesinghe DTN, Dassanayake KB, Scales PJ, Sommer SG, Chen D; Effect of Australian zeolite on methane production and ammonium removal during anaerobic digestion of swine manure; *J Environ Chem Eng*; 6:1233–41, 2018
- [45] Nguyen ML, Tanner CC; Ammonium removal from wastewaters using natural New Zealand zeolites; *New Zeal J Agric Res*; 41:427–46, 1998
- [46] Mata-Alvarez J, Dosta J, Romero-Güiza MS, Fonoll X, Peces M, Astals S; A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013; *Renew Sustain Energy Rev*; 36:412–27, 2014
- [47] Sadecka Z, Suchowska-Kisielewicz M; Ko-fermentacja pomiotu kurzego; *Rocz Ochr Środowiska*; 18:609-25, 2016
- [48] Wang X, Yang G, Feng Y, Ren G, Han X; Optimizing feeding composition and carbon-nitrogen ratios for improved methane yield during anaerobic co-digestion of dairy, chicken manure and wheat straw; *Bioresour Technol*; 120:78–83, 2012

Porównanie cykli życia dwóch metod gospodarki odpadami komunalnymi z wykorzystaniem SimaPro

Arkadiusz Zbylut¹, Mieczysław Bałys², Adrian Lubecki³, Ewelina Brodawka⁴

¹Akademia Górniczo-Hutnicza, adres email: zbylut.ark@gmail.com

²Akademia Górniczo-Hutnicza, adres email: balys@agh.edu.pl

³Akademia Górniczo-Hutnicza, adres email: lubecki@agh.edu.pl

⁴Akademia Górniczo-Hutnicza, adres email: brodawka@agh.edu.pl

Streszczenie

Kwestia gospodarki odpadami stanowi problem o charakterze globalnym. W 2018 roku w samej Unii Europejskiej, wygenerowano 212 mln ton odpadów pochodzących jedynie z gospodarstw domowych. Aktualnie stosowanych jest wiele różnych sposobów zagospodarowania odpadami m.in. recykling oraz mechaniczne czy też termiczne przetwarzanie. W niniejszej pracy, korzystając z oprogramowania LCA – SimaPro 9, dokonano porównania cykli życia dwóch metod gospodarki odpadami komunalnymi – składowania oraz spalania odpadów. Punktem odniesienia była roczna ilość odpadów komunalnych generowanych w gminie miejskiej Kraków, o reprezentatywnym składzie. Otrzymane rezultaty wskazują na mniejsze obciążenie środowiskowe wynikające ze spalania odpadów komunalnych, niż w przypadku składowania odpadów. Wzrost udziału spalania odpadów w gospodarce odpadami komunalnymi, kosztem ich składowania, jest więc uzasadniony. Jednak na skutek spalania odpadów, generowane są uboczne produkty spalania tj. żużel i popioły lotne. Kwestia wykorzystania odpadów po spalaniu może stanowić przedmiot dalszych badań nad wpływem środowiskowym gospodarki odpadami komunalnymi.

Słowa kluczowe: LCA, SimaPro, gospodarka odpadami, składowanie odpadów, spalanie odpadów

Abstract

Waste management is a global problem. In 2018, only in the European Union, households generated 212 million tonnes of waste. Currently, there are known many different types of waste management, including recycling and mechanical or thermal processing. In this paper, the life cycles of two methods of municipal waste management were compared with the Life Cycle Assessment (LCA) software SimaPro 9 - landfilling and waste incineration. The reference point was the annual amount of municipal waste, generated in the Kraków municipality, with a representative composition. The obtained results indicate that incineration of municipal waste has lower environmental impact compared to landfilling of waste. Thus, an growth of waste incineration in municipal waste management is justified. However, waste incineration causes generate unwanted combustion by-products such as slag and fly ash. The case of the utilization of combustion by-products after incineration can be the subject of further studies on the environmental impact of municipal waste management.

Key words: LCA, SimaPro, waste management, landfilling of waste, incineration of waste

1. Wstęp

Od ponad dekady, łączna ilość odpadów generowanych przez kraje Unii Europejskiej waha się w przedziale 2,4-2,6 mld ton/rok, z czego 180-220 mln ton to odpady komunalne. W tym samym okresie w Polsce rocznie wytwarzano średnio 8,17 mln ton śmieci pochodzących z gospodarstw domowych co w przeliczeniu na 1 mieszkańca kraju przekłada się na ok. 215 kg/osobę [1]. Stosunkowo stabilna wartość tych wielkości po roku 2012 jest efektem wprowadzania odpowiednich regulacji prawnych w całej Wspólnocie oraz stosowania hierarchii sposobów zarządzania odpadami, wśród której, naczelną zasadą jest podejście mające na celu przede wszystkim ograniczenie i zapobieganie powstawaniu odpadów. Z tego względu można zaobserwować silny trend odchodzenia od składowania odpadów jako głównego sposobu gospodarki odpadami, na rzecz szeroko rozumianego recyklingu oraz przetwarzania odpadów zmieszanych m.in. poprzez ich termiczny rozkład. Na

potwierdzenie tych słów, w 2017 roku w Polsce, odpady komunalne poddane składowaniu stanowiły 44% ogólnej ilości, co stanowi spadek o 50 punktów procentowych w stosunku do roku 2004 [2][3].

Ocena cyklu życia (LCA – Life Cycle Assessment) jest narzędziem umożliwiającym określenie potencjalnego wpływu środowiskowego oraz zużycia zasobów podczas okresu wykorzystywania produktu lub stosowania danej technologii. LCA nazywana jest metodą pozwalającą ocenić wpływy środowiskowe danego wyrobu lub procesu w całym okresie jego życia „od kołyski, aż po grób”, ponieważ zakres stosowanej analizy może uwzględniać: wydobycie surowców, fazę produkcji i użytkowania oraz finalnie, zagospodarowanie odpadów. Sposób przeprowadzenia oceny cyklu życia i problematyka z nią związana została szczegółowo ujęta w polskich normach PN-EN ISO 14040:2009 i PN-EN ISO 14044:2009 oraz raporcie technicznym PKN-ISO/TR 14047:2006 [4]. Metodologię LCA należy stosować jako proces czterofazowy, w którego skład wchodzi:

- 1) Określenie celu i zakresu stosowania analizy
- 2) Zebranie danych wejściowych (surowce, energia) i wyjściowych (emisja do środowiska) oraz modelowanie systemu (LCI – Life Cycle Inventory)
- 3) Ocena wpływu, a więc konwersja zebranych danych na wyniki wskaźników odnoszących się m.in. do ludzkiego zdrowia, środowiska naturalnego i wyczerpywania się zasobów (LCIA – Life Cycle Impact Assessment)
- 4) Interpretacja uzyskanych wyników [5]

SimaPro to oprogramowanie służące do modelowania LCA bazujące na koncepcji składowych/złożeń (assembly). Złożenia te mogą stanowić pojedyncze procesy (np. mielenie) lub też cały system, na który składają się liczne procesy i złożenia (np. produkcja butów). Do programu dołączone są rozbudowane bazy danych (biblioteki). Podczas tworzenia własnych projektów użytkownik może korzystać ze składowych dostępnych w bibliotekach, bądź też stworzyć własne, choć uwzględniając jak najlepsze oddanie rzeczywistości wymaga to dostarczenia dużej ilości danych wejściowych i wyjściowych. W celu przeprowadzenia oceny wpływu danego procesu należy skorzystać z 1 spośród ponad 50 metod, również dostępnych w bibliotekach programu, różniących się kategoriami wpływu uwzględnianymi podczas analizy oraz parametrami ich charakteryzowania. Wynik analizy może zostać podany jako procentowy udział poszczególnych składowych procesu w danej kategorii wpływu, bądź też wyrażony w bezwymiarowej jednostce „Pt”, przy czym 1 000 Pt określane jest jako średni wpływ 1 mieszkańca Europy na obciążenie środowiska w skali roku [6]. Atutem SimaPro jest możliwość wzajemnego porównywania złożzeń oraz całych cykli życia. Program ten może więc być narzędziem decyzyjnym przy wyborze zastosowania konkretnych procesów w danej technologii.

2. Analiza modelu

2.1 Cel i zakres stosowania analizy

Celem analizy przeprowadzonej w SimaPro 9 było dokonanie porównania cykli życia dwóch sposobów zagospodarowania odpadów komunalnych tj. składowania oraz spalania z odzyskiem energii. W 2019 roku, Konsorcjum firm odbierających odpady na terenie gminy miejskiej Kraków przekazało do instalacji przetwarzania odpadów łącznie 217 607 Mg zmieszanych odpadów komunalnych [7]. Wartość tę przyjęto jako jednostkę funkcjonalną niniejszego modelu, przy czym procentowa zawartość poszczególnych grup w całej masie odpadów, takich jak tekstylia, drewno, papier i karton, plastik, szkło, metale, bioodpady, odpady niebezpieczne oraz inne, odpowiadają dostępnym danym dla miasta Kraków [8]. Nie uwzględniano dodatkowo transportu odpadów z miejsc ich odbioru na składowisko oraz do spalarni. Ostateczny zakres stosowanej analizy to ilość nieposortowanych odpadów komunalnych wygenerowanych w ciągu roku na obszarze gminy miejskiej Kraków. Model 1 uwzględnia zagospodarowanie odpadów poprzez składowanie, natomiast model 2 – utylizację w spalarni odpadów.

2.2 Dane wejściowe

W symulacji postanowiono skorzystać z danych dostępnych w bibliotekach programu SimaPro. Wykorzystano głównie zawartość biblioteki Ecoinvent 3 – consequential - unit. Utworzono złożenie, (reprezentujące

przeciętny skład kosza zawierającego odpady zmieszane) składające się z ponad 50 różnych produktów. Rodzaj i procentowy udział poszczególnych składowych zamieszczono w Tabeli 2.1. „Składową” w tym przypadku, należy rozumieć jako technologię otrzymywania danego wyrobu i obciążenie środowiskowe wynikające z tego procesu. Wszystkie składowe zostały dobrane w formie „market for”, co oznacza, że jeżeli w bibliotece dostępne są dane dla procesu wytwarzania pewnego produktu pochodzące z różnych regionów świata, to wybrana opcja będzie ich uśrednieniem.

2.3 Ocena wpływu

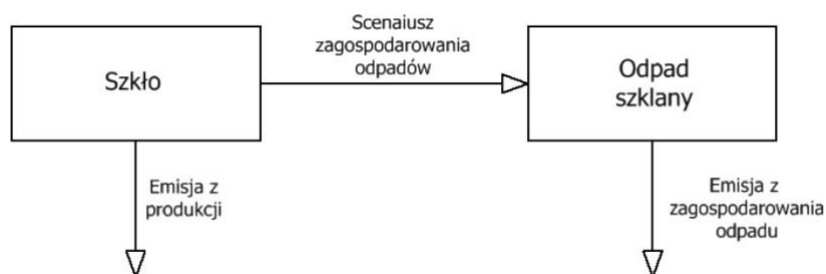
Do przeprowadzenia oceny cyklu życia zaimplementowanego złożenia reprezentującego odpady komunalne wykorzystano scenariusze, zawarte w bibliotekach programu SimaPro. Dla modelu 1 wybrano scenariusz zagospodarowania stałych odpadów komunalnych poprzez składowanie (Municipal solid waste (waste scenario)|treatment of municipal solid waste, landfill), a dla modelu 2 – poprzez spalanie (Municipal solid waste (waste scenario)|treatment of municipal solid waste, incineration).

Tab.2.1. Produkty wchodzące w skład złożenia poddanego ocenie cyklu życia.

Składowa	Udział [%]	Składowa	Udział [%]
Wióry drzewne	2,09	Jabłko	1,73
Szkło opakowaniowe, brązowe	3,20	Banan	2,33
Szkło opakowaniowe, zielone	2,80	Cytryna	2,32
Szkło opakowaniowe, białe	2,90	Pomarańcza	2,15
Stłuczka szklana	0,73	Brokuł	1,48
Folia opakowaniowa z polietylenu małej gęstości	4,23	Salata	1,28
Granulat polietylenu dużej gęstości	5,13	Kalafior	1,08
Kauczuk syntetyczny	1,01	Marchew	3,39
Polipropylen granulowany	3,12	Cebula	3,66
Skrawki polistyrenowe	0,57	Ziemniak	3,48
Polichlorek winylu z polimeryzacji suspensyjnej	1,63	Ser z mleka krowiego	1,15
Karton bielony	2,85	Suszone liście herbaty	0,52
Karton niebielony	6,43	Pozostałości rybne	1,20
Papier gazetowy	5,80	Kurczak z rzeźni	1,80
Papier zadrukowany	4,37	Wołowina	1,35
Bibułka	2,05	Wieprzowina	0,95
Żeliwo	0,89	Bawełna tkana	2,03
Chromowana stalowa rura	0,47	Juta	2,00
Stal	0,42	Piasek	3,36
Stal niskostopowa	0,32	Gips	3,02
Feryt	0,23	Żwir	2,34
Pellet żelazny	0,55	Kable	1,80
Chrom	0,04	Ceramika sanitarna	1,50
Ołów	0,09	Podkład akrylowy	0,32
Magnez	0,26	Toner, czarny	0,21
Miedź	0,03	Azotan amonowy	0,42
Cynk	0,05	Pestycydy	0,45
Nikiel	0,01	Farba alkidowa, biała, bez rozpuszczalnika	0,42

Scenariusze uwzględniają różne rodzaje materiałów składowych i m.in. emisje do powietrza, gleby czy wód.

Przykładowo, wszystkie materiały typu „szkło” wchodzące w skład rozpatrywanego złożenia, zostaną przetworzone w programie na „odpad szklany”, a następnie obliczone zostanie obciążenie środowiskowe związane, w zależności od wybranego scenariusza, ze składowaniem lub spalaniem tego odpadu. Schemat ideowy zastosowania scenariusza zagospodarowania odpadów przedstawiono na Rysunku 2.1.

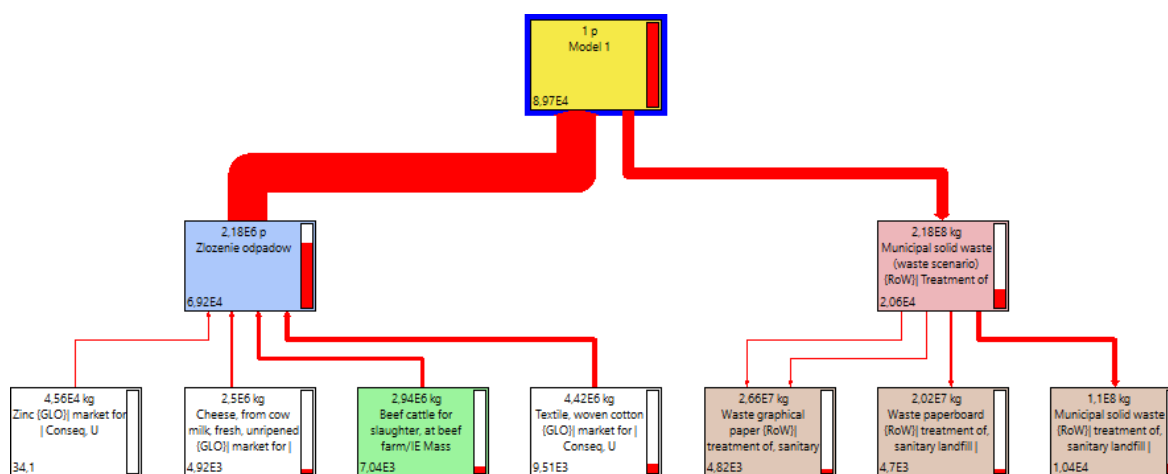


Rys. 2.1. Schemat ideowy zastosowania scenariusza zagospodarowania odpadów.

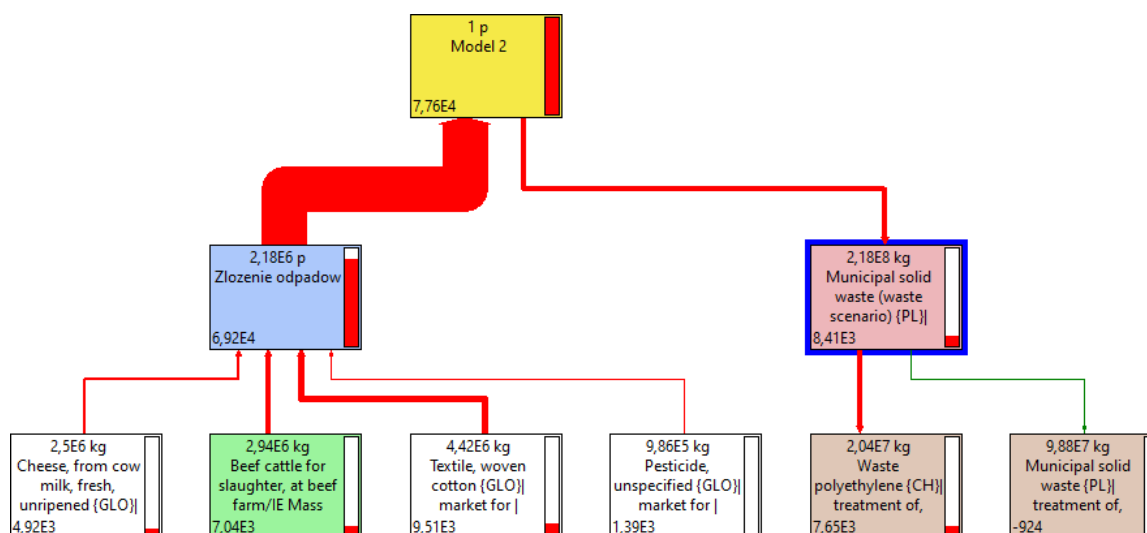
Ostatnim elementem przeprowadzenia oceny wpływu jest dobór odpowiedniej metody. Ze względu na różnice w rodzajach kategorii, uwzględnianych w końcowych rezultatach analizy, omawiane modele gospodarowania odpadami postanowiono porównać z wykorzystaniem metody ReCiPe 2016 Midpoint (H). Uwzględnia ona 18 kategorii oddziaływania, wśród których można wyróżnić m.in. globalne ocieplenie promieniowanie jonizujące, zagospodarowanie przestrzeni, toksyczność rakotwórczą dla ludzi oraz powstawanie drobnych cząstek stałych PM_{2,5}. Metoda ta, w porównaniu do komplementarnej dla niej metody ReCiPe 2016 Endpoint (H) cechuje się silniejszym związkiem z przepływami środowiskowymi i stosunkowo niską niepewnością. Ogólny indeks obciążenia środowiskowego w tej metodzie jest wartością bezwymiarową ze względu na wprowadzenie substancji odniesienia, z którą porównywane są analizowane produkty [9].

3. Interpretacja uzyskanych wyników

W SimaPro, jednym ze sposobów wizualizacji wyników analizy może być schemat na kształt wykresu Sankey'a. Strumienie poszczególnych składowych są proporcjonalne do ich wkładu w całkowite obciążenie środowiskowe modelu. Schematy przedstawiające wyniki analizy cykli życia zagospodarowania odpadów poprzez składowanie (model 1) i spalanie (model 2) zostały zaprezentowane na Rysunkach 3.1 oraz 3.2. Na poniższych schematach uwzględniono jedynie dwa poziomy całego „drzewka”, z elementami o największym obciążeniu, mając na względzie ich czytelność. W rzeczywistości są one dużo bardziej rozbudowane, a dla niektórych składowych odgałęzienia osiągają kilka, a nawet kilkanaście poziomów, w zależności od złożoności danego procesu wchodzącego w skład złożenia.



Rys. 3.1. Obciążenie środowiskowe zagospodarowania odpadów poprzez składowanie (model 1).



Rys. 3.2. Obciążenie środowiskowe zagospodarowania odpadów poprzez spalanie (model 2).

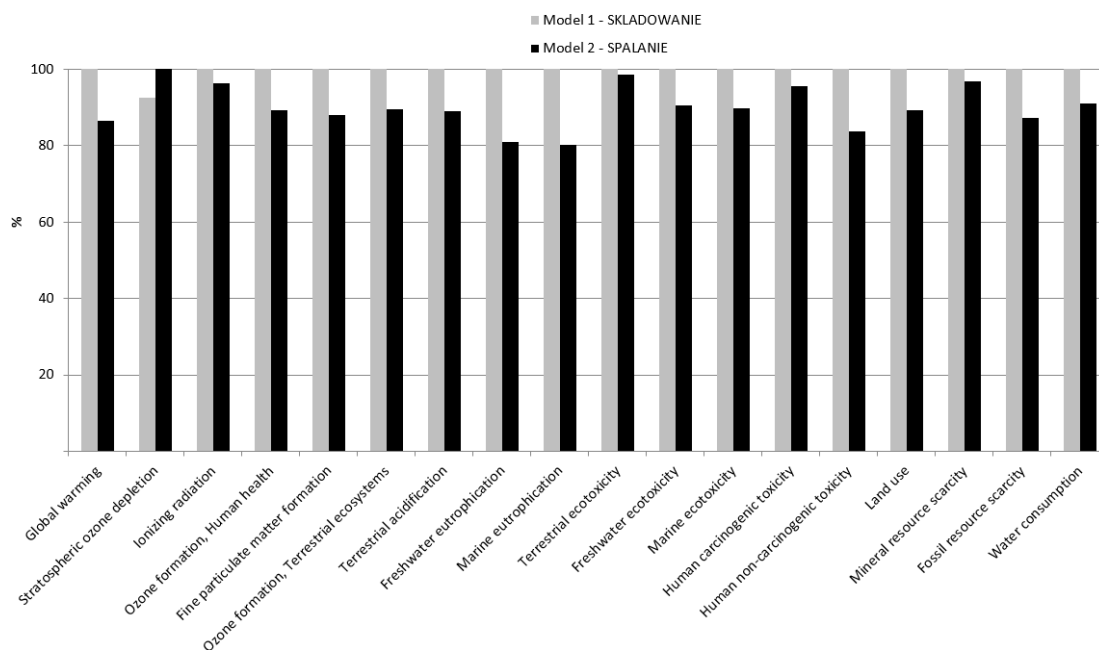
Indeksy całkowitego obciążenia środowiskowego wynoszą dla poszczególnych modeli odpowiednio: $8,97 \cdot 10^4$ oraz $7,76 \cdot 10^4$. W obu modelach obciążenie środowiskowe złożenia odpadów jest jednakowe i wynosi $6,92 \cdot 10^4$. Wynika to z faktu, że do porównania modeli, punktem odniesienia jest identyczne złożenie odpadów, a modele różnią się jedynie scenariuszem zagospodarowania odpadów. Tym samym indeks obciążenia środowiskowego, wynikający ze składowania wynosi $2,06 \cdot 10^4$, a ze spalania – $8,41 \cdot 10^3$. Szczegółową listę strumieni składowych scenariusza dotyczącego spalania odpadów, wraz z wartościami indeksu obciążenia środowiskowego dla tych składowych przedstawiono na Rysunku 3.3. Warte uwagi są strumienie o ujemnych wartościach. Oznacza to, że część ze składowych wnosi pozytywny wkład środowiskowy w cykl życia całego złożenia. Na podstawie analizy schematu modelu 2, wywnioskowano, że wynika to z wygenerowania nadwyżki energetycznej w procesie spalania części odpadów (m.in. karton) oraz odzysku metali (miedź).

Inflows (15)	Flow /
Total	8,41E3
Waste polyethylene [CH] treatment of, municipal incineration Conseq, U	7,65E3
Waste polypropylene [CH] treatment of, municipal incineration Conseq, U	2,16E3
Waste polyvinylchloride [CH] treatment of, municipal incineration Conseq, U	1,07E3
Waste rubber, unspecified (RoW) treatment of, municipal incineration Conseq, U	618
Waste polystyrene [CH] treatment of, municipal incineration Conseq, U	492
Waste textile, soiled {RoW} treatment of, municipal incineration Conseq, U	293
Waste paint [CH] treatment of, municipal incineration Conseq, U	273
Waste glass [CH] treatment of, municipal incineration Conseq, U	204
Scrap steel [CH] treatment of, municipal incineration Conseq, U	26,1
Waste wood, untreated [CH] treatment of, municipal incineration Conseq, U	8,36
Scrap copper {RoW} treatment of, municipal incineration Conseq, U	-5,92
Waste graphical paper {RoW} treatment of, municipal incineration Conseq, U	-868
Municipal solid waste {PL} treatment of, incineration Conseq, U	-924
Waste graphical paper {RoW} treatment of, municipal incineration Conseq, U	-961
Waste paperboard {RoW} treatment of, municipal incineration Conseq, U	-1,62E3

Rys. 3.3. Strumienie wchodzące w skład scenariusza zagospodarowania odpadów poprzez spalanie w modelu 2.

SimaPro poza oddzielnym generowaniem schematów dla pojedynczych modeli umożliwia ich wzajemne porównywanie. Na Rysunku 3.4. zestawiono wszystkie kategorie wpływu dostępne w tej metodzie i procentowe udziały poszczególnych modeli w danych kategoriach, przy czym punktem odniesienia, stanowiącym 100%, jest model o większym obciążeniu środowiskowym. W 17/18 przypadków cykl życia składowania odpadów ma bardziej negatywne skutki środowiskowe, niż ich spalanie. Wyjątkiem jest ubytek ozonu w stratosferze, do którego w większej mierze przykłada się termiczne przekształcanie odpadów. Z kolei eutrofizacja wód słodkich

(emisja fosforu) oraz morskich (emisja azotu), oraz toksyczność niekancerogenna to kategorie, w których spalanie okazuje się niemal o 20% mniej obciążającą metodą gospodarki odpadami.



Rys. 3.4. Porównanie cykli życia różnego zagospodarowania odpadów – zestawienie kategorii oddziaływania.

Wykresy porównawcze są dogodnym dla oka sposobem prezentacji wyników, jednak szczególnie miarodajne jest zestawienie przedstawione na Rysunku 3.5. Zaprezentowano na nim faktyczny, ilościowy wpływ poszczególnych modeli na dany aspekt środowiskowy. Informuje on również, poprzez miarę jakich parametrów reprezentowane są poszczególne kategorie. Rozpatrując wielkości poszczególnych emisji, największe ich ilości mają miejsce w przypadku ekotoksyczności lądowej oraz toksyczności niekancerogennej, dla których równoważność emisji 1,4 – dichlorobenzenu przekracza wartości rzędu 10^8 kg. Natomiast zubożenie warstwy ozonu w stratosferze to kategoria, w której oba modele osiągnęły stosunkowo niską emisję ekwiwalentu freonu - 11, na poziomie 10^3 kg. Nie należy jednak, w przypadku tego zestawienia skupiać się jedynie na danych ilościowych, gdyż przykładowo skutki środowiskowe odpowiadające emisji 1 kg CO_2 nie są równoważne 1 kg NO_x . Dlatego przy obliczaniu ogólnego indeksu obciążenia środowiskowego modelu, dla poszczególnych kategorii stosuje się wzorce odniesienia.

Impact category	Unit	Model 1 - SKLADOWANIE	Model 2 - SPALANIE
Global warming	kg CO2 eq	7,17E8	6,2E8
Stratospheric ozone depletion	kg CFC11 eq	1,76E3	1,9E3
Ionizing radiation	kBq Co-60 eq	1,59E7	1,53E7
Ozone formation, Human health	kg NOx eq	1,36E6	1,21E6
Fine particulate matter formation	kg PM2.5 eq	1,68E6	1,48E6
Ozone formation, Terrestrial ecosystems	kg NOx eq	1,4E6	1,25E6
Terrestrial acidification	kg SO2 eq	4,03E6	3,58E6
Freshwater eutrophication	kg P eq	6,7E5	5,42E5
Marine eutrophication	kg N eq	4,75E5	3,81E5
Terrestrial ecotoxicity	kg 1,4-DCB	9,41E9	9,29E9
Freshwater ecotoxicity	kg 1,4-DCB	1,44E8	1,3E8
Marine ecotoxicity	kg 1,4-DCB	1,97E8	1,77E8
Human carcinogenic toxicity	kg 1,4-DCB	4,99E7	4,77E7
Human non-carcinogenic toxicity	kg 1,4-DCB	4,34E9	3,63E9
Land use	m2a crop eq	2,76E8	2,47E8
Mineral resource scarcity	kg Cu eq	6,65E6	6,43E6
Fossil resource scarcity	kg oil eq	1,6E8	1,39E8
Water consumption	m3	3,11E7	2,83E7

Rys. 3.5. Ilościowe zestawienie modeli składowania i spalania w poszczególnych kategoriach.

4. Podsumowanie

Analizując otrzymane wyniki, nie trudno zauważyć, że cykl życia modelu 2, w którym reprezentatywne złożenie produktów zostaje poddane termicznemu przetworzeniu w spalarni, w efekcie jest korzystniejszym rozwiązaniem zagospodarowania odpadów, niż ich składowanie. Największa różnica między nimi, nie przekracza 20%, a w przypadku niektórych kategorii jest minimalna. Trzeba mieć jednak na względzie, że otrzymane rezultaty silnie korelują ze składem rozpatrywanego złożenia oraz wykorzystanym scenariuszem.

W celu przeprowadzenia analizy bardziej oddającej rzeczywistość należałoby zgromadzić szersze dane na temat składu odpadów komunalnych, uwzględniające znacznie większą ilość komponentów, co może okazać się żmudnym procesem, a czasem nawet niewykonalnym, gdyż skład odpadów różni się w zależności od miejsca oraz okresu ich pobierania. Cechą charakterystyczną dla pracy z oprogramowaniem LCA jest konieczność posiadania znacznej ilości danych wejściowych i wyjściowych, a w przypadku ich braku zastosowanie pewnych uproszczeń modelu, co wpływa na jego niepewność.

Proces spalania odpadów komunalnych poza dodatnim wpływem środowiskowy jakim jest odzysk energii chemicznej zawartej w śmieciach oraz redukcji ilości masy wejściowej, jest źródłem nowego odpadu stałego – popiołu lotnego i żużla. Cykl życia odpadów komunalnych nie kończy się więc w momencie ich termicznej utylizacji, lecz wymaga kolejnych rozważań nad kierunkami potencjalnego zagospodarowania ubocznych produktów tego procesu, co będzie przedmiotem dalszych badań i analiz.

Podziękowanie

Prace wykonano w ramach projektu IBUD – „Działanie 4” realizowanego w AGH

Literatura

- [1] Eurostat, Generation of waste by waste category, hazardousness and NACE Rev. 2 activity; https://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?dataset=env_wasgen&lang=en, dostęp: 19.11.2020
- [2] I. Adamczyk, B. Różańska, M. Sobczyk, Infrastruktura komunalna w 2017 r.; Główny Urząd Statystyczny, 2018
- [3] Krajowy plan gospodarki odpadami 2022. Załącznik do uchwały nr 88 Rady Ministrów z dnia 1 lipca 2016 r. (poz. 784); Monitor Polski, Dziennik Urzędowy Rzeczypospolitej Polskiej Poz. 784, 2016
- [4] R. Świetlik, A. Molik, and T. Piotrowski, Ocena cyklu życia - znormalizowana technika zarządzania środowiskowego; Ekologia i Technika; nr 6, 2011
- [5] M. Margallo, R. Aldaco, A. Irabien, A case study for environmental impact assessment in the process industry: Municipal Solid Waste Incineration (MSWI); Chemical Engineering Transactions, nr 39, 2014
- [6] A. Kraszewski, E. Pietrzyk-Sokulska, Ocena systemu gospodarki odpadami. Część II. Praktyczne zastosowanie; Wydawnictwo IGSMiE PAN; str. 45; Kraków, 2011.
- [7] Biuletyn Informacji Publicznej Miasta Kraków, Analiza stanu gospodarki odpadami komunalnymi w Gminie Miejskiej Kraków za 2019 rok; 2019
- [8] K. Grzesik, R. Kozakiewicz, B. Bieda, Life cycle assessment for landfilling, incineration and mechanical-biological treatment of residual waste for Krakow city (Poland); Int. Multidiscip. Sci. GeoConference Surv. Geol. Min. Ecol. Manag. SGEM, vol. 2, no. 4, 2014
- [9] M. Huijbregts et al., ReCiPe 2016. A harmonized life cycle impact assesment methot at midpoint and endpoint level; Natl. Inst. Public Heal. Environ., 2016,

Wykorzystanie narzędzi modelowania, w celu testowania przyjaznych środowisku scenariuszy zarządzania zlewnią, zmniejszających skutki erozji

Barbara Benisiewicz¹

¹Politechnika Śląska, adres email: Barbara.Benisiewicz@polsl.pl

Streszczenie

Erozja oraz wywołane nią przemieszczanie się osadów stanowią poważny problem dla wielu zlewni. Zjawiska te znacząco pogarszają jakość wody w naturalnych ciekach, a usuwanie ich skutków bywa bardzo kosztowne oraz wymaga zastosowania specjalistycznych procesów technologicznych. Uniknięcie problemów, jakie niesie ze sobą erozja jest możliwe dzięki wdrożeniu odpowiednich rozwiązań w obszarze zlewni. WaTEM-SEDEM został wykorzystany, jako narzędzie pomocnicze przy wyborze oraz testowaniu efektywności potencjalnych scenariuszy zarządzania zlewnią. Testowane rozwiązania obejmowały zastosowanie wprowadzenie na terenie zlewni stawów retencyjnych, roślin okrywowych na polach uprawnych oraz roślinnych stref buforowych, na granicach działek rolnych i cieków wodnych. Wszystkie scenariusze umożliwiły redukcję zarówno ilości produkowanych osadów, jak i ilości osadów wynoszonych poza obszar zlewni. Najlepsze rezultaty uzyskano przy zastosowaniu roślin okrywowych na polach uprawnych.

Słowa kluczowe: Erozja, Osady, WaTEM-SEDEM, Stawy retencyjne, Strefy buforowe, Rośliny okrywowe, Zarządzanie zlewnią

Abstract

Erosion and the resulting sediment transport are a serious problem for many catchments. These phenomena significantly deteriorate the quality of water in natural watercourses, and the removal of their effects can be very costly and requires the use of specialized technological processes. Avoiding problems caused by erosion is possible due to the implementation of appropriate solutions in the catchment area. The WaTEM-SEDEM model was used as an auxiliary tool in selecting and testing the effectiveness of potential catchment management scenarios. The tested solutions included the application of retention ponds in the catchment area, cover crops in arable fields and grass buffer strips, at the boundaries of agricultural plots and watercourses. All the scenarios made it possible to reduce both the amount of sediment produced and the amount of sediment carried outside the catchment area. The best results were obtained with the use of cover crops in arable fields.

1. Wstęp

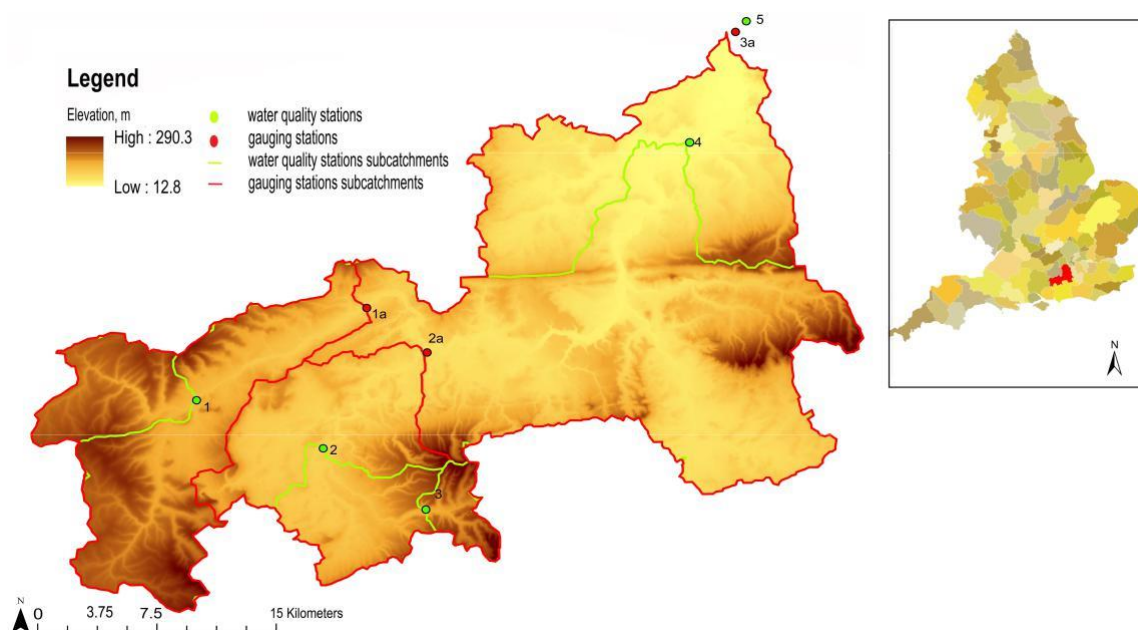
Erozja jest globalnym problemem, występującym w wielu różnych zlewniach, o wysokim ryzyku wystąpienia szczególnie na terenach rolniczych [1]. Jest to związane z redystrybucją osadów [2, 3, 4], które często przenoszą substancje odżywcze i zanieczyszczenia obecne w zlewni (np. fosforany, azotany i pestycydy), przyczyniając się do eutrofizacji i zanieczyszczenia cieków wodnych [5]. Zła jakość wody ma bezpośredni wpływ na ekosystemy słodkowodne [2]. Ponadto komplikuje proces uzdatniania wody, a tym samym koszty z tym powiązane [6]. W Wielkiej Brytanii w latach 2008-2009 koszty usuwania azotanów i pestycydów z wód powierzchniowych, w celu spełnienia norm dla jakości wody pitnej wyniosły 279 milionów funtów [7]. Erozja jest również związana ze zmianami w strukturze i zagęszczeniu gleby, które mogą powodować spadek produktywności gleb rolniczych [8], w Wielkiej Brytanii szacowaną na około 25% [2], oraz zniszczenie siedlisk lądowych [9]. Działania u źródła problemu, wdrażające rozwiązania mające na celu zapobieganie erozji i zminimalizowanie transportu osadów, mogą zneutralizować negatywne konsekwencje tych zjawisk. Rozwiązania te mogą wiązać się ze znacznymi kosztami wstępnymi i / lub rocznymi kosztami, a ich skuteczność jest często niepewna, co może znacznie utrudniać ich wdrożenie w praktyce [10].

Narzędzia modelowania są przydatne przy projektowaniu scenariuszy zarządzania zlewniami i oceny ich skuteczności [19]. Istnieje wiele modeli, służących do przestrzennej oceny wielkości erozji i transportu osadów, np. WaTEM - SEDEM [20], SWAT [21], InVEST [22] i RIOS [23]. W niniejszym artykule, wykorzystano model WaTEM - SEDEM w celu identyfikacji głównych źródeł erozji i dróg dostarczania osadów oraz do projektowania i testowania scenariuszy zarządzania zlewnią w celu ograniczenia erozji i eksportu osadów. Praca została wykonana dla zlewni rzeki Wey w południowo-wschodniej Anglii.

2. Materiały i Metody

2.1 Zakres badań

Będąca przedmiotem opracowania, mierząca 1007 km² zlewnia rzeki Wey, będąca dopływem Tamizy, jest jedną z głównych rzek w hrabstwie Surrey (rys. 1) [24]. W zlewni znajdują się zarówno duże miasta, jak i



Rys 1: Lokalizacja zlewni Wey w Anglii, numeryczny model terenu z zaznaczoną lokalizacją stacji kontroli przepływu i jakości wody.

Rozległe pola uprawne, które mogą być znaczącymi źródłami erozji i osadów, pokrywają one odpowiednio 23,5 % i 16,1 % zlewni. Dominujące pokrycie zlewni stanowią lasy (30,6 %), znaczny procent zlewni pokrywają także łąki (27,2 %). Niektóre ciek wodne były wykorzystywane do celów komunikacyjnych, przemysłowych lub do ochrony przeciwpowodziowej, w związku z czym są silnie zmodyfikowane [25]. W zlewni znajdują się także liczne jeziora i stawy [25].

W zlewni rzeki Wey przeważają gleby piaszczyste i gliniaste, sporadycznie występują też gleby kredowe [26]. Wysokość powierzchni gruntu waha się od 13 m do 290 m nad poziomem morza.

2.2 WaTEM-SEDEM

2.2.1 Struktura modelu

WaTEM-SEDEM to przestrzenny model rozkładu nasilenia procesów erozji gleby oraz depozycji materiału glebowego [27]. Model oparty jest na dwóch składowych: WATEM (Water and Tillage Erosion Model) i SEDEM (Sediment Delivery Model) [20], a jego zasada działania opiera się na trzech modułach: erozji wodnej, transporcie osadów i erozji uprawowej. W module erozji wodnej obliczane są straty gleby na podstawie równania RUSLE [28]. W kolejnym module modelu obliczany jest transport osadów i sedymentacja. Zjawiska te wyrażone są przez

maksymalną ilość osadów, która może zostać przetransportowana do zbiornika wodnego w czasie spływu powierzchniowego (T_c), z uwzględnieniem osadzania się transportowanego materiału na powierzchni zlewni oraz w stawach. Ostatni moduł modelu oblicza erozję uprawową, w wyniku której gleba przemieszcza się w dół stoków pod wpływem wykorzystania narzędzi i maszyn rolniczych [4], jest ona bezpośrednio związana ze zmianami nachylenia. Szczegółowe informacje na temat WaTEM-SEDEM można znaleźć w [20].

2.2.2 Dane wejściowe

Podstawowe dane wejściowe do modelu stanowią: mapa numerycznego modelu rzeźby terenu (rys. 1) oraz mapa pokrycia terenu. Pierwsza z nich umożliwia obliczenie wartości spadków i długości nachylenia, a w połączeniu z innymi danymi, takimi jak mapa określająca położenie stawów, RUSLE współczynnik C, współczynnik K i współczynnik R, obrazuje drogi dostarczania osadów do rzeki. Model nie uwzględnia procesów zachodzących w jednolitych częściach wód i zakłada, że cały osad dostający się do rzeki jest transportowany do jej wylotu. Model uwzględnia pięć typów pokrycia terenu: rzeki, infrastrukturę drogową i tereny miejskie, pola uprawne, lasy i pastwiska. Pokrycie terenu determinuje zachodzenie erozji, gdyż jest związane z wskaźnikiem uprawy roślinnej RUSLE (współczynnik C), a także wpływa na zdolność transportową (T_c). Użytkowanie gruntów oraz sposób zarządzania nimi znajduje swoje

Tab 1. Mapy wykorzystane w modelu WaTEM-SEDEM, z informacją o skali, rozdzielczości, źródle oraz czasie referencyjnym.

Mapa	Skala	Rozdzielczość	Źródło	Ref. czas
NMT	1 : 50000	50m	OS Terrain 50 DTM [32]	2017
Pokrycie terenu	1 : 250000	25m	Land Cover Map 2015 [33]	2015
Drogi	1 : 25000	-	OS Open Roads [32]	2018
Mapa działek	Wektorowa mapa	-	Rural Payment Agency [34]	2010
Współczynnik C	1 : 1000000	100m	ESDC [35]	2010
Współczynnik K	1 : 1000000	500m	ESDC [36]	2010
Współczynnik R	1 : 1000000	500m	ESDC [37]	1970 2010

odzwierciedlenie w wartości współczynnika C. Manipulowanie tymi działaniami jest zatem najłatwiejszym sposobem ograniczenia erozji [29]. W celu przedstawienia strat glebowych generowanych przez tereny rolnicze, WaTEM-SEDEM potrzebuje mapy pokrycia terenu z wyszczególnieniem poszczególnych działek rolnych która umożliwia obliczenie erozji na każdej działce rolnej oddzielnie, a także uwzględnia wpływu granic działek na transport osadów (rys. 3). Dodatkowo do obliczania strat gleby wykorzystuje się mapę podatności gleby na erozję wodną (współczynnik K) oraz mapę erozyjności opadów deszczu (współczynnik R), do obliczania depozycji osadów wykorzystuje się mapę stawów na badanym obszarze. Współczynnik K pozwala zidentyfikować obszary o znacznej podatności gleby na erozję [30], natomiast współczynnik R opisuje wpływ opadów na erozję [31]. Tabela 1 zawiera podsumowanie użytych danych i ich źródła.

2.2.3 Dane wyjściowe

WaTEM-SEDEM generuje trzy typy wyników: całkowite wartości liczbowe, przestrzenne mapy rastrowe oraz elementy dyskretne (np. bieg rzeki, stawy). Do podstawowych wyników modelu należą mapy przestrzenne przedstawiające średnią roczną erozję uprawną, erozję wodną, całkowitą erozję oraz liczbowe średnie roczne wartości całkowitej produkcji osadów (TSP), całkowitej akumulacji osadów (TSD), całkowitego eksportu osadów (TSE) i całkowitej akumulacji w stawach (TPD) [20], gdzie

$$TSE = TSP - TSD - TPD \quad (1)$$

2.2.4 Ewaluacja modelu

Dane o comiesięcznych pomiarach całkowitego stężenia zawiesin na wylocie zlewni zostały dostarczone przez Environmental Agency, natomiast informacje o dziennych przepływach rzeki dla najbliższej stacji pomiarowej

zostały pobrane ze strony National River Flow Archive [38] (rys. 1). Połączenie tych danych umożliwiło stworzenie krzywej zależności koncentracji unoszonych osadów od natężenia przepływu, co dało możliwość oszacowania dziennych koncentracji osadów w czasie [39]. Do kalibracji wykorzystano średnie roczne wartości koncentracji osadów z okresu 2007-2010 zgodnie z czasem odniesienia stosowanym dla innych danych wejściowych modelu (tj. współczynnika R i współczynnika C: Tab 1).

Wartości takich współczynników jak: współczynnik połączenia działek z polami uprawnymi i lasami/pastwiskami (parcel connectivity), efektywność zatrzymywania przez lasy i pastwiska (P_{tef} - parcel trap efficiency), maksymalny współczynnik zdolności transportowej ($kT_{c_{\text{max}}}$) i minimalny współczynnik zdolności transportowej ($kT_{c_{\text{min}}}$) zostały ręcznie ustawione w programie, aby zminimalizować różnicę między średnią roczną obserwowaną koncentracją rumowiska ($t y^{-1}$) na wylocie zlewni uzyskaną z krzywej zależności koncentracji unoszonych osadów od natężenia przepływu, a całkowitym eksportem osadów symulowanym przez WaTEM-SEDEM ($t y^{-1}$). Dodatkowo przeprowadzono weryfikację modelu poprzez porównanie przewidywanej przez model wartości całkowitego eksportu osadów z literaturowymi wartościami dla pięciu angielskich zlewni [40, 41] z podobnymi typami gleby, natężeniami opadów i udziałem terenów rolniczych między 15-54 %. Wykorzystano też zlewnię [41] ze znaną wartością całkowitego produkcji osadów, do porównania z danymi przewidzianymi przez model.

Tab 2: Parametry dostosowane podczas kalibracji, ich zakresy i wybrane wartości, dla których poprawiona została efektywność modelu.

Parametr	Zakres wartości	Skalibrowana wartość
Parcel connectivity dla pól uprawnych	5 - 95	60
Parcel connectivity dla lasów/pastwisk	5 - 95	90
P_{tef} : lasy	5 - 95	75
P_{tef} : pastwiska	5 - 95	75
$kT_{c_{\text{min}}}$	5 - 200	20
$kT_{c_{\text{max}}}$	5 - 300	50

2.3 Scenariusze zarządzania zlewnią

Na podstawie działań mających na celu rozwiązanie problemów związanych z jakością wody, zidentyfikowanych w Countryside Stewardship agri-environment scheme [42] sporządzono listę potencjalnych scenariuszy zarządzania zlewnią. Celem zaproponowanych scenariuszy było ograniczenie erozji (tj. Produkcji osadów) i / lub transportu osadów. Zgodnie z zaleceniami dla zlewni rzeki Wey [43, 44] i możliwościami WaTEM-SEDEM, zdecydowano się przetestować 3 scenariusze, wprowadzające: zbiorniki retencyjne, rośliny okrywowe i roślinne strefy buforowe.

W pierwszym scenariuszu (Scenariusz 1) w celu zwiększenia akumulacji osadów, zastosowano 24 stawy retencyjne o głębokości 1 m. Na terenach rolniczych stawy charakteryzowała powierzchnia 2 ha, natomiast na terenach miejskich powierzchnia 10 ha: Wielkości stawów dobrano na podstawie wielkości istniejących na tych terenach zbiorników wodnych. Odpowiednią lokalizację stawów określono na podstawie lokalnego Planu Zarządzania Ryzykiem Powodziowym oraz wyników WaTEM-SEDEM określających obszary o największej wartości eksportu osadów. W Scenariuszu 2 wprowadzono rośliny okrywowe, których głównym zadaniem było zmniejszenie erozji. Jako że nie ma pewności co do wpływu roślin okrywowych na wielkość współczynnika upraw roślinnych RUSLE, symulacje przeprowadzono przy założeniu redukcji współczynnika C o 20 % i 10 %, jak w [45, 46]. Rośliny okrywowe zmniejszają również ilość transportowanych osadów, stąd wartość zdolności transportowej ($kT_{c_{\text{max}}}$) dla gruntów ornych, została zmieniona na podstawie erosi rate. W przeciwieństwie do wartości współczynników C, które można zmienić dla pojedynczych pikseli, wartości $kT_{c_{\text{max}}}$ są podawane dla całej zlewni. To ograniczenie wpłynęło na konieczność zastosowania roślin okrywowych jednocześnie na wszystkich polach uprawnych w zlewni Wey. W trzecim scenariuszu (Scenariusz 3) wprowadzono roślinne strefy buforowe wokół wszystkich działek rolniczych (gdyż stanowią one największe źródła osadów) graniczących z rzeką i jej dopływami, w celu zwiększenia akumulacji osadów. Szerokość modelowanych stref buforowych była

równa rozdzielczości siatki modelu (50 m).

3. Wyniki

3.1 Ewaluacja modelu

Kalibracja parametrów modelu w zakresach określonych w literaturze (np. [52], [46]) umożliwiła zadawa-lające działanie modelu (Tabela 2). Wynikowe odchylenie procentowe wartości modelowanych wyniosło 6,26%, w odniesieniu do rzeczywistych ładunków osadów.

Na cele dalszej oceny prawidłowości działania modelu, w Tabeli 3 porównano przewidziane przez model wartości całkowitego eksportu osadów przypadające na jednostkę powierzchni, z wartościami lite-raturowymi dla pięciu brytyjskich zlewni. Dane dotyczące tych zlewni były dostępne dla okresu 1971-1999. Przewidywana przez model wartość całkowitego eksportu osadów była mniejsza niż literaturowe wartości dla pięciu zlewni. Jako że wartości reprezentują ten sam rząd wielkości, biorąc pod uwagę nie-pewności związane z zastosowaną metodologią oraz niepewności dotyczące danych, różnice te uznano za pomijalnie małe. Uzyskane z modelu wartości całkowitej produkcji osadów ($1,064 \text{ t ha}^{-1} \text{ y}^{-1}$) porów-nano z wartościami literaturowymi dla zlewni Avon. Wartość całkowitej produkcji osadów dla tej zlewni ($1,300 \text{ t ha}^{-1} \text{ y}^{-1}$) była również wyższa niż wyniki z modelu, jednakże różnicę tę uznano za pomijal-nie małą. Po przeprowadzonej kalibracji i walidacji, model uznano za gotowy do symulacji scenariuszy zarządzania zlewnią.

Tab 3: Porównanie wartości całkowitego eksportu osadów (TSE) prognozowanej przez WaTEM - SEDEM z wartościami dla pięciu angielskich zlewni o podobnych charakterystykach. Dane o całkowitej produkcji osadów oraz o metodzie pobierania próbek dla tych zlewni, uzyskano z raportu badawczego Natural England [40]. Dane dotyczące procentu pokrycia zlewni polami uprawnymi, średnich opadów atmosferycznych w latach 1961-1990 i dominującego rodzaju gleby uzyskano ze strony National River Flow Archive [38].

Zlewnia	Udział pól, uprawnych, %	Opad, mm	Dominujący rodzaj gleby	Metoda	TSE, $\text{t ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$
Rzeki Wey	23.5	825	piaszczysta, gliniasta	Modelowanie	0.08
Rzeki Avon	15.5	763	piaszczysta, torfowa	Krzywa przepływu	0.27
Rzeki Trent	29.9	747	gliniasta, piaszczysta	Monitoring	0.10
Rzeki Exe	20.0	1361	piaszczysta	Monitoring	0.20
Rzeki Piddle	54.4	969	piaszczysta, żwirowa	Monitoring	0.11
Rzeki Rother	22.4	811	piaszczysta	Monitoring	0.14

Tabl 4: Porównanie procentowej wartości redukcji produkowanych osadów lub erozji w każdym scena-riuszu, w odniesieniu do wartości odniesienia, gdzie: TSP: całkowita produkcja osadów, TSD: całkowita akumulacja osadów, TPD: całkowita akumulacja w stawie, TSE: całkowity eksport osadów. Ujemne wartości procentowe wskazują na spadek wartości w scenariuszu w stosunku do sytuacji bazowej.

	Wyniki bazowa	Scenariusz 1	Scenariusz 2A	Scenariusz 2B	Scenariusz 3
TSP	106440	-0.35%	-9.69%	-13.35%	-0.79%
TSD	81039	-0.09%	-9.62%	-13.71%	2.21%
TPD	17601	1.93%	-9.19%	-11.41%	-9.56%
TSE	7800	-8.29%	-11.65%	-14.08%	-12.33%

3.2 Analiza wyników

3.2.1 Wyniki podstawowe

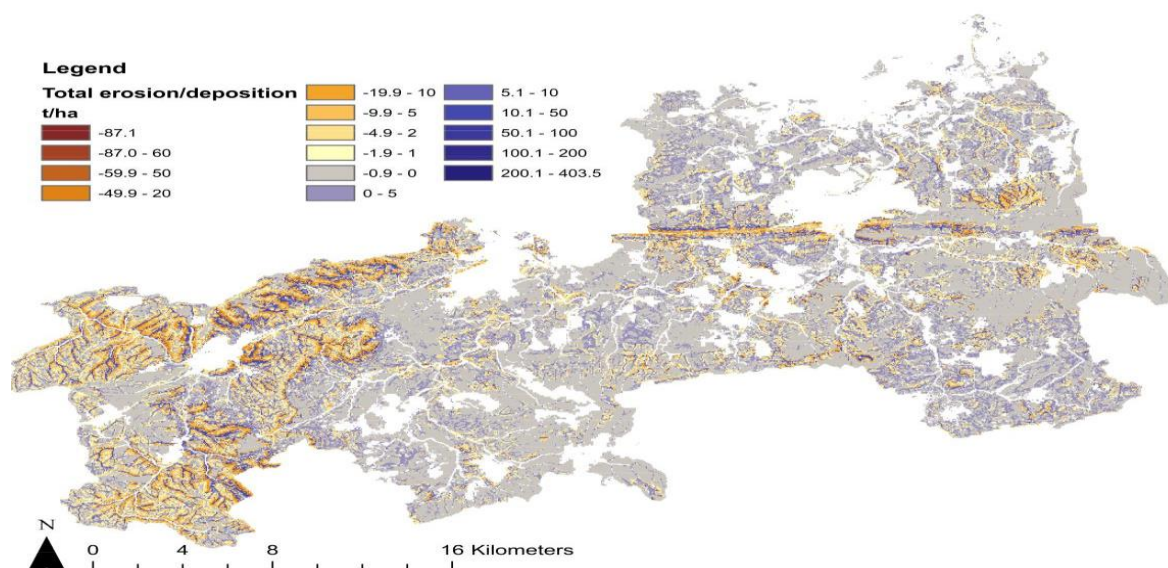
Modelowanie umożliwiło uzyskanie informacji o wartości całkowitej produkcji osadów i całkowitym eksporcie osadów ze zlewni, których redukcja była głównym celem testowanych później scenariuszy zarządzania zlewnią. Zamodelowana wartość średniej całkowitej produkcji osadów dla zlewni wyniosła 106,440 t na rok. Wartość całkowitej średniej ilości osadów eksportowanych poza obszar zlewni wyniosła 7800 t rocznie.

Wyniki wykonanych w WaTEM-SEDEM symulacji, pozwoliły na identyfikację obszarów krytycznych, o największej intensywności i zasięgu erozji oraz umożliwiły wskazanie ścieżek transportowania osadów. Tereny rolnicze zlokalizowane na stromych zboczach charakteryzowały się największą wartością produkcji osadów. Największe zagęszczenie takich terenów występuje w zachodniej części zlewni (rys. 2). Tereny wzdłuż dopływów rzeki charakteryzuje największa zdolność akumulacyjna osadów (rys. 2).

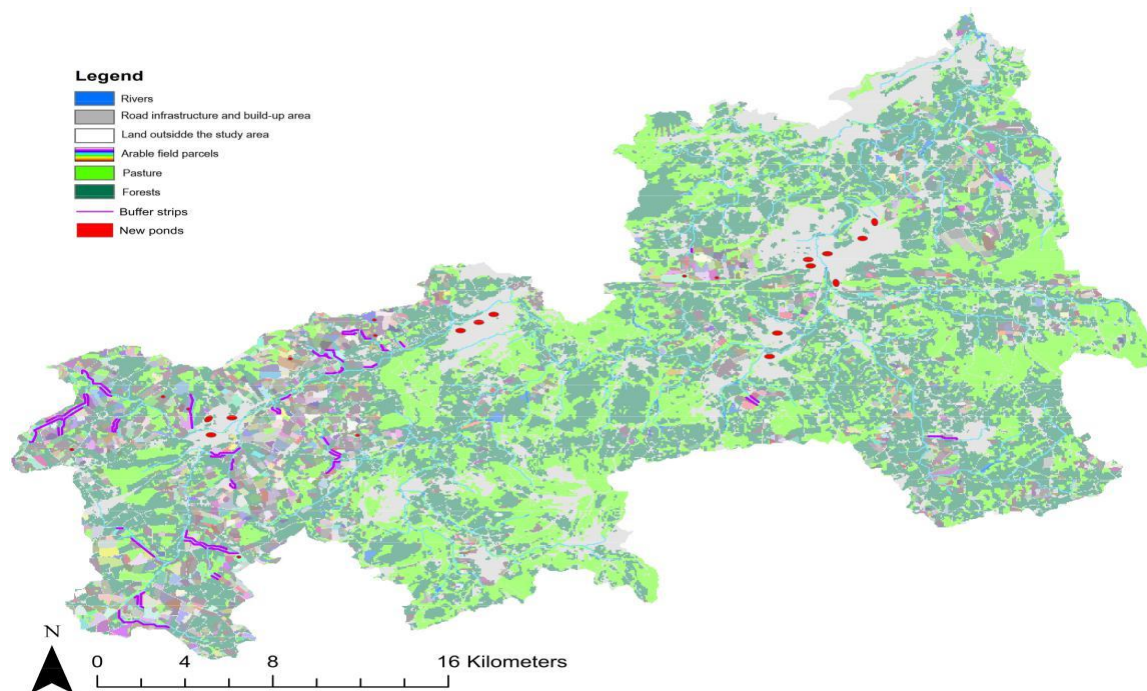
3.2.2 Porównanie efektywności scenariuszy

Wyniki podstawowe wskazały miejsca o największej produkcji i transporcie osadów (rys. 2, rys. 3). Korzystając z tych wyników i biorąc pod uwagę nachylenie terenu, zagospodarowanie terenu i zalecenia opisane w Sekcji refsec: benefit, określono lokalizację i zakres poszczególnych scenariuszy (rys. 3). Scenariusze 1 i 3 zlokalizowano na obszarach o największym nasileniu transportu osadów, aby uchwycić ich jak największą ilość. 24 stawy retencyjne miały łączną objętość 1 600 000 m³. Strefy buforowe pokrywały łącznie 229 ha. W scenariuszu 2 wprowadzono rośliny okrywowe na wszystkich polach uprawnych, obejmując łączną powierzchnię 14 066 ha.

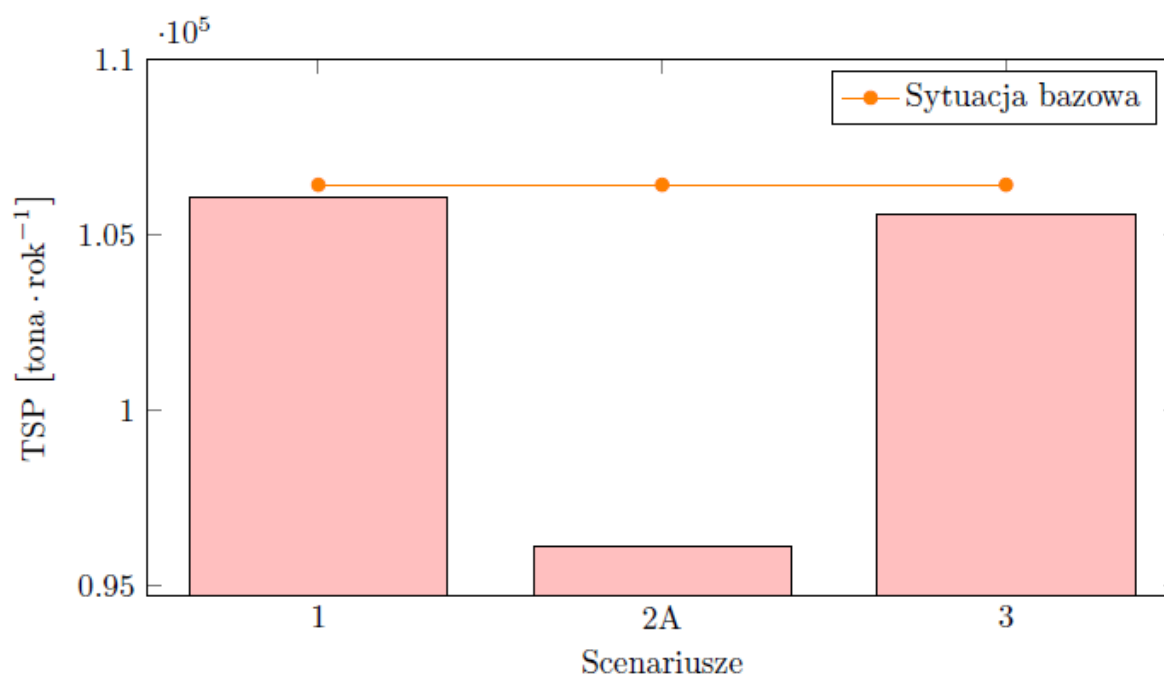
Jak pokazano w tabeli 4, wszystkie testowane scenariusze zredukowały zarówno całkowitą produkcję osadów, jak i ich eksport. W 1 scenariuszu wprowadzono 24 stawy retencyjne na obszarach miejskich i rolniczych, gdzie transport osadów był największy. Lokalizacja stawów retencyjnych między źródłami osadów a rzeką, pozwoliła na przechwycenie większości osadów, czego skutkiem było zwiększenie wartości akumulacji osadów (TDP), a tym samym zmniejszenie ilości osadów opuszczających obszar zlewni (TSE). Jako że niektóre części działek rolnych i obszarów miejskich zostały zamienione w stawy, całkowita produkcja osadów zmniejszyła się. Wielkość zmian nie jest jednak bardzo znacząca, ze względu na niewielkie



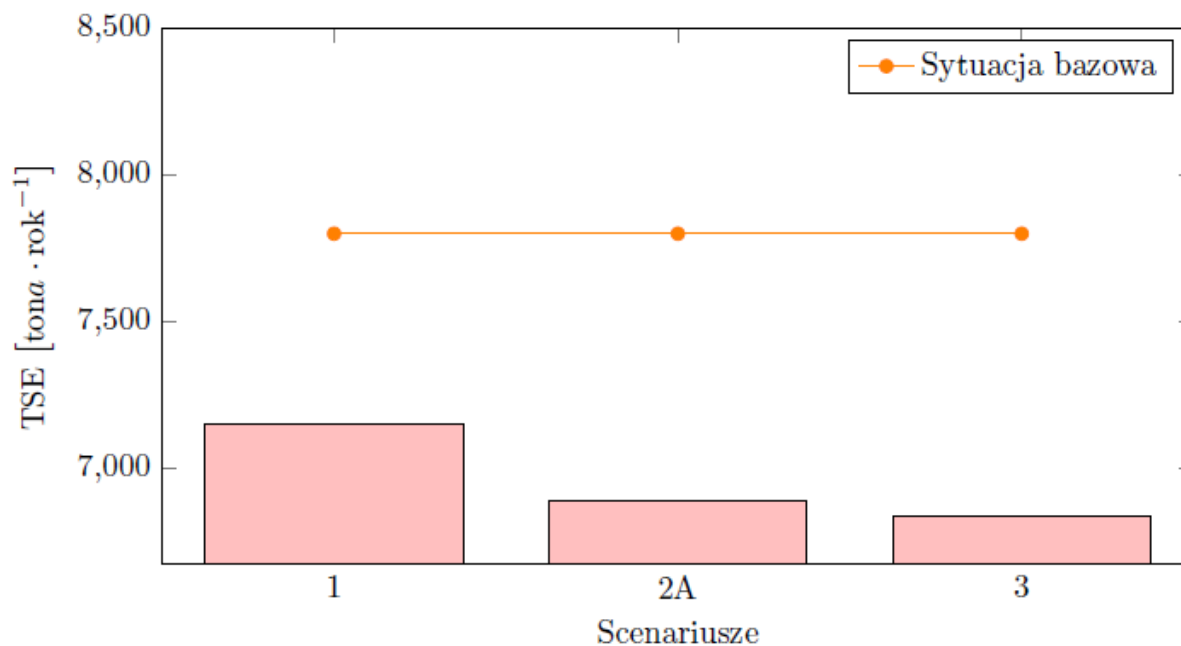
Rys 2: Wynik symulacji wielkości średniej rocznej erozji oraz akumulacji osadów (t ha⁻¹ rok⁻¹). Wartości ujemne reprezentują erozję, wartości dodatnie odnoszą się do akumulacji osadów, puste obszary to obszary miejskie, dla których model nie był w stanie zasymulować ww. zjawisk.



Rys 3: Przeklasyfikowana mapa pokrycia terenu (parcel map) z zaznaczoną lokalizacją wprowadzonych stawów retencyjnych i roślinnych stref buforowych w zlewni rzeki Wey.



Rys 4: Porównanie efektywności scenariuszy w redukcji średniej rocznej produkcji osadów (TSP).



Rys 5: Porównanie efektywności scenariuszy w redukcji średniego rocznego eksportu osadów (TSE).

rozmiary stawów w stosunku do rozmiaru zlewni. Wbrew oczekiwaniom całkowita akumulacja osadów spadła tylko nieznacznie. Można to wytłumaczyć faktem, iż powstało mniej osadów, a więc mniej osadów odłożyło się na ścieżkach, którymi osady są transportowane do rzeki.

Wprowadzenie roślin okrywowych w Scenariuszu 2 przyczyniło się do ochrony gleby przed skutkami opadów i spływem powierzchniowym, powodując zmniejszenie całkowitej produkcji osadów zarówno w przypadku zmniejszenia współczynnika C o 10 % (Scenariusz 2A), jak i 20 % (Scenariusz 2B). Nie jest zaskoczeniem, że lepsze wyniki uzyskano, gdy współczynnik C został obniżony o 20 %, jednakże uzyskane wyniki pokazują również nieliniowość zmian erozji w odniesieniu do zmian wartości współczynnika C. Znaczne ograniczenie produkcji osadów, spowodowało zmniejszenie całkowitej akumulacji osadów, całkowitego eksportu osadów oraz akumulacji osadów w stawach.

W Scenariuszu 3, 50 metrowe pasy pól uprawnych graniczących z rzeką i jej dopływami zostały przekształcone w roślinne strefy buforowe, mające większą zdolność do ochrony gleby przed erozją deszczową [45, 46], wynikiem czego było zmniejszenie całkowitej produkcji osadów. Głównym zadaniem stref buforowych jest zwiększenie akumulacji osadów, gdyż filtrują one transportowany do rzeki spływ powierzchniowy. Zmniejszona produkcja osadów i ich zwiększona akumulacja spowodowały zmniejszenie całkowitego eksportu osadów oraz całkowitej akumulacji w stawie.

Dla celów porównawczych z innymi scenariuszami, zdecydowano się przyjąć wartości ze scenariusza 2A.

Rys. 4 i rys. 5 pokazują różnice w produkcji i eksporcie osadów w zlewni w poszczególnych scenariuszach.

4. Podsumowanie i wnioski

Celem tego artykułu było zaproponowanie scenariuszy zarządzania zlewnią redukujących produkcję oraz transport osadów w zlewni rzeki Wey, przy wykorzystaniu modelu WaTEM-SEDEM. Wyniki pokazały, że model umożliwia identyfikację głównych źródeł erozji, a także daje możliwości zaprojektowania i prze-testowania przyjaznych środowisku metod, takich jak rośliny okrywowe, zbiorniki retencyjne i strefy buforowe, redukujących występujące w zlewni problemy.

Wyniki modelowania pokazały, iż największa całkowita produkcja i eksport osadów występują w zachodniej

części zlewni, jest to związane ze znacznym nagromadzeniem pól uprawnych w tej części zlewni. Wartości zarówno całkowitej produkcji osadów, jak i całkowitego eksportu osadów zasymulowane przez model są nieco niższe niż literaturowe wartości dla zlewni o podobnych charakterystykach. Nie bez znaczenia jest fakt, że zlewnie użyte do porównania są w różnym stopniu pokryte polami uprawnymi, które są głównym źródłem osadów. Jednakże większy udział pól uprawnych nie zawsze przekłada się na wyższą wartość całkowitego eksportu osadów. Istotne są również inne ważne cechy zlewni, takie jak typ gleby, nachylenie terenu i stosowane praktyki rolnicze.

Wszystkie przetestowane scenariusze wypełniły swoją funkcję i umożliwiły zmniejszenie zarówno całkowitego eksportu osadów (TSE), jak i całkowitej produkcji osadów (TSP). Najbardziej skuteczną metodą, która pozwoliła na największą redukcję TSE i TSP, okazało się zastosowanie roślin okrywowych.

W tej metodzie uzyskano roczną redukcję TSE o 14,1 % i TSP o 13,3 %. [51] wykorzystał model FARMSCOOPER do testowania efektywności roślin okrywowych w redukcji produkcji osadów. Dla sześciu zdefiniowanych upraw przewidziano szeroki zakres (1,5-78,6 %) potencjalnego zmniejszenia TSE [51]. W raporcie dla Anglii i Walii [53] określono skuteczność roślin okrywowych w redukcji TSE o wartości w przedziale 20-80 %. Wartości uzyskane w przeprowadzonych przy wykorzystaniu WaTEM-SEDEM symulacjach (11,6 % dla współczynnika C obniżonego o 10 % i 14,1 % dla współczynnika C obniżonego o 20 %) są nieco niższe niż dolne granice zakresów redukcji określonej w raporcie. Można to wytłumaczyć faktem, że zakresy w [53] uzyskano dla obszarów odniesienia z określonymi liniowymi spadkami, które mogą nie być reprezentatywne w większej skali zlewni [45]. [54] i [46] twierdzą, że skuteczność różnych środków zarządzania zlewnią ograniczających TSE, spada wraz ze wzrostem powierzchni zlewni.

Roślinne strefy buforowe umożliwiły redukcję TSE o 12,32 %, a TSP tylko o 0,79 % w skali roku. [45] przetestował skuteczność roślinnych stref buforowych o szerokości 20 m dla trzech belgijskich zlewni o powierzchni 2317 ha, 1718 ha i 1117 ha, ze średnim nachyleniem 8 %. Jako że różnice w wydajności stref buforowych szerszych niż 20 m są pomijalnie małe [54], opisane 20 m strefy buforowe można porównać do tych 50 m testowanych w modelu. Dla zlewni belgijskich łączna powierzchnia stref buforowych wynosiła 35 ha i były one rozmieszczone wzdłuż wszystkich dopływów rzeki. W przypadku zlewni rzeki Wey obszar zajmowany przez strefy buforowe był większy (229 ha), jednak wynikało to z większej szerokością stref buforowych. Różnice między całkowitym ograniczeniem eksportu osadów dla tych zlewni nie są duże, tj. 19 % dla zlewni belgijskiej i 12,3 % dla zlewni Wey. Przyczyną tej różnicy, podobnie jak w przypadku stawów, jest nieco inny klimat, pokrycie terenu i wielkość zlewni. Obie wartości reprezentują podobny rząd wielkości, stąd wyniki scenariusza można uznać za realistyczne.

Najmniejsze redukcje uzyskano w przypadku stawów retencyjnych, które wpłynęły na zmniejszenie rocznego TSE o 8,3 % i TSP o 0,35 %. [45] przetestował skuteczność stawów retencyjnych w usuwaniu osadów z belgijskich zlewni opisanych powyżej. W przypadku tak małej zlewni, sześć wprowadzonych stawów retencyjnych zmniejszyło TSE o 19 %.

Niniejszy artykuł pokazuje, w jaki sposób zastosowanie modelu WaTEM-SEDEM może być pomocne dla osób decyzyjnych przy planowaniu rodzaju i lokalizacji scenariuszy zarządzania zlewniami. Model umożliwia identyfikację działek uprawnych o największej produkcji osadów, dzięki czemu można zwrócić na nie szczególną uwagę podczas planowania metod zarządzania zlewniami. Wyniki uzyskane w modelu stanowią także dowód potwierdzający skuteczność poszczególnych scenariuszy, co może być przydatne na etapie planowania podobnych inwestycji.

Podziękowania

Autor pragnie wyrazić swoje podziękowania Pani dr Andrei Momblanch-Benavent oraz Panu prof. Ianowi P. Holman z Cranfield University za pomoc w realizacji badań, a także Panu Alisterowi Legatt z firmy Affinity Water, za udostępnienie danych, które umożliwiły przeprowadzenie powyższych badań.

Literatura

- [1] G.P. Green, W.D. Heffernan, *Journal of Rural Studies* 3(2), 151 (1987)
- [2] P.N. Owens, A.J. Collins, *Soil erosion and sediment redistribution in river catchments: measurement, modelling and management* (CABI, 2006)
- [3] J. Boardman, *Agriculture* 3(3), 418 (2013)
- [4] L. Quijano, S. Beguería, L. Gaspar, A. Navas, *Catena* 138, 38 (2016)
- [5] C. Nduhiu, J.M. Gathenya, J.K. Mwangi, M. Aman, T. Mutisya, *European Geosciences Union* (2016)
- [6] C.g. Lee, T.D. Fletcher, G. Sun, *Engineering in Life Sciences* 9(1), 11 (2009)
- [7] S. Rolls, T. Sutherland, *Bristol: Natural England* (Natural England Research Reports, 057) (2014)
- [8] K. Van Oost, G. Govers, P. Desmet, *Landscape ecology* 15(6), 577 (2000)
- [9] Natural Capital Committee, *Advice on soil management*. Tech. rep., UK Government (2019)
- [10] D. Pimentel, L. Lach, R. Zuniga, D. Morrison, *BioScience* 50(1), 53 (2000)
- [11] S.S. Sayre, *Environmental and Resource Economics* pp. 1–35 (2018)
- [12] L.S. de Lima, T. Krueger, J. García-Marquez, *Ecosystem services* 27, 139 (2017)
- [13] J. Hack, *Water International* 40(5-6), 929 (2015)
- [14] L. Smith, A. Inman, R. Cherrington, *Environmental science & policy* 24, 92 (2012)
- [15] Department for Environment, Food and Rural Affairs, *Developing the potential for payments for ecosystem services: an action plan*. Tech. rep., UK Government (2013)
- [16] Centre for Local Economic Strategies and Wildlife Trust for Lancashire, Manchester and North Merseyside, *Payment for Ecosystem Services – Irwell Catchment*. Tech. rep., UK Government (2015)
- [17] H. Posthumus, L. Deeks, R. Rickson, J. Quinton, *Soil use and management* 31, 16 (2015)
- [18] J. Nix, et al., *The John Nix farm management pocketbook*. Ed. 39 (The Andersons Centre, 2008)
- [19] A. Lüke, J. Hack, *Sustainability* 10(2), 346 (2018)
- [20] B. Notebaert, B. Vaes, G. Verstraeten, G. Govers, *WaTEM-SEDEM version 2006 Manual*. K.U. Leuven, Physical and Regional Geography Research Group (2006)
- [21] U.A.R.S. (ARS). *Soil and water assessment tool*. <https://swat.tamu.edu/> (2019)
- [22] S. University. *Integrated valuation of ecosystem services (invest)*. <https://naturalcapitalproject.stanford.edu/invest/> (2019)
- [23] S. University. *Rios: Resource investment optimization system*. <https://naturalcapitalproject.stanford.edu/software/> (2019)
- [24] APEM, *Remote sensing for catchment management; lower wey investigation*. apem scientific report 414265. Tech. rep., Thames Water (2015)
- [25] J. Jones, *River Wey Catchment Vision. Consultation Draft*. Tech. rep., Wey Landscape Partnership (2014)
- [26] Land Information System. *Landis map viewer*. <http://www.landis.org.uk/mapviewer/> (2018). Accessed: 2018-05-25
- [27] G. Verstraeten, I.P. Prosser, *Geomorphology* 98(3-4), 199 (2008)
- [28] K.G. Renard, G.R. Foster, G.A. Weesies, J.P. Porter, *Journal of soil and Water Conservation* 46(1), 30 (1991)

- [29] P. Panagos, P. Borrelli, K. Meusburger, C. Alewell, E. Lugato, L. Montanarella, *Land use policy* 48, 38 (2015)
- [30] P. Panagos, K. Meusburger, C. Ballabio, P. Borrelli, C. Alewell, *Science of the total environment* 479, 189 (2014)
- [31] P. Panagos, C. Ballabio, P. Borrelli, K. Meusburger, A. Klik, S. Rousseva, M.P. Tadić, S. Michaelides, M. Hrabalíková, P. Olsen, et al., *Science of the Total Environment* 511, 801 (2015)
- [32] The University of Edinburgh. Digimap. <https://digimap.edina.ac.uk/os> (2018). Accessed: 2018-06-23
- [33] The University of Edinburgh. Digimap. <https://digimap.edina.ac.uk/environment> (2018). Accessed: 2018-06-23
- [34] Pear Technology. Free rural payment agency maps for digital mapping. <https://www.peartechology.co.uk/free-rural-payment-agency-maps/> (2018). Accessed: 2018-06-23
- [35] European Soil Data Centre (ESDAC). Cover management factor (c-factor) for the eu.
- [36] <https://esdac.jrc.ec.europa.eu/content/cover-management-factor-c-factor-eu> (2018). Accessed: 2018-06-23
- [37] European Soil Data Centre (ESDAC). (global rainfall erosivity). <https://esdac.jrc.ec.europa.eu/content/global-rainfall-erosivity> (2018). Accessed: 2018-06-23
- [38] National River Flow Archive. Wey at guildford. <http://nrfa.ceh.ac.uk/data/station/meanflow/39141> (2018). Accessed: 2018-05-25
- [39] K. Vercruyse, R.C. Grabowski, R. Rickson, *Earth-Science Reviews* 166, 38 (2017)
- [40] C. Mainstone, Investigations into the use of critical sediment yields for assessing and managing fine sediment inputs into freshwater ecosystems. Tech. rep., Natural England (2008)
- [41] W. Dickinson, Occurrence and control of soil erosion and fluvial sedimentation in selected basins of the Thames river watershed. Tech. rep., Stratford-Avon River Environmental Management Project (1982)
- [42] Rural Payments Agency, Department for Environment, Food and Rural Affairs, Forestry Commission, Natural England, Countryside stewardship: Mid tier and new cs offers for wildlife manual. Tech. rep., UK Government (2018)
- [43] Environment Agency, Thames river basin district flood risk management plan 2015- 2021. Tech. rep., UK Government (2016)
- [44] S. Malaure, Catchment implementation plan: Wey catchment. Tech. rep., Surrey Wildlife Trust (2012)
- [45] G. Verstraeten, K. Oost, A. Rompaey, J. Poesen, G. Govers, *Soil Use and Management* 18(4), 386 (2002)
- [46] A. Van Rompaey, J. Krasa, T. Dostal, G. Govers, in *The Interactions between Sediments and Water* (Springer, 2003), pp. 169–176
- [47] K. Keating, H. Keeble, A. Pettit, D. Stark, Delivering benefits through evidence. cost estimation for suds - summary of evidence. Tech. rep., Environment Agency (2015)
- [48] Department for Environment, Food and Rural Affairs, Payments for ecosystem services: A best practice guide. Tech. rep., UK Government (2013)
- [49] R. Haines-Young, M. Potschin, Common international classification of ecosystem services (cices): consultation on version 4, august-december 2012. Tech. rep., European Environment Agency (2013)
- [50] The University of Edinburgh. Digimap. <https://digimap.edina.ac.uk/> (2018). Accessed: 2018-06-23
- [51] A.L. Collins, Y. Zhang, P. Naden, *Proceedings of the International Association of Hydrological Sciences* 367, 382 (2015)
- [52] N. Bezak, S. Rusjan, S. Petan, J. Sodnik, M. Mikoš, *Environmental Earth Sciences* 74(6), 5245 (2015)

-
- [53] H. Balshaw, P. Newell, N. Critchley, D. Harris, S. Twining, B. Chambers, Post harvest management for soil degradation reduction in agricultural soils: methods, occurrence, cost and benefits. Tech. rep., ADAS (2013)
- [54] G. Verstraeten, J. Poesen, K. Gillijns, G. Govers, Hydrological Processes: An International Journal 20(20), 4259 (2006)
- [55] J. Morschel, D. Fox, J.F. Bruno, Environmental Science & Policy 7(1), 39 (2004)
- [56] J. Morschel, D. Fox, J.F. Bruno, Environmental Science & Policy 7(1), 39 (2004)
- [57] A. Momblanch, J.D. Connor, N.D. Crossman, J. Paredes-Arquiola, J. Andreu, Journal of Hydrology 538, 293 (2016)
- [58] A. Mertens, J. Van Meensel, L. Willem, L. Lauwers, J. Buysse, Biomass and bioenergy 109, 209 (2018)
- [59] R. Golecha, J. Gan, Renewable and Sustainable Energy Reviews 57, 34 (2016)
- [60] W.U.C. Affairs. Water industry takes significant first step in drive to be carbon zero. <https://www.water.org.uk> (2019)
- [61] A. Omokanye, H. Lardner, L. Sreekumar, L. Jeffrey, Journal of Applied Animal Research 47(1), 303 (2019)
- [62] R. Stockwell, E. Bitan, National Wildlife Federation (2011)
- [63] J. Debes, No-Till Farmer (2016)
- [64] M.S. Reed, K. Allen, A. Attlee, A.J. Dougill, K.L. Evans, J.O. Kenter, J. Hoy, D. McNab, S.M. Stead, C. Twyman, et al., Global environmental change 43, 92 (2017)
- [65] Katia Karousakis, Enhancing the effectiveness of payments for ecosystem services (pes). Tech. rep., Environment Directorate, Organisation for Economic Cooperation and Development (OECD), France (2012)
- [66] Department for Environment, Food and Rural Affairs, Defra's payments for ecosystem services pilot projects 2012-15. Tech. rep., UK Government (2016)

Wykorzystanie surowców naturalnych do otrzymywania adsorbentów węglowych

Eliza Wolak¹, Bartłomiej Pawlak², Katarzyna Zarębska³

¹AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, adres e-mail: eklimows@agh.edu.pl

²AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, adres e-mail: bpawlak@agh.edu.pl

³AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, adres e-mail: zarebska@agh.edu.pl

Streszczenie

W pracy przedstawiono proces otrzymywania adsorbentu węglowego w procesie jednostopniowej aktywacji z wykorzystaniem CO₂ oraz surowców naturalnych: łupin orzecha włoskiego oraz pestek owocu czereśni. Proces prowadzono w trzech temperaturach przy różnych czasach aktywacji. Właściwości adsorpcyjne zbadano w oparciu o wyznaczone liczby metylenowe i jodowe. Uzyskane wyniki pokazują, że odpadowe prekursor roślinne są dobrym źródłem surowca do produkcji adsorbentów węglowych, które mogą znaleźć zastosowanie w oczyszczaniu np. wody i ścieków.

Słowa kluczowe: adsorbenty węglowe, karbonizacja i aktywacja, łupiny orzecha włoskiego, pestki czereśni

Abstract

The paper presents the process of obtaining carbon adsorbent in the process of one-stage activation with the use of CO₂ and natural resources: walnut shells and sweet cherry seeds. The process was carried out at three temperatures with different activation times. The adsorption properties were tested based on the determined methylene and iodine numbers. The obtained results show that the waste plant precursors are a good source of raw material for the production of carbon adsorbents that can be used in the treatment of, for example, water and sewage.

Keywords: carbon adsorbents, carbonization and activation, walnut shells, cherry seeds

1. Wstęp

Dynamiczny rozwój wielu gałęzi przemysłu i gospodarki oraz wdrażanie nowych technologii wpływa na rosnącą degradację naturalnego środowiska człowieka. Poszukiwanie tanich, łatwo dostępnych i neutralnych środków ochrony ekosystemu przed szkodliwymi substancjami, wiąże się z rozwojem technologii adsorpcyjnej oraz wytwarzaniem nowych tanich i efektywnych adsorbentów węglowych [1].

Adsorbentami węglowymi nazywa się materiały o dużej zawartości węgla pierwiastkowego, bardzo dobrze rozwiniętej porowatości oraz dużej powierzchni właściwej. Do tej grupy materiałów zaliczyć można węgle aktywne stanowiące 90% produkcji adsorbentów węglowych. Znaczenie węgla aktywnych jest tak duże, ponieważ łatwo można kontrolować ich powierzchnię właściwą oraz strukturę porowatą. Aby otrzymać adsorbent o pożądanym właściwościach istotny jest odpowiedni dobór surowca oraz technologii wytwarzania. Procesem w wyniku którego otrzymuje się węgiel aktywny jest karbonizacja oraz aktywacja fizyczna lub chemiczna. To właśnie od doboru parametrów tych procesów w głównej mierze zależą właściwości finalnego produktu. Zasoby surowców naturalnych, dotąd stosowanych w produkcji węgla aktywnych, są ograniczone i dlatego też ogromne znaczenie mają próby znalezienia nowych, alternatywnych materiałów, które dzięki obróbce mechanicznej i chemicznej wykazywałyby właściwości charakterystyczne dla adsorbentów węglowych [2].

Węgle kopalne oraz drewno są jednym z dominujących materiałów w produkcji węgla aktywnych. Stosowanie ich przy doborze odpowiednich warunków aktywacji umożliwia uzyskanie materiałów o szczególnej strukturze porowatej (duża objętość porów), odpowiedniej do adsorpcji z fazy ciekłej i gazowej. W tej grupie materiałów dominującym prekursorem jest sosna. Oprócz niej wykorzystuje się również m.in.: jodłę i buk [3], eukaliptus [4]

oraz bambus [5]. Ze względu na zmniejszanie się zasobów drzewnych coraz częściej stosuje się surowce odpadowe – trociny i wióry [6]. Przykładami mogą być prace otrzymywania węgla aktywnego z trocin drzewa eukaliptusa za pomocą aktywacji chemicznej NaOH [4].

Interesującym surowcem roślinnym, coraz częściej wykorzystywanym na skale przemysłową do produkcji sorbentów węglowych są orzechy kokosowe. Otrzymane z nich węgle aktywne cechują się wysoką zdolnością adsorpcyjną oraz małą ścieralnością. Posiadają znacznie mniejszą liczbę makroporów, dzięki czemu mogą być wykorzystane do adsorpcji par [7].

Z przeprowadzonych w artykule [8] badań wynika, że orzechy włoskie również mogą być stosowane jako surowiec do produkcji węgla aktywnego. Na podstawie wykonanej analizy stwierdzono, iż skład łupiny orzecha włoskiego zbliżony jest do składu drzewa brzoźowego, które wykorzystywane jest do produkcji adsorbentów węglowych.

Obecnie dużym zainteresowaniem cieszą się badania nad wykorzystaniem materiałów odpadowych, jako bazę do produkcji węgla aktywnych. Jednym z takich surowców mogą być karbonizaty z opon samochodowych. Materiały te wyróżnia podatność na aktywację, ale wykazują one małą wytrzymałość mechaniczną. Powstałe z nich sorbenty węglowe zawierają dużą ilość popiołu, wykazują małe właściwości adsorpcyjne i niską wytrzymałość mechaniczną [9].

Materiały odpadowe pochodzące z gospodarki spożywczej i rolniczej, biomasa wydają się być atrakcyjnym surowcem do produkcji adsorbentów węglowych. Są one tanim, ekologicznym i łatwo dostępnym źródłem surowca.

Celem pracy było otrzymywanie adsorbentu węglowego w procesie jednostopniowej aktywacji z wykorzystaniem CO₂ oraz surowców naturalnych: łupin orzecha włoskiego oraz pestek owocu czereśni. Proces prowadzono w trzech temperaturach. Badano wpływ doboru różnych czasów aktywacji. Otrzymane produkty scharakteryzowano w oparciu o wyznaczone liczby metylenowe i jodowe.

2. Materiał badawczy

Przedmiotem badań były łupiny orzecha włoskiego oraz pestki owocu czereśni stanowiące surowiec odpadowy i naturalny w procesie otrzymywania adsorbentów.

Orzech włoski (*Juglans regia*) to gatunek drzewa liściastego z rodziny orzechowatych, należący do roślin okrytonasiennych. Owoc orzecha włoskiego ma kształt kulisty lub lekko owalny. Zewnętrzną warstwę owocni stanowi mięsista, zielona okrywa, która łatwo odpada jesienią. Wewnętrzna część to zdrewniała skorupa, w której znajduje się jadalna część orzecha-jądro. Jadalna część orzecha to źródło witamin, białka, oleju oraz związków żelaza i kobaltu. Liście i zielona okrywa wykorzystywane są w zielarstwie i medycynie ze względu na ich działanie bakteriobójcze i przeciwzapalne. Drewno orzecha włoskiego wykorzystywane jest jako materiał do produkcji mebli i drewnianych elementów broni [10].

Czereśnia, wiśnia ptasia (*Prunus avium*) jest to roślina należąca do rodziny różowatych. Owoce czereśni to jadalne, kuliste pestkowce o barwie od jasnoczerwonej do ciemnoczerwonej. Każdy owoc oprócz owocni (miąższu) zawiera pestkę o długości od 5,5mm do 10mm. Pestka składa się z nasiona okrytego łupiną nasienną. W dojrzałych owocach łupina przylega do bielma. Na rys. 2.1 przedstawiono owoce opisanych roślin.



Rys. 2.1. Przekrój podłużny owocu orzecha włoskiego: 1- jądro, 2- przegroda fałszywa, 3- przegroda prawdziwa, 4- skorupa (łupina) oraz owocu czereśni

Pestki owocu czereśni oddzielono od owocni. Uzyskano 259,75 g pestek owocu czereśni. Średnica pestek wynosiła ok. 6mm. Następnie pestki poddano suszeniu. Przed i po wysuszeniu uzyskany materiał zważono i stwierdzono 11% ubytku masy. Pestki czereśni w całości poddano procesowi karbonizacji.

Do badań użyto 1,5 kg wysuszonych orzechów włoskich. Następnie oddzielono jądro od łupin orzecha włoskiego. Owoce orzecha włoskiego rozdzielono na cztery części: jądro, przegroda fałszywa, przegroda prawdziwa, skorupa – łupiny orzecha włoskiego. Przegrodę prawdziwą oraz fałszywą potraktowano jako jedną część orzecha i nazwano ogólnie przegrodą. W tab. 2.1 zestawiono masy otrzymanych produktów oraz ich udziały procentowe w stosunku do masy początkowej.

Tab. 2.1. Analiza wagowa orzecha włoskiego

Frakcje	Masa [g]	Udział procentowy [%]
Skorupa (łupina)	867,40	57,75
Jądro	573,92	38,21
Przegroda	40,16	2,67
Straty	20,44	1,37

Aby łupiny orzecha uległy równomiernej aktywacji w strumieniu dwutlenku węgla, należy je rozdrobnić do odpowiednich rozmiarów. W tym celu łupiny orzecha włoskiego rozdrobiono a następnie przeprowadzono analizę sitową. Po zważeniu poszczególnych klas ziarnowych określono udział procentowy pozostałości na każdym z sit w stosunku do całkowitej masy materiału użytego do analizy. W tab. 2.2 przedstawiono analizę sitową badanego materiału.

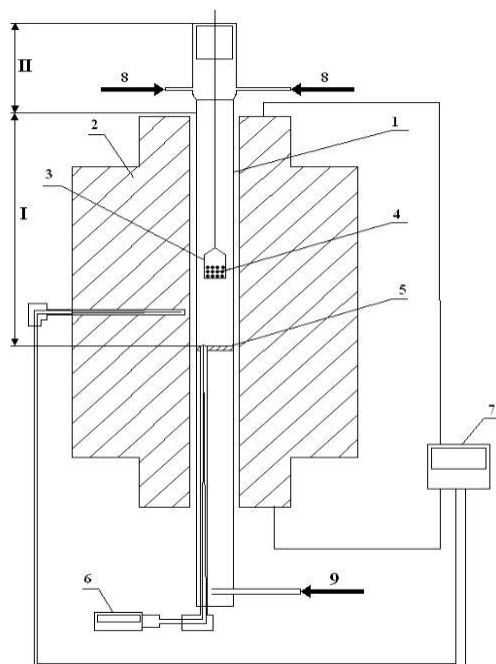
Tab. 2.2. Analiza sitowa poszczególnych frakcji orzecha włoskiego

Wielkość frakcji [mm]	Masa [g]	Udział procentowy [%]
> 6,3	360,64	41,58
6,3-5	192,66	22,21
5 - 4	102,49	11,82
4 - 3,15	94,98	10,95
3,15 - 2,5	32,12	3,70
< 2,5	67,99	7,84

3. Metodyka badań

Proces aktywacji fizycznej badanych materiałów naturalnych, prowadzono w retorcie laboratoryjnej, której schemat przedstawiono na rys. 3.1. Retorta ta służy do przeprowadzenia podstawowych badań w procesie aktywacji oraz karbonizacji.

- 1 – kolumna reakcyjna,
- 2 – piec sylitowy,
- 3 – koszyk,
- 4 – surowiec,
- 5 – dno sitowe,
- 6 – miernik temperatury z termoparą,
- 7 – regulacja i rejestracja temperatury,
- 8 – doprowadzenie gazu inertnego,
- 9 – doprowadzenie gazu do karbonizacji i aktywacji,
- I. strefa reakcyjna,
- II. strefa chłodzenia.



Rys. 3.1. Retorta laboratoryjna [11]

Budowę oraz zasadę działania retorty zaprezentowano w pracy [12]. Do badań wykorzystano łupiny orzecha włoskiego, frakcje o wielkości 6,3-5mm, oraz całe pestki czereśni, które poddano jednostopniowej aktywacji w strumieniu CO₂, przepływającego z prędkością 10 dm³/min. Proces przeprowadzono w trzech temperaturach 500°C, 650°C i 800°C dla różnych czasów aktywacji.

4. Wyniki i dyskusja

Obliczony według poniższego wzoru procentowy ubytek masy dla poszczególnych czasów aktywacji zaprezentowano w tab. 4.1 i 4.2. Na rys. 4.1 przedstawiono krzywe wypału dla poszczególnych temperatur i czasów procesu.

$$\Delta m = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100\%$$

Gdzie:

- m₁ Masa surowca, (kg),
- m₂ Masa produktu, (kg).

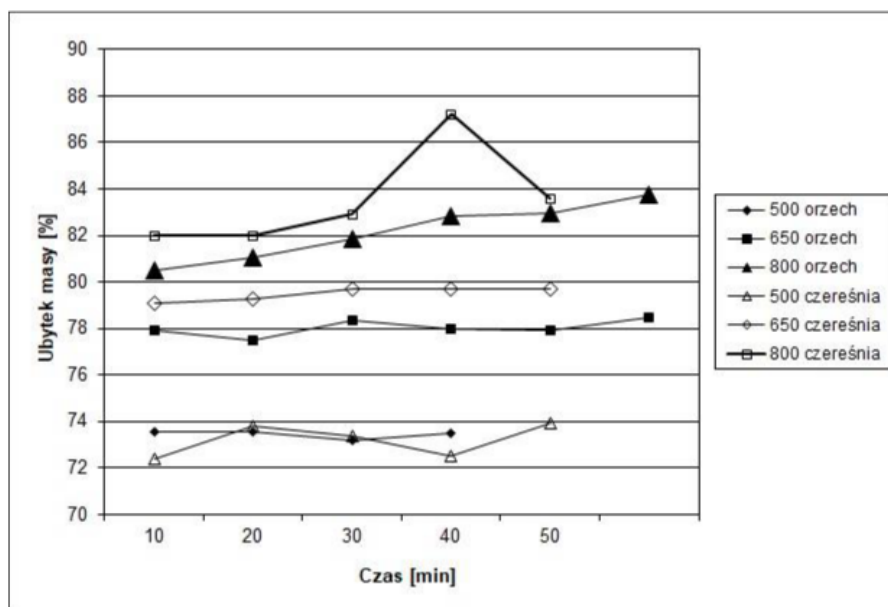
Tab. 4.1. Ubytek masy w zależności od temperatury i czasu aktywacji dla orzecha włoskiego

Temperatura [°C]	Czas [min]	m1 [g]	m2 [g]	Δm [%]
500	15	4,306	1,138	73,6
	20	4,096	1,084	73,5
	25	4,114	1,104	73,2
	30	4,180	1,108	73,5
650	10	7,074	1,564	77,9
	20	7,018	1,578	77,5
	30	7,056	1,530	80,9
	40	7,026	1,546	78,0
	50	7,018	1,550	77,9
	60	7,106	1,530	78,5
800	10	7,096	1,386	80,5
	20	7,052	1,338	81,0
	30	7,078	1,286	81,8
	40	7,048	1,210	82,8
	50	7,076	1,206	82,9

Tab. 4.2. Ubytek masy w zależności od temperatury i czasu aktywacji dla pestek czereśni

Temperatura [°C]	Czas [min]	m1 [g]	m2 [g]	Δm [%]
500	10	5,178	1,430	72,4
	20	5,068	1,330	73,8
	30	5,452	1,450	73,4
	40	5,416	1,490	72,5
	50	5,210	1,362	73,9
	10	7,222	1,508	79,1
	20	7,302	1,508	79,3

650	30	7,080	1,434	79,7
	40	7,176	1,456	79,7
	50	7,014	1,424	79,7
800	10	7,082	1,272	82
	20	7,290	1,245	82,0
	30	7,082	0,905	82,9
	40	7,046	1,158	87,2
	50	7,144	1,144	83,6



Rys. 4.1. Krzywe wypału dla surowców naturalnych w zależności od temperatury procesu

Na podstawie liczby jodowej i metylenowej można oszacować jakość i przydatność otrzymanych węgli aktywnych. Badanie liczby jodowej pozwala na oszacowanie możliwości adsorpcyjnych węgla aktywnego w stosunku do cząsteczek zbliżonych wielkością do cząsteczek jodu. Liczba metylenowa pozwala na określenie adsorpcji głównie w mezoporach, jednak niewielka część użytego przy badaniu błękitu metylenowego może być zaadsorbowana w mikroporach. Węgłe aktywne, których liczba metylenowa jest wysoka mogą być stosowane jako węgle odbarwiające.

Liczba adsorpcji jodu (LJ) jest to ilość miligramów jodu zaadsorbowana przez 1 gram badanego węgla aktywnego z roztworu o stężeniu $0,2 \text{ mol/dm}^3$. Pozwala ona na oszacowanie zdolności węgla aktywnego do adsorpcji cząsteczek zbliżonych wielkością do cząsteczek jodu.

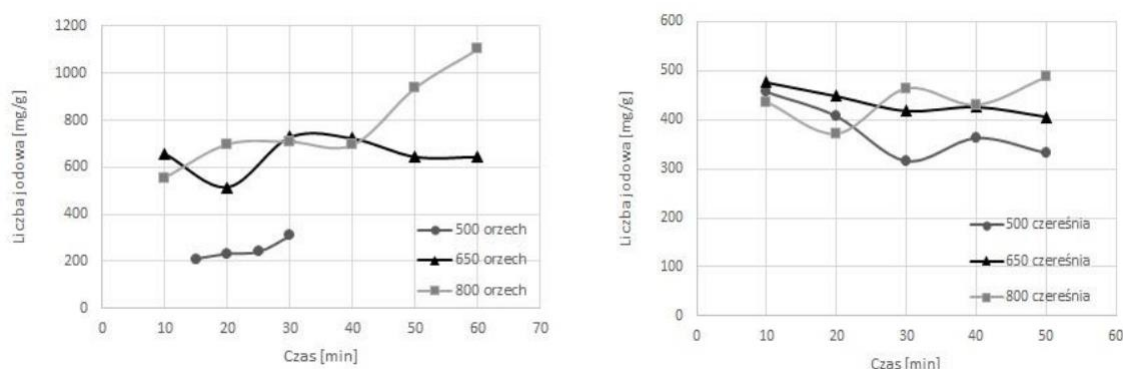
Liczba metylenowa (LM) jest to objętość 0,12% roztworu wodnego błękitu metylenowego odbarwionego przez 0,2 grama węgla aktywnego. Dzięki niej określa się zdolność badanego węgla aktywnego do adsorpcji w obszarze mezoporów.

Otrzymane w procesie jednostopniowej aktywacji adsorbenty węglowe rozdrobniono i przesiano przez sito o

wymiarach boku oczek 0,071mm. Oznaczenie liczby jodowej i metylenowej wykonano na podstawie normy PN-82/C-97555.

W przeprowadzonych oznaczeniach liczby metylenowej dla łupin orzecha włoskiego nie zaobserwowano odbarwienia roztworu błękitu metylenowego, a w przypadku pestek czereśni zaobserwowane odbarwienie było na poziomie błędu ($1-2\text{cm}^3$) dla procesu prowadzonego w temp. 650 i 800°C. Otrzymane wyniki świadczą o tym, że adsorbenty nie wykazują właściwości adsorpcyjnych w obszarze mezoporów oraz zdolności odbarwiających.

Wyniki oznaczenia liczby jodowej zebrano w formie wykresu i zaprezentowano na rys. 4.2.



Rys. 4.2. Zależność liczby jodowej od czasu i temperatury procesu

5. Wnioski

Jako prekursorzy do wytworzenia węgla aktywnego wykorzystano łupiny orzecha włoskiego oraz pestki owoców czereśni, które stanowią produkt odpadowy podczas otrzymywania części jadalnej owoców. Zgodnie z przeprowadzoną analizą wagową surowca (Tab. 2.1), wykazano, że ponad 50% masy orzechów włoskich stanowią skorupy (łupiny). Dobór surowca jest uzasadniony zarówno ze względów ekonomicznych (wykorzystanie produktu odpadowego) jak i tendencją do poszukiwania prekursorów węglowych ze źródeł odnawialnych.

Zgodnie z uzyskanymi wynikami (Tab. 4.1 i 4.2 oraz Rys. 4.1) zaobserwowano bardzo duży ubytek masy, powstały w wyniku przeprowadzonej jednostopniowej aktywacji, który zawierał się w przedziale 72-87%. Według krzywych wypału największe ubytki masy występują przy prowadzeniu procesu w temperaturze 800°C (powyżej 80%). Zaobserwowano tendencję wzrostu ubytku masy wraz ze wzrostem temperatury.

W celu analizy właściwości adsorpcyjnych otrzymanych materiałów węglowych oznaczono ich liczby jodowe. Zaobserwowano wzrost wartości LJ wraz ze wzrostem temperatury procesu.

Dla orzecha włoskiego wartości liczby jodowej wykazywały tendencję wzrostową wraz z wydłużeniem czasu aktywacji procesu. Dla temperatury procesu wynoszącej 500°C, wyznaczone wartości liczby jodowej (Rys. 4.2) są niewielkie i nie przekraczają wartości 310 mg/g. W temperaturze 650°C największe wartości liczby jodowej uzyskano dla czasów aktywacji 30min (730 mg/g) i 40 min (723 mg/g). Za optymalny czas prowadzenia procesu aktywacji należy przyjąć 40min, ponieważ przy czasie wynoszącym 30min ubytek masy surowca był najwyższy dla tej temperatury procesu i wynosił 80,87%. Największe wartości LJ otrzymuje się dla węgla aktywnych otrzymanych w temperaturze 800°C i czasie 60 minut (1104 mg/g). Jednak ze względu na największy ubytek masy przy tym czasie aktywacji, najbardziej optymalnym czasem dla łupin orzecha włoskiego wydaje się prowadzenie aktywacji przez 50 min.

W przypadku pestek czereśni zaobserwowano tendencję odwrotną: wartość liczby jodowej malała wraz ze wzrostem czasu aktywacji. Odmienny charakter odnotowano dla temperatury 800°C gdzie wartości LJ rosły i malały naprzemiennie wraz ze wzrostem czasu aktywacji. Największą wartość LJ – 487mg/g otrzymano dla węgla sporządzonych w temperaturze 800°C i przy czasie aktywacji równym 50 minut. Dla porównania liczbę jodową węgla otrzymanych z osadów ściekowych oznaczono w ilości ok. 200mg/g, natomiast dla adsorbentów uzyskanych z orzechów włoskich uzyskano wartość ponad 1000 mg/g [13].

Zgodnie z normą PN-EN 12903, zaleca się aby liczba jodowa, dla pylistych węgla aktywnych do uzdatniania wody przeznaczonej do spożycia, nie była mniejsza niż 600 mg/g. Zgodnie z uzyskanymi wynikami, otrzymany materiał adsorpcyjny z łupin orzecha włoskiego, może znaleźć realne wykorzystanie np. do uzdatniania wody. W przypadku pestek czereśni wartości LJ były nieco niższe.

W przeprowadzonych oznaczeniach liczby metylenowej nie zaobserwowano odbarwienia roztworu błękitu metylenowego. Wynika z tego, iż otrzymane węgle aktywne nie wykazują adsorpcji w obszarze mezoporów oraz zdolności odbarwiających. Otrzymane adsorbenty węglowe nie kwalifikują się do adsorpcji substancji o średnicach zbliżonych do średnicy cząsteczki błękitu metylenowego (1,8nm).

Podziękowanie

Praca wykonana w ramach Subwencji Badawczych Nr 16.16.210.476.

Literatura

- [1] B. Buczek, L. Czepirski, Adsorbenty węglowe - surowce, otrzymywanie, zastosowanie; Gospodarka surowcami mineralnymi; Tom 15 Zeszyt 2, 2001
- [2] R. C. Bansal, M. Goyal, Adsorpcja na węglu aktywnym; WNT; Warszawa, 2009
- [3] F.C. Wu, R.L. Tseng, R.S. Juang, Preparation of highly microporous carbons from fir wood by KOH activation for adsorption of dyes and phenols from water, Separation and Purification Technology; 47, 2005
- [4] C. Chen, P. Zhao, Y. Huang, Z. Tong, Z. Li, Preparation and Characterization of Activated Carbon from Eucalyptus Sawdust I. Activated by NaOH; J Inorg Organomet Polym; 23, 2013
- [5] T. Horikawa, Y. Kitakaze, T. Sekida, J. Hayashi, M. Katoh, Characteristics and humidity control capacity of activated carbon from bamboo; Bioresource Technology; 101, 2010
- [6] P. Girods, A. Dufour, V. Fierro, Y. Rogaume, C. Rogaume, A. Zoulalian, A. Celzard, Activated carbons prepared from wood particleboard wastes: Characterisation and phenol adsorption capacities; Journal of Hazardous Materials; 166, 2009
- [7] G. Pandolfo, M. Amini-Amoli, J.S. Killingsley, Activated carbons prepared from shells or different coconut varieties; Carbon; vol. 32, 1994
- [8] G.B. Kambarova, Sh. Sarymsakov, Preparation of activated charcoal from walnut shells; Solid Fuel Chemistry; vol. 42, 2008
- [9] S. Stelmach, R. Wasilewski, J. Figała, Próby wytwarzania granulowanych adsorbentów na bazie karbonizatów ze zużytych opon samochodowych; Archiwum gospodarki odpadami i ochrony środowiska; nr 4, 2006
- [10] Witryna internetowa: <http://www.drzewapolski.pl/Drzewa/Orzech/Orzech.html>
- [11] B. Buczek, U. Kanik, Aktywacja ditlenkiem węgla prekursorów roślinnych dla otrzymywania adsorbentów węglowych, Materiały zjazdowe PTChem, Białystok 201
- [12] B. Buczek, U. Kanik, Karbonizacja organicznych surowców węglowych; Inżynieria i aparatura chemiczna; 5, 2013
- [13] D. Sheha, H. Khalaf, N. Daghestani, Experimental Design Methodology for the Preparation of Activated Carbon from Sewage Sludge by Chemical Activation Process; Arab J Sci Eng; 38, 2013

Problem pęcznienia żużla pochodzącego z termicznego przekształcania odpadów

Beata Łaźniewska-Piekarczyk, Małgorzata Kajda-Szcześniak², Grzegorz Dzido, Klaudia Biernacka⁴, Nicola Cichocka⁴, Artur Sitko⁴, Klaudyna Karpik⁴, Kinga Pawlica⁴, Agata Nowak⁴

¹ Politechnika Śląska, adres email: Beata.Łaźniewska-Piekarczyk@polsl.pl;

² Politechnika Śląska, adres email: Malgorzata.Kajda-Szczesniak@polsl.pl;

³ Politechnika Śląska, adres email: Grzegorz.Dzido@polsl.pl;

⁴ Politechnika Śląska

Streszczenie

W niniejszym artykule omówiono problem pęcznienia żużla pochodzącego z termicznego przekształcania odpadów. W celu wykonania geopolimeru żużel poddano przemiałowi aż do uzyskania powierzchni właściwej 1983 cm²/g. W celu eliminacji pęcznienia zastosowano proces aktywacji alkalicznej żużla. Powstały produkt analizowano techniką SEM i EDS pod kątem analizy wpływu aktywacji na skład żużla. Z tak przygotowanego żużla zostały wykonane próbki geopolimeru oraz zaprawy cementowej. Rezultaty badań wykazały że proces aktywacji żużla jest jedyną możliwością ograniczenia jego pęcznienia w celu wytworzenia zaprawy cementowej i geopolimeru z jego udziałem.

Słowa kluczowe: zagospodarowanie odpadów, gospodarka o obiegu zamkniętym, aktywacja alkaliczna, analiza SEM, geopolimer, zaprawa cementowa, żużel.

Abstract

The article discusses the problem of increasing the volume of slag from thermal treatment of waste mixed with bottom ash in an incinerator. In order to make the geopolymer, the mixture of slag with bottom ash was ground up to the specific surface area of 1983 cm²/g. In order to eliminate swelling, the alkaline slag activation process was used. The resulting product was analyzed by SEM and EDS techniques for the analysis of the activation effect on the slag composition. Geopolymer and cement mortar samples were made of such prepared slag. The results of the research showed that the activation process of the mixture of slag and bottom ash is the only possibility of limiting its expansion in order to produce a cement mortar and geopolymer with its participation. Moreover, as the concentration of NaOH solution decreases, the compressive strength of the geopolymer decreases.

Keywords: waste management, circular economy, alkaline activation, SEM analysis, geopolymer, cement mortar, slag, bottom ash.

1. Wstęp

Geopolimery to nowoczesne, nieorganiczne, amorficzne, syntetyczne polimery glinokrzemianowe, które posiadają specyficzny skład i właściwości. W skład geopolimerów wchodzi długie łańcuchy - kopolimery glinu i krzemu, jak również stabilizujące je kationy metali, a także związana woda. Poza zdefiniowanymi łańcuchami polimerycznymi, w materiale z reguły występują różne przemieszane fazy, jak: tlenek krzemu, nieprzereagowany substrat glinokrzemianowy oraz czasem zdarza się obecność wykrywalnych glinokrzemianów typu zeolitowego. Charakterystyczną częścią geopolimerowego łańcucha polimerowego jest złożona z czworościennych struktur SiO₄⁴⁻ i AlO₄⁵⁻, które są połączone ze sobą poprzez wspólne atomy tlenu w dwu- lub trójwymiarową skomplikowaną sieć. Geopolimery najczęściej są twarde i odporne mechanicznie. Są to ciała stałe, przypominające beton lub naturalny kamień. Wszystkie odmiany geopolimerów posiadają bardzo wysoką trwałość na ogień [1,2].

2. Przygotowanie próbki żużla

2.1 Zmilenie żużla

Przed przystąpieniem do alkalicznej aktywacji próbka wybranego żużla została zmielona w celu ujednoczenia i pozbycia się fragmentów odpadów, np. szkła, które nie biorą udziału w tworzeniu geopolimeru. Mielenie zostało przeprowadzone za pomocą młyna planetarnego, które pozwoliło na uzyskanie zadowalających rezultatów. Na Rys.2.1. przedstawiono metalowe kulki, które pomagały precyzyjnie zmielić próbkę. Natomiast na rys. 2.2. próbkę żużla o numerze 19 01 12 bezpośrednio po zmieleniu.



Rys. 2.1. Metalowe kulki używane podczas mielenia



Rys. 2.2. Żużel po 2h mielenia

2.2 Aktywacja alkaliczna żużla.

W realizowanym projekcie badany był odpad o numerze 19 01 12, są to żużle i popioły paleniskowe inne niż wymienione w 19 01 11. Aktywację alkaliczną przeprowadzono w następujący sposób:

Do pojemników polietylenowych wprowadzono odważoną ilość surowca 190112. Następnie wlewo dwukrotną ilość (V/w) 5 M wodnego roztworu wodorotlenku sodu. Zaczął się wydzielać gaz (rys.2.3.). Przygotowaną próbkę umieszczono w suszarce laboratoryjnej rozgrzanej do temperatury 80°C na czas 24 godzin. Próbkę przemyto wodą kranową do uzyskania pH = 9 - 10. Zużyto do tego po 4,0 dm³ wody kranowej na 100,0 g produktu. Zebrany przesącz został poddany analizie na metale ciężkie. Poglądowo na Rys. 2.4. sfotografowano próbkę zaraz po przemyciu. Produkt wsadzono do suszarki na całą dobę oraz suszono w temperaturze 100°C [3,4].



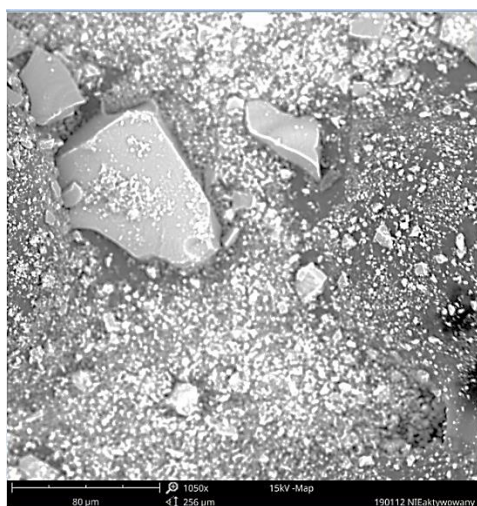
Rys. 2.3. Wydzielający się gaz po aktywacji



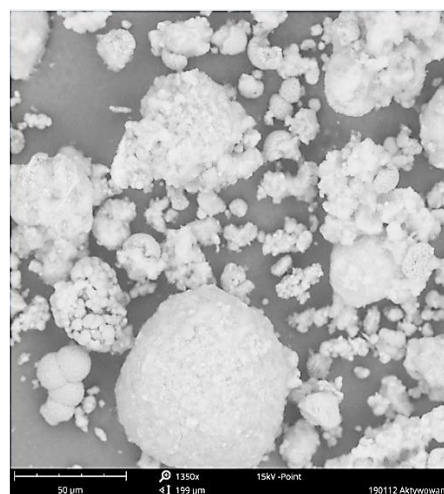
Rys. 2.4. Produkt po przemyciu

3. Analiza SEM i EDS oraz i charakterystyka uziarnienia żużla

Morfologię próbek przebadano z zastosowaniem skaningowej mikroskopii elektronowej SEM, przy użyciu mikroskopu skaningowego Phenom. Na rys. 3.1. przedstawiono próbkę żużla 19 01 12 przed aktywacją, natomiast na rys. 3.2. ukazano żużel (po aktywacji). Zaobserwowaliśmy zmiany w strukturze, polegające na tworzeniu się struktury porowatej w materiale po przeprowadzeniu aktywacji. Ziarna aktywowanego żużla wykazują tendencję do aglomeracji. Zauważono również efekt trawienia materiału, przejawiający się "stępieniem" krawędzi kryształów oraz redukcją ich rozmiarów.



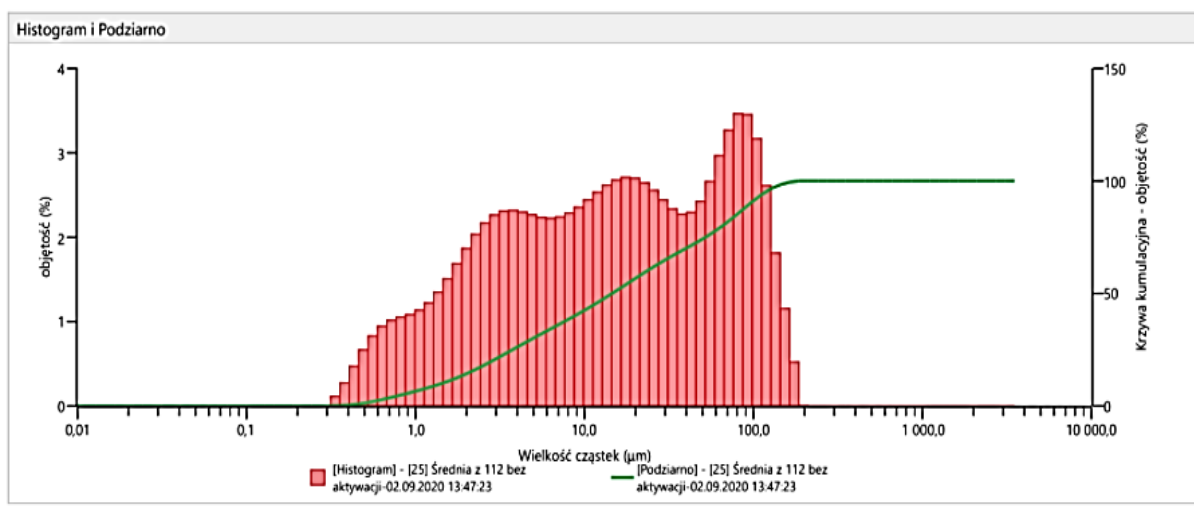
Rys. 3.1. Żużel 19 01 12 przed aktywacją



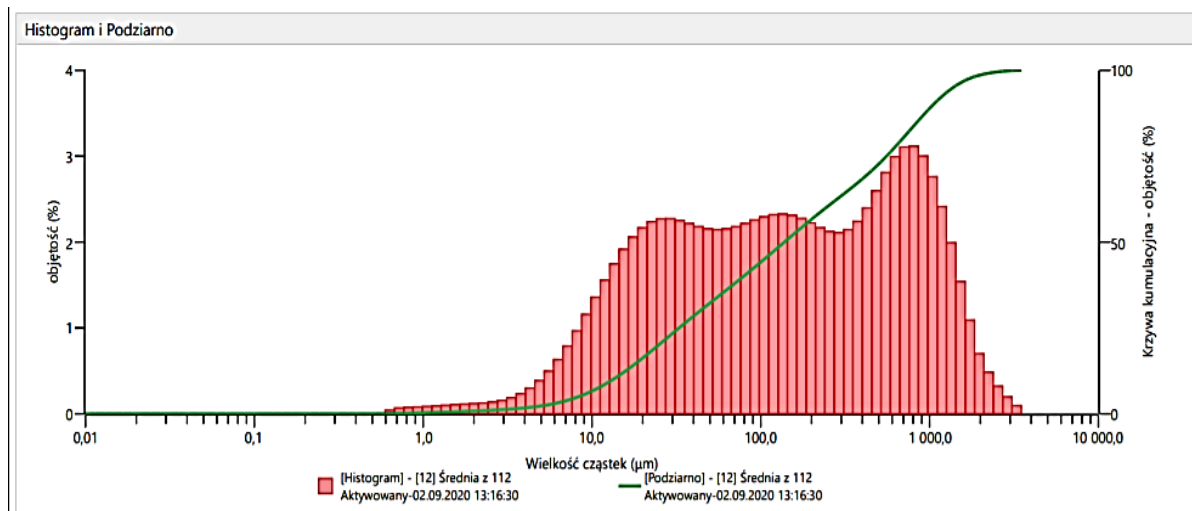
Rys. 3.2. Żużel 19 01 12 po aktywacji

Z otrzymanych wyników SEM przybliżona wartość średnicy popiołu przed aktywacją wynosiła około 2 µm. Po aktywacji wynosiła ona ok. 12,5 µm. Przypuszcza się, że część odpadów szkodliwych została zamknięta wewnątrz struktury otrzymanej po aktywacji alkalicznej. Poza skaningową mikroskopią elektronową SEM, morfologię próbek żużla badano za pomocą analizy granulometrycznej (próbka żużla o numerze 112 przed i po aktywacji alkalicznej). Aby dokładnie poznać rodzaj gruntu należy zbadać średnią wielkość ziaren, stosując badanie uziarnienia - składu granulometrycznego. Jest to metoda, w której badane ziarna ulegają mechanicznemu rozdzielaniu i skatalogowaniu na poszczególne frakcje o określonych średnicach. Zważenie każdej kolejnej klasy

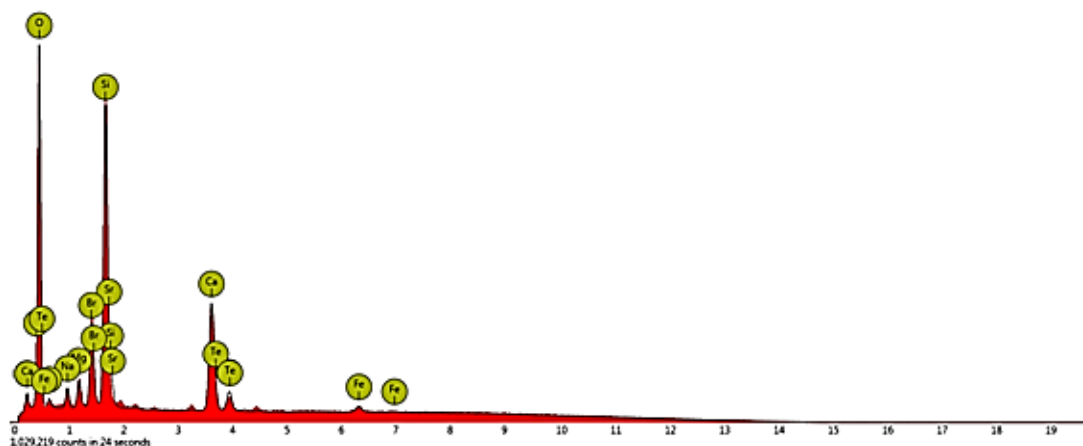
ziarnej, która pozostaje na danym sicie pozwala na ustalenie procentowego udziału poszczególnych frakcji w badanej próbce w stosunku do całości. Dzięki temu jesteśmy w stanie ustalić rodzaj i nazwę badanego gruntu, jak również wykreślić krzywą uziarnienia oraz prognozować jego właściwości. Wyniki przedstawiono na rys. 3.3. oraz Rys. 3.4. Analiza wykazała, że żużel przed aktywacją miał $D [3;2] = 4,05 \mu\text{m}$ oraz pole powierzchni właściwej wyniosło $14800 \text{ cm}^2/\text{g}$. Natomiast próbka po aktywacji miała $D [3;2] = 30,3 \mu\text{m}$, a powierzchnia właściwa wyniosła $1983 \text{ cm}^2/\text{g}$. W związku z dynamicznym wzrostem średnicy przypuszcza się spęcznienie próbki natychmiast po aktywacji alkalicznej. W celu określenia składu chemicznego odpadów użyto analizy EDS. Pozwala ona na identyfikację (powierzchniową i objętościową) pierwiastków chemicznych, które wchodzi w skład badanego materiału. Analiza EDS umożliwia zidentyfikować pierwiastki o liczbie atomowej Z większej od 3, tj. od boru, dla którego $Z = 4$. Widmo powstałe w wyniku analizy EDS jest zależnością liczby zliczeń w funkcji energii promieniowania, co umożliwia identyfikację pierwiastków, które wchodzi w skład badanego materiału.



Rys. 3.3. Wyniki analizy granulometrycznej nieaktywowanego żużla o numerze 19 01 12



Rys. 3.4. Wyniki analizy granulometrycznej aktywowanego żużla o numerze 19 01 12



Rys. 3.5. Widmo EDS otrzymane dla próbki żużłu 19 01 12

4. Metodyka wykonania geopolimeru z udziałem żużla z ITPOK

Wykonano syntezę 4 geopolimerów na bazie żużla pochodzącego z Instalacji Termicznego Przekształcania Odpadów Komunalnych (ITPOK). W tabelicy 4.1. przedstawiono skład geopolimeru. Metodologia syntezy próbek zakładała: mechaniczne mieszanie substratów, odlewanie próbek w formach sześciennych o wymiarach 40 x 40 x 160 mm [5]. Zastosowano separatory w celu otrzymania normowych beleczek zapraw 40x40x160 mm. Wszystkie próbki geopolimerowe przechowywano w takich samych warunkach - 48h w temperaturze 80°C. Następnie próbki zostały wyjęte z suszarki i pozostawione na 26 dni w temperaturze pokojowej. Celem porównania wpływu aktywowanego alkalicznie żużla na właściwości materiału z nim udziałem wykonano także zaprawę cementową o składzie podanym w tabelicy 4.2. W przypadku zaprawy cementowej (próbka nr 4) nie zastosowano oddziaływania wysokiej temperatury; dojrzewanie następowało przez 24 godziny w temperaturze 20°C, a następnie 27 dni w wodzie o temperaturze 20°C.

Tab 4.1. Skład próbek geopolimeru o stężeniu roztworu alkalicznego M6,9

Rodzaj składnika	Jednostka	Ilość
Mielony żużel z ITPOK	gram	225,00
Mielony metakaolin	gram	225,00
Woda	gram	86,18
NaOH (M6,9)	gram	23,79
Szkle sodowe, części stałe 47%	gram	186,44
Piasek normowy wg PN-EN 196-1	gram	1350,00
H ₂ O/Na ₂ O	-	3,62
Woda/ części stałe - spoiwo (bez piasku)	-	0,33

Tab 4.2. Skład próbek zaprawy cementowej

Rodzaj składnika	jednostka	ilość
Mielony żużel z ITPOK	gram	225,00
Cement portlandzki CEM I 42,5 R	gram	225,00
Woda	gram	225,00
Piasek normowy wg PN-EN 196-1	gram	1350,00
Woda/ części stałe - spoiwo (bez piasku)	-	0,50

W zakresie badań wykonano następujące próbki geopolimeru:

1. M6,9T80H48 - próbka 01 i próbka 02 - żużel po aktywacji (w przypadku próbki 02 część ciekła składu geopolimeru była dodana zaraz na początku, a w przypadku próbki 01 - po czasie jej części)
2. M6,9T80H48 - próbka 1 (żużel bez aktywacji): woda=86,18; NaOH 23,79, Szkło sodowe: 186,44 gram.
3. M8T80H48 - próbka 2 - (żużel po aktywacji): woda=66,26; NaOH 20,6, Szkło sodowe: 212,15 gram.
4. M5T80H48 - próbka 3 - (żużel bez aktywacji): Szkło sodowe: 212,15 gram. Ilość NaOH i wody taka sama jak przy aktywacji żużla, stężenie molowe NaOH + H₂O= 5M.

5. Analiza wyników badań geopolimeru

W tablicy 5.1. zestawiono wymiary próbek oznaczone po 24 godzinach od zaformowania. Próbki geopolimeru 1 i 3, z żużlem z ITPOK bez aktywacji alkalicznej, uległy silnemu spęcznieniu i spękaniom (rys 5.1), co znacznie wpłynęło na redukcje ich parametrów mechanicznych (rys. 5.3). Natomiast geopolimer i zaprawa cementowa z żużlem z ITPOK po aktywacji nie uległy spęcznieniu (rys. 5.2).

Tab 5.1.

Oznaczenie	Symbol próbki i jej skład	Szerokość próbki [mm]	Wysokość próbki [mm]
1	1a	M6,9T80H48	b = 40 h = 51
	1b	geopolimer z żużlem bez aktywacji (jednorazowe dodanie wszystkich składników części ciekłej geopolimeru na początku procesu mieszania)	b = 40 h = 50
	1c		b = 40 h = 50
2	2a	M8T80H48	b = 40 h = 40
	2b	geopolimer z żużlem po aktywacji (stopniowe dodawanie części ciekłej geopolimeru)	b = 40 h = 40
	2c		b = 40 h = 40
01	01a	M6,9T80H48	b = 40 h = 40
	01b	geopolimer z żużlem po aktywacji (stopniowe dodawanie części ciekłej geopolimeru)	b = 40 h = 40
02	02a	M6,9T80H48	b = 40 h = 40
	02b	geopolimer z żużlem po aktywacji (jednorazowe dodanie wszystkich składników części ciekłej geopolimeru na początku procesu mieszania)	b = 40 h = 40
	02c		b = 40 h = 40
3	3a	M5T80H48	b = 40 h = 48
	3b	geopolimer z żużlem bez aktywacji	b = 40 h = 47
	3c		b = 40 h = 47
4	4a	Zaprawa cementowa z żużlem po aktywacji	b = 40 h = 40
	4b		b = 40 h = 40
	4c		b = 40 h = 40

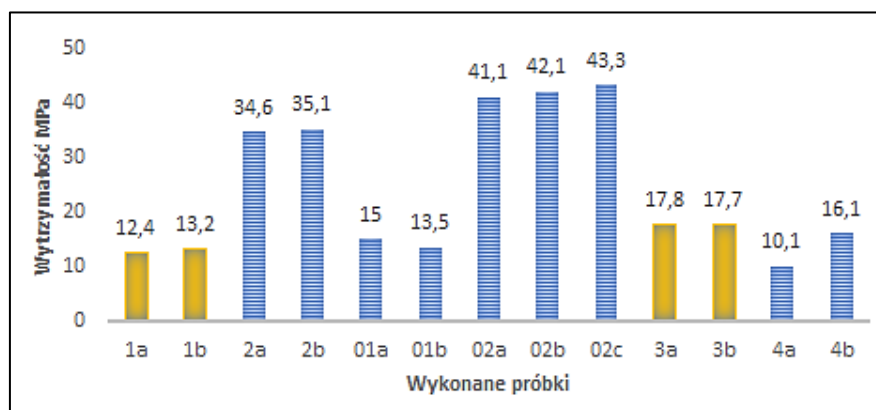


Rys. 5.1. Geopolimer nr 1 (pęczniejący) oraz 2 (bez pęcznienia) po 28 dniowym okresie dojrzewania.



Rys. 5.2. Zaprawa cementowa i geopolimer z aktywowanym alkalicznie żużlem z ITPOK

Efekt pęcznienia próbek z żużlem pochodzącym z termicznego przekształcania odpadów był także dostrzeżony przez autorów publikacji [6], gdzie wzrost objętości kruszywa spowodował deformację oraz osłabienie struktury materiału. Wobec tego, celem wyeliminowania możliwości pęcznienia próbek, ich spękań oraz utraty parametrów mechanicznych, żużel z ITPOK należy aktywować alkalicznie, czego dowodzi analiza prezentowanych wyników badań wytrzymałości na ściskanie (rys 5.3). Próbki, w których nie doszło do pęcznienia uzyskały przewidywane wytrzymałości na ściskanie. Próbka numer 1 w której występuje problem pęcznienia żużla cechuje się najniższą wytrzymałością z wszystkich wykonanych próbek geopolimerów. Osłabienie wytrzymałości jest bardzo duże ponieważ wynosi około 300%. Dodatkowo tak znaczny przyrost objętości wynoszący aż 25%, dyskwalifikuje użycie geopolimeru lub zaprawy cementowej lub betonu z udziałem nieaktywowanego alkalicznie żużla z ITPOK, ponieważ wykonane z niego elementy nie mogłyby mieć projektowanych wymiarów ani mieścić się w normowych odchyłkach, i przede wszystkim niweczy jego parametry mechaniczne. Bardzo duże znaczenie na elekt pęcznienia żużla z ITPOK na charakterystyka procesu spalania oraz skald chemiczny. Kolejne badania będą miały na celu wyjaśnienie zjawiska pęcznienia z nieaktywowanym żużlem z ITPOK, gdyż autorzy spotkali się z brakiem zjawiska pęcznienia geopolimeru i zapraw cementowych w przypadku żużla pochodzącego z innej spalarni odpadów komunalnych.



Rys. 5.3. Wyniki badania wytrzymałości na ściskanie próbek geopolimeru i zaprawy cementowej (jaśniejszym kolorem oznaczone próbki z żużlem bez aktywacji)

6. Podsumowanie

Problem narastającej liczby odpadów prowadzi do ich unieszkodliwienia w spalarniach odpadów, które prowadzi do powstawania odpadów z procesu spalania. Produkty takiego spalania mogą zostać wykorzystane co niweluje problem ich magazynowania oraz może doprowadzić do zmniejszenia zużycia kruszyw naturalnych. Użycie żużla ze spalarni odpadów komunalnych wpisuje się w gospodarkę o zrównoważonym rozwoju. Jednak wykorzystanie żużla z ITPOK wymaga uciążliwej aktywacji alkalicznej. Na podstawie badań można potwierdzić że wykorzystanie aktywowanego alkalicznie żużla z ITPOK jest obiecujące, gdyż eliminuje problem pęcznienia i spękania geopolimeru i zapraw cementowych z jego udziałem. Brak zastosowania aktywacji alkalicznej prowadzi do destrukcji geopolimeru i zapraw czy też betonu cementowego.

Kolejne badania będą miały na celu wyjaśnienie zjawiska pęcznienia z nieaktywowanym żużlem z ITPOK, gdyż występuje brak zjawiska pęcznienia w przypadku żużla pochodzącego z innej spalarni odpadów komunalnych. Na przyczynę tego prawdopodobnie ma wpływ charakterystyka procesu spalania oraz skład chemiczny żużla z IPTOK.

Podziękowanie

Projekt współfinansowany przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach projektu „Politechnika Śląska jako Centrum Nowoczesnego Kształcenia opartego o badania i innowacje” nr POWR03.05.00-00-Z098/17/00

Literatura

- [1] J. Mikuła, Michał Łach, Dariusz Mierzwiński; „Sposoby zagospodarowania popiołów i żużli ze spalarni odpadów”; Instytut Inżynierii Materiałowej, Politechnika Krakowska; <http://www.ecoet.com/>; Kraków, 2017
- [2] J. Mikuła, Michał Łach; „Alkaliczna aktywacja popiołów i żużli ze spalarni odpadów”; Technical Issues; <http://technical-issues.com/>; Kraków, 2017
- [3] D. Mierzwiński, Michał Łach, Janusz Mikuła, „Alkaliczna obróbka i immobilizacja odpadów wtórnych ze spalania odpadów”; Instytut Inżynierii Materiałowej, Politechnika Krakowska; <http://www.ecoet.com/>; Kraków, 2017
- [4] M. Wójcik, „Waste in the geopolymerization process proposal of the use of asbestos and fly ashes in the production of geopolymer concrete” Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej 298, Mechanika 90; <http://yadda.icm.edu.pl/>; Rzeszów, 2018

-
- [5] PN-EN 169-1 “Metody badania cementu. Część 1: Oznaczanie wytrzymałości”; Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa, 2018
- [6] Z. Adamczyk, Bartłomiej Grzesik, Andrzej Harat, „Środowiskowe skutki stosowania żużla hutniczego jako składnika kruszyw”; 2017

Wykorzystanie odpadów typu PET w technologii betonów w kontekście gospodarki obiegu zamkniętego

Tomasz Ponikiewski¹, Mohamed Alwaeli², Krzysztof Musioł³, Kamila Dziurawicz², Karolina Krzeszewska², Aleksandra Tomaszek², Michał Dobrut³, Michał Gawlas³.

¹ Politechnika Śląska, Wydział Budownictwa

² Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki

³ Politechnika Śląska, Wydział Elektryczny

Streszczenie

Od kilku lat tempo wzrostu ilości odpadów nie słabnie, zachowując mało pocieszającą, ścisłą korelację tego zjawiska ze wzrostem gospodarczym. Dlatego wykorzystanie odpadów z tworzyw sztucznych w technologii betonów w kontekście gospodarki obiegu zamkniętego staje się tematem aktualnym i celowym.

W pracy przedstawiano przegląd możliwości wykorzystania odpadów z tworzyw sztucznych jako dodatku oraz zamiennika piasku w mieszankach betonowych na spoiwach cementowych, w celu ochrony surowców pierwotnych oraz poprawienia niektórych właściwości betonu takich jak: urabialność, wytrzymałość na ściskanie i wytrzymałość na zginanie

Efektywność urabialności mieszanek betonowych na spoiwach cementowych oraz ich wytrzymałość na ściskanie i zginanie zależy przede wszystkim od właściwości, udziału i zawartości włókien tworzyw sztucznych oraz od ich kształtu i wymiarów, a także od przyczepności

do stwardniałego zaczynu cementowego.

Słowa kluczowe: Odpad, beton, ponowne wykorzystania, substytucja, wytrzymałość na ściskanie, urabialność, wytrzymałość na zginanie, recykling

Abstract

For several years now, the rate of growth of waste has not been decreasing, while maintaining a close correlation between this phenomenon and economic growth. Therefore, the use of plastic waste in concrete technology in the context of the closed-loop economy is becoming a current and purposeful topic.

The paper presents an overview of the possibilities of using plastic waste as an additive and substitute for sand in concrete mixes on cement binders, in order to protect primary raw materials and improve certain properties of concrete such as: workability, compressive strength and bending strength.

The workability of concrete mixes on cementitious binders and their compressive and bending strength depends primarily on the properties, proportion and content of plastic fibres and their shape and dimensions, as well as adhesion to hardened cement slurry.

Keywords: Waste, concrete, reuse, substitution, compressive strength, workability, flexural strength, recycling

1. Wstęp

Każdy produkt może zamienić się w odpad, gdy z upływem czasu traci wartość ekonomiczną. Od kilku lat tempo wzrostu ilości odpadów nie słabnie, zachowując mało pocieszającą, ścisłą korelację tego zjawiska ze wzrostem gospodarczym. W ślad za ilością i jakością wytworzonych odpadów nie idą nowoczesne, ekologicznie bezpieczne systemy ich unieszkodliwiania, ciągle brak koncepcji ich zagospodarowania [1].

Pomimo utraty właściwości surowca pierwotnego, odpady nadal są nośnikami uprzedmiotowionej pracy oraz energii użytej do ich wytwarzania. [2] W związku z tym jest wiele przesłanek, które powinny skłonić nas do tego, aby recykulacja surowców wtórnych z odpadów była bardziej zintensyfikowana.

Recykling jest jednym z podstawowych elementów gospodarki o obiegu zamkniętym, która w ostatnich latach stała się jednym z podstawowych zagadnień ochrony środowiska i zasobów naturalnych. Zgodnie z definicją gospodarki o obiegu zamkniętym, rozumie się przez to taki model produkcji i konsumpcji, który polega na dzieleniu się, pożyczaniu, ponownym użyciu, naprawie, odnawianiu i recyklingu istniejących materiałów i produktów tak długo, jak to możliwe [3]. Gospodarka o obiegu zamkniętym ogranicza zapotrzebowanie na surowce pierwotne, ilość odpadów do spalania i / lub składowania, a także ogranicza emisje z tych źródeł.

Bez odpowiedniego gospodarowania odpadami składowanie odpadów może prowadzić do poważnych problemów środowiskowych, a właściwe gospodarowanie takimi odpadami jest jednym z najpilniejszych wyzwań technologicznych. Jedną z możliwości utylizacji odpadów jest ich wykorzystanie w technologii betonu [2], na przykład jako zamiennik części kruszywa.

Kruszywo jest jednym z głównych składników betonu (stanowi około 70% objętości) i zasadniczo wpływa na właściwości betonu. Ponieważ użycie kruszywa naturalnego nie jest przyjazne dla środowiska i powoduje zubożenie zasobów naturalnych, różne materiały odpadowe zostają poddawane recyklingowi i wykorzystywane jako substytuty kruszywa naturalnego w betonie.

Dodatkowo, recykling odpadów jako zamiennika kruszywa naturalnego jest najlepszą zrównoważoną metodą zapobiegającą składowaniu na składowiskach i zanieczyszczeniom środowiska [3]. Zatem opracowanie efektywnego podejścia do wykorzystania odpadów w budownictwie pomoże znaleźć alternatywne sposoby ochrony środowiska [4].

W ramach niniejszego artykułu porównano wyniki badań różnych autorów, które obejmowały wpływ zawartości przetworzonych odpadów z tworzyw sztucznych, jako dodatek lub zamiennik piasku na urabialność, wytrzymałość na ścislenie oraz wytrzymałość na zginanie mieszanek betonowych na spoiwach cementowych.

2. Właściwości mieszanki betonowej

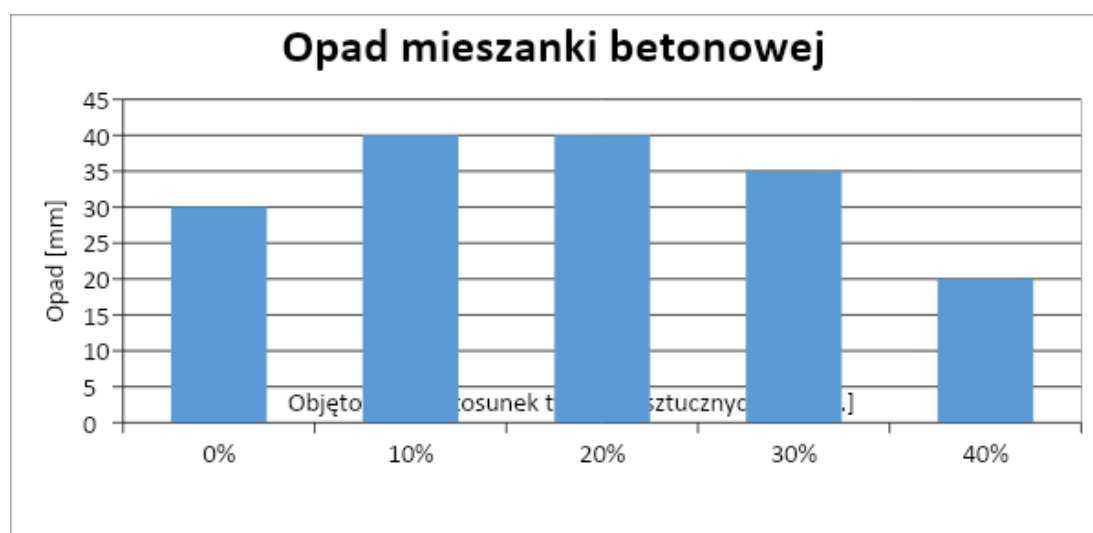
Konsystencja mieszanki betonowej, a jej urabialność to dwa często mylone ze sobą terminy. Oba dotyczą mieszanki betonowej. Konsystencja często jest rozumiana jako ocena zawartości wody w betonie, która opisuje stan mieszanki betonowej, natomiast jej urabialność, to zdolność z jaką mieszanka betonowa może zostać umieszczona w formach.

Duża powierzchnia właściwa oraz różnoimienne ładunki obecne na ziarnach cementu powodują tworzenie się aglomeratów w zaczynie cementowym [6]. Prowadzi to do spadku urabialności, a także konsystencji mieszanki betonowej. Mogłoby się wydawać, że dodanie wody do mieszanki będzie dobrym i skutecznym rozwiązaniem, jednak należy pamiętać, że przy tej samej zawartości cementu w składzie mieszanki betonowej, dodanie wody spowoduje zwiększenie współczynnika wodno-cementowego, co w konsekwencji będzie skutkowało pogorszeniem się właściwości mechanicznych oraz trwałości betonu [6].

W ostatnich latach szeroko badano wpływ materiałów odpadowych na urabialność betonu. Glinicki [7] opisał wpływ PETu w różnych stosunkach objętościowych na urabialność betonu. Zależność pomiędzy objętościową zawartością tworzyw sztucznych, a opadem mieszanki betonowej przedstawiono w tabeli 1 oraz na wykresie 1.

Tab. 1 Zależność pomiędzy procentową zawartością PET, a stosunkiem w/c oraz opadem mieszanki betonowej [12]

PET [%]	Stosunek wodno/cementowy	Opad mieszanki betonowej [mm]
0%	0,42	0,6
	0,48	5,7
	0,57	6,4
10%	0,42	1,5
	0,48	7,6
	0,57	16,3
20%	0,42	2,1
	0,48	7,9
	0,57	17,8
30%	0,42	6,2
	0,48	15,2
	0,57	20,3



Rys. 1 Wpływ tworzyw sztucznych na opad mieszanki betonowej [11]

Z wykresu 1 wynika, że 10% dodatku PETu wpływa pozytywnie na urabialność betonu. Dodanie powyżej 10% PETu powoduje spadek urabialności betonu. Największy spadek zanotowano dla 40% dodatku.

Na poziomie 40% wartość spadku jest wysoka ze względu na fakt, że mieszanka zawierająca wysoki procent odpadów z tworzyw sztucznych, pochłania mniej wody niż kruszywa naturalne.

W rezultacie woda nie została wchłonięta przez kruszywa, przez co próbka była zbyt sucha i trudna w obróbce.

Hanumantha i inni [8] zbadali wpływ włókien polipropylenowych na urabialność betonu. Wyniki ich badań pokazały, że urabialność betonu pogarsza się wraz ze wzrostem udziału odpadów polimerowych jako dodatku do mieszanki.

W przypadku włókien polipropylenowych pojedynczych, węglowych oraz szklanych, pogorszenie urabialności spowodowane jest głównie wzrostem udziału objętościowego włókien w zaprawie [7]. Dodanie 30% PET do mieszanki betonowej powoduje zwiększenie urabialności, dzięki czemu redukcja może ulec zawartość wody w mieszance.

Wartość opadu mieszanki betonowej rośnie wraz ze wzrostem wskaźnika wodno-cementowego i objętościowego udziału PET. Urabialność zwiększa się dla betonu z grubym kruszywem PET ze względu na jego kształt i gładką powierzchnię. Zgodnie z [6] wysoką urabialność można osiągnąć przy niższym stosunku wody do cementu.

3. Wybrane parametry wytrzymałościowe betonów na spoiwach cementowych

Kilku naukowców [8,9,10] badało możliwość wykorzystania odpadów i produktów ubocznych jako kruszywa naturalne w celu poprawy wytrzymałości na ściskanie. Hanumantha i inni [8], zbadali wpływ dodatku PETu na wytrzymałość na ściskanie i zginanie. Badania przeprowadzili na kostkach z betonu o wymiarach 150x150x150 mm, które różniły się od siebie procentowym zastąpieniem cementu włóknami PET, pociętych losowo, otrzymanych z butelek PET. Udział odpadu w próbkach wynosił odpowiednio: 0,5; 1,0 i 1,5 %. Dodatkowo w celu porównania wyników, utworzono próbkę zerową – bez udziału włókien PET. Skład betonu z udziałem włókien PET oraz wyniki przeprowadzonych badań przedstawiono w tabeli 2. Badania wytrzymałościowe każdej próbki

z różną zawartością włókien PET zostało wykonane po 3,7, i 28 dniach utwardzenia.

Tab. 2 Skład betonu oraz jego wytrzymałość na ściskanie i zginanie [8]

Wytrzymałość [MPa]	Dni [d]	Udział procentowy włókien PET w masie cementu [% m.c]			
		0,0	0,5	1,0	1,5
Ściskanie	Po 3	14,8	15,6	15,2	15,0
	Po 7	22,1	24,0	22,3	22,5
	Po 28	35,2	38,5	36,4	34,0
Zginanie	Po 3	4,8	4,8	4,8	4,6
	Po 7	5,3	5,8	5,6	5,0
	Po 28	6,1	6,3	5,0	5,5

Z wyników przedstawionych w tabeli 2 występuje znaczna poprawa wytrzymałości po 28 dniach utwardzenia. Najlepszy wynik otrzymano dla betonów z dodatkiem odpadu w ilości

0,5 oraz 1,0% masy cementu. Wówczas wartość wytrzymałości na ściskanie wzrosła o 3,3 MPa

w przypadku betonu z dodatkiem w ilości 0,5%, natomiast z dodatkiem 1%, wzrosła o 1,2 MPa. Dodawania

powyżej 1,5 % skutkowały spadkiem wartości wytrzymałości na ściskanie. Wytrzymałość na zginanie również

wzrasta w próbce o zawartości 0,5% odpadu o 0,2 MPa

w porównaniu z próbką zerową, natomiast przy zastosowaniu większego udziału włókien PET, wytrzymałość na zginanie spada.

Da Silva wraz z innymi naukowcami [9] wykonali badania wytrzymałościowe próbek,

w których płatki i granulaty PET zastąpiły kruszywo naturalne- piasek rzeczny w ilości 5,0, 10,0

i 15,0%. Płatki PET wytwarzano przez rozdrabnianie odpadowych butelek PET do rozmiarów

1- 4 mm, natomiast granulaty wytwarzano w rozmiarach 1- 2 mm, stosując proces termiczny rozdrobnionych

cząstek butelek PET. Badania wytrzymałościowe zostały wykonane po 28 dniach zgodnie z odpowiednią normą.

Tab. 3 Skład betonu oraz jego wytrzymałość na ściskanie i zginanie [9]

Wytrzymałość [MPa]	Typ/ Frakcja	Zastąpienie kruszywa naturalnego odpadami PET [%]			
		0,0	5,0	10,0	15,0
Ściskanie	Płatki/ 1-4 mm	3,7	3,6	1,9	1,8
	Granulat/ 1-2 mm	3,7	3,3	3,3	2,9
Zginanie	Płatki/ 1-4 mm	1,4	1,3	0,9	0,7
	Granulat/ 1-2 mm	1,4	1,3	1,2	1,2

Na podstawie tab 3, wartości wytrzymałości po 28 dniach utwardzenia zawierają się

w wartościach do 10MPa. Porównując do próbek z przykładu pierwszego, których wartości wytrzymałości

zawierały się w granicach 30-40 MPa, zauważalna jest znaczna różnica wyników wytrzymałości, nawet dla

próbki zerowej. Wyniki wytrzymałości na ściskanie i zginanie spadają wraz z zwiększeniem udziału płatków i

granulatu w próbce. Jedynie w przypadku udziału płatków PET w ilości 5,0% wytrzymałość na ściskanie spada tylko o 0,1 MPa, podobnie jak wytrzymałość na zginanie próbek, które zawierały płatki i granulaty PET również w ilości 5,0%. Wynika to z faktu, że kruszywa plastyczne w przeciwieństwie do kruszyw naturalnych mają gładką powierzchnię, są nieprzepuszczalne i mniej odporne, co w konsekwencji zagraża ich połączeniu.

Safi i inni [10] przeprowadzili badania mające na celu ocenę wytrzymałości zapraw przy różnych proporcjach zastąpienia piasku (kruszywa naturalnego) odpadami z tworzyw sztucznych PET. Próbkę wykorzystaną do analizy zmodyfikowano już na etapie produkcji zapraw samozagęszczalnych. Mianowicie, w składzie zaprawy występujący piasek o frakcji 0,08-5 μ m, został zastąpiony odpadami z tworzyw sztucznych o tej samej wielkości frakcji, które zostały pozyskane ze zużytych toreb foliowych [10]. Wyniki wspomnianych badań podano w tabeli 4.

Tab. 4 Skład betonu oraz jego wytrzymałość na ściskanie i zginanie [10]

Wytrzymałość [MPa]	Dni [d]	Zastąpienie kruszywa naturalnego odpadami PET [%]				
		0,0	10,0	20,0	30,0	50,0
Ściskanie	po 7	27,0	24,0	20,0	18,0	17,0
	po 14	33,0	29,0	27,0	19,0	17,0
	po 28	61,0	57,0	52,0	41,0	38,0
Zginanie	po 7	6,5	5,5	5,0	4,9	4,7
	po 14	7,8	6,2	6,1	6,1	4,8
	po 28	10,6	8,5	6,3	6,2	5,9

Wytrzymałość zapraw zarówno na ściskanie jak i zginanie znacząco malała wraz ze wzrostem zawartości odpadów tworzyw sztucznych. Próbka, w której piasek został zastąpiony odpadem w ilości 10% pokazuje najmniejszy spadek wytrzymałości zarówno na ściskanie (6%), jak i zginanie (20%). Kolejne udziały zastąpienia piasku istotnie pogarszają wytrzymałość próbki (nawet do 44% w przypadku zginania i 38% w przypadku ściskania).

4. Podsumowanie

Efektywność urabialności mieszanek betonowych na spoiwach cementowych oraz ich wytrzymałość na ściskanie i zginanie zależy przede wszystkim od właściwości, udziału i zawartości włókien tworzyw sztucznych oraz od ich kształtu i wymiarów, a także od przyczepności do stwardniałego zaczynu cementowego.

Na urabialność mieszanki duży wpływ ma kształt cząstek, który został dodany do mieszanek betonowych na spoiwach cementowych. Dodatkowym czynnikiem wpływającym na urabialność jest procentowy udział dodawanych składników. Wzrost procentowego udziału dodawanych cząstek pogarsza urabialność mieszanki betonowej.

Właściwości tworzywa sztucznego nie pozwalają na wchłonięcie przez mieszankę wystarczającej ilości wody, co w konsekwencji prowadzi do zmniejszenia urabialności betonu.

W przypadku zastosowania pociętych kawałków odpadów typu PET zastępujących objętościową masę cementu, wystąpiła znaczna poprawa wytrzymałości zarówno na ściskanie, jak i na zginanie przy zawartości objętościowej włókien PET 0,5%.

W badaniach, w których zastąpiono kruszywo naturalne (piasek) odpadami typu PET, wytrzymałość zarówno na ściskanie jak i zginanie maleje. Zastąpienie kruszywa naturalnego odpadami typu PET w ilości do 10% nie wpływa znacząco na wytrzymałość na ściskanie i zginanie.

Reasumując, wytrzymałość na ściskanie i zginanie betonów na spoiwach cementowych z niewielkim udziałem objętościowym dodatków z tworzyw sztucznych (PET) jest porównywalna w stosunku do betonu bez wyżej wymienionych dodatków, z tym, że dodatkowo pozwala na wykorzystanie zużytego PETu, co z kolei wpisuje się w politykę gospodarki o obiegu zamkniętym.

Literatura

- [1] Ogawa, H., Sustainable solid waste management in developing countries. In: 7th ISWA International Congress and Exhibition. World Health Organization, Kuala Lumpur, Malaysia, July 29, 2000
- [2] Alwaeli M., Gołaszewski J., Niesler M., Pizoń J., Gołaszewska M., Recycle option for metallurgical sludge waste as a partial replacement for natural sand in mortars containing CSA cement to save the environment and natural resources. *Journal of Hazardous Materials* 398, 2020
- [3] Rashid A., Razzaq M., Ahmad T., Rashid Tariq S. Experimental and analytical selection of sustainable recycled concrete with ceramic waste aggregate. *Construction and Building Materials* 154, pp. 829-840, 2017
- [4] Mohammadinia A., Wong Y.C., Arulrajah A., Horpibulsuk S., Strength evaluation of utilizing recycled plastic waste and recycled crushed glass in concrete footpaths. *Construction and Building Materials* 197, pp. 489-496, 2019
- [5] www.europarl.europa.eu
- [6] www.gorazdze.pl
- [7] Glinicki M.A., Beton ze zbrojeniem strukturalnym. XXV Ogólnopolskie warsztaty pracy projektanta konstrukcji, Szczyrk, Vol.I, pp.279-308, 2010
- [8] Hanumantha Rao C., i Dinesh Y., Strength characteristics of fibre reinforced concrete using recycled PET. *International Journal of Civil Engineering and Technology*, Vol. 8, s. 92-98, 2017
- [9] Da Silva A. M., De Brito J., i Veiga R., Incorporation of fine plastic aggregates in rendering mortars. *Construction and Building Materials* 71, s. 226–236, 2014
- [10] Safi B., Saidi M., Aboutaleb D., i Maallem M., The use of plastic waste as fine aggregate in the self-compacting mortars: effect on physical and mechanical properties. *Construction and Building Materials* 43, s. 436–442, 2013
- [11] Samiur Rubel M., Workability of concrete made with plastic waste. University of South Wales, s. 1-58, March 2019
- [12] Mobarok A., Dipta I. A., Rahata MD., Study Of Green Lightweight Concrete Using Polyethylene Terephthalate (PET) As Aggregate. Islamic University Of Technology Organization Of Islamic Cooperation, s. 1-53, November 2014.

Plazmowe technologie w zagospodarowaniu odpadów przemysłowych i komunalnych.

Dariusz Lewandowski¹, Jakub Szalatkiewicz², Magdalena Bogacka³

¹Lukasiewicz-Institut Metali Nieżelaznych, adres email: dariusz.lewandowski@imn.gliwice

²Phoenix Surowce sp.z o.o., adres email: jakub.szalatkiewicz@gmail.com

³Politechnika Śląska, adres email: magdalena.bogacka@polsl.pl

Streszczenie

Plazmowe technologie w zakresie zagospodarowania odpadów przemysłowych i komunalnych stanowią ważne uzupełnienie tradycyjnych technik postępowania z tego typu materiałami. Zagadnienie termochemicznej dekompozycji odpadów przy użyciu plazmy wyróżnia się parametrami nieosiągalnymi dla innych technologii. Ekstremalnie wysokie temperatury, promieniowanie UV pozwalają na niespotykane w innych rozwiązaniach efekty końcowe w postaci całkowitego rozkładu materiału odpadowego do prostych związków. Technologie plazmowe w zakresie zagospodarowania trudnych odpadów przemysłowych takich jak azbest, odpady radioaktywne, chemiczne i biologiczne stanowi poważną alternatywę dla innych konwencjonalnych metod (głównie składowania). Coraz bardziej rygorystyczne przepisy dotyczące oczyszczania strumieni odpadów oraz ograniczenia konwencjonalnych technologii, takich jak spalanie termiczne, utlenianie katalityczne i adsorpcja, czynią technologie plazmowe coraz bardziej atrakcyjnymi [1].

Słowa kluczowe: technologie plazmowe, odpady przemysłowe, odpady komunalne, zagospodarowanie odpadów

Abstract

Plasma technologies in the field of industrial and municipal waste management are an important supplement to traditional techniques for handling this type of materials. The problem of thermochemical decomposition of waste using plasma is distinguished by parameters unattainable for other technologies. Extremely high temperatures and UV radiation allow for unprecedented in other solutions final effects in the form of complete decomposition of the waste material into simple compounds. Plasma technologies for the management of difficult industrial waste such as asbestos, radioactive, chemical and biological waste is a serious alternative to other conventional methods (mainly landfilling). Increasingly stringent regulations regarding the treatment of waste streams and the limitations of conventional technologies such as thermal incineration, catalytic oxidation and adsorption, make plasma technologies more and more attractive [1].

Keywords: plasma technologies, industrial waste, municipal waste, waste management

1. Wstęp

Niezwykle szybki rozwój cywilizacyjny świata ostatnich dziesięcioleci spowodował powstanie bardzo dużej ilości odpadów zarówno przemysłowych jak i komunalnych. Odpady tego rodzaju stanowią poważny problem dla środowiska naturalnego. Gwarancją zrównoważonego rozwoju społeczeństw jest poszukiwanie najbardziej efektywnych sposobów dbania o środowisko naturalne poprzez opracowywanie bardziej efektywnych metod zagospodarowania odpadów. Mimo wielkiego postępu w zakresie technologii zagospodarowania odpadów przemysłowych i komunalnych wciąż powstają istotne trudności technologiczne, ograniczające osiągnięcie stosownych korzyści ekologicznych i ekonomicznych. Na pewno jednym z kierunków w zakresie efektywniejszego zagospodarowania odpadów są technologie plazmowe. Dlatego badanie sposobów zwiększenia wydajności procesów obróbki plazmą jest bardzo ważne. W większości krajów uprzemysłowionych zintegrowana gospodarka odpadami stałymi podlega tzw. „Drabinie Lansinka” [1]. Gdzie najbardziej pożądane jest zapobieganie powstawaniu odpadów, a najmniej pożądane jest składowanie i utylizacja. Utylizacja plazmowa najtrudniejszych odpadów przemysłowych i komunalnych może stać się mocną podstawą drabiny Lansinka na przyszłość.

Słowo plazma po raz pierwszy zostało użyte i opisane w 1928 r. przez amerykańskiego uczonego, noblistę Irvinga Langmuira [2]. Z języka greckiego plazma oznacza rzecz uformowaną (gr. plassein -formować). Plazmę, z uwagi na jej właściwości, uważa się za odrębny stan materii - czwarty stan skupienia. W normalnych warunkach ziemskich plazmę spotyka się rzadko — obserwuje się ją w wyładowaniach elektrycznych, m.in. w silnych wyładowaniach atmosferycznych, zorzy polarnej. Stan plazmy jest podstawowym stanem skupienia materii wszechświata. Plazma jest to zjonizowany gaz, w którym materia rozpada się na dodatnio naładowane jony oraz elektrony swobodne bez udziału lub z udziałem cząstek neutralnych. W bardzo wysokich temperaturach powyżej 30000 K zachodzi jonizacja zupełna, a plazma staje się mieszaniną jonów dodatnich i elektronów bez udziału cząstek neutralnych. Skład chemiczny plazmy jest taki sam jak skład chemiczny materii, z której plazma powstała.[3]

2. Klasyfikacja i techniczne zastosowanie plazmy

2.1 Klasyfikacja plazmy

Podstawową klasyfikacją plazmy do zastosowań technologicznych jest podział na:

- plazmę niskotemperaturową i
- wysokotemperaturową,

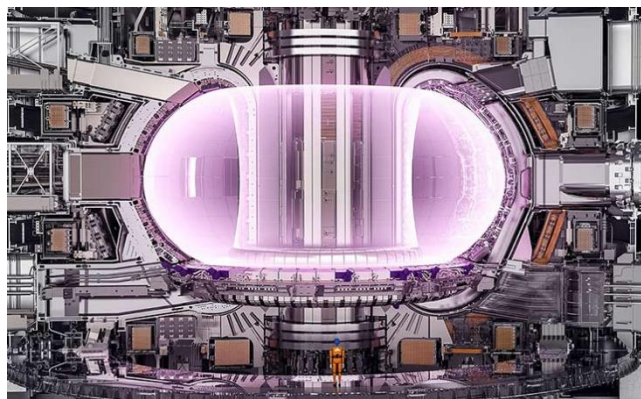
Plazma niskotemperaturowa nietermiczna, zwana potocznie „zimną” lub plazmą wyładowań elektrycznych występuje w zakresie energii od 0,2 eV do 3 eV, co odpowiada w przybliżeniu zakresowi temperatur od 2000 K do 30 000 K (1eV = 11600 K).

Orientacyjne temperatury w tym zakresie występują w następujących urządzeniach i zjawiskach fizycznych:

- 2800 K- generatory magnetohydrodynamiczne MHD,
- 3400 K- łukowe piece elektryczne,
- 4200 K -kres występowania ciał stałych
- 6000 K -Powierzchnia słońca
- 12000 K – plazmotrony indukcyjne
- 20 000 K- plazmotrony łukowe
- 26 000 K -czoło fali w hurcie udarowej (prąd udarowy wyładowania atmosferycznego)

Plazma niskotemperaturowa najczęściej znajduje zastosowanie w technologiach przemysłowych. Gaz w plazmie nietermicznej zjonizowany jest w niewielkim stopniu i zawiera cząstki neutralne. [4,5]

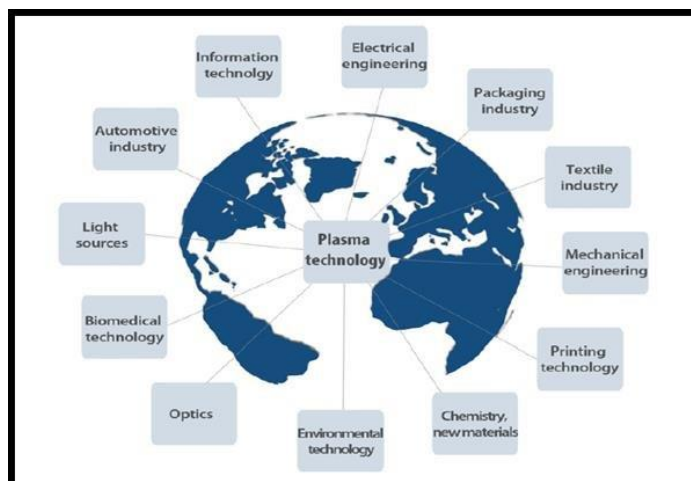
Plazma wysokotemperaturowa (gorąca) występuje w zakresie energii od kilku do kilkunastu eV, co odpowiada temperaturom do setek milionów stopni kelwina. Jest zwykle prawie całkowicie zjonizowana, a jej źródłem w warunkach ziemskich są reakcje termojądrowe a w przyrodzie temperatura wnętrza słońca. Zjawisko plazmy wysokotemperaturowej ma być potencjalnie wykorzystane w programie ITER (ang. International Thermonuclear Experimental Reactor–Międzynarodowy Eksperymentalny Reaktor Termonuklearny) gdzie celem jest produkowanie energii z kontrolowanej fuzji jądrowej. Projekt naukowy uruchomiony w 1985 pochłonął dotychczas około 20 mld euro i ma być podstawą dla przyszłych elektrowni termojądrowych. W przypadku programu demonstracyjnego ITER pierwszy zapłon plazmy zaplanowano na 2025 r., a dopiero w 2035 roku tokamak - (urządzenie do przeprowadzania kontrolowanej reakcji termojądrowej) powinien pracować z docelowymi parametrami.[6]



Rys. 2.1. ITER Tokamak [7]

2.2 Techniczne zastosowanie plazmy

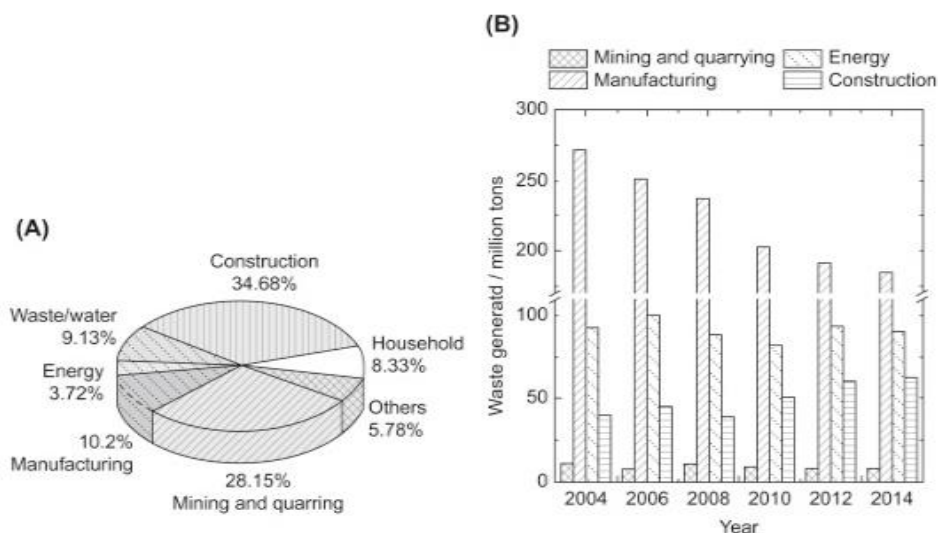
Plazma znajduje swoje zastosowania w ogromnej liczbie dziedzin życia i wytwórczości człowieka rys.2.2. Technologie plazmowe stosowane są w bardzo różnych obszarach, odnajdujemy je od metalurgii przez inżynierię materiałową i produkcję, aż po zastosowania biomedyczne i inżynierię środowiska. Wykorzystywana jest między innymi w sektorze energetycznym (produkcja energii z węgla, odpadów i biomasy oraz największy potencjał w zakresie elektrowni termojądrowych) [8], Szeroka gama aplikacji i elastyczność procesowa, otwiera drogę do poszukiwań kolejnych nowych rozwiązań i aplikacji. Nie jest to zamknięty katalog obszarów, w których plazma może być stosowana i należy podkreślić, że w XXI wieku znaczenie plazmy stale będzie rosło.[9]



Rys.2.2 Zastosowania technologii plazmowej w różnych dziedzinach przemysłu [10]

3. Przegląd technologii plazmowych w zagospodarowaniu odpadów przemysłowych

Odpady przemysłowe związane są z działalnością człowieka na terenie zakładu przemysłowego. Są to materiały niepożądane w miejscu ich wytworzenia i nieobojętne dla środowiska. Zalicza się do nich na przykład: odpady metaliczne i mineralne, opakowania, smary, oleje, popioły itd. Odpady przemysłowe są zdecydowanie bardziej jednolite, jeśli chodzi o skład w porównaniu do odpadów komunalnych. Odpad przemysłowy w największej ilości generowane są przez branże takie jak: hutnictwo, górnictwo, energetyka i ogólnie przemysł ciężki. Odpady przemysłowe można ogólnie podzielić na dwa rodzaje, tj. Bezpieczne i niebezpieczne. Bezpieczne odpady przemysłowe to odpady z działalności przemysłowej, które nie stanowią zagrożenia dla zdrowia publicznego ani środowiska, np. Karton, tworzywa sztuczne, metale, szkło, kamień i odpady organiczne. Natomiast odpady niebezpieczne to pozostałości po działalności przemysłowej, które mogą szkodzić zdrowiu publicznemu lub środowisku, np. Materiały łatwopalne, żrące, aktywne i toksyczne. Charakterystykę odpadów wytwarzanych przez różne sektory przemysłu przedstawia tabela [11].



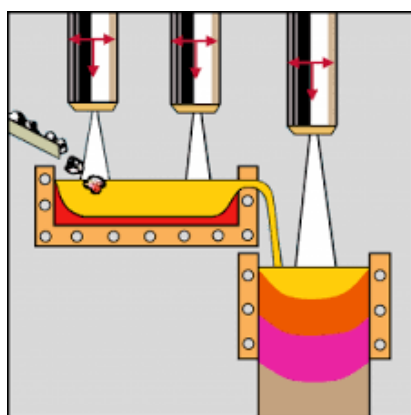
Rys. 3.1 (A) Rodzaj odpadów wytwarzanych w Europie w 2014 r. (B) Główna działalność przemysłowa rok do roku w Europie, z wyłączeniem odpadów mineralnych za lata 2004-2014 [11]

3.1 Plasma Arc Melting - PAM (piec do topienia łuku plazmowym) firmy ALD

Firma ALD jest wiodącym dostawcą technologii pieców do topienia w łuku plazmowym od lat końca lat 80 XX wieku. Specjalizuje się w technologii przetopu w łuku plazmowym w atmosferze gazu obojętnego helu lub argonu. Głównymi kierunkami technologicznymi firmy Ald jest :

- Stapianie złożonych stopów z wysoce lotnymi pierwiastkami stopowymi (np. stopy tytanu)
- Rafinacja złożonych stopów z wysoce lotnymi pierwiastkami stopowymi (stopy tytanu,) w prafinacji na zimno rys 3.2
- Recykling / przetapianie cennego złomu stopowego / materiału z odzysku z etapów przetwarzania i obróbki
- Recykling metali szlachetnych ze zużytych katalizatorów poprzez obróbkę termiczną

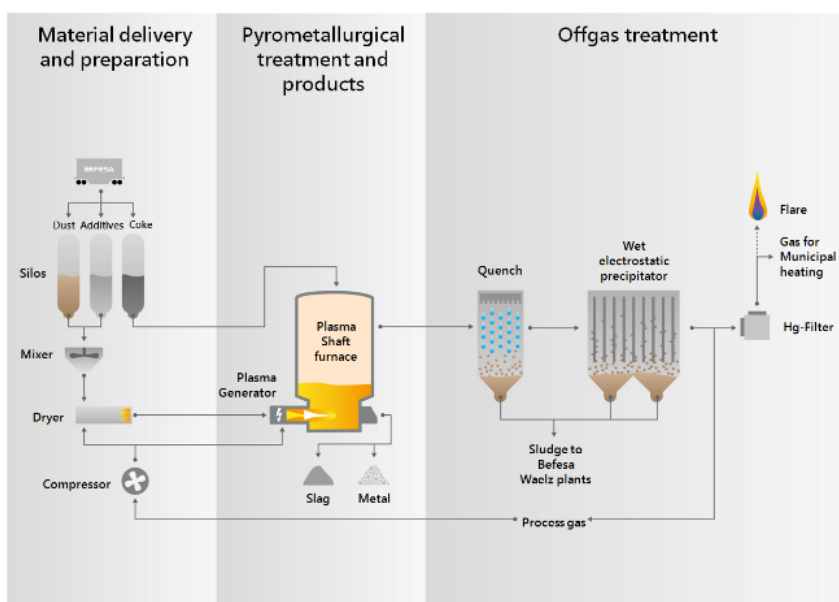
Metale topi się za pomocą łuku plazmowego w atmosferze gazu obojętnego (zwykle helu lub argonu) przy ciśnieniu w zakresie 400 - 1200 mbar abs. Kolumna palnika plazmowego porusza się w obrębie strefy topienia w różnych kierunkach zapewnia źródło ciepła o maksymalnych temperaturach znacznie powyżej 15000 K. W tych warunkach procesu parowanie pierwiastków stopowych może być zatrzymane i można wytwarzać złożone kompozycje stopowe. Zakres mocy palników stosowanych w tej technologii waha się od 35 do 2400 kW [12]



Rys 3.2 Schemat rafinacji w łuku plazmowo na zimno (PA-CHR - Plasma Arc Cold Hearth Refining)[12]

3.2 Technologia stapiania odpadów metalurgicznych firmy BEFESA

W procesie firmy Befesa - rys.3.2 zagospodarowuje się odpady poprodukcyjne przemysłu metalurgicznego w szczególności pyły, zgary, zgorzeliny zawierające chrom i nikiel. Na etapie wstępnym odpady są mieszane i suszone. Do suszenia materiału używa się ciepłych gazów technologicznych powstających w procesie stapiania. Wstępnie przygotowana frakcja jest wtryskiwana do pieca za pomocą trzech generatorów plazmowych. Do procesu stapiania dodawany jest koks. Spust pieca odbywa się kilka razy na dobę. Produktami procesu jest metal w postaci granulatu lub kęsisk oraz żużel i gazy procesowe. Żużel powstający w procesie znajduje zastosowanie do budowy dróg. Gazy po wielostopniowym oczyszczeniu wykorzystywane są do powtórnego użycia w generatorze plazmy, ale również mogą zostać użyte do suszenia materiału przed procesem stapiania bądź wykorzystane do zasilania miejskiej sieci ciepłowniczej [13]



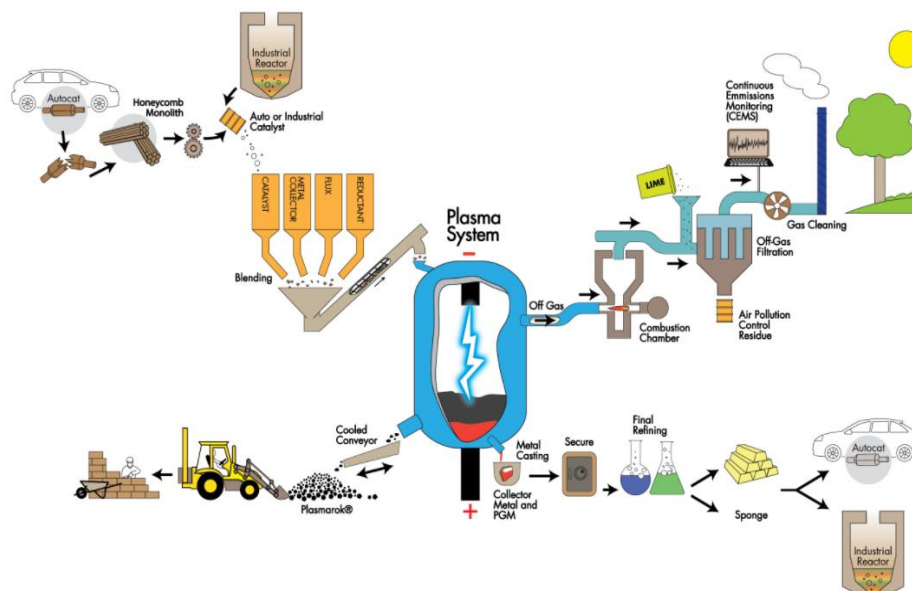
Rys. 3.3. Schemat technologiczny procesy stapiania odpadów metalurgicznych w firmie BEFESA [13]

3.3 Plazmowe technologie zagospodarowania odpadów firmy Tectronics

Tectronics International jest światowym liderem w dostarczaniu systemów łuku plazmowego prądu stałego (DC) do szerokiego zakresu zastosowań związanych z odzyskiwaniem zasobów po przetworzeniu odpadów przemysłowych i komunalnych. W szczególności firma oferuje możliwość zagospodarowania metodą plazmową odpadów takich jak: azbest, złom elektroniczny, odpady petrochemiczne, pyły stalownicze, odpady powstające w przemyśle wytopu pierwotnego aluminium (toksyczne związki fluoru i cyjanku) tzw. SPL Spent Potliner, katalizatory, odpady chemiczne w tym PCB, jądrowe oraz inne odpady powszechnie uznane za niebezpieczne [14,15]. Na rysunku 3.4 przedstawiono schemat przetwarzania katalizatorów samochodowych PGM (Platinum Group Metals) i przemysłowych HDS (hydrodesulfurization) w instalacji do odzyskiwania metali z grupy za pomocą plazmy prądu stałego DC. Proces dla grupy odpadowej (katalizatory) wygląda bardzo podobnie. Materiał wejściowy do procesu jest kondycjonowany zgodnie z wymaganiami dla tego typu katalizatorów. Przeprowadzany jest proces pozyskania monolitu - (masa kordierytowa składająca się z MgO , Al_2O_3 i SiO_2 zawierająca metale z grupy PGM) lub w przypadku katalizatorów petrochemicznych będzie to obejmować etap kalcynacji lub prażenia w celu usunięcia resztkowych poziomów siarki i pozostałości organicznych z procesów rafinacji. Przygotowany materiał następnie miesza się z różnymi dodatkami według wcześniej określonej procedury. Dodatki te mogą obejmować w szczególności topniki (zazwyczaj wapń i / lub krzemionkę) w celu dostosowania temperatury topnienia i lepkości żużla, a także środki redukujące, które ułatwiają odzyskiwanie ulegających redukcji metali z materiału wejściowego. Materiały wsadowe są następnie wprowadzane do pieca przez jeden lub więcej otworów zasilających w stropie pieca. Reaktor plazmowy zbudowany jest z walcza stalowego wyłożonego materiałem ogniotrwałym, który jest chłodzony wodą w obszarze sklepienia. Elektroda grafitowa wkładana jest przez sklepienie reaktora. Elektroda jest pusta w środku, aby umożliwić opcjonalny

przepływ niewielkiej ilości stabilizującego gazu plazmowego, zwykle azotu. Stopiona kąpiel jest zwykle anodą obwodu, a elektroda grafitowa jest zwykle katodą. Łuk plazmowy przylega do powierzchni stopionej kąpieli żuźla, która unosi się na warstwie ciekłego metalu. Temperatura procesu w obrębie stapiania materiałów wynosi 1300–1600°C, w zależności od temperatury topnienia materiałów. Materiał wsadowy opada na kapiel ze stopionego żuźla, co powoduje odparowanie wilgoci i substancji lotnych (np. Substancji organicznych, lotnych metali i halogenków metali); są one odprowadzane do spalin w temperaturze około 1000–1200 ° C przed wyjściem do układu oczyszczania gazu.

Platinum Group Metal Recovery from Spent Catalysts Process



Rys. 3.4. Schemat technologiczny firmy Tectronics procesu stapiania odpadów katalizatorów (PGM - Platinum Group Metal) [2]

Po procesie stapiania materiału odpadowego katalizatorów następuje spust żuźla (Plasmarok) poprzez chłodzony podajnik oraz metalu kolektora najczęściej Fe wraz ze skolektorowanymi pierwiastkami. (PGM lub Mo, Ni i Co w wypadku katalizatorów HDS (hydrodesulfuryzacji). Odlany metal podlega w kolejnym etapie finalnej rafinacji. Gazy z wylotu pieca przechodzą do drugiej komory spalania, która utlenia substancje palne, takie jak trwałe związki organiczne i lotne metale. Spalony gaz odlotowy jest schładzany do poniżej 200°C przy użyciu wtrysku powietrza lub wody, aby zapobiec ponownemu tworzeniu się dioksyn i furanów. Schłodzony gaz przechodzi następnie przez jednostkę filtrującą w celu usunięcia cząstek stałych. Niewielka część zmieszanego surowca jest przenoszona do spalin i gromadzona w filtrze w celu usunięcia, sprzedaży, rafinacji lub ponownego wykorzystania w piecu plazmowym, w zależności od jego składu. Usuwanie kwaśnych gazów można przeprowadzić przez wtryskiwanie wapna hydratyzowanego do strumienia gazu przed jednostką filtrującą lub przez mokrą płuczkę za filtrem, w zależności od zastosowania. Ciśnienie wewnątrz pieca plazmowego jest dokładnie kontrolowane, aby było tuż poniżej ciśnienia atmosferycznego za pomocą wentylatora o zmiennej prędkości z wymuszonym ciągiem, co zapobiega znacznemu przedostawaniu się powietrza lub wydostawaniu się gazów procesowych. Spaliny są analizowane i rejestrowane zgodnie z lokalnymi przepisami dotyczącymi ochrony środowiska, zazwyczaj przy użyciu systemu ciągłego monitorowania emisji [16,17]

4. Przegląd technologii plazmowych w zagospodarowaniu odpadów komunalnych

Odpady komunalne, pomimo tego, iż stanowią około 10% ogólnej liczby wytwarzanych rocznie 2,5 mld Mg odpadów w UE, stanowią szczególny obszar zainteresowania KE, która w 2018 r. przedstawiła znowelizowaną treść dyrektywy ramowej w sprawie odpadów, wyznaczając ambitne cele w zakresie zwiększenia ponownego wykorzystania i recyklingu odpadów komunalnych do minimum 55% do 2025 r., 60% do 2030 r. i 65% do 2035 r. (2018/851/WE). W obliczu obserwowanego w ostatnich latach wzrostu ilości wytwarzanych odpadów komunalnych w krajach europejskich, wynikającego z intensyfikacji konsumpcji, bardzo ważne stało się

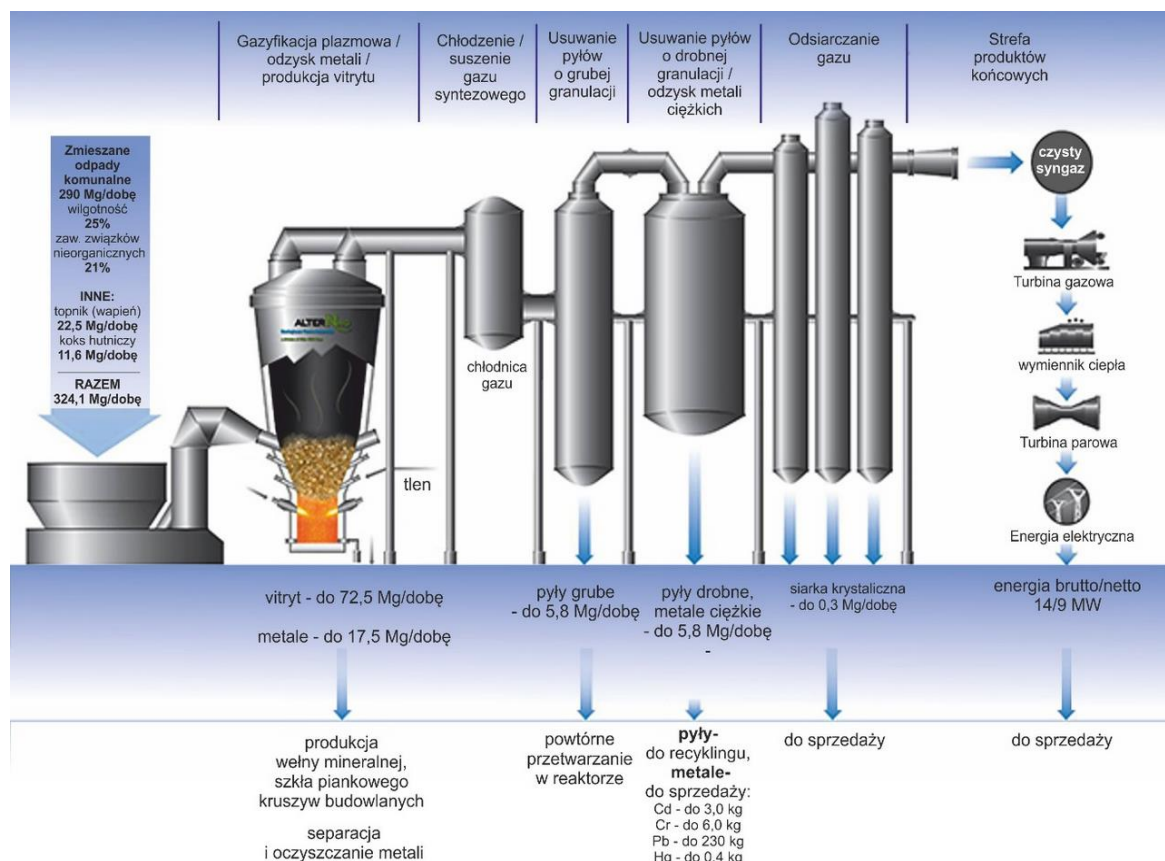
poszukiwanie zrównoważonych metod ich zagospodarowania [18]. Choć nadrzędnym celem UE w przyszłości jest recykling odpadów komunalnych to równie ważnym problemem jest jak najbardziej ekologiczne zagospodarowanie odpadów komunalnych, które recyklingowi nie zostaną poddane. Unieszkodliwianie odpadów komunalnych realizowane jest poprzez *składowanie* – to najtańsza metoda z ekonomicznego punktu widzenia, niosąca jednak ze sobą ryzyko zanieczyszczenia środowiska na skutek przedostania się zanieczyszczeń do gleby, wody lub powietrza, *recykling organiczny* – wytwarzanie kompostu lub biogazu, z czego pozostałości po tym procesie należy po ustabilizowaniu także zdeponować na składowisku, *przekształcanie termiczne* – metoda pozwalająca na odzyskanie energii z odpadów w postaci energii cieplnej lub elektrycznej.[19] Unieszkodliwianie odpadów polega poddaniu ich procesom przekształceń biologicznych fizycznych lub chemicznych, aby doprowadzić je ich do takiego stanu, który nie stwarza zagrożenia dla życia i zdrowia ludzi oraz środowiska naturalnego. Wydaje się że modelowym sposobem unieszkodliwiania odpadów jest zgazowanie plazmowe. Zgazowanie plazmowe to ekstremalny proces termiczny wykorzystujący plazmę, która przekształca materię organiczną w gaz syntezowy (gaz syntezowy), który składa się głównie z wodoru i tlenku węgla. Gaz może wykorzystany do produkcji chemicznej lub jako paliwo do wytwarzania energii elektrycznej. Nieorganiczna część surowca jest zeszkłona do postaci niewymywalnego żużla, (witryfikacja żużla), który można bezpiecznie usunąć na składowiska, poddać recyklingowi lub ponownie wykorzystać, jako materiał budowlany. Zgazowanie plazmowe zapewnia szereg kluczowych korzyści:

Uwalnia największą ilość energii z odpadów

- Odpady można mieszać, takie jak komunalne odpady stałe, biomasa, opony, odpady niebezpieczne i
- Nie wytwarza metanu, silnego gazu cieplarnianego
- Nie jest to spalanie i dlatego nie wytwarza dającego się wyciągnąć popiołu paleniskowego ani lotnego
- Zmniejsza potrzebę składowania odpadów
- Wytwarza gaz syntezowy, który może być spalany w turbinie gazowej lub silnikach tłokowych w celu produkcji energii elektrycznej lub dalej przetwarzany na chemikalia, nawozy lub paliwa transportowe
- Ma niską emisję do środowiska[20].

4.1 Alter NRG/Westinghouse (Proces Zgazowania Plazmowego)

Zgazowanie plazmowe, jako sposób zagospodarowania odpadów zaproponowała, jako pierwsza firma Westinghouse Plasma Corporation w latach 80 XX wieku. W technologii zgazowania plazmowego rys.4.1 i 4.2 Alter NRG/Westinghouse. Gazogenerator jest ogrzewany za pomocą systemu sześciu palników plazmowych umieszczonych w dolnej części generatora. Wsad organiczny ładowany jest do reaktora w środkowej jego części pod ciśnieniem atmosferycznym (np. węgiel, odpady komunalne, biomasa, itp.) Przewietrzany dmuch powietrza, który może być wzbogacony w tlenem, jest dostarczany do generatora gazu w stechiometrycznej ilości wymaganej do zgazowania. Ilość doprowadzanego powietrza jest taka, że prędkość powierzchniowa gazu przepływającego do góry jest mała, a niebrykietowane / sproszkowane materiały wsadowe można wprowadzić bezpośrednio do reaktora. Dodatkowe powietrze i / lub parę wodną można dostarczyć na różnych poziomach generatora gazu, aby wspomóc pirolizę i zgazowanie. Temperatura gazu syntezowego opuszczającego górną część generatora gazu jest utrzymywana powyżej 1000 ° C. W tej temperaturze eliminuje się tworzenie się smoły. Proces jest kontrolowany przez monitorowanie temperatury gazów wylotowych.. Palniki plazmowe sterują procesem dodawane więcej lub mniej ciepła w zależności od tego, czy chcemy podnieść, czy obniżyć temperaturę gazu syntezowego. Gazogenerator pracuje przy niewielkim podciśnieniu, aby uniknąć wycieków gazów. Produktami procesu jest żużel (witryt), metale i syngas (CO i H₂), który w dalszej części instalacji podlega chłodzeniu, usuwaniu pyłów i odsiarczaniu. [21]



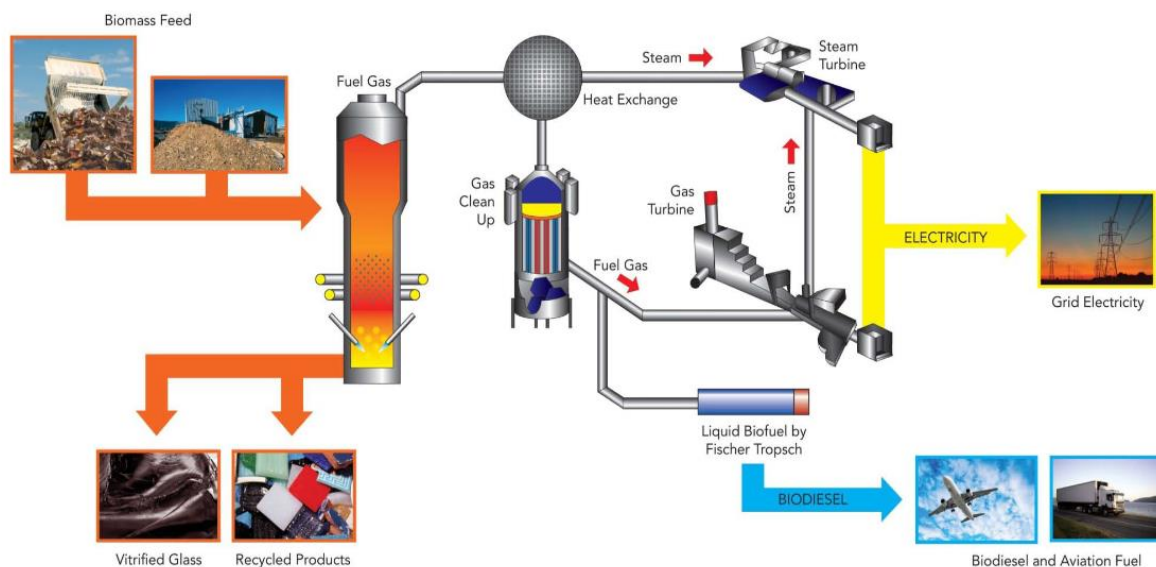
Rys. 4.1 Schemat procesu przetwarzania odpadów komunalnych w reaktorze Westinghouse Plasma [22]



Rys. 4.2. Schemat reaktora Alter NRG Westinghouse Plasma Corporation [20]

4.2 Technologia zgazowania plazmowego Solena Plasma Enhanced Gasification (SPEG)

Technologia Solena Plasma Enhanced Gasification (SPEG) wytwarza ekologiczny wodór z wszelkiego rodzaju odpadów - od papieru po tworzywa sztuczne, opony, tekstylia itp.



Rys. 4.3 Schemat procesu przetwarzania odpadów SPEG [23]

Proces zgaszania plazmowego SGH2 rys wykorzystuje wspomagany plazmą proces termicznej konwersji katalitycznej zoptymalizowany z użyciem gazu wzbogaconego w tlen. W komorze złoża palniki plazmowe wytwarzają tak wysokie temperatury (3500–4000 °C), że surowiec odpadowy rozpada się na związki molekularne, bez popiołu ze spalania lub toksycznego popiołu lotnego. Gdy gazy opuszczają komorę złoża katalizatora, cząsteczki wiążą się w bardzo wysokiej jakości biosyngazie bogatym w wodór, wolnym od smoły, sadzy i metali ciężkich. Następnie gaz syntezowy przechodzi przez system Pressure Swing Absorber, w wyniku czego wodór o czystości 99,9999% spełnia wymogi do stosowania w pojazdach z ogniwami paliwowymi z membraną wymiany protonów. Proces usuwa cały węgiel z surowca odpadowego, usuwa wszystkie cząstki stałe i kwaśne gazy oraz nie wytwarza toksyn ani zanieczyszczeń. Efektem końcowym jest wodór o wysokiej czystości i niewielka ilość biogenego dwutlenku węgla [23,24]

Podsumowanie

Rozwój cywilizacyjny świata spowodował, że w kwestii zagospodarowania odpadów zarówno przemysłowych jak i komunalnych należy stosować technologie, które gwarantują najniższy poziom ingerowania w środowisko naturalne. Jednym z takich kierunków wydaje się być technologia plazmowa generująca bardzo wysokie temperatury gwarantujące prawie całkowite unieszkodliwienie większości ciał stałych (odpadów), przy jednoczesnym nie wytwarzaniu odpadów po procesowych. Aktualnie na świecie duża ilość ośrodków naukowych prowadzi badania nad procesami zastosowania plazmy w szeroko pojętej dziedzinie, jaką jest ochrona środowiska.

Literatura

- [1] G Van Oost Plasma for environment - III International Conference on Laser and Plasma Researches and Technologies, IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 941 (2017) 012014
- [2] http://www.physics.csbsju.edu/370/langmuir_probe.pdf 01-12-2020
- [3] Pokrzywka B. Równowagowe i spektroskopowe własności plazmy w sąsiedztwie katody łuku elektrycznego Wydawnictwo Naukowe Akademii Pedagogicznej Kraków 2003 ISBN 83-7271-244-1, str. 9-13
- [4] Stryczewska D. Technologie plazmowe w energetyce i inżynierii środowiska. Politechnika Lubelska 2009 ISBN 978-83-7497-070-9, str. 27-28
- [5] Kordus A., Plazma właściwości i zastosowania w technice. WNT Warszawa 1985 ISBN 83-204-0643-9 str.14
- [6] <https://www.iter.org/proj/iterhistory> 01-12-2020

-
- [7] <https://www.aip.org/file/iter-tokamak-2.jpg> 01-12-2020
- [8] Özge Yazicioğlu, T. Yağar Katircioğlu, Applications of Plasma Technology in Energy Sector, Kırklareli University Journal of Engineering and Science 3 (2017) str. 20.
- [9] Szałatkiewicz J. Wytwarzanie plazmy i jej zastosowania Pomiary Automatyka Robotyka 3/2010
- [10] Muhamad Nor Firdaus Zainal, Cold plasma- Faculty of Mechanical Engineering, Universiti Teknologi Malaysia, 81310 UTM Johor Bahru, Johor, Malaysia, Norizah et al./ Jurnal Teknologi (Sciences & Engineering) 74:10(2015) 57–61
- [11] Główny Urząd Statystyczny Ochrona Środowiska w 2018 roku -stat.gov.pl.gfx.ochronna_środowiska_w_2018_roku 01-12-2020
- [12] Ria Millati PhD, Mohammad J. Taherzadeh PhD, Agricultural, Industrial, Municipal, and Forest Wastes in Sustainable Resource Recovery and Zero Waste Approaches, 2019
- [13] <https://www.ald-vt.com/portfolio/engineering/vacuum-metallurgy/plasma-arc-melting-furnace/> 01-12-2020
- [14] https://www.befesa-steel.com/web/en/nuestra_tecnologia/detalle/The-Plasma-Process/ 01-12-2020
- [15] <https://tetronics.com/our-solutions/> 01-12-2020
- [16] <https://tetronics.com/assets/Hazardous-Waste-Brochure1.pdf> 01-12-2020
- [17] Johnson T. Recovery of valuable base metals from secondary materials using dc plasma smelting. Semantic Scholar, 2017, Corpus ID: 36450396
- [18] Johnson T., A. Vathavooran Plasma smelting of unconventional ores and mine residues for the recovery of precious metals, Semantic Scholar, 2017
- [19] SMOL M, i inni Zarządzanie i monitorowanie gospodarki odpadami komunalnymi w Polsce w kontekście realizacji gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ) - Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk, rok 2019, nr 108, s. 165–184 DOI: 10.24425/znigsme.2019.130174
- [20] Foryś I Zasadność budowy Instalacji Termicznego Przetwarzania Odpadów w Polsce – Inżynieria Środowiska Piece przemysłowe i kotły 1/2016 str. 21
- [21] Szałatkiewicz J., Zielono G., Obrzut Ł., Szałatkiewicz M. (2017) Method of Control for Gasification Reactor in Ecological Technology of Biomass Waste Utilization. In: Szewczyk R., Kaliczyńska M. (eds) Recent Advances in Systems, Control and Information Technology. SCIT 2016. Advances in Intelligent Systems and Computing, vol 543. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48923-0_31
- [22] Valmundsson A. Plasma Gasification Process Modeling and Energy Recovery From Solid Waste - Proceedings of the ASME 2011 5th International Conference on Energy Sustainability ES2011 August 7-10, 2011, Washington, DC, USA ES2011-54284
- [23] www.globalsyngas.org/syngas-production/waste-to-energy-gasification/plasma-gasification/ 01-12-2020
- [24] [http://www.italplasma.com/italplasma2012/images/download/WPC - Plasma Gasification Facility](http://www.italplasma.com/italplasma2012/images/download/WPC-Plasma-Gasification-Facility) 01-12-2020
- [25] <http://plasma-power.eu/technologia/#sqelch-taas-accordion-shortcode-content-1> 01-12-2020
- [26] <https://www.globalsyngas.org/uploads/eventLibrary/14VANNIEROP.pdf> 01-12-2020
- [27] <https://www.sgh2energy.com/> 01-12-2020
- [28] www.greencarcongress.com/2020/05/20200521-sgh2 01-12-2020
- [29] Independent waste technology report -http://energy.cleartheair.org.hk/wp-content/uploads/2013/09/Westinghouse_Plasma_Gasification.pdf 01-12-2020

Recykling materiałów „zorba” z przetwarzania odpadów

Dawid Sojka¹, Marta Lewandowska¹, Wojciech Miklasz¹, Martyna Potempa¹, Dariusz Lewandowski¹.

¹Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych, adres email: dawids@imn.gliwice.pl

Streszczenie

W artykule zaprezentowano metody separacji materiałów typu „zorba” stosowanych w przemyśle recyklingowym. Zwrócono uwagę obecnie stosowane metody sortowania, ze szczególnym uwzględnieniem technologii XRF (fluorescencja rentgenowska). Określono morfologię odpadów typu „zorba” pochodzących z mechanicznego przerobu złomów metali. Przygotowano próbki do przeprowadzenia przetopów w piecu indukcyjnym. Określono skład chemiczny wydzielonych grup zawierających metale nieżelazne. Z przeprowadzonych badań wynika, że średni uzysk do metalu wyniósł dla: Al 95,2 %, Cu 89,7 %. Opracowano schemat procesowego otrzymywania stopów metali nieżelaznych z niejednorodnych i trudno separowalnych mieszanin typu „zorba”. Wykonane badania wykazały, że otrzymane stopy aluminium można zastosować jako stopy I przedstopy zgodnie z PN-EN 573-3. Natomiast uzyskane stopy miedzi można dopasować zgodnie z PN-EN 12861.

Słowa kluczowe: odpady, innowacyjne sortowanie, aluminium, miedź, zorba

Abstract

The paper presents methods of separation of "zorba" type materials in the recycling industry. Attention was paid to the currently used sorting methods, with particular emphasis on XRF technology. The paper defines the morphology of "zorba" type waste from mechanical processing of metal scrap. Samples were prepared for processing in an induction furnace. Chemical composition of separated groups containing non-ferrous metals was determined. The research shows that the average yield to metal was Al 95,2 %, Cu 89,7 %. A scheme was developed for the process of obtaining non-ferrous metal alloys from heterogeneous and hardly separable "zorba" type mixtures. The tests showed that the obtained aluminium alloys can be used as alloys and pre-alloys according to PN-EN 573-3. The obtained copper alloys can be adjusted according to PN-EN 12861.

Keywords: waste, innovative sorting, aluminum, copper, zorba

1. Wstęp

Światowe zapotrzebowanie na metale żelazne i nieżelazne rośnie z roku na rok. Nowoczesna produkcja przemysłowa we wszystkich dziedzinach codziennego życia pochłania ogromną ilość aluminium, miedzi, mosiądzu, niklu, cyny, cynku itp. Metale należy jednak oddzielić od zanieczyszczeń niemetalicznych, a różne metale należy posortować w czyste frakcje, aby wykorzystać je jako surowce wtórne zastępujące zasoby pierwotne. Zwłaszcza w przypadku aluminium można zaoszczędzić dużo energii podczas przetapiania złomu aluminium. Dzięki wykorzystaniu surowców wtórnych do produkcji aluminium wyeliminowano energochłonny proces elektrolizy, zmniejszając w ten sposób całkowite zużycie energii do poziomu poniżej 10 procent w porównaniu z produkcją pierwotną. Ponadto wydobycie wielu rud do produkcji pierwotnej odbywa się w regionach niestabilnych politycznie. Z drugiej strony wydobycie rudy i następujące po niej procesy mogą powodować powstanie odpadów i pozostawić toksyczne pozostałości. Instytut Scrap Recycling Industries Inc. (ISRI) w Stanach Zjednoczonych zdefiniował materiał „zorba”, jako mieszaninę frakcji odpadowych metali nieżelaznych, po mechanicznym przerobieniu złomu zespolonego. Mieszaniny te są niejednorodne i trudno separowane. Składają się one głównie z aluminium, a także zawierają inne metale nieżelazne, w tym miedź, nikiel, cynę, cynk i ołów [1]. Pochodzą one głównie z przetwarzania elementów elektrycznych i elektronicznych oraz z automatyzowanego przetwarzania odpadów wielomateriałowych zawierających metale nieżelazne, w szczególności z wykorzystaniem w końcowym procesie tzw. separacji wiroprądowej. Mieszanina „zorba” obejmuje w szczególności aluminium i jego stopy oraz związki, kompozyty na bazie aluminium, cynku i jego

stopów, cyny, niklu, magnezu, ołowiu, miedzi i jej stopów. Wielkość frakcji kształtuje się w przedziale od 1 do 120 mm.

2. Innowacyjne metody sortowania aluminium i zorby

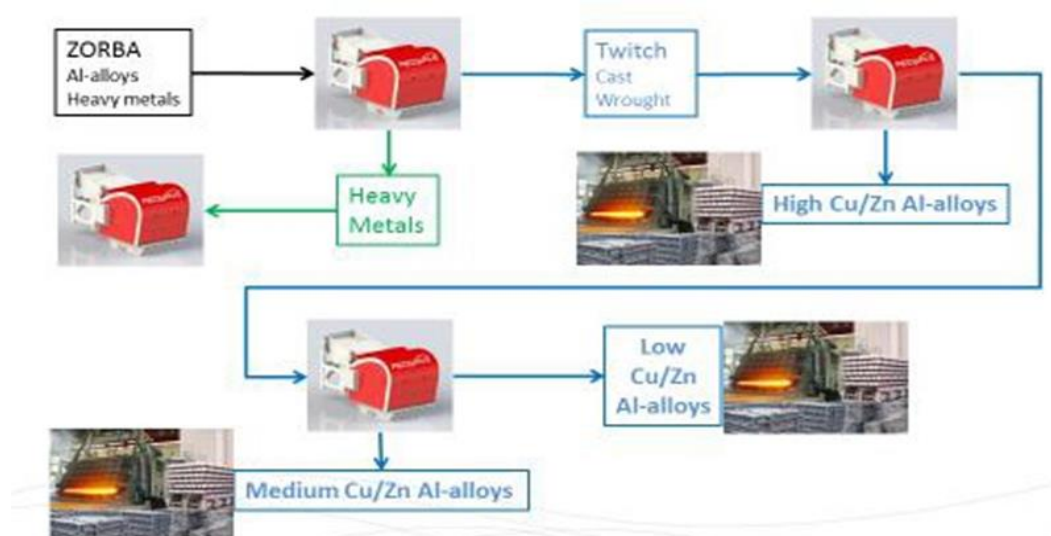
Obecnie do sortowania materiału „zorba” stosuje się: ręczną separację, procesy separacji typu „tonie – pływa” (ang. „sink-float”) lub oparte na czujnikach rentgenotwskich oraz systemach kamer. Ręczne sortowanie zapewnia wysoką czystość jednak proces ten jest bardzo kosztowny w krajach uprzemysłowionych i powinien służyć jedynie jako końcowa kontrola jakości. Ponadto nie wszystkie metale można sortować ręcznie, ponieważ wizualna różnica po prostu nie istnieje.

Procesy typu „sink-float” są stosowane w wielu zakładach do oddzielania materiałów o różnej gęstości. Procesy te wymagają ogromnej ilości wody oraz bardzo drogich dodatków, takich jak żelazokrzem. Skuteczność tych metod jest ograniczona, najczęściej oddziela się aluminium od metali ciężkich oraz zanieczyszczeń o niskiej gęstości np. tworzywa sztuczne, drewno. Zastosowanie systemów sortujących opartych na czujnikach stanowi ekonomiczną alternatywę dla sortowania ręcznego oraz sortowania według gęstości. Sortowanie według koloru za pomocą kamery kolorowej jest jedną z możliwości technologii sortowania opartej na czujnikach. Jednak skuteczność tej metod jest dość ograniczona, ponieważ można oddzielić frakcje wyraźnie odróżnialne kolorem, takie jak miedź i mosiądz. Wszystkie szare metale ciężkie, takie jak: cynk, ołów, nikiel oraz stale nierdzewne, nie podlegają sortowaniu. Separacja według kamery kolorowej jest ponadto bardzo nieefektywna w przypadku zanieczyszczeń powierzchni oraz zanieczyszczeń kolorowych. Technologia XRT (transmisja rentgenowska) ma również ograniczoną wydajność sortowania i dlatego może być traktowana jedynie jako alternatywa dla procesu separacji typu sink-float. Technologia transmisji rentgenowskiej kierując promieniowanie na materiał i opiera się na wykrywaniu różnic gęstości. Gęsty materiał wyraźniej osłabia promieniowanie rentgenowskie niż materiał mniej gęsty. Transmisja rentgenowska jest rodzajem sortowanie według gęstości, tak jak procesy typu „sink-float”. Inną możliwością technologii opartej na czujnikach jest sortowanie za pomocą XRF (fluorescencja rentgenowska). XRF jest używany przez ponad 2 dekady do nieniszczących testów w urządzeniach laboratoryjnych lub przenośnych do testowania i sortowania pojedynczych elementów. XRF to bardzo precyzyjna metoda analizy, która wykonuje pełną analizę chemiczną. Firma REDWAVE opracowała we współpracy z Olympus system sortowania oparty na fluorescencji rentgenowskiej. System sortowania REDWAVE XRF był początkowo stosowany w dziedzinie sortowania szkła, a dokładniej do oddzielenia żaroodpornego i ołowiowego szkła od słuczki szklanej. Zastosowanie tej innowacyjnej technologii wraz z opracowaniem nowej konstrukcji maszyny ustanowiło nowe standardy w sortowaniu metali, a w szczególności metali nieżelaznych. Za pomocą tej technologii można oddzielić również materiał, który do tej pory uważany był za niemożliwy do sortowania. Lampa rentgenowska emituje promienie rentgenowskie (tak zwane pierwotne promieniowanie fluorescencyjne rentgenowskie) pobudzając w ten sposób metal. W zależności od składu elementu metalowego wzbudzenie to prowadzi do emisji charakterystycznego promieniowania (wtórne promieniowanie fluorescencyjne rentgenowskie). To promieniowanie emitowane z elementu metalowego jest reprezentatywne dla składu metalu. Każdy element układu okresowego ma unikalną i wyróżniającą się energię, dzięki czemu można go konkretnie wykryć. Jeżeli na przykład czysty kawałek miedzi jest wzbudzony, emitowane jest tylko promieniowanie o typowej energii miedzi. Z drugiej strony, po wzbudzeniu mosiądzu pierwiastkowego widoczne jest typowe promieniowanie miedzi i cynku. Promieniowanie to jest wychwytywane przez specjalne czujniki, a następnie oceniane. Technologia ta umożliwia sortowanie zmieszanych odpadów metalicznych w zależności od elementu. Oprócz detekcji specyficznej dla elementu, najważniejszą zaletą technologii XRF jest sortowanie metali niezależnie od koloru i zanieczyszczenia powierzchni. W porównaniu z technologią kamery można również dokładnie wykryć i posortować brudne i nietypowe kolorowe kawałki miedzi i mosiądzu. Podobnie oczywiście można osobno wykryć metale tego samego lub podobnego koloru i posortować je. Ten unikalny mechanizm wykrywania umożliwia oddzielenie również szarych metali ciężkich na pojedyncze elementy. Wszystkie pierwiastki po wanadzie (V nr 23) w układzie okresowym można dokładnie zidentyfikować i posortować. Nie ma również żadnych ograniczeń w logice sortowania. Jako kryterium sortowania można zastosować jeden element, kilka elementów lub połączenie dwóch lub więcej elementów. Możliwości zastosowania technologii XRF w sortowaniu metali są szczególnie wszechstronne. Na przykład, stale nierdzewne na bazie niklu można oddzielić od stali nierdzewnych bez niklu (to samo dotyczy stali nierdzewnych na bazie molibdenu). Złoto, srebro, platynę

i inne metale szlachetne można oddzielić od mieszaniny złomu. Aluminium można również oddzielić od metali ciężkich. Za pomocą maszyny sortującej REDWAVE XRF można uzyskać wszystkie elementy „zorbę” według rodzaju i posortować aluminium na podstawie stopu miedzi, cynku i żelaza. W pierwszym etapie sortowania wszystkie metale, oprócz aluminium, są pozytywnie oddzielane, a tym samym powstają dwie frakcje, frakcja metali ciężkich i frakcja aluminium. Następnie wszystkie metale ciężkie są sukcesywnie odzyskiwane w dalszym procesie. Możliwe jest również dalsze oddzielenie frakcji aluminium od pierwszego etapu sortowania. Na podstawie wykrycia składników stopowych miedzi, cynku i żelaza w stopach aluminium można oddzielić stopy aluminium bogate w żelazo, miedź i cynk. Oprócz wysokiej przepustowości i czystości, elastyczna i wszechstronna możliwość zastosowania technologii sortowania XRF jest wielką zaletą w porównaniu z technikami sortowania, takimi jak transmisja z kamery lub promieni rentgenowskich. Zastosowanie technologii fluorescencji rentgenowskiej jest bardzo różnorodne i nie ogranicza się do jednej klasy materiału. W porównaniu z innymi technologiami wilgoć, zabarwienie i zanieczyszczenie powierzchni nie mają znaczącego negatywnego wpływu na wykrywanie. Frakcje metali o wysokiej czystości powstające w wyniku procesów sortowania, można sprzedawać bezpośrednio. Elastyczność techniki XRF i wyrafinowana logika sortowania umożliwiają jak najszybsze reagowanie na zmiany procesów sortowania. Ponadto za pomocą tej samej maszyny można wykonać wiele różnych etapów sortowania [2,3]. Urządzenie REDWAVE XRF jest w stanie sortować stopy aluminium w podstawie ich zawartości cynku i/lub miedzi. W przypadku „zorbę” możliwe jest sortowanie w 3 różnych kategoriach aluminium:

- frakcja o niskiej zawartości cynku i miedzi kompatybilna z półprzewodnikami stopami odlewniczymi, takimi jak 356,1;
- frakcja o wysokiej zawartości miedzi z wysokim cynkiem kompatybilna z regularnymi stopami odlewniczymi, takimi jak Din 226 (lub A380 w USA)
- frakcja o średniej zawartości cynku i miedzi kompatybilna ze stopami tłoków.

REDWAVE nazywa ten proces sortowaniem trójkierunkowym. Sortując Zorba przy użyciu trójkierunkowej strategii sortowania, można uzyskać strumień aluminium (niska miedź, niski cynk) kompatybilny z niektórymi stopami kutymi. Strumień ten ma poziom Zn i Cu około 0,10% do 0,2%, a Si na poziomie około 1,0 do 1,5%. Może być stosowany w kilku stopach serii 6xxx i znacznie obniżyłby koszt np. blachy motoryzacyjnej. Oznaczałoby to, że blacha samochodowa, produkt obecnie wykonany głównie z pierwotnego aluminium, może być wytwarzany przy użyciu złomu aluminiowego, co daje ogromne oszczędności energii i pieniędzy oraz zielony ślad



Rys 2.1. REDWAVE sortowanie trójkierunkowe.

Belgijska firma Galloo Recycling Solutions zaprojektowała i wyprodukowała specjalne urządzenie o nazwie Dense Medium Separator. Służy ono do precyzyjnego oddzielania tworzyw sztucznych od metali nieżelaznych. Technologia ta nadaje się również do przetwarzania pozostałości po strzępieniu i „zorby”. W urządzeniu Dense Medium Separator materiał dzieli się na dwa etapy gęstości. W pierwszym bębnie separacyjnym znajduje się medium (płyn) o gęstości właściwej (SG) wynoszącej 2,2. Przy tej gęstości magnez i tworzywa sztuczne pływają na powierzchni, podczas gdy inne metale opadają. Metale, które opadają, są wysyłane do drugiego bębna separacyjnego ze środkiem o gęstości właściwej wynoszącej 3,2 (SG). Przy tej gęstości aluminium unosi się na powierzchni, a metale ciężkie opadają. Po procesie separacji wszystkie otrzymane materiały są płukane. W zależności od wielkości bębna można przetwarzać cząstki o wielkości od 4 do 200 mm. Metoda ta pozwala firmą recyklingowym wytwarzać gotowe produkty handlowe [4]. Najnowszą technologią, opracowaną w branży recyklingowej, do sortowania stopów aluminium jest LIBS (laserowo indukowanej spektroskopii rozpadu). W tej chwili LIBS jest wielokrotnie droższy niż XRF lub XRT pod względem kosztów na tonaż i na świecie istnieje tylko kilka prototypowych instalacji. Przyszłość może odpowiedzieć na pytanie, czy ta technologia będzie opłacalna [3].

3. Cel i zakres pracy

Celem pracy jest opracowanie schematu procesowego otrzymania stopów metali nieżelaznych z niejednorodnych i trudno separowalnych mieszanin typu „zorba”.

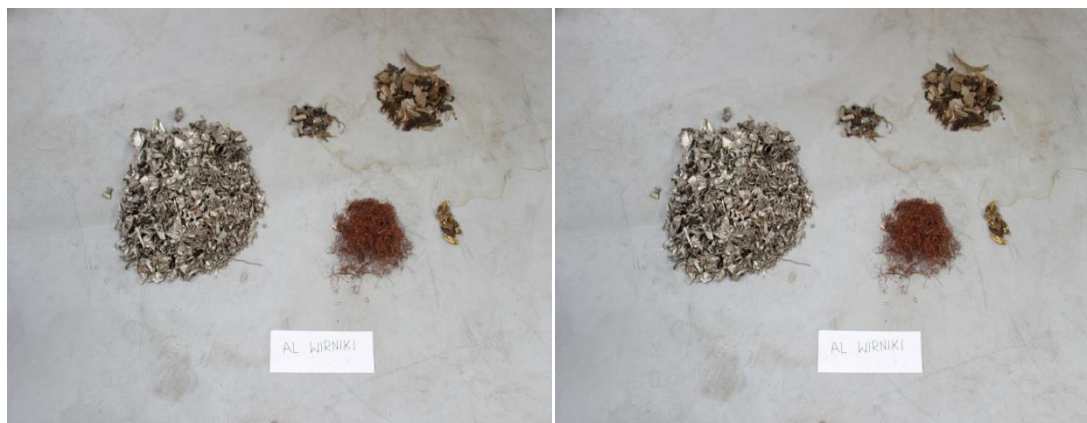
Zakres pracy obejmował:

- Określenie morfologii odpadów typu „zorba” pochodzących z mechanicznego przerobu złomów metali.
- Przygotowanie próbek do przeprowadzenia przetopów w piecu indukcyjnym.
- Określenie składu chemicznego wydzielonych grup zawierających metale nieżelazne.
- Opracowanie schematu procesowego otrzymywania stopów metali nieżelaznych z niejednorodnych i trudno separowalnych mieszanin typu „zorba”.

4. Badany materiał

Przedmiotem badań były rozdrobnione materiały dostarczone przez firmę, która zajmuje się skupem i sprzedażą złomu z asortymentu metali kolorowych i złomu stalowego. Otrzymany materiał do badań podzielony był na 9 części oznaczonych jako:

- 1) Al WIRNIKI
- 2) PLASTYK Al
- 3) AL. BLACHA KOLOR
- 4) ROZRUSZNIK
- 5) ALTERNATOR
- 6) PROFIL Al.





Rys 4. Widok badanego materiału

4.1 Oznaczenie morfologii badanego materiału

W celu przeprowadzenia symulacji separacji optycznej lub za pomocą separatora rentgenowskiego, badany materiał podzielono manualnie na poszczególne frakcje. Następnie dokonano pomiaru masy poszczególnych frakcji przy użyciu wagi stołowej firmy AXIS model BD30TW. Analizę składu chemicznego przeprowadzono metodą XRF.

Tab. 4.1. Zestawienie mas badanego materiału z podziałem na frakcje

Nazwa	Al Wirniki		Plastyk Al		Al Blacha Kolor		Rozrusznik		Alternator		Profil Al	
	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]
Aluminium	5063	81,3	6979	100	11604	100	12972	91,89	9445,5	94,18	8296	100
Miedź	372	6	-	-	-	-	1037	7,35	516,5	5,15	-	-
Mosiądz	74	1,2	-	-	-	-	28	0,2	-	-	-	-
Tworzywa	718	11,5	-	-	-	-	80	0,57	67	0,67	-	-
Suma	6227	100	6979	100	11604	100	14117	100	10029	100	8296	100

Tab. 4.2. Wyniki analiz chemicznych przed procesem pirometalurgicznym

Nazwa	Al Wirniki	Plastyk Al	Al Blacha Kolor	Rozrusznik	Alternator	Profil Al
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Cu	0,01	-	0,01	2,1	1,27	0,73
Al	93,8	91,9	97,1	85,8	91,02	95,89
Fe	1,1	0,4	0,19	0,9	0,73	0,27
Si	1,56	7,2	2,67	10,9	10,5	1,68
Mn	0,9	0,2	-	-	0,51	-
Zn	0,2	-	0,03	0,4	0,75	-

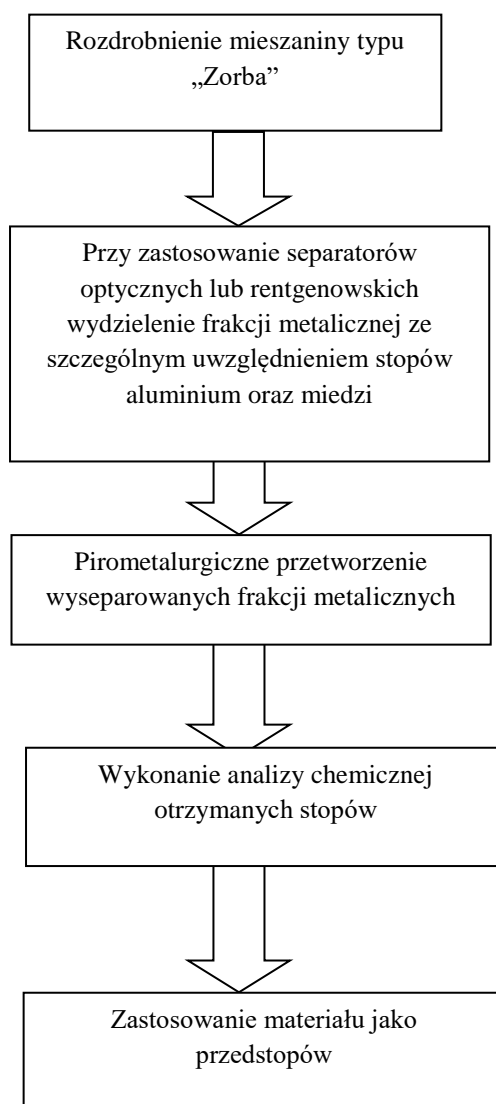
5. Próby przetworzenia pirometalurgicznego materiału frakcji „zorba” w elektrycznym piecu indukcyjnym.

Badany materiał został podzielony na 9 prób przetopów w piecu indukcyjnym. Z każdego materiału wydzielono odpowiednią masę oraz oznaczono próbkę. Dla przetopów aluminium użyto topnika Alufix firmy Schafer Metallurgie GmbH, dla przetopów miedzi jako topnik zastosowano węgiel drzewny. Próby przetworzenia pirometalurgicznego materiału „zorba” przeprowadzono w instalacji dwutyglowego pieca indukcyjnego średniej częstotliwości: 50 kg Fe/ 15 kg Cu należące do Zakładu Hutnictwa ŁUKASIEWICZ – IMN Gliwice.

5.1 Podsumowanie prób przetopów materiału typu „zorba”.

- W przeprowadzonych badaniach uzyski aluminium do metalu wynosiły dla:
 - Al 1 (Al. Wirniki) 91,6 %
 - Al 2 (Plastyk Al.) 99,9 %
 - Al 3 (Al. Blacha Kolor) 99,3 %
 - Al 4 (Rozrusznik) 94,3 %
 - Al 5 (Alternator) 88,1 %
 - Al 6 (Profil Al.) 97,8 %
- Po wykonaniu prób przetopu uzyski miedzi do metalu wynosiły dla:
 - Cu 1 (Al. Wirniki) 73,9 %
 - Cu 2 (Rozrusznik) 95,3 %
 - Cu 3 (Alternator) 99,9 %
- W zrealizowanych badaniach wynika, że zgodnie z PN-EN 573-3[5] :
 - skład chemiczny próbek Al. 1; Al. 4; Al. 5 pozwala na zastosowanie ich jako przedstopów do wytworzenia stopów aluminium serii 6000 AlMgSi;
 - skład chemiczny próbek Al. 2 i Al. 3 jest mocno zbliżony do stopu aluminium EN AW-6015;
 - Próbką Al. 6 zawartością Si, Mg oraz Fe odpowiada stopowi aluminium EN Aw-6101B, ilość Mn i Zn jest niższa niż w podanej normie.
- Wykonane badania wykazały, że otrzymane stopy miedzi można dopasować zgodnie z PN-EN 12861[6] :
 - próbka Cu1 odpowiada typowi S-Cu-9;
 - próbki Cu2 i Cu3 są zgodne z typem S-Cu-8.

Rys. 5.1 Schemat procesowego otrzymywania stopów metali nieżelaznych z niejednorodnych i trudno separowanych mieszanin typu „zorca”.



6. Podsumowanie

1. Opracowany w pracy schemat procesowy pozwala na otrzymywanie stopów i przedstopów metali nieżelaznych z niejednorodnych i trudno separowalnych mieszanin typu „zorca”.

2. Wykonane przetopy wykazały uzyski aluminium do metalu dla:

- Al 1 (Al. Wirniki) 91,6 %;
- Al 2 (Plastyk Al.) 99,9 %;
- Al 3 (Al. Blacha Kolor) 99,3 %;
- Al 4 (Rozrusznik) 94,3 %;
- Al 5 (Alternator) 88,1 %;
- Al 6 (Profil Al.) 97,8 %.

3. Po przeprowadzeniu prób przetopów uzyski miedzi do metalu wynosiły dla:

- Cu 1 (Al. Wirniki) 73,9 %;
- Cu 2 (Rozrusznik) 95,3 %;

- Cu 3 (Alternator) 99,9 %.

4. Z zrealizowanych badań wynika, że zgodnie z PN-EN 573-3[5] :

- skład chemiczny próbek Al 1; Al 4; Al 5 pozwala na zastosowanie ich jako przedstopów do wytworzenia stopów aluminium serii 6000 AlMgSi;
- skład chemiczny próbek Al 2 i Al 3 jest mocno zbliżony do stopu aluminium EN AW-6015;
- Próbka Al 6 zawartością Si, Mg oraz Fe odpowiada stopowi aluminium EN Aw-6101B, ilość Mn i Zn jest niższa niż w podanej normie.

5. Wykonane badania wykazały, że otrzymane stopy miedzi można dopasować zgodnie z PN-EN 12861[6] :

- próbka Cu1 odpowiada typowi S-Cu-9;
- próbki Cu2 i Cu3 są zgodne z typem S-Cu-8.

Literatura

- [1] Institute of Scrap Recycling Industries, Inc. „ScrapSpecificationsCircular 2018”, Effective 4/16/2018
- [2] Autor: DI Martin Weiss, "InnovativeSorting of Aluminium and Zorba" , BT Wolfgang-Binder, Gleisdorf/Austria, RECOVERY 5/2014
- [3] Autor: M. Weiss,,,"New ways for metal recycling", <https://www.environmental-expert.com/articles/new-ways-for-metal-recycling-691176>
- [4] Autor: KeithBarker, "Dense Medium SeparationIdeal for Processing SR and Zorba" Recycling Product News 10/2014
- [5] Polska Norma PN-EN 573-3 „Aluminium u stopy aluminium. Skład chemiczny i rodzaje wyrobów przerobionych plastycznie. Część 3: Skład chemiczny i rodzaje wyrobów.”
- [6] Polska Norma PN-EN 12861 Miedź i stopy miedzi. Złom.”

Wstępne badania poddanych modyfikacjom popiołów lotnych ze spalarni odpadów komunalnych

E. Bieszczad¹, N. Czuma², W. Wróbel³, P. Baran⁴, K. Zarębska⁵

¹Akademia Górnicza – Hutnicza im. Stanisława Staszica, adres email: ewbieszczad@gmail.com,

²Akademia Górnicza – Hutnicza im. Stanisława Staszica, adres email: nczuma@agh.edu.pl,

³Krakowski Holding Komunalny S.A., adres email: wwrobel@khk.krakow.pl,

⁴Akademia Górnicza – Hutnicza im. Stanisława Staszica, adres email: baranp@agh.edu.pl,

⁵Akademia Górnicza – Hutnicza im. Stanisława Staszica adres email: zarebska@agh.edu.pl

Streszczenie

W artykule przedstawiono analizę zawartości CaO w niemodyfikowanym i modyfikowanym popiele lotnym pochodzącym ze spalarni odpadów komunalnych. Popiół lotny poddano obróbce termicznej, separacji magnetycznej oraz rozdrobieniu w młynie rolkowym na sucho i mokro. Opisano pochodzenie popiołów lotnych, ich właściwości, a także modyfikacje, jakim zostały poddane. Przedstawiono metodykę wykonanych badań laboratoryjnych, które miały na celu określenie zawartości CaO. Modyfikacje miały wpływ na zawartość CaO.

Słowa kluczowe: odpady komunalne, popioły lotne, termiczne przekształcanie odpadów, modyfikacje, tlenek wapnia

Abstract

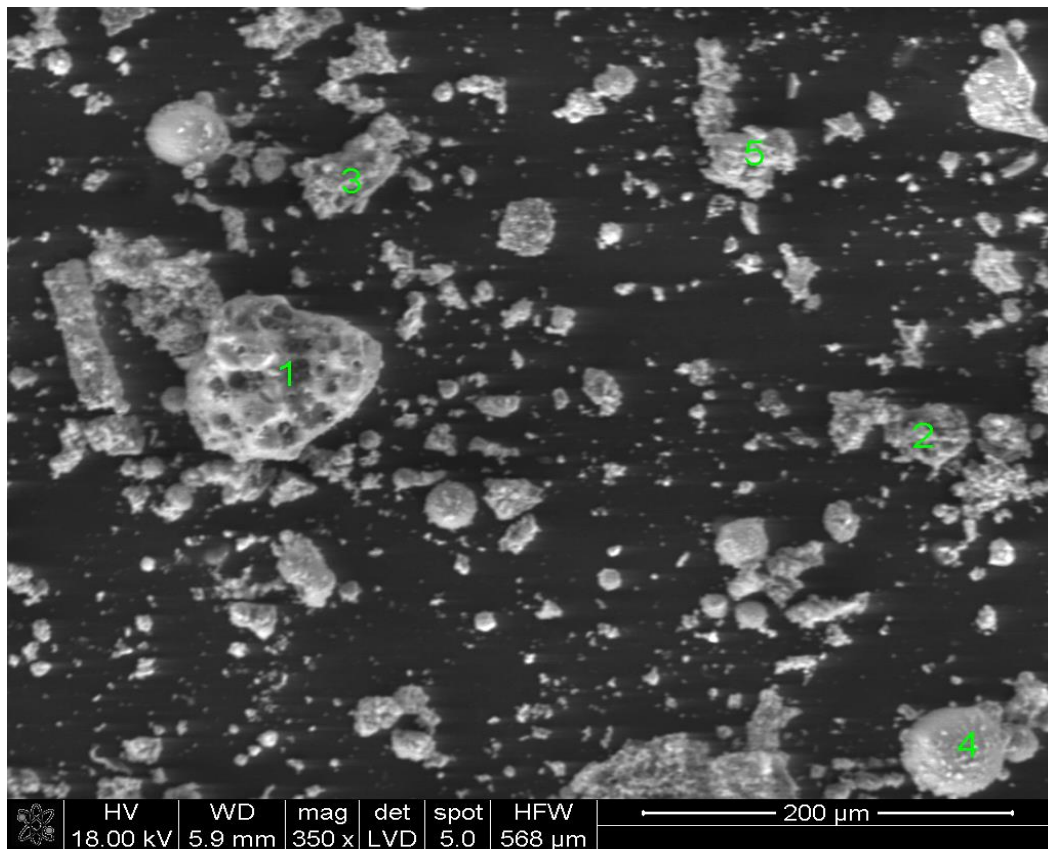
The article presents an analysis of CaO content in unmodified and modified fly ash derived from municipal waste incineration plants. Fly ash was subjected to thermal treatment, magnetic separation and grinding in a dry and wet roller mill. The origin of the fly ash, its properties and the modifications to which it was subjected were described. The methodology of laboratory tests performed to determine the CaO content was presented. Modifications had an influence on the CaO content in fly ashes.

Keywords: municipal waste, fly ash, thermal waste treatment, modifications, calcium oxide

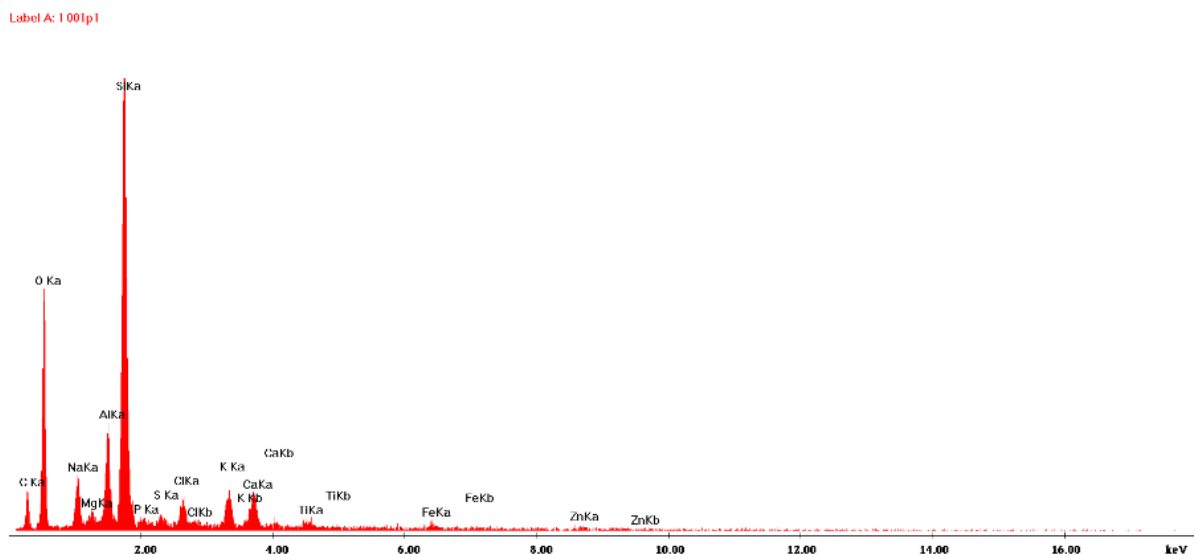
1. Wstęp

Spalarnie odpadów to przemysłowe zakłady umożliwiające termiczną utylizację odpadów, dodatkowo przekształcając je na energię elektryczną i ciepłą. Odpady komunalne to odpady związane z nieprzemysłową działalnością człowieka, przy czym mogą występować w postaci stałej lub płynnej. Można je podzielić między innymi ze względu na przydatność jako surowce wtórne. Do grupy pierwszej zalicza się odpady papierowe, tworzywa sztuczne i tekstylia. Do grupy drugiej zalicza się odpady biodegradowalne, nienadające się do wtórnego przetworzenia. Grupę trzecią stanowią odpady paleniskowe, wykorzystywane do ogrzewania gospodarstw domowych, które również nie są wykorzystywane jako surowce wtórne. Grupa czwarta to pozostałości z porządkowania gospodarstw. [1] Do termicznego przekształcania wykorzystywane są odpady pochodzące z gospodarstw domowych oraz odpady z różnych produkcji pod względem składu zbliżone do odpadów z gospodarstw. W wyniku procesu termicznego przekształcania odpadów powstają dwa rodzaje odpadów procesowych. Do pierwszej grupy zaliczamy żużel i popioły paleniskowe, które są klasyfikowane jako bezpieczne. Do drugiej grupy zaliczamy pyły kotłowe, popioły lotne oraz stałe pozostałości z oczyszczania spalin, są to odpady klasyfikowane jako niebezpieczne i muszą zostać poddane procesowi przekształcania na obojętne lub bezpieczne. [2] Popiół lotny definiowany jest jako drobno uziarniony pył składający się głównie z kulistych, zeszkliwionych ziaren o wielkości od 10 do 100 mikronów. Popioły mają barwę szarą lub szaro-brunatną, gdzie ciemną barwę popiołu powodują części niespalonego węgla i ziarna magnetytu, natomiast barwa brunatna wywołana jest ziarnami hematytu. [3] Zbierany jest przez elektrofiltry lub worki filtracyjne. Podstawowymi składnikami chemicznymi popiołów są SiO₂ i CaO. Skład popiołów uzależniony jest od rodzaju paliwa, w tym przypadku od spalanych odpadów komunalnych. Na rysunku 1.1. przedstawiona jest mikrofotografia popiołu lotnego otrzymana

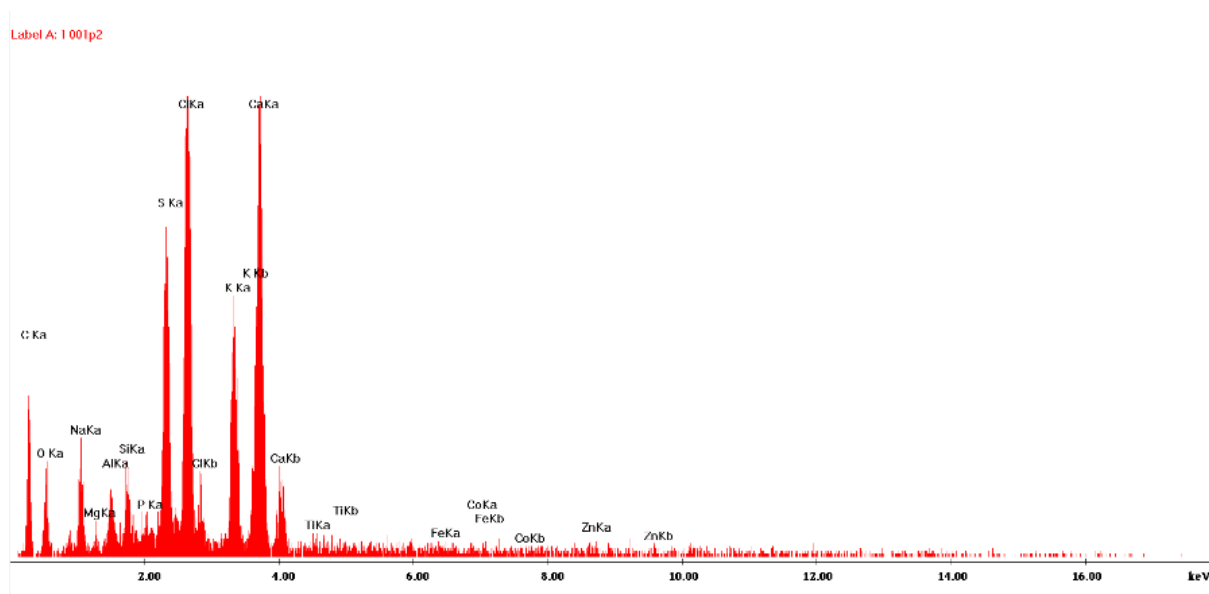
z mikroskopu skaningowego. Natomiast kolejne rysunki przedstawiają analizę punktową EDS popiołu lotnego przedstawionego na mikrografii. Popiół lotny przedstawiony na zdjęciu zawierał duże ilości pierwiastków takich jak: wapń, tlen, siarka, chlor oraz krzem.



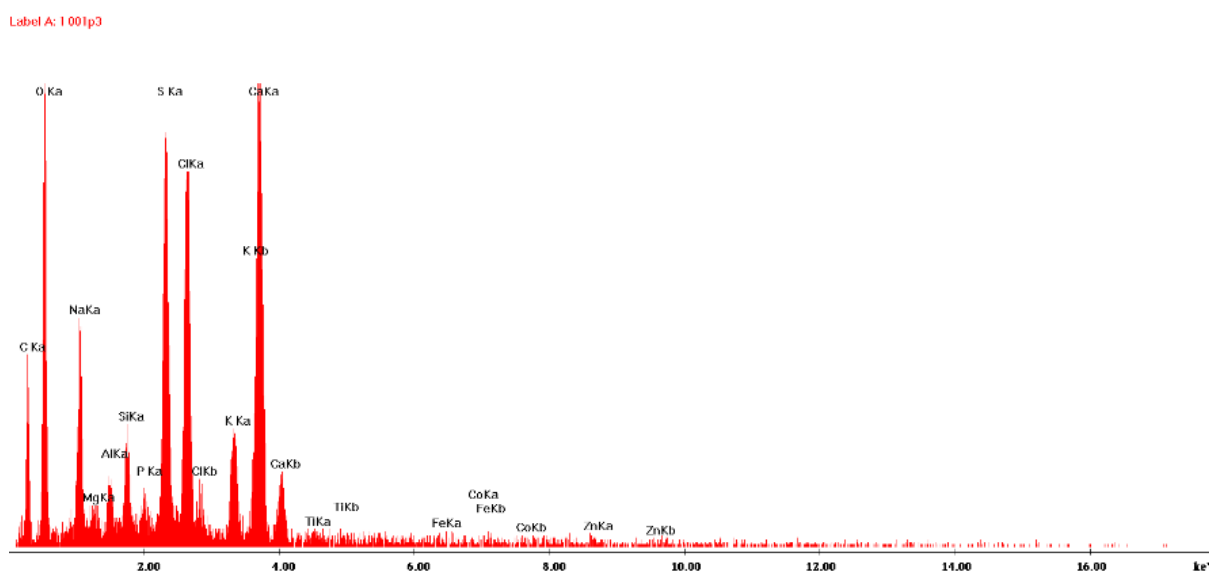
Rys 1.1. Cząsteczki popiołu lotnego w powiększeniu. [źródło własne]



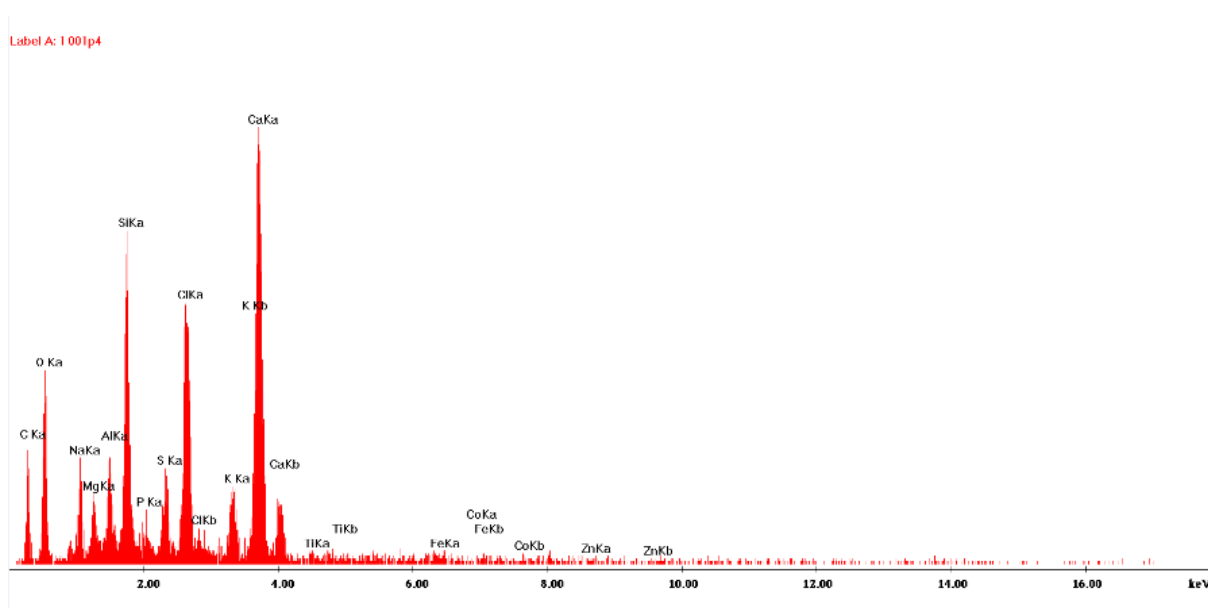
Rys. 1.2. Analiza punktowa EDS punkt 1 z mikrografii SEM przedstawionej na rysunku 1.1. [źródło własne]



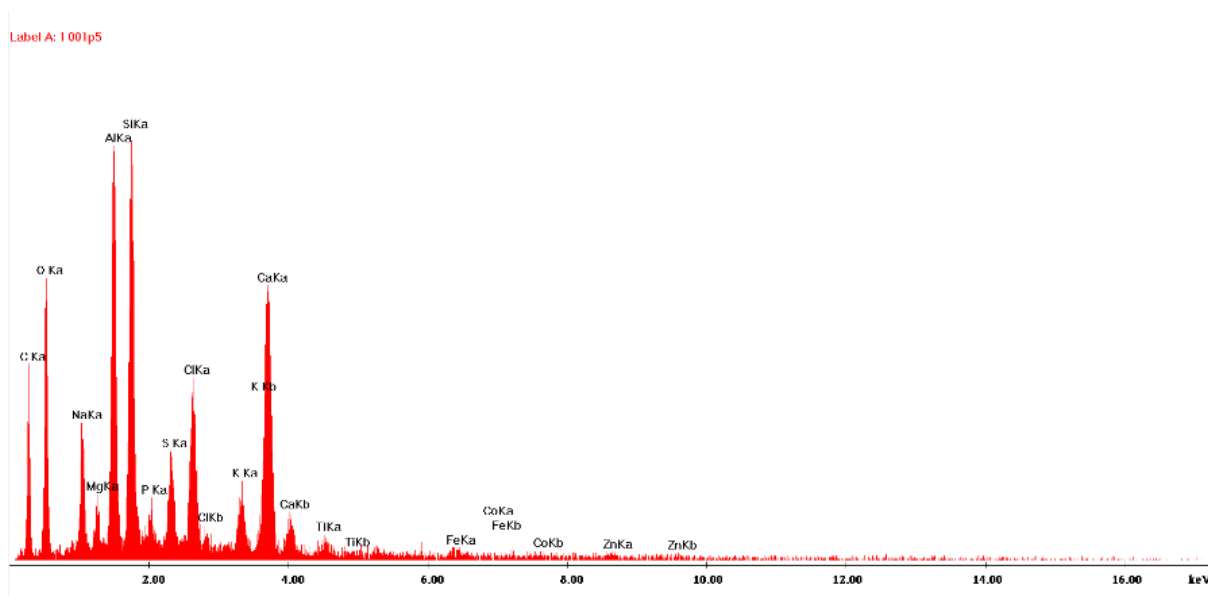
Rys. 1.3. Analiza punktowa EDS punkt 2 z mikrofotografii SEM przedstawionej na rysunku 1.1. [źródło własne]



Rys. 1.4. Analiza punktowa EDS punkt 3 z mikrofotografii SEM przedstawionej na rysunku 1.1. [źródło własne]



Rys. 1.5. Analiza punktowa EDS punkt 4 z mikrofotografii SEM przedstawionej na rysunku 1.1. [źródło własne]



Rys. 1.6. Analiza punktowa EDS punkt 5 z mikrofotografii SEM przedstawionej na rysunku 1.1. [źródło własne]

Popioły lotne są to pyły przeniesione z komory spalania i usunięte ze strumienia gazów odlotowych przed dodaniem reagenta. Gazy spalinowe powstające podczas spalania odpadów komunalnych, zawierają zanieczyszczenia takie jak tlenki azotu, tlenki siarki, czy metale ciężkie w gazach spalinowych. Nieoczyszczone gazy spalinowe wpływają znacząco na środowisko i stan jakości powietrza. Oczyszczanie spalin to proces mający na celu zmniejszenie ilości zanieczyszczeń emitowanych podczas spalania odpadów komunalnych. Do usuwania zanieczyszczeń powietrza ze spalin wymagany jest odpowiedni system oczyszczania. Wybór konkretnego systemu zależy od: zanieczyszczeń paliwa, składu surowego gazu, oczekiwanych maksymalnych stężeń zanieczyszczeń w gazie surowym oraz właściwości chemicznych. Popioły zebrane przed procesem płukania klasyfikowane są jako popioły lotne, natomiast zebrane w trakcie procesu płukania, określane są jako pozostałości zanieczyszczeń powietrza. Proces płukania stosuje się do oczyszczania gazów odlotowych, w których strumień gazu jest doprowadzany do intensywnego kontaktu z cieczą, w celu umożliwienia przejścia pewnych składników gazowych w stan ciekły. Podczas płukania następuje przejście składników z fazy gazowej do fazy ciekłej. Poziom składników

gazowych, które mogą przejść do fazy ciekłej, jest określany przez zdolność tych składników do rozpuszczania się w cieczy.

Na właściwości fizykochemiczne popiołów wpływają czynniki, takie jak spalane odpady, konstrukcja spalarni, czy rodzaj jednostek kontroli zanieczyszczeń powietrza. Charakterystyka jest bardzo ważnym elementem w celu określenia najlepszej strategii dla późniejszego zagospodarowania popiołu. Właściwości fizyczne, takie jak wielkość cząsteczek, przepuszczalność, wilgotność i gęstość wpływają z reguły na wymywanie metali ciężkich. Wielkość cząsteczek, szacowana jest przez przesiewanie. Jest to jedna z najważniejszych właściwości fizycznych, ponieważ popiół o mniejszych rozmiarach cząstek ma tendencję do zachowywania wyższego stężenia metali ciężkich, ze względu na większą powierzchnię na której może dojść do ich kondensacji. Oprócz przesiewania na sucho do pomiaru wielkości cząsteczek używa się laserowego analizatora wielkości dyfrakcji. Gęstość jest kolejną ważną cechą, ponieważ pozwala ocenić jednorodność i porowatość cząsteczek popiołu. [4]

Do sposobów unieszkodliwiania popiołu lotnego można zaliczyć składowanie, procesy separacji takie jak wymywanie soli rozpuszczalnych, immobilizacji, rozdrabnianie, separację magnetyczną oraz obróbkę termiczną.

Rozdrabnianie, czyli zmniejszanie wielkości ziaren przy pomocy młyna rolkowego. Funkcję młyników pełnią kule o różnych średnicach, są wykonane z tlenku cyrkonu. Zasada działania młyna rolkowego polega na tym, że pod wpływem działania sił odśrodkowych, wywołanych obrotami rolek, unoszone są młyniki, następnie kulki opadają, rozdrabniając materiał poprzez ścieranie lub uderzenie. Kulki nie mogą wykonywać ruchów razem z rolkami, ponieważ proces mielenia odbywa się w momencie uderzenia kul, pomiędzy którymi znajduje się nadawa. Zderzenia kulek i popiołu lotnego wywołują różne procesy fizyczne i szereg reakcji chemicznych.

Separacja magnetyczna polega na oddzieleniu cząsteczek o charakterze ferromagnetycznym od materiałów sypkich i drobnoziarnistych. Ferromagnetyki są to ciała znajdujące się w obszarze stałego namagnesowania, wytwarzające wokół siebie pole magnetyczne. Proces wykorzystuje różnicę podatności magnetycznej właściwej substancji w polu magnetycznym, gdzie działają siła grawitacji i siła magnetyczna. Sprawność separacji zależy od wielkości ziaren, rodzaju ziaren w nadawie, czy natężenia pola magnetycznego.

Obróbka termiczna w temperaturze 650 °C powoduje usuwanie związanej chemicznie wody, powstaje struktura otwarta, która powoduje wzrost powierzchni reaktywnej. Ta metoda może być stosowana również do usuwania metali ciężkich poprzez ich odparowanie, jednocześnie umożliwia dekontaminację substancji szkodliwej. Proces polega na termicznym rozkładzie węglanu wapnia z wytworzeniem wapna palonego i gazowego dwutlenku węgla. Jest to reakcja endotermiczna. Zanieczyszczenia mają wpływ na obniżenie temperatury wypalania przez co zwiększają stopień spieczenia wapna, wchodząc w reakcję z tlenkiem wapnia zmniejszając zawartość CaO. [5]

2. Badania eksperymentalne

Badania wykonane zostały na stanowisku dydaktyczno - badawczym Katedry Chemii Węgla i Nauk o Środowisku na Wydziale Energetyki i Paliw Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Stanowisko zostało przygotowane w tym celu zgodnie z normą EN 451-1:2017.



Rys. 2.1. Schemat układu pomiarowego. [6]

2.1 Modyfikacje popiołu lotnego

Obróbka termiczna polegała na ogrzewaniu popiołu w piecu muflowym w temperaturze 650 °C. Po ochłodzeniu tygielków w eksykatorze, tygielki z próbkami zważono i ponownie wygrzewano przez kilka minut do uzyskania stałej masy. Popiół uległ mocnemu spieczeniu, powodując trudności podczas przenoszenia do naczynia do przechowywania próbek. Spieczenie było tak mocne, że konieczne było rozdrobnienie popiołu przy pomocy moździerza.

Separacja magnetyczna polegała na oddzieleniu cząsteczek ferromagnetycznych przy użyciu magnesu laboratoryjnego. Odmagnesowaniu uległa niewielka ilość cząsteczek. Sprawność separacji zależy od wielkości ziaren, rodzaju ziaren w nadawie, czy natężenia pola magnetycznego.

Mielenie w młynie rolkowym zarówno na sucho, jak i na mokro przeprowadzono w dwóch cyklach mielenia. Zarówno pierwszy, jak i drugi cykl był 20-godzinny, składał się z 10 godzin mielenia i 10 godzin przerwy. Prędkość obrotowa ustawiona została na 160 obrotów/minutę. [7] Na rysunku 2.2. przedstawiono kulki po mieleniu na sucho, natomiast rysunek 2.3 odnosi się do mielenia mokro. W przypadku mielenia na mokro konieczne było wysuszenie popiołu przed oznaczeniem zawartości CaO.



Rys. 2.2. Kulki po mieleniu na sucho. [6]



Rys. 2.3. Popiół lotny rozdrobniony na mokro po wysuszeniu. [6]

2.2 Oznaczenie zawartości CaO

Oznaczenia CaO zostały wykonane na podstawie normy EN 451-1:2017, dokładne ilości oraz procedura dostępne są w normie. Określoną ilość popiołu lotnego umieszczono w kolbie, następnie dodano reagenty. Prowadzono destylację, przy jednoczesnym ogrzewaniu. Po pewnym czasie mieszaninę sączono przy użyciu zestawu do sączenia, a kolbę z pozostałością przemyto odpowiednim roztworem. Do przesączu dodano kilka kropel wskaźnika, którym był błękit bromofenolowy. Następnie miareczkowano roztworem kwasu solnego do uzyskania żółtej barwy roztworu. Procedurę ponownie powtórzono. Do wykonania oznaczenia użyto popioły lotne poddawane modyfikacji: obróbce termicznej, separacji magnetycznej, a także rozdrobnieniu na sucho i mokro oraz popiół lotny niemodyfikowany.

2.3 Wyniki pomiarów

Za pomocą wzoru pochodzącego z normy EN 451-1:2017 obliczono procentową zawartość CaO w popiele lotnym FGT modyfikowanym.

$$W_{CaO} = \frac{M \cdot c \cdot V}{m \cdot 1000} \cdot 100 [\%]$$

Gdzie,

c stężenie molowe kwasu solnego, (mol/dm^3),

V objętość kwasu solnego zużytego podczas miareczkowania, (cm^3),

m masa popiołu lotnego użytego do doświadczenia, (g),

M połowa masy molowej tlenku wapnia, ($28,04 \text{ g}/\text{mol}$).

Wyniki zestawiono w tabelce.

Tab. 2.1. Wyniki doświadczenia [6]

Rodzaj popiołu lotnego	Średnia zawartość CaO [%]
Popiół lotny niemodyfikowany	13,5
Popiół lotny poddany obróbce termicznej	12,9
Popiół lotny poddany separacji magnetycznej	8,6
Popiół lotny rozdrobniony w młynie rolkowym na sucho cykl 20-godzinny	4,5
Popiół lotny rozdrobniony w młynie rolkowym na sucho cykl 40-godzinny	4,0
Popiół lotny rozdrobniony w młynie rolkowym na mokro cykl 20-godzinny	4,3
Popiół lotny rozdrobniony w młynie rolkowym na mokro cykl 40-godzinny	2,8

Zawartość CaO w popiele lotnym niemodyfikowanym była trudna do jednoznacznej interpretacji. Obróbka termiczna miała niewielki wpływ na zmianę zawartości CaO. Odseparowanie cząsteczek ferromagnetycznych wpłynęło na zmianę zawartości CaO. Separacja magnetyczna miała pozytywny wpływ na rozdział produktów. Rozdrobnienie popiołu lotnego w młynie rolkowym zarówno na sucho, jak i na mokro miało bardzo duży wpływ na zawartość CaO. Czas mielenia wpłynął w niewielkim stopniu na zawartość CaO. Mielenie w młynie rolkowym spowodowało znaczne zmniejszenie wielkości cząsteczek, a rozdrobnienie w młynie rolkowym miało wpływ na zmianę struktury materiału, w szczególności w przypadku popiołu lotnego rozdrobnionego na mokro. Aktywacja w środowisku wodnym oraz suszenie po mieleniu miały prawdopodobnie największy wpływ na jego powierzchnię.

3. Podsumowanie

Procesy modyfikacji miały wpływ na zmianę zawartości tlenku wapnia. Zmniejszenie zawartości CaO w przypadku separacji magnetycznej było wynikiem niespodziewanym i jest na tym etapie badań trudne do uzasadnienia. Mielenie w młynie rolkowym, w szczególności na mokro wpłynęło na zmianę struktury materiału poprzez aktywację w środowisku wodnym oraz suszenie cząsteczek popiołu. Tlenek wapnia prawdopodobnie wszedł w reakcję z metalami ciężkimi, tworząc nowe ugrupowania, co przyczyniło się do tak dużego spadku jego zawartości w popiele lotnym.

Podziękowanie

Praca została sfinansowana z subwencji badawczej Akademii Górniczo – Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie numer Grantu 16.16.210.476.

Literatura

- [1] “Odpady komunalne.” https://pl.wikipedia.org/wiki/Odpady_komunalne (accessed Aug. 13, 2020).
- [2] <https://khk.krakow.pl/>, “Ekospalarnia Kraków.” <https://khk.krakow.pl/pl/ekospalarnia/termiczne-przekształcanie-odpadow/proces-termicznego-przekształcania-odpadow/> (accessed Jul. 21, 2020).
- [3] “Popiół lotny.” <https://www.fhwa.dot.gov/pavement/recycling/fach01.cfm> (accessed Jul. 21, 2020).
- [4] Z. Phua, A. Giannis, Z. L. Dong, G. Lisak, and W. J. Ng, “Characteristics of incineration ash for sustainable treatment and reutilization,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 26, no. 17, pp. 16974–16997, 2019, doi: 10.1007/s11356-019-05217-8.
- [5] M. J. Quina, J. C. Bordado, and R. M. Quinta-Ferreira, “Treatment and use of air pollution control residues from MSW incineration: An overview,” *Waste Manag.*, vol. 28, no. 11, pp. 2097–2121, 2008, doi: 10.1016/j.wasman.2007.08.030.
- [6] E. Bieszczad, “Modyfikacje popiołu lotnego i oznaczenie zawartości CaO,” *Praca inżynierska*, AGH, 2020.
- [7] G. Radwańska, “Usuwanie wybranych metali ciężkich z popiołów lotnych,” *Praca magisterska*, AGH, 2020.

Różnice morfologiczne klonów: zwyczajnego (*Acer platanoides*), jawora (*Acer pseudoplatanus*) i polnego (*Acer campestre*) w kontekście oceny nasion.

Ewelina Szpak¹, Konrad Szpak¹, Mateusz Kęsy²

¹ Stacja Oceny Nasion w Klosnowie. Nadleśnictwo Rytel

² Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, adres email: matkesy@wp.pl

Streszczenie

Pozyskanie wartościowego materiału siewnego i dostarczenie go do stacji oceny nasion to ważny aspekt nie tylko kontroli procesów pozyskania, ale też przechowywania nasion. Określenie wartości siewnej, która potrzebna jest do obliczenia normy wysiewu to ważny parametr w hodowli sadzonek. Stacja oceny nasion wykonują w większości ocenę uproszczoną do której zalicza się m.in. analizę czystości, masę 1000 nasion, oraz żywotność metodą krojenia. Jednymi z wielu ocenianych gatunków w SON są klony: zwyczajny, jawor i polny, których zbiór uzależniony jest od okresu dojrzewania nasion, przypadającym na wrzesień-październik. Nasiona te należą do skrzydlaków, czyli posiadają oskrzydłone orzeszki, które zebrane są po dwa na ogonkach. W zależności od gatunków nasiona układają się w kąt rozwarty (klon zwyczajny), kąt ostry (klon jawor), kąt prosty (klon polny). Prawidłowa znajomość budowy anatomicznej nasion pozwala na ocenę zarodka i określenie ich żywotności. Ocena ta polega na analizie zmienności powtórzeń zgodnie z międzynarodowymi przepisami ISTA.

Słowa kluczowe: klon, klon zwyczajny, klon jawor, klon polny, leśnictwo, nasiona, ocena nasion

Abstract

Obtaining valuable seed material and delivering it to the seed evaluation station is an important aspect not only of controlling the acquisition processes, but also of storing seeds. Determining the sowing value that is needed to calculate the seeding rate is an important parameter in growing seedlings. Most of the seed evaluation stations perform a simplified assessment, which includes purity analysis, 1000 seeds weight and service life by cutting. The common, sycamore and field clones are among the many assessed species in the SON, the harvest of which depends on the period of seed maturation, falling in September-October. These seeds belong to samaras, i.e. they have winged peanuts that are collected on two petioles. Depending on the species, the seeds are arranged in obtuse angle (common maple), acute angle (sycamore maple), right angle (field maple). The correct knowledge of the anatomical structure of the seeds allows for the assessment of the embryo and its viability. This assessment is based on an analysis of the variability of the repetitions according to the international ISTA regulations.

Key words: forestry, clones, seeds, seeds testing

1. Wstęp

Jednym z podstawowych zadań dobrego hodowcy jest pozyskanie wartościowego materiału siewnego. Materiał ten musi być wiadomego pochodzenia o wysokiej energii i zdolności kiełkowania, a także dający gwarancję dużej wydajności wschodów. Nasiona pozyskuje się ze źródeł nasion, które stanowi grupa drzew rosnących na określonym obszarze i mogących się ze sobą krzyżować. Cechy fenotypowe tych drzew są zbliżone i wskazują, że osobniki te należą do jednej genetycznej grupy populacji [Fonder i in. 2007; Antosiewicz 1964].

Nasiona dostarczane są do stacji oceny nasion w celu ustalenia ich wartości siewnej potrzebnej do obliczenia normy wysiewu, a także kontroli procesów pozyskania nasion i ich przechowywania. Ważność oceny nasion liściastych wynosi 4 miesiące, natomiast iglastych 6 miesięcy. W zależności od grupy gatunków wyróżniamy nasiona bardzo lekkie, lekkie, średnio ciężkie, ciężkie i bardzo ciężkie. Nasiona klonów należą do średnio ciężkich, oceniane są głównie przez krojenie mimo iż podstawową metodą jest barwienie roztworem chlorku (lub bromku)

2,3,5-trójfenyloitetrazoliny. Weryfikacja wyników polega na analizie zmienności powtórzeń zgodnie z międzynarodowymi przepisami ISTA.

Nasiona klonów zwyczajnego (*Acer platanoides*), jawora (*Acer pseudoplatanus*) i polnego (*Acer campestre*) należą do skrzydlaków co znacznie ułatwia ich rozsiewanie przez wiatr (anemochoria). W zależności od ułożenia tych dwóch nasion można rozpoznać badany gatunek. Nasiona klona zwyczajnego tworzą kąt rozwarty, klona jawora ostry, a polnego prosty. Ilość nasion zdrowych ograniczana jest przez owady takie jak Pasynek Klemensiewiczza, Płużnica klonaneczka czy Pachówka klonoweczka [Stocki i in. 2007]. Prawidłowe wykonanie analizy czystości pozwala na wyeliminowanie dużej ilości zanieczyszczeń. Określenie masy 1000 nasion i żywotności jest niezbędnym elementem do wyliczenia wartości siewnej – liczby nasion zdolnych do skielkowania w jednym kilogramie zapasu materiału siewnego [Załęski 2000].

2. Charakterystyka gatunków

Klony należą do rodziny *Aceraceae*, czyli klonowate i do rzędu myłodrzewowców (*Sapinales*), w którego skład wchodzi blisko 300 gatunków [Szweykowska i Szweykowski 2009]. Cechą charakterystyczną tych drzew (rzadziej krzewów) są owoce – skrzydlaki [Seneta i Dolatowski 2012]. Skrzydlak jest odmianą niełupki, skórzastej owocni, która wykształciła wyrostek w postaci skrzydełka [Szweykowska i Szweykowski 2008], pozwalający na przemieszczanie się nasion za pomocą wiatru (anemochoria) [Bohusiewicz 1953]. Owoce te zawierają 1-nasienne orzeszki, które rozwijają się z jednego kwiatu. Przeważnie są ze sobą zrosnięte po dwa, opadając na zimę pojedynczo lotem śrubowym [Seneta i Dolatowski 2012]. Nasiona klonów kiełkują epigeicznie, czyli naziemnie, co polega na tym, że liścienie zostają wyniesione ponad powierzchnię gleby [Kopcewicz i Lewak 2007].

2.1 Klon zwyczajny (*Acer platanoides*)

Klon zwyczajny (*Acer platanoides*) występuje w całej Europie, poza jej obrzeżami, pospolity w całym kraju, zwłaszcza na niżu, chociaż można go też spotkać w niższych położeniach górskich [Bosch 2018; Szwedler i Sobkowiak 1998; Seneta i Dolatowski 2012; Suszka i in. 1994]. Klon ten rośnie dość szybko, z tego względu popularny jest jako drzewo rosnące w miastach i parkach. Preferuje gleby żyzne i świeże, ale też rośnie na glebach przeciętnych, nie znosi gleb podmokłych i dużego zasolenia. Gatunek cienioznośny, często spotykany w lasach mieszanych. Drobno porowate, twarde i elastyczne drewno chętnie wykorzystywane przez stolarzy [Seneta i Dolatowski 2012; Bosch 2018; Szwedler i Sobkowiak 1994].

Klon zwyczajny (*Acer platanoides*) to drzewo liściaste osiągające około 30 m wysokości, żyjące od 200 do 400 lat [Suszka i in. 1994; Seneta i Dolatowski 2012; Traczyk 1975]. Drzewo to posiada ciemnoszarą, nie łuszczącą się korę z pionowymi, płytkimi spękaniem. Korona gęsta, regularna, kopulasta i szeroka, obficie ulistniona [Szwedler i Sobkowiak 1998]. Pączki klona zwyczajnego są brunatnoczerwone, czasami oliwkowozielone, natomiast pączki boczne przylegające, dość drobne [Aulak 1994; Godet 1998]. Liście tego gatunku klonu są pięcio- lub siedmioklapowe i osiągają średnicę od 10 do 20 cm. Przy nasadzie są sercowate i osadzone na długich maczugowato zgrubiałych ogonkach, w których znajduje się sok mleczny. Liście od spodu są lekko błyszczące i posiadają kępki włosków umiejscowione w kątach nerwów [Szwedler i Sobkowiak 1998; Seneta i Dolatowski 2012].

Okres kwitnienia klona zwyczajnego (*Acer platanoides*) przypada na przełom kwietnia i maja [Bosch 2018] przed lub równocześnie z rozwojem liści. Kwiaty są drobne, żółte, zebrane w duże gęste kwiatostany (baldachogrona), które są rozdzielнопциowe (jednopienne) [Bosch 2018; Szwedler i Sobkowiak 1998; Seneta i Dolatowski 2012; Traczyk 1975]. Dojrzałość klony rosnące w zwarcu osiągają około 40 roku życia, natomiast drzewa rosnące pojedynczo (samotnie) już w wieku 20 lat. Kwiaty klonu zwyczajnego (*Acer platanoides*) zapylane są głównie przez wiatr, a także przez owady – pszczoły [Suszka i in. 1994; Traczyk 1975].

Owoce klonu są zwisające na długich szypułkach, tworzące grona skrzydlaki, ułożone po dwa na jednej szypułce. Skrzydlaki osiągają długość od 3,5 do 5 cm, rozchylają się szeroko, tworząc kąt powyżej 90°. Początkowo są intensywnie zielone, później żółkną, aż do osiągnięcia barwy jasnobrązowej. Każdy skrzydlak posiada jedno płaskie, bezbielmowe nasienie, które pokryte jest cienką łupiną nasienną. Liścienie wewnątrz

nasiona są żywozielone. Same nasiona dojrzewają dopiero na przełomie września i października, po czym rozpadają się w listopadzie na pojedyncze skrzydłaki i dalej rozsiewane są już przez wiatr. Lata urodzaju klona zwyczajnego (*Acer platanoides*) powtarzają się rokrocznie lub w 2-3 letnich odstępach. Do najbardziej produktywnych drzewa należą te, które mieszczą się w przedziale wiekowym 40 – 60 lat [Suszka i in. 1994].

2.2 Klon jawor (*Acer pseudoplatanus*)

Klon jawor (*Acer pseudoplatanus*) występuje w Europie Zachodniej i Środkowej, w Polsce stanowi ważny składnik lasów regla dolnego, pospolity w Sudetach, Karpatach oraz na południu i zachodzie kraju [Szwedler i Sobkowiak 1998; Suszka i in. 1994]. Jawor ma średnie wymagania siedliskowe, preferuje gleby żyzne i świeże, aż do wilgotnych. Gatunek odporny na działanie silnych wiatrów, nadający się dla rejonów nadmorskich. Drzewo ceniolubne, często spotykany w lasach liściastych, obfitujących w zioła. Drewno białe, niepaczące się, bardzo cenione przez stolarzy, używane do wyrobu gitar, skrzypiec i innych instrumentów muzycznych [Traczyk 1995; Bosch 2018; Seneta i Dolatowski 2012; Szwedler i Sobkowiak 1998].

Klon jawor (*Acer pseudoplatanus*) to drzewo liściaste osiągające około 40 m wysokości, przeważnie 30 m, żyjące do 500 lat, a nawet więcej [Suszka i in. 1994]. Drzewo to posiada brązową, gładką, łuszczącą się tafelkowato korę. Korona natomiast szeroka, regularna, kulista, wysoko osadzona. Pień prosty, silny, z dość grubymi konarami wznoszącymi się do góry [Suszka i in. 1994; Seneta i Dolatowski 2012; Szwedler i Sobkowiak 1998]. Pączki jawora oliwkowozielone co najmniej 2 razy większe od bocznych, natomiast pączki boczne odstające [Aulak 1994; Godet 1998]. Liście tego gatunku klonu są sztywne, pojedyncze, pięcioklapowe, z wierzchu ciemnozielone. Długość liści osiąga od 8 do 16 cm, osadzone są na długich szypułkach, u nasady sercowate. Liście od spodu sinawe, nagie, jedynie w kątach nerwów występują kępki włosków [Aulak 1994; Bosch 2018; Traczyk 1975; Suszka i in. 1994].

Okres kwitnienia jawora przypada na przełom kwietnia i maja [Suszka i in. 1994] podczas lub po rozwoju liści. Kwiaty są drobne, niepozorne, żółtozielonkawe, zebrane w zwisające, walcowate wiechy osiągające długość od 6 do 12 cm [Bosch 2018; Szwedler i Sobkowiak 1998]. Kwiaty są zazwyczaj obupłciowe, chociaż istnieje możliwość pojawienia się zarówno kwiatów męskich jak i żeńskich w nierównych proporcjach [Suszka i in. 1994]. W Polsce okres kwitnienia trwa od 7 do 15 dni. Dojrzałość jawory rosnące w zwarciu osiągają w wieku 40 lat, natomiast te wolnożyjące (samotne) około 20 lat. Jawor owocuje regularnie, czyli raz na rok do trzech lat. Klon jawor jest drzewem obfitującym w nektar, zapylanym przez pszczoły [Suszka i in. 1994; Szwedler i Sobkowiak 1998].

Owoce jawora są zebrane w gronokształtne lub wiechowate owocostany (dł. 8-29 cm), składające się z skrzydłaków w ilości od 4 do 34 sztuk. Skrzydłaki są zrośnięte ze sobą po dwie sztuki. Skrzydłaki osiągają długość pomiędzy 3,5 a 5,5 cm i rozchylają się, tworząc kąt 60 – 90°. Początkowo mają jasnobrązowy kolor, a następnie ciemnobrązowy. Każdy skrzydłak posiada jedno beżbielkowe nasienie, które jest w kształcie kuli podobnej wielkością do ziarnka grochu [Suszka i in. 1994].

2.3 Klon polny (*Acer campestre*)

Klon polny (*Acer campestre*), inaczej paklon, występuje w całej Europie, poza jej północnymi rejonami. W Polsce natomiast spotkać go można na niżu i w niższych położeniach górskich [Szwedler i Sobkowiak 1998; Seneta i Dolatowski 2012]. Klon ten rośnie bardzo powoli, jest odporny na suszę i często sadzony dla ochrony przed wiatrem oraz jako schronienie dla ptaków. Paklon ma niskie wymagania siedliskowe, znosi niewielkie zasolenie, jest gatunkiem cienoznośnym. Gatunek bardzo zmienny, często spotykany w lasach mieszanych, pojedynczo na polanach lub obrzeżach zadrzewień. Klon polny nadaje się na żywopłoty. Drewno twarde, cenione jako surowiec na drobne wyroby, ponieważ ma bardzo ładny dekoracyjny układ słoików [Szwedler i Sobkowiak 1998; Seneta i Dolatowski 2012; Bosch 2018].

Klon polny (*Acer campestre*) to drzewo liściaste średniej wielkości, osiągające wysokość do 20 m [Szwedler i Sobkowiak 1998], żyjące do 150 m [Bosch 2018]. Drzewo to posiada szarobrunatną, tafelkowato spękaną korę. Korona gęsta, zaokrąglona i nieregularna [Szwedler i Sobkowiak 1998; Seneta i Dolatowski 2012; Bosch 2018]. Pączki klonu pospolitego są wielobarwne, ponieważ łuski w dolnej części są oliwkowo zielone, w górnej natomiast

brunatne, a po brzegach białawe. Pączki boczne natomiast są przylegające i podłużne [Aulak 1994; Godet 1998]. Liście pojedyncze, sztywne, naprzeciwległe, o bardzo zmiennym kształcie. Liście kłona polnego są trzy lub pięcioklapowe, mniejsze niż u pozostałych gatunków klonów krajowych – mają długość od 5 do 12 cm. Liście u nasady są prosto ścięte lub nieznacznie sercowate. Blaszki liściowe twarde, nieco skórzaste, ciemnozielone, lśniące, od spodu jaśniejsze i owłosione (co jest bardzo zmienne). W długim ogonku liścia znajduje się sok mleczny [Szwedler i Sobkowiak 1998; Seneta i Dolatowski 2012; Bosch 2018; Aulak 1994].

Okres kwitnienia kłonu polnego przypada na maj i pojawia się wraz z rozwojem liści [Szwedler i Sobkowiak 1998]. Kwiaty drobne, rozdzielnopłciowe, zielonkawożółte, zebrane we wzniesione wiechy o 10 – 20 kwiatach [Bosch 2018; Seneta i Dolatowski 2012]. Drzewo silnie miododajne.

Owocem kłonu są oskrzydłone orzeszki (skrzydlaki), które zebrane są po dwa, na długich ogonkach. Skrzydlaki filcowato owłosione lub nagie, tworzą niemalże kąt prosty, ponieważ ułożone są poziomo. W środku znajduje się płaskie nasionko [Szwedler i Sobkowiak 1998; Seneta i Dolatowski 2012; Bosch 2018].

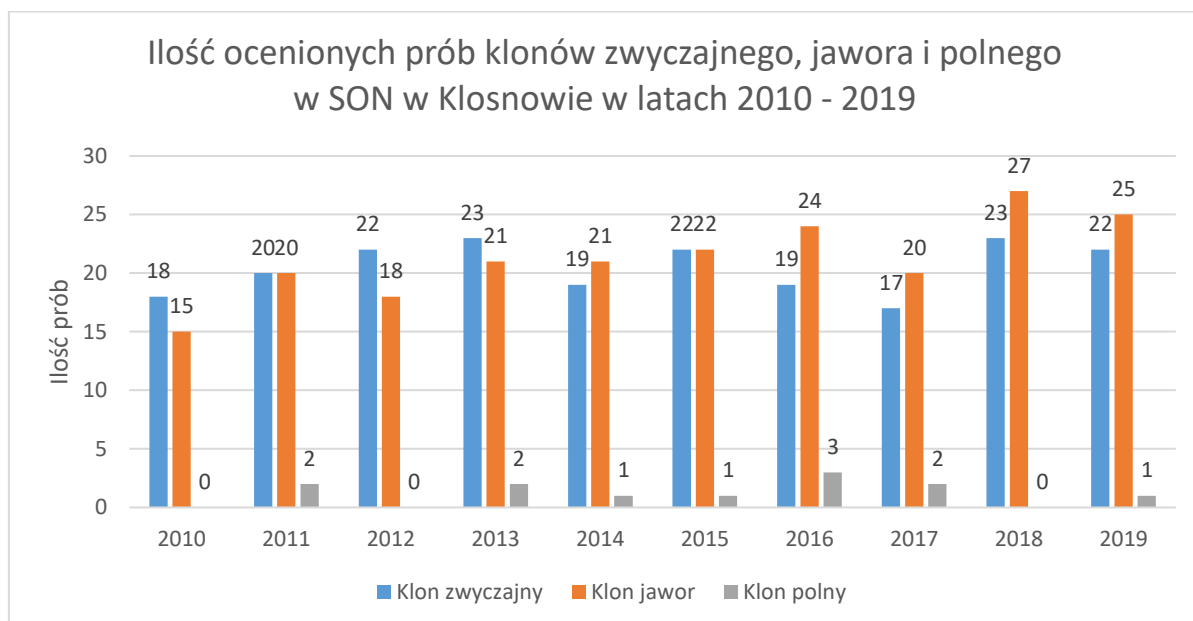
3. Metodyka oceny nasion klonów

Ocena nasion w Polsce rozwinęła się dzięki profesorowi Stanisławowi Tyszkiewiczowi, który był pierwszym kierownikiem leśnej Stacji Oceny Nasion w naszym kraju [Załęski 2000; Fonder i in. 2007]. Opracował on zasady i metodykę, które uwzględniają regulaminy obowiązujące w Unii Europejskiej i są spójne z międzynarodowym regulaminem ISTA (*International Seed Testing Association*). Do równie ważnych dokumentów obowiązujących w Lasach Państwowych, a dotyczących oceny, należą Zarządzenia Dyrektora Generalnego 14a i 84 oraz Norma określająca materiał siewny dla nasion drzew i krzewów leśnych i zadrzewieniowych.

Głównym celem oceny nasion w Lasach Państwowych jest określenie jakości nasion, niezbędnej do podania ich wartości handlowej; określenie wartości siewnej nasion (obliczenie norm wysiewu); przedzbiorczego testowania jakości nasion – celowość zbioru; kontrola procesów pozyskiwania i później przechowywania nasion; monitoringu jakości obradzania drzew i krzewów, a także określanie jakości i stanu fizjologicznego nasion przed ich przechowywaniem [Załęski 2000; Załęski 1995]. Wyróżniamy dwa typy oceny nasion: kwalifikacyjną, gdzie podstawowymi metodami oceny są określanie żywotności na bibule i/w piasku oraz metoda barwienia tetrazoliną i uproszczoną, dedykowaną nadleśnictwom, zgodną z „Zasadami i metodyką oceny nasion w Lasach Państwowych”.

Do podstawowych metod uproszczonej oceny nasion należą: oznaczanie czystości, masy, wydajności i wilgotności nasion, oznaczanie żywotności metodą kiełkowania, tetrazolinową, indygokarminową, kiełkowania i metodami rentgenowskimi [Antosiewicz 1964; Antosiewicz i Załęski 1991, Załęski 2000]. Podstawową metodą oceny klonów jest barwienie z wykorzystaniem chlorku 2,3,5-trifenylo-tetrazoliny, natomiast testem zastępczym jest krojenie, które z punktu widzenia praktycznego jest najczęściej wykorzystywane w stacjach oceny nasion. Wielkość próby ściślej dla klonów wynosi 50 g. Próba ściśła podlega bezpośredniej ocenie i to właśnie na niej wykonuje się wszystkie analizy, począwszy od prawidłowego wykonania czystości, odliczenia 4 x 50 szt. lub 3 x 100 szt. nasion (masa 1000 nasion), aż po krojenie lub barwienie – w przypadku omawianych gatunków.

Na potrzeby tego opracowania, przeanalizowano dane z ocen wykonanych w Stacji Oceny Nasion w Klosnowie w latach 2010 – 2019, co przedstawiono poniżej (rys.1).



Rys. 1 ilość ocenionych prób klonów: Źródło: opracowanie własne

Na rycinie 1 przedstawiono ilość ocenionych prób klonów: zwyczajnego, jawora i polnego w Stacji Oceny Nasion w Klosnowie w latach 2010 – 2019. Łącznie w ciągu tych 10 lat oceniono 430 prób klonów. W badanym okresie najmniej oceniono prób klonu polnego, co może wynikać ze słabego urodzaju tego gatunku lub niskiego zapotrzebowania na jego nasiona. Rokrocznie oceniano podobną ilość nasion klonu zwyczajnego i klonu jawora. Ich ilość waha się pomiędzy 15 a 27 sztuk prób w przeciągu 10 lat. W latach 2010, 2012 i 2018 nie oceniono żadnej próby klonu polnego.

3.1 Oznaczanie czystości i masy 1000 nasion

Czystość nasion to procentowy udział masy nasion czystych do ogólnej masy badanego materiału siewnego. Analiza ta jest wstępem do dalszej oceny i wskazuje na stopień zanieczyszczenia nasion. Do nasion innych niż czyste należą nasiona uszkodzone mechanicznie, przez owady lub zainfekowane przez grzyby, puste lub niedokształcone, zanieczyszczenia mineralne lub zanieczyszczenia z gatunku oraz nasiona obce pochodzące z innego gatunku [Antosiewicz 1964; Załęski 2000]. Średnia czystość odczytana z tablic znajdujących się w normie siewu dla klonów wynosi 90 % [Załęski 2000]. Średnią czystość nasion podaną dla każdego analizowanego roku przedstawiono na rycinie 2.

Masa 1000 nasion to analiza polegająca na wyliczeniu z nasion czystych trzech prób po 100 sztuk nasion lub czterech prób po 50 sztuk nasion i zważeniu ich. W ocenie uproszczonej wykonywanej w SON analizie masy 1000 nasion dokonuje się na 3 x 100 sztukach nasion. W takich wypadku średnia z powtórzeń pomnożona razy 10 wartość masy 1000 nasion. Średnia masa 1000 nasion dla klonu zwyczajnego wynosi 140 g, dla klonu jawora – 115 g, a dla klonu polnego – 80 g [Antosiewicz 1964 i Załęski 2000]. Na rycinie 3 przedstawiono średnie wartości masy 1000 nasion dla badanych klonów.

3.2 Oznaczanie żywotności metodą krojenia

Nasiona do analizy żywotności metodą krojenia wybiera się z frakcji nasion czystych. Krojenie wykonuje się przy pomocy skalpela, prowadząc cięcie wzdłuż osi podłużnej w dwóch płaszczyznach, tak aby odsłonić wierzchołek zarodka, koniec korzonka i część kolanka podliścieniowego. Poprawne wykonanie oceny metodą krojenia wiąże się ze znajomością budowy anatomicznej nasion. Wyróżniamy 4 typy budowy nasion [Załęski 2000], z których nasiona klonu należą do tych, które nie mają bielma, a całe wnętrze wypełniają w pełni wykształcone liścienie dużego zarodka, z niewielkim zawiązkiem korzonka.

3.3 Oznaczanie żywotności metodą barwienia

Oznaczanie żywotności metodą barwienia to metoda zaliczana do testów biochemicznych, polegająca na zastosowaniu roztworu chlorku (lub bromku) 2,3,5-trójfenylo-tetrazoliny (tetrazoliny). Roztwór ten poprzez zabarwienie komórek żywych na kolor czerwony/bordowy wskazuje na ich żywotność [Antosiewicz 1964]. W ocenie uproszczonej stosuje się 3 powtórzenia po 100 sztuk nasion wydzielonych z frakcji czystych nasion. Następnie w zależności od gatunku nasiona należy namoczyć w wodzie, ponieważ uwilgotnienie tkanki sprzyja równomiernemu wnikiwaniu roztworu. Po wypreparowaniu zarodki zalewa się roztworem chlorku (lub bromku) 2,3,5-trifenylo-tetrazoliny, a następnie umieszcza w cieplarni, gdzie panuje stała temperatura od 20 do 40°C i jest ciemno [Antosiewicz 1964; Załęski 2000]. Po odpowiednio długim barwieniu, tkanki ocenia się wizualnie, wspomagając się cięciami preparacyjnymi, które dodatkowo odsłonią tkanki zarodka niezbędne do określenia żywotności [Załęski 2000].

Barwienie nasion klona zwyczajnego i klona jawora odbywa się w takich samych warunkach. Barwienie można wykonać na dwa sposoby. Pierwszy polega na tym, że przed barwieniem nasiona moczy się w wodzie przez 18 godzin, następnie usuwa się owocność i używając 1% stężenia roztworu tetrazoliny moczy się w nim nasiona przez czas od 5 do 8 godzin. Drugi sposób polega na zwilżaniu nasion w piasku lub pomiędzy płatkami bibuły, gdzie nasiona chłodzi się przez 10 – 14 dni w temperaturze od 3 do 5°C. Następnie przecina się łupinę nasienną i liście naprzeciwko korzonka. Tutaj używa się 0.5 % roztworu tetrazolu przez 12 – 15 godzin lub 1 % roztworu tetrazolu przez 18 do 24 godzin. Na koniec usuwa się łupinę nasienną. Oba sposoby barwienia wykonuje się w temperaturze 30°C. Barwienie klona polnego natomiast przygotowuje się do barwienia podobnie jak w przypadku klonów zwyczajnego i jawora, albo mącząc w wodzie przez 18 godzin, albo zwilżając nasiona w piasku lub między kawałkami bibuły i chłodząc przez 10-14 dni w temperaturze 3-5°C. Następnie należy naciąć owocność wzdłuż trzech boków, tak aby nie dotknąć linii połączenia między dwoma owocami. Barwienie odbywa się w temperaturze 30°C przy zastosowaniu 1 % stężenia roztworu tetrazolu przez 18-24, a nawet 28 godzin. Po barwieniu należy oddzielić zarodek od owocu i łupiny nasiennej, aby dokonać dokładnej oceny [Załęski 2000].

Oznaczanie żywotności metodą barwienia ma na celu wyróżnienie dwóch grup nasion żywotnych, które są zdolne do wytworzenia siewek, oraz nieżywotnych, które tej zdolności nie mają. W Stacji Oceny Nasion w Kłosnowie metodę tę stosuje się głównie do barwienia nasion buka pospolitego.

4. Podsumowanie

Prawidłowo wykonana ocena nasion pozwala na rzetelne obliczenie liczby nasion zdolnych do skielkowania w 1 kg zapasu pozyskanego materiału siewnego.

Znajomość budowy anatomicznej nasion przyczynia się do prawidłowej oceny zarodka, a tym samym prawidłowej oceny ich żywotności.

Na podstawie ilości ocenianych prób w poszczególnych latach można zaobserwować urodzaj nasion danego gatunku.

Literatura

- [1] Antosiewicz Z., 1964. Ocena nasion w gospodarstwie leśnym. PWRiL, Warszawa.
- [2] Antosiewicz Z., Załęski A. Podstawy nasiennictwa W: Poradnik Leśniczego (pod red. Bychawski K., Łęski O., Muszyński Z., Nowakowski A., Patalas Z., Rogaliński K., Serdelski B., Smykałka J.), 154 – 170, 1991.
- [3] Aulak W. 1994. Klucze do oznaczania nasion, siewek, pędów drzew i krzewów leśnych, Fundacja Rozwój SGGW, Warszawa
- [4] Bohusiewicz Z. 1953. Zbieramy nasiona drzew i krzewów. Wyd. Nasza Księgarnia, Warszawa.
- [5] Bosch M., 2018. Drzewa jak je rozpoznawać – po liściach, Wyd. Amber, Warszawa
- [6] Fonder W., Matras J., Załęski A. 2007. Leśna baza nasienna w Polsce. CILP. Warszawa
- [7] Godet J.D. 1998. Pędy i pąki. Multico. Warszawa.

-
- [8] Lewak S. Kiełkowanie nasion. W: Fizjologia roślin (pod red. Kopcewicza J., Lewaka S.), PWN, Warszawa, 485 – 498, 2007.
- [9] Seneta W., Dolatowski J. 2012. Dendrologia. PWN, Warszawa
- [10] Stocki J., Kinelski S., Dzwonkowski R., 2007. Szkodniki nasion i owoców drzew i krzewów leśnych. MULTICO, Warszawa
- [11] Suszka B., Muller C., Bonnet-Masimbert M. 1994. Nasiona leśnych drzew liściastych. Od zbioru do siewu. PWN, Warszawa
- [12] Szwedler I., Sobkowiak M., 1998. Spotkania z przyrodą. Rośliny, MULTICO, Warszawa
- [13] Szwejkowska A., Szwejkowski J. 2008. Botanika. Morfologia. Tom I, PWN, Warszawa
- [14] Szwejkowska A., Szwejkowski J. 2009. Botanika. Systematyka. Tom II, PWN, Warszawa
- [15] Traczyk T. 1975. Rośliny lasu liściastego. WSIP, Warszawa
- [16] Załęski A. 2000. Zasady i metodyka oceny nasion w Lasach Państwowych, CILP, Warszawa 3-180.
- [17] Załęski A. Ocena i klasyfikacja nasion W: Nasiennictwo leśnych drzew i krzewów iglastych (pod red. Załęskiego A.) 114 – 136, 1995.

Zastosowanie techniki LCA do środowiskowej oceny cyklu życia domów jednorodzinnych

Izabela Sarna¹, Joanna Ferdyn-Grygierek²

¹Politechnika Śląska, adres email: izabela.sarna@polsl.pl

²Politechnika Śląska, adres email: joanna.ferdyn-grygierek@polsl.pl

Streszczenie

LCA (ang. Life Cycle Assessment) jest jedną z technik służących do oceny cyklu życia wyrobu pod kątem wpływu na środowisko. Jej głównym założeniem jest uwzględnienie całego okresu życia wyrobu, czyli „od kołyski do grobu”, tak aby móc wziąć pod uwagę wszystkie czynniki, potencjalnie wpływające na środowisko. Zastosowanie techniki LCA umożliwia zmniejszenie negatywnego oddziaływania wyrobu na środowisko, w tym emisji CO₂. W artykule przedstawiono najważniejsze założenia środowiskowej oceny cyklu życia budynków. Omówiono problematykę emisji gazów cieplarnianych. Scharakteryzowano poszczególne fazy środowiskowej oceny cyklu życia budynków. Dokonano przeglądu aktualnych polskich i światowych badań, w których podjęto tematykę oceny środowiskowej domów jednorodzinnych.

Słowa kluczowe: LCA, dom jednorodzinny, potencjał globalnego ocieplenia, ślad węglowy

Abstract

LCA (Life Cycle Assessment) is one of the techniques used to assess the life cycle of a product in terms of its impact on the environment. The main assumption is to take into account the entire life cycle of the product, to take into account all factors potentially influencing the environment. The use of the LCA method allows reducing the negative impact of the product on the environment, including CO₂ emissions. The article presents the most important assumptions of the environmental assessment of the life cycle of buildings. The issues of greenhouse gas emissions were discussed. The individual steps of the LCA of buildings were characterized. A review of current Polish and world studies was made in which the subject of the environmental assessment of single-family houses was taken up.

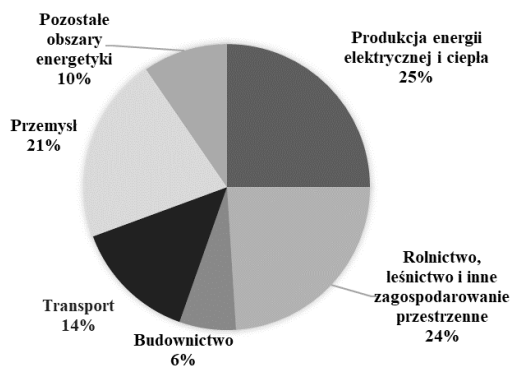
Keywords: LCA, single-family house, Global warming potential, carbon footprint

1. Wstęp

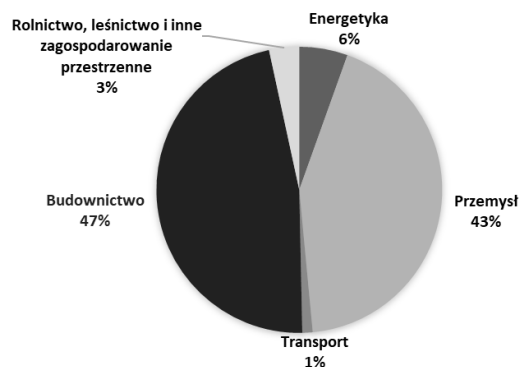
W ostatnim czasie coraz większą uwagę zwraca się na ochronę środowiska naturalnego, w tym na wyhamowanie procesu globalnego ocieplenia. Za wzrost temperatury powietrza zewnętrznego odpowiadają m.in. gazy cieplarniane, są to lotne substancje chemiczne tj. para wodna, dwutlenek węgla, metan, freony, podtlenek azotu, halon, gazy przemysłowe, ozon, mające zdolność do magazynowania i zatrzymywania ciepła, znajdujące się w atmosferze. Wg raportu IPCC [1] gazy cieplarniane spowodowały wzrost globalnej średniej temperatury powierzchni Ziemi o 0,5–1,3°C w okresie 1951–2010 r. Wśród tych gazów za efekt cieplarniany w największym stopniu odpowiada para wodna aż 60% [2], jednak powstaje ona głównie w procesach naturalnych, przez co człowiek nie może zmienić jej emisji. Drugim gazem jest CO₂, którego udział w łącznej emisji sięga nawet 26% [2]; ma on pochodzenie zarówno naturalne, jak i antropogeniczne. Pomimo tego, że udział CO₂ pochodzenia naturalnego jest wielokrotnie większy niż pochodzenia antropogenicznego, to właśnie ten gaz jest odpowiedzialny w największym stopniu (81%) [3] za powiększanie się efektu cieplarnianego w wyniku działalności człowieka. Dlatego ograniczenie jego emisji może znacząco zmniejszyć efekt globalnego ocieplenia.

Jednym z celów klimatyczno-energetycznej polityki Unii Europejskiej (UE) jest ograniczenie emisji gazów cieplarnianych, w tym dwutlenku węgla. W krajach UE do 2030 r. emisja gazów cieplarnianych powinna zostać zredukowana o 40% w stosunku do 1990 r. W związku z tym podjęto szereg działań mających na celu spełnienie wymagań UE np. poprawienie efektywności energetycznej, rozwój wykorzystania odnawialnych źródeł energii,

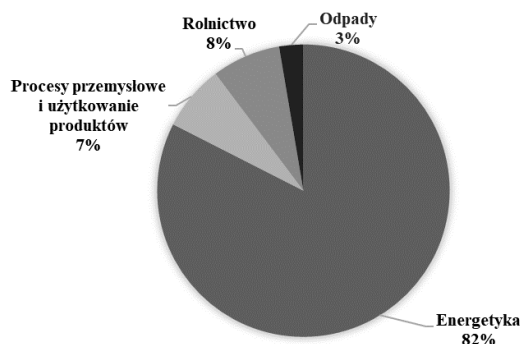
w tym biopaliw, ograniczenie oddziaływania energetyki na środowisko, wprowadzenie energetyki jądrowej czy odpowiednia edukacja społeczeństwa. Obecnie kraje UE sumarycznie emitują 9% z całkowitej ilości emitowanych gazów cieplarnianych na świecie, czyli są trzecim co do wielkości emitentem, po Chinach, i Stanach Zjednoczonych. Natomiast Polska wśród krajów UE zajmuje piąte miejsce [3]. Na Rys.1.1 pokazano udział procentowy emisji gazów cieplarnianych pochodzenia antropogenicznego na świecie wg sektora gospodarczego. W największym stopniu do pogłębienia efektu cieplarnianego przyczynia się produkcja energii elektrycznej i ciepła. Prawie 50% z tej energii jest ostatecznie zużywane w sektorze budownictwa (Rys.1.2). W Polsce zdecydowana większość gazów cieplarnianych pochodzenia antropogenicznego (82%) jest emitowana w sektorze energetycznym (Rys.1.3), m.in. w trakcie wytwarzania energii elektrycznej. W dużej mierze powstaje ona w wyniku spalania paliw kopalnianych, następstwem czego ogromna ilość dwutlenku węgla jest emitowana do atmosfery. Gospodarstwa domowe konsumują energię w znacznym stopniu. Jak wykazały analizy przeprowadzone przez UE, zużycie energii w budynkach mieszkalnych i handlowych wynosi około 40% całkowitego zużycia energii [4]. Natomiast wg danych GUS w gospodarstwach domowych w 2015 r. wykorzystano 31% całkowitego zużycia energii w Polsce [5]. W budynkach mieszkalnych energia jest dostarczana głównie na potrzeby ogrzewania, podgrzania wody, przygotowanie posiłków i oświetlenia, a w nowszym budownictwie chłodzenia przy użyciu klimatyzatorów [6].



Rys. 1.1. Bezpośrednia emisja gazów cieplarnianych wg sektora gospodarczego – dane dla świata [7]



Rys. 1.2. Pośrednia emisja gazów cieplarnianych pochodząca z produkcji energii elektrycznej i ciepła wg sektora gospodarczego – dane dla świata [7]



Rys. 1.3. Emisja gazów cieplarnianych wg sektora gospodarczego – dane dla Polski [8]

Do oceny ilości emisji CO₂ budynków mieszkalnych jednorodzinnych można wykorzystać jedną z technik zarządzania środowiskiem LCA (ang. Life Cycle Assessment). Celem artykułu jest przedstawienie głównych założeń metodyki LCA oraz analiza możliwości zastosowania oceny cyklu życia do oszacowania wpływu na środowisko domów jednorodzinnych.

2. Ocena cyklu życia LCA

2.1 Charakterystyka ogólna

Ocenę cyklu życia (LCA) definiuje się zgodnie z normą ISO 14040 [9] jako „technikę oceny aspektów środowiskowych i potencjalnych wpływów na środowisko w całym okresie życia wyrobu, czyli od kopalni do grobu”. Okres życia wyrobu zaczyna się już na etapie wydobycia i przetwarzania surowców mineralnych, z których powstanie wyrób; następnie obejmuje proces produkcji, dystrybucji i transportu, czas użytkowania oraz powtórnego użycia. Ostatnim etapem, kiedy wyrób nie nadaje się już do używania, jest jego recykling i unieszkodliwienie [10]. Dzięki temu metoda uwzględnia wszystkie czynniki potencjalnie wpływające na środowisko tj. emisję, zużycie energii, ilość i jakość wytwarzanych odpadów oraz użyte materiały i surowce. W metodyce LCA budynki są traktowane jako wyrób, czyli analiza powinna być przeprowadzona dla całego budynku. Należy wziąć pod uwagę wszystkie wyroby i procesy występujące podczas całego cyklu życia budynku [6]. Jednak, ze względu na dużą złożoność i czasochłonność przygotowywania wszystkich danych oraz brakiem niezbędnych informacji do przeprowadzenia rzetelnej analizy cyklu życia, często badania są realizowane jedynie dla materiałów budowlanych, bądź części budynku. W tym przypadku analiza obejmuje porównanie poszczególnych materiałów np. izolacyjnych, konstrukcyjnych, a także nośników energii na ich wytworzenie, takich jak gaz czy energia elektryczna pod kątem oddziaływania na środowisko. Do części budynku można zaliczyć kombinacje komponentów wykonanych w określonej technologii np. na przegrody zewnętrzne, okna czy systemy grzewcze [11].

2.2 Normy

Główne wymagania, zasady i strukturę stosowania oceny środowiskowej LCA oraz informacje o dokumentacji danych zostały zawarte w normach serii ISO 14000. W Tab. 2.1 zostały przedstawione wszystkie normy oraz ich zakres. Szersze omówienie treści norm ISO serii 14040–14043 można znaleźć w monografii Pikonia [10]. Europejski Komitet Normalizacyjny (CEN) uznał normy ISO 14040:2006 oraz ISO 14044:2006 za europejskie. Zostały przyjęte w Polsce jako PN-EN ISO 14040:2006 (U) i PN-EN ISO 14044:2006 (U) (pogrubione w Tabeli 2.1). Zastąpiły one normy: PN EN ISO 14040:2000, PN EN ISO 14041:2002, PN EN ISO 14042:2002 i PN EN ISO 14043:2002 [12].

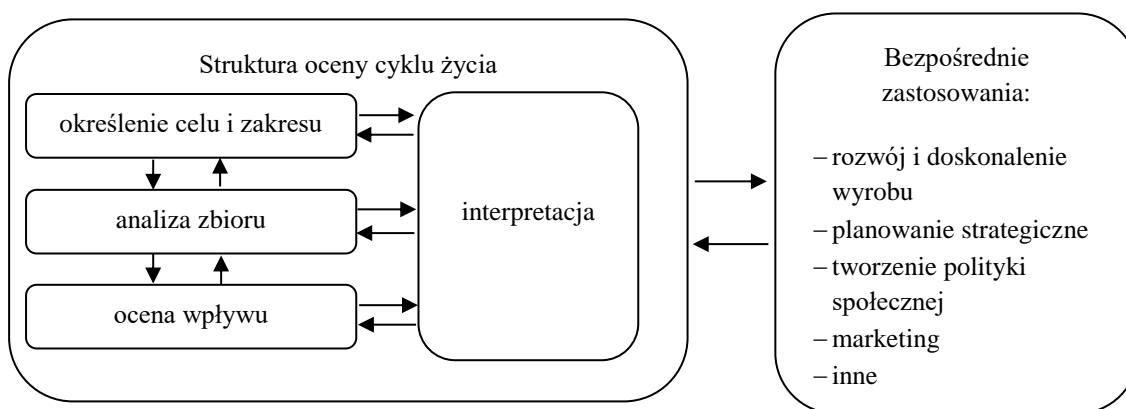
Tab. 2.1. Zestawienie norm serii ISO 14000 dotyczących LCA

Norma	Tytuł	Zakres
PN-EN ISO 14040:2006 (U) wersja uaktualniona PN-EN ISO 14040:2009	Zarządzanie środowiskowe – Ocena cyklu życia - Zasady i struktura	Opis zasad i struktury oceny cyklu życia (LCA), definicja pojęć
PN-EN ISO 14044:2006 (U) wersja uaktualniona PN-EN ISO 14044:2009	Zarządzanie środowiskowe - Ocena cyklu życia - Wymagania i wytyczne.	Wymagania i wytyczne dotyczące oceny cyklu życia (LCA), a także badania zbioru wejść i wyjść cyklu życia (LCI)
PN EN ISO 14040:2000 oraz wersja uaktualniona PN-EN ISO 14040:2006	Zarządzanie środowiskowe – ocena cyklu życia – Zasady i struktura	Ogólna struktura, zasady i wymagania dla prowadzenia i dokumentowania badań LCA, bez szczegółowych badań i techniki LCA
PN EN ISO 14041:2002	Zarządzanie środowiskowe – Ocena cyklu życia – Określenie celu i zakresu oraz analiza	Wymagania i procedury niezbędne do przygotowania i określania celu i zakresu LCA oraz wykonania, interpretacji i udokumentowania LCIA
PN EN ISO 14042:2002	Zarządzanie środowiskowe – Ocena cyklu życia – Ocena wpływu cyklu życia;	Wskazówki dotyczące LCIA, opis kluczowych cech i wewnętrznych ograniczeń LCIA, wymagania realizacji faz LCIA i zależności LCIA z innymi fazami LCA
PN EN ISO 14043:2002	Zarządzanie środowiskowe – Ocena cyklu życia – Interpretacja cyklu życia	Wymagania i zalecenia interpretacji cyklu życia w badaniach LCA lub LCI
PN EN ISO 14044:2006	Zarządzanie środowiskowe – Ocena cyklu życia – Wymagania i wytyczne	Wymagania i procedury niezbędne do oceny cyklu życia (LCA)
PKN-ISO/TR 14047:2006	Zarządzanie środowiskowe – Ocena wpływu cyklu życia – Przykłady stosowania ISO 14042	Przykłady przeprowadzenia oceny wpływu cyklu życia zgodnie z normą ISO 14042
ISO/TR 14048:2002	Zarządzanie środowiskowe – Ocena cyklu życia – Format dokumentowania danych	Wymagania struktury dokumentacji danych LCA i LCI
ISO/TR 14049:2000	Zarządzanie środowiskowe – Ocena cyklu życia – Przykłady stosowania ISO 14041 do określania celu i zakresu oraz analizy zbioru	Przykłady praktyk związanych z przeprowadzeniem analizy LCI jako sposobu spełnienia postanowień normy ISO 14041
ISO 14050:2010	Zarządzanie środowiskowe – Terminologia	Definicje i terminy stosowane w normach dotyczących zarządzania środowiskowego

2.3 Charakterystyka faz oceny środowiskowej cyklu życia budynków

Analiza LCA została podzielona na 4 fazy, których wzajemne powiązanie zostało przedstawione na Rys. 2.1:

- a) Faza określenia celu i zakresu LCA (ang. Goal and Scope definition),
- b) Faza analizy zbioru wejść i wyjść w cyklu LCI (ang. Life Cycle Inventory Analysis),
- c) Faza oceny wpływu cyklu życia LCIA (ang. Life Cycle Impact Assessment),
- d) Faza interpretacji rezultatów (ang. Life Cycle Interpretation).



Rys. 2.1. Schemat faz LCA [9]

W pierwszej fazie LCA należy określić cel i zakres działania. Jest to kluczowy etap, ponieważ determinuje całość analizy, ustala wybór techniki i jej szczegółowość. Cel analizy powinien jednoznacznie określać zamierzone zastosowanie, powody podjęcia badań oraz potencjalnego odbiorcę [9]. W przypadku budynków jednorodzinnych celem może być zmniejszenie obciążeń środowiskowych występujących w całym cyklu istnienia budynku i identyfikacja faz ich występowania, optymalizacja elementów konstrukcji i materiałów budowlanych pod kątem zmniejszenia oddziaływań na środowisko przy jednoczesnym zapewnieniu komfortu cieplnego użytkowników. Bezpośrednio z założonego celu wynika zakres badań, należy w nim określić m.in. takie informacje jak: funkcje wyrobu, jednostkę funkcjonalną, system wyrobu poddany analizie, granice systemu wyrobu, procedury alokacji, rodzaje wpływów i metodykę oceny wpływu, a następnie interpretację, wymagania w stosunku do jakości danych, założenia i wyłączenia [9], [13]. Głównymi funkcjami jakie spełniają budynki są: konstrukcyjna, użytkowa, osłonowa, higieniczna i estetyczna. Jednostkę funkcjonalną (JF) zgodnie z normą [9] definiuje się jako „ilościowy efekt systemu wyrobu stosowany jako jednostka odniesienia”. W przypadku budynków jednostką funkcjonalną, w zależności o typów analiz cyklu życia mogą być: materiały budowlane, kombinacje komponentów lub cały obiekt budowlany i proces jego konstrukcji [11]. Przy porównywaniu różnych wyrobów lub procesów, które spełniają tę samą funkcję, należy JF przyjąć taką samą dla wszystkich przypadków i określić przez tą funkcję. Dzięki temu będzie możliwe porównanie za pomocą JF różnych wyrobów lub procesów [6]. Na system wyrobu składa się zbiór materiałowo i energetycznie połączonych procesów jednostkowych, spełniających przynajmniej jedną określoną funkcję, czyli jego określenie polega na zidentyfikowaniu wszystkich operacji związanych z wyrobem i/lub działaniem. Natomiast zadaniem granic systemu jest określenie, które procesy jednostkowe należy uwzględnić w ocenie cyklu życia, a które można pominąć [14].

W fazie inwentaryzacji (LCI) gromadzone są dane konieczne do osiągnięcia danego badania. Polega to na zestawieniu danych wejściowych (ilość materiałów i energii wchodzącej do systemu) i wyjściowych (ilość emisji gazów, które opuszczają system) dla każdego procesu jednostkowego. Dane są oceniane pod kątem celu i zakresu analizy oraz czy jest konieczne zebranie dodatkowych danych. Jest to bardzo czasochłonny etap badań, ponieważ należy zgromadzić wszystkie dane, które są często trudne do uzyskania. Pomocne do tego celu mogą okazać się specjalistyczne programy, dysponujące bogatą bazą danych [14], [10]. W trakcie gromadzenia danych należy uwzględnić cały cykl istnienia wyrobu. W przypadku budynków ich okres życia składa się z wielu złożonych etapów, są to: wyrób, wnoszenie, użytkowanie i koniec cyklu życia. Pierwszy etap obejmuje: wydobycie i wytworzenie, transport oraz produkcję wyrobów (materiałów), potrzebnych do zbudowania obiektu. Drugi etap uwzględnia wnoszenie budynku, transport materiałów budowlanych oraz montaż instalacji. Kolejny etap obejmuje użytkowanie budynku, trwa on od momentu zasiedlenia przez użytkowników do podjęcia decyzji o likwidacji budynków, uwzględnia także czas remontów, napraw bądź wymiany elementów budynku. Ostatni etap zaczyna się od rozbiórki, wyburzenia, następnie pozostałości po budynku są przekazywane do składowiska odpadów lub poddawane recyklingowi [6], [11]. Na każdym z tych etapów należy zebrać informacje o wszystkich oddziaływaniach budynku na środowisko, czyli o rodzajach aspektów środowiskowych (kategoriach wpływu). Są to np. globalne ocieplenie, zakwaszenie, eutrofizacja, toksyczność wobec człowieka [11].

Celem kolejnego etapu (LCIA) jest ocena wyników analizy przeprowadzonej w poprzedniej fazie LCI. Polega na

określeniu zależności środowiskowych wszystkich wejść i wyjść objętych zakresem badań LCA oraz określeniu wielkości ich wpływu na środowisko [13]. Poszczególne wyniki LCI klasyfikuje się do odpowiednich kategorii wpływu na środowisko określonych przy użyciu różnych wskaźników np. Potencjału Globalnego Ocieplenia (GWP), Potencjału Zakwaszenia (AP), Potencjału Eutrofizacji (EP), Potencjału Toksyczności wobec człowieka (HTP). Zadaniem wskaźników kategorii wpływu jest odzwierciedlanie łącznej emisji lub wykorzystanie zasobów dla każdej kategorii wpływu. W trakcie fazy LCIA do poszczególnych klas uciążliwości są przyporządkowywane dane inwentaryzacyjne. Następnie są wyliczane wskaźniki wpływu środowisko dla każdej z klas uciążliwości. Dodatkowym etapem (opcjonalnym) jest obliczenie uniwersalnego wskaźnika wpływu [10].

Zgodnie z normą PN - EN ISO 14044:2009 [15] faza LCIA składa się z obowiązkowych i opcjonalnych elementów. Poniżej przedstawiono ich podział.

Elementy obowiązkowe:

- Wybór kategorii wpływu, wskaźników kategorii i modeli charakteryzowania,
- Przypisanie wyników LCI do poszczególnych kategorii wpływu (klasyfikacja),
- Obliczenie wartości wskaźnika kategorii (charakteryzowanie).

Elementy opcjonalne:

- Normalizowanie,
- Grupowanie,
- Ważenie,
- Analiza jakości danych.

Ostania faza obejmuje interpretację wyników przeprowadzonych analiz LCI i LCIA. Po wykonaniu interpretacji formułuje się końcowe wnioski, biorąc pod uwagę założony cel i zakres. W tej fazie należy również przedstawić wytyczne służące zmniejszeniu skutków środowiskowych i wyjaśnić ewentualne ograniczenia. Na tym etapie należy sporządzić raport, czyli kompletne i obiektywne sprawozdanie z badań. Przykładowe wyniki badań LCA budynków jednorodzinnych opisano w rozdziale 3.

3. Przykłady zastosowania środowiskowej oceny cyklu życia budynków jednorodzinnych

Środowiskowa ocena cyklu życia domów jednorodzinnych jest przedmiotem wielu badań naukowych. Poniżej opisano przykładowe prace związane z tą tematyką.

Badania śladu węglowego (ang. carbon footprint) dla niskoenergetycznego budynku jednorodzinnego we Włoszech przedstawiono w artykule Blenginięgo i in. [16]. W porównaniu z budownictwem tradycyjnym, gdzie dominujące wpływy środowiskowe występują na etapie eksploatacji budynku (związane z ogrzewaniem obiektu), w budynku niskoenergetycznym zostały one znacznie zredukowane (4 razy). Z kolei Monahan i Powell [17] porównali emisję CO₂, a dokładnej zawartości wcielonego węgla (ang. Embodied carbon) dla budynku o nowoczesnej konstrukcji ramowo-drewnianej z wypełnieniem izolacją z budynkiem o tradycyjnej konstrukcji drewnianej z okładziną z cegły oraz z budynkiem o konstrukcji ściany zewnętrznej składającej się z bloczków, izolacji i cegły. Dzięki zastosowaniu konstrukcji nowoczesnej drewnianej emisja CO₂ zmniejszyła się aż o 34%.

Kilka możliwych wariantów modernizacji budynku jednorodzinnego w Portugalii (ściany zewnętrzne oraz system ogrzewania) przeanalizowano w artykule Almeidy i in. [18]. Zastosowano meteorologię podaną w Annexie 56 programu IEA EBC (ang. International Energy Agency Energy in Buildings and Communities Programme) [19]. Głównym celem badań było porównanie kilku scenariuszy modernizacji pod względem nie tylko redukcji zużycia energii i emisji CO₂, ale wykorzystania odnawialnej energii. Analiza została przeprowadzona pod kątem ekologicznym, przy jednoczesnym zachowaniu opłacalności inwestycji. Najlepszą wydajność energetyczną i skuteczną redukcję emisji CO₂ uzyskano przy zastosowaniu pompy ciepła i paneli fotowoltaicznych. Stwierdzono również, że lepsze efekty zostaną uzyskane „po przejściu” na energię odnawialną niż przy dużej modyfikacji przegrody zewnętrznej, której koszty modernizacji są wysokie.

W artykule Moschetti i Brattebø [20] przeprowadzono studium przypadku oceny cyklu życia i kalkulacji kosztów cyklu życia w połączeniu z oceną wydajności energetycznej dla budynku jednorodzinnego w Norwegii. Celem badań była ocena 7 alternatywnych scenariuszy modernizacji budynku, które uwzględniały m.in. zwiększenie powierzchni użytkowej, modernizacje przegród zewnętrznych, wymianę okien i drzwi, remont łazienki, wprowadzenie systemu wentylacji z odzyskiem ciepła, wymianę instalacji centralnego ogrzewania oraz źródła ciepła. Scenariusze różniły się od siebie zastosowanymi urządzeniami systemu centralnego ogrzewania (grzejniki wodne, elektryczne, pompa ciepła, kocioł na drewno), a w niektórych przypadkach wykorzystano również technologie energii odnawialnej (panele fotowoltaiczne, system solarny). Jako wskaźnik oddziaływania na środowisko wybrano potencjał tworzenia efektu cieplarnianego GWP. Badania systemów ogrzewania pokazały różnice 50% i 32% odpowiednio dla zapotrzebowania na ciepło oraz globalnego ocieplenia najlepszego rozwiązania do najgorszego. Najniższą wartość wskaźnika GWP otrzymano dla rozwiązania, gdzie zastosowano pompę ciepła typu powietrze woda z grzejnikami wodnymi, systemem paneli fotowoltaicznych oraz systemem solarnym, a najwyższą dla systemu z elektrycznym ogrzewaniem podłogowym i grzejnikami elektrycznymi.

Wśród prac polskich autorów można wyróżnić monografię Lewandowskiej i in. [11], w której przeprowadzono ocenę cyklu życia dla dwóch modelowych budynków jednorodzinnych wykonanych w technologii murowanej i drewnianej zlokalizowanych w Polsce, w tym każdy budynek był analizowany jako konwencjonalny i pasywny obiekt. Głównym celem badań było „określenie konsekwencji środowiskowych występujących w całych cyklach życia (100 lat) rozważanych budynków, zidentyfikowanie głównych źródeł tego oddziaływania oraz wykazanie powiązań pomiędzy owym oddziaływaniem, a strukturą materiałową, konstrukcją i zapotrzebowaniem energetycznym budynków”. Badania obejmowały analizę aż 2200 procesów jednostkowych. Na podstawie przeprowadzonej oceny stwierdzono, że najwięcej negatywnych oddziaływań na środowisko, bo ponad 90% skumulowanego wskaźnika powstaje na etapie użytkowania wszystkich budynków. Zauważono także, że w budynkach pasywnych, pomimo 3,6 krotnie niższego zapotrzebowania energetycznego, wystąpiło wyższe oddziaływanie na środowisko niż w budynkach tradycyjnych. Wynika to z faktu, że wszystkie potrzeby energetyczne były pokrywane przy użyciu energii elektrycznej. W budynkach konwencjonalnych był to gaz, którego wyprodukowanie w zdecydowanie mniejszym stopniu (ponad 5 razy mniej) wpływa negatywnie na środowisko. Z kolei Borkowski [21] przeanalizował cykl życia czterech modeli budynków jednorodzinnych: drewnianego, tradycyjnego, pasywnego i ekologicznego o powierzchni użytkowej 84 m². W tym przypadku cykl życia budynków składał się z 3 faz: budowy, eksploatacji i likwidacji. Na podstawie przeprowadzonej analizy stwierdzono, że budynek pasywny w najmniejszym stopniu oddziałuje na środowisko.

W artykule Grygierka i in. [22] przeprowadzono analizę porównawczą śladu węglowego (potencjału tworzenia efektu cieplarnianego GWP) dla budynku jednorodzinnego o powierzchni 150 m² również zlokalizowanego w Polsce, w jednopokoleniowym cyklu życia (25 lat). Analiza była prowadzona dla dwóch typów konstrukcji: budynek wykonany z cegły i budynek w konstrukcji szkieletowej drewnianej oraz różnych typów źródeł ciepła – wzięto pod uwagę zarówno rozwiązania tradycyjne jak i energooszczędne. Badania wykazały, że pod względem ekonomicznym i ekologicznym lepszym rozwiązaniem są domy drewniane, jednak występuje w nich większa liczba godzin dyskomfortu cieplnego w przypadku braku systemu chłodzenia. Z punktu widzenia wskaźnika globalnego ocieplenia najlepszym rozwiązaniem źródła ciepła jest wybór pompy ciepła lub kotła na biomasę; w porównaniu z kotłem elektrycznym emisja gazów cieplarnianych może być nawet 4 razy niższa. W innej pracy Grygierka [6] przeprowadził wielokryterialną optymalizację zewnętrznego powłoki modelowych budynków jednorodzinnych przy zastosowaniu algorytmów inteligencji obliczeniowej. Wybrana została uproszczona metoda LCA, gdzie jako miernik oddziaływania na środowisko wykorzystany został, jak poprzednio, potencjał wskaźnik GWP. Badania wykazały znacznie większą emisję CO₂ powstałą w wyniku ogrzewania i chłodzenia budynku w porównaniu do wartości emisji wytworzonej przy produkcji zmienianych podczas optymalizacji materiałów budowlanych.

Szczegółową analizę możliwości wykorzystania LCA do oceny środowiskowej budynku jednorodzinnego o typowym rozwiązaniu projektowym przeprowadził w swojej rozprawie doktorskiej Adamczyk [14]. Celem pracy było opracowanie metody, umożliwiającej ocenę cyklu życia dowolnego obiektu budowlanego oraz pozwalającej na identyfikację tych faz istnienia obiektu, w których występowały największe obciążenia środowiskowe. Do analizy wybrano dom jednorodzinny o typowej budowie i powierzchni użytkowej 137 m². Do

badania wykorzystano program komputerowy SimaPro [23]. Autor wskazał główne procesy o największym oddziaływaniu na środowisko dla poszczególnych faz. W fazie wytworzenia były to procesy związane z pozyskiwaniem nośników energii potrzebnych do produkcji materiałów budowlanych, w fazie budowy były to roboty ziemne, zużycie energii przez urządzenia budowlane oraz wykonanie poszczególnych modułów budynku. W fazie użytkowej występowały największe obciążenia środowiskowe i były związane z ogrzewaniem i podgrzewaniem wody oraz z czasowym pogarszaniem się właściwości materiałów budowlanych. Fazy likwidacji nie uwzględniono w ocenę bilansu ekologicznego ze względu na zbyt odległy czas jej realizacji i brak możliwości oszacowania jakie będą korzyści środowiskowe z wykonanego recyklingu w technologiach jeszcze nie opracowanych. Przeprowadzono również optymalizację ekonomiczną i środowiskową przegrody zewnętrznej budynku, która umożliwiła obniżenie interwencji środowiskowych w fazie wytworzenia materiałów i wyrobów budowlanych oraz w fazie wznoszenia budynku, co spowodowało tzw. łączną korzyść środowiskową.

4. Podsumowanie

W powyższym przeglądzie literatury omówiono wyłącznie wybrane artykuły, jednak ich analiza pokazała, że wybór materiału konstrukcyjnego, czy systemu ogrzewania wpływa znacząco na emisję dwutlenku węgla do atmosfery. Uzyskany wynik zależy silnie od warunków klimatu zewnętrznego (wielkość energii na ogrzewanie/chłodzenie), dlatego wyniki w takich badaniach mają często charakter bardzo lokalny i w żaden sposób nie można ich uogólniać. Lepsze wyniki pod względem uzyskanego wskaźnika GWP dają budynki dobrze ocieplone (np. pasywne) bez klimatyzacji, jednak problemem pozostaje komfort cieplny, a raczej jego brak w okresie letnim.

Tematyka środowiskowej oceny cyklu życia domów jednorodzinnych cieszy dużym zainteresowaniem. Jednak, najwięcej badań z tego zakresu wykonuje się w instytutach badawczych i na uczelniach wyższych. Głównym ograniczeniem jest złożoność techniki i jej czasochłonność. Dodatkowym ograniczeniem jest wciąż uboga baza polskich materiałów posiadających deklarację środowiskową produktu (EPD) zgodną z PN-EN 15804+A2:2020-03 [24]. Praktycznie wszystkie programy komputerowe (zawierające bazy materiałów polskich i europejskich) wspomagające analizy należą do grupy programów komercyjnych płatnych. Wykonanie takiej oceny pozwala wybrać najlepszy wariant budynku pod względem oddziaływania na środowisko, dlatego powinna ona stać się, pomimo wspomnianych trudności, standardowym etapem projektowania budynku.

Podziękowanie

Praca była wspierana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach subwencji na badania.

Literatura

- [1] IPCC. Summary for Policymakers. In: Climate Change 2013: The Physical Science Basis; Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge, United Kingdom and New York, 2013.
- [2] Kiehl, J. T., Trenberth, K. E., Earth's Annual Global Mean Energy Budget; Bulletin of the American Meteorological Society, 78, s. 197–208, 2018.
- [3] Dostęp online: <https://www.europarl.europa.eu/news/pl/headlines/society/20180301STO98928/infografika-emisje-gazow-cieplarnianych-w-unii-europejskiej>, data dostępu: 20.11.2020 r.
- [4] Commission staff working document: Accompanying document to the proposal for a recast of the energy performance of building directive (2002/91/ec). Summary of the impact assessment; Brussels; 13-XI-2008; Dostęp online: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A52008SC2865>, data dostępu: 18.11.2020 r.
- [5] Raport GUS, Efektywność wykorzystania energii w latach 2005–2015, Wyd. GUS, Warszawa, 2017.
- [6] Grygierek, K. Optymalne kształtowanie zewnętrznej powłoki budynku metodami inteligencji obliczeniowej; Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2019.

- [7] IPCC, Climate Change 2014, Mitigation of Climate Change, 2014.
- [8] COP24. Cele i zobowiązania Polski, UE i świata na 2030 r. Instytut ochrony środowiska – państwowy instytut badawczy, 2019.
- [9] PN-EN ISO 14040: 2009, Zarządzanie środowiskowe - Ocena cyklu życia - Zasady i struktura; Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa, 2009.
- [10] Pikoń, K. Gospodarka Obiegu Zamkniętego w ujęciu holistycznym; Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, s. 75-91, Gliwice, 2018.
- [11] Lewandowska, A., Noskowiak, A., Paichrowski, G., Strykowski, W., Witczak, A., Środowiskowa ocena cyklu życia modelowych budynków drewnianych i murowanych jako przykład zastosowania techniki LCA; Instytut Technologii Drewna, Poznań, 2012.
- [12] Analiza cyklu Życia (Life Cycle Assessment – LCA) w projekcie LCAgri; Dostęp online: [http://lcagri.iung.pl/images/multimedia/prezentacje/Kije%C5%84ska_Analiza%20Cyklu%20C5%BBycia%20\(Life%20Cycle%20Assessment%20-%20LCA\)%20w%20projekcie%20LCAgri.pdf](http://lcagri.iung.pl/images/multimedia/prezentacje/Kije%C5%84ska_Analiza%20Cyklu%20C5%BBycia%20(Life%20Cycle%20Assessment%20-%20LCA)%20w%20projekcie%20LCAgri.pdf), data dostępu 18.11.2020
- [13] Samson-Bręk, I., Zastosowanie metody oceny cyklu życia lca do oszacowania wpływu na środowisko wytwarzania paliwa biogazowego do silników spalinowych; Archiwum Motoryzacji, 52(2), 2011.
- [14] Adamczyk, J., Wykorzystanie LCA (Life Cycle Assessment) do oceny środowiskowej budynku; Rozprawa Doktorska, Zielona Góra, 2005.
- [15] PN-EN ISO 14044:2009 Zarządzanie środowiskowe – Ocena cyklu życia – Wymagania i wytyczne; Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa, 2009.
- [16] Blengini, G., A., Di Carlo, T., The changing role of life cycle phases, subsystems and materials in the LCA of low energy buildings; Energy and Buildings, Nr 42, s. 869–880, 2010.
- [17] Powell, J.C., Monahan, J., An embodied carbon and energy analysis of modern methods of construction in housing: A case study using a lifecycle assessment framework; Energy and Building, 43, s.179-188, 2011.
- [18] Almeida, M., G., Ferreira, M., A., Rodrigues, A., Cost effective energy and CO₂ emissions optimization in building renovation – Annex 56 methodology and its application to a case study, Konferencja “CLIMA 2016 – 12th REHVA World Congress”, Maj 2016.
- [19] IEA Annex 56. Cost Effective Energy and Carbon Emissions Optimization in Building Renovation. Energy in Buildings and Communities; Dostęp online: Programme <http://www.iea-annex56.org/index.aspx>, data dostępu: 26.11.2020 r.
- [20] Moschetti, R., Brattebø, H., Combining life cycle environmental and economic assessments in building energy renovation project; Energies, Nr 10, 2017.
- [21] Borkowski, M., Ocena cyklu istnienia budynków jednorodzinnych na przykładzie wybranych rozwiązań materiałowo-konstrukcyjnych; Inżynieria i Budownictwo, nr 4, 2017.
- [22] Grygierek, K., Ferdyn-Grygierek, J., Gumińska, A., Baran, Ł., Barwa, M., Czerw, K., Gowik, P., Makselan, K., Potyka, K., Psikuta, A., Energy and Environmental Analysis of Single Family Houses Located in Poland; Energies, 2020.
- [23] SigmaPro; Dostęp online: <https://simapro.com/databases/>, data dostępu: 26.11.2020.
- [24] PN-EN 15804+A2:2020-03 Zrównoważenie robót budowlanych – Deklaracje środowiskowe wyrobu – Podstawowe zasady kategoryzacji wyrobów budowlanych; Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa, 2020.

Mikroplastik w środowisku- podstawowe metody separacji

Jagoda Worek¹, Anna Białas², Katarzyna Styszko³

¹Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława, adres email: jworek@agh.edu.pl

²Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, adres email: anbialas@agh.edu.pl

³Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, adres email: styszko@agh.edu.pl

Streszczenie

W połowie XX wieku rozpoczęła się masowa produkcja tworzyw sztucznych, która dynamicznie rośnie. Od lat 70. XX wieku można było zauważyć ich niekorzystny wpływ na środowisko, lecz szerokie zastosowanie oraz niskie koszty produkcji sprawiają, że nadal są intensywnie produkowane. Ze świata nauki dochodzi coraz więcej informacji o tym, że mikrocząstki pochodzące z tworzyw sztucznych znajdują się zarówno w środowisku wodnym, lądowym, jak i w powietrzu, co stanowi poważne zagrożenie dla organizmów żywych. Badania naukowe skupiają się głównie na zanieczyszczonych akwenach wodnych, a zwłaszcza na akwenach morskich. W artykule zebrano najnowsze informacje odnośnie produkcji tworzyw sztucznych na świecie (z podziałem na rodzaje polimerów oraz obszary geograficzne). Zebrano również informacje na temat najczęściej spotykanych tworzyw sztucznych w próbkach środowiskowych. Zgromadzono również informacje odnośnie sposobu pobierania próbek ze środowiska wodnego oraz z gleby. Przygotowano zestawienie podstawowych metod separacji mikroplastiku z próbek, takich jak przesiewanie, sortowanie, separacja gęstościowa, filtracja oraz trawienie substancji biologicznej (trawienie kwasowe, alkaliczne, utleniające i enzymatyczne).

Słowa kluczowe: mikroplastik, separacja mikroplastiku, próbki środowiskowe, ochrona środowiska

Abstract

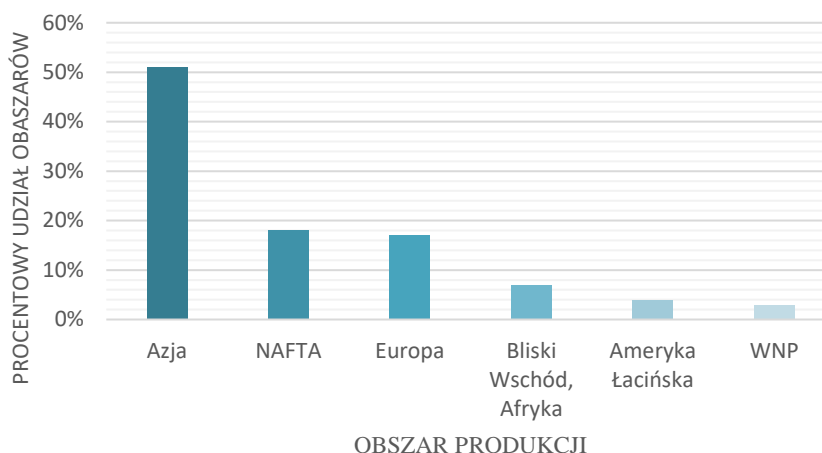
In the mid-twentieth century, mass production of plastics began and is growing rapidly. From the 1970s and the twentieth century, their negative impact on the environment could be noticed, but the wide application and low production costs mean that they are still intensively produced. More and more information is coming from the world of science that microparticles derived from plastics are present in the water, land and air environment, which poses a serious threat to living organisms. Scientific research focuses mainly on polluted water bodies, especially sea bodies. The article collects the latest information on the production of plastics in the world (broken down by types of polymers and geographical areas). Information was also collected on the most common plastics in environmental samples. Information was also gathered on how to take samples from the aquatic environment and soil. A list of basic methods of microplastic separation from samples was prepared, such as screening, sorting, density separation, filtration and digestion of biological substances (acid, alkaline, oxidative and enzymatic digestion).

Keywords: microplastic, microplastic separation, environmental samples, environmental protection

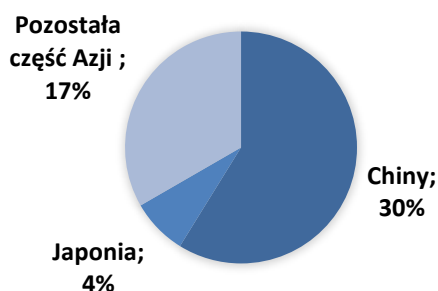
1. Wstęp

Pod koniec lat 40. XX wieku, rozpoczęła się masowa produkcja tworzyw sztucznych [1,2]. Od tego czasu, ze względu na bardzo szeroki zakres zastosowania, obserwowany jest stały wzrost ich produkcji. Działalność antropogeniczna, ma duży wpływ na środowisko naturalne. W tym przypadku pomimo poznania problemu już na początku lat 70 [3,4], szkodliwe konsekwencje wciąż rosną i nawet jeśli zostaną zatrzymane natychmiast, wywołane przez nie skutki będą trwać wieki. W 2018 r. światowa produkcja tworzyw sztucznych osiągnęła prawie 360 mln ton [5]. W samej Europie wyprodukowano 62 mln ton, jednak największym producentem jest Azja (Wykres 1-2)[5]. Należy jednak zaznaczyć, że statystyki obejmują: tworzywa termoplastyczne, poliuretany, tworzywa termoutwardzalne, elastomery, kleje, powłoki i materiały uszczelniające. Nie obejmują następujących włókien: PET, PP i poliakrylowych [5]. Różnorodne zastosowanie tworzyw sztucznych oraz niskie koszty produkcji sprawiają, że nie ma bardziej przyjaznych dla środowiska alternatyw mogących zastąpić je na masową

skalę. Dlatego można założyć, że ich produkcja nadal będzie dynamicznie wzrastać.



Rys 1. Procentowe zestawienie ilości produkowanych tworzyw sztucznych w zależności od obszaru (NAFTA-Stany Zjednoczone, Kanada Meksyk, WNP-Armenia, Azerbejdżan, Białoruś, Kazachstan, Kirgistan, Mołdawia, Tadżykistan, Turkmenistan, Uzbekistan, Rosja) [5]



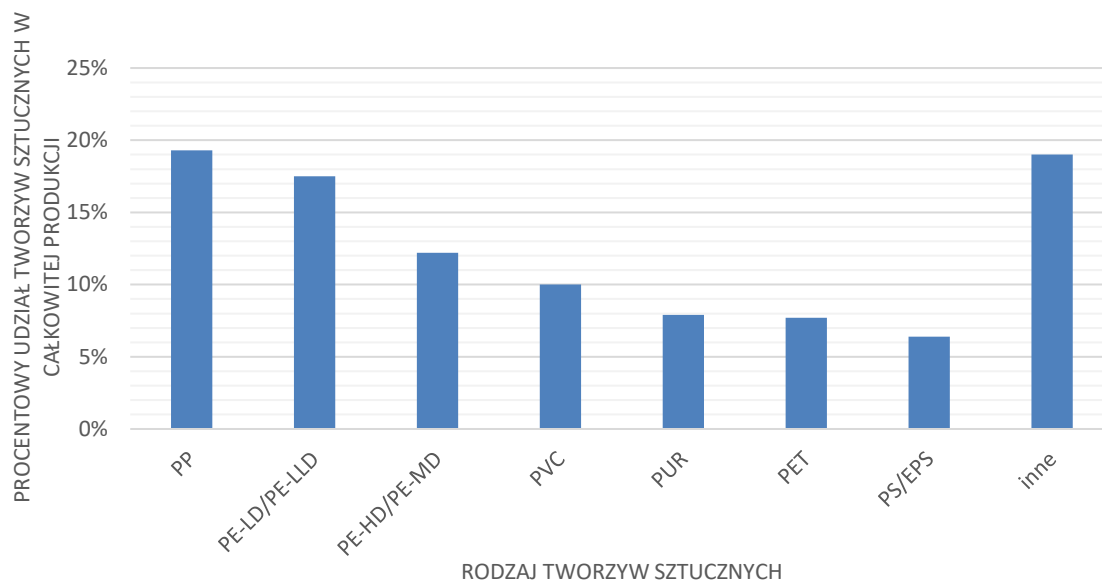
Rys 2. Procentowe zestawienie ilości produkowanych tworzyw sztucznych z poszczególnych rejonów Azji [5]

W ostatnim czasie społeczność naukowa i opinia publiczna zaczęła zwracać coraz większą uwagę na tzw. mikroplastik. Z definicji są to tworzywa sztuczne, których rozmiar nie przekracza 5 mm [6,7]. Mogą się składać zarówno z pierwotnych mikroplastików jak i wtórnych. Mikroplastiki pierwotne, są wytwarzane w postaci mikrogranulek, natomiast wtórne, pochodzą z większych fragmentów, które zostały zdegradowane i rozłożone w wyniku działania długotrwałych czynników fizycznych, chemicznych i biologicznych w środowisku [8]. Cząsteczki mikroplastiku wykryto na całym świecie [9] i we wszystkich ekosystemach morskich, w tym na powierzchniach mórz [10], w słupach wody [11], osadach przybrzeżnych, morskich i głębinowych [12,13] oraz w lodzie morskim na Arktyce [14]. Coraz częściej zaczyna się zwracać uwagę na akumulację mikroplastików w ekosystemach słodkowodnych, głównie w wodach jezior [15], rzekach [16] i osadach rzecznych [17]. Mikroplastiki są łatwo wchłaniane przez organizmy, potencjalnie stwarzając zagrożenie dla zdrowia i gromadząc się w łańcuchu pokarmowym [18]. Zobrazowano trwałość mikroplastiku, pochodzącego z wraku samolotu, zestrzelonego 60 lat wcześniej, który udało się znaleźć w szczątkach albatrosa. Na uwagę zasługuje fakt, iż samolot został zniszczony 9600 km dalej [19]. Można zauważyć, że badania nad mikroplastikiem w środowisku opierają się głównie na badaniu problemu w akwenach w wodnych. Znalezienie skutecznych metod zarówno w przypadku poboru próbek jak i ich separacji jest ważnym aspektem w celu oszacowania adekwatnej ilości mikrodrobin tworzyw sztucznych w środowisku.

2. Produkcja tworzyw sztucznych

2.1 Procentowy udział najczęściej występujących tworzyw sztucznych

Do najczęściej produkowanych tworzyw należą polipropylen, polietylen niskiej gęstości oraz polietylen wysokiej gęstości. Natomiast spośród najczęściej spotykanych form mikrodrobin tworzyw sztucznych, które występują w środowisku, można wymienić polietylen (PE), politereftalan etylenu (PET), polipropylen (PP), polistyren (PS), polichlorek winylu (PVC), nylon (PA), tworzywo akrylonitrylowo-butadienowo-styrenowe (ABS), kopolimery i mieszanki tworzyw sztucznych [20].



Rys 3. Procentowy udział poszczególnych tworzyw sztucznych w 2018 r. [5]

2.2 Zastosowanie tworzyw sztucznych

Głównymi segmentami zastosowań tworzyw wg typów polimerów są [5]:

- PP; Opakowania żywności, owijki na słodycze i przekąski, trwale przymocowane zamknięcia, pojemniki do mikrofal, rury, części samochodowe, banknoty,
- PE-LD / PE-LLD; Torby na zakupy wielokrotnego użytku, tacki, pojemniki, folia rolnicza, folia do pakowania żywności,
- PE-HD / PE-MD; Zabawki, butelki na mleko, butelki na szampony, rury, drobny sprzęt AGD,
- PVC; Ramy okien, wykładziny podłogowe, tapety, rury, izolacja kabli, węże ogrodowe, baseny ogrodowe,
- PUR; Izolacja budynków, materace i poduszki, pianka izolacyjna do lodówek,
- PET; Butelki na wodę, napoje gazowane, soki,
- PS / EPS; Opakowania do żywności (nabiał, ryby), izolacja budynków, sprzęt E&E, wewnętrzna izolacja w lodówkach, oprawki okularów,
- inne; Kołpaki do felg (ABS); światłowody (PBT); szkła okularowe, płyty na pokrycia dachowe (PC); ekrany dotykowe (PMMA); osłony kabli telekomunikacyjnych (PTFE); wiele innych tworzyw stosowanych w lotnictwie, implantologii chirurgii, membrany, uszczelki, lakiery i powłoki ochronne.

3. Źródła mikroplastiku w środowisku

Przegląd źródeł pierwotnych i wtórnych mikrodrobin plastiku w środowisku

Pierwotne źródła mikroplastiku [21]:

- produkty do higieny osobistej, zawierające mikrodrobiny plastiku do złuszczenia, ścierania,
- produkty medyczne np. pasta do zębów,
- płyny wiertnicze służące do poszukiwania ropy i gazu,
- przemysłowe materiały ściernie, np. papier ścierny,
- tworzywa przedprodukcyjne, odpady produkcyjne,
- regranulaty tworzyw sztucznych.

Wtórne źródła mikroplastiku [21]:

- ogólne zaśmiecanie, wysypywanie odpadów plastikowych,
- emisja z odpadów, wysypisk i zakładów recyklingu,
- uwolnienie tworzyw sztucznych podczas klęsk żywiołowych,
- ściółkowanie za pomocą tworzyw sztucznych,
- emisja włókien z tekstyliów syntetycznych,
- ścieranie opon samochodowych oraz klocków,
- ścieranie farb na bazie polimerów syntetycznych,
- papier powlekany tworzywem sztucznym lub laminowany,
- tworzywa, powstałe podczas ubytków statków rybackich i obiektów akwakultury,
- tworzywa utracone lub wyrzucone ze statków handlowych, łodzi rekreacyjnych, platform naftowych i gazowych.

4. Metody pobierania próbek środowiskowych do identyfikacji mikroplastiku

4.1 Próbkę z środowiska wodnego

W przypadku próbek ze środowiska wodnego, najczęściej pobierane są próbki z powierzchni wody, słupa cieczy, osadów lub organizmów żywych. Próbki pobierane są całkowicie, selektywnie lub o zmniejszonej objętości [22]. Próbki całkowite odnoszą się do próbek, w których cała objętość jest zachowywana, bez zmniejszania jej podczas procesu pobierania. Taki sposób poboru jest istotny, gdy nie można od razu zidentyfikować mikroplastiku wizualnie. Do najczęstszych przyczyn należy pokrycie frakcji nalotem czy osadem oraz zbyt mała ilość lub rozmiar fragmentów. Selektywne pobieranie próbek polega na bezpośrednim wydobyciu ze środowiska frakcji, które są rozpoznawalne gołym okiem jako tworzywo sztuczne. Ostatnim sposobem poboru próbek są próbki o zmniejszonej objętości. W tym przypadku objętość stanowi próbka zbiorcza, która jest zmniejszana podczas poboru. Zachowuje się wtedy tylko tę część próbki, która jest potrzebna do badań. Przykładem poboru próbki o zmniejszonej objętości jest filtrowanie dużych ilości wody przez sieci. Zbieramy tylko materiał, który na niej pozostał. Większość badań opiera się na poborze próbek z powierzchni wody, mniejszość ze słupa cieczy. Próbki z osadów pobiera się z plaży, linii brzegowej oraz z dna, za pomocą próbników [23, 24, 25]. W przypadku próbek z powierzchni wody używa się sieci neustonowych [23]. Należy tutaj zwrócić uwagę na rozmiar oczek w sieci, tak aby nie tracić najmniejszej frakcji mikroplastiku. Szerokość oczek siatek próbkujących wynosiła najczęściej 300–390 μm [24]. W przypadku próbek słupa wody, zastosowano sieci zooplanktonowe, najczęściej używane.

4.2 Próbkę gleby

Istnieje o wiele mniej badań w porównaniu do badań próbek wody, które skupiają się na analizie mikroplastiku w środowisku lądowym, a zwłaszcza w glebach. Wybór metody oraz miejsca poboru próbki zależy od przewidywań, w jakich miejscach może znajdować się zanieczyszczenie [26]. Strategie poboru próbek gleby wykonuje się zgodnie z normą ISO18400-102 [27]. Obejmuje ona hotspoty oraz systematycznie pobieranie próbki (siatka,

transekt, próbkowanie warstwowe, losowe) [28,29]. Obszar pobierania próbek oraz procedurę dokumentuje się szczegółowymi notatkami terenowymi i fotografiami [31]. Większość badań przeprowadzonych dla mikrodrobiny plastiku określa głębokość pobierania próbek 5-20 cm [30,31]. Poboru dokonuje się za pomocą laski (np. Egnera,) lub szpadli [32]. Próbkę zazwyczaj przechowywane w workach z folii aluminiowej [33]. Należy pamiętać o tym, by używać do poboru i przechowywania próbek przedmiotów, które nie zawierają tworzyw sztucznych, to samo tyczy się używanej odzieży ochronnej [34]. Następnie próbki gleby suszy się w piecu w 65 ° C przez dobę, a potem przesiewa z frakcji organicznych takich jak korzenie, kawałki drewna. Ilość cząstek mikroplastiku określa się w stosunku do suchej masy gleby[33].

5. Metody separacji mikroplastiku z próbek środowiskowych

5.1 Przesiewanie, sortowanie

Mikroplastiki można oddzielić od próbek za pomocą sita o różnych rozmiarach oczek. Można stosować przesiewanie na mokro i na sucho, jednak przesiewanie na mokro może być mniej efektywne przy oddzieleniu frakcji, ponieważ woda może sprawić, że fragmenty złączą się ze sobą [35]. W przypadku przesiewania na mokro wymagany jest długi czas płukania by odpowiednio oddzielić cząstki. Próbkę frakcjonującą przy użyciu stosów sit z wodą lub bez, by podzielić próbkę na mniejsze podfrakcje [35]. Należy zwrócić uwagę na czystość sit, by nie zanieczyszczać próbek. Przy stosowaniu szczotek, włókna z nich mogą przedostać się do próbek. Alternatywną opcją jest przepłukiwanie sit pod prąd oraz napowietrzanie [35]. Materiały zatrzymane na sicie są zbierane a następnie sortowane. Podczas ich sortowania, często określa się ich ilość oraz parametry (Tab 1). Ta metoda jest zwykle wdrażana w badaniach dotyczących tworzyw sztucznych, które można oddzielić na oko przez sita 1, 2 i 5 mm[22]. Używane mają zazwyczaj rozmiar od 0,038 do 5 mm [22].

Sortowanie wizualne ma swoje zalety, ponieważ nie używa się substancji chemicznych, można je zastosować do wielu typów próbek i cechuje się niskim kosztem, jednak jest obciążone błędem ludzkim. Sortowanie wizualne powinno być używane tylko do cząstek powyżej 500 µm [35].

5.2 Separacja gęstościowa

Tworzywa sztuczne mają różne gęstości, które są zależne od rodzaju polimeru, stężenia dodatków, a także zaadsorbowanych substancji. Może ona się znacząco różnić, między poszczególnymi typami plastików [Tab.1] [22]. Próbkę środowiskowe takie jak gleba, piasek czy osad mają zwykle znacznie większą gęstość niż większość polimerów, co sprawia, że separacja jest skuteczna. Średnie gęstości dla piasku lub osadów wynoszą około 2,65 g cm⁻³ [22]. Separacja lżejszych cząstek tworzyw sztucznych od cięższych frakcji środowiskowych odbywa się, za pomocą mieszania ich z nasyconymi roztworami soli. Najczęściej używaną solą jest NaCl [36]. Jest to substancja tania, nieszkodliwa dla środowiska oraz łatwo dostępna. Ma ona jednak nie tak wysoką gęstość by móc wyseparować cięższe tworzywa sztuczne jak np. PET oraz PCV [37]. Innym rozwiązaniem jest zastosowanie chlorku wapnia, który posiada nieco większą gęstość, jest tani oraz nietoksyczny, co sprawia, że może być dobrym zamiennikiem NaCl. Używa się również soli o większej gęstości takich jak NaI oraz ZnCl₂ [38]. Nie są one jednak przyjazne dla środowiska i ani dla bezpieczeństwa człowieka [38]. Co więcej chlorek jodu jest kosztowny i cechuje się właściwościami żrącymi i dużą toksycznością [38]. Kolejną substancją, którą można zastosować do separacji i która posiada największą gęstość jest poliwolframan sodu, lecz cechuje się on wysokim kosztem oraz toksycznością dla środowiska [39,40]. Mniej używaną solą jest (HCOOK), której gęstość wynosi 1,6 g/cm³. Jest ona stabilna i w miarę tania [41,42]. Po połączeniu próbki z danym nasyconym roztworem soli, taką mieszaninę wytrząsa się (ręcznie, na mieszadle magnetycznym lub napowietrza) przez pewien czas (30s-2h) [43,44], a następnie odstawia do rozdzielu (do 24h) [45]. Można taką próbkę również pozostawić do samoistnego rozdzielu dzięki grawitacji. Roztwór z osadu wraz z unoszącą się frakcją zlewa się w celu dalszej analizy. W niektórych przypadkach należy wykonać kilkukrotną separację, która również pozwala otrzymać większą frakcję mikroplastiku [45].

Tab. 1 Zestawienie materiałów tworzyw sztucznych i ich gęstości [22]

Typ polimeru	Gęstość cm ³ /g
polietylen	0.917-0.965
polipropylen	0.9-0.91
polistyren	1.04-1.1
poliamid	1.02-1.05
poliester	1.24-2.3
akryl	1.09-1.2
polioksymetylen	1.4-1.61
polichlorek winyłu	1.16-1.58
poliakrylan metylu	1.17-1.2
politereftalan etylenu	1.37-1.45
alkid	1.24-2.1
poliuretan	1.2

5.3 Filtracja

Tworzywa sztuczne, zawarte w roztworze z nad osadu są rozdzielane na filtrach. Na filtrach można bezpośrednio rozdzielać próbki o łatwej matrycy np. próbki wody z niewielką ilością substancji organicznych. Próbki ścieków mogą również zostać uwzględnione w tej kategorii w tym ścieki oczyszczone trzeciorzędnie lub woda z recyklingu. Zazwyczaj do tego celu używa się filtrów, które są wspomagane próżnią [35]. Często używane są filtry Buchnera. Wielkość porów w wymienionych filtrach jest bardzo różna. Zazwyczaj mieści się w przedziale od 1-2 μm (Al_2O_3), ale mogą też osiągać rozmiary 5 μm (srebro, silikon) [35]. Jeśli w roztworze znajdują się większe frakcje cząsteczek, przed przystąpieniem do sączenia można je przesiać przez sito o rozmiarze 500 μm [48,49]. Należy zwrócić uwagę na to by nie zanieczyścić próbek przez używanie przyrządów z tworzyw sztucznych, mogących zawierać zanieczyszczenia, okrycia wierzchniego z dodatkiem tworzyw sztucznych oraz rękawic nylonowych. Należy zabezpieczać sączone próbki, przykładowo nakładając na nie folię aluminiową. W celu sprawdzenia czy próbki nie zostały zanieczyszczone w laboratorium należy przygotować próbkę kontrolną [22].

5.4 Usuwanie pozostałości biologicznej

Substancje organiczne można usunąć na dwa sposoby. Pierwszym sposobem jest identyfikacja zanieczyszczeń gołym okiem i ich eliminacja np. kawałki drewna, kamienie. Drugim sposobem jest potraktowanie próbki odpowiednią substancją, która doprowadzi do jej rozpuszczenia. Trawienie może obejmować miękkie tkanki flory i fauny lub biofilmów utworzonych na mikroplastiku, co może utrudniać ich identyfikację.

5.4.1 Trawienie kwasowe

W celu eliminacji substancji biologicznej najczęściej stosuje się takie kwasy jak azotowy (HNO_3), solny (HCl), nadchlorowy (HClO) [50,51,52]. Badania dowodzą, że te substancje są w stanie usunąć niepożądany materiał w bardzo zadowalający sposób (94-98%). Jednak mogą one w znaczącym stopniu spowodować degradację polimerów. Wraz ze wzrostem temperatury procesu oraz stężenia kwasu, prawdopodobieństwo uszkodzenia frakcji mikroplastiku rośnie [53]. Przykładowo, ogrzewanie próbki w kwasie azotowym przyspieszyło 26-krotnie proces rozkładu substancji biologicznej, lecz uszkodziło także niektóre polimery [54]. Kwas solny (HCl) nie eliminuje całej materii organicznej, w przypadku zastosowania większego stężenia 37% w temperaturze 25 °C

powoduje topienie się niektórych tworzyw sztucznych np. PET [52]. Użycie mieszaniny kwasu azotowego oraz nadchlorowego (69% HNO₃ i 70% HClO₄) spowodowało poważne uszkodzenie większej ilości tworzyw sztucznych np. elastomerów gumowych opon, PA, PU [52]. Używanie kwasów w celu usunięcia materiału biologicznego jest ryzykowne i może prowadzić do niedoszacowania mikrodrobin plastiku w próbkach środowiskowych.

5.4.2 Trawienie alkaliczne

Do trawienia alkalicznego zazwyczaj stosuje się zasadę sodową i potasową (NaOH, KOH). Wydajność usunięcia materiału biologicznego w przypadku zastosowania 1M NaOH wynosi 90% [50], a wraz ze wzrostem stężenia substancji i podgrzania próbki ta wydajność rośnie. W przypadku KOH, roztwór 10M jest w stanie w 100% wyeliminować substancję organiczną [55]. Trawienie alkaliczne stosuje się szczególnie w celu usunięcia tkanek zwierzęcych np. tkanek ryb [51]. Jednak jak w przypadku kwasów, stosowanie trawienia alkalicznego może powodować odbarwienie oraz degradację tworzyw sztucznych jak np. poliwęglan, PET czy PCV [56,57]. Dzieje się tak zwłaszcza przy wyższych stężeniach oraz przy podgrzewaniu próbki. To trawienie może również prowadzić do niedoszacowania mikrodrobin tworzyw sztucznych w próbkach.

5.4.3 Trawienie utleniające

Najbardziej powszechnym utleniaczem stosowanym do trawienia materiału biologicznego jest nadtlenek wodoru (H₂O₂). Stosowanie nadtlenku wodoru o stężeniu 30% oraz ogrzewanie, pomaga w zadowalający sposób usunąć materiał biologiczny [58]. Jednak długotrwałe ogrzewanie w wyższych temperaturach (powyżej 60°C) oraz stosowanie wysokich stężeń może przyczynić się do kurczenia oraz utraty pigmentu, co może zakłócać identyfikację mikroplastiku [51].

Reakcja z odczynnikiem Fentona

Usuwanie materiału biologicznego za pomocą nadtlenku wodoru jest wydajne przy wysokich jego stężeniach oraz gdy próbka jest podgrzewana. Jednak jak już wcześniej wspomniano może to powodować odbarwienie niektórych tworzyw sztucznych oraz ich skurcz. Alternatywne podejście polega na przeprowadzeniu trawienia w obecności katalizatora żelazowego (Fe²⁺) [35]. Służy to obniżeniu temperatury reakcji. Dzięki temu próbki nie trzeba ogrzewać, a stężenie używanego utleniacza jest niższe (10%). Obróbka w niższych temperaturach zachowuje słabsze polimery, zapewniając większą dokładność odzysku mikroplastiku [35]. Co więcej metoda okazała się skuteczna podczas pracy z matrycami złożonymi i bogatymi w organiczne substancje [35]. Jednak w przypadku reakcji z odczynnikiem Fentona należy używać łaźni lodowej w celu utrzymania odpowiedniej temperatury, co może nieco komplikować proces. Takie trawienie może również spowodować odbarwienie PE i PA [59].

5.4.4 Trawienie enzymatyczne

Trawienie enzymatyczne zostało wprowadzone jako alternatywa do bardziej inwazyjnych sposobów (kwasowe, zasadowe, enzymatyczne). Stosowanie takiego trawienia nie wpływa negatywnie na tworzywa sztuczne zawarte w próbce [81,84]. Często używanym enzymem jest Proteinaza K. W przypadku próbki wody, skuteczność eliminacji szczątków fauny i flory wynosiła 88,9 +/- 1,5% [50]. Jednak w przypadku takiej eliminacji materiału biologicznego, trzeba mieć fachową wiedzę, aby dopasować konkretny enzym do substancji biologicznej w matrycy [61]. Co więcej takie trawienie jest słabsze, więc często przebiega wieloetapowo, a koszt enzymów jest znaczący. W przypadku Proteinazy K nie usuwa ona takich substancji biologicznych jak muszle, pancerze oraz fragmenty drewna.

6. Podsumowanie

Na czele światowych producentów tworzyw sztucznych stoi Azja, która wyprodukowała ich ponad 50% w 2018 r. a Chiny są odpowiedzialne za produkcję blisko 60% z nich. Do trzech najczęściej produkowanych tworzyw należy polipropylen, polietylen niskiej gęstości oraz polietylen wysokiej gęstości. W przypadku najczęściej identyfikowanych mikrodrobin tworzyw sztucznych w środowisku, znajdują się polietylen (PE), politereftalan etylenu (PET), polipropylen (PP). Mikroplastik w środowisku ma dwojakie pochodzenie tj. pierwotne oraz

wtórne. Jako pierwotne można zaliczyć przykładowo produkty higieniczne zawierające mikrodrobiny plastiku do zluszczenia, ścierania. Mikroplastiki wtórne pochodzą z degradacji tworzyw sztucznych w środowisku np. ze ścierania znaków poziomych z jezdni. Analiza mikroplastiku w środowisku, opiera się głównie na analizie akwenów wodnych, mniej jest badań odnoszących się do analizy zanieczyszczenia w próbkach gleby czy powietrza. W przypadku próbek ze środowiska wodnego, są one najczęściej pobierane z powierzchni wody, słupa cieczy, osadu lub z organizmów żywych. Występują trzy metody poboru próbek tj. pobór próbki całkowitej, selektywnej lub o zmniejszonej objętości. W przypadku próbek z powierzchni wody używa się sieci neustonowych natomiast przy próbkach słupa wody, zastosowano sieci zooplanktonowe. Gdy mamy do czynienia z próbkami gleby, wybór metody oraz miejsca poboru próbki zależy od przewidywań, w jakich miejscach może znajdować się zanieczyszczenie. Głównie wykorzystuje się w tym celu normę ISO18400-102. Należy pamiętać, że pobieranie próbek oraz procedurę dokumentuje się zawsze notatkami terenowymi i fotografiami. Do głównych metod separacji mikroplastiku z próbek środowiskowych należą przesiewanie, sortowanie, separacja gęstościowa, filtracja oraz trawienie substancji biologicznej. W celu przesiania próbek używa się szeregu sit o różnych rozmiarach oczek. Wskazane jest przesiewanie próbek na sucho by uniknąć zlepiania się cząsteczek. Używa się zazwyczaj sit o średnicy oczka od 0,038 do 5 mm. Do podziału mikrodrobin tworzyw sztucznych stosuje się wizualną separację gołym okiem lub jeśli cząstki są poniżej 500 μm używa się różnego rodzaju mikroskopów. Separacja gęstościowa służy do rozdzielenia lekkich tworzyw sztucznych od cięższych materiałów biologicznych. Najczęściej stosowaną solą jest nasycony roztwór NaCl, który jest dostępny oraz tani. Przez swoją gęstość nie zapewnia on jednak dobrej separacji cięższych tworzyw sztucznych. W tym celu można zastosować CaCl_2 , który posiada większą gęstość, jest również nietoksyczny oraz tani. W celu rozdzielenia gęstościowego stosuje się również ZnCl_2 i PCV lecz mają one negatywny wpływ na środowisko lub są drogie. Można również w tym celu użyć HCOOK. Górną warstwę po separacji przesącza się zazwyczaj przez sączki pod próżnią. Rozmiar porów sączków mieści się w przedziale od 1-5 μm . Do usuwania materiału biologicznego z matrycy służy trawienie chemiczne (kwasowe, alkaiczne, utleniające) lub enzymatyczne. W przypadku trawienia kwasowego najczęściej używa się HNO_3 , HCl i HClO. W przypadku trawienia alkalicznego często stosuje się NaOH oraz KOH, a w przypadku trawienia utleniającego H_2O_2 . Do trawienia enzymatycznego używa się Proteinazy K. Przy trawieniu chemicznym należy uważać na stężenie używanych substancji oraz temperaturę, w której następuje proces. Zbyt wysokie stężenie i zbyt wysoka temperatura może doprowadzić do degradacji, odbarwienia lub kurczenia tworzyw sztucznych. W przypadku zastosowania trawienia enzymatycznego proces przebiega wieloetapowo i jest kosztowny. Alternatywą dla tych procesów trawienia jest zastosowanie reakcji Fentona, która w łagodniejszych warunkach pozwala na zadowalającą eliminację materiału biologicznego. Należy jednak zwrócić uwagę na chłodzenie próbki podczas procesu.

Podziękowanie

Praca finansowana w ramach subwencji AGH nr 16.16.210.476.

Literatura

- [1] A.B. Strong, *Plastics: Materials and Processing*, 3 edition, Prentice Hall; New Jersey, 2006
- [2] A. Dehaut, L. Hermabessiere, G. Duflos, *Current Frontiers and Recommendations for the Study of Microplastics in Seafood*; *TrAC;Trends Anal. Chem.*;116: 349–359, 2019
- [3] E.J Carpenter, S.J Anderson, G.R Harvey, H.P Miklas, B. P. Bradford, *Polystyrene spherules in coastal waters*; *Science*; 178: 749–750,1972
- [4] J.B Colton, F.D Knapp, B.R Burns, *Plastic particles in surface waters of the Northwestern Atlantic*; *Science*; 185:491–497, 1974
- [5] *Plastics Europe Market Research Group (PEMRG), Conversion Market & Strategy GmbH, Plastics - the Facts*, 2019
- [6] A. L Andrady, *Microplastics in the marine environment*; *Mar Pollut Bull.*; 62:1596–605.2, 2011

-
- [7] V. Hidalgo-Ruz, L. Gutow, R.C Thompson, M. Thiel, Microplastics in the marine environment: a review of the methods used for identification and quantification; *Environ Sci Technol.*; 46:3060–75.3, 2012
- [8] S. Y. Zhao, L. X. Zhu, D. J Li, Microplastic in three urban estuaries; *China Environmental Pollution*; 206: 597–604, 2015
- [9] J.A Ivar do Sul, M.F. Costa, The present and future of microplastic pollution in the marine environment; *Environ Pollut*; 185: 352–64, 2014
- [10] A. Isobe, K. Uchida, T. Tokai, S. Iwasaki, East Asian seas: a hot spot of pelagic microplastics; *Mar Pollut Bull.*; 101: 618–23, 2015
- [11] K. Enders, R. Lenz, C.A. Stedmon, T. G Nielsen, Abundance, size and polymer composition of marine microplastics $\geq 10\mu\text{m}$ in the Atlantic Ocean and their modelled vertical distribution; *Mar Pollut Bull.*; 100: 70–81, 2015
- [12] J.H Dekiff, D. Remy, J. Klasmeier, E. Fries, Occurrence and spatial distribution of microplastics in sediments from Norderney; *Environ Pollut.*; 186: 248–56, 2014
- [13] R.W Obbard, S. Sadri, Y.Q Wong, A. A Khitun, I. Baker, R. C Thompson, Global warming releases microplastic legacy frozen in Arctic Sea ice; *Earth's Futur.*; 2:315–20, 2014
- [14] C.M Free, O.P Jensen, S.A Mason, M. Eriksen, N.J Williamson, B. Boldgiv, High-levels of microplastic pollution in a large, remote, mountain lake; *Mar Pollut Bull.*; 85: 156–63.21, 2014
- [15] H.K Imhof, N.P Ivleva, J. Schmid, R. Niessner, C. Laforsch, Contamination of beach sediments of a subalpine lake with microplastic particles; *Curr Biol.*; 23:R867–8.24, 2013
- [16] A. Lechner, H. Keckeis, F. Lumesberger-Loisl, B. Zens, R. Krusch, M. Tritthart, The Danube so colourful: a potpourri of plastic litter outnumbers fish larvae in Europe's second largest river; *Environ Pollut.*; 188:177–81.25, 2014
- [17] S. Klein, E. Worch, TP. Knepper, Occurrence and spatial distribution of microplastics in river shore sediments of the Rhine-Main area in Germany. *Environ. Sci. Technol.*; 49:6070–6.27, 2015
- [18] V. Hidalgo-Ruz, L. Gutow, R.C. Thompson, M. Thiel, Microplastics in the marine environment: a review of the methods used for identification and quantification; *Environ. Sci. Technol.*; 46, 3060–307, 2012
- [19] K.R. Weiss, U.L. McFarling, R. Loomis, Plague of plastic chokes the seas; *Los Angeles Times*; 2006
- [20] M. Eriksen, L.C.M. Lebreton, H.S. Carson, Plastic pat at sea; *PLoS One*; 12,e111913, 2014
- [21] K. Duis and A. Coors, Microplastics in the aquatic and terrestrial environment: sources (with a specific focus on personal care products), fate and effects; *Environ Sci Euro*; 2, 2016
- [22] V. Hidalgo-Ruz, L. Gutow, R. C. Thompson, M. Thiel, Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification; *Environ. Sci. Technol.*; 46, 6, 3060–3075, 2012
- [23] Guidance on monitoring of marine litter in European seas. A guidance document within the common implementation strategy for the Marine Strategy Framework; Directive. Ispra: European Commission, Joint Research Centre, MSFD Technical Subgroup on Marine Litter; European Commission, 2013
- [24] V. Hidalgo-Ruz, L. Gutow, R.C. Thompson, M. Thiel, Microplastics in the marine environment: a review of the methods used for identification and quantification; *Environ Sci Technol* ;46:3060–3075, 2012
- [25] A. Vianello, A. Boldrin, P. Guerriero, V. Moschino, R. Rella, A. Sturaro, Microplastic particles in sediments of Lagoon of Venice, Italy: first observations on occurrence, spatial patterns and identification; *Estuar Coast Shelf Sci* 130:54–61, 2013
- [26] J.N. Möller, M.G.J. Löder, C. Laforsch. Finding Microplastics in Soils: A Review of Analytical Methods; *Environ. Sci. Technol.*; 54, 2078–2090, 2020.

-
- [27] ISO 18400-102. Soil Quality—Sampling—Part 102: Selection and Application of Sampling Techniques; Technical Report; International Organization for Standardization; Geneva, Switzerland, 2017
- [28] S. Piehl, A. Leibner, M.G.J. Löder, R. Dris, C. Bogner, C. Laforsch, Identification and quantification of macro- and microplastics on an agricultural farmland; *Sci. Rep.*; 8, 1–9, 2018
- [29] F. Corradini, P. Meza, R. Eguiluz, F. Casado, E. Huerta-Lwanga, V. Geissen, Evidence of microplastic accumulation in agricultural soils from sewage sludge disposal; *Sci. Total Environ.*; 671, 411–420, 2019
- [30] M. Liu, S. Lu, Y. Song, L. Lei, J. Hu, W. Lv, W. Zhou, C. Cao, H. Shi, X. Yang.; Microplastic and mesoplastic pollution in farmland soils in suburbs of Shanghai, China; *Environ. Pollut.*; 242, 855–862, 2018
- [31] C. S. Witzig, C. Földi, K. Wörle, P. Habermehl, M. Pittroff, Y.K. Müller, T. Lauschke, P. Fiener, G. Dierkes, K. Freier; When Good Intentions Go Bad—False Positive Microplastic Detection Caused by Disposable Gloves; *Environ. Sci. Technol.*; 54, 19, 12164–12172, 2020
- [32] W. Qiang, S. Yingzhe, L. Guining, D. Zhi, Y. Hua, Soil microplastic pollution in an e-waste dismantling zone of China Bingwen Chaia.; *Waste Magnament* , 2020
- [33] Daniela Thomas, Berit Schütze, W. M. Heinze and Z. Steinmetz, Sample Preparation Techniques for the Analysis of Microplastics in Soil – A Review; *Sustainability*, 2020
- [34] A. L. Lusher, K. Munno, L. Hermabessiere, S. Carr. Isolation and Extraction of Microplastics from Environmental Samples: An Evaluation of Practical Approaches and Recommendations for Further Harmonization, *PubMed*, 2020
- [35] J.S. Hanvey, P.J. Lewis, J.L. Lavers, N.D. Crosbie, A Review of Analytical Techniques for Quantifying Microplastics in Sediments; *Anal. Methods*, 9(9); 1369–1383, 2017
- [36] J. Sánchez-Nieva, J.A. Perales, J.M. González-Leal, E. E. Rojo-Nieto, A new Analytical Technique for the Extraction and Quantification of Microplastics in Marine Sediments Focused on Easy Implementation and Repeatability; *Anal. Methods*. 9(45); 6371–6378, 2017
- [37] J. Frias, E. Pagter, R. Nash, I. O'Connor, Standardised Protocol for Monitoring Microplastics in Sediments; *JPI-Oceans BASEMAN project.*, 2018
- [38] P.L. Corcoran, M.C. Biesinger, M. Grifi, Plastics and Beaches: A Degrading Relationship; *Mar. Pollut. Bull.*; 58(1); 80–84, 2009
- [39] P.L. Corcoran, Benthic Plastic Debris in Marine and Freshwater Environments; *Environ. Sci.; Processes Impacts.*; 17; 1363–1369, 2015
- [40] X. Xiong, K. Zhang, X. Chen, H. Shi, Sources and Distribution of Microplastics in China's Largest Inland Lake – Qinghai Lake; *Environ. Pollut.*; 235; 899–906, 2018
- [41] K. Zhang, J. Su, X. Xiong, X. Wu, Microplastic Pollution of Lakeshore Sediments from Remote Lakes in Tibet Plateau, China; *Environ. Pollut.*; 219; 450–455, 2016
- [42] R. C. Thompson, Y. Olsen, R.P. Mitchell, A. Davis, S.J. Rowland, A.W.G. John, D. McGonigle, A.E. Russell, Lost at sea: where is all the plastic?; *Science*; 304, 838, 2004
- [43] M. S. Reddy, S. Basha, S. Adimurthy, G. Ramachandraiah, Description of the small plastics fragments in marine sediments along the Alang-Sosiya ship-breaking yard, India; *Estuarine, Coastal Shelf Sci.*; 68, 656–660, 2006
- [44] R.R. Hurley, A.L. Lusher, M. Olsen, L. Nizzetto, Validation of a Method for Extracting Microplastics from Complex, Organic-Rich, Environmental Matrices; *Environ. Sci. Technol.*; 52(13): 7409–7417, 2018
- [45] A. Isobe, N.T. Buenaventura, S. Chastain, S. Chavanich, An Interlaboratory Comparison Exercise for the Determination of Microplastics in Standard Sample Bottles; *Mar. Pollut. Bull.*; 146: 831–837, 2019
- [46] G. Renner, T.C. Schmidt, J. Schram, Analytical Methodologies for Monitoring Micro(nano)plastics: Which Are Fit for Purpose?; *Current Opinion in Environmental Science & Health*; 1: 55–61, 2018

-
- [47] A. Collignon, J.-H. Hecq, F. Glagani, P. Voisin, Neustonic Microplastic and Zooplankton in the North Western Mediterranean Sea; *Mar. Pollut. Bull.*; 64, 861–864, 2012
- [48] M. Claessens, S.D. Meester, L.V. Landuyt, K.D. Clerck, C.R. Janssen, Occurrence and distribution of microplastics in marine sediments along the Belgian coast; *Mar. Pollut. Bull.*; 62, 2199–2204, 2011
- [49] M. Cole, H. Webb, P.K. Lindeque, E.S. Fileman, 'Isolation of Microplastics in Biota-Rich Seawater Samples and Marine Organisms; *Sci. Rep.*; 4: 4528, 2014
- [50] A. Karami, A. Golieskardi, C.K. Choo, N. Romano, A High Performance Protocol for Extraction of Microplastics in Fish; *Sci. Total Environ.*; 578; 485–494, 2017
- [51] K. Enders, R. Lenz, S. Beer, C.A. Stedmon, Extraction of Microplastic From Biota: Recommended Acidic Digestion Destroys Common Plastic Polymers; *ICES J. Mar. Sci.*; 74(1): 326–331, 2017
- [52] Q. Qiu, Z. Tan, J. Wang, J. Peng, 'Extraction, Enumeration and Identification Methods for Monitoring Microplastics in the Environment; *Estuarine, Coastal Shelf Sci.*; 176: 102–109, 2016
- [53] K. Munno, P.A. Helm, D.A. Jackson, C. Rochman, A. Sims, Impacts of Temperature and Selected Chemical Digestion Methods on Microplastic Particles; *Environ. Toxicol. Chem.*; 37(1): 91–98, 2018
- [54] A.I. Catarino, R. Thompson, W. Sanderson, T.B. Henry, Development and Optimization of a Standard Method for Extraction of Microplastics in Mussels by Enzyme Digestion of Soft Tissues: Standard Method for Microplastic Extraction from Mussels, *Environ. Toxicol. Chem.*; 36: 947–951, 2017
- [55] R.R. Hurley, A.L. Lusher, M. Olsen, L. Nizzetto, Validation of a Method for Extracting Microplastics from Complex, Organic-Rich, Environmental Matrices, *Environ. Sci. Technol.*; 52(13): 7409–7417, 2018
- [56] A. Dehaut, A.L. Cassone, L. Fre`re, L. Hermabessiere, Microplastics in Seafood: Benchmark Protocol for their Extraction and Characterization; *Environ. Pollut.*; 215: 223–233, 2016
- [57] J.C. Prata, J.P. Costa, A.V. da Girao, I. Lopes, Identifying a Quick and Efficient Method of Removing Organic Matter Without Damaging Microplastic Samples; *Sci. Total Environ.*; 686: 131–139, 2019
- [58] J.D. O'Connor, A.M. Mahon, A.F. Ramsperger, B. Trotter, Microplastics in Freshwater Biota: A Critical Review of Isolation, Characterization, and Assessment Methods; *Global Challenges*; 1800118, 2019
- [59] L.W. Friesen, M.E. von Granberg, M. Hasseløv, G.W. Gabrielsen, K. Magnusson., An Efficient and Gentle Enzymatic Digestion Protocol for the Extraction of Microplastics from Bivalve Tissue'; *Mar. Pollut. Bull.*; 142; 129–134, 2019
- [60] M.G. Lou`der, H.K. Imhof, M. Ladehoff, L.A. Louschel, Enzymatic Purification of Microplastics in Environmental Samples; *Environ. Sci. Technol.*; 51(24); 14283–14292, 2017

Badanie zasobnika ciepła wykorzystującego stały materiał akumulacyjny. Analiza przypadku dla poeksploatacyjnego szybu kopalni

Jakub Ochmann¹, Konrad Kołodziej², Krzysztof Czepionka³, Oskar Chmiel⁴

¹Politechnika Śląska, adres email: kuba.ochmann@gmail.com,

²Politechnika Śląska, adres email: kolodziej.konrad.94@gmail.com

³Politechnika Śląska, adres email: krzysztof.czypionka0520@gmail.com

⁴Politechnika Śląska, adres email: ochmiel@gmail.com

Streszczenie

Rosnący udział odnawialnych źródeł energii w światowym miksie energetycznym sprzyja rozwojowi badań nad magazynami energii będącymi odpowiedzią na zmienną generację „zielonej energii” uzależnioną od warunków atmosferycznych i cyklu dobowego. Koncepcja Thermal Energy Storage (TES) działającego jako integralna część systemu CGES zakłada zabudowę adiabatycznego zbiornika akumulującego ciepło w obrębie poeksploatacyjnego szybu kopalnianego. Odejście od polityki węglowej oraz plany wygaszenia wydobywania węgla w śląskich kopalniach otwiera możliwości wykorzystania i zagospodarowania istniejącej infrastruktury górniczej. Prowadzone badania przy wykorzystaniu obliczeniowej mechaniki płynów (CFD) zakładają identyfikację różnic w zakresie działania systemu magazynowania energii w zależności od zastosowanych materiałów skalnych pozwalających na akumulację ciepła oraz parametrów gazu zasilającego. Projekt obejmuje również analizę ekonomiczną dla konkretnego systemu zaimplementowanego w wybranym istniejącym szybie kopalnianym, której celem jest określenie szacunkowych kosztów i opłacalności wdrożenia rozpatrywanego systemu.

Słowa kluczowe: TES, CGES, CFD, magazynowanie energii,

Abstract

The growing share of renewable energy sources in the global energy mix is conducive to the development of research on energy storage in response to the variable generation of "green energy" dependent on weather conditions and the daily cycle. The concept of Thermal Energy Storage (TES), operating as an integral part of the CGES system, involves the installation of an adiabatic heat storage tank within the mining shaft. The abandonment of the coal policy and plans to put an end to coal mining in Silesian mines opens up the possibility of using and managing the existing mining infrastructure. Conducted research with the use of computational fluid dynamics (CFD) assume the identification of differences in the operation of the energy storage system depending on the rock materials used, allowing for heat accumulation and the parameters of the supply gas. The project also includes an economic analysis for a specific system implemented in a selected existing mine shaft, the purpose of which is to determine the estimated costs and profitability of implementing the considered system.

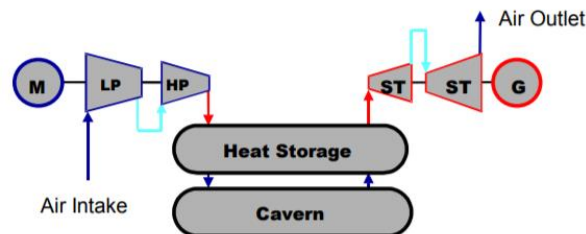
Keywords: TES, CGES, CFD, energy storage,

1. Wstęp

Ukierunkowanie europejskiej polityki energetycznej w stronę niskoemisyjnej energetyki pozbawia węgiel kamienny i brunatny pozycji lidera w kategorii atrakcyjnych paliw energetycznych z perspektywy ekonomicznej i wizerunkowej w wielu krajach. Odnawialne źródła energii będące naturalnym następcą energetyki opartej na paliwach kopalnianych charakteryzują się jednak nieprzewidywalnością generacji energii elektrycznej, co naturalnie wymusza sprzężenie ich w przyszłości z magazynami wyprodukowanej energii dla łatwiejszej kompensacji dolin i szczytów zapotrzebowania ze strony konsumentów. Magazynowanie energii odbywa się poprzez przekształcenie jej w inny typ energii (np. ciepła [1]) lub chemiczną transformację w nośnik energii (np. wodór [2] lub syntetyczny gaz ziemny (SNG) [3]). Szeroki zakres możliwości wykorzystania wodoru,

wytworzonego w procesie elektrolizy wody oraz syntetycznego gazu ziemnego jako wysokoenergetycznych gazów palnych wtłaczanych do miejskich sieci gazociągów [4] jest szansą na utworzenie zdecentralizowanej sieci generatorów gazu przy systemach odnawialnych źródeł energii. Zdecydowanie większą potrzebą centralizacji wykazują się koncepcje magazynowania energii w sprężonych gazach ze względu na potrzebę zabudowy przemysłowej infrastruktury wraz z przestrzenią magazynującą spełniającą ściśle określone warunki zarówno szczelności jak i bezpieczeństwa.

Koncepcja magazynowania energii w sprężonych gazach (CGES) zakłada zabudowę systemu wyposażonego w sprężarkę, która napędzana jest wytworzoną w instalacji OZE energią elektryczną w fazie mniejszego zapotrzebowania ze strony konsumentów. Sprężany przez sprężarkę gaz magazynowany jest w wysokociśnieniowym zbiorniku. Konwencjonalne układy CGES nie spełniają jednak definicji zeroemisyjnych magazynów energii ze względu na zastosowanie komór spalających paliwa, których zadaniem jest dostarczenie ciepła do ogrzania rozprężanego gazu. Koncepcja magazynów ciepła (TES – ang. Thermal Energy Storage) zakłada, że oprócz wysokociśnieniowego gazu możliwe jest również magazynowanie ciepła odpadowego z wielostopniowej sprężarki. Ciepło to może zostać z powodzeniem wykorzystane do ogrzewania zmagazynowanego powietrza w trakcie jego rozprężania w ekspanderze napędzającego generator w fazie zwiększonego zapotrzebowania na energię elektryczną [5]. Koncepcję tę realizuje układ przedstawiony na Rysunku 1.1



Rys. 1.1. Adiabatyczny system CAES z zasobnikiem ciepła [6].

Obiektem badań jest wielosegmentowy wysokociśnieniowy zbiornik wypełniony materiałem skalnym, którego zadaniem jest pełnienie roli magazynu ciepła zaabsorbowanego od przepływającego sprężonego gazu, który następnie magazynowany jest w podziemnej kawernie. Zabudowa zbiornika na zmagazynowane ciepło planowana jest w poeksploatacyjnych szybach kopalnianych, które dzięki swojej głębokości oraz gotowej infrastrukturze zapewniającej wytrzymałość szybu są głównym celem koncepcyjnych realizacji projektu.

Na chwilę obecną na terenie GZW znajduje się niemal 200 czynnych lub nie zlikwidowanych szybów kopalnianych, w samej Spółce Restrukturyzacji Kopalń S.A. znajdują się 8 zakładów przeznaczonych do likwidacji z niemal czterdziestoma szybami [7]. Stanowi to duży potencjał rozwoju nowych technologii. Zazwyczaj szyb likwidowany jest przez rozbiórkę wieży szybowej, budynku szybu oraz zasypanie rury szybowej. Proces ten wymaga indywidualnego podejścia i jest stosunkowo skomplikowany i kosztowny. Uwzględnić należy zagrożenia wodne, metanowe, pożarowe i osuwiskowe [8]. Szyby likwidować można ostatecznie lub z możliwością odbudowy infrastruktury. Na rysunku 1.2 przedstawiono Rozmieszczenie czynnych i zlikwidowanych szybów na terenie GZW.

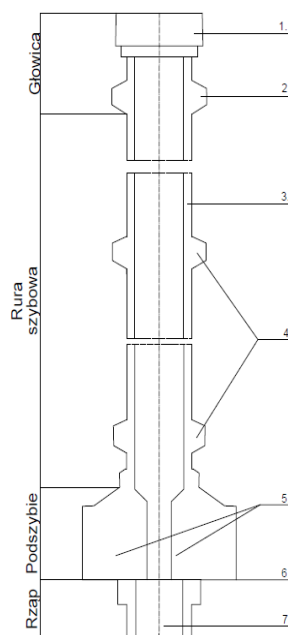


Rys. 1.2. Rozmieszczenie czynnych i zlikwidowanych szybów na terenie GZW.

Rozwiązaniem stojącym w opozycji do likwidacji szybu jest jego ponowne wykorzystanie. Istnieją koncepcje, które zakładają wykorzystanie podziemnych wyrobisk kopalń jako zbiorników wody lub gazu [9]. Innym rozwiązaniem wydaje się nadanie starej kopalni nowego życia poprzez zabudowę zasobnika na sprężone powietrze wraz z akumulatorem ciepła. Dzięki temu wykorzystujemy kłopotliwą zabudowę wymagającą likwidacji i tworzymy magazyn dla energii odnawialnej. Wykorzystanie istniejącej budowli obniży koszty budowy, a także w niewielkim stopniu wpłynie na zatrudnienie w rejonie dotkniętym zwolnieniami.

2. Problematyka zabudowy zbiornika TES w szybie kopalnianym

Szyb nadający się do przekształcenia w magazyn energii musi spełniać pewne kryteria. Jego średnica powinna wynosić co najmniej 8 m, głębokość powinna przekraczać 600 m a warunki geologiczno-górnictwa muszą sprzyjać zabudowie. Korzystne będą lokalizacje z małą miąższością nadkładu i brakiem warstw zawodnionych. Kolejnym atutem będzie bliskość szybów spełniających wymagania. Istnieje możliwość łączenia projektowanych magazynów energii w sieci. Dobrym przykładem straconej szansy wydaje się być KWK Morcinek gdzie likwidacji uległy 3 szyby o średnicy 8 m i głębokości między 1140, a 1213 m zlokalizowane bardzo blisko siebie [10]. Na rysunku 2.1 przedstawiono schemat budowy szybu kopalnianego.

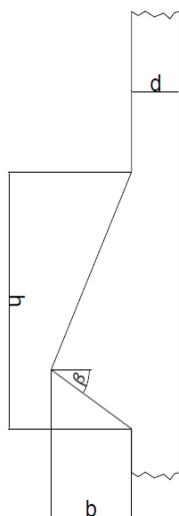


Rys. 2.1. Schemat budowy szybu kopalnianego.

1 - zrąb szybu, 2 - stopa głowicy, 3 - obudowa 4 - stopy obudowy, 5 - wloty do szybu, 6 - poziom, 7 rzap.

Zabudowa stalowego zasobnika ciepła wypełnionego materiałem skalnym w istniejącym szybie przysparza wielu trudności technologicznych. Obudowa szybu ma inne przeznaczenie i nie jest w stanie przejąć tak dużych obciążeń (Rys 2.1). Na potrzeby instalacji zasobnika proponuje się wykonanie dodatkowych stóp szybowych, które będą przenosić ciężar zasobnika na skały górotworu otaczającego szyb. Prognozowany ciężar zasobnika rozłożony będzie pomiędzy kilka stóp szybowych, których umiejscowienie rozstaw i ilość podyktowane będą zastanymi warunkami geologiczno-górnictwymi.

Stopa szybowa przedstawiona na Rysunku 2.2 jako integralny element budowy szybu ma za zadanie wsparcie nadległej części obudowy o skały górotworu. Dzięki temu obudowa znajdująca się poniżej wykonanej stopy zostaje odciążona. Jest to spowodowane rozkładem sił wynikających z ciężaru obudowy na siłę równoległą do powierzchni nośnej stopy oraz na składową prostokątną która przenosi obciążenie w głąb górotworu [11].



Rys. 2.2 Stopa szybowa.

W celu podwieszenia potencjalnego zasobnika ciepła według koncepcji przedstawionej we wstępie artykułu obliczono obciążenie stóp szybowych wg normy BN- 79/0434-03. Obciążenie obliczeniowe stopy szybowej Q_{ob} oblicza się wg wzoru:

$$Q_{ob} = \gamma_f \cdot \gamma_m \cdot h_m \cdot d,$$

Gdzie,

- γ_f współczynnik obciążenia wg PN-74/B-02009, ($\gamma_f=1,1$),
- γ_m ciężar objętościowy muru obudowy wg PN-74/B-02009, (MN/m^2),
- h_m wysokość odcinka obudowy nie związanego z górotworem, (m),
- d grubość obudowy, (m).

Szerokość stopy szybowej oblicza się wg wzoru:

$$b = \frac{Q_{ob}}{q_f^{(r)}} \cdot \cos\beta$$

Gdzie,

- $q_f^{(r)}$ obliczeniowe obciążenie jednostkowe stopy szybowej,
- β nachylenia dolnej podstawy stopy do poziomu; wg BN-83/0434-02.

Wysokość stopy szybowej należy obliczyć wg wzoru:

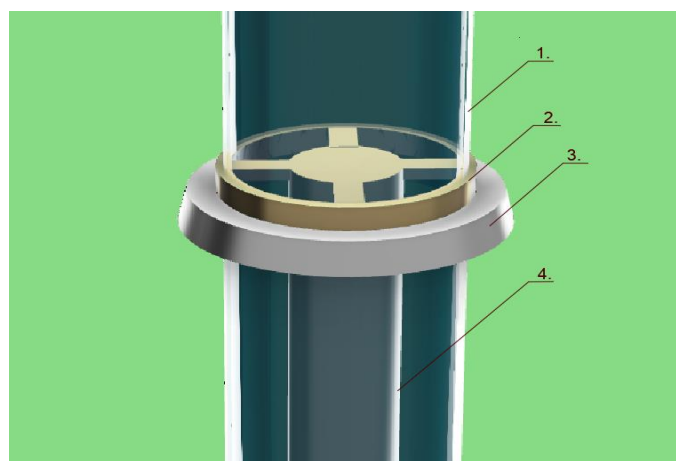
$$h_o = 1,309 \sqrt{\frac{Q_{ob} \cdot b}{R_{bz}}}$$

Gdzie,

b przyjęta szerokość stopy, (m),

R_{bz} wytrzymałość obliczeniowa betonu na rozciąganie (wg PN-84/B-03264), (MPa).

W związku z brakiem istniejącej literatury na temat możliwości przenoszenia przez stopy szybowe obciążeń innych niż obciążenie spowodowane obudową. Zdecydowano się na użycie powyższych wzorów do sprawdzenia szacunkowych wymiarów stóp zdolnych przenieść ciężar fragmentu zasobnika. Zasobnik podzielono na 4 odcinki pomiarowe, każdy o szacunkowej wadze 937,5 Mg. Wykonano model obudowy szybu o średnicy 8 m, w którą wkomponowano fragment obudowy o wysokości i grubości 1 m o parametrach imitujących ciężar fragmentu zasobnika. Zmiana ciężaru właściwego tego fragmentu pozwoliła dopasować istniejące wzory do problemu projektu. Osiągnięte wyniki pozwoliły określić szacunkowy rozmiar stóp zdolnych przenieść ciężar fragmentu zasobnika. Wyniki można uznać za realne. Wielkości stóp zależne będą od zastanych warunków geologiczno-górnictwowych. W praktyce ich wielkość będzie zależna od rodzaju górotworu na danej głębokości. Na Rysunku 2.3 przedstawiono model obudowy analizowanego szybu, natomiast w Tabeli 1 zamieszczono przykładowe wymiary stóp szybowych z podziałem na rodzaj gruntu.



Rys. 2.3. Model szybu z zaznaczonymi poszczególnymi elementami.

1 - Obudowa szybu, 2 - Pierścień imitujący ciężar sekcji zasobnika, 3 - Przykładowa stopa szybowa. 4 – Zasobnik

Tab.2.1 Przykładowe wymiary stóp szybowych obliczone dla analizowanego przykładu.

Nazwa gruntu	Wysokość stopy (m)	Szerokość stopy (m)
Piaskowiec, średnio spękany	0,59	0,53
Iłolupek, mało spękany	0,84	1,06
Piaski drobne, mało wilgotne, średnio zagęszczone	1,03	2,0

Dane z powyższej tabeli sugerują wybór potencjalnego szybu. Wraz z zmniejszeniem wytrzymałości gruntu rośnie wymiar potrzebnej stopy. Zmiana ta sugeruje wybór szybu zlokalizowanego w miejscu z niewielką miąższością

nadkładu a także szybu suchego, który nie będzie miał w miejscu planowanych stóp warstw zawodnionych.

3. Model matematyczny

Najważniejszym elementem w układach CAES jest sprężarka, której dobór powinien być zdeterminowany wymaganym stosunkiem ciśnień oraz strumieniem poddawanego sprężaniu powietrza. Ciśnienia przyjmowane dla magazynowanego w ramach systemów CAES powietrza na ogół przekraczają poziom 5 MPa, co decyduje o potrzebie wykorzystania przynajmniej dwóch sekcji sprężania, z zastosowaniem chłodzenia międzysekcyjnego. Ciepło odebrane w chłodnicy międzysekcyjnej może być magazynowane, celem późniejszego wykorzystania w systemie CAES dla podgrzewu powietrza kierowanego do ekspandera. Liczba zastosowanych sekcji sprężania powinna być dobrana z uwzględnieniem maksymalnej temperatury powietrza, jaką może charakteryzować się sprężane powietrze, z punktu widzenia temperatury wytrzymałości stosowanych w konstrukcjach sprężarek materiałów. Zaletą ograniczania temperatury powietrza podlegającego sprężaniu jest uzyskiwanie niższych wartości dla wskaźników jednostkowej pracy w procesie sprężania. W konstrukcjach zespołów sprężających wykorzystuje się również separatory wilgoci, które powinny być zabudowywane na drodze powietrza, na wylocie międzysekcyjnej chłodnicy. Celem prowadzenia separacji wilgoci z powietrza jest zabezpieczenie sprężarki przed niekorzystnym oddziaływaniem erozyjnym kropelek kondensatu na materiał, z którego wykonywane są elementy przepływowe sprężarki. Prowadzenie separacji wilgoci pozwala na ograniczenie wpływu erozji, a co za tym idzie pozwala na wydłużenie okresów eksploatacji pomiędzy remontami maszyny. Dzięki takiemu prowadzeniu eksploatacji możliwe jest ograniczenie kosztów wynikających z potrzeby wymiany elementów sprężarki.

W ramach prowadzonych analiz zakłada się, że parametry powietrza zewnętrznego, kierowanego do sprężarki, takie jak: wilgotność, ciśnienie oraz temperatura są znane. Równocześnie znana nam jest wewnętrzna sprawność sprężarki oraz stosunek ciśnień jaki realizuje dana sprężarka. W oparciu o zaadaptowany aparat matematyczny możliwe jest obliczenie nie tylko poziomów ciśnień na wylotach z poszczególnych sekcji sprężania, ale również temperatur, jak i zapotrzebowania energetycznego dla realizacji procesu sprężania.

$$\eta_{is} = \frac{h_{nexts} - h_{prev}}{h_{next} - h_{prev}}$$

Gdzie,

h_{prev} Entalpia właściwa przed i-tą sekcją sprężarki, (kJ/kg),

h_{next} Entalpia właściwa za i-tą sekcją sprężarki, (kJ/kg),

h_{nexts} Entalpia właściwa za i-tą sekcją sprężarki przy założeniu, że proces przebiega zgodnie z przemianą izentropową, (kJ/kg).

Entalpia jest funkcją temperatury oraz ciśnienia, parametry stanu przed i-tym stopniem sprężarki, natomiast entalpia podczas przemiany izentropowej odczytuje się jako funkcja ciśnienia oraz entropii stanu końcowego przemiany izentropowej czyli równa entropii stanu poprzedniego. Po odczytaniu entalpii stanu poprzedniego oraz przemiany izentropowej, obliczyć można entalpię za i-tym stopniem sprężarki.

Przyjęta metodyka może mieć zastosowanie dla każdego stopnia sprężania oraz dla każdej sekcji sprężarki. W modelu obliczeniowym prowadzone są również obliczenia do międzysekcyjnej chłodnicy sprężonego powietrza. Zakłada się, że separator wilgoci umieszczony jest za wymiennikiem ciepła. Strumień, który dopływa do wymiennika ciepła jest taki sam jak ten, który był kierowany do sprężarki, natomiast temperatura za wymiennikiem ciepła jest znana, gdyż wynosi ona między 20-40 °C. Przyjęto, że sprawność wymiennika wynosi 100% (ciepło nie jest rozpraszane w otoczeniu).

W celu wyznaczenia odebranego ciepła od sprężonego powietrza można zastosować bilans energii wymiennika:

$$Q_{ch} = \dot{m}_p \cdot (Mi_{in} - Mi_{out})$$

Gdzie,

\dot{m}_p Strumień masowy powietrza, (kg/s),

M_i Entalpia właściwa dla gazów półdoskonałych, (kJ/kg),
natomiast indeksy dolne in , out oznaczają początek oraz koniec wymiennika.

Entalpie gazów półdoskonałych wyznaczono na podstawie zawartości w powietrzu tlenu, azotu oraz stopnia zawilżenia parą jeżeli w powietrzu występowała wilgoć. Zawilżenie powietrza obliczono ze wzoru:

$$X_{za} = \frac{M_g}{M_p} \cdot \frac{p_s}{p - p_s}$$

Gdzie,

M_g Masa molowa gazu, (kg/kmol),

M_p Entalpia właściwa dla gazów półdoskonałych, (kJ/kg),

p_s Ciśnienie nasycenia dla danej temperatury, (Pa),

p Ciśnienie sprężonego powietrza, (Pa).

Istnieją różne separatory wilgoci, rozróżniamy separatory odśrodkowe, które separują krople wilgoci za pomocą siły odśrodkowej oraz separatory inercyjne, w których następuje szybka zmiana przepływu wilgoci zawartych w powietrzu. W celu wyznaczenia strumienia powietrza suchego oraz strumienia kropli wody, skorzystano z bilansu energii oraz bilansu substancji:

$$\dot{m}_p = \dot{m}_{ps} + \dot{m}_w$$

Gdzie,

\dot{m}_{ps} strumień powietrza suchego, (kg/s),

\dot{m}_w strumień kropli wody, (kg/s).

$$\dot{m}_p \cdot Mi_{out} = \dot{m}_{ps} \cdot Mi_{ps} + \dot{m}_w \cdot Mi_w$$

Na drodze wykorzystania równań bilansu substancji oraz bilansu energii możliwe jest wyliczenie zarówno strumienia suchego powietrza jak i strumienia wody.

Po przejściu powietrza przez separator jest ono kierowane do następnej sekcji sprężarki, lecz strumień który jest do niej kierowany jest pomniejszy od strumienia wejściowego o strumień odseparowanej wody.

4. Obliczenia CFD

Obliczeniowa mechanika płynów (CFD – ang. Computational Fluid Dynamics) jest narzędziem inżynierskim pozwalającym na przeprowadzenie symulacji przepływów płynów, wymiany ciepła i innych towarzyszących im zjawisk. W ramach realizacji projektu obliczeniowa mechanika płynów została wykorzystana do wielowariantowych symulacji cykli ładowania i rozładowywania złoża kamiennego będącego magazynem ciepła. Prace obejmowały opracowanie modeli numerycznych w skali zarówno laboratoryjnej jak i systemowej dla szerokiego zakresu ciśnień oraz temperatury powietrza zasilającego magazyn energii.

Koncepcje magazynowania ciepła w rzeczywistości opierają się na rozróżnieniu magazynowania ciepła jawnego i utajonego. Ciepło utajone według swojej definicji jest ciepłem dostarczanym do ciała zmieniającym jego stan skupienia bez zmiany jego temperatury. Ten rodzaj zjawiska wykorzystywany jest w procesach magazynowania energii przy użyciu materiałów o szerokich, ale dostępnych procesowo zakresach punktów topnienia lub krzepnięcia, np. parafiny[12] tzw. PCM (ang. Phase Change Materials). Niezmienny stan skupienia złoża kamiennego w trakcie trwania cykli determinuje za sobą zatem badania w zakresie ciepła jawnego opisanego wzorem:

$$Q_{cj} = m \cdot c_p \cdot \Delta T$$

Gdzie,

- Q_{cj} Ciepło jawne procesu termodynamicznego, (J),
 m Masa ciała biorącego udział w procesie termodynamicznym, (kg),
 c_p Pojemność cieplna ciała, (J/kgK),
 ΔT Zmiana temperatury ciała, (K).

Modelowanie kamiennego złoża stanowiącego wypełnienie zbiornika możliwe jest przy użyciu modelu porowatości strefy. Model ten, przy odpowiednim określeniu danych wejściowych, pozwala na symulację strat pędu przepływającego gazu przez złożę oraz wymianę ciepła jawnego między nimi. Przewodzenie ciepła w obszarze strefy porowatej opisuje zależność:

$$k_{eff} = \gamma \cdot k_f + (1 - \gamma) \cdot k_s$$

Gdzie,

- k_{eff} efektywne przewodzenie ciepła w obszarze strefy porowatej, (W/mK)
 γ porowatość złoża, (-),
 k_f przewodzenie ciepła w płynie, (W/mK),
 k_s przewodzenie ciepła w ciele stałym (W/mK).

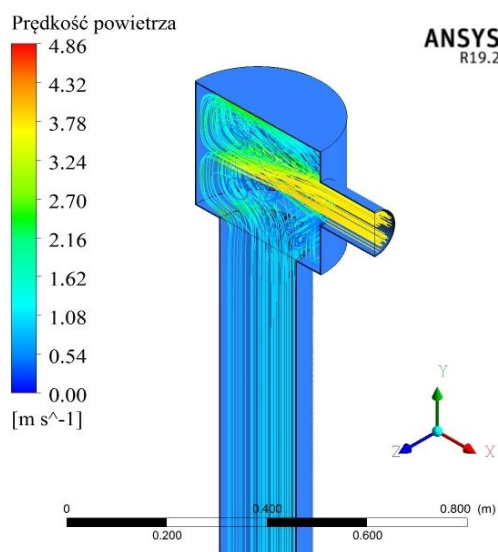
Wartości współczynników przewodzenia ciepła w powyższym wzorze zależne są od temperatury medium w danej chwili t. Porowatość złoża, definiowana jako miara pustych przestrzeni pomiędzy poszczególnymi elementami materiału skalnego jest zmienna i zależna zarówno od średnicy elementów złoża jak i bliskości przegrody zbiornika.[13] Wymiana ciepła jawnego pomiędzy przepływającym płynem a materiałem skalnym odbywa się również poprzez konwekcję wymuszoną. Współczynnik konwekcyjnego wnikania ciepła określa się wzorem:

$$\alpha = \frac{Nu \cdot k_f}{d_p}$$

Gdzie,

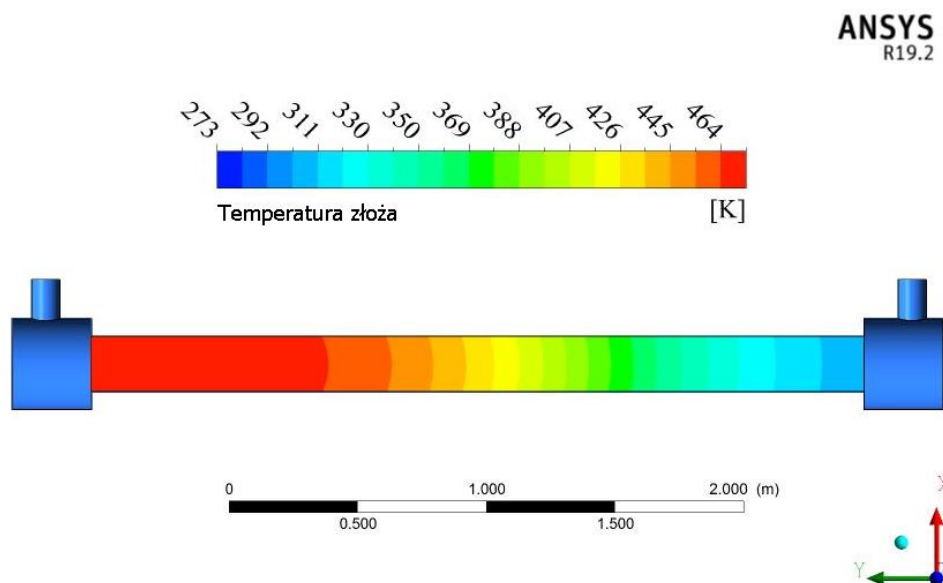
- α konwekcyjny współczynnik wnikania ciepła od powietrza do materiału skalnego, (W/m²K)
 Nu liczba kryterialna Nusselta, (-),
 k_f przewodzenie ciepła w płynie, (W/mK),
 d_p średnica elementu złoża, (m).

Oprogramowanie ANSYS wykorzystane w projekcie jako narzędzie komputerowej mechaniki płynów umożliwia przeprowadzenie szerokiej analizy otrzymanych wyników. Na Rysunku 4.1 przedstawiono przykładowe wyniki obrazujące rozkład prędkości oraz ścieżkę przepływu powietrza na odcinku dolotowym oraz w materiale skalnym.



Rys. 4.1. Analiza prędkości powietrza

Na Rysunku 4.2 przedstawiono rozkład temperatury złoża na całej jego długości w trakcie cyklu ładowania. Dzięki walidacji modelu obliczeniowego z danymi referencyjnymi możliwe jest przełożenie założeń na wielkoskalowe rozwiązania systemowe.



Rys. 4.2. Analiza rozkładu temperatur złoża w trakcie cyklu ładowania

5. Podsumowanie

Szeroki zakres badań i interdyscyplinarność prowadzonych w ramach projektu analiz pozwoliło na kompleksowe prześledzenie zagadnień związanych z koncepcją magazynowania ciepła w materiale skalnym. Optymalizacja założeń systemowych, konstrukcyjnych oraz montażowych prowadzi do udoskonalenia systemu współtworzącego adiabatyczny magazyn sprężonego gazu. Dzięki wielowariantowości przedstawionej koncepcji możliwe jest jej elastyczne dostosowywanie do zapotrzebowania konkretnego systemu energetycznego oraz dostępnych rozwiązań geologicznych, co prowadzi będzie do lokalnych modyfikacji systemu względem rozwiązania referencyjnego. Odpowiednie dobranie sprężu oraz temperatury powietrza bezpośrednio wpływać będzie na czas ładowania i rozładowywania określonej liczby segmentów kamiennego złoża a zatem na ilość zmagazynowanej energii. Dalsze badania będą dotyczyć opracowania procedury montażowej cylindrycznego zasobnika ciepła w szybie kopalnianym, a także doboru odpowiedniej frakcji materiału skalnego gwarantującej optymalny poziom przepływu powietrza oraz wymiany ciepła. Analizie zostanie również poddany ekonomiczny aspekt zabudowy analizowanego magazynu energii.

Podziękowanie

Praca została wykonana w ramach programu „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza” w zakresie kształcenia zorientowanego projektowo – Project Based Learning. Podziękowania za pomoc w zrealizowaniu badań dla opiekunów projektu: dr. hab. inż. Łukasza Barteli prof. PŚ, dr. hab. inż. Marcina Lutyńskiego prof. PŚ, dr. inż. Michała Jurczyka. Szczególne podziękowania za wsparcie merytoryczne projektu dla dr. hab. inż. Sebastiana Rulika.

Literatura

- [1] R. Li, Y.Zhang, H.Chen, H. Zhang, Z. Yang, E. Yao, H. Wang Exploring thermodynamic potential of multiple phase change thermal energy storage for adiabatic compressed air energy storage system; <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.102054> , data dostępu: 28.11.2020
- [2] Janusz Kotowicz, Michał Jurczyk, Daniel Węcel, Analiza działania generatora wodoru pracującego w środowisku alkalicznym; Rynek Energii – 3/2019
- [3] Krzysztof Karkoszka, Jasek Wasilewski Przekształtniki i zasobniki energii – w kierunku wielonośnikowego systemu zaopatrzenia w energię; Elektroenergetyka 1(15)/2016
- [4] T. Schaaf, J.Grunig, M.R. Schuster Methanation of CO₂ – storage of renewable energy in a gas distribution system; *Energy Sustainability and Society* 4(2)/2014
- [5] Hamidreza Mozayeni, Xiaolin Wang, Michael Negnevitsky Dynamic analysis of a low-temperature Adiabatic Compressed Air Energy Storage system
- [6] S. Zunft, R. Tamme, U. Hartwig, A. Ternedde Thermal energy storage technologies for advanced adiabatic compressed air energy storages (AA-CAES), data dostępu: 28.11.2020
https://www.researchgate.net/publication/224797349_Thermal_Energy_Storage_Technologies_for_Advanced_Adiabatic_Compressed_Air_Energy_Storages_AA-CAES data dostępu: 28.11.2020
- [7] <https://srk.com.pl/>, data dostępu: 28.11.2020
- [8] Piotr Czaja Technologia likwidacji szybów oraz ich infrastruktury podziemnej i powierzchniowej
- [9] Antoni Kidybiński Geotechniczne aspekty adaptacji wyrobisk likwidowanych kopalń węgla na podziemne magazyny gazu
- [10] <http://www.kwkmorcinek.pl/index.php?s=historia3>, data dostępu: 28.11.2020
- [11] Jan Kostrz, Głębianie szybów
- [12] A. Amer, V. Lebedev Thermal Energy Storage by using latent heat storage materials
https://www.researchgate.net/publication/338546742_Thermal_Energy_Storage_by_Using_Latent_Heat_Storage_Materials data dostępu: 28.11.2020
- [13] Lorenzo Pistocchini, Silvia Garone, Mario Motta Porosity and pressure drop in packed beds of spheres between narrow parallel walls; <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.047> , data dostępu 28.11.2020

Usuwanie barwnika z roztworu wodnego za pomocą produktu pirolizy skórki pomarańczy

Agnieszka Orzechowska-Zięba¹, Jakub Sobala², Paweł Baran³

¹ AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, adres email: azieba@agh.edu.pl

² AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, adres email: kubaeip@student.agh.edu.pl

³ AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, adres email: baranp@agh.edu.pl

Streszczenie

Celem badań było otrzymanie, charakterystyka karbonizatu z surowców pochodzenia naturalnego oraz określenie zdolności sorpcyjnej otrzymanych karbonizatów względem barwnika. Jako prekursor materiału węglowego użyto skórkę z pomarańczy. Materiał badawczy otrzymano na drodze pirolizy w zakresie temperatur 400°C - 600°C. Zbadano wpływ temperatury karbonizacji na parametry określające skład elementarny otrzymanych materiałów, jak również na charakteryzujące je parametry techniczne. Otrzymane produkty pirolizy zbadano pod względem możliwości sorpcyjnych jodu w celu określenia liczby jodowej oraz efektywności usuwania zieleni bromokrezolowej z roztworów wodnych. Jako materiał porównawczy wybrano handlowy węgiel aktywny z łupin orzecha kokosowego.

Dowiedziano, że otrzymane sorbenty względem badanych substancji posiadają słabe właściwości sorpcyjne. Wykazano również, że produkty karbonizacji nie posiadają dobrze rozwiniętej struktury porowatej.

Słowa kluczowe: surowce naturalne, karbonizacja, barwniki, adsorpcja z roztworów

Abstract

The aim of the research was to obtain the characteristics of a char from raw materials of natural origin and to determine the sorption capacity of the obtained chars in relation to the dye. Orange peel was used as a precursor to the carbon material. The research material was obtained by pyrolysis in the temperature range 400 °C - 600 °C. The effect of carbonization temperature on the parameters determining the elemental composition of the obtained materials, as well as on the technical parameters that characterize them, was investigated. The obtained pyrolysis products were tested in terms of the sorption capacity of iodine in order to determine the iodine number and the effectiveness of removing bromocresol green from aqueous solutions. Commercial coconut shell activated carbon was selected as reference material.

It has been proved that the obtained sorbents in relation to the tested substances have poor sorption properties. It has also been shown that the carbonization products do not have a well-developed porous structure.

Keywords: natural raw materials, carbonization, dyes, adsorption from solutions

1. Wstęp

Karbonizat to produkt powstały w wyniku pirolizy materiału wyjściowego. Dobierając odpowiednie parametry procesu można uzyskać korzystną pierwotną strukturę porowatą. Właściwości fizykochemiczne surowca użytego w procesie karbonizacji wpływają na strukturę otrzymanego produktu. Aktywując karbonizaty można otrzymać materiały o właściwościach sorpcyjnych o lepszej strukturze porowatej niż surowy karbonizat [1].

W obecnych czasach materiały porowate są szeroko wykorzystywane w wielu sektorach gospodarczych. Znajdują zastosowanie w przemyśle, m.in.: chemicznym, farmaceutycznym, spożywczym oraz naftowym. Zawdzięczają to swojej dostępności oraz korzystnym właściwościom fizykochemicznym, takimi jak: rozwinięta porowatość, wytrzymałość chemiczna i mechaniczna oraz łatwość degradacji zużytego materiału [2]. Są one używane jako adsorbenty do oczyszczaniu gazów i wodnych roztworów ścieków [3].

Od wielu lat największy udział w produkcji węgla aktywnych mają węgle kopalne. Jednakże stale poszukuje się ich tanich i efektywnych substytutów. W tej dziedzinie wykorzystuje się osady ściekowe, zużyte opony, pestki, łupiny i skórki niektórych owoców, obierki ziemniaków, oraz wszelkie materiały pochodzenia drzewnego. Dobrym prekursorem dla porowatych materiałów węglowych wydają się być surowce pochodzenia naturalnego – biosorbenty [4-11]. Są one niekosztowne, łatwo dostępne, odnawialne i ekologiczne.

Obecnie duży nacisk kładzie się na ochronę środowiska. Zaostrzone ustawowo wymagania dotyczące ekologii, zmuszają zakłady przemysłowe do radzenia sobie z kwestią zanieczyszczeń [12]. Globalnym problemem są ścieki, głównie skażone barwnikami pochodzącymi m.in. z przemysłu tekstylnego, farbiarskiego, włókienniczego, drukarskiego i kosmetycznego [13].

Barwniki to pochodne aromatycznych związków, takich jak benzenu, naftalenu, antracenu i związków heterocyklicznych [14]. Ich bezpośrednie oddziaływanie na środowisko wynika z toksycznych właściwości barwników. Ze względu na swoje właściwości chemiczne i fizyczne są toksyczne, rakotwórcze, mutagenne i trudno biodegradowalne [15]. Obecność tych substancji chemicznych w środowisku wodnym wpływają na niekorzystne zmiany w fotosyntezie, zakłócają przepuszczalność światła, spowalniają a wręcz hamują rozwój fauny i flory, obniżają zdolność wody do samooczyszczania w wyniku zakłócenia rozpuszczalności tlenu [16].

Z punktu widzenia ekologicznego a także technologicznego, ważne jest usuwanie tych zanieczyszczeń z roztworów wodnych. W tym celu stosuje się szereg metod do oczyszczania z barwników wód poprodukcyjnych w przemyśle chemicznym. Wśród wykorzystywanych technologii oczyszczania z barwników należy tutaj wymienić: rozkład beztlenowy, filtrację, koagulację, separację na membranach oraz metodę osadu czynnego. Wymienione technologie unieszkodliwiania substancji barwnych nie zawsze wykazują skuteczność w obniżeniu stężenia zanieczyszczeń, zwłaszcza metody biologiczne. Ponadto ich wykorzystanie generuje wtórne zanieczyszczenia w postaci osadów i ścieków [17].

Fakt ten stał się pretekstem do poszukiwania nowych bardziej ekonomicznych technologii. Jednym z możliwych rozwiązań jest oczyszczanie ścieków z barwnych związków organicznych metodami adsorpcyjnymi. Jednak wysokie koszty związane z otrzymaniem oraz regeneracją węgla aktywnych powodują, że wciąż są poszukiwane skuteczne, powszechnie dostępne surowce pochodzenia naturalnego lub antropogenicznego do otrzymywania węgla aktywnych. Może nie jedynymi, ale skutecznymi i jednocześnie tanimi sorbentami są surowce naturalne lub odpadowe oraz produkty uboczne z produkcji przemysłowej, ewentualnie z działalności rolniczej, które wykazują wysokie powinowactwo sorpcyjne względem dużych cząsteczek, jakimi są barwniki.

Znajdujemy obszerną literaturę [4-7, 11, 13, 14, 16-18], potwierdzającą efektywne wykorzystanie na szeroką skalę naturalnych sorbentów, do usuwania związków barwnych z roztworów wodnych.

2. Materiał badawczy

2.1 Substytut karbonizatu

Surowcem, który posłużył do otrzymania karbonizatu była skórka z pomarańczy. Skórka pozyskana z pomarańczy odmiany Valencia. Cytrus marki Outspan pochodził z Południowej Afryki.

Karbonizację skórki pomarańczy przeprowadzono w celu uzyskania materiału węglowego, który spełniałby określone warunki, takie jak: wysoka zawartość węgla pierwiastkowego, wytrzymałość mechaniczna, odpowiednia porowatość oraz niska zawartość części lotnych. Produkt uzyskany podczas procesu pirolizy i posiadający powyższe cechy mógłby być dobrym prekursorem do produkcji węgla aktywnego z naturalnego surowca.

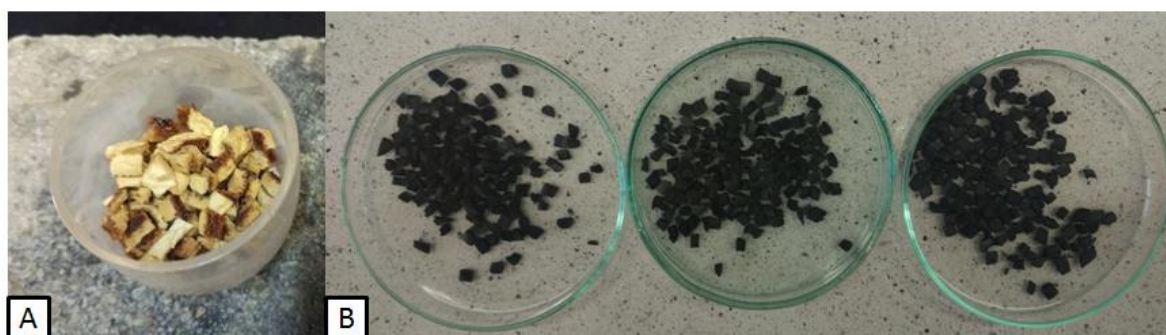
2.2 Karbonizat

Produkt finalny karbonizacji otrzymano ze skórki pomarańczy. Owoce obrano, a uzyskaną skórkę pokrojono na drobne, kwadratowe kawałki o wymiarach 5x5 mm. Następnie poddano je suszeniu w warunkach laboratoryjnych

w temperaturze otoczenia (20°C). Wyjściową próbkę podzielono na dwie porcje. Jako próbkę analityczną do badań fizykochemicznych odważono ok. 20 g. Pozostałą część preparatu wysuszono w temperaturze 105°C do stałej masy przez 24 godziny. Ubytek masy próbki na tym etapie wynosił 69%.

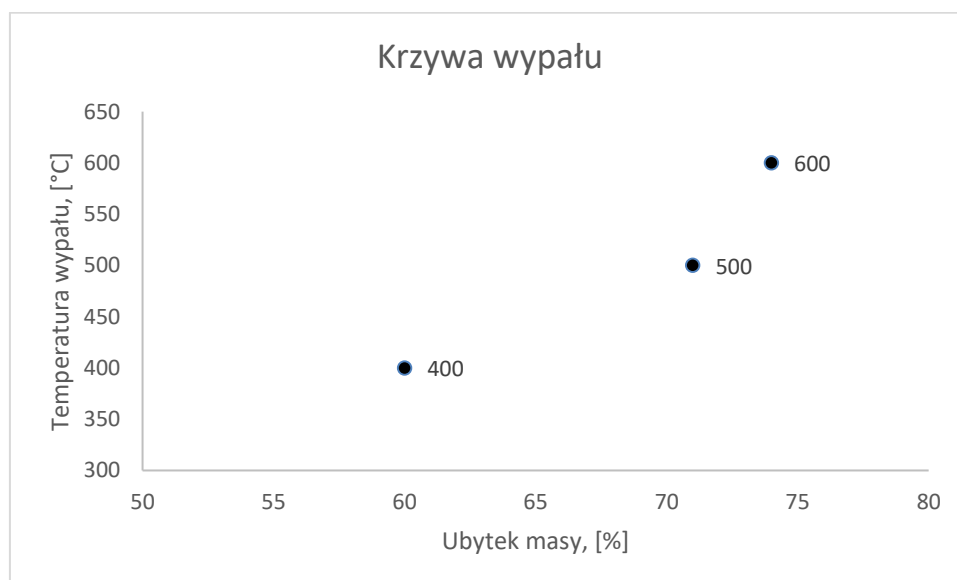
Właściwym etapem otrzymywania materiałów węglowych jest karbonizacja, czyli obróbka termiczna surowca bez dostępu powietrza. Sam proces karbonizacji prekursora przeprowadzono w elektrycznym piecu muflowym firmy SNOL w atmosferze toluenu, gdyż jego pary zapewniają atmosferę nieutleniającą. Proces pirolizy prowadzono w trzech temperaturach: 400°C, 500°C i 600°C, w czasie 10 minut. Następnie otrzymany produkt chłodzono do temperatury pokojowej i poddano charakterystyce: elementarnej, technicznej, oznaczono liczbę jodową (LI), zbadano izotermę azotu. Na rysunku 2.1. przedstawiono zdjęcia prekursora i trzech próbek karbonizatu. Dla ułatwienia opisu poszczególnym karbonizatam nadano skrócone nazwy. Karbonizaty otrzymane w 400°C, 500°C i 600°C oznaczono odpowiednio symbolami: K1, K2, K3.

Podczas karbonizacji obserwuje się ubytek masy, dlatego wykreślono (rysunku 2.2.) zależność spadku masy od temperatury wypału. Zaobserwowano największy ubytek masy dla próbki K3, a najmniejszy dla karbonizatu K1.



Rys. 2.1. A - skórka pomarańczy – surowiec do karbonizacji wysuszony w temp. 105°C,

B - karbonizat otrzymany w warunkach laboratoryjnych w temperaturach (od lewej): 600°C, 500°C, 400°C



Rys. 2.2. Wpływ temperatury karbonizacji na ubytek masy surowca

2.3 Węgiel aktywny

Zastosowany węgiel aktywny został wybrany do badań w celu dokonania charakterystyki porównawczej z

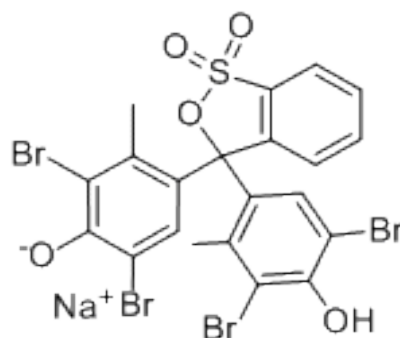
materiałem po karbonizacji.

Handlowy węgiel aktywny, ziarnisty o nieregularnym kształcie, otrzymany był z łupin orzecha kokosowego. Dla ułatwienia opisu próbkę węgla aktywnego oznaczono symbolem AC.

2.4 Zieleń bromokrezolowa

Zieleń bromokrezolowa jest organicznym związkiem chemicznym, barwnik stosowany jako wskaźnik pH, głównie w analityce organicznej. Otrzymywana w wyniku bromowania purpury m-krezolowej (m-krezolosulfotraleiny) w środowisku alkoholu. Zieleń bromokrezolowa jest ciałem stałym, koloru od białego do kremowego. Na rysunku 2.3. przedstawiono jego wzór strukturalny.

Zieleń bromokrezolowa jest barwnikiem stosowanym głównie jako odczynnik analityczny. Jest stabilny i niekompatybilny z silnymi środkami utleniającymi. Jego masa cząsteczkowa wynosi 720 g/mol, gęstość 0.981 g/cm³ a temperatura topnienia 230°C [19]. Barwnik jest ciemnozielonym ciałem stałym, rozpuszczalnym w wodzie i etanolu. W zależności od pH zieleń bromokrezolowa w środowisku silnie kwasowym przyjmuje barwę żółtą, a w zasadowym niebieską przechodząc przez kolor zieleni dla roztworów obojętnych.



Rys. 2.3. Wzór strukturalny zieleni bromokrezolowej [19]

3. Metodyka badań

3.1 Charakterystyka elementarna i techniczna

Analizę techniczną i elementarną węgla aktywnego z łupin kokosa i produktów karbonizacji wykonano według odpowiednich Polskich Norm [20-23]:

- zawartość wilgoci, wg PN-80/G-04511
- zawartość popiołu, wg PN/G 0451/Az1
- zawartość części lotnych, wg PN-G-04516
- zawartość węgla i wodoru, wg PN/G-04521

Wyniki analizy przeliczono na stan suchy i bezpopiołowy (daf) na podstawie danych z analizy technicznej. W tabeli 3.1. zostały przedstawione rezultaty przeprowadzonych oznaczeń.

Tab. 3.1. Wyniki analizy technicznej i elementarnej materiałów badawczych

Materiał	W ^a [%]	A ^a [%]	V ^{daf} [%]	C ^{daf} [%]	H ^{daf} [%]
Prekursor	8,7	3,2	84,1	48,6	6,1
K1	1,7	6,5	32,7	42,6	4,9
K2	2,6	8,1	15,7	88,2	3,9
K3	2,9	8,9	8,6	92,6	3,2
AC	1,3	1,4	9,5	88,5	1,6

W oparciu o wyniki przeprowadzonych analiz stwierdzono, że zarówno zawartość wilgoci, popiołu, części lotnych, jaki i skład elementarny otrzymanych karbonizatów zmienia się w znacznym stopniu w zależności od temperatury prowadzenia procesu. Wraz ze wzrostem temperatury karbonizacji rośnie zawartość wilgoci od 1,7 % do 2,9%. Jednak w porównaniu do skórki pomarańczy jej wartość jest stosunkowo niska.

Z analizy danych wynika, że otrzymane karbonizaty charakteryzują się dość niską zawartością popiołu, która zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury w przedziale 6,5% - 8,9%. Porównując wartości wilgoci i popiołu stwierdzono, że ich zawartość w karbonizatach jest większa niż w węglu aktywnym, dla którego wartości te przyjmują odpowiednio dla wilgoci i popiołu 1,3% oraz 1,4%. W przypadku części lotnych ich ilość jest największa w skórce pomarańczy, a dla węgla aktywnego i otrzymanych karbonizatów znacznie mniejsza. Na podstawie uzyskanych danych wywnioskowano, że wartość części lotnych w karbonizatach maleje ze wzrostem temperatury karbonizacji w zakresie 32,7% - 8,6%.

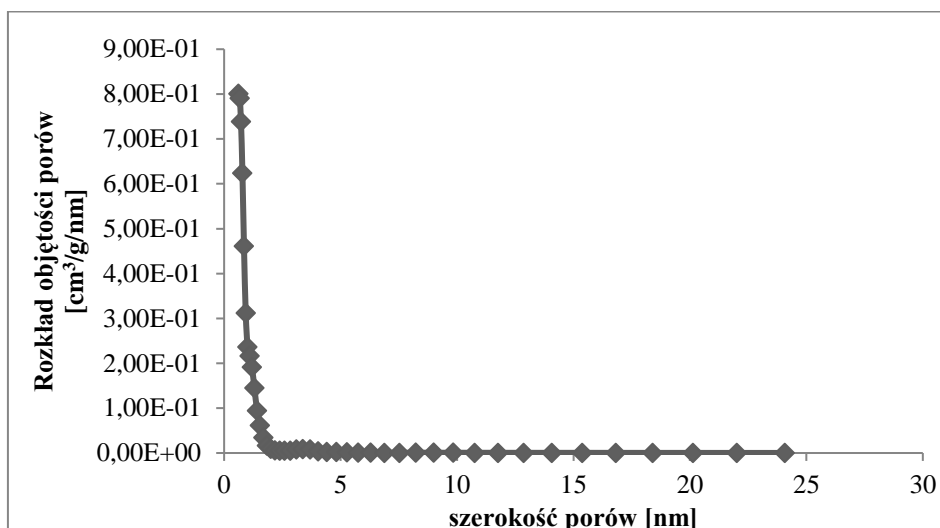
Jeżeli chodzi o elementarny skład pierwiastkowy otrzymanych karbonizatów, to również zauważono zmienność parametrów w zależności od temperatury wypału. Największym udziałem węgla pierwiastkowego 92,6% i zarazem najmniejszą zawartością wodoru 3,2 charakteryzuje się karbonizat otrzymany w 600°C. Natomiast najmniejsza ilość pierwiastka C znajduje się w materiale uzyskanym podczas pirolizy w temperaturze 400°C. Dla węgla aktywnego zawartość pierwiastkowego węgla szacuje się na poziomie 88,5 %.

3.2 Charakterystyka struktury porowatej materiałów badanych

Materiały węglowe najczęściej znajdują zastosowanie jako adsorbenty. To czy spełniają swoją rolę uzależnione jest w dużym stopniu od ich struktury. Podstawowe parametry tekstualne materiałów stosowanych w badaniach określono na podstawie izoterm adsorpcji/desorpcji azotu w 77 K. Pomiary przeprowadzono na węglu aktywnym oraz w analogiczny sposób na karbonizatach (K1, K2, K3). Przed właściwym pomiarem próbki odgazowano pod próżnią w temperaturze 200 °C przez 12 godzin za pomocą Autosorb Degasser. Następnie przeprowadzony został pomiar adsorpcji azotu na analizatorze Autosorb-1 firmy Quantachrom Instruments. Z uzyskanych izoterm adsorpcji/desorpcji azotu przy użyciu programu komputerowego obsługującego aparat wyznaczono następujące parametry struktury porowatej węgla aktywnych: S_{BET} – na podstawie metody Braunauera-Emmeta-Tellera (BET); S_{mic} – powierzchnię mikroporów wyznaczona metodą t-plot; V_{mic} – objętość mikroporów wyznaczoną metodą Dubinina-Radushkevicha (DR); D_{mic} – średnią szerokość mikroporów metodą Dubinina-Radushkevicha (DR); rozkład objętości porów wyznaczony metodą Density Function Theory (DFT) (Rys 3.1). W tabeli 3.2. załączono parametry charakteryzujące powierzchnię porowatą próbki AC. Rysunek 3.2. przedstawia izotermę adsorpcji azotu w 77 K dla próbki węgla AC. Otrzymana izoterma odpowiada izotermie typu I według klasyfikacji IUPAC [24]. Wzrost adsorpcji dla niskich wartości ciśnienia względnego oraz praktycznie nie zmieniająca się adsorpcja w zakresie wyższych ciśnień wskazuje na mikroporowaty charakter węgla aktywnego.

Tab. 3.2. Parametry tekstualne próbki AC

S_{BET} [m ² /g]	S_{mic} [m ² /g]	V_{mic} [cm ³ /g]	D_{mic} [nm]
1063,806	1006,795	0,424	1,208



Rys. 3.1. Rozkład objętości porów węgla aktywnego wyznaczony metodą DFT

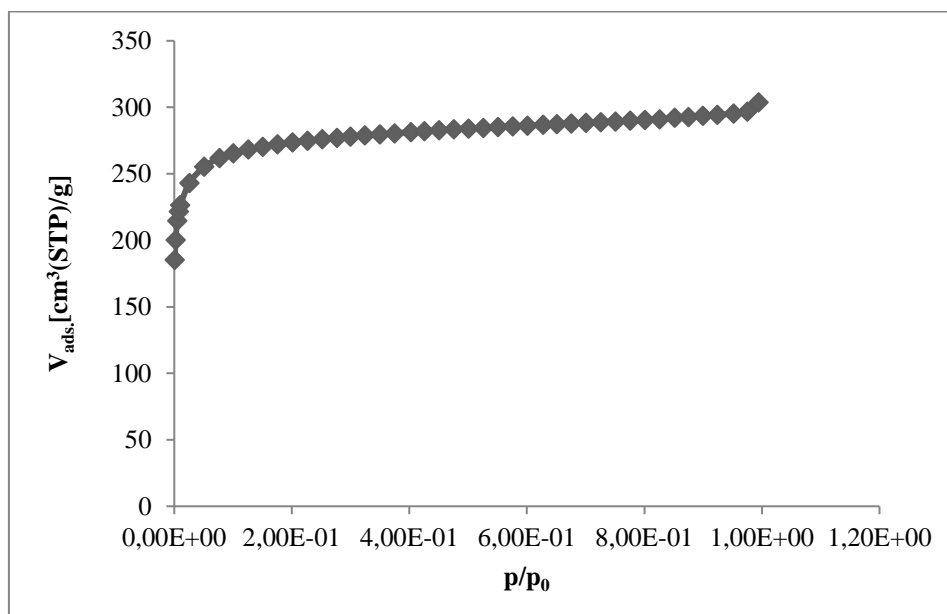
3.3 Liczba adsorpcji jodu LI

Wykonano oznaczenie liczby adsorpcji jodu (LI) w celu oszacowania zdolności adsorpcyjnych otrzymanych karbonizatów oraz próbki węgla aktywnego AC. Metoda znajduje zastosowanie w określaniu jakości węgla aktywnych stosowanych w adsorpcji z fazy ciekłej. Liczba jodowa pokazuje zdolność adsorbowania substancji o rozmiarze zbliżonym do cząsteczek jodu.

Oznaczenie liczby adsorpcji jodu wykonano według normy PN-83/C-97555.04 [25]. Z danych zawartych w tabeli 3.3. widać, że zdolność adsorpcji jodu maleje wraz ze wzrostem temperatury procesu pirolizy. Największą wartość liczby jodowej dla karbonizatów, wynoszącą 466 mg/g, posiada karbonizat otrzymany w 400°C. Natomiast najmniejszą wartością LI charakteryzuje się karbonizat powstały w 600°C. Oprócz temperatury na adsorpcje jodu z roztworu wpływa również zawartość popiołu oraz tlenowe związki na powierzchni materiału.

Węgiel aktywny, który jest bardzo dobrym sorbentem posiada liczbę jodową o wartości 1145 mg/g. Wartość jego LI jest zbliżona do powierzchni właściwej BET, która wynosi 1064 m²/g. Porównując wartości liczby jodowej karbonizatów i węgla aktywnego z łupin kokosa wynika, że karbonizaty mają słabo rozwiniętą powierzchnię porowatą.

Ze względu na bardzo niską wartość LI karbonizatu otrzymanego w 600°C do określenia właściwości sorpcyjnych względem zieleni bromokrezolowej wybrano jedynie karbonizaty K1 i K2.



Rys. 3.2. Izoterma adsorpcji azotu w 77 K na próbce AC

Tab. 3.3. Wartości liczby jodowej dla karbonizatów i węgla aktywnego

Sorbent	LI [mg/g]
K1	466
K2	298
K3	178
AC	1145

3.4 Przebieg eksperymentu

Węgiel aktywny AC oraz karbonizat K1, K2 (odpowiednio w ilości 0,04g, 0,03g, 0,02g, 0,018g, 0,016g, 0,014g) umieszczono w kolbkach stożkowych ze szlifem o pojemności 100 cm³ i do każdej z nich dodano po 50 cm³ wcześniej przygotowanych roztworów zieleni bromokrezolowej o zróżnicowanym stężeniu ($1 \cdot 10^{-5}$ – $1,25 \cdot 10^{-4}$ M) z roztworu podstawowego ($5 \cdot 10^{-4}$ M). Całość wytrząsano na wytrząsarce przez 60 minut z prędkością 400 r.p.m.. Po tym czasie rozdzielono fazy tj. roztwór barwnika i zużyty sorbent. Roztwór przesącza wykorzystano do określenia stężenia w warunkach równowagowych. Zjawisko adsorpcji zieleni bromokrezolowej na badanych adsorbentach prowadzono w środowisku lekko kwaśnym o pH = 5,5.

3.5 Oznaczenie stężenia substancji barwnej w roztworach wodnych

Do wyznaczenia stężenia (C_0 oraz C_r) barwnika wykorzystano metodę spektrofotometryczną. W tym celu wykorzystano spektrofotometr UV/VIS SPEKOL 1300.

W pierwszej kolejności zarejestrowano widmo zieleni bromokrezolowej, określono analityczną długość fali. Widmo absorbancji barwnika wyznaczono dla pH 5,5, 10, oraz bez korekty pH. Dla zarejestrowanych widm, niezależnie od pH roztworu, maksimum na krzywej $A=f(\lambda)$, przypada na długość fali $\lambda=615$ nm. Następnie próbki przed i po sorpcji pobierano pipetą z kolbki do plastikowej kuwety o grubości 1 cm i umieszczano w komorze pomiarowej spektrofotometru i odczytywano wartości absorbancji przy wcześniej wyznaczonej długości fali. Wartości stężeń odczytywano z krzywej wzorcowej sporządzonej dla badanego roztworu barwnika w szerokim zakresie stężeń.

4. Wyniki pomiarów sorpcji zieleni bromokrezolowej i wnioski

W pierwszym etapie opracowań wyników badań obliczono adsorpcję właściwą a (mg/g), oraz stopień usunięcia barwnika z roztworu R korzystając z poniższych wzorów [17, 25]:

$$a = \frac{V}{m} \cdot (C_0 - C_r) \cdot M \quad (\text{mg/g})$$

$$R = \frac{(C_0 - C_r)}{C_0} \cdot 100 \quad (\%)$$

Gdzie,

- V Objętość roztworu, (dm³),
 m Masa, (g),
 M Masa molowa substancji barwnej, (g/mol),
 C₀ Stężenie początkowe, (mmol/dm³),
 C_r Stężenie równowagowe, (mmol/dm³), Prędkość światła w próżni, (m/s),
 R stopień usunięcia barwnika.

Obliczone wartości adsorpcji właściwej posłużyły do sporządzenia wykresów izoterm sorpcji. Na rysunku 4.1. przedstawiono przykładowo izotermę sorpcji zieleni bromokrezolowej dla węgla AC i próbki karbonizatu otrzymanego w temperaturze 500°C (K2).

Największa adsorpcja właściwa dla sorbentu AC wynosiła około 23,5 mg/g, natomiast dla próbki karbonizatu osiągnięto największą ilość zaadsorbowanego barwnika ponad 32 mg/g sorbentu. Uzyskane wyniki badań modelowych pozwalają stwierdzić, iż węgiel AC wykazuje słabsze powinowactwo względem badanego barwnika niż uzyskany karbonizat otrzymany wyniku pirolizy skórki pomarańcza.

Na podstawie uzyskanych wyników określono stopień redukcji R barwnika z wodnych roztworów (rysunek 4.2.), który zależy od masy sorbentu. W przypadku węgla AC wyniósł niewiele ponad 13% (max), natomiast dla karbonizatu K2 nieco więcej, bo około 18% (max). Tak niska wartość parametru R spowodowana może być w przypadku próbki AC tym, iż charakteryzuje się właściwie mikroporowatą strukturą, jak pokazano na rysunku 3.1. Adsorbent AC, w którym przeważają mikropory nie jest w stanie adsorbować i wykazywać wysoką sorpcję względem substancji wielkocząsteczkowej, jaką jest badany barwnik. Natomiast karbonizat zapewne wymaga dodatkowo procesu aktywacji w celu poprawy jego właściwości sorpcyjnych.

Ze względu na niskie pojemności sorpcyjne adsorbenty użyte w badaniach nie spełniają warunków, aby wykorzystać je do obniżenia stopnia zanieczyszczenia ścieków barwną substancją wielkocząsteczkową.

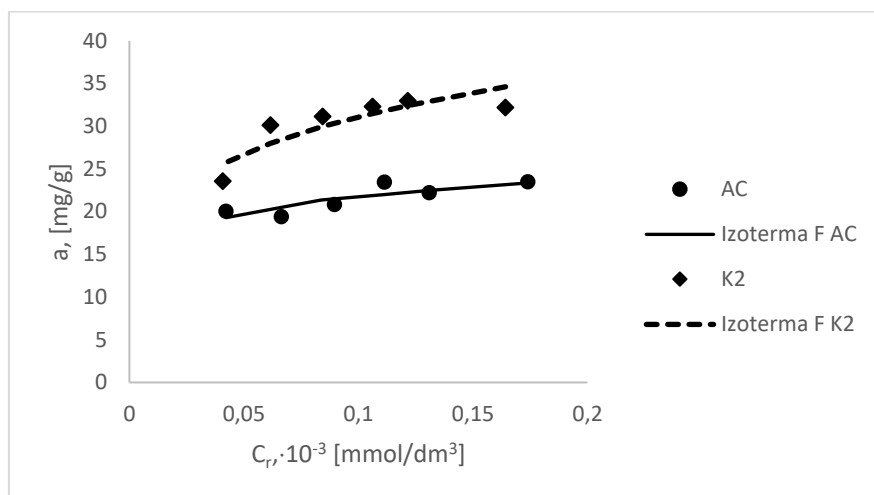
Kolejnym etapem opracowania wyników było dopasowanie teoretycznego modelu do otrzymanych doświadczalnie izoterm sorpcji. Do analizy izoterm wykorzystano teorię izoterm Freundlicha. Model adsorpcji Freundlicha jest modelem empirycznym, który powszechnie jest wykorzystywany do opisu układów heterogenicznych, a w szczególności do opisu adsorpcji związków organicznych z roztworów. Jest ona wyrażana jako:

$$S = K_F \cdot C_r^{\frac{1}{n}}$$

Gdzie,

- S pojemność sorpcyjna, (mmol/g),
 K_{F,n} stałe.

Wartość parametru $1/n$ jest miarą niejednorodności powierzchni. Parametr $1/n$ przyjmuje wartości powyżej 1 dla chemisorpcji, a poniżej 1 dla adsorpcji fizycznej, $1/n = 1$ świadczy o adsorpcji liniowej [26, 27].

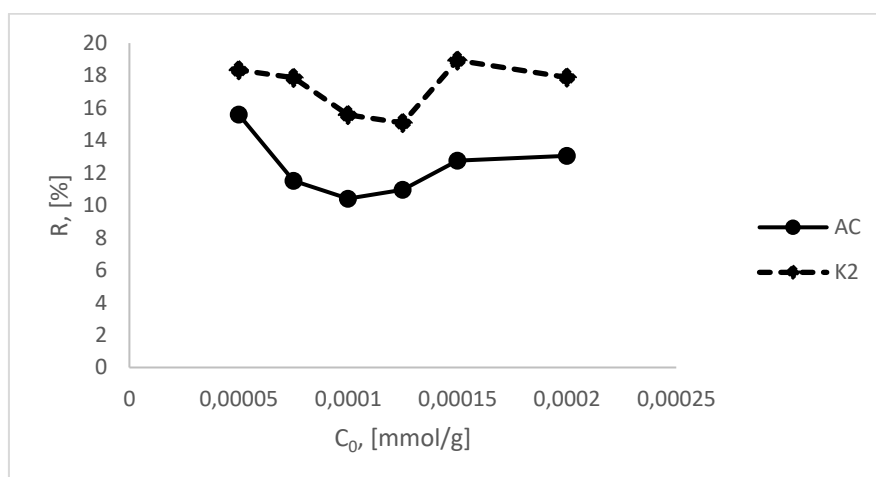


Rys. 4.1. Izotermy sorpcji zieleni bromokrezolowej, oraz dopasowanie teorii Freundlicha dla próbek AC i K2

W tabeli 4.1. zamieszczono parametry dopasowania modelu Freundlicha oraz współczynnik korelacji. Analizując wartości kwadratu współczynnika korelacji (R^2) stwierdzono, słabe dopasowanie teoretycznego modelu Freundlich'a do izotermy doświadczalnej w przypadku wszystkich stosowanych adsorbentów. Najlepsze dopasowanie modelu Freundlicha występuje w przypadku K2.

Tab. 4.1. Stałe równania izotermy Freundlicha oraz wartość współczynnika korelacji

Próbka	K	1/n	R^2
AC	0,1043	0,1340	0,73
K2	0,3203	0,2188	0,76



Rys. 4.2. Stopień usuwania zieleni bromokrezolowej dla węgla aktywnego AC i karbonizatu K2.

5. Podsumowanie

Stale rozwijający się przemysł dostarcza coraz więcej odpadów i zanieczyszczeń. Ze względu na ekologię szuka się tanich i efektywnych sposobów na zmniejszenie ich ilości. Powszechnym problemem są zanieczyszczenia wód i ścieków. Jedną z korzystniejszych metod ich oczyszczania jest adsorpcja, w której dużą rolę odgrywa węgiel aktywny. Jego wadą jest cena produkcji oraz kosztowna regeneracja. Dlatego poszukuje się alternatywnego adsorbentu wykorzystywanego w adsorpcji z fazy ciekłej.

W niniejszej pracy skupiono się na otrzymaniu karbonizatu z surowca naturalnego i dokonanie jego charakterystyki oraz zbadania ich własności sorpcyjnych względem substancji barwnej, zieleni bromokrezolowej. Podjęto próbę porównania wartości sorpcyjnych karbonizatów względem węgla aktywnego, charakteryzującego się wysoką powierzchnią właściwą.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że skórka z pomarańczy może zostać użyta do otrzymania karbonizatów. Jest to jednak mało wydajny surowiec ze względu na duży ubytek masy w pierwszym etapie obróbki. Stwierdzono, że znaczny wpływ na właściwości fizykochemiczne powstałych materiałów ma temperatura prowadzenia procesu karbonizacji. Wraz ze wzrostem temperatury zwiększa się ilość węgla pierwiastkowego, niestety również zawartość popiołu co może niekorzystnie wpływać na zdolności sorpcyjne.

Wyniki pomiarów liczby jodowej wskazują na słabe zdolności adsorpcyjne karbonizatów. W porównaniu z węglem aktywnym otrzymanym z łupin orzecha kokosowego zdolność adsorpcyjna karbonizatu uzyskanego w 400°C jest dwa razy mniejsza niż dla węgla aktywnego AC. Wraz ze wzrostem temperatury pirolizy efektywność usuwania barwników przez karbonizaty maleje. Opierając się na wynikach przeprowadzonych pomiarów metodą spektrofotometrii UV-Vis stwierdzono, że zarówno wybrany do badań węgiel aktywny, jaki i karbonizaty otrzymane w 500 i 400°C nie nadają się do adsorpcji substancji o dużym rozmiarze cząsteczek. W przypadku węgla aktywnego z łupin kokosa jest to spowodowane strukturą mikroporowatą. Cząsteczki zieleni bromokrezolowej są zbyt duże by mogły się zaadsorbować w jego porach.

Potwierdzają to wyniki badań struktury porowatej i parametry teksturalne określone na podstawie izoterm adsorpcji/desorpcji azotu w 77 K, które wskazują, że węgiel aktywny z łupin orzecha kokosowego ma bardzo dobrze rozwiniętą strukturę porowatą. Materiał charakteryzuje się dużym udziałem mikroporów. Tłumaczy to małą pojemność sorpcyjną względem barwnika o dużym rozmiarze cząsteczek. Z przeprowadzonych pomiarów izoterm adsorpcji/desorpcji azotu na karbonizatach wynika, że są to materiały nieporowate. Dlatego bez wcześniejszej modyfikacji i aktywacji karbonizatów otrzymanych ze skórek pomarańczy nie można uzyskać efektywnych adsorbentów, które będą wykazywać wysoki stopień redukcji substancji barwnej z roztworów wodnych.

Z przeprowadzonych badań wynika, że surowiec pochodzenia naturalnego jakim jest skórka z owoców pomarańczy może być prekursorem do otrzymywania węgla aktywnego. Możliwym obszarem przyszłych badań jest odpowiednia modyfikacja karbonizatów i ich aktywacja, która pozwoli uzyskać węgiel aktywny stosowany jako adsorbent.

Podziękowanie

Praca realizowana przy wsparciu finansowym Akademii Górniczo-Hutniczej. Subwencja Badawcza Nr 16.16.210.476.

Literatura

- [1] Jankowska H, Świątkowski A, Choma J, Węgiel aktywny; Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1985
- [2] Nowicki P, Pietrzak R, Węgłe aktywne wzbogacone w azot- otrzymywanie, właściwości i potencjalne zastosowanie; [w:] Ryczkowski J.(red.), Adsorbenty i katalizatory. Wybrane technologie a środowisko, Rzeszów, Uniwersytet Rzeszowski, rozdział 7, s.129-144, 2012
- [3] Figueiredo JL, Pereira MFR, The role of surface chemistry in catalysis with carbons; Catalysis Today, 150, s. 2-7, 2010
- [4] Chang MY, Joung RS., Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of surfactant, organic acids and dyes from water onto natural biopolymers; Colloid Surf A: Physicochem Eng Aspects. 269, s. 35-46, 2005
- [5] Park D, Yun YS, Park JM, The past, present, and future trends of biosorption. Biotechnol and Bioprocess Eng.,15(1), s. 86-102, 2010

-
- [6] Srinivasan A, Viraraghavan T, Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review; *J Environ Manage*, 91(10): s. 144-152, 2010
- [7] Orzechowska-Zieba A, Jodłowski GS, Wójcik M, Biosorbents for waste water cleaning from coloring agents; *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 214, s. 1–11, 2019
- [8] E. Rosales E, Mejjide J, Tavares T, Pazos M and Sanromán M A, Grapefruit peelings as a promising biosorbent for the removal of leather dyes and hexavalent chromium; *Process Safety and Environmental Protection* 101, s. 61–71, 2016
- [9] Meng F, Yang B, Wang B, Duan S, Chen Z, and Ma W, Novel Dendrimerlike Magnetic Biosorbent Based on Modified Orange Peel Waste: Adsorption–Reduction Behavior of Arsenic; *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5 (11), s. 9692-9700, 2017
- [10] Buczek B, Kanik U, Karbonizacja organicznych surowców węglowych – karbonizacja w atmosferze CO₂; *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, R. 52 nr 5, s. 408–409, 2013
- [11] Pavan FA, Lima EC, Dias SLP, Mazzocato AC, Methylene blue biosorption from aqueous solution by yellow passion fruit waste; *J Hazard. Mater.*, 150, s. 703-712, 2008
- [12] Rozporządzenie Ministra Budownictwa z dnia 28 lipca 2006 r. W sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych; *Dz.U.* nr 136, poz. 964, 2006
- [13] Wawrzekiewicz M, Zastosowanie sorbentów różnego typu w procesie usuwania barwników z roztworów wodnych i ścieków przemysłowych; *Przemysł chemiczny*, 91/1, s. 45-52, 2012
- [14] Kyzioł-Komosińska J, Dzieniszewska A, Krzyżewska I, Zdolność sorpcyjna węgla brunatnego w stosunku do wybranych barwników kwasowych, *Przemysł chemiczny*, T. 93, nr 5, s. 657-661, 2014
- [15] Bezak-Mazur E, Adamczyk D, Adsorpcja zieleni naftolowej B na węglu aktywnym F-300; *Proceedings of ECOpole*, 6, s. 683-688, 2012
- [16] Tomczyk E, Tosik P, Opis równowagi sorpcji barwników azowych direct orange i reactive blue 81 na tanim sorbencie roślinnym; *Proceedings of ECOpole*, 8(2), s. 637-643, 2014
- [17] Kyzioł-Komosińska J, Rosik-Dulewska Cz, Dzieniszewska A, Pajak M, Wykorzystanie kompostu jako biosorbentu w usuwaniu barwników kwasowych ze ścieków przemysłu włókienniczego; *Archives of Environmental Protection*, 37/4, s. 3-14, 2011
- [18] Szlachta M, Wójtowicz P, Usuwanie barwników organicznych z roztworów wodnych w obecności substancji humusowych z użyciem pyłowego węgla aktywnego i nanorurek węglowych; *Ochrona Środowiska*, 40, 2, s. 45-50, 2018
- [19] https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB6417378.htm, (29.11.2020)
- [20] PN-80/G-04511. Paliwa stałe. Oznaczanie zawartości wilgoci
- [21] PN/G 0451/Az1. Paliwa stałe. Oznaczanie zawartości popiołu metodą wagową
- [22] PN-G-04516. Paliwa stałe. Oznaczanie części lotnych metodą wagową
- [23] PN/G-04521. Paliwa stałe. Oznaczanie zawartości węgla i wodoru metodą Sheffield
- [24] Bansal RC, Goyal M, Adsorpcja na węglu aktywnym; *Wydawnictwo Naukowo-Techniczne*, Warszawa, 2009
- [25] PN-83/C-97555.04. Węgla aktywne - Metody badań - Oznaczanie liczby adsorpcji jodu
- [26] Atkins PW. *Chemia fizyczna*; Warszawa Wyd Nuk PWN 2001
- [27] Foo KY, Hameed B., Insights into the modeling of adsorption isotherm systems; *Chem. Eng. J.*, 156, s. 2-10, 2010

Wetna mineralna – perspektywy i bariery ponownego wykorzystania

Beata Łaźniewska–Piekarczyk¹, Monika Czop², Janusz Mazurkiewicz³, Katarzyna Burchan⁴, Joanna Englert⁴, Natalia Gołba⁴, Magdalena Grzybek⁴, Katarzyna Hołomek⁴, Joanna Jankowiak⁴.

¹Politechnika Śląska, adres email: beata.lazniewska-piekarczyk@polsl.pl

²Politechnika Śląska, adres email: monika.czop@polsl.pl

³Politechnika Śląska, adres email: janusz.mazurkiewicz@polsl.pl

⁴Politechnika Śląska

Streszczenie

Artykuł zawiera informacje na temat składu, wytwarzania oraz zastosowania wetny mineralnej w budownictwie, a także możliwości jej recyklingu. Głównym zagadnieniem poruszonym w publikacji jest właściwe unieszkodliwianie odpadów wetny mineralnej jako materiału wydzielającego niebezpieczne substancje – toksyczne dla środowiska. Celem artykułu jest zobrazowanie skali problemu i przedstawienie możliwości zagospodarowania wetny mineralnej. W ramach programu PBL (Project Based Learning) „Politechnika Śląska jako Centrum Nowoczesnego Kształcenia opartego o badania i innowacje” jest prowadzony projekt, który ma na celu opracowanie geopolimeru będącego, niemal jedyną możliwością, dla ponownego wykorzystania wetny mineralnej oraz jednocześnie uzyskanie materiału możliwego do stosowania m.in. w architekturze, budownictwie, inżynierii środowiska oraz geotechnice, a także druku 3D.

Słowa kluczowe: Wetna mineralna, zagospodarowanie odpadów, gospodarka obiegu zamkniętego, zrównoważony rozwój, odpad, recykling, geopolimer.

Abstract

The article contains data on the composition, production and the use of the mineral wool in the building industry as well as recycling options. The main issue dealt with in the study is appropriate disposal of the mineral wool waste being a material which secretes hazardous substances – toxic for the environment. The purpose of the article is to picture how big is the problem and to present possibilities to manage mineral wool. Within the framework of the PBL program (Project Based Learning) „The Silesian University of Technology as a centre of modern education based on research and innovations,” a project is run with the purpose of establishing a geopolymer which would be almost the only possibility for the reuse of mineral wool and obtain material which can be applied among others in the architecture, construction, environmental engineering and geotechnical engineering and 3D printing.

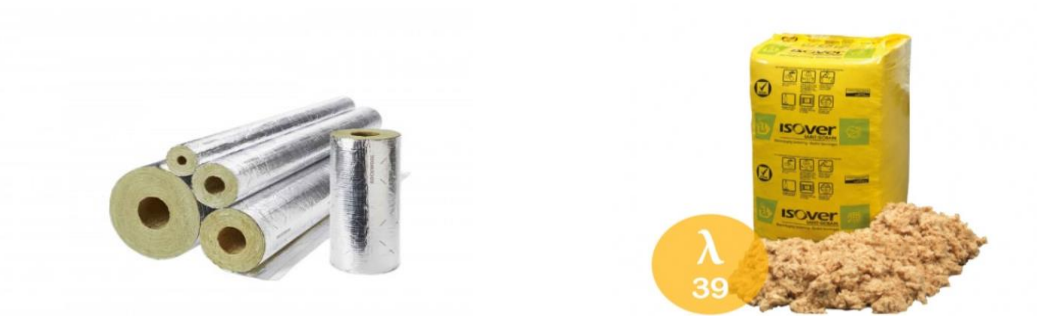
Keywords: Mineral wool, waste management, circular economy, sustainable development, waste, recycling, geopolymer.

1. Wetna mineralna – rodzaje, produkcja i zastosowanie

Wetna mineralna to jeden z najpopularniejszych materiałów nieorganicznych o właściwościach izolacyjnych (ocieplania dachów, stropów i ścian), akustycznych (ograniczenie emisji hałasu i tłumienie drgań) oraz przeciwogniowych. Materiał ten posiada wiele korzystnych właściwości, m.in. wysoką sprężystość, niską paroprzepuszczalność oraz ognioodporność. Wetna mineralna charakteryzuje się niskim współczynnikiem przewodzenia ciepła, niepalnością, elastycznością, łatwością cięcia i dopasowywania do określonych kształtów oraz odpornością na korozję biologiczną. Jest produktem o wszechstronnym zastosowaniu, który zapewnia bezpieczną eksploatację w każdych warunkach. Wetna mineralna może być stosowana zarówno wewnątrz jak i na zewnątrz budynku. W budownictwie może być wykorzystywana jako materiał wykorzystywany do izolacji termicznej, akustycznej czy ochrony przed ogniem. Różnice w składzie oraz sposobie produkcji wetny mineralnej skalnej oraz szklanej, przekładają się na ich różnice w zastosowaniu i dostępnej formie (rys. 1.1 i 1.2). Przykładowe zastosowania wetny mineralnej pokazano na rys. 1.3.



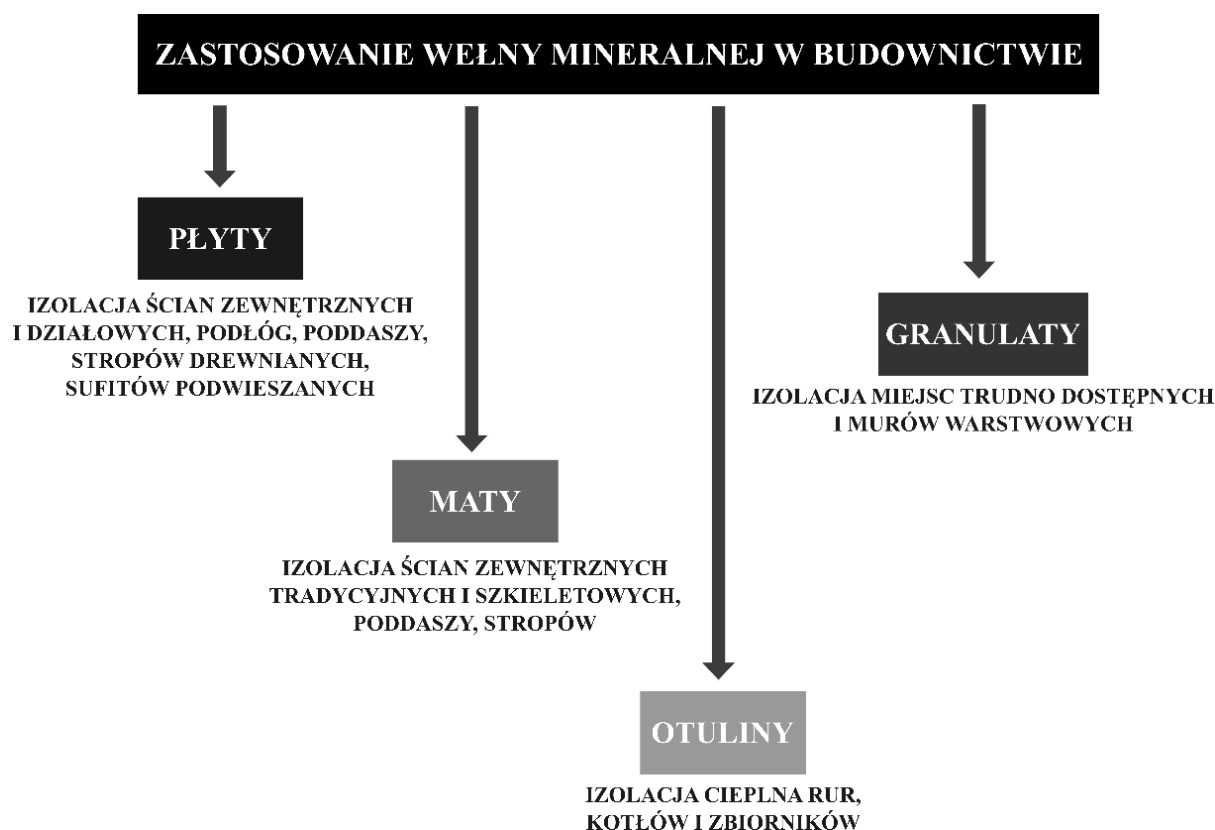
Rys. 1.1. Wełna mineralna w postaci płyt (po lewej) oraz mat (po prawej) [1,2].



Rys. 1.2. Wełna mineralna w postaci otulin (po lewej) oraz granulatu (po prawej) [3, 4].

Właściwie wbudowana w elementy budynku, wełna mineralna nie stanowi zagrożenia dla zdrowia ludzi. Jednakże w przypadku bezpośredniego kontaktu (m.in. osób pracujących przy jej montażu) może mieć negatywny wpływ na zdrowie ludzi, np. na drogi oddechowe. Dlatego istotne jest stosowanie odzieży ochronnej oraz masek, rękawic i okularów podczas pracy z tym materiałem. Wełna mineralna nie może być montowana, gdy jest uszkodzona lub zawilgocona, ponieważ traci swoje właściwości izolacyjne, doprowadzając do powstania mostków termicznych oraz w konsekwencji do nieszczelnej izolacji. W trakcie użytkowania należy chronić wełnę mineralną przed zawilgoceniem stosując odpowiednie izolacje przeciwwodne oraz przeciwwilgociowe [6].

Wyróżnia się dwa rodzaje wełny mineralnej: skalną i szklaną. Głównym surowcem wełny mineralnej skalnej jest bazalt, gabbro, dolomit lub kruszywo wapienne oraz materiały pochodzące z recyklingu – brykiety mineralne. Surowce te poddane są wulkanicznej temperaturze (ok. 1500°C) oraz rozwłóknione. Następnie włókna wełny zlepiane są specjalną żywicą w celu wytworzenia określonych produktów – np. wełna mineralna twarda, płyty miękkie, rulony oraz maty [5]. Wełna mineralna szklana powstaje w podobny sposób jak wełna skalna, ale z innych surowców – piasku kwarcowego oraz stłuczki szklanej pochodzącej z recyklingu. Produkty topi się w piecach w temperaturze ok. 1000°C. Następnie elastyczne włókna są ze sobą łączone za pomocą lepiszcza bitumicznego, a nie jak w przypadku wełny skalnej – specjalnej żywicy. Powstałe produkty charakteryzują się dużą sprężystością dzięki zawartości szkła sodowo – wapieniowego.



Rys. 1.3. Główne zastosowania wełny mineralnej w budownictwie.

2. Wełna mineralna jako odpad

2.1 Źródła powstawania odpadów z wełny mineralnej

Zgodnie z art. 3 pkt 1 ustawy z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz.U.2020.797) jako odpad rozumie się każdą substancję lub przedmiot, których posiadacz pozbywa się, zamierza się pozbyć lub do których pozbycia się jest obowiązany [7]. Wełna mineralna pomimo swoich wszechstronnych właściwości i zalet ma również wady. Jedną z nich jest generowanie znacznych ilości odpadów uciążliwych dla środowiska. Materiał ten należy do grupy odpadów specjalnych, których sposób składowania i odbierania wymaga spełnienia szczególnych warunków. Niestety odpady z wełny mineralnej często nie nadają się do recyklingu, ponieważ wydzielają toksyczne substancje niebezpieczne dla środowiska, z uwagi m.in. na formaldehyd, co w efekcie prowadzi do np. zanieczyszczenia gleby oraz jej degradacji. Zanieczyszczona gleba stanowi natomiast bezpośrednie zagrożenie dla ludzi. W głównej mierze odpady wełny składowane są na składowiskach, co wiąże się z ogromnymi kosztami. Dobór innej metody unieszkodliwiania np. termicznej degradacji jest utrudniony ze względu na fakt, że jest to materiał niepalny. W Unii Europejskiej zalega około 2500 Mg tego odpadu, a koszt unieszkodliwienia jest wysoki i prognozuje się, że wzrośnie. Sumując ilość odpadów poprodukcyjnych oraz z rozbiórek obiektów otrzymuje się kilka milionów Mg tego odpadu do bezpiecznego zagospodarowania.

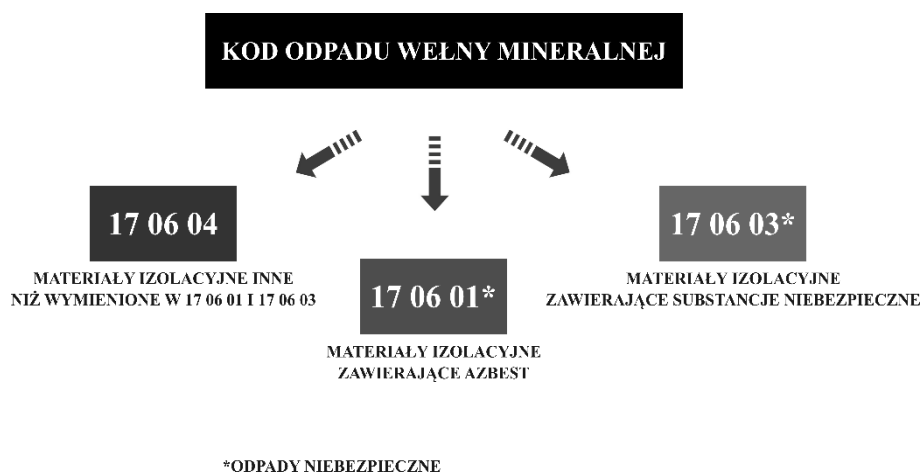
Często zdarza się, że odpady z wełny mineralnej są magazynowane w obrębie gospodarstwa lub trafiają na „dzikie wysypiska” zlokalizowane przy drogach bądź w lesie. Odpad ten generuje również przemysł budowlany w postaci wełny mineralnej pochodzący z rozbiórek, remontów, placów budowy i szklarni. Należy zwrócić szczególną uwagę na fakt, iż rozdrobniona wełna pokonsumpcyjna to wciąż włókna szklane bądź bazaltowe, które krusząc się prowadzą do zapylenia powietrza przez długi okres, ponieważ trudno jednoznacznie wyznaczyć moment, w którym materiał ulegnie degradacji [8].

Odpad technologiczny powstający w czasie produkcji wełny mineralnej tzw. ścinki po procesie produkcyjnym zawracany jest do produkcji lub znajduje swoje zastosowanie przy izolacji stropodachów wentylowanych lub

zostaje przerobiony na granulat. Zdarza się również, że do procesu produkcyjnego zwracane są materiały odpadowe pochodzące „z zewnątrz”. Przykładem mogą być odpady (ścinki) powstające z bloku wełny mineralnej, który poddany jest modyfikacji przez cięcie w celu uzyskania wybranego kształtu. Pozostałe ścinki są traktowane jako odpady „czyste” i wracają do ponownego wykorzystania w procesie produkcyjnym. W przypadku mat z wełny, które niegdyś znalazły swoje zastosowanie w ogrodnictwie, mogą posłużyć jako dodatek do kruszywa np. keramzytu lub cementu [9].

Każdy wytworzony odpad jest klasyfikowany według ściśle ustalonego klucza (rys. 2.1). Rozporządzenie Ministra Klimatu z dnia 2 stycznia 2020 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz. U. 2020 poz. 10) określa rodzaje odpadów oraz ich kody w sześciocyfrowym układzie [10]. Odpadowa wełna mineralna została sklasyfikowana według następującego klucza:

- 17 – grupa odpadów – Odpady z budowy, remontów i demontażu obiektów budowlanych oraz infrastruktury drogowej (włączając glebę i ziemię z terenów zanieczyszczonych),
- 17 06 – podgrupa odpadów – Materiały izolacyjne oraz materiały budowlane zawierające azbest,
- 17 16 04 – rodzaj odpadu – Materiały izolacyjne inne niż wymienione w 17 06 01 i 17 06 03.



Rys. 2.1. Kody odpadu wełny mineralnej [11]

Segregacja odpadów komunalnych jest obowiązkiem każdej gminy. Często gminy organizują zbiórkę odpadów budowlanych i rozbiórkowych według następującej klasyfikacji [12]:

- Grupa I – gruz czysty: gruz betonowy (17 01 01), gruz ceglany (17 01 02) z rozbiórek i remontów,
- Grupa II – gruz zmieszany: gruz, ceramikę, elementy wyposażenia, glazura, opakowania po materiałach budowlanych, profile metalowe, panele,
- Grupa III – gruz zanieczyszczony:
- Inne odpady budowlane: między innymi materiały izolacyjne (wełna mineralna, wełna szklana, styropian, pianka montażowa).

Zgodnie z art. 3 pkt. 1 ustawy o odpadach jako odpady komunalne rozumie się odpady powstające w gospodarstwach domowych, z wyłączeniem pojazdów wycofanych z eksploatacji, a także odpady niezawierające odpadów niebezpiecznych pochodzące od innych wytwórców odpadów, które ze względu na swój charakter lub skład są podobne do odpadów powstających w gospodarstwach domowych [7].

Jednym z głównych celów wdrażanego systemu gospodarki odpadami komunalnymi jest zrealizowanie obowiązków wynikających z dyrektyw unijnych, czyli osiągnięcie we wskazanym terminie odpowiednich

poziomów ograniczenia masy odpadów komunalnych ulegających biodegradacji kierowanych na składowiska oraz zwiększenie poziomu recyklingu i odzysku odpadów zebranych selektywnie [13].

Poziom recyklingu odpadów innych niż niebezpieczne budowlanych i rozbiórkowych stanowiących odpady komunalne, określa jaki procent z wszystkich odpadów komunalnych odebranych od mieszkańców oraz innych wytwórców odpadów komunalnych został odzyskany i ponownie wykorzystany – innymi słowy – nie trafił na składowisko odpadów [14].

Zgodnie z art. 3b pkt. 2 ustawy o utrzymaniu czystości i porządku w gminach – gminy są obowiązane osiągnąć poziom recyklingu, przygotowania do ponownego użycia i odzysku innymi metodami innych niż niebezpieczne odpadów budowlanych i rozbiórkowych stanowiących odpady komunalne w wysokości co najmniej 70% wagowo rocznie [15].

2.2 Zagospodarowanie wełny mineralnej

Obecne prawodawstwo nie wymaga segregacji odpadów z rozbiórek obiektów budowlanych oraz modernizacji, wymiany niewłaściwie wykonanych ociepleń z wełny mineralnej z uwagi na brak lub niewłaściwie wykonaną izolację przeciwwodną. W wyniku podanych regulacji nie jest znana skala problemu ilościowego odpadowej wełny mineralnej.

Traktowanie wełny mineralnej jako odpadu uciążliwego dla środowiska uniemożliwia wyrzucanie jej odpadów do wspólnych pojemników. Koszty unieszkodliwiania wełny mineralnej są zależne od kilku kwestii, takich jak np.: rejon unieszkodliwiania czy czas wynajmu kontenera. Dodatkowo w rejonach miejskich cena odbioru wełny do unieszkodliwiania jest niższa niż poza miastem. Cena zależy również od danego zakładu i waha się od 70 do 90 zł/m³, może być także dużo wyższa. Plusem jest to, że wywóz wełny mineralnej i ponowne wykorzystanie nie jest trudne ze względu na lekkość materiału oraz łatwość demontażu elementów. Ponadto koszty unieszkodliwiania wełny mineralnej w odniesieniu do innych odpadów budowlanych są większe. Wełna mineralna potrzebuje dużych obszarów składowania. Jest ona materiałem, dla którego średni czas eksploatacji to około 50 lat [16].

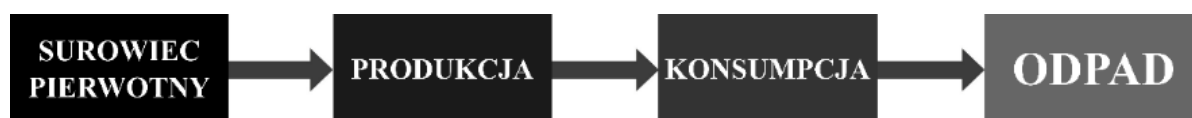
Rozbiórka budynku powinna być dobrze zaplanowana w celu osiągnięcia korzyści dla środowiska. Zgodnie z protokołem UE, dotyczącym gospodarowania odpadami z budowy i rozbiórki, powinna być również przeprowadzona kontrola przed demontażem w celu uwzględnienia materiałów, które mogą się nadać do recyklingu oraz materiałów niebezpiecznych. Takie działania mają spowodować wzrost ilości produktów poddanych recyklingowi, uzupełnienie planu gospodarki odpadami, ochronę środowiska oraz zmniejszenie ilości odpadów. Istotnym elementem jest odpowiednia segregacja materiałów poddawanych rozbiórce, gdyż wpływa na skuteczność recyklingu. Należy również zwrócić szczególną uwagę na odpady, które mogą być toksyczne, rakotwórcze czy wybuchowe. Część odpadów potrzebuje demontażu ręcznego, aby można było je ponownie wykorzystać, z taką sytuacją mamy do czynienia w przypadku wełny mineralnej.

Mimo wszystko odpady z wełny mineralnej pochodzące z placów budowy czy budynków przeznaczonych do renowacji są znikome. Jest to związane z elastycznością wełny, którą można uzupełniać np. otwory. Szacuje się, że w przyszłości wzrośnie ilość tego rodzaju odpadów, ponieważ budynki powstałe w latach 70-tych i 80-tych XX wieku nie będą pełnić już swoich funkcji i będą wymagać rozbiórki [17].

3. Perspektywy ponownego wykorzystania wełny mineralnej

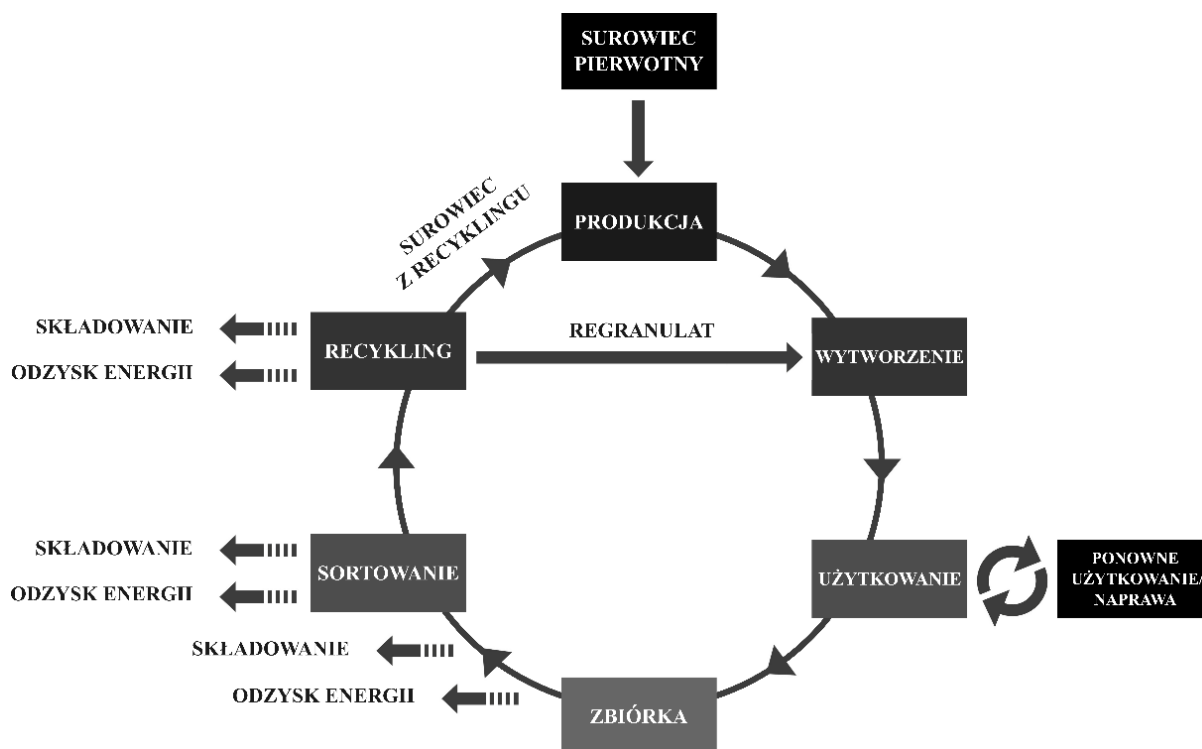
3.1 Koncepcja gospodarki odpadami o obiegu zamkniętym

Koncepcja gospodarki o obiegu zamkniętym jest ideą, w której produkty, materiały i surowce pozostają w obiegu możliwie jak najdłużej, przy jednoczesnej minimalizacji wytwarzania odpadów. Model ten dotyczy nie tylko etapu zbierania oraz zagospodarowywania odpadów. Koncepcja obejmuje cały cykl życia produktu włącznie z wytwarzaniem oraz konsumpcją dóbr. Gospodarka o obiegu zamkniętym stanowi opozycję do istniejącego linearnego modelu, w którym odpad jest traktowany jako ostatni etap cyklu (rys. 3.1).



Rys. 3.1. Schemat gospodarki linearniej.

W gospodarce obiegu zamkniętego odpad traktowany jest jako surowiec wtórny, a służą temu wszystkie działania poprzedzające jego powstanie. Kroki w celu zminimalizowania wielkości odpadów są już podejmowane na etapie projektowania produktu oraz procesów jego wytwarzania. Natomiast odpad poprodukcyjny oraz zebrany od konsumentów, po odpowiedniej obróbce, wraca na rynek jako pełnowartościowy produkt. Na rysunku 3.2 zaprezentowano ideę gospodarki o obiegu zamkniętym [18].



Rys. 3.2. Schemat gospodarki o obiegu zamkniętym (na podstawie – [18]).

Obecnie wełna mineralna po części wpisuje się w ideę gospodarki o obiegu zamkniętym. W wielu firmach do produkcji wełny szklanej wykorzystuje się piasek kwarcowy oraz stłuczkę szklaną, w większości pochodzącą z recyklingu. Wytwarzając wełnę skalną, powstałą głównie z bazaltu, gabra, dolomitu lub kruszywa wapiennych, wykorzystuje się odpady własne oraz materiały pochodzące z innych sektorów np. metalurgii, elektrowni czy oczyszczalni ścieków. Ponadto powstający w zakładach odpad technologiczny może być przetwarzany na granulaty i wykorzystywany jako materiał izolacyjny w postaci sypkiej [19].

Powyżej przytoczone elementy gospodarki obiegu zamkniętego mają miejsce na poziomie projektowania produktu oraz jego wytwarzania. Jednak co dzieje się z odpadami wełny mineralnej pochodzącymi z przemysłu budowlanego oraz rozbiórek obiektów?

3.2 Sposoby zagospodarowania wełny mineralnej

Obecnie istnieją już innowacyjne pomysły na wykorzystanie odpadów wełny mineralnej pochodzącej z przemysłu budowlanego oraz rozbiórek konstrukcji. Hiszpańscy naukowcy z uniwersytetu w Madrycie we współpracy z Politechniką Białostocką opracowali zaprawę, w której włókna wełny mineralnej stanowią zamiennik piasku. Powstały materiał ma wyższą wytrzymałość na zginanie, lepsze parametry izolacyjne, wyższą elastyczność oraz przede wszystkim jest ekologiczny [20],[21].

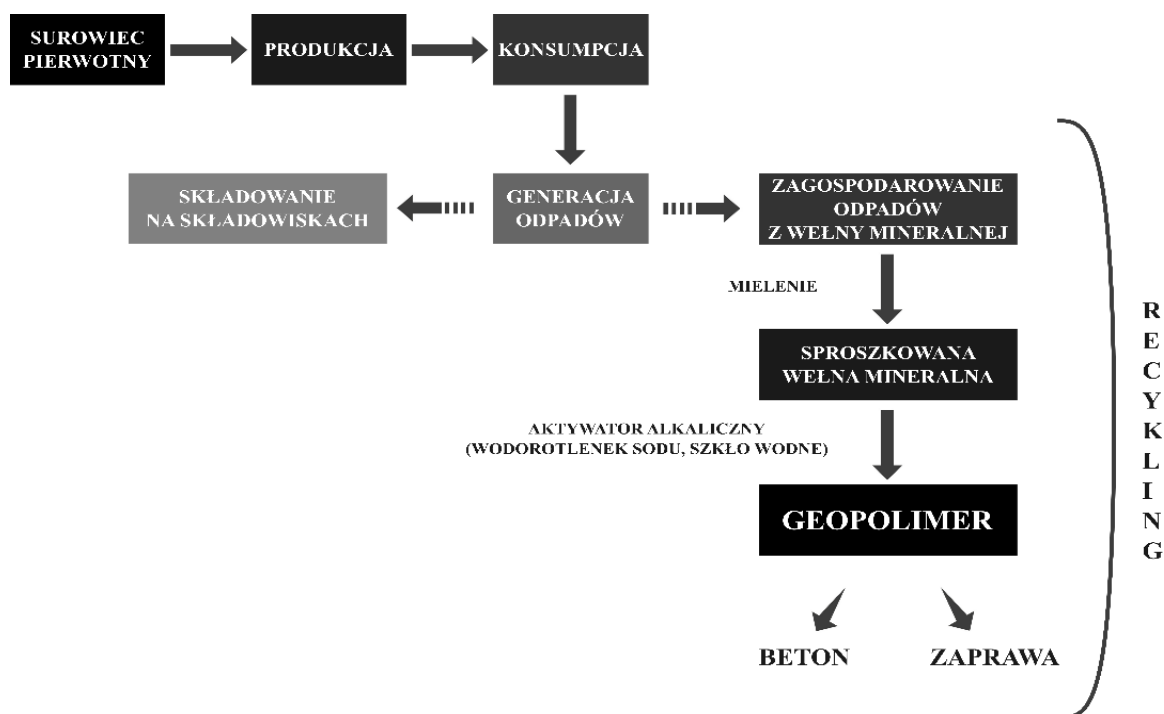
Jedną z alternatyw wykorzystania odpadów wełny mineralnej są geopolimery – glinokrzemiany powstające na skutek syntezy rozdrobnionego, wysuszonego materiału pucolanowego (metakaolin, popiół lotny, krzemionka, materiały kopalniane) z wodnym roztworem odpowiedniego krzemianu (np. krzemianu sodu lub potasu) oraz dodatkiem silnej zasady (steżonego wodorotlenku sodu lub potasu). Powstała masa zachowuje się podobnie jak cement, m.in. wiąże w ciągu kilku godzin tworząc twardej materiał przypominający kamień lub beton. Geopolimery charakteryzuje duża wytrzymałość oraz niska przepuszczalność, co czyni go możliwym do immobilizacji szkodliwych związków dla środowiska. Pomimo wielu unikalnych właściwości materiał ten nie jest produkowany na szeroką skalę ze względu na wysokie koszty wytworzenia. W budownictwie może być stosowany jako samodzielny materiał lub spoiwo dla kruszywa (w tym niebezpiecznego dla środowiska).

Rola geopolimerów w gospodarce obiegu zamkniętego ma duże znaczenie ze względu na materiał pucolanowy pochodzenia przemysłowego (np. popioły lotne odzyskiwane z gazów spalinowych w elektrowniach opalanych węglem), który jako składnik glinokrzemianów zyskuje nowe życie.

Dzięki swoim właściwościom wełna mineralna również może zostać wykorzystana do produkcji geopolimerów (rys. 3.3). Odpowiednio zmielona z dodatkiem aktywatora alkalicznego będzie tworzyć syntetyczny materiał o szerokim spektrum zastosowania. Proponowane rozwiązanie przyczyni się do ponownego wykorzystania odpadów wełny mineralnej kierowanych aktualnie do unieszkodliwienia [22]. Zastosowanie odpadowej wełny mineralnej do produkcji geopolimera wpisuje się w ideę gospodarki o obiegu zamkniętym.



Rys. 3.3. Schemat wytwarzania geopolimeru z wełny mineralnej (na podstawie – [23]).



Rys. 3.4. Schemat gospodarki o obiegu zamkniętym dla geopolimeru z wełny mineralnej.

W ramach programu Project Based Learning (PBL) „Politechnika Śląska jako Centrum Nowoczesnego Kształcenia opartego o badania i innowacje” jest realizowany projekt pt.: „Ocena skuteczności zagospodarowania wełny szklanej jako głównego składnika geopolimeru – kompleksowa analiza właściwości geopolimeru, jego wpływu na środowisko i możliwości immobilizacji”. Celem prowadzonych działań jest:

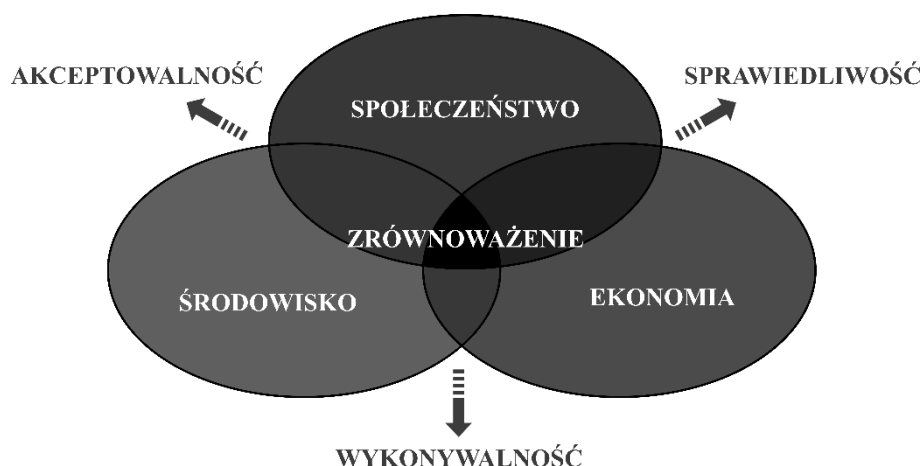
- opracowanie składu geopolimeru z wełną mineralną jako głównym składnikiem,
- ocena mikrostruktury powstałego materiału,
- badania parametrów mechanicznych,
- oraz analiza jego wpływu na środowisko przyrodnicze.

Końcowym efektem projektu ma być uzyskanie produktu polimerowego, który będzie alternatywą dla zagospodarowania odpadów wełny mineralnej, a jednocześnie będzie pełnowartościowym materiałem, szeroko używanym w budownictwie. Na rysunku 3.4 zaprezentowano schemat wykorzystania wełny mineralnej jako surowca wtórnego zgodnie z promowaną ideą gospodarki obiegu zamkniętego.

4. Podsumowanie

Odpady pochodzące z remontów oraz przemysłu budowlanego stanowią ok. 30% masy odpadów wytwarzanych w Europie. Zatem jest to wielkoskalowy problem, którego rozwiązanie jest bardzo istotne dla środowiska. Wiele firm wychodząc naprzeciw tej kwestii wdrożyło już pewne elementy gospodarki obiegu zamkniętego w swoich przedsiębiorstwach [24].

Zagospodarowanie odpadów wełny mineralnej jako jednego z najpowszechniejszych materiałów izolacyjnych, również stanowi duże wyzwanie. Wysokie koszty unieszkodliwiania, mało sprecyzowane przepisy dotyczące segregacji odpadów porozbiórkowych w gminach, negatywne oddziaływanie na środowisko wpływają na duży zasięg tego problemu. Podczas gdy odzysk wełny mineralnej nie jest trudny ze względu na stosunkową lekkość materiału oraz łatwość demontażu poszczególnych elementów. W zrównoważonym rozwoju środowisko przyrodnicze jest jego podstawą, gospodarka narzędziem, a dobrobyt społeczeństwa celem [25]. Należy dążyć do tego, aby nasze działania były dobre dla środowiska, ekonomicznie uzasadnione oraz społecznie akceptowalne (rys. 4.1).



Rys. 4.1. Schemat przedstawiający składowe elementy oraz cechy zrównoważonego rozwoju.

Wykorzystanie wełny mineralnej do produkcji geopolimeru może być najlepszą metodą do skutecznego i bezpiecznego zagospodarowania uciążliwych dla środowiska odpadów. Geopolimer z wełny mineralnej może znaleźć zastosowanie m.in. w architekturze, budownictwie, inżynierii środowiska oraz geotechnice, a także w druku 3D. Z uwagi na znikomą przepuszczalność, niepalność i kwasoodporność geopolimerów, wytworzonych z odpowiednio przygotowanej wełny mineralnej, możliwe jest także wbudowanie do ich struktury innych, niebezpiecznych i trudnych do zagospodarowania odpadów.

Podziękowanie

Badania współfinansowane przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach projektu „Politechnika Śląska jako Centrum Nowoczesnego Kształcenia opartego o badania i innowacje” nr POWR-03.05.00-00-Z098/17/00.

Literatura

- [1] Strona internetowa: <https://www.artbud.pl/pl/p/Plyty-z-wełny-mineralnej-Multimax-30-ISOVER/2583>, data dostępu: 22.11.2020 r.
- [2] Strona internetowa: <https://www.artbud.pl/pl/p/Welna-mineralna-URSA-PROFESJONALNA-34-gr-150mm-12503200/37625>, data dostępu: 22.11.2020 r.
- [3] Strona internetowa: https://sklep.centrumizolacji.com.pl/pl/p/Rockwool-800-otulina-z-wełny-skalnej/988?gclid=Cj0KCQiAqdP9BRDVARIsAGSZ8Ak7M8LrDvX9bQnntK5n62v6J4nteBtnACQpNS0Hb5rCrPhYjggRn8gaAh7QEALw_wcB, data dostępu: 22.11.2020 r.
- [4] Strona internetowa: <https://platformaizolacji.pl/w-workach/351-granulat-wełny-mineralnej-isover-gulull.html>, data dostępu: 22.11.2020 r.
- [5] R. Murat, Wełna mineralna skalna i szklana. Porównanie i zastosowanie dwóch rodzajów wełny mineralnej; https://murator-dom.pl/budowa/elewacja/czym-rozni-sie-welna-skalna-od-szklanej-aa-p5Zn-qwX1-w3c9.html?fbclid=IwAR2F_TadtRyk7PqEMiYB53ZYOvtILNsJ7bTz-uoB5y2X-1shV-79HfD1QG, data dostępu: 22.11.2020 r.
- [6] Wełna mineralna - skalna czy szklana? Porównanie, opinie, ceny; <https://kb.pl/porady/welna-mineralna-skalna-czy-szklana-roznice-i-podobienstwa/>, data dostępu: 22.11.2020 r.
- [7] Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz. U. 2013 poz. 21)
- [8] D. Nowak, C. Jasiewicz, M. Szczerbińska-Byrska, Środowiskowe aspekty użytkowania, zagospodarowania i unieszkodliwiania wełny mineralnej w kontekście retardacji zanieczyszczenia zasobów środowiska przez odpady; *Inżynieria Ekologiczna*; nr 34, 2013.

-
- [9] Długie życie wełny; <https://domszytynamiare.pl/pl/a/dlugie-zycie-welny>, data dostępu: 22.11.2020 r.
- [10] Jak określić kod odpadu; <https://odpady-help.pl/porady/jak-okreslic-kod-odpadu>, data dostępu: 22.11.2020 r.
- [11] Rozporządzenie Ministra Klimatu z dnia 2 stycznia 2020 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz. U. 2020 poz. 20)
- [12] Klasyfikacja odpadów; <https://remondisgliwice.pl/klasyfikacja-odpadow/>, data dostępu: 16.11.2020 r.
- [13] Poziom recyklingu; <http://www.kolczyglowy.pl/dla-mieszkanow/gospodarka-odpadami/poziom-recyklingu>, data dostępu: 22.11.2020 r.
- [14] Rozporządzenie z dnia z dnia 14 grudnia 2016 r. w sprawie poziomów recyklingu, przygotowania do ponownego użycia i odzysku innymi metodami niektórych frakcji odpadów komunalnych (Dz. U. 2016 poz. 2167)
- [15] Ustawa z dnia 13 września 1996 r. o utrzymaniu czystości i porządku w gminach (Dz. U. 1996 poz. 622)
- [16] Gdzie wyrzucić zużytą wełnę mineralną; <https://www.climowool.pl/porady/gdzie-wyrzucic-zuzyta-welna-mineralna/>, data dostępu: 22.11.2020 r.
- [17] Protokół UE dotyczący gospodarowania odpadami z budowy i rozbiórki, 2016 r.
- [18] Mapa Drogowa Transformacji w kierunku gospodarki o obiegu zamkniętym; Załącznik do Rady Ministrów, 2019 r.
- [19] Wełna mineralna wpisuje się w trendy eko; <https://inzynerbudownictwa.pl/welna-mineralna-wpisuje-sie-w-trendy-eko/>, data dostępu: 22.11.2020 r.
- [20] M. Łysoń, Odpadki wełny mineralnej znalazły zastosowanie w lepszej zaprawie budowlanej; <https://whatnext.pl/odpadki-welny-mineralnej/>, data dostępu: 22.11.2020 r.
- [21] M. Donlon, Researchers adding recycled mineral wool waste to cement mortar to improve construction sustainability; <https://insights.globalspec.com/article/12255/researchers-adding-recycled-mineral-wool-waste-to-cement-mortar-to-improve-construction-sustainability>, data dostępu: 22.11.2020 r.
- [22] M. Król, T. Z. Błaszczynski, Geopolimery w budownictwie; IZOLACJE; nr 5, 2013 r.
- [23] Mineral wool waste back to loop with advanced sorting, pre treatment, and alkali activation; WOOL2LOOP, 2019 r.
- [24] Odpady remontowe i budowlane: możemy mieć ten problem z głowy; <https://www.teraz-srodowisko.pl/aktualnosci/Odpady-remontowe-budowlane-mozemy-miec-problem-z-glowy-4382.html>, data dostępu: 22.11.2020 r.
- [25] Strona internetowa: <https://www.ekologia.pl/wiedza/slowniki/leksykon-ekologii-i-ochrony-srodowiska/zrownowazony-rozwoj>, data dostępu: 22.11.2020 r.

Potencjał i perspektywy rozwoju produkcji paliw alternatywnych.

Kamila Szykowska¹, Aleksandra Walewska²

¹Politechnika Śląska, adres email: Kamila.Szykowska@polsl.pl

²Politechnika Śląska, adres email: Aleksandra.Walewska@polsl.pl

Streszczenie

W artykule przedstawiono przegląd wybranych paliw alternatywnych. W związku z ogólnosiwiatowymi zmianami klimatu coraz częściej poszukuje się alternatywnych źródeł energii, które mogą zastąpić paliwa kopalne. Do tego celu mogą być wykorzystane paliwa alternatywne. W ramach pracy skupiono się na paliwach, które mogą znaleźć zastosowanie w transporcie, przemyśle i energetyce.

Słowa kluczowe: paliwa alternatywne, biopaliwa, alkohole, RDF

Abstract

The article presents an overview of selected alternative fuels. Due to global climate change, alternative energy sources that can replace fossil fuels are increasingly being sought. Alternative fuels may be used for this purpose. The work focused on fuels that can be used in transport, industry and energy.

Keywords: alternative fuels, biofuels, alcohols, RDF

1. Wstęp

Chęć stosowania nowych rozwiązań energetycznych spowodowana jest ogólnosiwiatowymi zmianami klimatycznymi. Zmiany klimatyczne na świecie, spowodowane wykorzystaniem paliw kopalnych w różnego rodzaju gałęziach przemysłu, powodują różnego rodzaju zagrożenia dla środowiska naturalnego. Aby efektywnie ograniczyć skalę zmian zachodzących w środowisku, należy wykorzystywać energię w ekonomiczny sposób oraz zastępując konwencjonalne źródła energii źródłami odnawialnymi w różnego rodzaju sektorach przemysłu i gospodarki. Transport, przemysł oraz spalanie paliw kopalnych do produkcji energii elektrycznej powoduje około 2/3 światowej emisji gazów cieplarnianych. Wszystkie sektory przemysłowe, w tym sektor energetyki i transportu, zobowiązane są dostosować się do nowych norm i ograniczyć ilość emitowanych zanieczyszczeń. Zastąpienie paliw konwencjonalnych (węgiel kamienny i brunatny, gaz ziemny, ropa naftowa), paliwami alternatywnymi (alkohole: metanol i etanol, biopaliwa, RDF – paliwo ze śmieci) daje możliwość ograniczenia szkodliwych emisji i jest jednym z filarów zmian [1].

2. Paliwa alternatywne

2.1 Metanol CH₃OH

Metanol to silnie trujący alkohol, który stanowi doskonałe paliwo do ogniw paliwowych lub rozpuszczalnik [2]. Stosowany może być także przy produkcji dodatków do płynnych paliw konwencjonalnych (DME – eter dimetylowy, M85 – 85% metanol i 15% benzyna, M100 – 100% metanol [3]), ze względu na odpowiednie właściwości spalania i znikome efekty środowiskowe. O jego przydatności decyduje także fakt, że jego mieszanki można stosować w klasycznych silnikach bez konieczności dużych zmian konstrukcyjnych [5].

Metanol jako paliwo alternatywne produkowany jest z połączenia CO₂ i H₂. Dwutlenek węgla pochodzi z emiterów elektrowni konwencjonalnych. Wodór produkowany jest w elektrolizerze zasilanym nadwyżką energii pozyskiwaną z Odnawialnych Źródeł Energii (OZE).

W artykule [4] autorzy proponują produkować metanolu dzięki skojarzeniu energii słonecznej i wiatrowej. Ich zintegrowany system pozwolił osiągnąć wydajność równą 4150 kg/h. Produkcja metanolu może odbywać się

także przez bi-reforming i tri-reforming, którego roczny całkowity koszt jest odpowiednio o 37% i 39% niższy niż przy uwodornieniu dwutlenku węgla [5].

Instalacja wykorzystuje wyemitowany już dwutlenek węgla i dzięki nadmiarowej produkcji energii z OZE, produkuje odnawialne paliwo, dostosowując wynikowy efekt do zalecanych norm UE (redukcja dwutlenku węgla o 1,6 tony CO₂ na 1 tonę wyprodukowanego CH₃OH [5]).

Biorąc pod uwagę niski koszt CO₂ – jako produkt odpadowy, niski koszt produkcji H₂ oraz wzrost zapotrzebowania na metanol można stwierdzić, że proces produkcji odnawialnego metanolu ma duże szanse na pozostanie jednym z kluczowych procesów, które mają wpływ na zmniejszenie emisji CO₂ do atmosfery ziemskiej.

2.2 Etanol C₂H₅OH

W Polsce etanol produkowany jest w gorzelniach rolniczych, o znacznie niższym potencjale niż gorzelnie przemysłowe w Brazylii czy USA, w których produkcja w roku 2004 wyniosła odpowiednio 15.098 i 13.380 mld litrów etanolu [6]. Etanol produkowany jest głównie ze zbóż - 83% (pszenica, jęczmień, żyto) lub z buraków cukrowych – 13% [7].

Koszt produkcji etanolu zależy w dużej mierze od kosztu surowca i kosztów procesu produkcji. Całkowity koszt można obniżyć wykorzystując produkty odpadowe z tego procesu, np.: wywar gorzelniczy – stosowany jest jako pasza dla zwierząt lub nawóz naturalny dla rolnictwa [7]. Oprócz wykorzystania produktów ubocznych, opłacalność produkcji etanolu można zwiększyć również poprzez zamianę surowca wykorzystywanego w procesie ze zbóż na odpady piekarnicze [8].

Etanol znajduje zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu [6]:

- przemysł spożywczy – napoje nisko- i wysokoprocentowe, ocet spirytusowy,
- przemysł farmaceutyczny i kosmetyczny,
- przemysł chemiczny – farby, lakiery, związki organiczne,
- transport.

Ze względu na chęć dywersyfikacji paliw stosowanych w transporcie, etanol stanowi dodatek do płynnych paliw konwencjonalnych. Jego parametry charakterystyczne przedstawione w Tabeli 1, szczególnie wyższe granice wybuchowości, decydują o zwiększonym bezpieczeństwie stosowania i magazynowania w porównaniu do benzyn silnikowych [9].

Tab. 1. Porównanie charakterystyk etanolu i benzyny [10,11]

<i>Parametr</i>	<i>Etanol</i>	<i>Benzyna</i>
Stan skupienia	ciecz	ciecz
Kolor	bezbardwy	żółtawy
pH	7	nie dotyczy
Temperatura krzepnięcia/topnienia	-114 °C	nie oznacza się
Temperatura/ zakres wrzenia	78 °C	30-210 °C
Temperatura zapłonu	12 °C	<-10 °C
Dolna granica wybuchowości	2,50 %	1,3%
Górna granica wybuchowości	13,50 %	10,6 %

2.3 Biopaliwa

Proces produkcji paliw alternatywnych z glonów (biopaliwo III generacji [7]) polega na poddaniu pewnym procesom technologicznym biomasy z alg, np. [25]:

- proces biochemiczny: fermentacja, w wyniku której otrzymamy bioetanol,
- proces termochemiczny: gazyfikacja, w wyniku której otrzymamy syngaz lub piroliza, w wyniku której otrzymamy także bioolej.

Hodowlą alg dla potrzeb badań doświadczalnych i potrzeb komercyjnych zajmują się głównie jednostki badawcze w Stanach Zjednoczonych na Hawajach, ponieważ występuje tam wysoka temperatura i duże nasłonecznienie [12]. Odpowiednie warunki przyczyniają się do dużego rozrostu masy biomasy (wg [13] 4-krotny rozrost w ciągu jednej doby)

Japońska firma IHI Corporation i organizacja NEDO (New Energy and Industrial Technology Development Organization) biorą udział w realizacji projektu, którego celem jest stabilizacja technologii produkcji paliw alternatywnych z alg do silników odrzutowych (paliwo biodrzutowe). Wynikiem ich pracy jest paliwo bio, które po zmieszaniu z paliwem konwencjonalnym, w odpowiednich proporcjach, może być wykorzystywane w samolotach komercyjnych. W przyszłości IHI ma zamiar skomercjalizować stosowanie biopaliw w lotniczych silnikach odrzutowych w celu ograniczenia emisji CO₂ [14].

Innym przykładem biopaliw jest biodiesel czyli paliwo do silników wysokoprężnych. Produkowany może być z olejów roślinnych i metanolu czy etanolu. Produkcja biodiesla przy zastosowaniu metanolu generuje niższy koszt w porównaniu do produkcji z użyciem etanolu za sprawą niższego kosztu katalizatora [15].

Według [16] zastosowanie biodiesla w wysokoprężnym silniku spowoduje niższą emisję niż przy zastosowaniu klasycznego oleju napędowego, zależnie od stosunków w mieszance z olejem napędowym (redukcja CO o 87%) [18]. Konieczność stosowania mieszanki uzasadniona jest wyższą gęstością i lepkością biodiesla co niekorzystnie wpływa na wtrysk paliwa do cylindrów silnika trakcyjnego [17].

Tab. 2. Porównanie redukcji emisji przy stosowaniu biodiesla (B100) i mieszanki (B20 – 20% biodiesel, 80% olej napędowy) [20]

<i>Zanieczyszczenia gazowe i stałe</i>	<i>Jednostka</i>	<i>B20</i>	<i>B100</i>
Tlenek węgla CO	%	-12	-48
Węglowodory	%	-20	-67
Wielopierścieniowe Węglowodory Aromatyczne WWA	%	-13	-80
Cząstki stałe	%	-12	-47

W opracowaniu [19] zaproponowano produkcję biodiesla z mikro alg z zastosowaniem tzw.: zielonych rozpuszczalników (2-MeTHF, CPME), co przyczyniło się do uzyskania wyższych wydajności w porównaniu z procesem z zastosowanym chloroformem. Wszystkie analizowane przypadki produkcji biodiesla z alg, niezależnie od stosowanego rozpuszczalnika, były zgodne z zaleceniami normy EN 14214.

2.4 RDF

RDF (z ang. Refuse Derived Fuel) to paliwo powstałe wskutek przekształcenia odpadów nienadających się do ponownego wykorzystania, które charakteryzują się wysoką wartością opałową (16-18 MJ/kg) oraz możliwością energetycznego wykorzystania. Produkcja paliwa RDF składa się z trzech etapów: wydzieleniu z odpadów komunalnych palnej frakcji poprzez ich sortowanie, wielostopniowemu rozdrabnianiu, a następnie brykietowaniu. W Polsce, na przestrzeni ostatnich lat, zauważa się nowe trendy pojawiające się w gospodarce odpadami. Trendy te, które skupiają się głównie na ograniczaniu ilości składowanych odpadów, jednocześnie rozwijając instalacje do odzysku energii tzw. „Waste to Energy” (WtE). Jest to spowodowane stopniowym zaostrzeniem przepisów dotyczących składowania odpadów, a także chęcią redukcji zużycia paliw konwencjonalnych. W Unii Europejskiej dąży się stopniowo do całkowitego wyeliminowania składowania odpadów, na rzecz gospodarki obiegu zamkniętego, która opiera się na recyklingu i odzysku energetycznym [21].

Najpopularniejszą metodą wykorzystania RDF jest ich zastosowanie w przemyśle cementowym. Używa się ich do odzysku energetycznego w piecach obrotowych do wypalania klinkieru. Rozwiązanie to jest przyjazne dla

środowiska, głównie dzięki procesowi wysokotemperaturowemu oraz wykorzystaniu istniejącej infrastruktury do odzysku energii z odpadów. Tym sposobem generuje się oszczędności wynikające z ograniczenia wykorzystania tradycyjnych paliw kopalnych [22].

Ciekawą opcją jest możliwość poddania paliwa RDF procesowi zgazowania lub pirolizy. Produktem procesu zgazowania jest palny syngaz. Gaz ten może być wykorzystany w ciepłownictwie, czy też przemyśle hutniczym. W hutnictwie syngaz może być substytutem gazu koksowniczego, ponieważ charakteryzuje się wyższą kalorycznością. Wykorzystanie powstałego po procesie pirolizy, gazu pirolitycznego może przyczynić się do zmniejszenia zużycia gazu ziemnego, a także do dywersyfikacji źródeł paliw i energii. Należy zastanowić się nad rozwojem instalacji zgazowania oraz pirolizy RDF, gdyż można w ten sposób ograniczyć ilość składowanych odpadów oraz wykorzystać energetycznie powstałe produkty [23].

W Polsce, pierwszą elektrociepłownią spalającą RDF jest elektrociepłownia Fortum w Zabrze. RDF jest tam współspalany w obecności węgla w stosunku 40% RDF / 60% węgiel. Celem na przyszłe lata jest zwiększenie udziału RDF do 50%. Dzięki unowocześnieniu elektrociepłowni w Zabrzu, w odniesieniu do 2010 roku zredukowała zawartość tlenków azotu w spalinach o 47%, tlenków siarki o 76%, a pyłów o 86%. Bezpieczeństwo dla środowiska przy współspalaniu RDF zapewniają również systemy oczyszczania spalin, które bazują na absorberach oraz odpylaniu spalin z użyciem filtrów workowych [24].

3. Podsumowanie

W pracy zaprezentowano wybrane paliwa alternatywne: alkohole (metanol i etanol), biopaliwa oraz RDF. Omówiono najważniejsze cechy tych paliw, metody produkcji oraz możliwości ich wykorzystania. Paliwa alternatywne znajdują coraz szersze zastosowanie w przemyśle, transporcie, ale również w sektorze energetycznym. Wykorzystanie paliw alternatywnych przyczyni się do zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych. Biopaliwa mogą w przyszłości zastąpić paliwa kopalne. Przekształcenie odpadów w paliwo RDF ma wysoki potencjał do wykorzystania w przyszłości. Przykładem może być elektrociepłownia Fortum, która od 2018 roku współspala RDF w sposób bezpieczny dla środowiska, redukując ilości odpadów nienadających się do ponownego wykorzystania oraz jak pokazują pomiary, redukuje ilość tlenków siarki, azotu oraz pyłów [24].

Literatura

- [1] <https://www.eea.europa.eu/pl/sygnal42y/sygnaly-2017/artykuly/energia-a-zmiany-klimatu>, 20.11.2020
- [2] Martin M., Grossmann I.: Towards zero CO₂ emissions in the production of methanol from switchgrass. CO₂ to methanol. *Computers and Chemical Engineering* 105 (2017) 308-316
- [3] Dobras S.: Odnawialny metanol jako paliwo oraz substrat w przemyśle chemicznym, *Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk*, 2017, nr 98, s. 27-38
- [4] Crivalleri A., Cozzani V., Dincer I.: Design and energy analyses of alternative methanol production processes driven by hybrid renewable power at the offshore Thebaud platform., *Energy Conversion and Management* 187 (2019) 148-166
- [5] Nguyen T., Zondervan E.: Methanol production from captured CO₂ using hydrogenation and reforming technologies environmental and economic evaluation., *Journal of CO₂ Utilization* 34 (2019) 1-11
- [6] Cibis E, Krzywonos M., Miśkiewicz T.: Etanol w świecie – kierunki użytkowania, surowce i produkty uboczne., *Przemysł Chemiczny* 85/8-9(2006)
- [7] Smuga- Kogut M.: Znaczenie produkcji biopaliw w Polsce na przykładzie bioetanolu., *Autobusy* 6/2015
- [8] Szołge H., Wiśniewski H.: Ekonomiczne i ekologiczne aspekty produkcji etanolu energetycznego w małych gorzelniach rolniczych., *Inżynieria rolnicza* 2013:Z2(143)T.1 s.215-224, ISSN 1429-7264
- [9] Żółty M, Stępień Z.: Paliwa etanolowe w zastosowaniu do silników o zapłonie iskrowym., *NAFTA-GAZ, ROK LXXII, Nr 9/2016*. DOI: 10.18668/NG.2016.09.12
- [10] http://chempur.pl/pliki/karty_charakterystyk/etanol_96.pdf, 20.11.2020

-
- [11] https://www.orlen.pl/PL/DlaBiznesu/Paliwa/Benzyny/Documents/Karta_charakterystyki_benzyn.pdf, 20.11.2020
- [12] Błaszczak M.: The use of algae for energy: current state and perspectives., *Archiwum Gospodarki Odpadami I Ochrony Środowiska* ISSN 1733-4381, vol. 16, issue 4 (2014), p. 141-152
- [13] Berny D., Wandzich D., Płaza G.: Wyzwania dla sektora biopaliw w świetle rozwijającej się biogospodarki., *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, seria: Organizacja i Zarządzanie* z 79. 2015 nr kol.2930
- [14] https://www.ihico.jp/en/all_news/2020/other/1196667_2042.html, 20.11.2020
- [15] Roszkowski A.: Biodiesel w UE i Polsce – obecne uwarunkowania i perspektywy. *Problemy inżynierii rolniczej*, PIR 2012 (VII-IX): z. 3(77) s.65-78. ISSN 1231-0093
- [16] Fayad M., Tsolakis A., Martos F.: Influence of alternative fuels on combustion and characteristics of particulate matter morphology in a compression ignition diesel engine., *Renewable Energy* 149 (2020) 962-969
- [17] Stancin H., Mikulcic H., Wang X., Duic N.: A review on alternative fuels in future energy system., *Renewable and Sustainable Energy Reviewa* 128 (2020) 109927
- [18] Nabi M., Rasul M., Anwar M., Mullins B.: Energy, exergy, performance, emission and combustion characteristics of diesel engine using new series of non-edible biodiesels., *Renewable Energy* 140 (2019) 647-657
- [19] de Jesus S.,erreira G., Moreira L., Filho R.: Biodiesel production from microalgae by direct transesterification using green solvents., *Renewable Energy* 160 (2020) 1283-1294
- [20] Dąbrowski W., Bednarski W.: Ekologiczne aspekty produkcji oraz stosowania biodiesla., *Nauki inżynierskie i technologiczne* 3(10) 2013 ISSN 2080-5985
- [21] Rajca P., Zajemska M.: Ocena możliwości wykorzystania paliwa RDF na cele energetyczne., *Rynek Energii*, nr 4(137), 2018
- [22] <https://www.wnp.pl/budownictwo/cementownie-stawiaja-na-rdf-energetyka-idzie-w-ich-slady,355884.html>, 20.10.202
- [23] Malinowski A., Chwiałkowski W.: Recykling energetyczny odpadów komunalnych frakcji RDF metodą pirolizy ciągłej., *Chemistry Environment Biotechnology*, 2017
- [24] <https://portalkomunalny.pl/elektrociepłownia-w-zabrze-będzie-w-wiekszym-stopniu-zasilana-paliwem-z-odpadow-405918/>, 20.11.2020
- [25] Zabochnicka-Świątek M., Bień J., Ligienza A: Wykorzystanie biomasy mikroalg go produkcji biopaliw płynnych <http://www.plan-rozwoju.pcz.pl/dokumenty/konferencja/artykuly/18.pdf> , 20.11.2020

Badania numeryczne przepływu wewnętrznego w różnych typach filtrów

M. Stanik¹, S. Caban¹, M. Klonecka¹, M. Buczak¹, P. Wiśniewski^{1,2}

¹Politechnika Śląska

²Adres email: piotr.wisniewski@polsl.pl

Streszczenie

Jakość otaczającego nas powietrza staje się obiektem powszechnego zainteresowania. W ciągu ostatnich dziesięcioleci oczyszczanie powietrza stało się integralną częścią systemów HVAC, inżynierii procesowej, motoryzacji i ochrony dróg oddechowych. Skuteczna separacja mikro- i nanocząstek jest powiązana z opracowywaniem nowych, wyrafinowanych materiałów filtrujących, a także generowaniem i weryfikacją modeli matematycznych opisujących zachodzące w nich zjawiska. Artykuł dotyczy numerycznego modelowania przepływu powietrza wewnątrz różnych filtrów. Autorzy proponują innowacyjne podejście, w którym bezpośrednio modelowana jest reprezentatywna objętość wewnętrznej struktury materiału filtrującego, a następnie wyniki są uśredniane na podstawie geometrii całego filtra. Prezentowana praca ma na celu walidację czterech modeli materiałów filtrujących, tj. filtra HEPA z włókna szklanego, filtra papierowego stosowanego w motoryzacji, metalowego filtra tkanego oraz pianki poliuretanowej. W artykule zbadano spadek ciśnienia uzyskany dla badanych filtrów. Wyniki analizy numerycznej wskazują dobrą zgodność z danymi eksperymentalnymi, co uzasadnia wykorzystanie proponowanego podejścia w celu dalszych badań.

Słowa kluczowe: HEPA, papier, filtr tkany, pianka, obliczeniowa dynamika płynów

Abstract

The quality of the air around us becomes an object of general interest. Over the past decades, air purification has become an integral part of HVAC, process engineering, automotive and respiratory protection systems. Effective separation of micro- and nanoparticles is related with the development of new, sophisticated filtering materials, as well as the generation and verification of mathematical models describing the phenomena occurring in them. The article deals with numerical modeling of air flow inside various filters. The authors propose an innovative approach in which a representative volume of the internal structure of the filter material is directly modeled, and then the results are averaged based on the geometry of the entire filter. The presented work aims to validate four models of filtering materials, i.e. a glass fiber HEPA filter, a paper filter used in the automotive industry, a metal woven filter and polyurethane foam. The article examines the pressure drop obtained for the tested filters. The results of numerical analysis show good agreement with the experimental data, which justifies the use of the proposed approach for further research.

Keywords: HEPA, paper, woven filter, foam, computational fluid dynamics

1. Wstęp

Zanieczyszczenie powietrza stało się ważnym aspektem, ze względu na powszechnie znane i udowodnione przez środowiska naukowe negatywne skutki zanieczyszczenia powietrza na zdrowie ludzkie [1][2][3]. Badania epidemiologiczne pokazują, że jeden na dziewięć zgonów jest skutkiem niskiej jakości powietrza [2]. Wysokie stężenie pyłu zawieszonego w połączeniu z gazowymi zanieczyszczeniami powietrza zarówno w pomieszczeniach, jak i na zewnątrz jest silnie powiązane z ryzykiem wystąpienia niekorzystnych skutków zdrowotnych. Wśród nich można wyróżnić ostre infekcje dolnych dróg oddechowych, raka płuc, przewlekłą obturacyjną chorobę płuc, udary i choroby serca. Schorzenia te co roku prowadzą do około 12% wszystkich zgonów na świecie [1]. Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) podaje, że około 6,5 mln zgonów jest spowodowanych wyłącznie skażeniem powietrza - około 92% światowej populacji jest stale narażonych na zanieczyszczenia przekraczające określone przez nią dopuszczalne wartości [2] [4].

Kraje rozwijające się nałożyły surowe wymagania dotyczące powietrza nawiewanego w inżynierii procesowej. Wysoce skuteczne oczyszczanie powietrza stało się kluczowym elementem przemysłu motoryzacyjnego, mikroelektroniki, przemysłu farmaceutycznego, przetwórstwa spożywczego itp. Sektory te wymagają ściśle kontrolowanych stężeń cząstek submikronowych.

Precyzyjne modele numeryczne materiałów filtrujących są przedmiotem zainteresowania wielu badaczy na całym świecie. Mając na uwadze możliwości oprogramowania CAD, możliwe jest przygotowanie w pełni wirtualnych modeli materiałów filtrujących oraz analiza istniejących filtrów. Z uwagi na kluczową rolę dyskretyzacji, badania numeryczne nadal nie są powszechnie używane w tej dziedzinie. Niemniej jednak grono naukowców, wspieranych przez moc nowoczesnych superkomputerów, przekonuje się do wykorzystywania najnowszych osiągnięć obliczeniowej dynamiki płynów do badania złożonych zjawisk zachodzących w filtrze.

Filtry są zwykle dzielone ze względu na materiał filtrujący lub rozmiar filtrowanych elementów. High Efficiency Particulate Air (HEPA) to filtr, którego skuteczność filtrowania wynosi co najmniej 99,7% dla cząstek o średnicy poniżej 0,03 μm . Dzięki swojej wysokiej skuteczności filtry te zyskały szerokie zastosowanie zwłaszcza w filtracji powietrza dla przemysłu medycznego. Symulacje CFD nie są jednak powszechne w przypadku filtrów HEPA. Może być to spowodowane dużą przypadkowością rozmieszczenia i wielkości włókien generującą problemy w określeniu uogólnionych parametrów. Dane geometryczne oraz eksperymentalne, na podstawie których została przeprowadzona walidacja modelu numerycznego badanego filtra HEPA z włókna szklanego, zostały oparte na badaniach Wang i in. oraz First i in. [6][7].

Filtr powietrza dolotowego stosowany w silnikach spalinowych to obowiązkowa ochrona przed negatywnym wpływem zanieczyszczonego powietrza na trwałość i sprawność silnika. Wśród materiałów wykorzystywanych do produkcji filtrów powietrza znajduje się pianka poliuretanowa oraz gaza bawełniana, jednak ze względów ekonomicznych najczęściej wykorzystywanym materiałem jest papier. Dostępność literatury dotyczącej technicznych aspektów filtracji powietrza wlotowego, m.in. raporty T. Dziubaka [8], pozwalają na szerokie rozwinięcie tematu. Oprócz uśrednionych parametrów technicznych filtrów papierowych zaistniała potrzeba walidacji modelu i jego założeń z rzeczywistymi danymi, takimi jak spadek ciśnienia i prędkość przepływu. W tym celu jako obiekt testowy wybrano konkretny model filtra (Filtron AP139), a dzięki współpracy z producentem (MANN + HUMMEL FT Poland Sp. Z oo Sp.k.) uzyskano niezbędne dane badawcze potwierdzające wyniki eksperymentalne. Zaproponowany model CFD oparty jest na osiągnięciach B. Xu [9] który przedstawił uproszczenie geometrii. Model zakłada, że wszystkie włókna są równoległe, a poszczególne rzędy są przesunięte w celu zwiększenia wydajności filtracji. Po strukturze włókna, kolejnym ważnym parametrem w procesie walidacji jest solidity, której wartość uzyskano na podstawie wzorów przedstawionych przez Huttena [10]:

$$X = \frac{G}{t \rho_m} \quad (1)$$

Gdzie,

G gramatura, -
 ρ_m gęstość, (kg/m^3)
t grubość filtra, (m)

W przypadku metalowych filtrów tkanych, tylko kilku badaczy zajęło się problemem analizy CFD. Może to być spowodowane stosunkowo niską skutecznością filtracji takich konstrukcji. Niemniej jednak filtry te mogą być z dużym powodzeniem stosowane w instalacjach o dużym obciążeniu ze względu na ich wytrzymałość mechaniczną. Metalowe filtry tkane są powszechnie stosowane jako filtry zgrubne w instalacjach kominowych i kanałach wentylacyjnych. Dzięki możliwości łatwego czyszczenia i regeneracji tego rodzaju filtry znalazły szereg zastosowań jako odmgławiacze i filtry oleju. Sprasowane i specjalnie przygotowane filtry tkane są powszechnie używane w motoryzacji. Mając na uwadze złożoną i nieregularną geometrię pętli, prace opierały się głównie na modelach matematycznych i mechanicznych opracowanych przez przemysł tekstylny, taki jak Choi i in., Harjakova i in., Mullins i in. [11] [12].

Filtry piankowe wykonane z poliuretanu są używane w wielu różnych branżach. Oczyszczacze powietrza lub wody, odkurzacze, kompresory i pompy to niektóre z możliwych zastosowań. Złożona konstrukcja filtrów piankowych stanowi wyzwanie przy projektowaniu realistycznej geometrii pasującej do modelowania numerycznego. Środowisko naukowe stworzyło jednak metody radzące sobie z tymi trudnymi aspektami. Skomplikowaną mikro-geometrię pianek można odtworzyć do celów CFD za pomocą skanów tomograficznych, a następnie konwersji do geometrii CFD. Innym sposobem jest modelowanie za pomocą teselacji Laguerre-Voronoi [13] lub używając różnego rodzaju oprogramowania, takiego jak Gmsh, OpenFOAM i Blender [14]. W tym badaniu przyjęto inne podejście. Ograniczenia narzucone przez studencką wersję Ansys Fluent Meshing wymusiły uproszczenie geometrii i siatki.

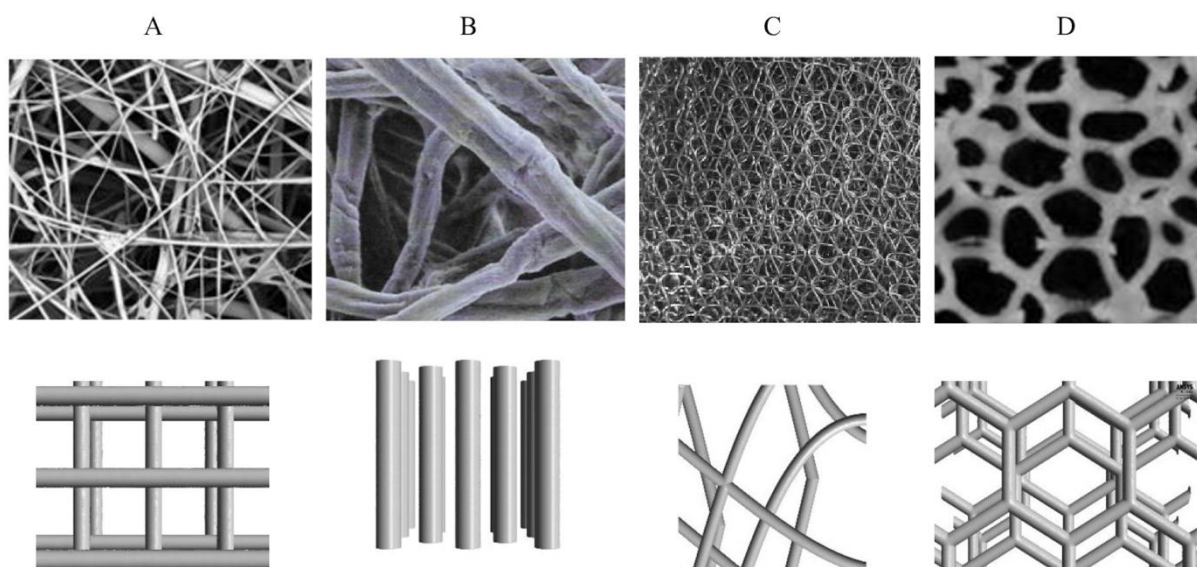
Prezentowana praca ma na celu walidację czterech modeli materiałów filtrujących - filtra HEPA z włókna szklanego, filtra papierowego używanego w motoryzacji, metalowego filtra tkanego i pianki poliuretanowej. Tabela 1 przedstawia badane typy filtrów wraz z ich najpopularniejszymi zastosowaniami. Ponieważ badania numeryczne całego filtra byłyby bardzo wymagające pod względem mocy obliczeniowej, proponujemy podejście, w którym modelowana jest tylko niewielka, ale reprezentatywna część filtra. To uproszczenie umożliwi badanie zjawisk małej skali zachodzących wewnątrz materiału filtrującego. Utworzone w ten sposób modele filtrów osiągnęły oczekiwane wyniki spadku ciśnienia, co potwierdza zgodność z modelem rzeczywistym.

Tab 1 Badane media filtracyjne

	A	B	C	D
rodzaj	HEPA	papieowy	matalowy tkany	piankowy
materiał	włókno szklane	celuloza	miedź	poliuretan
zastosowanie	odkurzacze	motoryzacja	filtry zgrubne	kompresory

2. Geometria

Geometrie fitrów oraz struktury ich porów przygotowano na podstawie skanów mikroskopu elektronowego oraz zdjęć filtrów w oparciu o dane literaturowe i przedstawiono na Rysunku 1 [8] [14] [15]. Szczegóły geometryczne opierają się głównie na danych przedstawionych przez S. Abishek i in. [14]. Geometrie przedstawione w tym artykule zostały stworzone w oprogramowaniu Ansys SpaceClaim. Ze względu na wykorzystanie wersji studenckiej Ansys Fluent, która ogranicza liczbę komórek obliczeniowych do 512000, zdecydowano, że geometria powinna zostać uproszczona i ograniczona do niewielkiej części rzeczywistego modelu. Dalsze uproszczenia każdego modelu są różne. W rzeczywistej geometrii włókna powinny być rozmieszczone losowo w całej domenie i skrzyżowane pod różnymi kątami a druty i nici mogą różnić się średnicą.



Rys 1 Porównanie rzeczywistych skanów i zdjęć filtrów z ich wirtualnymi przybliżeniami

A. HEPA [1] B. papierowy [2] C. metalowy tkany [3] D. piankowy [3]

Pierwsza geometria przedstawiona na Rysunku 1 (A), to model filtra włóknistego wykonanego z włókna szklanego. Wszystkie parametry potrzebne do budowy zostały oparte na pracy Wanga [6]. Geometria ta jest odzwierciedleniem filtra HF0012, klasyfikowanego jako filtr HEPA i powszechnie używanego w odkurzacach. Dokładne wymiary domeny zostały obliczone na podstawie współczynnika objętości fazy stałej przedstawionej przez Wanga [6] równej 0,039. Średnica wszystkich włókien została uśredniona i wynosi 4,9 μm .

Druga geometria, Rysunek 1 (B), przedstawia filtr Filtron AP139 stosowany w silnikach samochodowych. Obliczenia i projekt geometrii oparto na danych technicznych filtra dostarczonych przez producenta. Papiery filtracyjne składają się z włókien, których średnica wynosi średnio 15 μm , więc taka koncepcja została przyjęta do geometrii.

Strukturę tkanego filtra, rys. 1 (C), oparto na zestawie danych doświadczalnych opisujących filtr miedziany, przedstawionych przez Abisheka i in. [14]. Pojedyncza warstwa prezentowanego modelu składa się z cyklicznych pętli o szerokości 8 mm i wysokości 8 mm, utworzonych z drutu miedzianego o grubości 137 μm . Zakrzywienia są podobne do kilku prawdziwych tkanin przedstawionych na zdjęciach w artykułach Abisheka i in. [14]. Gęstość upakowania materiału filtrującego wynosi 4,5%, co określa grubość każdej warstwy na 251 μm . Struktura szkieletu została uproszczona do trójwymiarowej warstwy, w której włókna przecinają się, a nie tworzą pętlę podobną do tkaniny.

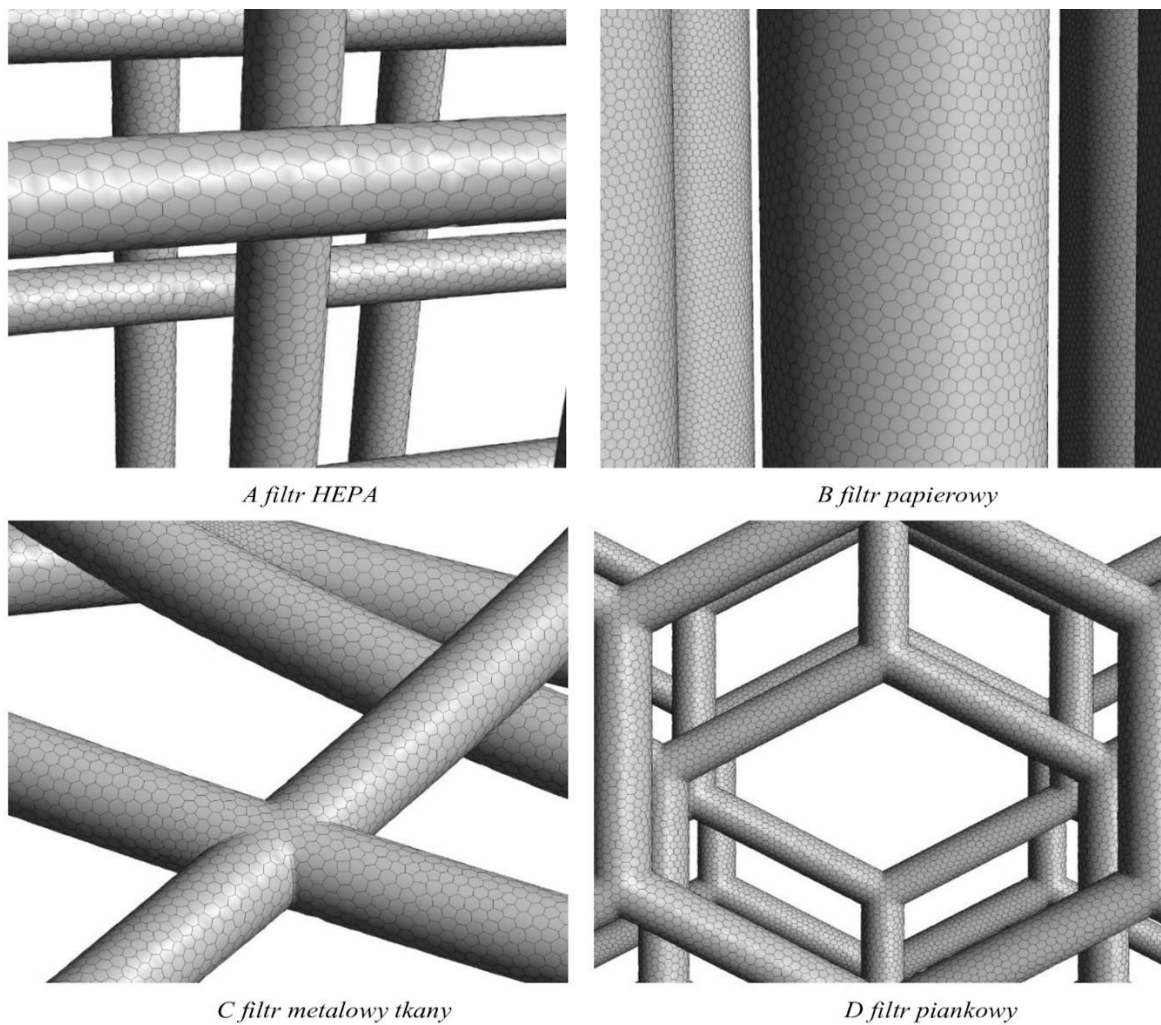
Model filtra z pianki poliuretanowej przedstawiono na rysunku 1 (D). Wszystkie parametry potrzebne do stworzenia geometrii zostały oparte na raportach Abisheka i in. [14]. Współczynnik objętości fazy stałej modelu jest taki sam, jaki przedstawili Abishek i in. [14] czyli jest równy 0,04. Średnica hydrauliczna włókien tworzących sieć pianki wynosi 20 μm .

3. Analiza wrażliwości

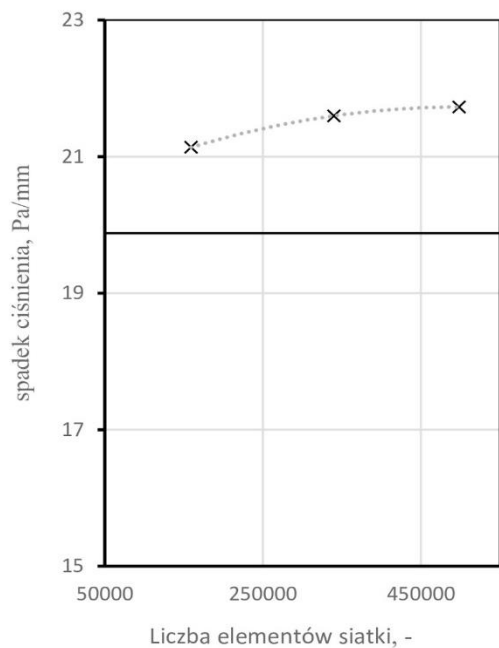
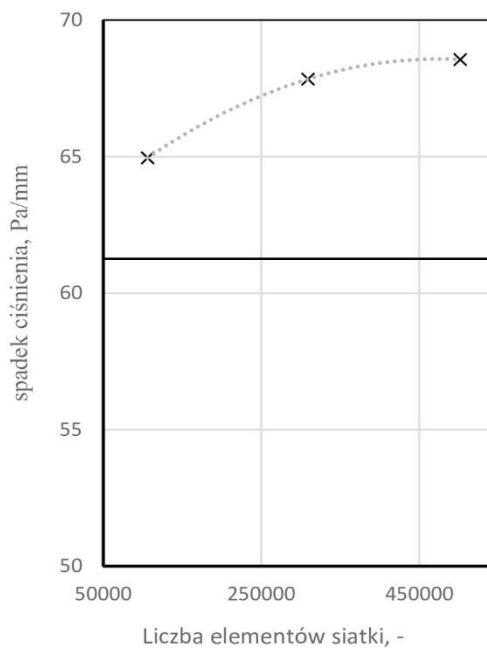
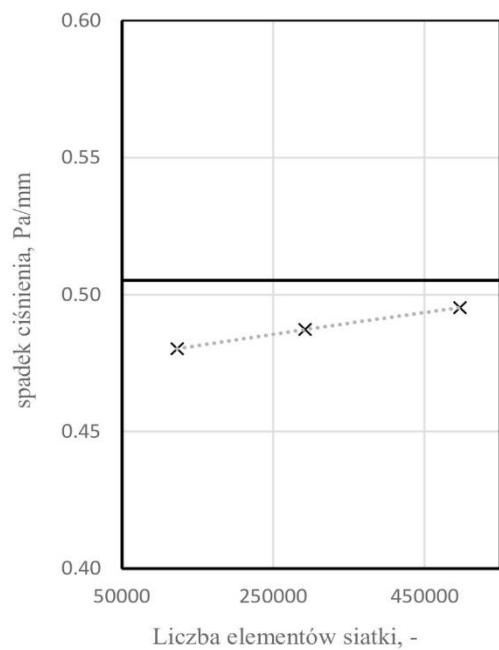
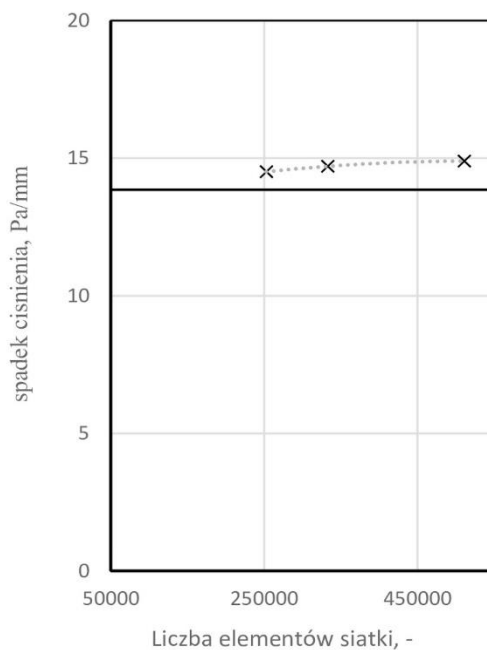
Zaawansowana funkcjonalność Ansys Fluent Meshing pozwoliła na przygotowanie kilku siatek dla każdego modelu różniących się ilością elementów obliczeniowych. Stworzenie niezawodnej siatki dla geometrii filtrów wiąże się z wieloma wyzwaniem, zwłaszcza jeżeli liczba elementów jest ograniczona licencją akademicką, jak wspomniano w poprzednim rozdziale, liczba elementów siatki jest ograniczona do 512 000 komórek. Każda geometria została zbadana w ramach trzech różnych siatek. Siatki różnią się między sobą liczbą komórek. Rysunek 2 przedstawia siatkę na powierzchni włókien materiału filtrującego. Siatka obliczeniowa dla włóknistego filtra HEPA, Rysunek 2 (A), jest generowana przez objętościową siatkę poliheksakorową. Inne siatki są tworzone przy użyciu objętościowej siatki polihedralnej. Na Rysunku 3 przedstawiono wpływ liczby elementów w siatce na spadek ciśnienia w filtrze. Zmiana spadku ciśnienia zmienia się wraz z wzrostem liczby elementów i dąży do stałej wartości, sugeruje to potrzebę przeprowadzenia dalsze badania. Jednak ze względu na ograniczenia wersji studenckiej Ansys Fluent i pożądany stosunek jakości otrzymanych wyników do zapotrzebowania na moc obliczeniową zostały one pominięte. Na podstawie badania siatki dla każdego filtra wybrano jedną pozwalającą zachować zadowalającą dokładność w stosunku do mocy obliczeniowej. Liczbę elementów siatek w dalszych badaniach przedstawiono w Tabeli 2. Warto wspomnieć, że do każdej geometrii dodano odcinki rozbiegowe i wybiegowe równe 5-krotności długości rozpatrywanego elementu filtrującego. Sekcje te zostały dodane w celu ograniczenia wpływu zastosowanych warunków brzegowych i uzyskania stabilnych rozwiązań

Tab 2 Liczba elementów siatki A. HEPA [1] B. papier [2] C. tkany [3] D. pianka [3]

	A	B	C	D
Liczba elementów	339 805	308 794	292 018	252 779



Rys 2 Siatka na powierzchni materiału filtracyjnego

*A filtr HEPA**B filtr papierowy**C filtr tkany**D filtr piankowy*

Rys 3. Wpływ gęstości siatki na spadek ciśnienia

4. Walidacja

Podstawa do obliczeń numerycznych są badania eksperymentalne. Parametry przepływu zostały określone na podstawie podanej liczby Reynoldsa, Re:

$$v = \frac{Re \mu}{\rho d} \quad (2)$$

Gdzie,

v	prędkość, (m/s)
Re	liczba Reynoldsa, -
ρ	gęstość, (kg/m ³)
μ	lepkość powietrza, (m ² s ⁻¹)
d	średnica włókna, (m)

Aby porównać wyniki numeryczne z badaniami eksperymentalnymi, spadek ciśnienia odniesiono do długości filtra.

Proces walidacji filtra HFOO12 został oparty na danych przedstawionych przez Wanga [4] zapewniając spadek ciśnienia równy 12,75 Pa dla filtra o grubości 740 μ m. Symulacja CFD została przeprowadzona na podstawie danych eksperymentalnych. Pozwoliło to na obliczenie spadku ciśnienia oczekiwanego w modelu proporcjonalnie z wykorzystaniem danych zaczerpniętych ze źródeł opisujących model rzeczywistego filtra i grubości domeny. Względny błąd uzyskany za pomocą oprogramowania numerycznego jest mniejszy niż 21%.

Spśród wyników badań udostępnionych przez producenta filtra AP 139 do dalszych obliczeń wybrano jedną prędkość, tj. 0,0984 m/s. Spodziewany spadek ciśnienia odniesiony do grubości modelowanej geometrii obliczono na podstawie stosunku wykorzystującego grubość rzeczywistego filtra i spadku ciśnienia uzyskanego przy wybranej prędkości. Jest to spore uproszczenie pozwalające jednak na osiągnięcie oczekiwanych efektów. Wyniki obliczeń spadku ciśnienia dla badanego modelu wykazują błąd względny 12,4%.

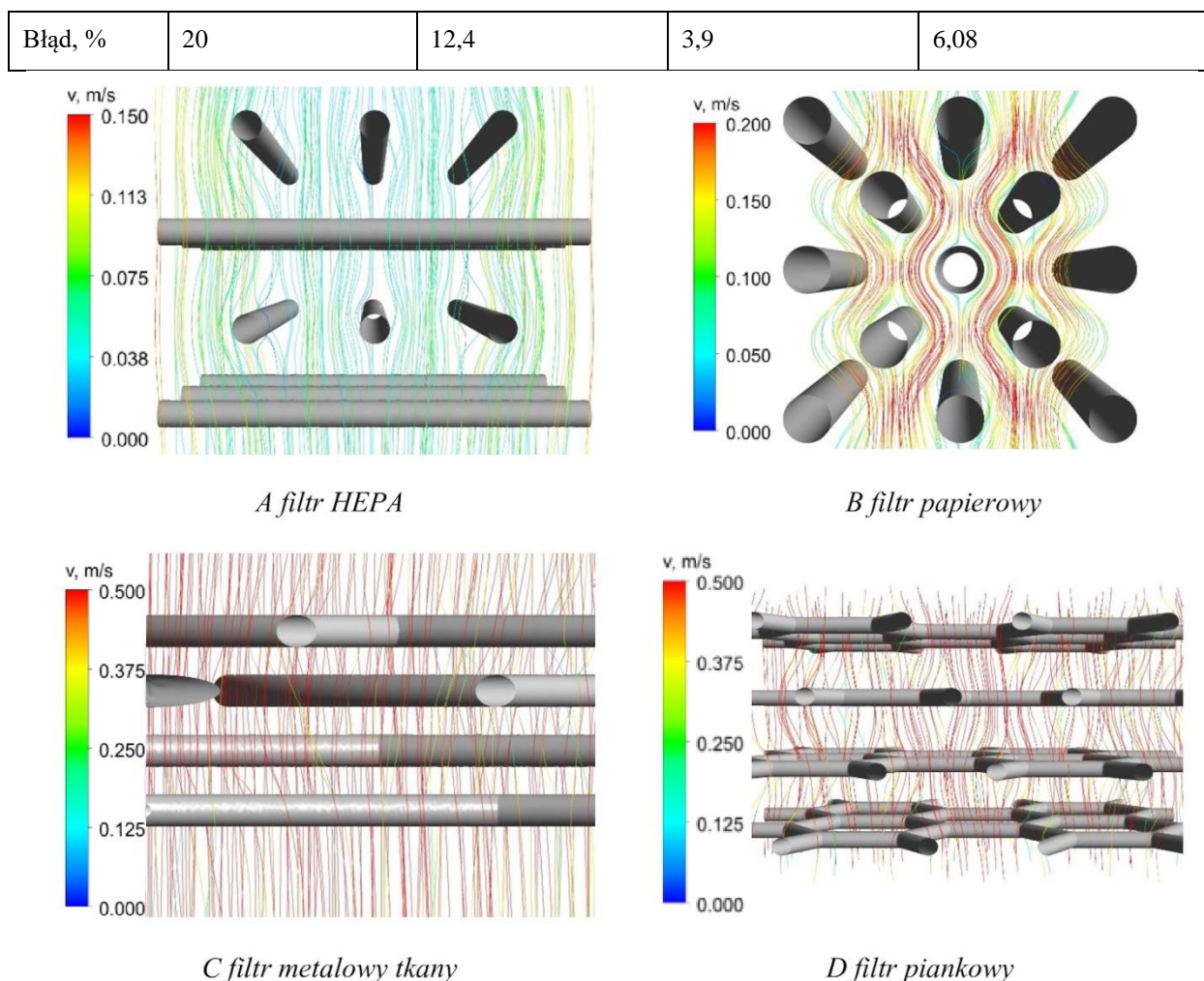
Filtr tkaniny powstał na podstawie wyników przedstawionych przez Abisheka i in. [3]. Do badań numerycznych tkanego filtra wybrano jedną liczbę Reynoldsa równą 5 na podstawie której została wyliczona prędkość przepływu równa 0,5153 m/s. Błąd wyników obliczeń numerycznych w stosunku do danych eksperymentalnych wynosi poniżej 4%.

Dla filtra piankowego prędkość przepływu powietrza wlotowego ustalono na 0,6 m/s. Spodziewany spadek ciśnienia obliczono na podstawie danych proponowanych przez Abisheka [3] z wyników, które zostały określone dla różnych wartości współczynnika objętości fazy stałej. Błąd wynosi około 6,08%, mimo iż jest znaczący istnieje pole do poprawy, na przykład poprzez zastosowanie dokładniejszych modeli geometrycznych.

Tabela 3 pokazuje prędkość przepływu oraz doświadczalny i numeryczny spadek ciśnienia. Linie prądu, gdzie kolory odpowiadają prędkości, przedstawione na rysunku 4 zapewniają lepsze zrozumienie przepływu powietrza przez każdą geometrię, pokazując znaczne różnice między przedstawionymi modelami włókna szklanego, papieru, filtra tkanego i piankowego materiału filtrującego.

Tab 3 Wyniki numeryczne i eksperymentalne A. HEPA, B. papier, C. tkaniny, D. pianka.

	A	B	C	D
Siatka	poly-hexcore	polyhedral	polyhedral	polyhedral
v , m/s	0,053	0,0984	0,5315	0,6
Δp_{real} , Pa/mm	17,23	61,26	0,51	13858
Δp_{CFD} , Pa/mm	21,53	67,83	0,49	14755



Rys 3 Linie prądu oraz prędkość płynu

5. Podsumowanie

Przedstawiona praca dotyczy przepływu badań przez media porowate reprezentowane przez cztery typy filtrów powietrza. Przedstawione w artykule badania numeryczne zostały przeprowadzone przy użyciu komercyjnego oprogramowania ANSYS Fluent. Model został zweryfikowany na podstawie danych dostępnych w literaturze. Ze względu na niską liczbę Reynoldsa modele CFD zbadano jako laminarne.

Podczas generowania każdej geometrii napotkano różnorodne problemy, co zaowocowało wprowadzeniem określonych uproszczeń. Warto wspomnieć, że geometrie są uproszczonym odwzorowaniem rzeczywistych skanów zastosowanych materiałów filtrujących, patrz Rysunek 1.

Wyniki uzyskane z obliczeń różnią się znacznie w każdym przypadku. Badania filtrów HEPA, papierowych, tkanych i piankowych pozwoliły modelom osiągnąć dokładność odpowiednio 20%, 12,4%, 3,9% i 6,08%, patrz Tabela 3.

Wyniki analizy numerycznej uzyskane w przeprowadzonych symulacjach nie odbiegają znacząco od wyników eksperymentalnych. Otrzymane wartości spadku ciśnienia w Pa/mm, pozwalają na uzasadnienie zastosowanej metodologii i kładą podwaliny pod dalsze badania. Dodatkowo, uproszczenia wprowadzone na etapie tworzenia geometrii i siatki obliczeniowej, pozwalają na zachowanie rozsądnego stosunku jakości otrzymanych wyników do zapotrzebowania na moc obliczeniową oraz pozostawiają miejsce na dalszą optymalizację i ulepszenia.

Uzyskane wyniki są w stosunkowo dobrej zbieżności z badaniami eksperymentalnymi i wykazują obiecujące

możliwości dalszego rozwoju. Planowane jest zastosowanie metody Discrete Phase Modeling do śledzenia ścieżki cząstek zanieczyszczeń w filtrze. Przyszłe prace można również skoncentrować wokół podstawowego problemu, jakim jest skuteczność filtrowania każdego medium filtrującego.

Podziękowanie

Badania te były realizowane w systemie Nauczania Zorientowanego Projektowo (Project Based Learning, PBL) i były finansowane przez Politechnikę Śląską w ramach Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza. Autorzy pragną podziękować MANN + HUMMEL FT Poland Sp. z o.o. za dostarczenie danych eksperymentalnych. Autorzy pragną szczególnie podziękować opiekunom projektu, profesorom Sławomirowi Dykasowi i Zbigniewowi Bulińskiemu.

Literatura

- [1] „SMARTFILTER.COM,” 2018. [Online].
- [2] T. Dziubak, Filtracja powietrza wlotowego do silników spalinowych pojazdów mechanicznych, Warszawa: WAT, 2012.
- [3] S. Abishek, A.J.C.King, R. Mead-Hunter i V. Golfkarfard, „Generation and Validation of Virtual Nonwoven, Foam and Knitted Filter Geometries for CFD Simulations,” *Separation and Purification Technology*, 2017.
- [4] J. Wang, Seong Chan Kim i David Y. H. Pui, „Figure of Merit of Composite Filters with,” Particle Technology Laboratory, Department of Mechanical Engineering, Minneapolis, Minnesota, USA, 2008.
- [5] The World Health Organisation, „Health effects of particulate matter- Policy implications for countries in eastern Europe, Caucasus and central Asia,” ISBN 978 92 890 0001 7, 2013.
- [6] The World Health Organisation, „Ambient air pollution, A global assessment of exposure and burden of diseases,” 2016.
- [7] M. W. First, „HEPA FILTERS,” Journal of the American Biological Safety Association, Boston, Massachusetts, 1998.
- [8] B. Xu, „Semi-analytical and computational investigation of different dust loading structures affecting the performance of a fibrous air filter.,” *Particuology*, 2013.
- [9] I. Hutten, Testing of Nonwoven Filter Media. ` , Chapter 6. 10.1016/b978-0-08-098301-1.00006-x. red., 2016.
- [10] T. Wejrzanowski, „Structure of foams modeled by Laguerre–Voronoi tessellations,” Warsaw, 2013.
- [11] A. Roy, C. Mishra, S. Jain i N. Solanki, „A review of general and modern methods of air purification,” *Journal of Thermal Engineering*, tom 5, nr 9, pp. 22-28, 2019.
- [12] B. J. Mullins, A.J.C. King i R. D. Braddock, „Modelling the influence of filter structure on efficiency and pressure drop in knitted filters,” Queensland, Australia, 2011.
- [13] Rajagopalan, S. Pope, C.A. Brook i J.R. Bhatnaga, „Particulate matter air pollution and cardiovascular disease,” 2010.

- [14] G. Harjakowa, M. Barburski, S.V. Lomov, O. Knonova i I. Verpoes, „Weft knitted loop geometry of glass and steel fiber fabrics measured with X-ray micro-computer tomography,,” *Textil Research Journal*, Volume 84/5 2014.
- [15] K. F. Choi i T.Y.Lo, „An energy model of plain knitted fabric,,” Institute of Textile and Clothing, The Hong Kong Polytechnic University,, 2003.

Odzysk metali nieżelaznych ze spalarni odpadów komunalnych

Marta Lewandowska¹, Wojciech Mikłasz¹, Dariusz Lewandowski¹, Dawid Sojka¹

¹Lukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych, adres email: martag@imn.gliwice.pl

Streszczenie

W artykule przedstawiono analizę możliwości odzysku metali nieżelaznych z popiołów po spalaniu odpadów komunalnych. Działalność spalarni odpadów wiąże się z wieloma wymaganiami środowiskowymi mającymi na celu jak najmniejsze ingerowanie w środowisko naturalne. Niezależnie od rodzaju odpadów jaki spala się w spalarni, każdy zakład obowiązuje standardy emisyjne, które muszą być przestrzegane. Ponadto w artykule wskazano produkty powstałe w procesie spalania odpadów komunalnych oraz możliwości ich zagospodarowania.

Słowa kluczowe: Gospodarka odpadami, recykling, spalarnia odpadów komunalnych, metale nieżelazne

Abstract

The article presents an analysis of the possibility of recovering non-ferrous metals from ashes after incineration of municipal waste. The operation of waste incineration plants is associated with many environmental requirements aimed at the lowest possible interference with the natural environment. Regardless of the type of waste that is incinerated in an incineration plant, each plant has emission standards that must be met. Also the article indicates products created in the process of incineration of municipal waste and the possibilities of their management.

Keywords: Waste management, recycling, municipal waste incineration plant, non-ferrous metals

1. Wstęp

Gospodarka odpadami jest jednym z trudniejszych obszarów ochrony środowiska. Jednym z problemów słabo efektywnej gospodarki odpadami jest niska świadomość ekologiczna. Słaba wiedza dotycząca odpadów oraz złe wzorce produkcji i konsumpcji negatywnie wpływają na jakość środowiska. Wciąż dominuje trend produkcji opakowań jednorazowych, trudnych w recyklingu. W związku z tym, odzysk surowców wtórnych jest ważny nie tylko ze względu na konieczność zminimalizowania ich składowania i oddziaływanie na środowisko, ale również odzyskania jak największej ilości surowców z uwagi na wyczerpujące się ich zasoby. Odpady, które zostają unieszkodliwiane mogą być traktowane jako utrata zasobów i przejaw nieefektywności gospodarki. Jednym ze źródeł z którego można odzyskać surowce poprzez odpowiednie ich przetworzenie i przygotowanie do powtórnego użycia jest spalarnia odpadów komunalnych. Recykling odzyskanych metali z popiołów paleniskowych ma zastąpić wydobycie i produkcję surowca pierwotnego[1].

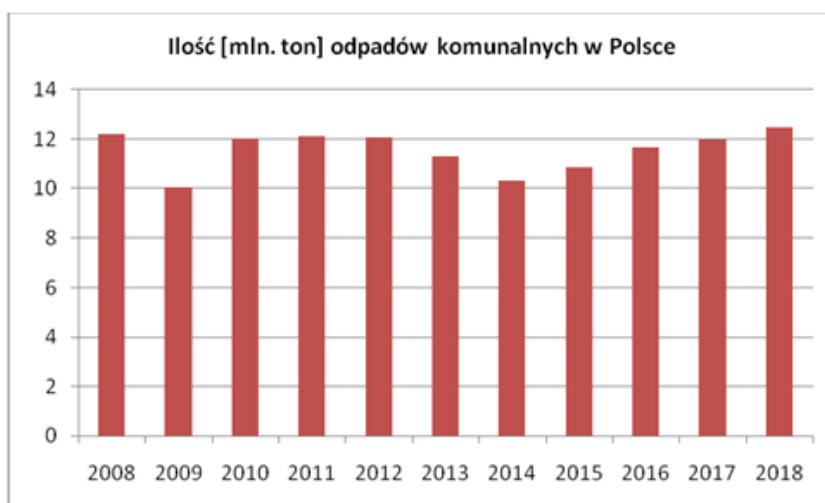
2. Gospodarka odpadami

W Polsce w roku 2018 wytworzono 128 mln ton odpadów (w tym 12 mln ton odpadów komunalnych). Odnotowano wzrost wytworzenia odpadów komunalnych o ponad 4% w porównaniu do roku poprzedniego. Sukcesywny wzrost masy wytwarzanych odpadów można zauważyć od roku 2014. Masa odpadów w przeliczeniu na mieszkańca różni się m. in. ze względu na charakter konsumpcji lub liczbę mieszkańców województwa. W zależności od gminy można również zaobserwować różnice w jakości odpadów komunalnych oraz ich zagospodarowania.

Do odpadów komunalnych zalicza się:

- Odpady zmieszane
- Odpady selektywnie zebrane (tj. papier, tektura, szkło, metale, tworzywa sztuczne, bioodpady, drewno, tekstylia,

opakowania, zużyty sprzęt elektryczny i elektroniczny, zużyte baterie i akumulatory, odpady wielkogabarytowe).



Rys. 2.1. Ilość odpadów komunalnych w Polsce w latach 2008-2018[4]

W 2018 roku w Polsce do odzysku przeznaczono 57% wytworzonych odpadów komunalnych. Do recyklingu przeznaczono 26% (3,3 mln ton), do termicznego przekształcenia z odzyskiem energii 23% (2,8 mln ton), do biologicznych procesów przetwarzania 8% (1 mln ton). Do unieszkodliwiania skierowano 5,4 mln ton z tego 5,2 tony do składowania, a pozostałość **0,2 mln do termicznego przekształcenia bez odzysku energii**[4].

Gospodarowanie odpadami w Polsce opiera się głównie na instalacjach mechaniczno-biologicznego przetwarzania odpadów (157 instalacji o wydajności 10,8 mln Mg/r.).

Termiczne przekształcanie odpadów komunalnych, przy przestrzeganiu wszystkich norm przynosi również wiele zalet, do których zalicza się:

- Kontrolowaną emisję zanieczyszczeń,
- Zastosowanie nowoczesnych technologii oczyszczania spalin,
- Wytwarzanie energii,
- Zmniejszenie ilości odpadów znajdujących się na składowiskach [2].

Spalarnia odpadów komunalnych zajmuje się:

- Przyjmowaniem i termicznym przekształcaniem zmieszanych odpadów komunalnych,
- Przejmowaniem i termicznym przekształcaniem odpadów które nie są dopuszczone do składowania na składowiskach.

Powstanie zakładów termicznego przetwarzania odpadów komunalnych przyczyniło się nie tylko do zmniejszenia powierzchni składowisk odpadów. Spalanie odpadów wsparło również energetykę poprzez wytworzenie energii elektrycznej i ciepła. Wykorzystanie technologii termicznego zagospodarowania odpadów pomaga zwiększyć odzysk surowców oraz zwiększyć kontrole nad możliwymi zagrożeniami ekologicznymi, które generują składowiska odpadów [3].

3. Wpływ spalarni odpadów na środowisko

Działalność spalarni odpadów wiąże się z wieloma wymaganiami środowiskowymi mającymi na celu jak najmniejsze ingerowanie w środowisko naturalne. Problemami związanymi z działalnością spalarni są m. in. emisja metali ciężkich oraz innych zanieczyszczeń, emisja zapachu czy hałasu, problemy z zagospodarowaniem produktów po spalaniu odpadów. Odpady wtórne, które powstają przy termicznym przekształcaniu odpadów komunalnych to: żużel i popioły paleniskowe, koks pirolityczny, popioły lotne i pył z układu odpylania, stałe

produkty z układów oczyszczania gazów, osady z oczyszczania ścieków, zużyte katalizatory, zużyty węgiel aktywny. Wszystkie z wymienionych odpadów zalicza się do odpadów niebezpiecznych ze względu na zawartość w nich metali ciężkich. Odpady niebezpieczne można: składować na składowisku do tego przeznaczonego, betonować w bloczki lub spalać w spalarniach odpadów niebezpiecznych. Znalaziono również dla niektórych odpadów zastosowanie w budownictwie [2].

Niezależnie od rodzaju odpadów jaki spala się w danej spalarni, każdy zakład obowiązują standardy emisyjne, które muszą być przestrzegane. Standardy emisyjne dotyczą takich substancji jak: pył, całkowity węgiel organiczny, chlorowodór, fluorowodór, dwutlenek siarki, tlenek i dwutlenek azotu, tlenek węgla, dioksyny i furany oraz inne grupy zawarte w załączniku do rozporządzenia Ministra Środowiska [9].

Oddziaływanie na środowisko instalacji do termicznego przetwarzania odpadów komunalnych jest zależna od ilości wytworzonych zanieczyszczeń, wysokości i średnicy komina, prędkości wylatujących gazów oraz uwarunkowań meteorologicznych i topograficznych. Każda planowana instalacja powinna na etapie projektu zawierać w dokumentacji informację o możliwym jej oddziaływaniu na środowisko. Zmniejszenie emisji zanieczyszczeń jest możliwe przez zastosowanie odpowiednich systemów oczyszczania gazów odlotowych oraz optymalizacji sposobu odprowadzania oczyszczonych gazów do powietrza [10].

W wymaganiach dotyczących spalania i współspalania odpadów wyróżnia się:

- Parametry procesu
 - Temperatura spalin utrzymywana przez min 2s po ostatnim podaniu powietrza na poziomie $\geq 850^{\circ}\text{C}$ przy zawartości chloru w odpadach poniżej 1% lub $\geq 1100^{\circ}\text{C}$ przy zawartości chloru powyżej 1%,
 - Udział części palnych w żużlach i popiołach $\leq 5\%$,
 - Udział TOC (całkowita zawartość węgla organicznego) w żużlach i popiołach $\leq 3\%$.
- Wyposażenie instalacji
 - Automatyczny palnik pomocniczy dla spalania odpadów,
 - Automatyczny system wstrzymujący podawanie odpadów,
 - Urządzenia do oczyszczania spalin,
 - Urządzenia do odzysku energii ze spalania odpadów,
 - Urządzenia do ochrony gleby i wód,
 - Urządzenia do gromadzenia suchych pozostałości procesowych.
- Pomiary
 - Temperatura spalin w pobliżu ściany wewnętrznej,
 - Zawartość tlenu w spalinach,
 - Ciśnienie spalin [11].

4. Opis produktów powstałych w procesie spalania odpadów komunalnych oraz możliwości ich zagospodarowania

Podczas spalania odpadów tworzy się popiół paleniskowy zawierający w swoim składzie materiały, które można odzyskać i ponownie wykorzystać. Dzięki spalaniu, można zmniejszyć objętość zebranych odpadów o 80%.

Według literatury na każdą tonę zmieszanych odpadów komunalnych powstaje około 180-250 kg popiołu

paleniskowego [1].

Dane literaturowe wskazują, że podczas spalania 1 tony odpadów komunalnych powstaje:

0,25 Mg żużli

- 0,075 Mg popiołów lotnych, pyłów z odpylania, placków filtracyjnych i gipsu z procesów oczyszczania spalin.

Żużel surowy zawiera:

- Do 3 % składników palnych,
- 7-10% żelaza i metali nieżelaznych,
- 5-7% frakcji gruboziarnistej,
- 80-83% frakcji drobnoziarnistej.

Powstały żużel może być wykorzystywany powtórnie. Jeżeli zostanie poddany obróbce zalicza się go odpadów obojętnych. Może on być później wykorzystany np. jako kruszywo przy budowie dróg. Według opisanych danych wynika, że możliwym jest, aby 50% przetwarzanych żużli i popiołów zawrócić do recyklingu materiałowego.

Żużle i popioły w celu ich zobojętnienia poddaje się obróbce suchej z sezonowaniem lub bez, obróbce mokrej z sezonowaniem lub bez, obróbce termicznej. Dzięki tym metodom możliwe jest do odzyskania ok.:

- 8,5% metali żelaznych
- 1% metali nieżelaznych
- 27% granulatu frakcji 6-50 mm
- 14% granulatu frakcji 2-6 mm[5].

W przypadku odpadów takich jak popioły lotne, pyły z odpylania, placki filtracyjne, gips unieszkodliwia się poprzez składowanie. Po procesach przetworzenia (separacji, stabilizacji, termicznych) można te odpady (przy spełnieniu wymaganych warunków) ponownie wykorzystać do produkcji materiałów konstrukcyjnych (np. dodatki do betonu, płytki ceramiczne) oraz w geotechnice (podbudowa nawierzchni drogowych)[5].

Popiół paleniskowy ze spalarni odpadów komunalnych jest niejednorodnym materiałem w szarym lub ciemnoszarym kolorze, w którym głównymi składnikami są typowe pierwiastki popiołotwórcze tj. Si, Al, Ca i Fe oraz inne wyszczególnione w tabeli nr 1.

Tab 1. Skład pierwiastkowy popiołów paleniskowych [6]

Elementy popiołów paleniskowych g/kg			
Al.	14 - 79	As	0,00012 – 0,19
Ca	8,6 – 170	Ba	0,069 – 5,7
Fe	3,1 – 150	Cd	0,0003 – 0,07
K	0,66 – 16	Cu	0,19 – 25
Mg	0,24 – 26	Cr	0,02 – 3,4
Mn	0,0077-3,2	Mo	0,0025 – 0,28
Na	2,2 – 42	Ni	0,007 – 4,3
P	0,44 – 10,5	Pb	0,074 – 14
Si	4,3 – 308	Se	0,00005 – 0,01
		Sn	0,002 – 0,47
		Ti	0,000008 – 0,00023
		V	0,016 – 0,12
		Zn	0,01 - 20

Niejednorodność popiołu jest pozostałością po składzie spalanych odpadów, który był różnicowany w szerokim zakresie i podczas spalania nie jest możliwe uzyskanie wysokiego stopnia ujednoczenia ze względu na nieregularny rozkład temperatur w piecu i krótki czas ekspozycji na wysokie temperatury [12].

Inne badania [6][7][1] wskazują, że skład materiału popiołów paleniskowych zwykle mieści się w następujących zakresach:

- 5–15% metale Fe,
- 1–5% metale nieżelazne,
- 10–30% szkło i ceramika,
- 1–5% niespalone substancje organiczne,
- 50–75% minerałów.

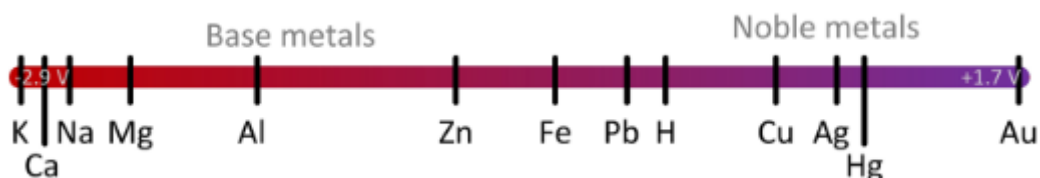
Popiół paleniskowy nie jest jednorodny, a jego skład jest zależny od spalanych odpadów oraz warunków spalania.

Odzysk metali nieżelaznych z popiołów paleniskowych jest znany od lat dziewięćdziesiątych XX wieku. Pojawiły się wtedy technologie, które są obecnie powszechną praktyką w wielu krajach wysokorozwiniętych. Stosuje się trzy rodzaje technologii:

- Obróbka na sucho mokrego popiołu paleniskowego,
- Obróbka na mokro mokrego popiołu paleniskowego,
- Obróbka na sucho suchego popiołu paleniskowego [6].

Podczas obróbki popiołu dennego na mokro frakcja obojętna docierając do końca ruchomego rusztu wpada do kąpielii wodnej. Hartowanie zapewnia wygaszenie płonących grudek i chłodzi popiół ułatwiając jego późniejszą obróbkę. Podczas suchego zrzutu popiołu żużel jest odprowadzany bez użycia wody. Metale nie są schładzane ani wprowadzane do środowiska alkalicznego. Frakcja mineralna nie będzie się spiekać i późniejsza separacja metali i frakcji mineralnej nie powinna być utrudniona [1][13].

Ważnym elementem podczas spalania odpadów komunalnych jest kontrola dostarczanego powietrza do spalania oraz grubość warstwy odpadu. Głównym powodem jest strata metali podczas utleniania w trakcie procesu spalania. Dostarczany tlen ma reagować z lotną materią, co pokazuje rysunek z serią reaktywności metali. Metale szlachetne będą reagować z bardzo silnymi kwasami, zaś metale nieszlachetne np. K, Ca, Na będą reagować z wodą a Al i Mg z kwasami [1][13].



Rys. 4.1 Seria reaktywności (szereg elektrochemiczny) metali zasadowych i szlachetnych.

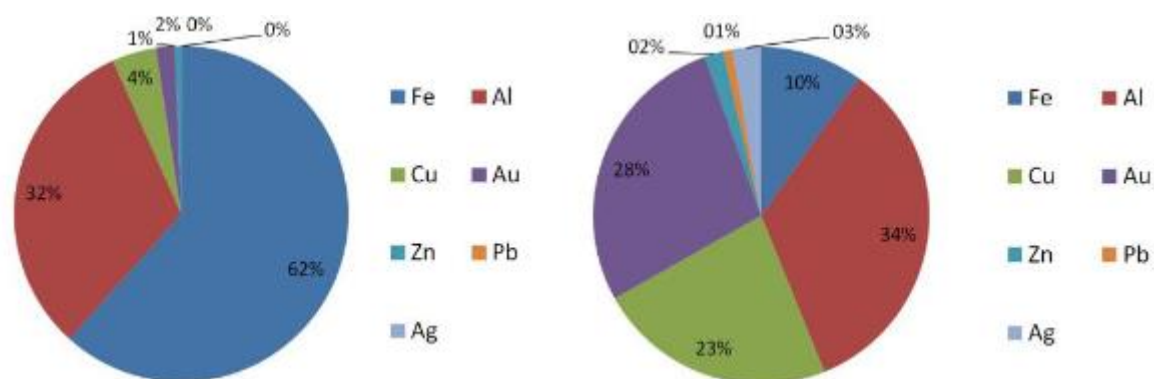
Większość stosowanych technologii jest z wykorzystaniem suchego materiału popiołów.

Niezależnie od rodzaju technologii, ogólnie zasada jest mniej więcej taka sama, tj. kruszenia frakcji ponadgabarytowej, przesiewanie popiołów paleniskowych na kilka frakcji i magnetyczna separacja metali żelaznych, separacja prądów wirowych metali nieżelaznych i sortowanie stali nierdzewnej separatorem optycznym. Nie da się określić, które podejście jest najlepsze, ponieważ zawartość metalu pozostająca po spalaniu odpadów nie jest stała we wszystkich wsadach. Niemniej jednak odzysk metali z popiołów paleniskowych jest

warunkiem by spalanie odpadów było integralną częścią zrównoważonego gospodarowania odpadami. Spalanie odpadów, gdy celem jest tylko zmniejszenie ich składowania i wytwarzanie energii podczas procesu nie wypełnia do końca koncepcji o gospodarce w obiegu zamkniętym [6].

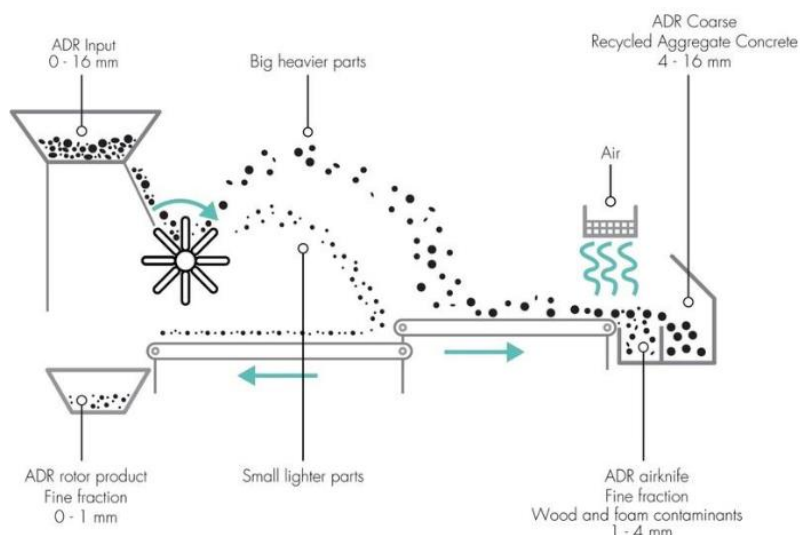
W największej ilości występujące w popiołach paleniskowych metalem jest żelazo, które można oddzielić od reszty frakcji za pomocą separacji magnetycznej. Metale nieżelazne najczęściej znajdujące się w popiołach to Al, Cu, Zn, Pb - są one o wiele cenniejsze niż żelazo. Najbardziej wartościowymi pierwiastkami występującymi w popiołach są miedź i złoto. Występują jednak w bardzo małych ilościach. Złoto występuje głównie w drobnych frakcjach. Według literatury złoto i miedź pochodzą z zużytego sprzętu elektronicznego i przypadkowej zagubionej biżuterii [1].

Poniższy rysunek przedstawia rozkład możliwych do odzyskania metali oraz ich wartość [7].



Rys. 4. 2. Rozkład masy i wartości metali znajdujących się w popiele paleniskowym

Kluczowym w odzysku metali nieżelaznych z popiołów paleniskowych jest odpowiednia separacja. Pierwszym etapem, w którym części metalu są przygotowane do odpowiedniej obróbki jest rozdrabnianie na części, które umożliwiają dokładniejszą separację materiału. Jeżeli popiół jest odpowiednio przygotowany do kolejnego etapu nie jest konieczne rozdrabnianie drugiego stopnia. W kolejnej części materiał jest przesiewany [7]. Przedmioty o dużych rozmiarach są separowane przy użyciu sita palcowego. Do średnich frakcji są używane sita bębnowe złożone z obrotowego perforowanego stalowego cylindra. Do drobnej frakcji mokrego popiołu są używane sita typu Flip Flop. Elastyczne gumowe sito porusza się oscylacyjnie a materiał przemieszcza się po ekranie. Wstrząsanie zapewnia wymieszanie materiału i przejście drobnej frakcji przez perforacje [1]. Następnie materiał jest poddawany separacji materiału na metale i minerały, do czego wykorzystuje się separatory magnetyczne i wiroprowadowe. Najbardziej powszechne w sortowaniu popiołów paleniskowych są magnesy bębnowe i podwieszane magnesy. Drobne frakcje, które trudno rozdzielić za pomocą separacji sitowej są rozdzielane za pomocą technologii ADR z wykorzystaniem grawitacji i powietrza. Zasadę jego działania przedstawia schemat poniżej [7].



Rys. 4.3. Zasada działania technologii ADR.

Do separacji metali nieżelaznych z popiołów paleniskowych są używane separatory wiroprowadowe. Separator oddziela materiał przewodzący prąd elektryczny. Separator składa się z przenośnika z magnetycznym bębniem. Magnesy wewnątrz bębna wytwarzają siły odpychające, wypychając metale nieżelazne na ścieżkę oddaloną od bębna [1].

Popiół paleniskowy po usunięciu z niego metali jest następnie przekazywany na składowiska odpadów lub wykorzystywany do celów budowlanych np. jako podbudowa do dróg. Według badań jakość popiołu jest wysoka, dzięki czemu nadaje się jako substytut materiału podłoża dróg [1].

Należy pamiętać, że popiół paleniskowy bez obróbki jest klasyfikowany jako odpad niebezpieczny zawierający w swoim składzie toksyczne pierwiastki, które w trakcie sezonowania mogą uwolnić się do środowiska [8].

5. Podsumowanie

Odzysk frakcji metalicznej z odpadów wpisuje się w założenia gospodarki obiegu zamkniętego oraz poprawienie efektywności gospodarki. Odzyskanie surowców wtórnych wpływa również na minimalizację odpadów na składowisku oraz ich negatywne oddziaływanie na środowisko. Poprzez przetworzenie złomu metalicznego w jakości pozwalającej na ich powtórne wykorzystanie pojawia się możliwość stworzenia rynku dla surowców wtórnych i przedłużenie okresu ich użytkowania, jednocześnie ograniczając wydobywanie i produkcję surowców pierwotnych. Odpowiednia przeróbka mechaniczna i termiczna frakcji metalicznej umożliwia otrzymanie stopów wstępnych metali nieżelaznych, które nadają się do ponownego wykorzystania.

Literatura

- [1] K. Kahle, B. Kamik, J. Kallesoe, E. Fleck, F. Lamers, L. Jacobsen, J. Sahlen, Bottom Ash from WTE plants, metal recovery and utilization, Report ISWA 2015.
- [2] J. Gołek – Schild, Instalacje termicznego przetwarzania odpadów komunalnych w Polsce- źródło energii o znaczeniu środowiskowym, Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk, 2018
- [3] <https://www.sweco.pl/nasza-oferta/projekty/rozbudowa-i-modernizacja-spalarni-odpadow-komunalnych-w-warszawie/>
- [4] Ochrona środowiska 2019, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2019.
- [5] J. Mięka, M. Łach, D. Mierzwiński, Sposoby zagospodarowania popiołów i żużli ze spalarni odpadów, Inżynieria Ekologiczna, Polskie Wydawnictwo Inżynierii Ekologicznej 2017.
- [6] M. Šyca, F. G. Simonb, R. Bragad, L. Biganzolie, G. Costaf, V. Funarid, M. Grossoe, Metal recovery from incineration bottom ash: State-of-the-art and recent Developments, Journal of Hazardous Materials 393 (2020) 122433.
- [7] A. Anttila, Non-Ferrous Metals in Waste Incineration Bottom Ash, Helsinki Metropolia University of Applied Sciences 2017.
- [8] T. Dung, E. Vassilieva, r. Swennen, V. Cappuyns, Release of Trace Elements from Bottom Ash from Hazardous Waste Incinerators, Recycling 2018.
- [9] Wytyczne dla sporządzenia przeglądów ekologicznych spalarni i współspalarni odpadów, Ministerstwo Środowiska, Departament Gospodarki Odpadami.
- [10] R. Oleniacz, Wpływ instalacji termicznego przekształcania odpadów komunalnych na jakość powietrza, Nowa energia nr 2-3, 2015.
- [11] T. Kotlicki, A. Wawszczak, Spalanie odpadów w kotłach energetycznych, Górnictwo i Geoinżynieria, Zeszyt 3, 2011.
- [12] P. Kowalski, M. Kasina, M. Michalik, Metallic Elements Occurrences in The Municipal Waste Incineration Bottom Ash, Institute of Geological Sciences, Jagiellonian University, Energy Procedia 2017.
- [13] W. Mięka, J. Kozłowski, M. Gawliczek, Odzysk metali z popiołów otrzymanych po spalaniu odpadów miejskich, Rudy i metale nieżelazne, Rocznik 65, nr 7-8/2020.

Optymalizacja warunków pracy układu reaktora metanizacji z wykorzystaniem zewnętrznych systemów chłodzenia i ogrzewania oraz modelowania matematycznego

Dominika Morawska¹, Małgorzata Renk¹, Damian Sosna¹, Aleksandra Zarzycka¹

¹Politechnika Śląska, adres email: morawskadominika15@gmail.com, renk.malgorzata@gmail.com, damiansosnaofficial@gmail.com, aleksandra.zarzycka@o2.pl

Streszczenie

Obecnie technologie magazynowania energii są priorytetowym obszarem badawczym w energetyce. Jedną z nich jest technologia Power to Gas, która polega na konwersji nadwyżki energii elektrycznej na energię chemiczną wodoru lub paliw gazowych powstałych w wyniku jego przetworzenia. Celem artykułu jest optymalizacja warunków pracy układu generatora metanu będącego częścią stanowiska laboratoryjnego do badania procesu metanizacji. Dla analizowanego stanowiska opracowano sposoby poprawienia efektywności pracy instalacji z wykorzystaniem zewnętrznych systemów chłodzenia i ogrzewania. Koncepcje poprawy warunków pracy generatora metanu obejmują podgrzanie gazów przed wlotem do pieca, schłodzenie powstałego produktu oraz modernizację reaktora, tj. montaż dodatkowej grzałki i izolacji. Dodatkowo w programie ASPEN Plus stworzono model obliczeniowy metanizacji odzwierciedlający procesy zachodzące na stanowisku laboratoryjnym. Na podstawie otrzymanych wyników omówiono wpływ parametrów procesu na jakość produkowanego syntetycznego gazu ziemnego (SNG) oraz określono optymalne parametry procesu.

Słowa kluczowe: metanizacja, Power to Gas, SNG, magazynowanie energii

Abstract

Nowadays one of the main priorities in energy sector area research are energy storage technologies. One of them is Power to Gas, which consists on converting excess electrical energy into chemical energy of hydrogen or gaseous fuels resulting from its conversion. The aim of the article is to optimize the operating conditions of the methane generator system, which is part of a laboratory stand for methanation process. For the analyzed stand, methods of improving the efficiency of the installation using external cooling and heating systems were developed. Concepts for improving the working conditions of a methane generator include heating gases before entering the furnace, cooling the resulting product and modernizing the reactor, i.e. installing an additional heater and insulation. Additionally, in the ASPEN Plus program, a mathematical model of methanation that reflects processes taking place at the laboratory stand was created. On the basis of the obtained results, the influence of process parameters on the quality of produced synthetic natural gas (SNG) was discussed and the optimal process parameters were determined.

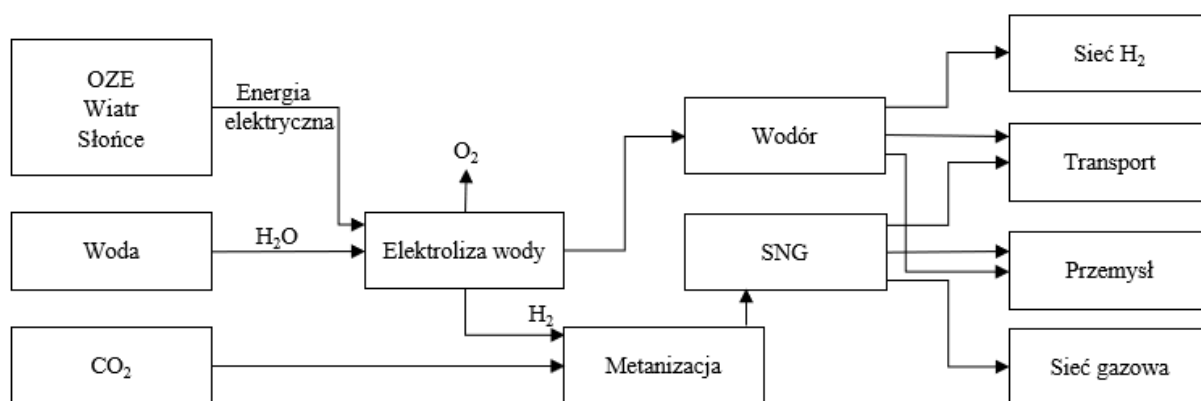
Keywords: methanation, Power to Gas, SNG, energy storage

1. Wstęp

Wraz z rozwojem społecznym i technologicznym zwiększa się zapotrzebowanie na energię elektryczną. Obecnie w Polsce głównymi źródłami wytwórczymi nadal są elektrownie wykorzystujące paliwa kopalne, węgiel i gaz ziemny. Te paliwa przyczyniają się do emisji dwutlenku węgla i innych szkodliwych substancji, nie tylko w Polsce, ale i na świecie. Jednym z głównych priorytetów Unii Europejskiej (UE) jest ograniczenie skutków spalania paliw kopalnych przez zwiększenie udziału energii powstającej z odnawialnych źródeł energii (OZE). Pierwsze działania z tym związane podjęto w ramach Protokołu z Kioto [1], a w kolejnych latach wprowadzono kolejne regulacje dla sektora energetycznego. Zgodnie z nowymi dyrektywami i planami rozwoju, do roku 2030 udział OZE w bilansie energetycznym całej UE ma wynosić 32% i 23% dla Polski [2]. Z roku na rok zwiększa się więc udział OZE, w 2018 wynosił 11,28% [3] i można zakładać, że w kolejnych latach dalej będzie rosnać.

Wielkoskalowe instalacje OZE, głównie farmy wiatrowe i słoneczne, które w 2018 roku odpowiadały za produkcję prawie 13% całkowitej energii z OZE, znacząco wpływają na pracę Krajowego Systemu Elektroenergetycznego (KSE), ponieważ charakteryzują się dużą zmiennością dobową i sezonową. Ich nieprzewidywalność przekłada się na zmienność produkcji i może wywoływać nagłe wahania produkcji energii elektrycznej. Powoduje to problemy związane z bezpieczeństwem KSE: mniejszą stabilnością systemu, pogorszoną jakością zasilania, ale też zmienia pracę bloków energetycznych, które muszą dostosowywać się do zmieniającego się zapotrzebowania przez zmniejszanie obciążeń czy też czasowe odstawienia [4]. KSE chcąc więc sprostać wymaganiom UE i rozwijać nowe technologie OZE musi zwiększyć swoją elastyczność, czego rozwiązaniem mogą być magazyny energii.

Technologia Power to Gas (PtG) pozwala przetworzyć nadwyżkę energii elektrycznej na energię chemiczną paliw gazowych wodoru lub metanu. Poprzez wykorzystanie nadmiarowej energii elektrycznej pochodzącej z OZE, elektrolizery wody produkują wodór, który może być bezpośrednio wykorzystany (Power to Hydrogen) albo w połączeniu z dwutlenkiem węgla przekształcany na syntetyczny gaz ziemny (SNG) w procesie metanizacji (Power to SNG, PtSNG) [5]. Power to SNG składa się z dwóch głównych procesów: elektrolizy wody i metanizacji czyli reakcji wodoru z tlenkiem lub dwutlenkiem węgla. Ogólny schemat ideowy technologii Power to Gas przedstawiony jest na Rys. 1.1. Energia elektryczna pochodząca z OZE wykorzystywana jest w generatorach wodoru, do których doprowadzana jest woda, a produktami reakcji elektrolizy są wodór i tlen. Wodór może zostać zmagazynowany albo być kierowany dalej do procesu metanizacji. Wybór rozwiązania zależy od wymagań stawianych dla paliwa i form jego późniejszego wykorzystania w układach energetycznych, systemach przesyłowych sieci gazowej czy w transporcie. Dwutlenek węgla może być natomiast pobierany na przykład z instalacji wychwytu CO₂ z bloków energetycznych czy z procesów przetwarzania biomasy. Następnie wodór i dwutlenek węgla są mieszane i trafiają do reaktora metanizacji. Tam przy udziale katalizatora powstaje syntetyczny gaz ziemny [6]. Proces PtSNG jest interesującym sposobem magazynowania energii, bo powstały SNG cechuje się właściwościami podobnymi do gazu ziemnego przez co ma więcej zastosowań i jest łatwiejszy do przechowywania niż wodór. Ze względu na swoją małą gęstość wodór musi być magazynowany w bardzo dużych zbiornikach lub pod bardzo wysokim ciśnieniem rzędu kilkudziesięciu MPa. Dodatkową trudnością jest sama konstrukcja magazynu wodoru, którego materiał musi być szczelny, żeby uniknąć przenikania wodoru na zewnątrz [7]. W przypadku SNG nie ma takich problemów. Korzyści wynikające z technologii Power to SNG to zapewnienie wielkoskalowych magazynów energii ułatwiających bilansowanie systemów energetycznych, produkcja paliwa alternatywnego i zmniejszanie emisji CO₂. W artykule przedstawiono metodę otrzymywania SNG za pomocą metanizacji katalitycznej. Dla stanowiska pomiarowego opracowano sposoby poprawienia efektywności pracy instalacji. Doświadczenie przeprowadzane jest równocześnie na stanowisku pomiarowym i w modelu obliczeniowym w programie Aspen Plus.



Rys. 1.1. Blokowy schemat technologii Power to Gas

2. Metanizacja

2.1 Wodór

Elektroliza wody jest pierwszym etapem w procesie Power to Gas. Reakcja jest jednak silnie endotermiczna,

a potrzebną do tego procesu energię można uzyskać przede wszystkim z energii elektrycznej ze źródeł odnawialnych – farm wiatrowych lub instalacji fotowoltaicznych. Elektrolizery w układach PtG powinny pracować elastycznie, szybko dostosowując się do pracy OZE. Obecnie stosuje się elektrolizery alkaliczne (z ang. Alkaline Electrolyze – AEL), membranowe (z ang. Proton Exchange Membrane – PEM) oraz stałotlenkowe (z ang. Solid Oxide Electrolyzer – SOE). Elektroliza wody zachodzi zgodnie z reakcją:



W elektrolizerach alkalicznych do produkcji wodoru doprowadzana jest woda. Zostaje ona następnie rozszczepiona na podstawowe substraty (H_2 i O_2), zgodnie z reakcją (1). Nośnikiem ładunku przez przegrodę w przypadku elektrolizerów AEL są jony OH^- . Typowy elektrolizer alkaliczny składa się z dwóch elektrod: elektrody ujemnej - katody, na której generowany jest wodór oraz elektrody dodatniej – anody, na której wydzielą się tlen. Jako czynnika roboczego używa się zazwyczaj wodnego roztworu elektrolitu mającego wysoką przewodność. Najczęściej wykorzystywanymi elektrolitami są wodorotlenki sodu (NaOH) oraz potasu (KOH). Elektrolizery alkaliczne pracują w zakresie temperatury od 25 do 120 °C i ciśnienia 1 – 15 bar [8]. Elektrolizery alkaliczne są wykorzystywane na szeroką skalę w przemyśle, ze względu na trwałość oraz niższe nakłady inwestycyjne niż w innych rozwiązaniach konstrukcyjnych.

W elektrolizerach membranowych typu PEM, podobnie jak w alkalicznych do generacji wodoru wykorzystuje się wodę. Elektrolitem jest cienka polimerowa membrana przewodząca protony, może ona pracować w zakresie temperatur od 20 do 80 °C oraz pod ciśnieniem od 1÷80 bar. Przez membranę przechodzą dodatnie jony wodoru, w wyniku tego procesu na katodzie powstają cząsteczki H_2 . Natomiast w wodzie pozostaje tlen, który powstał na anodzie [8].

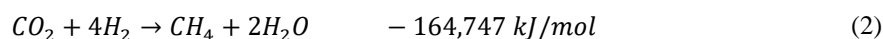
Elektrolizery SOE wykorzystują parę wodną o wysokiej temperaturze przez co zostaje częściowo rozwiązany problem z dostarczeniem ciepła do reakcji i zwiększa się sprawność procesu. Najczęściej stosowanym elektrolitem jest dwutlenek cyrkonu (ZrO_2) z domieszką tlenku itru (Y_2O_3). Materiał ten zapewnia wytrzymałość na wysoką temperaturę w zakresie od 800 do 1000 °C oraz odporność na korozję [13], [14]. Para doprowadzana jest do katody, na której powstają cząsteczki wodoru (H_2) oraz jony tlenu (O^{2-}).

2.2 Dwutlenek węgla

Dwutlenek węgla do procesu metanizacji można pozyskiwać z elektrowni, gdzie spalane są paliwa kopalne - głównie węgiel, z zakładów przetwarzania odpadów, biogazowni oraz z procesów przemysłowych. Najwięcej CO_2 wytwarzają energetyka oraz przemysł (produkcja stali i żelaza, cementu lub przemysł chemiczny), a wychwyt dwutlenku węgla jest możliwy, jednak nie zawsze opłacalny ekonomicznie. Ze względu na dużą zawartość CO_2 , biogaz z biogazowni można wykorzystać do procesu metanizacji po jego uprzednim oczyszczeniu ze szkodliwych związków, głównie siarkowodoru. Jest kilka technologii, które są stosowane do separacji CO_2 , przede wszystkim absorpcja chemiczna i fizyczna, oraz separacja przy użyciu membran. Obecnie najpopularniejszą metodą na pozyskanie CO_2 jest separacja membranowa [5].

2.3 Reakcja metanizacji

Metanizacja to proces konwersji dwutlenku węgla do metanu w wyniku reakcji Sabatiera. Jej poprawny przebieg wymaga obecności katalizatora oraz podgrzania gazów do temperatury około 250 °C i sprężenia do ciśnienia 10 bar. Jest to reakcja silnie egzotermiczna i zachodzi według zapisu:



Finalny produkt procesu metanizacji o dobrej jakości powinien mieć parametry zbliżone do parametrów gazu w sieci gazowej. W polskim systemie przesyłowym gazu ziemnego, gaz wysokometanowy typu E wymaga wysokiej zawartości CH_4 (około 98% [11]) oraz niskiej zawartości gazów inertnych, takich jak CO_2 (mniej niż 3% [12]), które obniżają wartość opałową. Reaktory katalityczne pracują w zakresie temperatur 200 – 550 °C i pod ciśnieniem 1 – 100 bar [10]. Pozwala to na optymalizację pracy układu pod względem jakości uzyskanego SNG.

Na skład SNG wpływa wiele parametrów. Wysokie ciśnienie w reaktorze, niska temperatura pracy, usuwanie powstałego H_2O oraz utrzymanie stechiometrycznego stosunku gazów dolotowych przyczyniają się do produkcji SNG o wysokiej zawartości CH_4 [6]. Molowy stosunek H_2 do CO_2 zgodnie z reakcją (2) powinien wynosić 4. Szczególną uwagę należy zwrócić na temperaturę w rdzeniu reaktora, ponieważ odgrywa ona kluczową rolę w procesie tworzenia CH_4 . W wyniku reakcji (2) w reaktorze wytwarza się dużo ciepła, które należy odpowiednio odprowadzić.

W celu kontroli procesu metanizacji można regulować temperaturę pracy poprzez zmianę ilości ciepła dostarczanego lub odbieranego z reaktora. Można również regulować ciśnienie w reaktorze i strumień gazu dolotowego. Ponadto w warunkach laboratoryjnych istnieje bezpośrednia możliwość kontroli składu gazu dolotowego.

2.4 Katalizatory w procesie metanizacji

Najpowszechniejszymi katalizatorami używanymi w metanizacji chemicznej są nikiel (Ni), rod (Rh) oraz ruten (Ru), osadzone na tlenkach glinu (Al_2O_3) lub cyrkonu (ZrO_2). Katalizator niklowy jest najczęściej stosowany ze względu na niskie koszty zakupu, wysoką reaktywność oraz dobrą selektywność metanu, niestety ma też wady. Do głównych należy konieczność prowadzenia procesu w taki sposób, aby katalizator nie spiekł się na skutek zbyt wysokiej temperatury oraz, aby nie osadziło się w nim zbyt dużo węgla, co skutkuje znacznym pogorszeniem procesu przebiegu metanizacji. Katalizatory oparte na rutenie są znacznie bardziej reaktywne i osiągają 100% selektywności nawet w temperaturach poniżej $200\text{ }^\circ\text{C}$. Przykładem tutaj jest katalizator pracujący w temperaturze $140\text{ }^\circ\text{C}$, gdzie ruten rozproszony jest na nanocząsteczkach tlenku tytanu (NP/ TiO_2) [5].

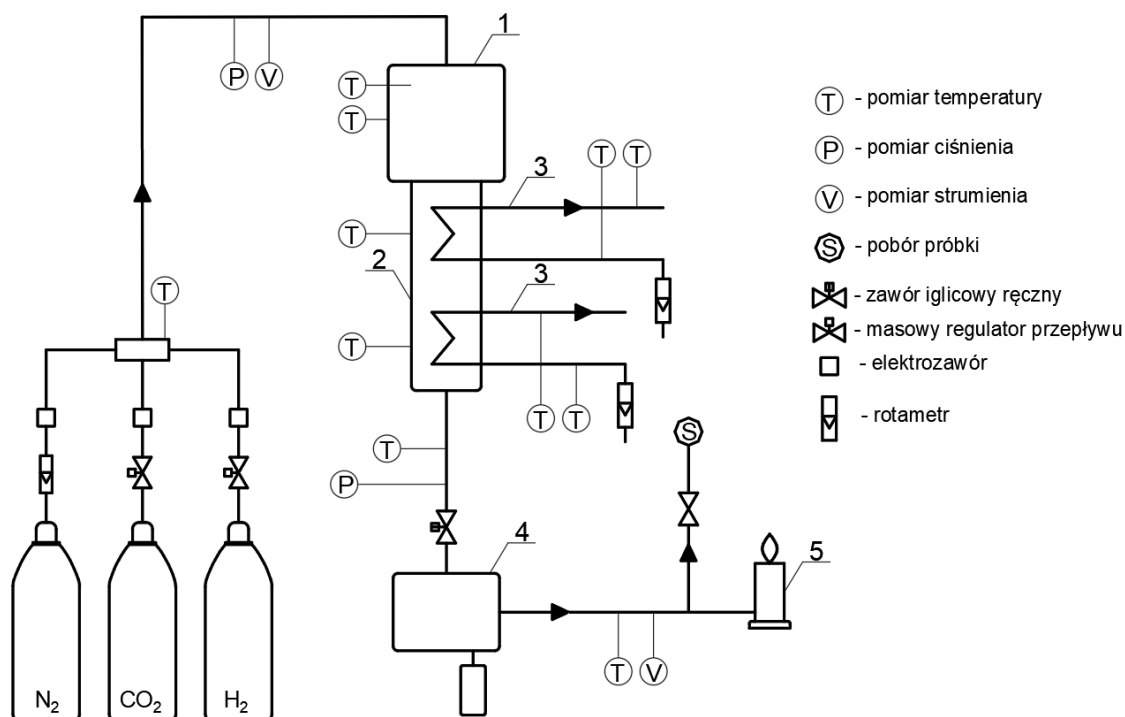
3. Materiały i metodyka

Prace przedstawione w niniejszym artykule miały na celu po pierwsze poprawę warunków pracy istniejącej instalacji metanizacji poprzez budowę systemu ogrzewania reaktora. Drugim istotnym celem był odzwierciedlenie procesu metanizacji poprzez budowę jego modelu matematycznego, co pozwoliło na zbadanie wpływu wybranych parametrów na przebieg procesu oraz jego optymalizację.

3.1 Budowa stanowiska metanizacji

Analizowane stanowisko metanizacji znajduje się w Katedrze Maszyn i Urządzeń Energetycznych Politechniki Śląskiej. Uproszczony schemat stanowiska generatora metanu przedstawiono na Rys. 3.1. Składa się ono z:

- zespołu zasilania w gazy procesowe,
- reaktora z niklowym wypełnieniem,
- zespołu chłodnicy,
- wyprowadzenia gazów (stanowisko poboru próbki, palnik).



Rys. 3.1. Schemat stanowiska metanizacji: 1 – piec, 2 – reaktor, 3 – układ chłodzenia reaktora, 4 – chłodnica, 5 – palnik

W skład stanowiska generatora metanu wchodzi zespół zasilania w gazy procesowe tj. CO_2 , H_2 oraz N_2 . Przepływ dwutlenku węgla oraz wodoru sterowany jest poprzez masowe regulatory przepływu, natomiast regulacja przepływu azotu odbywa się ręcznie za pomocą rotametry. Azot służy do przepłukania instalacji po zakończonym procesie. Stanowisko zostało wyposażone w trzy elektrozawory, po jednym dla każdego gazu. Mieszanka gazów zostaje przygotowana w kolektorze, a następnie kierowana jest na reaktor. W części wlotowej reaktor ogrzewany jest za pomocą zabudowanego na nim pieca grzanego elektrycznie. W części głównej reaktora zabudowano trzy termopary, odpowiednio na początku, w środku oraz na końcu złoża katalizatora. W głównej części reaktora zabudowane zostały dwie strefy chłodzenia. Każda strefa chłodząca sterowana jest manualnie za pomocą rotametrów. Za reaktorem zabudowano zawór iglicowy do ustawiania ciśnienia w układzie. Następny element stanowiska stanowi chłodnica, która chłodzona jest sprężonym powietrzem. Poniżej zespołu chłodnicy znajduje się zbiornik skroplin wraz z wyprowadzeniem gazu rozgałęzionym na palnik oraz na stanowisko poboru próbki. Dane techniczne analizowanego stanowiska przedstawiono w tabeli 3.1.

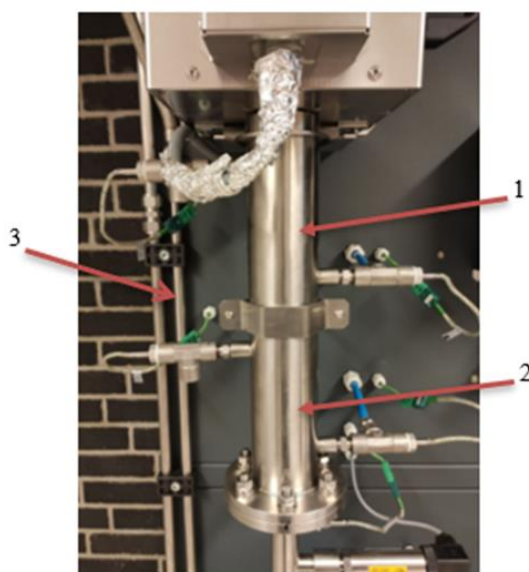
Tab 3.1. Dane techniczne stanowiska

Urządzenie	Generator metanu
Zakres temperaturowy pieca	20 – 420 °C
Maksymalna temperatura pracy	400 °C
Objętość reaktora	0,41 l
Napięcie zasilania	230 V~
Moc pieca	615 W
Prąd znamionowy	2,67 A
Strumień mieszaniny CO_2 i H_2	max 10 l/min
Stosunek molowy CO_2 : H_2	1:4
Ciśnienie w reaktorze	max 10 bar

3.2 Poprawa warunków pracy

W obecnych warunkach przeprowadzenie pomiarów jest utrudnione. Wynika to z faktu, że materiał w katalizatorze, którym jest gęsto usypany proszek niklowy, ma dużą bezwładność i uzyskanie odpowiedniej temperatury na całej objętości reaktora jest czasochłonne. Reakcja będzie mogła się zacząć dopiero po przekroczeniu około 200 °C. W celu przyspieszenia procesu, ale też poprawienia rozkładu temperatur w całym reaktorze, należałoby zastosować dodatkowy wymiennik ciepła umożliwiający podniesienie temperatury gazu dolotowego lub materiału wewnątrz reaktora oraz skrócenie czasu rozruchu i szybszego uzyskania wymaganej temperatury. Jednakże egzotermiczny charakter reakcji (1) powoduje wydzielanie się ciepła w rdzeniu reaktora, które może prowadzić do przegrzania się i w rezultacie uzyskania gorszych parametrów SNG lub może spowodować spieknięcie katalizatora [11]. Dlatego w przypadku nieefektywnego działania układu chłodzenia powietrzem, należy wspomóc go dodatkowym układem chłodzenia reaktora. Utrzymanie optymalnej temperatury reakcji jest kluczowym warunkiem poprawnego przebiegu reakcji [10]. Reaktor stanowiska metanizacji został przedstawiony na Rys. 3.2.

Ponadto w obecnej konfiguracji stanowiska istnieje ryzyko uszkodzenia analizatora gazu, do którego mógłby być bezpośrednio skierowany strumień wyprodukowanego SNG. Wynika to z faktu, iż urządzenia te są wrażliwe na wysoką temperaturę (rzędu kilkudziesięciu stopni Celsjusza), skropliny oraz zanieczyszczenia pyłowe. W celu zapewnienia pewnego schłodzenia czynnika, wymagane jest zastosowanie dodatkowego układu chłodzenia na wyjściu z urządzenia, który wspomagałby znajdujący się na stanowisku układ chłodzenia powietrzem. Dodatkowy układ chłodzenia należałoby zaopatrzyć w separator skroplin oraz filtr, na którym zostawałyby ewentualne zanieczyszczenia pyłowe.



Rys. 3.2. Reaktor stanowiska metanizacji 1 – górna strefa, 2 – dolna strefa, 3 – rurki doprowadzające mieszanę gazów

Ogrzewanie gazów przed piecem

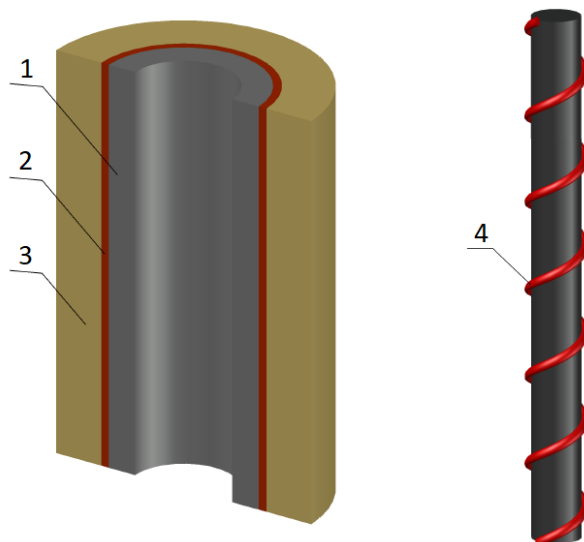
Pierwszą z koncepcji na poprawę tego procesu jest ogrzanie gazów przez piecem. Gazy wprowadzane do instalacji - CO₂ oraz H₂ - po rozprężeniu mają niską temperaturę i zanim ich temperatura osiągnie wymagane ≈ 200 °C, aby reakcja mogła zajść, mija dużo czasu. W tym celu zaproponowano owinięcie rurki, która dostarcza gazy do pieca, kablem grzewczym o temperaturze grzania do 150 °C.

Ogrzewanie i izolacja reaktora

Innym rozwiązaniem jakie zasugerowano w celu poprawy parametrów pracy stanowiska, jest ogrzanie zewnętrzne

poprzez matę grzejącą, a następnie zaizolowanie głównej części reaktora otuliną z wełny skalnej, aby zmniejszyć straty ciepła, które powstaje w wyniku reakcji metanizacji. Ze względu jednak na konieczność utrzymywania temperatury procesu na poziomie około 200 °C, należy wykonać instalację w taki sposób, aby była możliwość demontażu izolacji lub maty grzejącej wraz z izolacją.

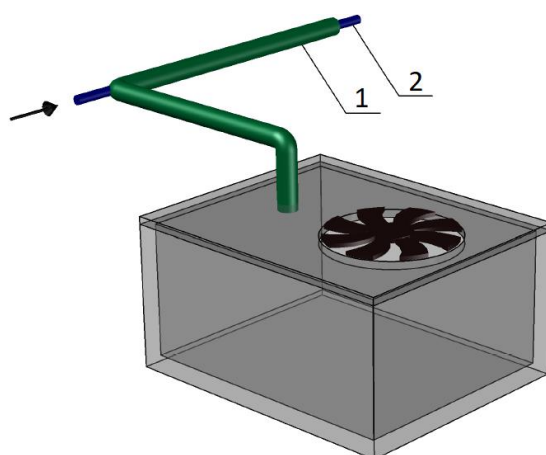
Koncepcję modernizacji reaktora oraz ogrzania gazów przed piecem przedstawiono na Rys. 3.3.



Rys. 3.3. Koncepcja modernizacji stanowiska: 1 – reaktor, 2 – mata grzejąca, 3 – otulina z wełny skalnej, 4 – kabel grzewczy

Chłodzenie próbki gazu

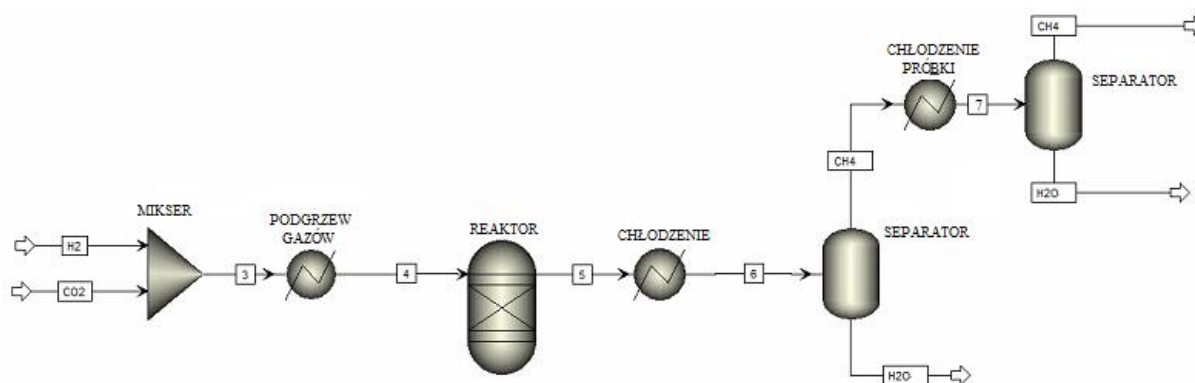
Poza koniecznością utrzymywania wymaganej wysokiej temperatury w reaktorze metanizacji, należy również ochłodzić powstały produkt, w celu zbadania składu gazu w analizatorze. Zaproponowano chłodzenie powietrzem. Koncepcja polega na wykorzystaniu wentylatora w zbiorniku z lodem lub wodą, tym samym zimne powietrze kierowane będzie rurką na element, znajdujący się przed poborem próbki do analizatora. Ogrzane powietrze wyprowadzane będzie drugą rurką, znajdującą się w zbiorniku, do otoczenia. Koncepcję chłodzenia gazu przedstawiono na Rys. 3.4.



Rys. 3.4. Koncepcja chłodzenia 1 – rurka z powietrzem chodzącym, 2 – rurka z próbka

3.3 Model układu

Model obliczeniowy, odzwierciedlający istniejące stanowisko, został stworzony w programie Aspen Plus [15]. W zastosowanym modelu zakłada się brak strat ciśnienia w całym układzie. Rolę pieca i reaktora z katalizatorem odgrywa adiabatyczny reaktor Gibbsa. Cały proces jest kontrolowany przez zadawanie temperatury i ciśnienia w reaktorze. Na rzeczywistym stanowisku temperatura musi być kontrolowana przez chłodzenie i zmianę mocy pieca. Model matematyczny przedstawia wyniki dla stanu ustalonego. Zastosowano równanie stanu gazu rzeczywistego Redlicha-Kwonga-Soave'a ze zmodyfikowaną regułą mieszania Hurona-Vidala (znana jako model RKSMHV2). Schemat układu przedstawiono na Rys. 3.5. Wodór i dwutlenek węgla są mieszane, a następnie trafiają do wymiennika ciepła. Odpowiada to wstępnemu podgrzewowi mieszanki przed piecem zgodnie z jedną z koncepcji poprawy stanowiska. W założeniu, gazy uzyskują temperaturę 100 °C. Mieszanka trafia do reaktora, w którym jest stała temperatura reakcji. Gaz po opuszczeniu reaktora jest chłodzony do 25 °C, co może odpowiadać temperaturze otoczenia dla stanowiska rzeczywistego. Obniżenie temperatury spowoduje kondensację wody, która musi zostać oddzielona w separatorze. W przypadku zbyt wysokiej temperatury próbki przed analizatorem, zastosowano dodatkowe chłodzenie, co wymaga też drugiego separatora. Temperatura końcowa gazu została założona na potrzeby właściwej pracy analizatora, w którym próbka nie powinna mieć więcej niż 20 °C.



Rys. 3.5. Schemat modelu obliczeniowego wykonany w programie ASPEN Plus Symulacje w programie ASPEN Plus przeprowadzono dla wejściowych danych takich jak w tabeli 3.2.

Tab 3.2. Dane wejściowe do modelu

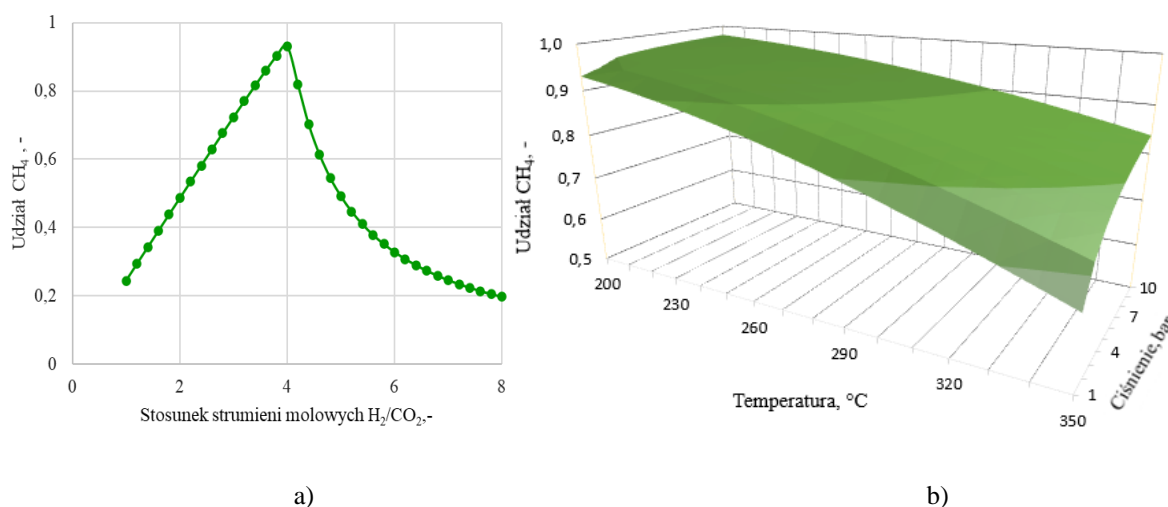
Parametr	Jednostka	Wartość
Metoda		RKSMHV2
Temperatura	°C	200-350
Ciśnienie	bar	1-10
CO ₂	%	20
H ₂	%	80
Strumień CO ₂	l/min	1,8
Strumień H ₂	l/min	7,66

4. Wyniki

Zbadano zależność jakości uzyskiwanego SNG od niektórych parametrów. Wykres na Rys. 4.1a. przedstawia wpływ stosunku strumieni molowych na ilość metanu w SNG. Symulacja była przeprowadzana dla początkowej temperatury 200 °C i ciśnienia 1 bar. Można zauważyć, że optymalny stosunek H₂/CO₂ jest równy 4, co odpowiada teoretycznemu przebiegowi reakcji. Przy dalszym zwiększaniu tej wartości gwałtownie spada ilość uzyskiwanego CH₄ w gazie.

Dla optymalnej wartości stosunku molowego H₂/CO₂, zmieniano temperaturę w reaktorze w zakresie 200 – 350 °C i ciśnienie całego procesu 1 – 10 bar. Wyniki obrazujące zależność udziału metanu dla zmienianych parametrów

pracy przedstawiono na Rys. 4.1b. Zwiększanie temperatury w reaktorze powinno odbywać się przy jednoczesnym zwiększaniu ciśnienia.



Rys. 4.1. a) Wpływ stosunku strumieni molowych H₂/CO₂ na udział CH₄ w SNG, b) Wpływ temperatury i ciśnienia na udział CH₄ w SNG

Największy udział CH₄, na poziomie 97,47%, uzyskano dla temperatury 200 °C i najwyższego ciśnienia procesu 10 bar. Wyniki parametrów SNG przedstawiono w tabeli 4.1.

Tab 4.1. Wyniki symulacji w programie ASPEN Plus

Parametr	Jednostka	Wartość
CH ₄	%	97,74
CO ₂	%	0,40
H ₂	%	1,68
H ₂ O	%	0,18
Strumień SNG	l/min	1,86
Wartość opałowa	MJ/m ³	37,02

5. Podsumowanie

Wzrost emisji dwutlenku węgla do atmosfery to problem ogólnoswiatowy. Produkcja syntetycznego gazu ziemnego SNG w procesie Power to Gas pozwala zagospodarować między innymi odpadowy CO₂ pozyskany ze spalin bloków węglowych. Dodatkowo technologia magazynowania energii PtG umożliwia konwersję nadprodukcji energii elektrycznej z niestabilnych odnawialnych źródeł energii na energię chemiczną paliw gazowych. Dla analizowanego stanowiska generatora metanu opracowano różne koncepcje mające na celu poprawę efektywności procesu oraz ochronę przed nadmiernym wzrostem temperatury, prowadzącym do spieczenia katalizatora. Planowana jest budowa opisanych w artykule koncepcji na rzeczywistym stanowisku laboratoryjnym, tak aby możliwa była kontrola oraz ustabilizowanie temperatury pracy reaktora. Opracowany model matematyczny pozwolił określić wpływ parametrów procesu na jakość gazu. W analizowanym zakresie czystość SNG malała wraz ze wzrostem temperatury procesu, najlepsze wyniki otrzymano dla 200 °C. Uzyskany gaz cechował się wysoką wartością opałową 37,02 MJ/m³, zawartością metanu na poziomie 97,74% oraz niskim udziale dwutlenku węgla i wodoru. Produkowany w procesie metanizacji SNG charakteryzuje się właściwościami zbliżonymi do naturalnego gazu ziemnego, dzięki czemu znajduje zastosowanie w wielu gałęziach energetyki. Syntetyczny metan może być zatłaczany do sieci gazowej, natomiast po sprężeniu można go również stosować jako paliwo w transporcie samochodowym.

Podziękowanie

Praca została wykonana w ramach programu „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza” w zakresie kształcenia zorientowanego projektowo – Project Based Learning. Szczególne podziękowania za wsparcie naukowe dla opiekunów projektu dr hab. inż. Anny Skorek-Osikowskiej, prof. PŚ, dr inż. Michała Jurczyka oraz mgr inż. Darii Katli.

Literatura

- [1] Protokół z Kioto do Ramowej Konwencji Narodów Zjednoczonych w sprawie zmian klimatu, sporządzony w Kioto dnia 11 grudnia 1997 r., Dz.U. 2005 nr 203 poz. 1684
- [2] Krajowy plan na rzecz energii i klimatu na lata 2021-2030. Założenia i cele oraz polityki i działania, Ministerstwo Aktywów Państwowych, Wersja 4.1 z dn. 18.12.2019
- [3] Energy data, Eurostat, Statistical books, 2020
- [4] Bronk L., Czarnecki B., Magulski R., Elastyczność krajowego systemu elektroenergetycznego Diagnoza, potencjał, rozwiązania, Forum Energii, luty 2019
- [5] Hidalgo D., Martín-Marroquín J.M., Power-to-methane, coupling CO₂ capture with fuel production: An overview; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 132, 2020
- [6] Gutiérrez-Martín F., Rodríguez-Antón L. M, Power-to-SNG technology for energy storage at large scales, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 41, Issue 42, 9 November 2016, s. 19290-19303
- [7] Abe J.O., Popoola A.P.I, Ajenifuja E., Popoola O.M., Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation, *International Journal of Hydrogen Energy* Volume 44, Issue 29, 7 June 2019, Pages 15072-15086
- [8] Nikolaidis P., Poullikkas A., A comparative overview of hydrogen production processes; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 67, January 2017 s. 597-611
- [9] Grigoriev S.A., Fateev V.N., Bessarabov D.G., Millet P., Current status, research trends, and challenges in water electrolysis science and technology, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 45, Issue 49, 2020, s. 26036-26058
- [10] Götz M., Lefebvre J., Mörs F., Koch A., Graf F., Bajohr S., Reimert R., Kolb T., Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review, *Renewable Energy*, Volume 85, January 2016, s. 1371-1390
- [11] <http://pgnig.pl/dla-domu/poradnik/czym-jest-gaz-ziemny>
- [12] <https://www.gaz-system.pl/strefa-klienta/system-przesylowy/parametry-charakteryzujace-jakosc-przesylanego-gazu/>
- [13] Elder R., Cumming D., Bjerg Mogensen M., High Temperature Electrolysis, Carbon Dioxide Utilisation Closing the Carbon Cycle 2015, Pages 183-209
- [14] Laguna-Bercero M. A., Recent advances in high temperature electrolysis using Solid Oxide Fuel Cells: A review, *Journal of Power Sources* Volume 203, 1 April 2012, Pages 4-16
- [15] Aspen Plus User Guide. Version 9. Aspen Technology Inc.

Sorpcja wybranych leków cytostatycznych na materiałach odpadowych

Marcelina Jureczko^{1,2}, Sonia Szymakowska¹, Aleksandra Fendrych¹, Agnieszka Konefal¹

¹Politechnika Śląska

²Adres email: Marcelina.Jureczko@polsl.pl

Streszczenie

Cytostatyki, które cechuje wysoka stabilność oraz niska biodegradowalność, stanowią jedne z najniebezpieczniejszych zanieczyszczeń środowiska wodnego. Dlatego konieczne jest poszukiwanie nowych metod ich eliminacji. Celem badań było określenie zdolności usuwania dwóch leków: bleomycyny i winkrystyny, przez trzy materiały odpadowe pochodzenia naturalnego (fusy po herbacie, łupiny orzechów ziemnych oraz trociny) oraz dwa sztuczne (myjka do naczyń i sztuczna trawa). Testy sorpcji cytostatyków z 10 ml wodnych roztworów leków (stężenie początkowe 10 mg/l) prowadzono przez 1 godzinę. Stopień usunięcia leków oceniono z wykorzystaniem spektrofotometru UV-Vis. Wyniki wskazały, że materiały naturalne w większym stopniu sorbowały cytostatyki, z kolei zastosowanie materiałów syntetycznych w nieznacznym stopniu wpłynęło na usunięcie wybranych leków. Największą efektywność eliminacji bleomycyny uzyskano podczas stosowania fusów po herbacie (92 %), a winkrystyny w czasie użycia trocin (91 %). Oznacza to, że wykorzystanie procesu sorpcji na materiałach odpadowych może być skuteczną i tanią alternatywą w stosunku do zaawansowanych technologii obecnie stosowanych na oczyszczalniach ścieków.

Słowa kluczowe: bleomycyna, winkrystyna, materiały naturalne, materiały sztuczne

Abstract

Cytostatics, characterized by high stability and low biodegradability, are one of the most dangerous pollutants of the aquatic environment. Therefore, it is necessary to look for new methods for their elimination. The aim of the research was to determine the removal capacity of two drugs: bleomycin and vincristine, by three waste materials of natural origin (tea grounds, peanut shells and sawdust) and two artificial (dishwasher and artificial grass). Cytostatics sorption tests with 10 ml of aqueous drug solutions (initial concentration 10 mg / l) were carried out for 1 hour. The degree of drug removal was assessed using a UV-Vis spectrophotometer. The results indicated that natural materials absorbed cytostatics to a greater extent, while the use of synthetic materials had a slight effect on the removal of selected drugs. The greatest efficiency in the elimination of bleomycin was achieved with the use of tea grounds (92%) and vincristine with sawdust (91%). This means that the use of the sorption process on waste materials can be an effective and cheap alternative to the advanced technologies currently used in wastewater treatment plants.

Keywords: bleomycin, vincristine, natural materials, artificial materials

1. Wstęp

Rozwój medycyny przyczynił się do powstania nowego typu zanieczyszczeń antropogenicznych, jakie stanowią substancje farmaceutyczne. Są one zdolne do zmieniania jakości wody, zarówno pod względem fizycznym, chemicznym, jak i ekologicznym. Jako substancje bioaktywne - leki nie są obojętne na przemiany biologiczne, zatem ulegają biotransformacji w organizmach ludzi i zwierząt, w trakcie oczyszczania ścieków, czy samorzutnie, skutkiem czego uwalniane zostają metabolity, często bardziej toksyczne od związku macierzystego (Czerwiński i in. 2015, Popowicz i Koszelnik 2015). Konwencjonalne oczyszczalnie ścieków nie są przystosowywane do efektywnego usuwania farmaceutyków z wód, przez co pozostałości leków mogą znajdować się w wodach powierzchniowych, głębinowych, czy wodzie pitnej (Czerwiński i in. 2015).

1.1 Cytostatyki, jako szczególnie niebezpieczne farmaceutyki stanowiące zagrożenie dla środowiska

Leki cytostatyczne (nazywane także przeciwnowotworowymi, cytotoksycznymi lub cytostatykami) obejmują grupę naturalnych i syntetycznych związków stosowanych w leczeniu chorób nowotworowych, ze względu na ich toksyczność wobec szybko dzielących się komórek. Farmaceutyki te działają różnie, w zależności od rodzaju substancji czynnej, jednak ich główna rola opiera się na hamowaniu lub całkowitym zablokowaniu replikacji kwasów deoksyrybonukleinowych (DNA) w komórce nowotworowej, co prowadzi do apoptozy, inaczej nazywanej zaprogramowaną śmiercią komórki.

Leki te działają jednak w sposób niselektywny atakując bezpośrednio nie tylko komórki nowotworowe, ale także inne szybko dzielące się (np. komórki włosów, czy szpiku kostnego), prowadząc do ich zniszczenia, a w konsekwencji narażając na skutki uboczne. Ponadto niektóre cytostatyki wykazują działanie mutagenne, teratogenne oraz rakotwórcze wobec organizmu ludzkiego. Mogą również prowadzić do zakłócenia funkcji układu endokrynologicznego oraz rozrodczego. Zniszczenia jakie powodują cytostatyki wobec materiału genetycznego wywołują poważne następstwa w ekosystemach (Popowicz i Koszelnik 2015).

1.2 Obecnie stosowane metody usuwania leków cytostatycznych

Farmaceutyki należą do grupy związków, które w sposób ciągły ulegają wprowadzaniu do środowiska wodnego, ze względu na zawodne metody ich eliminacji. Konwencjonalne oczyszczalnie ścieków nie są przystosowane do całkowitego usunięcia bioaktywnych leków, które znajdują się w ściekach w śladowych ilościach. Farmaceutyki podczas procesów oczyszczania ścieków mogą: ulec biotransformacji, a nawet biodegradacji do dwutlenku węgla oraz wody; adsorbować się na osadach; trafiać do środowiska w postaci niezmienionej, lub jako hydrofilowe metabolity.

Niestety cytostatyki cechuje wysoka stabilność oraz niska biodegradowalność, przez co długo utrzymują się w środowisku. Stopień podatności na biodegradację organicznych leków bioaktywnych zależy od budowy związku. Duża liczba pierścieni i szeroko rozgałęzione podstawniki wydłużają okres półtrwania w wodzie. Dodatkowy czynnik, który wpływa na ich biodegradację, to obecność w cząsteczkach atomów halogenowych, oraz ich toksyczność wobec mikroorganizmów. Istnieje również związek pomiędzy stereochemią ksenobiotyku a jego usuwaniem, jeśli w procesie jego eliminacji biorą udział enzymy stereospecyficzne.

Brak możliwości efektywnego usunięcia cytostatyków przez konwencjonalną oczyszczalnię ścieków sprzyja utrzymywaniu się wielu z nich w formie czynnej w zawieszinie drobnoustrojów. Dlatego stosuje się dodatkowe technologie przyczyniające się do mniejszej emisji cytostatyków do środowiska, które jednak nie są pozbawione wad. Wykorzystuje się w tym celu np. chemiczną degradację chemioterapeutyków alkilujących, w konsekwencji czego powstają produkty uboczne; elektrolizę, która jednak dla pełnej skuteczności musi trwać ok. 6 godzin; bioreaktory membranowe, gdzie trzeba mieć na uwadze możliwość wystąpienia zjawiska retencji cytostatyku (Czerwiński i in. 2015, Popowicz i Koszelnik 2015).

1.3 Sorpcja jako obiecujące narzędzie do usuwania substancji o niskiej biodegradowalności

Usuwanie z wód zanieczyszczeń organicznych, do których należą cytostatyki, może odbywać się również z pomocą adsorpcji. Proces ten polega na wiązaniu się cząsteczek, atomów, czy jonów na powierzchni granicy faz fizycznych, co prowadzi do lokalnych zmian stężenia. Sorpcja leków wraz z ich metabolitami zależy od charakteru fizykochemicznego danego związku. Do istotnych parametrów adsorbentu (adsorbującej się substancji chemicznej), które mają wpływ na proces jego sorpcji, należą między innymi: wielkość cząsteczki, rozpuszczalność, polarność, ładunek, współczynnik podziału n-oktanol/woda (Szymonik i Lach 2016). Wśród parametrów wpływających na proces jest rodzaj oddziaływań elektrostatycznych, jakie adsorbat wytwarza z sorbentem. Na przykład w przypadku osadu czynnego związki o charakterze liofilowym sorbowane są na nim znacznie lepiej od związków hydrofilowych. Z kolei związki o charakterze kwasowym nie adsorbują się w żadnym stopniu, przez co pozostają

w fazie wodnej (Czerwiński i in. 2015, Popowicz i Koszelnik 2015). Ze względu na wysoką pojemność adsorpcyjną, odporność termiczną i chemiczną oraz właściwości katalityczne popularnie stosowanym sorbentem jest węgiel aktywny (Szymonik i Lach 2016).

Jednak obecnie liczni autorzy, zwrócili uwagę na przydatność tanich materiałów odpadowych w usuwaniu różnych związków o budowie aromatycznej, zwłaszcza charakteryzujących się niską biodegradowalnością (Gupta i Suhas 2009, Pollard i in. 1992, Rafatullah i in. 2010). Są one łatwo dostępne w dużych ilościach i tanie. W przypadku odpadów naturalnych cechuje je także odnawialność i przyjazność środowisku. Dlatego poszukuje się takich, które będą wydajne lub posiadają unikalny skład chemiczny (El-Araby i in. 2017). W związku z powyższym, celem badań było określenie potencjału sorpcyjnego dwóch wybranych leków o słabej podatności na biodegradację: bleomycyny i winkrystyny, przez trzy materiały pochodzenia naturalnego (fusy po herbacie, łupiny orzechów ziemnych oraz trociny) oraz dla porównania dwa materiały sztuczne wykonane z polipropylenu (myjka do naczyń i sztuczna trawa).

2. Materiały i metody

Badanie potencjalnej przydatności wybranych materiałów naturalnych i syntetycznych do usuwania wytypowanych cytostatyków (bleomycyny i winkrystyny) w procesie sorpcji przeprowadzono w fiolkach zawierających 10 ml wodnych roztworów leków w stężeniu 10 mg/l. Leki w formie siarczanów zostały dostarczone przez firmę CHEMAT jako standardy do analizy chemicznej (CAS: 9041-93-4 oraz CAS: 2068-78-2). Analizy sorpcji przez materiały przeprowadzono w czasie 1 godziny. Masa użytego sorbentu dodawanego do każdej fiołki wynosiła 0,15 g. Przed przystąpieniem do badań materiały zostały wysterylizowane, poprzez umieszczenie ich w kolbie wypełnionej wodą destylowaną i autoklawowanie przez 15 min. w temperaturze 121°C. Kontrolę stanowiły próby bez sorbentów. Wszystkie modyfikacje, czyli warianty testu oraz próbki kontrolne były przygotowane w trzech powtórzeniach. Ubytek farmaceutyku mierzono poprzez pomiar absorbancji z wykorzystaniem spektrofotometru UV-Vis (ang. ultraviolet-visible spectroscopy) (Hitachi U-1900), przy długości fali 210 nm dla bleomycyny i 219 nm dla winkrystyny. Ślepą próbę stanowiła woda destylowana z sorbentem bez dodatku leku. Proces prowadzono w temperaturze pokojowej. Ilość zaadsorbowanych farmaceutyków obliczono jako różnicę przed i po adsorpcji. Procent usunięcia leku w każdej próbce obliczono według wzoru:

$$\text{Usunięcie (\%)} = \frac{C_p - C_k}{C_p} \times 100$$

Gdzie,

C_p Stężenie leku – początkowe, (mg/L),

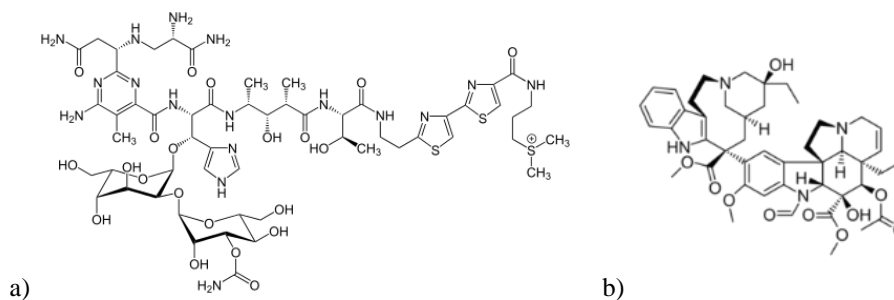
C_k Stężenie leku – końcowe, (mg/L).

2.1 Wybrane do badań leki cytostatyczne: bleomycyna i winkrystyna

Oba wybrane do badań leki cytostatyczne charakteryzują się niską podatnością na biodegradację, co skutkuje ich występowaniem nie tylko w ściekach szpitalnych, ale także na odpływie z oczyszczalni ścieków, a nawet w wodach powierzchniowych (Jureczko i Przysaś, 2019).

Bleomycyna jest antybiotykiem glikopeptydowym. Cytostatyk ten w 1966 roku został wyizolowany z promieniowca *Streptomyces verticillus*. Powszechnie stosuje się go w terapii przeciwrakowej przy leczeniu nowotworów zarodkowych, chłoniaków, raka szyjki macicy, a także raka płaskonabłonkowego głowy oraz szyi. Bleomycyna przyspiesza apoptozę komórek nowotworowych, a jej cytotoksyczność wynika ze zdolności tworzenia kompleksu z Fe (II), który utleniany do Fe (III) powoduje redukcję tlenu i powstanie wolnych rodników, które wywołują pęknięcia w strukturze DNA. Lek ten może być podany wziewnie, doustnie oraz podskórnym i w ciągu pierwszych 24 godzin 60% cytostatyku zostaje wydalone z moczem i kałem w formie niezmienionej (Hecht 1999, Sleijfer 2011).

Winkrystyna jest cytostatykiem z grupy alkaloidów barwinka. Lek ten wyizolowano z rośliny *Catharanthus roseus*. Winkrystyna wykorzystywana jest w terapiach nowotworów, takich jak ziarnica złośliwa, białaczka limfoblastyczna, czy chłoniaki nieziarniczne. Jej działanie opiera się na blokowaniu podziałów komórkowych na etapie metafazy, gdyż łączy się z wewnątrzkomórkowym białkiem - tubuliną, co hamuje powstawanie mikrotubul biorących udział w procesie mitozy. Winkrystyna w komórkach zmienionych nowotworowo jest w stanie wybiórczo zahamować mechanizm naprawy DNA oraz syntezy RNA. Cytostatyk ten jest wydalany przez pacjentów wraz z kałem w ilości 70% przyjętego leku oraz w moczu, gdzie związek macierzysty wraz z metabolitami stanowią łącznie 10-20% przyjętej dawki (Gurgul i Lityńska 2017, Zygiński i in. 2011). Strukturę bleomycyny i winkrystyny przedstawiono na rysunku 2.1.1.



Rys. 2.1.1 Struktura chemiczna a) bleomycyny, b) winkrystyny (za Jureczko i Przysaś, 2019)

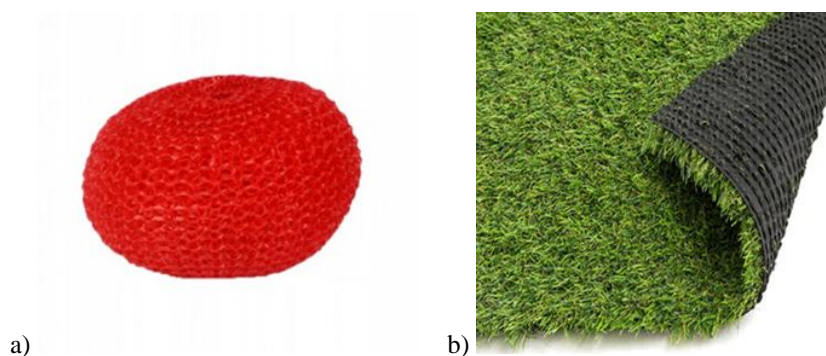
2.2 Użyte w procesie sorpcji materiały naturalne i syntetyczne

Sorbentami naturalnymi wykorzystanymi w procesie sorpcji leków były fusy po herbacie, łupiny orzechów ziemnych oraz trociny. Materiały te przedstawiono na Rysunku 2.2.1.



Rys. 2.2.1 Stosowane materiały naturalne: a) fusy po herbacie, b) łupiny orzechów ziemnych, c) trociny (za [www1](#), [www2](#), [www3](#))

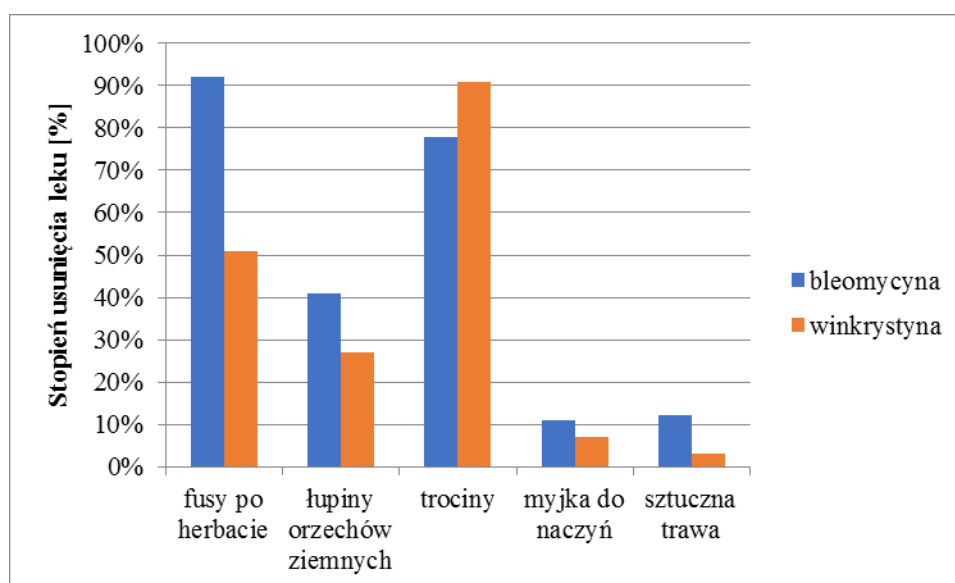
Do procesu usuwania cytostatyków użyto także materiały syntetyczne o dużej powierzchni chłonnej. Były to sztuczna trawa oraz myjka do naczyń, przedstawione na Rysunku 2.2.2. Oba materiały wykonane były z polipropylenu. W badaniach wykorzystano fragmenty trawy o wymiarach 1,2 x 1,5 cm oraz ¼ powierzchni sztucznej myjki.



Rys. 2.2.2 Stosowane materiały syntetyczne wykonane z polipropylenu: a) myjka do naczyń, b) sztuczna trawa (za [www4](#), [www5](#))

3. Wyniki i ich dyskusja

Celem badania było określenie potencjału sorpcyjnego dwóch wybranych leków o niskiej podatności na biodegradację przez trzy materiały pochodzenia naturalnego oraz dwa sztuczne. Procentowe ilości zasorbowanej bleomycyny i winkrystyny przedstawiono na Rysunku 3.1. Wyniki końcowe zostały skorygowane o wyniki uzyskane w przypadku próby kontrolnej, pozbawionej sorbentu, tak by otrzymane wartości liczbowe pozbawione były błędów. Wartości oznaczone w próbie kontrolnej odzwierciedlały jaka ilość cytostatyku osadza się na ściankach fiołki lub opada grawitacyjnie na jej dno i nie przekraczały 4,5 %. Ponadto, ponieważ rzeczywiste masy sorbentów nieznacznie się między sobą różniły wszystkie obliczenia zostały wykonane z korektą do ujednocnionej wartości mas materiałów: 0,15 g, dzięki czemu otrzymane wyniki są porównywalne.



Rys. 3.1 Stopień usunięcia leków cytostatycznych (bleomycyny i winkrystyny) po 1 godzinie w procesie sorpcji na materiałach naturalnych (fusy po herbacie, łupiny orzechów ziemnych, trociny) i syntetycznych (myjka do naczyń, sztuczna trawa).

3.1 Zdolności sorpcyjne materiałów naturalnych

Wyniki wskazują, że na efektywność usuwania leków ma wpływ rodzaj sorbowanej substancji jak i użytego sorbentu. Materiały naturalne usuwały cytostatyki wydajniej. Całkowity rzeczywisty stopień eliminacji leku uwzględniający masę sorbentu dla bleomycyny wynosił 92 % gdy zastosowanym materiałem były fusy po herbacie, 78 % gdy trociny i 41 % osiągnięto dla łupin orzechów ziemnych. Również dla winkrystyny te dwa pierwsze materiały okazały się najlepszym sorbentem. Dla tego leku antynowotworowego najwyższy stopień

usunięcia uzyskano dla trocin – 91 %. Fusy i łupiny zasorbowały odpowiednio 51 % i 27 %. Wysoka skuteczność trocin jako adsorbentu może wynikać z faktu, że zawierają one różne związki organiczne (ligninę, celulozę i hemicelulozę) z grupami polifenolowymi, które mogą wiązać leki poprzez różne mechanizmy (El-Araby i in. 2017).

Dobre zdolności sorpcyjne materiałów naturalnych nie są zaskoczeniem. Dane literaturowe donoszą, iż kora drzew, wełna, bawełna, lignina, chitosan, glinki i zeolity mają bardzo dobre właściwości sorpcyjne wobec metali ciężkich, zanieczyszczeń ropopochodnych oraz pestycydów chloroorganicznych. Eliminacja zanieczyszczeń możliwa jest zarówno z wód, gleb oraz ścieków (dzięki zastosowaniu sorbentów mineralnych takich jak perlit czy glinki), jak i z powietrza (torf, kompost i muszle ostryg stanowią wypełnienia biofiltrów) (Zborowska i Kurek 2008). Naturalne sorbenty i niektóre materiały odpadowe mogą zatem z powodzeniem zastąpić węgiel aktywny i kosztowne sorbenty syntetyczne w technologiach związanych z usuwaniem zanieczyszczeń ze środowiska. Z naszych badań wynika, że zwłaszcza fusy po herbacie i trociny można zaliczyć do efektywnych i ekonomicznych (tzw. „low-cost”) materiałów, które są innowacyjnymi propozycjami obniżającymi koszty związane z szeroko pojętą ochroną środowiska (Kamiński i Tomczak 2014).

3.2 Zdolności sorpcyjne materiałów syntetycznych

Badania wykazały, że oba materiały syntetyczne sorbują wybrane leki w niewielkim stopniu. Ogólnie bleomycyna była bardziej podatna na eliminację w procesie sorpcji na materiałach wykonanych z polipropylenu. Lek ten został usunięty z efektywnością na poziomie 12 % przez sztuczną trawę, oraz 11 % przez myjkę do naczyń. Dla winkrystyny wyniki te były niższe i wyniosły odpowiednio 3 % i 7 %.

Niska zdolność sorpcyjna zastosowanych materiałów syntetycznych może wynikać z ich struktury, a mianowicie składu chemicznego użytych materiałów. Oba sorbenty wykonane były z polimeru jakim jest polipropylen (PP), który zbudowany jest wyłącznie z monomerów, w których skład wchodzi węgiel i wodór. Brak heteroatomów, które dysponują wolną parą elektronową uniemożliwia tworzenie wiązania wodorowego pomiędzy cząsteczkami monomeru a wodą, przez co stają się one niewrażliwe na działanie wody. Śliska powierzchnia polimeru oraz mała ilość porów na jego powierzchni, może ograniczać sorbowanie cząsteczek cytostatyku. Niskie wartości sorpcji przez sztuczne materiały były podkreślone już przez Przysaś (2016) w przypadku badań prowadzonych nad usuwaniem barwników o strukturze aromatycznej.

Analiza różnicy w sorpcji winkrystyny pomiędzy stosowanymi materiałami jednoznacznie wskazuje na większą zdolność sorpcyjną myjki do naczyń niż trawy. Sztuczna trawa, w odróżnieniu od gąbki osadzona jest na gumowym podłożu, tak by każdy jej fragment stanowił idealnie proste odwzorowanie naturalnie występującego w przyrodzie żdźbła. Syntetyczna myjka uformowana jest w sposób chaotyczny, co sprawia iż powyginany polimer zyskuje dodatkową powierzchnię zdolną do sorbowania cząstek cytostatyku. Zgodnie z badaniami przeprowadzonymi przez Pehlivan i in. (2003) dotyczącymi sorpcji wody i pary wodnej w kompozytach polipropylenowo-zeolitowych, PP, hydrofobowy polimer, nie absorbuje wody w stanie czystym, jednakże kompozyty zawierające 6, 10, 20, 30 i 40 % wag. zeolitów zaabsorbowały odpowiednio: 0,45, 0,63, 1,00, 1,72 i 3,74% wody w stanie ciekłym. Ponieważ zeolit jest hydrofilowy, a PP jest materiałem hydrofobowym, dodatek zeolitu do matrycy PP zmienia właściwości sorpcji wody i pary wodnej PP robiąc z niego materiał pochłaniający wodę (Pehlivan i in. 2003).

4. Podsumowanie

Z przeprowadzonych badań wynika, że materiały naturalne w większym stopniu sorbują bleomycynę i winkrystynę, z kolei obecność materiałów syntetycznych w nieznacznym stopniu wpływa na usunięcie wybranych leków cytostacyjnych. W przypadku eliminacji bleomycyny największą efektywność uzyskano podczas stosowania fusów po herbacie, a dla winkrystyny najbardziej wydajna sorpcja wystąpiła w czasie użycia trocin. Uzyskane wyniki > 90 % usunięcia farmaceutyków w stosunkowo krótkim czasie wskazują, że wykorzystanie procesu sorpcji na materiałach odpadowych może być skuteczną i taną alternatywą w stosunku do zaawansowanych technologii obecnie stosowanych na oczyszczalniach ścieków.

Podziękowanie

Publikacja wspierana w ramach własnego funduszu stypendialnego Politechniki Śląskiej w roku 2019/2020, nr decyzji: 11/FSW18/0003-03/2019.

Literatura

- [1] Czerwiński J., Kłonica A., Ozonek J., Pozostałości farmaceutyków w środowisku wodnym i metody ich usuwania; *Czasopismo Inżynierii Lądowej*; 27-42, 2015.
- [2] El-Araby H. A., Ibrahim A. M. M. A., Mangood A. H. i in., Sesame husk as adsorbent for copper(ii) ions removal from aqueous solution; *Journal of Geoscience and Environment Protection*; 5(7): 109-152, 2017.
- [3] Gupta V. K., Suhas., Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review; *J Environ Manage*; 90(8): 2313-42, 2009.
- [4] Gurgul A., Lityńska A. Substancje pochodzenia roślinnego w terapii nowotworowej; *Post Fitoter*; 18(3), 2017.
- [5] Hecht S. M. Bleomycin: New Perspectives on the Mechanism of Action; *J. Nat. Prod.* 2000; 63(1): 158–168, 1999
- [6] Jureczko M., Przysaś W. Ecotoxicity risk of presence of two cytostatic drugs: bleomycin and vincristine and their binary mixture in aquatic environment; *Ecotoxicology and Environmental Safety*; 172: 210-215, 2019.
- [7] Kamiński W., Tomczak E. Zastosowanie tanich adsorbentów do uzdatniania wody; *Proceedings of ECOpole*; 8(1): 189-194, 2014.
- [8] Pehlivan, H., Özmihçi, F., Tihminlioğlu, F. i in. Water and water vapor sorption studies in polypropylene-zeolite composites; *Journal of Applied Polymer Science*; 90(11): 3069–3075, 2003.
- [9] Pollard S. J. T., Fowler G. D., Sollars C. J., i in. Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review; *Sci Total Environ*; 116: 3331-52, 1992.
- [10] Popowicz J., Koszelnik P., Wpływ właściwości fizykochemicznych na metody inaktywacji i usuwania leków cytostatycznych z wód i ścieków; *Wydawnictwo Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie*; 3: 107-125, 2015.
- [11] Przysaś W. Dekoloryzacja barwników syntetycznych przez grzyby białej zgnilizny drewna, *Wydawnictwo Politechniki Śląskiej*, 2016
- [12] Rafatullah M., Sulaiman O., Hashim R., i in. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review; *Journal of Hazardous Materials*; 177: 70–80, 2010.
- [13] Sleijfer, S. Bleomycin-Induced Pneumonitis; *Chest*; 120(2): 617–624, 2001.
- [14] Szymonik A., Lach J. Adsorpcja wybranych farmaceutyków na modyfikowanym wysokotemperaturowo węgla aktywnym WG-12; *Inżynieria i Ochrona Środowiska*; 19(3): 401-412, 2016.
- [15] Zborowska E., Kurek M. Zastosowanie sorbentów naturalnych i materiałów odpadowych w technologiach ochrony środowiska; *Inżynieria i Ochrona Środowiska*; 11(4): 471-490, 2008.
- [16] Zygnier W., Gójska-Zygnier O., Szmiedt K. Zastosowanie winkrystyny i cyklofosamidu w leczeniu utrzymującej się niedokrwistości i małopłytkowości po inwazji *Babesia canis* u psa; *Życie Weterynaryjne*; 86 (5): 374-377, 2011.

Źródła zdjęć

- [17][www1] https://ocdn.eu/images/pulscms/ZWI7MDA_/63f084b54d55357bf0e27dabc27eabc5.jpeg (dostęp 08.11.2020)

- [18][www2] <https://a.allegroimg.com/s512/0350cc/019ee68e4bb1858b010296971b4a/ORZECHECHY-ZIEMNE-W-LUPINIE-500g-FISTASZKI-PRAZONE> (dostęp 08.11.2020)
- [19][www3] http://trok.pl/2255-large_default/trociny-odpylone-dla-koni-spanvall.jpg (dostęp 08.11.2020)
- [20][www4]<https://liderhoff.pl/pl/p/ZMYWAK-KUCHENNY-DRUCIAK-PLASTIKOWY-DUZY-8419/1547> (dostęp 26.08.2020)
- [21][www5]<https://komfort.pl/p/trawa-spelsbury-4m-100134602> (dostęp 26.08.2020)

Związek pandemii Covid-19 z ochroną środowiska

Marta Kalka¹

¹Uniwersytet Łódzki, adres email: marta.kalka@edu.uni.lodz.pl

Streszczenie

Z końcem grudnia 2019 rozpoczęła się pandemia Covid-19 wywołana przez wirusa SARS-CoV-2. Ze względu na globalny zasięg pandemii w wielu miejscach na świecie wykrywany jest wirus lub jego RNA w próbkach środowiskowych. Wirusowe RNA zostało wykryte w ściekach. Wiąże się z tym nowe zagrożenia dla ludzi i ekosystemu, a w szczególności ssaków morskich, ale też nowe możliwości związane z diagnostyką i monitorowaniem rozwoju pandemii. Poziom zanieczyszczenia powietrza może być natomiast powiązany z liczbą zachorowań oraz zgonów.

Słowa kluczowe: SARS-CoV-2, Covid-19, zanieczyszczenie powietrza, ścieki

Abstract

At the end of December 2019, the Covid-19 pandemic caused by the SARS-CoV-2 virus began. Due to the global scope of the pandemic, a virus or its RNA is detected in environmental samples in many places around the world. Viral RNA has been detected in the wastewater. It entails new threats to humans and the ecosystem, especially marine mammals, as well as new possibilities related to the diagnosis and monitoring of the development of a pandemic. On the other hand, the level of air pollution may be related to the number of cases and deaths.

Keywords: SARS-CoV-2, Covid-19, air pollution, sewage

1. Wstęp

W ostatnich dniach grudnia 2019 do szpitala w Wuhan, w środkowych Chinach przyjęto pierwszych pacjentów chorych na Covid-19, ostrą chorobę zakaźną układu oddechowego, wywoływaną przez wirusa SARS-CoV-2 [1]. Zachorowania te stanowiły początek pandemii. Według danych Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) odnotowano 60 074 174 zakażeń, w 1 416 292 przypadkach choroba zakończyła się śmiercią (stan na 26.11.2020) [2].

Przebieg Covid-19 jest różny. Najczęstszymi objawami są gorączka, suchy kaszel i zmęczenie. Rzadszymi, lecz również powszechnie występującymi objawami są między innymi bóle głowy, biegunka czy utrata smaku i węchu. Typowo objawy pojawiają się po ok. 5-6 dni od zakażeniu, ale mogą występować dopiero po 14 dniach [3]. Część osób zarażonych nigdy nie rozwija objawów.

Powszechnie rozpoznaje się, że wirus rozwija się w górnych drogach oddechowych żywiciela, jednak obecność znacznych ilości jego RNA w stolcu osoby chorej każe przyjąć możliwość jego rozwoju w układzie pokarmowym [4]. Wiąże się to zarówno z nowymi wyzwaniami, jak i możliwościami diagnostycznymi.

2. Obecność SARS-CoV-2 w ściekach

Wirusowe RNA zostało wykryte w stolcu, a w przypadku pacjentów o ciężkim przebiegu choroby również w moczu, osób chorych na Covid-19 [5]. W późniejszych badaniach udowodniono, że wirus obecny zarówno w moczu [6], jak i kale [7] miał zdolność replikacji w komórkach linii Vero E6, miał więc zdolność zakażenia. Na tej podstawie wnioskowano, że do zarażenia Covid-19 może dojść drogą fekalno-oralną.

SARS-CoV-2 został wykryty w ściekach komunalnych m.in. w Holandii, Stanach Zjednoczonych i Australii [8].

2.1 Ścieki szpitalne

W świetle obecności wirusa w ludzkich ekskrementach istotnym wyzwaniem staje się zabezpieczenie ścieków pochodzących ze szpitalnych oddziałów zakaźnych oraz szpitali jednoimiennych. Zgodnie z Ustawą o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków z dnia 7 czerwca 2001 zabronione jest wprowadzanie do urządzeń kanalizacyjnych ścieków zawierających drobnoustroje chorobotwórcze, pochodzących z obiektów, w których są leczeni chorzy na choroby zakaźne [9]. Oznacza to, że zgodnie z polskim prawem obowiązek wstępnej dezynfekcji ścieków spoczywa na placówkach medycznych.

Nie wszystkie kraje mają jednak podobne zapisy, w związku z czym ścieki z oddziałów zakaźnych trafiają niejednokrotnie do komunalnej infrastruktury w stanie nieoczyszczonym. Jest to możliwe między innymi w Słowenii [10].

Należy jednak zaznaczyć, że jak dotąd nie zanotowano przypadku zakażenia, którego źródłem byłyby ścieki szpitalne.

2.2 Warunki sanitarne na obszarach o rozproszonej sanitacji

Zachowanie higieny osobistej oraz czystości otoczenia jest znacznie utrudnione w krajach rozwijających się oraz na ubogich obszarach krajów rozwiniętych. W kontekście fekalno-oralnej transmisji SARS-CoV-2 szczególnym zagrożeniem dla zdrowia mieszkańców tych obszarów mogą być otwarte latryny oraz użycie nieprzetworzonej gnojówki jako nawozu w uprawie żywności.

Brak splukiwanych toalet w gospodarstwach domowych, a co za tym idzie konieczność korzystania z ogólnodostępnych latryn prowadzi do łamania założeń izolacji domowej. Natomiast używanie gnojówki zawierającej SARS-CoV-2 jako nawozu dla roślin uprawnych może prowadzić do przeniknięcia wirusa do wody pitnej, tym samym narażając spożywając ją osoby na zarażenie [11].

2.3 Wykorzystywanie ścieków do wykrywania bezobjawowych przypadków Covid-19

Podstawowym sposobem zbierania informacji o powszechności zakażeń SARS-CoV-2 jest obserwowanie liczby pozytywnych wyników testów diagnostycznych (na obecność wirusowego RNA oraz na obecność przeciwciał). Słabością tej metody jest fakt, iż zlicza ona jedynie osoby u których wystąpiły objawy, lub które miały styczność ze znanym źródłem zakażenia, ponieważ tylko takie osoby poddawane są testom. W celu określenia różnic pomiędzy wynikami testów diagnostycznych, a rzeczywistą skalą zakażeń zbadano mieszkańców dziesięciu obszarów na terenie Stanów Zjednoczonych, pod kątem obecności przeciwciał. Szacowaną liczbę osób seropozytywnych porównano z zaraportowaną łączną liczbą zakażeń. Oszacowano, że rzeczywista liczba osób, które miały kontakt z wirusem mogła być od 6,0 (Connecticut) do 23,8 (Missouri) razy większa niż zakładano do tej pory [12].

Tab. 2.1. Różnice w liczbie przypadków zakażenia SARS-CoV-2 określonej na podstawie testów oraz szacowanej na podstawie badania seropozytywności populacji [13]

Obszar	Liczba osób przebadanych	Szacowany procent osób seropozytywnych w populacji	Przypadki zaraportowane (do ostatniego dnia pobierania próbek)	Szacowana łączna liczba zakażeń	Różnica pomiędzy liczbą oszacowaną a raportowaną
Nowy Jork (miasto)	9 260 870	6,9	53 803	641 778	587 975
Luizjana	4 644 049	5,8	17 030	267 033	250 003
Południowa Floryda	6 345 345	1,9	10 525	117 389	106 864

Filadelfia	4 910 139	3,2	22 987	156 633	133 646
Missouri	6 110 800	2,7	6 794	161 936	155 142
Utah	2 173 082	2,2	4 493	47 373	42 880
San Francisco	6 662 454	1,0	7 151	64 626	57 475
Connecticut	3 562 989	4,9	29 287	176 012	146 725
Minneapolis-St Paul- St Cloud (Minnesota)	3 857 479	2,4	8 880	90 651	81 771
Zachodni Waszyngton	4 273 548	1,1	4 308	48 291	43 983

Sposobem na oszacowanie realnej skali zakażeń, jak również na wczesne wykrycie nadejścia kolejnej fali, zanim u chorych wystąpią objawy, może być analiza ścieków komunalnych pod kątem obecności wirusa. W obsługującej ok. 200 000 mieszkańców oczyszczalni ścieków w New Haven, Connecticut, USA, na przestrzeni 43 dni (19 marca – 1 maja 2020) codziennie pobierano próbki osadu ściekowego powstałego w wyniku wstępnej mechanicznej filtracji ścieków. Próbkę przebadano pod kątem obecności RNA wirusa SARS-CoV-2, a wyniki porównano z liczbą osób hospitalizowanych z diagnozą Covid-19 oraz liczbą pozytywnych testów diagnostycznych. Stężenie RNA rosło proporcjonalnie do wzrostu liczby zachorowań, z wyjątkiem pierwszego tygodnia, gdy wyniki badania osadu ściekowego wskazywały na znacznie większą liczbę chorych [14]. Również w Paryżu podobne badania wykazały korelację pomiędzy stężeniem RNA w ściekach, a dynamiką rozwoju epidemii. Oszacowano, że monitorowanie ścieków pozwala na przewidywanie zmian w tendencji zachorowań (wzrost/spadek liczby chorych, kolejna fala) z ok. ośmiiodniowym wyprzedzeniem [15].

2.4 Zagrożenie dla ssaków morskich

Przedostanie się do środowiska wodnego ścieków zawierających w sobie wirusa SARS-CoV-2 zdolnego do zarażania może mieć katastrofalne skutki nie tylko dla ludzi, ale i dla żyjących w wodzie organizmów. Epidemia Eboli dowiodła, iż istnieje możliwość by zwierzęta zarażyły się od człowieka – w latach 2002-2003 w wyniku tej choroby zmarło ponad 5 000 goryli [16]. W marcu 2020 od swojego opiekuna w zoo cztery tygrysy i trzy lwy zarażyły się Covid-19 [17].

W celu oszacowania ryzyka zarażenia ssaków morskich wirusem SARS-CoV-2 pochodzącym od człowieka, porównano mutacje genu odpowiedzialnego za syntezę enzymu ACE 2 (Konwertaza angiotensyny), który jest obecny między innymi w błonach komórkowych płuc i który stanowi punkt wejścia dla SARS-CoV-2, u 36 gatunków z genem ludzkim. U 33 gatunków zgodność występowała na poziomie pozwalającym założyć możliwość zarażenia się tych zwierząt wirusem pochodzącym od człowieka. Ponadto znaczna część gatunków narażonych jest gatunkami zagrożonymi wyginięciem [18].

Tab. 2.2. Analiza narażenia poszczególnych gatunków ssaków morskich na zarażenie Covid-19. Gatunki oznaczone „*” zagrożone są wyginięciem [19]

Średnio o zagro	Nieznaczenie zagrożone	Manat karaibski (<i>Trichechus manatus</i>)
		Niedźwiedź polarny (<i>Ursus maritimus</i>)
		Uzanka kalifornijska (<i>Zalophus californianus</i>)
		Dziobowal dwuzębny (<i>Mesoplodon bidens</i>)
		Płetwal antarktyczny (<i>Balaenoptera bonaerensis</i>) *

	Suzu indusowy (<i>Platanista minor</i>)
Znacznie zagrożone	Foka pospolita (<i>Phoca vitulina</i>)
	Mniszka hawajska (<i>Monachus schauinslandi</i>) *
	Mirunga południowa (<i>Mirounga leonina</i>)
	Mirunga północna (<i>Mirounga angustirostris</i>)
	Wieloryb waleń japoński (<i>Eubalaena japonica</i>) *
	Płetwal karłowaty (<i>Balaenoptera acutorostrata</i>)
	Baji chiński (<i>Lipotes vexillifer</i>) *
	Morświn zwyczajny (<i>Phocoena phocoena</i>)
	Morświn kalifornijski (<i>Phocoena sinus</i>) *
	Morświnek bezpłetwy (<i>Neophocaena asiaeorientalis</i>) *
	Białucha arktyczna (<i>Delphinapterus leucas</i>)
	Narwal jednozębny (<i>Monodon monoceros</i>)
	Zagrożone silniej niż ludzie
Mors arktyczny (<i>Odobenus rosmarus</i>) *	
Koticzak niedźwiedziowaty (<i>Callorhinus ursinus</i>) *	
Uchatek grzywiasty (<i>Eumetopias jubatus</i>) *	
Foka Weddella (<i>Leptonychotes weddellii</i>)	
Długopłetwiec oceaniczny (<i>Megaptera novaeangliae</i>)	
Kogia krótkogłowa (<i>Kogia breviceps</i>)	
Kaszalot (<i>Physeter catodon</i>) *	
Inia amazońska (<i>Inia geoffrensis</i>) *	
Tonina mała (<i>Pontoporia blainvillei</i>) *	
Orka oceaniczna (<i>Orcinus orca</i>)	
Grindwal długopłetwy (<i>Globicephala melas</i>)	
Delfinowiec skośnozębny (<i>Lagenorhynchus obliquidens</i>)	
Butlonos zwyczajny (<i>Tursiops truncatus</i>)	
Garbogrzbiet chiński (<i>Sousa chinensis</i>) *	

W świetle powyższych faktów istotnym wydaje się opracowanie i bezwzględne stosowanie metod oczyszczania ścieków, które zabezpieczą faunę morską przed zakażeniem SARS-CoV-19 pochodzącym z ludzkich ekskrementów oraz zapobiegną przedostawaniu się nieoczyszczonych ścieków do środowiska.

3. SARS-CoV-2 w powietrzu

Faktem jest, iż SARS-CoV-2 rozprzestrzenia się drogą kropelkową. Każę to podejrzewać, że największe jego stężenie występuje w próbkach powietrza, takie badania nie są jednak prowadzone. Istnieją natomiast przesłanki pozwalające powiązać stopień zanieczyszczenia powietrza z liczbą zachorowań i zgonów na Covid-19.

3.1 Wpływ zanieczyszczenie powietrza na rozprzestrzenianie wirusa

Przypadki zachorowań na Covid-19 są znacznie częstsze na obszarach zindustrializowanych i gęsto zaludnionych. Ma to oczywiście związek z faktem, iż duże zagęszczenie ludności sprzyja przekazywaniu wirusa. Istnieje jednak również bezpośrednia korelacja pomiędzy stopniem zanieczyszczenia powietrza, a liczbą zachorowań i zgonów na Covid-19 na danym terenie [20].

Należy również dodać, że zawieszony w powietrzu drobne pyły (PM_{25}) powodują schorzenia zaostrzające przebieg Covid-19, takie jak choroby płuc i sercowo naczyniowe. Wystawienie na zanieczyszczenie powietrza może też powodować podrażnienia i upośledzać zdolności obronne organizmu. Prowadzone w Stanach Zjednoczonych badania wykazały, że wzrost stężenia PM_{25} o jedynie $1 \mu g/m^3$ powoduje wzrost liczby zakażeń na danym terenie o 8% [21].

3.2 Wpływ lockdownu na zanieczyszczenia powietrza

W celu ograniczenia rozprzestrzeniania się wirusa rządy wielu państw wprowadziły częściowy bądź całkowity lockdown – zakaz poruszania się i przebywania poza miejscem zamieszkania, z wyjątkiem ściśle określonych okoliczności (wykonywanie obowiązków zawodowych, wizyty u lekarza itp.). Porównanie archiwalnych wartości stężeń i zdjęć satelitarnych z tożsamego okresu lat poprzednich pozwala stwierdzić, że wartości stężeń wszystkich zanieczyszczeń z wyjątkiem ozonu były niższe. Porównanie przeprowadzono m.in. dla Chin, USA, Włoch, Hiszpanii i Brazylii [22].

Jednocześnie w związku z koniecznością przeznaczenia sił i środków na walkę z pandemią część krajów rozluźniła regulacje związane z ochroną środowiska. To poskutkowało lokalnymi wzrostami stopnia industrialnego zanieczyszczenia powietrza m.in. w Stanach Zjednoczonych czy Brazylii, a w przypadku drugiego państwa również zwiększonym wylesianiem Puszczy Amazońskiej. Istnieje ryzyko, iż skutki złagodzenia tych przepisów będą odczuwalne jeszcze długi czas po zakończeniu pandemii [23].

4. Podsumowanie

Choć pozornie rozłączne, zagadnienia związane z walką z pandemią i ochroną środowiska są w rzeczywistości powiązane. Poziom zanieczyszczenia powietrza i liczba zakażeń oraz idące za nimi zmiany w prawodawstwie oddziałują na siebie wzajemnie, a metody oczyszczania ścieków mogą okazać się kluczowe w walce z dalszym rozprzestrzenianiem się wirusa. Badanie ścieków może również umożliwić wczesne wykrywanie nowych ognisk zakażeń. Realny wpływ obecnych wydarzeń na środowisko będziemy jednak w stanie ocenić dopiero z perspektywy czasu.

Literatura

- [1] Zhu N., Zhang D, Wang W., Li X., Yang B., Song J., Zhao X., Huang B., Shi W., Lu R., Niu P., Zhan F., Ma X., Wang D., Xu W., Wu G., Gao G. F., Tan W., A Novel Coronavirus from Patients with Pneumonia in China, 2019; *N Engl J Med.*, 382(8):727-733 (2020) doi:10.1056/NEJMoa2001017
- [2] WHO Coronavirus Disease (COVID-19) Dashboard; <https://covid19.who.int/table?tableDay=yesterday>, Data dostępu: 27.11.2020
- [3] Coronavirus symptoms; https://www.who.int/health-topics/coronavirus#tab=tab_3 Data dostępu: 02.12.2020
- [4] Wölfel R., Corman V. M., Guggemos W., Seilmaier M., Zange S., Müller M. A., Niemeyer D., Jones Kelly T. C., Vollmar P., Rothe C., Hoelscher M., Bleicker T., Brünink S., Schneider J., Ehmann R., Zwirgmaier K., Drosten C., Wendtner C., Clinical presentation and virological assessment of hospitalized cases of coronavirus disease 2019 in a travel-associated transmission cluster.; *MedRxiv*, publikacja online (2020). doi: 10.1101/2020.03.05.20030502
- [5] Zhang N., Gong Y., Meng F., Bi Y., Yang P., Wang F. Virus shedding patterns in nasopharyngeal and fecal specimens of COVID-19 patients; *Science China Life Sciences*, publikacja online (2020). doi: 10.1007/s11427-020-1783-9
- [6] Sun J., Zhu A., Li H., Zheng K., Zhuang Z., Chen Z., Shi Y., Zhang Z., Chen S., Liu X., Dai J., Li X., Huang S., Huang X., Luo L., Wen L., Zhuo J., Li Y., Wang Y., Zhang L., Zhang Y., Li F., Feng L., Chen X., Zhong N., Yang Z., Huang J., Zhao J., Li Y. Isolation of infectious SARS-CoV-2 from urine of a COVID-19 patient; *Emerging Microbes & Infections* 9:1, 991-993 (2020). doi: 10.1080/22221751.2020.1760144
- [7] Xiao F., Sun J., Xu Y., Li F., Huang X., Li H., Zhao J., Infectious SARS-CoV-2 in Feces of Patient with Severe COVID-19; *Emerging Infectious Diseases*, 26(8), 1920-1922, (2020). doi: 10.3201/eid2608.200681
- [8] Gonçalves J., Koritnik T., Mioč V., Trkov M., Bolješič M., Berginc N., Prosenc K., Kotar T., Paragi M., Detection of SARSCoV-2 RNA in hospital wastewater from a low COVID-19 disease prevalence area; *Science of the Total Environment*, publikacja online (2020), doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.143226
- [9] Ustawa o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków z dnia 7 czerwca 2001; *Dz. U.* 2001 Nr 72 poz. 747
- [10] Gonçalves J., Koritnik T., Mioč V., Trkov M., Bolješič M., Berginc N., Prosenc K., Kotar T., Paragi M., Detection of SARSCoV-2 RNA in hospital wastewater from a low COVID-19 disease prevalence area; *Science of the Total Environment*, publikacja online (2020), doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.143226
- [11] Liu L., Hu J., Hou Y., Tao Z., Chen Z., Chen K., Pit latrines may be a potential risk in rural China and low-income countries when dealing with COVID-19; *Science of the Total Environment*, publikacja online (2020). doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.143283
- [12] Havers F. P., Reed C., Lim T., Montgomery J. M., Klena J. D., Hall A. J., Fry A. M., Cannon D. L., Chiang Ch.-F., Gibbons A., Krapivunaya I., Morales-Betoulle M., Roguski K., Ata Ur Rasheed M., Freeman B., Lester S., Mills L., Carroll D. S., Owen S. M., Johnson J. A., Semenova V., Blackmore C., Blog D., Chai S. J., Dunn A., Hand J., Jain S., Lindquist S., Lynfield R., Pritchard S., Sokol T., Sosa L., Turabelidze G., Watkins S. M., Wiesman J., Williams R. W., Yendell S., Schiffer J., Thornburg N. J., Seroprevalence of Antibodies to SARS-CoV-2 in 10 Sites in the United States, March 23-May 12, 2020; *JAMA Intern Med.*, publikacja online (2020). doi: 10.1001/jamainternmed.2020.4130
- [13] Havers F. P., Reed C., Lim T., Montgomery J. M., Klena J. D., Hall A. J., Fry A. M., Cannon D. L., Chiang Ch.-F., Gibbons A., Krapivunaya I., Morales-Betoulle M., Roguski K., Ata Ur Rasheed M., Freeman B., Lester S., Mills L., Carroll D. S., Owen S. M., Johnson J. A., Semenova V., Blackmore C., Blog D., Chai S. J., Dunn A., Hand J., Jain S., Lindquist S., Lynfield R., Pritchard S., Sokol T., Sosa L., Turabelidze G., Watkins S. M., Wiesman J., Williams R. W., Yendell S., Schiffer J., Thornburg N. J., Seroprevalence of

- Antibodies to SARS-CoV-2 in 10 Sites in the United States, March 23-May 12, 2020; *JAMA Intern Med.*, publikacja online (2020). doi: 10.1001/jamainternmed.2020.4130
- [14] Peccia J., Zulli A., Brackney D. E., Grubaugh N. D., Kaplan E. H., Casanovas-Massana A., Ko A. I., Malik A. A., Wang D., Wang M., Warren J. L., Weinberger D. M., Omer S. B., SARS-CoV-2 RNA concentrations in primary municipal sewage sludge as a leading indicator of COVID-19 outbreak dynamics; medRxiv, publikacja online (2020). doi: 10.1101/2020.05.19.20105999
- [15] Wurtzer S., Marechal V., Mouchel J.-M., Maday Y., Teyssou R., Richard E., Almayrac J. L., Moulin L., Evaluation of lockdown impact on SARS-CoV-2 dynamics through viral genome quantification in Paris wastewater; medRxiv, publikacja online (2020). doi: 10.1101/2020.04.12.20062679
- [16] Bermejo M., Domingo Rodríguez-Teijeiro J., Illera G., Barroso A., Vilá C., Walsh P. D., Ebola Outbreak Killed 5000 Gorillas; *Science* 314(5805):1564 (2006), doi: 10.1126/science.1133105
- [17] McAloose D., Laverack M., Wang L., Killian M. L., Caserta L. C., Yuan F., Mitchell P. K., Queen K., Mauldin M. R., Cronk B. D., Bartlett S. L., Sykes J. M., Zec S., Stokol T., Ingerman K., Delaney M. A., Fredrickson R., Ivančić M., Jenkins-Moore M., Mazingo K., Franzen K., Hines Bergeson N., Goodman L., Wang H., Fang Y., Olmstead C., McCann C., Thomas P., Goodrich E., Elvinger F., Smith D. C., Tong S., Slavinski S., Calle P. P., Terio K., Torchetti M. K., Diel D. G., From people to Panthera: Natural SARS-CoV-2 infection in tigers and lions at the Bronx Zoo; mBio, publikacja online (2020). doi: 10.1128/mBio.02220-20
- [18] Mathavarajah S., Stoddart A.K., Gagnon G.A., Dellaire G., Pandemic danger to the deep: the risk of marine mammals contracting SARS-CoV-2 from wastewater; *Science of the Total Environment*, publikacja online (2020), doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.143346
- [19] Mathavarajah S., Stoddart A.K., Gagnon G.A., Dellaire G., Pandemic danger to the deep: the risk of marine mammals contracting SARS-CoV-2 from wastewater; *Science of the Total Environment*, publikacja online (2020), doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.143346
- [20] Aabed K., Lashin M. M. A., An analytical study of the factors that influence COVID-19 spread; *Saudi Journal of Biological Sciences*, publikacja online (26.11.2020). doi: 10.1016/j.sjbs.2020.11.067
- [21] Wu X., Nethery R. C., Sabath M. B., Braun D., Dominici F., Exposure to air pollution and COVID-19 mortality in the United States: A nationwide cross-sectional study; *Science Advances* 6/45 (2020) doi: 10.1126/sciadv.abd4049
- [22] Tadano Y.S., Potgieter-Vermaak S., Kachba Y.R., Chiroli D.M.G., Casacio L., Santos-Silva J.C., Moreira C.A.B., Machado V., Alves T.A., Siqueira H., Godoi R.H.M., Dynamic model to predict the association between air quality, COVID-19 cases, and level of lockdown; *Environmental Pollution*, publikacja online (2020) doi: 10.1016/j.envpol.2020.115920.
- [23] Tadano Y.S., Potgieter-Vermaak S., Kachba Y.R., Chiroli D.M.G., Casacio L., Santos-Silva J.C., Moreira C.A.B., Machado V., Alves T.A., Siqueira H., Godoi R.H.M., Dynamic model to predict the association between air quality, COVID-19 cases, and level of lockdown; *Environmental Pollution*, publikacja online (2020) doi: 10.1016/j.envpol.2020.115920.

Recykling surowców krytycznych na przykładzie neodymu

Martyna Potempa¹, Łukasz Myćka², Dawid Sojka²

¹Sieć Badawcza Łukasiewicz-Institut Metali Nieżelaznych, adres email: martyna.potempa@imn.gliwice.pl

²Sieć Badawcza Łukasiewicz-Institut Metali Nieżelaznych

Streszczenie

W artykule przedstawiono najnowszą listę surowców krytycznych z 2020 roku, ogłoszoną przez Komisję Uni Europejskiej. W dalszej części artykułu przedstawiono podstawowe informacje na temat właściwości magnesów neodymowych oraz ich aplikacji. Przedstawiono technologie recyklingu magnesów trwałych, których celem jest otrzymanie surowca do ponownej produkcji nowych magnesów neodymowych.

Słowa kluczowe: metale ziem rzadkich, recykling magnesów neodymowych, neodym, surowce krytyczne

Abstract

The article presents the latest list of critical raw materials from 2020, announced by the European Union Commission. The further part of the article presents basic information on the properties of neodymium magnets and their applications. Permanent magnet recycling technologies were presented, the purpose of which is to obtain a raw material for the re-production of new neodymium magnets.

Keywords: rare earth metals, recycling of neodymium magnets, neodymium, critical raw materials

1. Wstęp

Według prognoz przedstawionych przez Organizację Współpracy Gospodarczej i Rozwoju (ang. Organisation for Economic Co-operation and Development, OECD) światowe zapotrzebowanie na materiały wzrośnie dwukrotnie z dzisiejszych 79 miliardów Mg do 167 miliardów Mg w 2060 roku. Zapewnienie dostępu do zasobów staje się wyzwaniem globalnym, co jest spowodowane rosnącą populacją na świecie, industrializacją, cyfryzacją, rosnącym popytem ze strony krajów rozwijających się oraz przejście do neutralności klimatycznej poprzez produkcję niskoemisyjnych technologii i produktów [1]. W tabeli 1.1. przedstawiono zaktualizowaną listę 30 surowców uznanych za krytyczne przez Komisję Europejską w 2020 roku. Do najbardziej krytycznych surowców zaliczane są zarówno metale ciężkie (Dysproz, erb, europ, gadolin, holm, lutet, terb, tul, iterb, itr) jak i lekkie ziem rzadkich (Cer, lantan, neodym, prazeodym i samar). Na rysunku 1.1. Przedstawiono udział w produkcji tych metali poszczególnych państw [2].

Tab 1.1. Zestawienie surowców krytycznych z 2020 roku

HREE	Gal	Grafit naturalny	Baryt	Hafn
LREE	German	Niob	Fosfor	Wanad
Boran	Ind	PGM	Skand	Kauczuk Naturalny
Kobalt	Magnez	Fosforyt	Stront	Lit
Węgiel koksujący	Antymon	Krzem metaliczny	Bizmut	Boksyt
Fluoryt	Beryl	Wolfram	Tantal	Tytan

Gdzie:

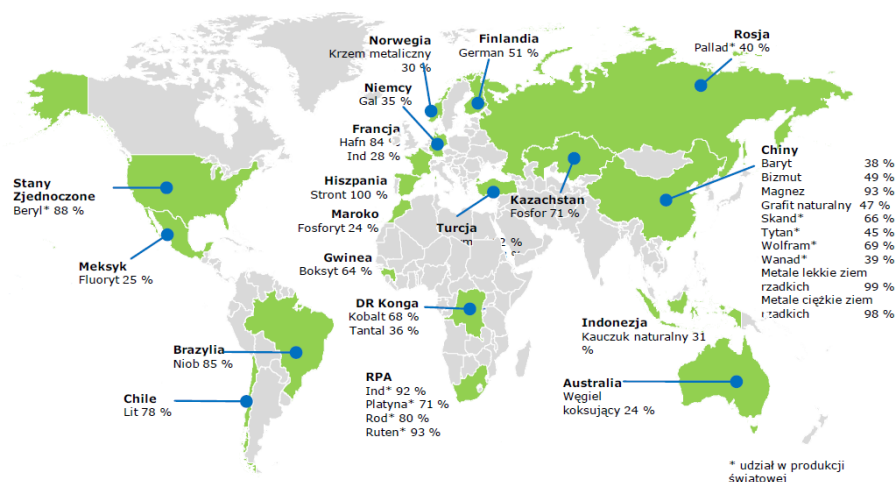
PGM- metale z grupy platynowców (Iryd, pallad, platyna, rod, ruten)

HREE metale ciężkie ziem rzadkich (Dysproz, erb, europ, gadolin, holm, lutet, terb, tul, iterb, itr)

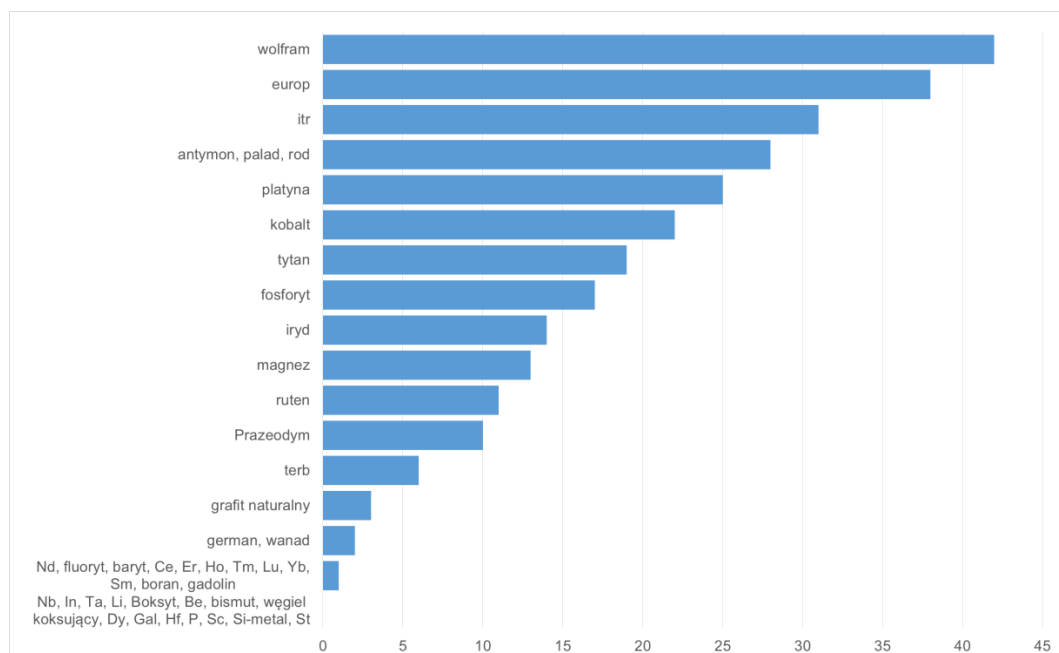
LREE metale lekkie ziem rzadkich (Cer, lantan, neodym, prazeodym i samar)

Ideą nowej strategii przemysłowej dla Europy, jaka została opracowana w marcu 2020 roku, jest zapewnienie zróżnicowanego i niezakłóconego dostępu do surowców krytycznych zarówno ze źródeł pierwotnych jak i wtórnych. Można to osiągnąć poprzez stosowanie gospodarki obiegu zamkniętego oraz recyklingu. Unia Europejska jest liderem w zakresie gospodarki o obiegu zamkniętym i już zwiększyła wykorzystanie surowców wtórnych [2]. W przypadku metali ziem rzadkich, galu lub indu – udział produkcji wtórnej jest znikomy. Stanowi to ogromną utratę potencjalnej wartości dla gospodarki UE i źródło możliwych do uniknięcia obciążeń dla środowiska i klimatu [2].

Na rysunku 1.2. przedstawiono wskaźnik udziału surowca pochodzącego z recyklingu (procentowa część całkowitego zapotrzebowania, którą można zaspokoić za pomocą surowców wtórnych [2]).



Rys. 1.1. Kraje będące największymi dostawcami surowców krytycznych do UE, 2020 [2]



Rys 1.2. Wskaźnik udziału surowca pochodzącego z recyklingu (procentowa część całkowitego zapotrzebowania, którą można zaspokoić za pomocą surowców wtórnych)[2]

Pierwiastki ziem rzadkich (ang. Rare-Earth Element; REE) to zbiorcza nazwa dla 15 pierwiastków z grupy

lantanowców: lantanu, neodymu, ceru, prazeodymu, prometu, samaru, europu, gadolinu, terbu, dysprozu, holmu, erbu, tulu, iterbu i lutet.

Ze względu na podobne właściwości skand i itr są również często uważane za pierwiastki ziem rzadkich, co daje w sumie 17 pierwiastków. Jako grupa, wszystkie pierwiastki ziem rzadkich mają charakter metaliczny i są zwykle omawiane razem ze względu na ich podobne właściwości chemiczne i fizyczne. Ponadto, z wyjątkiem skandu, są one pozyskiwane z tych samych złóż rud, chociaż stosunek metali różni się znacznie między różnymi typami złóż [3].

2. Magnesy neodymowe

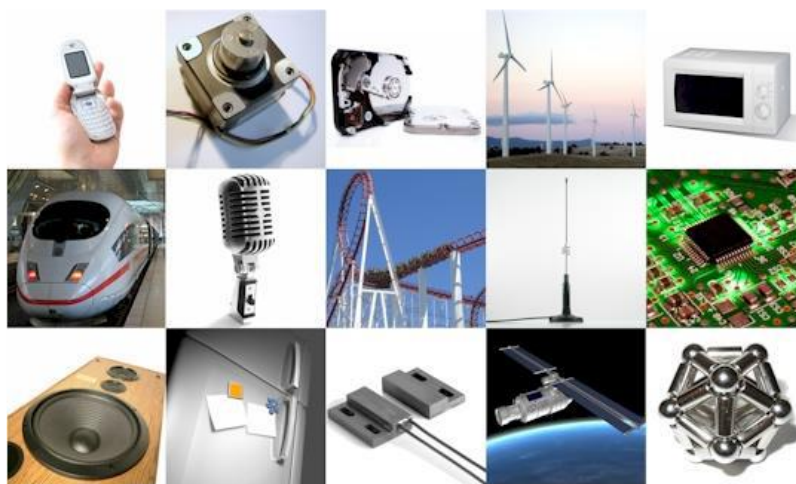
Neodym (symbol chemiczny Nd) to lekki pierwiastek ziem rzadkich. Według raportu U.S. Geological Survey podaż neodymu szacuje się na około 21 000 ton rocznie, z czego 91% pochodzi z Chin. Podaż z USA stanowi 4,4% światowej podaży, a dodatkowe dostawy pochodzą z Australii i Rosji. Większość neodymu jest wykorzystywana w zastosowaniach magnetycznych w magnesach neodymowych (89% zastosowań) [4]. Magnesy neodymowe wykonane są ze stopu neodymu (15%), żelaza (77–75%) oraz boru (6–8%) i wykazują tetragonalną, krystaliczną strukturę $Nd_2Fe_{14}B$, są najczęściej używanym rodzajem silnych magnesów trwałych (najczęściej oznaczane jako NdFeB). Na rynku dostępne są dwa rodzaje magnesów trwałych NdFeB: magnesy spiekane oraz magnesy wiązane (polimerowe lub żywiczne) [5]. Spiekane magnesy neodymowe są najsilniejszymi magnesami trwałymi na świecie. Mają różne typowe kształty jak płyty, walce, pierścienie. Zaletą magnesu neodymowego spiekanego jest siła i cena. Neodymowe magnesy spiekane pracują w temperaturach do 200°C. Magnesy te są podatne na korozję w wilgotnym środowisku, dlatego muszą być pokrywane powłokami np. Ni, Zn, Cr, Ag, Au. Magnesy spiekane stosowane są w silnikach, czujnikach, miernikach, urządzeniach dźwiękowych, separatorach magnetycznych, lotnictwie, zabawkach i innych [6]. Wiązane magnesy neodymowe produkowane są jako izotropie i anizotropie. Są rodzajem syntetycznego magnesu. Można je produkować w różnych kształtach bez potrzeby skomplikowanego procesu obróbki mechanicznej. Magnesy wiązane charakteryzują się wysoką jakością i odpornością na korozję. W porównaniu z magnesem spiekany magnesy wiązane można namagnesować w dowolnym kierunku, ale magnetycznie są słabsze. Magnesy wiązane znajdują zastosowanie w silnikach, telefonach komórkowych, głośnikach oraz zabawkach [6].

Przykładowe magnesy neodymowe spiekane i wiązane przedstawia rysunek 2.1. [6]



Rys. 2.1. Przykładowe magnesy neodymowe spiekane i wiązane [6]

Ze względu na swoją wszechstronność są szeroko stosowane w turbinach wiatrowych, pojazdach hybrydowych i elektrycznych, domowych urządzeniach elektrycznych, dyskach twardej i wielu małych konsumenckich urządzeniach elektronicznych [5]. Przykładowe aplikacje magnesów neodymowych przedstawiono na rysunku 2.2.



Rys. 2.2. Przykładowe aplikacje magnesów neodymowych [7]

Należy zaznaczyć, że magnesy ziem rzadkich są krytycznym elementem nowoczesnych technologii energetycznych. Stanowią one podstawę wielu typów silników pojazdów elektrycznych i innych silników o wysokiej wydajności, takich jak pompy i napędy oraz są elementem turbin wiatrowych. Osiągnięcie neutralności klimatycznej jest zależne od dostępności pierwiastków ziem rzadkich [8].

3. Recykling neodymu na przykładzie magnesów neodymowych

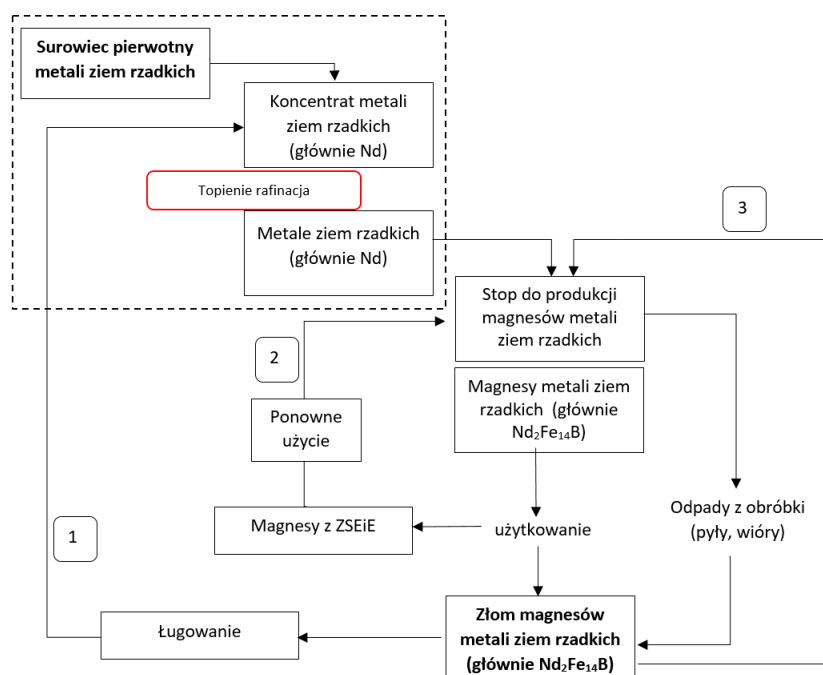
Zgodnie z ostatnim raportem UNEP (ang. United Nations Environment Programme, UNEP) wskaźniki recyklingu neodymu po wycofaniu z eksploatacji wynoszą poniżej 1% [4]. Magnesy neodymowe trafiające do strumienia odpadów zwykle zachowują fizyczne i chemiczne właściwości oryginalnego magnesu, nawet w przypadku pogorszenia właściwości na jego powierzchni z powodu korozji lub zanieczyszczenia. Dodatkowo należy zaznaczyć, że całkowita zawartość pierwiastków ziem rzadkich w magnesach odpadowych wynosi około 30%. Jest to zdecydowanie większa koncentracja metali ziem rzadkich niż w surowcach pierwotnych [9].

Źródłami odpadów magnesów neodymowych jest ich proces produkcyjny oraz magnesy wycofane z eksploatacji (np. sprzęt elektroniczny) [9].

Odpady z produkcji spiekanych magnesów neodymowych [9]:

- żużel piecowy podczas topienia i odlewania taśmowego,
- proszek powstający podczas mielenia strumieniowego,
- wadliwe części podczas zagęszczania i spiekania,
- skrawki lub szlam podczas procesu obróbki magnesów.

Na rysunku 3.1. przedstawiono schemat głównych procesów obróbki stosowanych do odzysku neodymu z magnesów trwałych.



Rys. 3.1. Ogólny schemat recyklingu magnesów neodymowych [10]

Strategia oznaczona jako (1), jest procesem recyklingu najbardziej skomplikowanym i najdłuższym. Metoda wykorzystuje techniki stosowane w hydrometalurgii w celu selektywnego roztwarzania złomu magnesowego oraz metody wysokotemperaturowe (topienie i rafinacja), w celu uzyskania skoncentrowanego metalu, stanowiącego surowiec do produkcji stopu, będącego głównym składnikiem magnesów. Wadą strategii (1) są wymienione utrudnienia oraz liczba operacji pośrednich, koniecznych do otrzymania metalu służącego do produkcji magnesów. Oprócz tego, część procesu oparta na operacjach hydrometalurgicznych generuje bardzo dużą ilość odpadów produkcyjnych. Roztwór po procesie ługowania zawiera duże ilości Fe i B, ale żelazo w nim zawarte nie nadaje się jako surowiec wtórny ze względu na brak ekonomicznego uzasadnienia jego recyklingu. Bor natomiast znajdujący się w roztworze jest trujący, co wymaga podwyższonego nadzoru oraz konieczności utylizacji powstałych w procesie odpadów.

Najbardziej interesująca wydaje się strategia oznaczona jako (2), której celem jest otrzymanie przy użyciu technik pirometalurgicznych oraz za pomocą maksymalnie małej ilości operacji pośrednich stopu, stanowiącego bazę do produkcji magnesów opartych na metalach ziem rzadkich. Obecnie stosowane wysokotemperaturowe procesy recyklingu magnesów można podzielić na trzy następujące po sobie operacje [10]:

- wsadowanie złomu magnesów do pieca i topienie,
- regeneracja (dodanie odpowiednich proszków w celu uzyskania optymalnego składu) uzyskanego stopu do stopu nadającego się do produkcji magnesów,
- produkcja magnesów ze zregenerowanego stopu.

Strategia oznaczona jako (3) zakłada wykorzystanie istniejących już magnesów pochodzących ze zużytych urządzeń, takich jak dyski twarde, turbiny, czy też silniki elektryczne. Ma ona jednak bardzo duże ograniczenia, wynikające z niskiej unifikacji magnesów neodymowych. Zależnie od typu urządzenia, z którego magnesy pochodzą, czy też jego producenta cechują się one różnymi kształtami i wymiarami, co zdecydowanie uniemożliwia ich ponowne wykorzystanie w nowych urządzeniach bez konieczności zastosowania skomplikowanej selekcji. Istnieje szereg metod recyklingu magnesów Fe-Nd-B metodami wysokotemperaturowymi. Wiele z tych nich jest bardzo skomplikowanych, cechujących się wieloetapowością oraz koniecznością stosowania dużych nakładów energetycznych. Obecnie właściwe żadna z metod pirometalurgicznych, jak również hydrometalurgicznych, nie jest stosowana na skalę przemysłową. W tabeli 3.1. zestawiono procesy recyklingu magnesów ziem rzadkich.

Tab. 3.1. Procesy recyklingu magnezów ziem rzadkich [10]

Proces	Produkt
Chlorowanie → chemiczny transport par Chlorowanie → separacja cieczy Chlorowanie → destylacja próżniowa Ekstrakcja ciekłego metalu → destylacja próżniowa Ekstrakcja ciekłego metalu → utlenianie Utlenianie → ekstrakcja żużłem/topnikami	Metal ziem rzadkich
Utlenianie Redukcja metalotermiczna Uwodornienie Elektroliza	Stop do produkcji Nd ₂ Fe ₁₄ B

3.1. Recykling przez utlenianie

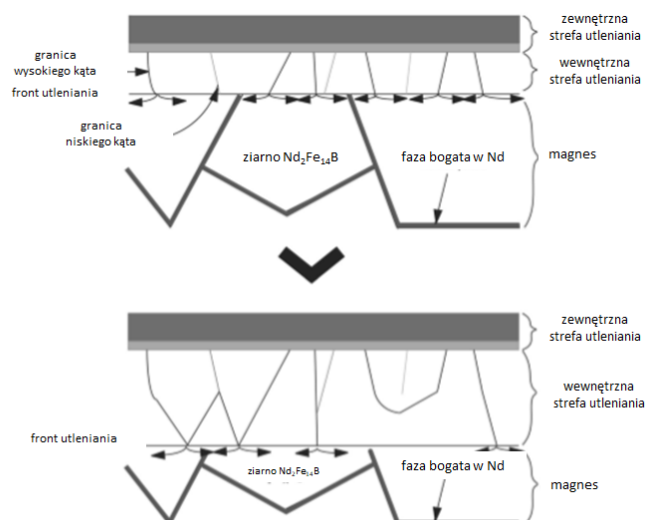
Metoda utleniania wykorzystuje różnice w powinowactwie do tlenu między Fe, a metalami ziem rzadkich. Recykling magnezów Nd-Fe-B poprzez utlenianie można ogólnie podzielić na następujące etapy: utlenianie magnezu lub też jego topienie, usuwanie tlenu przez redukcję oraz etap wyodrębnienia Nd w postaci tlenku. Opisana metoda przedstawiona jest na schemacie znajdującym się na rysunku 3.2. [10]

Na rysunku 3.3. przedstawiono schemat mechanizmu utleniania magnezu Nd-Fe-B. Tlen stopniowo dyfunduje do wnętrza magnezu i reaguje z jego składnikami w wyniku czego wewnętrzna strefa utleniania powiększa się parabolicznie wraz z upływem czasu [10-13].

Opisana wyżej metoda jest względnie bezpieczna dla środowiska naturalnego ze względu na fakt, że nie wymaga stosowania niebezpiecznych i szkodliwych związków, takich jak np. kwasy czy halogenki.



Rys. 3.2. Schemat recyklingu magnezów Nd-Fe-B w procesie utleniania [10]



Rys 3.3. Schemat mechanizmu utleniania magnesu Nd-Fe-B [13]

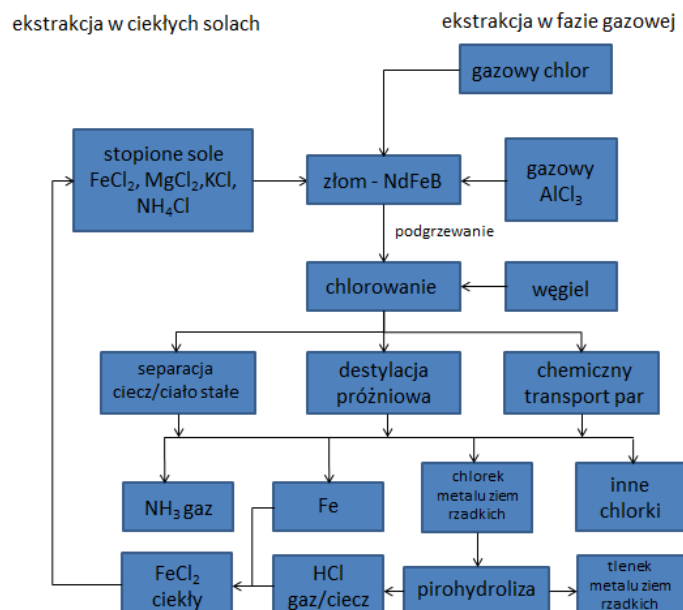
3.2. Recykling poprzez chlorowanie

Proces recyklingu magnesów $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ poprzez chlorowanie, stanowi alternatywę do metody recyklingu opartej na utlenieniu, która pozwala ominąć problemy związane z tlenkami i ich wysoką temperaturą topnienia oraz problematyczną separacją. Chlorowanie jest procesem cechującym się względnie niskimi kosztami oraz prostotą. Generuje również mniejsze niż w przypadku utlenienia ilości ścieków, które wymagają uzdatniania. Jednakże dużą wadą procesu są otrzymane w nim chlorki, których dalsze przetwórstwo jest mocno ograniczone. Na rysunku 3.4 przedstawiono schematy różne warianty procesów chlorowania, które oparte są na selektywnej reakcji metali ziem rzadkich z ekstrahentami, takimi jak stopiony FeCl_2 , NH_4Cl , Cl_2 oraz AlCl_3 [10].

Wydajność tej metody jest stosunkowo wysoka i pozwala na niemalże całkowite związanie zawartego w złomie NdFeB neodymu w NdCl_3 . W Tabeli 3.2. przedstawiono przykładowy skład złomu NdFeB poddawanego recyklingowi metodą chlorowania oraz odpadu po procesie.

Tab. 4.2. Zawartość wybranych pierwiastków w złomie wyjściowym i odpadzie po procesie [14]

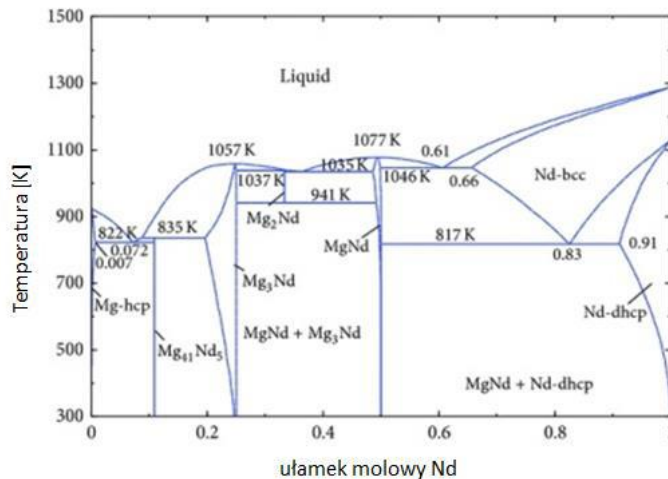
Pierwiastek	Fe [%]	Nd [%]	Dy [%]	B [%]
Złom wyjściowy	61,16	24,12	4,47	1,00
Odpad po procesie	79,43	0,66	0,18	0,57



Rys. 3.4. Schemat recyklingu magnezów Fe14Nd2B metodą chlorowania [10]

3.3. Recykling poprzez ekstrakcję z ciekłego metalu

Proces recyklingu opiera się na fakcie, że Nd i Mg tworzą razem różnego rodzaju związki międzymetaliczne oraz wykazuje ujemne odchylenie od prawa Raoult'a. Na podstawie diagramu fazowego na rysunku 3.5. określić można, że rozpuszczalność neodymu w magnezie jest wysoka.

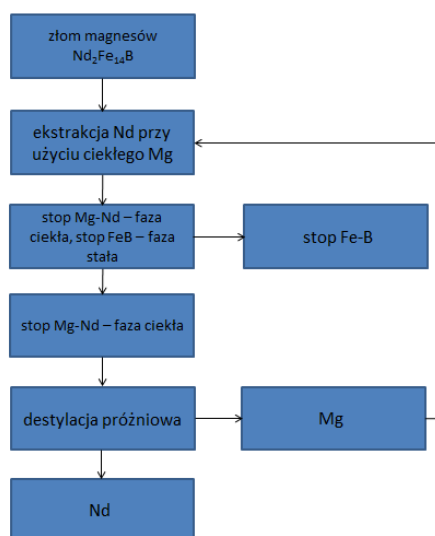


Rys. 3.5. Diagram fazowy Nd-Mg [15]

W pierwszym etapie prowadzona jest ekstrakcja neodymu, przy wykorzystaniu ciekłego magnezu w temperaturze 800°C. Żelazo w bardzo nieznacznym stopniu rozpuszcza się w magnezie, co pozwala na otrzymanie prawie czystego ciekłego stopu Nd-Mg oraz stałego stopu Fe-B. Poprzez filtrację rozdzielą się otrzymane stopy. Następnie magnez zostaje oddzielony od neodymu w procesie destylacji próżniowej. Największą zaletą metody jest wysoki stopień ekstrakcji neodymu. Cały proces jest długotrwały (6h trwa sama destylacja próżniowa), a ponadto wymaga znaczącego nakładu energetycznego [17].

Na rysunku 3.6. przedstawiono schemat recyklingu neodymu na drodze ekstrakcji z ciekłego metalu.

W tabeli 3.3. przedstawiono uzyskane zawartości w stopie podestylacyjnym.



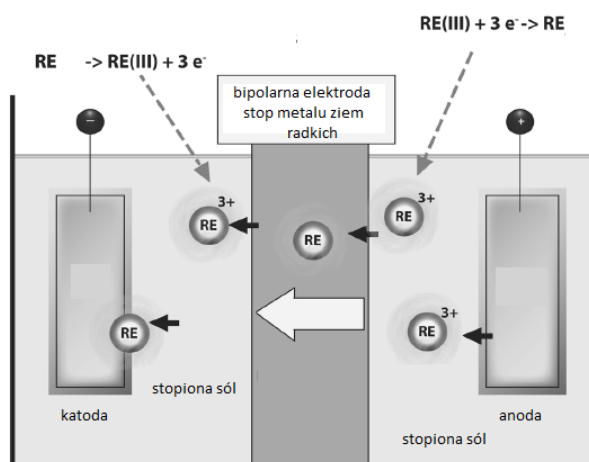
Rys. 3.6. Schemat procesu opartego na recyklingu poprzez ekstrakcję z ciekłego metalu [16].

Tab. 3.3. Zawartość wybranych pierwiastków w stopie wyjściowym i stopie poddestylacyjnym [17]

pierwiastek	Nd [%] mas	Mg [%] mas	Fe[%] mas	B[%] mas
stop wyjściowy	54,2	45,5	0,41	0,01
stop po destylacji próżniowej	97,7	<0,001	0,72	<0,002

3.4. Recykling na drodze elektrolizy z soli stopionych

Proces elektrolizy w solach stopionych umożliwia odzyskanie pierwiastków ziem rzadkich o wysokiej czystości. Schemat procesu przedstawiono na rysunku 3.7.



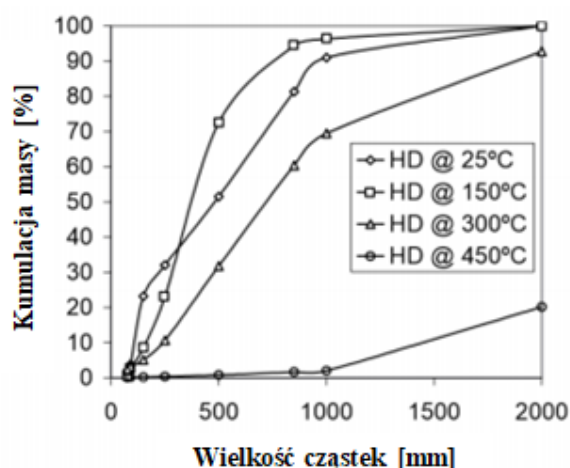
Rys. 3.7. Schemat procesu elektrolizy metalu ziem rzadkich [10]

Anodę w procesie stanowi złom metali ziem rzadkich. Przykładowym elektrolitem może być np. mieszanina soli stopionych, takich jak np. LiF, CaF₂, NdF₃. Temperatura procesu waha się w przedziale od 1140°C do 1400°C. Podczas elektrolizy zawarte w anodzie metale ziem rzadkich, ulegają utlenieniu i przechodzą do elektrolitu w postaci jonów dodatnich. Następnie natrafiają na bipolarną membranę, na której ulegają redukcji. Kolejny stop metali ziem rzadkich ulega utlenieniu w części anodowej i finalnie redukuje się na katodzie w postaci metalu o wysokiej czystości. W przypadku, kiedy anodę stanowi złom magnesów Nd-Fe-B, proces prowadzi się przy

napięciu 1,7 V–2,2 V przez 12 h.

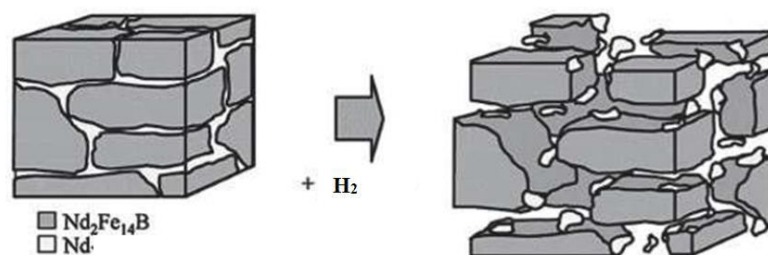
3.5. Recykling poprzez uwodornienie

Interesującą i cechującą się jednocześnie wysokim potencjałem metodą, jest proces recyklingu oparty na selektywnej syntezie wodorku neodymu, poprzez reakcję wodoru gazowego z neodymem, znajdującym się w magnesie trwałym Nd-Fe-B. W efekcie tej metody możliwe jest uzyskanie surowca, który może zostać wykorzystany do wytworzenia nowych magnesów, cechujących się innymi wymiarami, kształtem i masą od magnesów poddanych recyklingowi. Proces uwodornienia (ang. Hydrogen Decrepitation) został pierwotnie zaprojektowany i opatentowany przez Harrisa i in. (1979 r), jako sposób na rozkładanie stopów SmCo_5 i $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{17}$. Kolejno został zmodyfikowany przez Harrisa i in. (1985 r), w celu dezintegracji nowo opracowanego stopu NdFeB. Podczas procesu HD, stopy NdFeB są zwykle ekspozowane na działanie H_2 przy ciśnieniu 1 bar w temperaturze pokojowej. Wodór jest absorbowany przez bogatą w Nd fazę graniczną, a następnie przez fazę główną $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Proces uwodornienia powoduje ekspansję objętości o 5%, która sprzyja powstaniu pęknięć międzykrystalicznych i transgranicznych, a to z kolei powoduje kruszenie materiału. Wzrost objętości odbywa się w całej objętości magnesu, powodując dezintegrację i wytworzenia uwodornionego proszku stopowego. Reakcja tworzenia NdH_2 zachodzić będzie bardziej spontanicznie w niższych, aniżeli w wyższych temperaturach. Jednocześnie pozostałe składniki poddawanego recyklingowi magnesu (Fe oraz B) nie będą reagować z gazowym wodorem i tworzyć wodorków. Na podstawie rysunku 3.9 zauważyć można, że przetworzony w procesie HD w temperaturze pokojowej (25°C) materiał zawiera znacznie więcej drobnego proszku, niż próbki poddane obróbce wyższej temperaturze. Materiał przetwarzany w 450°C wykazuje bardzo niewielki udział cząstek o wielkości mniejszej niż 1000 μm , co może mieć negatywny wpływ w dalszych etapach recyklingu [18-20].



Rys. 3.9. Wielkość cząstek uzyskanych w procesie HD dla różnych temperatur [20]

Jedną z kluczowych cech budowy zdecydowanej większości magnesów Nd-Fe-B jest powłoka niklowa, którą są one pokryte. Jej zadaniem jest zapobieganie procesowi utleniania składników magnesu, a przez to utracie jego własności. W sytuacji, gdyby przed procesem uwodornienia warstwa ochronna została usunięta, a czas, w którym magnes pozostałby narażony na działanie atmosfery zewnętrznej byłby odpowiednio długi, powstałe tlenki spowodowałyby znaczące utrudnienie, bądź nawet uniemożliwiłyby syntezę NdH_2 , a w konsekwencji przebieg recyklingu. Dlatego też w metodzie tej konieczne jest pozostawienie warstwy ochronnej, albo usunięcie jej i przechowywanie magnesu w atmosferze ochronnej. Celem metody opartej na syntezie wodorku neodymu, jest uzyskanie frakcji proszkowej, co jest możliwe dzięki temu, że syntezowany NdH_2 cechuje się wyższą objętością w stosunku do pozostałych składników magnesów, a także do samego Nd. W związku z pojawieniem się w strukturze magnesu nowego składnika o wyższej objętości dochodzi do jego dezintegracji objętościowej, czyli rozpadu na proszek, który im mniejszą ma wielkość składowych ziaren, tym jest to korzystniejsze dla procesu. Schematycznie sytuację tą obrazuje rysunku 3.10. Na rysunku 3.11. przedstawione jest zdjęcie proszku powstałego w wyniku dezintegracji magnesu Nd-Fe-B.



Rys. 3.10. Schemat dezintegracji magnesu Nd-Fe-B w procesie uwodornienia [20]



Rys. 3.11. Magnes neodymowy po dezintegracji metodą HD [20].

Separacja warstewki niklu może zostać przeprowadzona poprzez odsianie uzyskanego po procesie proszku na sicie o średnicy oczek 90 μm . Po takim przesiewaniu możliwe jest zmniejszenie zawartości niklu w proszku wodorowym do poziomu 400 ppm, co nie powinno powodować problemów podczas ewentualnych, dalszych etapów recyklingu [20].

4. Stan recyklingu w Europie

Na chwilę obecną nie istnieją instalacje do przemysłowego przetwarzania odpadów magnesów neodymowych, pomimo, że w ostatnim dziesięcioleciu prowadzono liczne projekty badawcze na temat stworzenia odpowiednich technologii przerobu magnesów. W wyniku prowadzenia projektu badawczego REE4EU (REE4EU: integrated high temperature electrolysis (HTE) and Ion Liquid Extraction (ILE) for a strong and independent European Rare Earth Elements Supply Chain) terenie Elkem w Norwegii została zbudowana instalacja pilotażowa i składa się z dwóch oddzielnych jednostek: płynnej ekstrakcji jonów oraz elektrolizy wysokotemperaturowej [21]. Pierwsza, jonowa ekstrakcja cieczy (ILE) umożliwia usunięcie pierwiastków ziem rzadkich w postaci szczawianów ze strumieni odpadów. Druga, wysokotemperaturowa elektroliza (HTE) pozwala na produkcję stopów metali ziem rzadkich z mieszanin ich tlenków, otrzymanych po kalcynowaniu mieszanin szczawianów ziem rzadkich w procesie ILE [21]. Półprodukt jest przetwarzany w procesie ciągłego odlewania, w celu uzyskania stopu metali ziem rzadkich do produkcji magnesów stałych, a tym samym stworzenia pełnego, zamkniętego procesu ciągłego recyklingu [21]. Firma Hypromag Ltd [22] założona w 2018 roku, uzyskując opatentowaną technologię HPMS (Hydrogen Processing of Magnet Scrap) opracowaną w Magnetic Materials Group (MMG) na Uniwersytecie w Birmingham. Wyekstrahowany proszek NdFeB ma postać stopu w wyniku uwodornienia, może być ponownie przetwarzany na różne formy, które można odsprzedać w łańcuchu dostaw magnesów ziem rzadkich. Strategię firmy wspiera 25% udziałowiec, Maginito Limited, spółka zależna notowanej na AIM / TSXV spółki Mkango Resources i inwestora metali technologicznych, Talaxis Limited. Zakłady Hypromag będą początkowo opierać się na rozwoju procesów z etapowym przeniesieniem do Tyseley w ciągu dwóch lat i pierwszą sprzedażą z Tyseley przewidywaną na trzeci rok. HyProMag jest także partnerem w finansowanym z dotacji projekcie Innovate UK „Recykling ziem rzadkich dla maszyn elektrycznych” („RaRE”), wraz z University of Birmingham, Advanced

Electric Machines Research Limited, Bentley Motors Limited, Intelligent Lifecycle Solutions Limited i Unipart Powertrain Applications Limited, która po raz pierwszy ustanowiła łańcuch dostaw w celu włączenia magnesów z metali ziem rzadkich pochodzących z recyklingu do pojazdów elektrycznych.

5. Podsumowanie

Neodym należy do jednego z surowców krytycznych, przy czym dostęp do niego jest w pełni uzależniony od dostaw z innych państw (głównie Chiny). Udział recyklingu tego pierwiastka jest znikomy, pomimo znanych procesów technologicznych. W ostatnich latach zostały poczynione postępy we wdrażaniu rozwiązań technologicznych, opracowanych w ramach międzynarodowych projektów badawczych. Instalacje do recyklingu magnesów trwałych są niezbędne do zapewnienia dostępu do surowców krytycznych, które są wykorzystywane w nowoczesnych technologiach energetycznych.

Literatura

- [1] Study on the EU's list of Critical Raw Materials (2020) Final Report "European Commission, Study on the EU's list of Critical Raw Materials – Final Report (2020)" ISBN 978-92-76-21049-8 doi: 10.2873/11619
- [2] Komunikat Komisji Do Parlamentu Europejskiego, Rady Europejskiej, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów, Nowa strategia przemysłowa dla Europy, Komunikat COM(2020) 102 final, Bruksela dnia 10.03.2020 r.
- [3] Report on critical raw materials for the eu critical raw materials profiles 2015
- [4] RARE EARTH S1 U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2020
- [5] Recycling of bonded NdFeB permanent magnets using ionic liquids Green Chem., 2020, 22, 2821 DOI: 10.1039/d0gc00647e
- [6] https://magnesy.com/pl/wpis/magnesy-neodymowe_1
- [7] https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcRKUp8Ou9xhNvA_xRHvVjeFaPUEJH2XE7r75u8GXKr7g8CEGMP
- [8] <https://www.birmingham.ac.uk/research/energy/research/reusing-recycling-energy-technologies/recycling-rare-earth-magnets.aspx>].
- [9] <https://www.chinamagnets.com/Progress-in-Recycling-of-Sintered-NdFeB-Magnet-Wastes-id3063661.html>
- [10] Firdaus M., Rhamdhani A., Durand Y., Rankin J., McGregor K.; Review of High-Temperature Recovery of Rare Earth (Nd/Dy) from Magnet Waste, The Minerals, Journal of Sustainable Metallurgy, 2016, str. 276 – 295
- [11] Li Y., Evans H. E., Harris, I. R. Jones I.P.; The oxidation of NdFeB magnets, Oxidation of Metals, 2003, str. 167 – 182
- [12] Nakamoto M., Kubo K., Tanaka T., Yamamoto T.; Extraction of Rare Earth Elements as Oxides from a Neodymium Magnetic Sludge, Metallurgical and Materials Transactions B, 2012, str. 468 – 476
- [13] Skulj I, Evans H. E., Harris I. R.; Oxidation of NdFeB-type magnets modified with additions of Co, Dy, Zr and V. Journal of Materials Science, 2008, str. 1324–1333
- [14] Sohn J. S., Park K. H., Jeon H.S.; Recycling of metals and engineered materials, Dd. D.L. Stewart. R Stephens and J.C. Daley, The Minerals, Metals & Materials Society, 2000, str. 479 – 486
- [15] <https://www.hindawi.com/journals/jma/2014/704283.fig.0020.jpg>
- [16] Okabe T. H., Takeda O., Fukuda K., Umetsu Y.; Scrap commination for recycling of valuable metals: Direct extraction and recovery of neodymium metal from magnet scrap, Yazawa International Symposim, Metallurgical and Materials processing, Ed. F. Kongoli, K. Itagaki, C. Yamauchi and H.Y. Sohn, The Minerals, Metals & Materials Society, 2003, str. 1079 – 1091

-
- [17] Martineza A. M., Kjosá O., Skybakmoena E., Solheima A., Haarberg G. M.; Extraction of rare earth metals from Nd-based scrap by electrolysis from molten salts, ECS Transactions, 2012, str. 453 – 461
- [18] Herraiz E., Degri M., Bradshaw A., Sheridan R.S., Mann V.S.J., Harris I.R., Lixandru A., Poenaru I., Guth K., Gauss R., Gutfleisch, Walton A.; Recycling of Nd-Fe-B magnets by hydrogen processing and resintering, The European Powder Metallurgy Association Shrewsbury, 2016, str. 289 – 295
- [19] Lalana E. H.; Production of sintered NdFeB Magnets From Scrap Alloy, A thesis submitted to the University of Birmingham for the degree of DOCTOR OF PHILOSOPHY, School of Metallurgy and Materials, College of Engineering and Physical Sciences, University of Birmingham, November, 2016
- [20] Zakotnik, M., Williams, A.J. & Harris, I.R.; Possible methods of recycling NdFeB-type sintered magnets using the HD/degassing process, Journal of Alloys and Compounds, 2008, str. 525 – 531
- [21] <https://www.ree4eu.eu/>
- [22] <https://hypromag.com/about/>

Ocena poziomu wiedzy przyrodniczo-leśnej wśród mieszkańców Poznania

Mateusz Kęsy¹, Ewelina Szpak², Mariusz Brunka²

¹Uniwersytet Przyrodniczy, adres email: matkesy@wp.pl

²Stacja Oceny Nasion, Nadleśnictwo Rytel

Streszczenie

W 2018 i 2019 roku przeprowadzono na terenie Poznania szereg warsztatów edukacyjnych dotyczących ochrony i rozpoznawania owadów zapylających dla mieszkańców miasta. Każda osoba uczestnicząca w zajęciach była proszona o udzielenie odpowiedzi na 10 otwartych pytań dotyczących znajomości zagadnień związanych z pszczelarstwem oraz leśnictwem i ekologią. Ankietę wypełniło 100 respondentów, z których zebrano odpowiedzi. Z przeprowadzonych analiz wyników stwierdzono, iż mieszkańcy Poznania miewają problemy z prawidłowym określeniem pochodzenia pszczoł, ich pożywienia, liczby gatunków pszczoł żyjących w Polsce i na świecie a także z zagadnieniami leśnymi jak np. bartnictwem. Większość uczestników ankiet nie potrafiło udzielić poprawnych odpowiedzi dotyczących pojęć pszczelarskich oraz rozpoznawania owadów zapylających. Z przeprowadzonego badania wynika, iż mieszkańcom brakuje merytorycznej wiedzy z zakresu pszczelarstwa, jednakże chętnie przyswajają oni wiedzę z aspektów, które dotyczą bezpośrednio ich codziennego życia np. użyteczności produktów pszczelich w ich diecie oraz profilaktyce zdrowotnej. Mniej natomiast interesują się zagadnieniami związanymi z ochroną owadów zapylających.

Słowa kluczowe: pszczelarstwo, edukacja, leśnictwo

Abstract

In 2018 and 2019, a number of educational workshops were held in Poznań on the protection and recognition of pollinating insects for city residents. Each person participating in the classes was asked to answer 10 open questions about knowledge of issues related to beekeeping, ecology and forestry. The questionnaires were completed anonymously and 100 items were randomly selected from which answers were collected. The analysis of the results showed that the inhabitants of Poznań often have problems with the correct determination of the origin of bees, their food, and the number of species of bees living in Poland and in the world. Most survey participants were unable to provide correct answers regarding beekeeping concepts and recognition of pollinating insects. An important element of the study is the fact that participants correctly answered questions about: products from bees, indicating the correct answers. The study shows that the inhabitants lack substantive knowledge in the field of beekeeping, but they are eager to acquire knowledge from those aspects that directly concern their everyday life, e.g. the usefulness of bee products in their nutrition or preventive healthcare. However, they are less interested in issues related to the protection of pollinating insects while at the same time wanting to broaden their knowledge in this area.

Keywords: beekeeping, education, forestry

1. Wstęp

Działalność edukacyjna jest jedną z niezbędnych form działalności człowieka w niemalże wszystkich dziedzinach nauki, gdzie potrzebna jest weryfikacja wiedzy mieszkańców i zwiększanie dostępności informacji dla społeczeństwa. Takimi dziedzinami jest między innymi leśnictwo (Referowska-Chodak 2012; Wierzbicka i Ortell 2013; Referowska-Chodak 2018; Chrzanowski 2016), nauczanie przyrody w szkołach (Sandner 2007), ekologia i edukacja ekologiczna (Hłobił 2010a; Hłobił 2010b; Pawul i Sobczyk 2011), ochrona środowiska (Pawul i Sobczyk 2011), ochrona przyrody (Krakowska 2007), geografia (Jaguś 2015; Alejziak i Maciejewski 2013), turystyka (Machnik 2013; Balińska 2010), zoologia (Wierzbicka i Ortell 2013), natomiast zdecydowanie mniej uwagi poświęca się zagadnieniu edukacji pszczelarskiej czy w ogóle edukacji w aspekcie praktycznej nauki

rozpoznawania zwierząt i roślin. Aktywność w zakresie szerzenia działalności edukacyjnej obserwuje się między innymi wśród organów Lasów Państwowych, które angażują dzieci, młodzież oraz dorosłych we wspólne poznawanie przyrody np. na ścieżkach dydaktycznych. Regulują to między innymi Polityka Leśna Państwa (1997), Ustawa o lasach (2015) oraz Zarządzenie 57 Dyrektora Generalnego Lasów Państwowych z dnia 9 maja 2003 r., w którym sprecyzowane są kierunki rozwoju edukacji leśnej jednostek LP. W ostatnich latach obserwuje się wzmożoną aktywność Państwowego Gospodarstwa Leśnego Lasy Państwowe (PGL LP) w zakresie zwiększania poziomu wiedzy ekologicznej oraz kształtowania postaw ekologicznych w społeczeństwie (Starosta-Grała i Ankudo-Jankowska; 2015; Ankudo-Jankowska i Starosta-Grała 2016). W działalność tą włączone są wszystkie regionalne dyrekcje Lasów Państwowych (RDLP). W ich strukturach utworzono 25 Leśnych Kompleksów Promocyjnych (LKP) o łącznej powierzchni przekraczającej 1,2 mln tys. ha, co stanowi blisko 20% powierzchni Lasów Państwowych (Starosta-Grała i Ankudo-Jankowska 2015). Aktualnie na terenie Polski znajduje się ponad 6,5 tysiąca obiektów edukacyjnych obsługiwanych przez ponad 9,1 tysiąca leśnych edukatorów (Raport 2015). Lasy Państwowe w swej działalności wykorzystują różne środki dydaktyczne umożliwiające nie tylko zwiększanie świadomości mieszkańców ale przede wszystkim aktywizujące ich do działań proekologicznych. Celem tych aktywności jest przede wszystkim uświadomienie społeczeństwu potrzeby ochrony przyrody przy jednoczesnym rozwoju gospodarczym i społecznym kraju (Ankudo-Jankowska i Starosta-Grała 2016). Szczególną rolę i wartość w edukacji odznaczają się ścieżki dydaktyczne a także świadczone usługi w postaci warsztatów przyrodniczych a także spacerów przyrodniczo-krajoznawczych. Ich zakres często dotyczy poznawania fauny i flory obszarów leśnych ale również coraz częściej działania kierowane są do mieszkańców miast, którzy w dużym stopniu odwiedzają lasy rekreacyjnie. W tym również zakresie obserwuje się większą aktywność organizacji pozarządowych w zakresie działań ukierunkowanych na wspomaganie procesu edukacyjnego wśród młodzieży a także osób dorosłych. Prowadzone działania przybierają często formę dodatkowych warsztatów, wykładów lub gier miejskich, których ideą jest zwiększanie dostępności ludzi do wiedzy ekologicznej, w tym leśnej i pszczelarskiej. Takie aktywności podejmowane są również przez Parki Narodowe, Parki Krajobrazowe, organizacje ekologiczne oraz stowarzyszenia, które w dużym stopniu uzupełniają działania Lasów Państwowych oraz Ministerstwa Edukacji Narodowej i Oświaty. Jedną z takich organizacji jest m.in. Stowarzyszenie Centrum Promocji Ekorozwoju, które swą działalność rozpoczęło w 2007 roku na terenie Poznania i od tego momentu regularnie prowadzi działalność edukacyjną społeczności lokalnych miast. Wśród podejmowanych w ostatnich latach działań odmiennych od innych są m.in. „Zostań Miejskim Przyrodnikiem” oraz „Miododajne Miasta”. Oba te projekty mają za zadanie zwiększać świadomość ekologiczną i zoologiczną wśród mieszkańców miast. Podejmowanymi tematami w zakresie obu tych projektów są m.in. Ochrona i dokarmianie ptaków, działalność interwencyjna, ochrona i rozpoznawanie dziko żyjących pszczół i innych zapyłaczy, tworzenie miododajnych łąk kwietnych, inwentaryzacje ptaków oraz pszczół na terenie miasta. Celem pracy było określenie poziomu wiedzy pszczelarskiej i leśnej wśród mieszkańców Poznania, szczególnie w zakresie podstawowych pojęć i zagadnień pszczelarskich i leśnych.

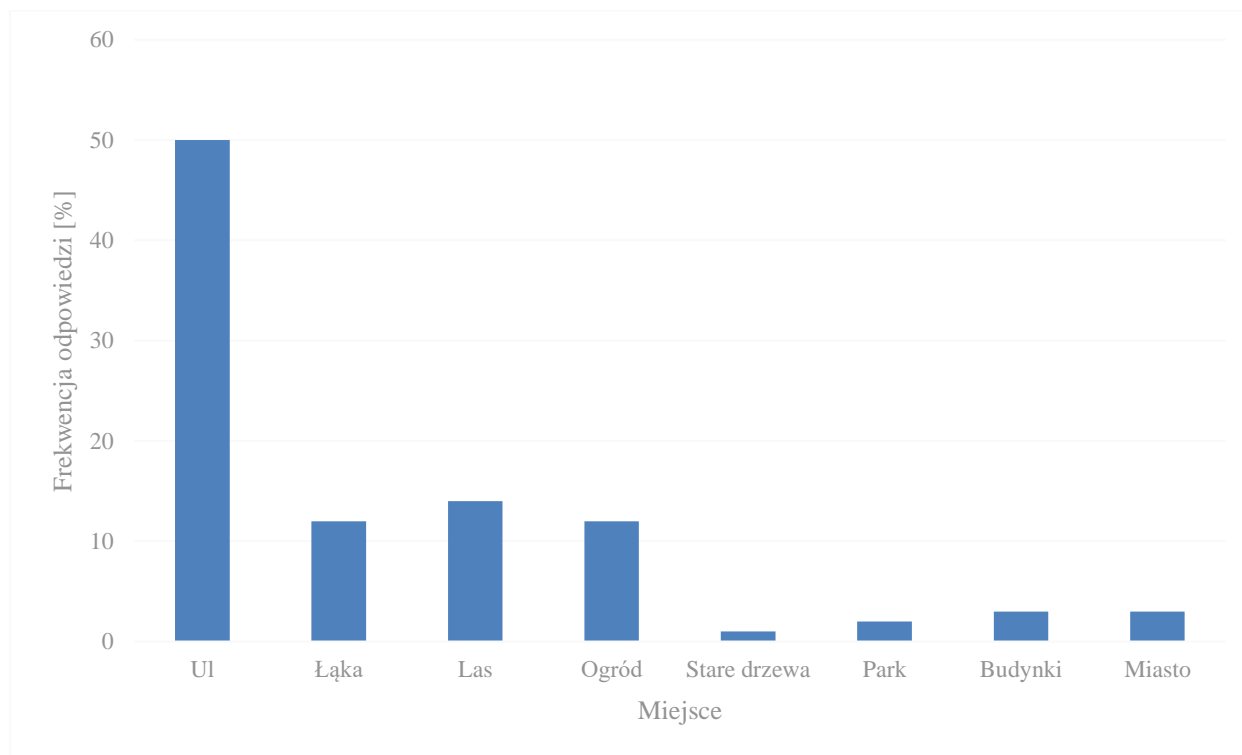
2. Materiał i metody

W 2018 i 2019 roku przeprowadzono szereg działań edukacyjnych na terenie Wielkopolski, których epicentrum skupiło się w stolicy województwa-Poznaniu. Podczas takich wydarzeń i projektów jak: „Wielkopolskie Dni Ochrony Środowiska”, „Zostań Miejskim Przyrodnikiem”, „Miododajne Miasto-Poznań”, „Miododajne Miasta Warte Poznania” oraz innych okazjonalnych spotkań z mieszkańcami przeprowadzono anonimowe ankiety składające się z 10 otwartych pytań dotyczących znajomości uczestników z zakresu: liczby gatunków pszczół żyjących w Polsce i na świecie, pochodzenia pszczół, nazw gatunkowych, pojęć przyrodniczych i pszczelarskich, produktów pszczelich oraz rozpoznawania owadów zapyłających. Najważniejsze zdaniem autorów zagadnienia przedstawiono w niniejszym opracowaniu w postaci graficznej tj. Gdzie żyją pszczoły?, Co jedzą pszczoły?, Gatunki pszczół, Skąd pochodzą pszczoły?, Czym jest bartnictwo? W badaniu ankietowym wzięło udział 100 uczestników. Dane zbierano od osób w wieku 15-65 lat z obszaru miasta Poznania, za równo od mężczyzn jak i kobiet. Każdy z uczestników udzielał jednej odpowiedzi do każdego z postawionych pytań.

3. Wyniki badań ankietowych

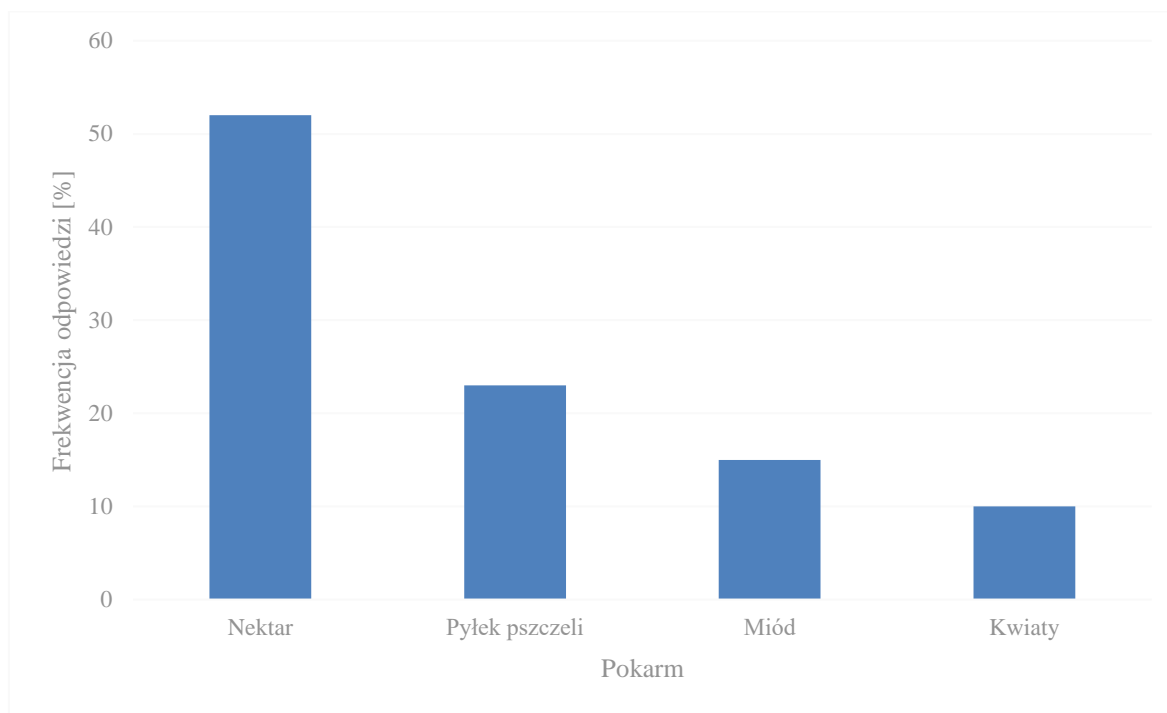
Z przeprowadzonej analizy wyników ankiet wynika, iż społeczeństwo miasta Poznania posiada znaczne deficyty

wiedzy w zakresie leśnictwa i pszczelarstwa, co wynika najprawdopodobniej z braku potrzeb interesowania się tymi zagadnieniami. Na większość postawionych pytań ankietowani odpowiadali często błędnie lub nie do końca poprawnie, jedynie w zakresie stosowanych osobiście produktów pszczelich ich odpowiedzi były na ogół poprawne, gdyż wskazano wiele produktów pszczelich, pochodzących od pszczół. Pierwszym z pytań na jakie odpowiadali mieszkańcy było: Gdzie żyją pszczoły? (Rys. 1). Połowa pytaných wskazała, że miejscem życia pszczół jest ul. Stanowi on dom i schronienie jedynie dla pszczół miodnych, zaś dla pszczół dziko żyjących nie jest miejscem życia. W Polsce stwierdzono dotychczas występowanie około 476 gatunków pszczół, i każdy z nich różni się morfologią ale także usposobieniem do życia w różnych środowiskach.



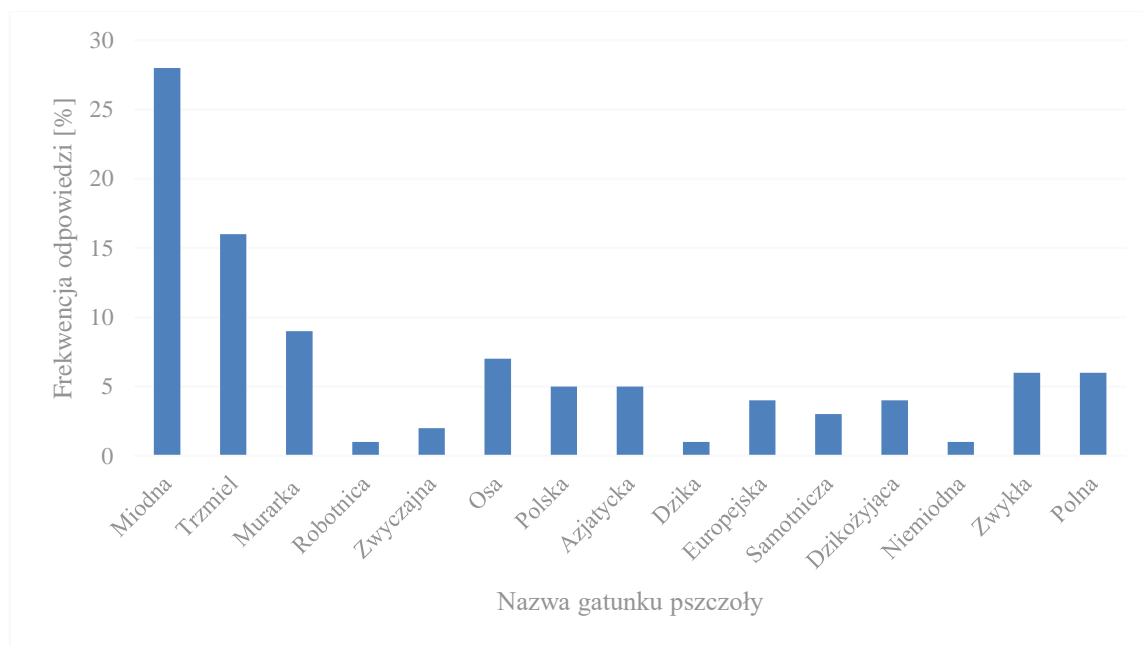
Rys. 1. Gdzie żyją pszczoły?

Kolejnym pytaniem, na które odpowiadali ankietowani, były kwestie związane z pożywieniem niezbędnym do życia pszczół (Rys. 2). Ponad 50% osób wskazała, że niezbędnym produktem w ich diecie jest nektar, ponad 20% pyłek pszczeli a około 15% miód. Wszystkie te osoby odpowiadały prawidłowo. Jedynie 10% respondentów wskazało, że produktem konsumpcyjnym dla pszczół są kwiaty, które w rzeczywistości nie stanowią ich bezpośredniego pokarmu, a jedynie są miejscem zbioru pyłku i nektaru przez owady zapylające. Taka odpowiedź może wynikać z niewłaściwej interpretacji przekazów edukacyjnych dotyczących roli kwiatów jako organów roślinnych w funkcjonowaniu pszczół i innych owadów zapylających, będących pośrednim elementem w ich diecie.



Rys. 2. Co jedzą pszczoły?

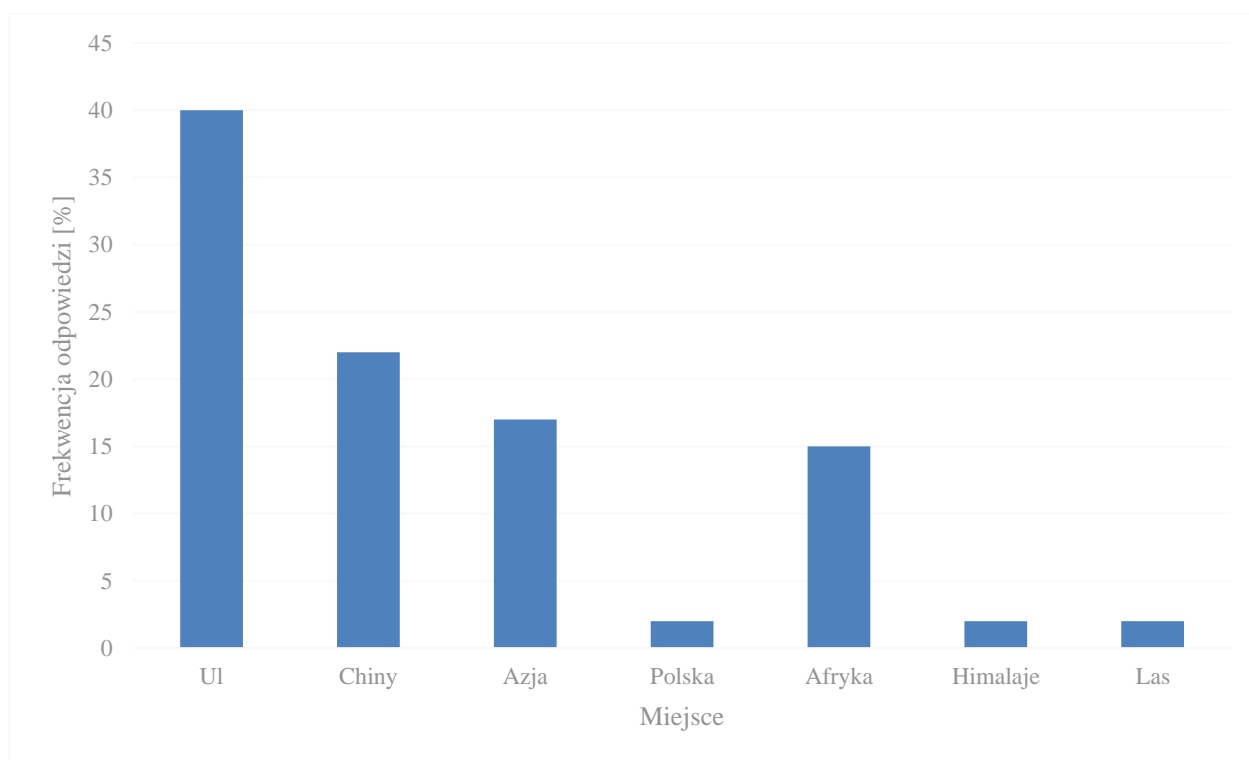
Ankietowani byli pytani także o znane gatunki pszczół (Rys. 3). Zapytani o konkretne gatunki pszczół jakie znają potrafili prawidłowo wskazać pszczołę miodną (27 % respondentów), trzmiela (16 %) oraz murarkę ogrodową (9 %). 48% osób wskazywało błędne odpowiedzi, często myląc nazwy gatunkowe z nazwami osobniczymi owadów (np. u pszczół miodnych występują chociażby trzy formy osobnicze: królowa (matka), robotnice oraz trutnie). Pozostałe nazwy kojarzono najczęściej z krajami lub kontynentami, na których żyją pszczoły. Niepokojącym, lecz obserwowanym zjawiskiem, które również wykazano przy okazji badania ankietowego jest mylenie pszczół z osami.



Rys. 3. Gatunki pszczół.

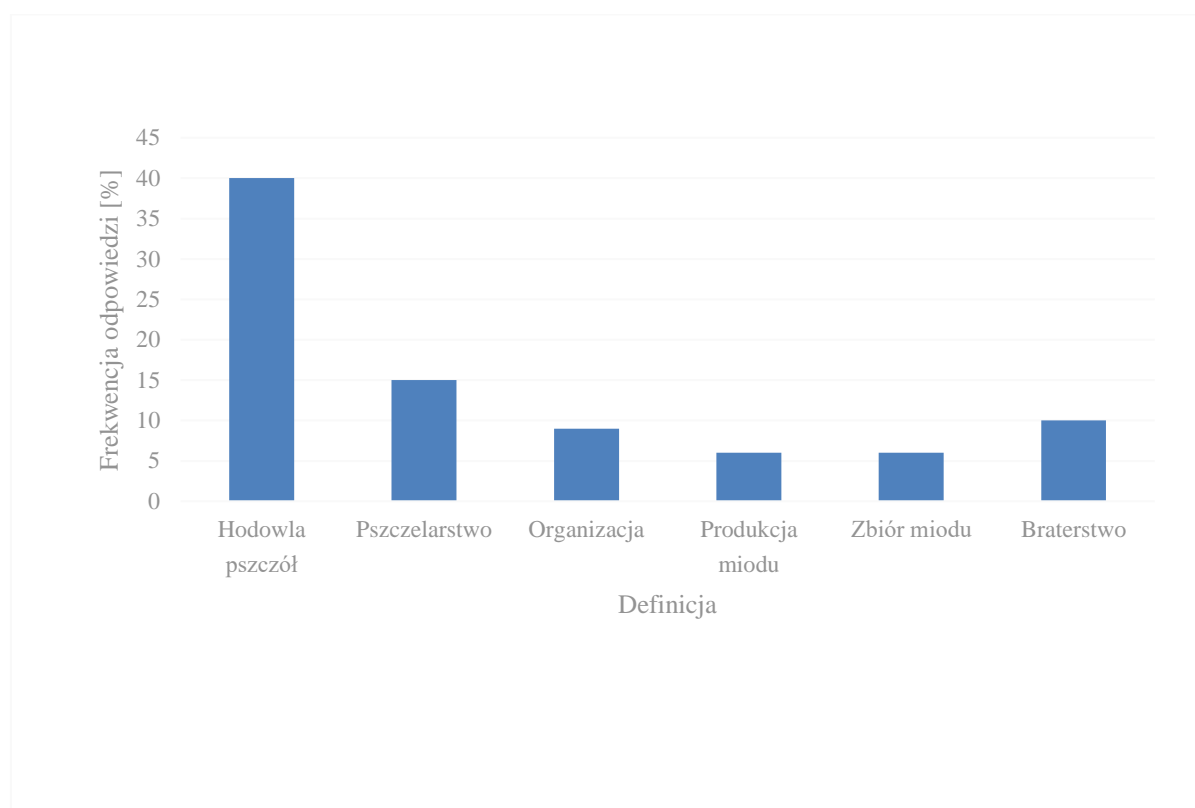
Ważnym zagadnieniem, które badano w opinii mieszkańców było również pochodzenie pszczół (Rys. 4), które może być bardzo różne. Niektóre gatunki żyją w środowisku leśnym, rolniczym a także w naszych ogrodach.

Ankietowani najczęściej wskazywali, że pszczoły pochodzą z ula. Około połowy osób biorących udział w badaniu wskazywało również na pochodzenie geograficzne.



Rys. 4. Skąd pochodzą pszczoły?

Ostatnim tematem, który poddano przedstawieniu graficznemu była wiedza w zakresie bartnictwa (najstarszego znanego sposobu hodowli pszczół na terenach leśnych w Polsce i Europie) (Rys. 5). Ponad 50% ankietowanych wskazało prawidłowo, iż bartnictwo jest związane z hodowlą pszczół oraz pszczelarstwem. Wskazano również nieprawidłowo, że jest to produkcja miodu.



Rys. 5. Czym jest bartnictwo?

Ankietowani odpowiadali również na inne zagadnienia dotyczące rozpoznawania owadów zapylających. Wskazywali m.in. czy ich zdaniem osy należą do pszczół? Na to pytanie 76% osób odpowiedziało poprawnie, iż owady te nie są pszczołami. Natomiast w pytaniu: Czy trzmiele są pszczołami? aż 54% pytanych niepoprawnie wskazało, że nie są to pszczoły.

Ostatnim zagadnieniem, na które mieszkańcy udzielali odpowiedzi była informacja na temat liczby gatunków pszczół żyjących w Polsce i na świecie. W naszym kraju wskazywano najczęściej, że gatunków pszczół jest kilka, rzadziej więcej. Nikt z pytanych nie wskazywał na prawidłową liczbę gatunków (około 476).

4. Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonego badania można stwierdzić, iż poziom wiedzy mieszkańców miasta Poznania jest niski w zakresie znajomości biologii pszczół oraz zagadnień z zakresu pszczelarstwa i leśnictwa. Niemal w każdym pytaniu mieszkańcy udzielali w większości przypadków błędnie. Świadomość mieszkańców w zakresie zagadnień, o które pytano, była również bardzo zróżnicowana i wskazuje na małe zainteresowanie tą dziedziną. Na podstawie przeprowadzonych działań można stwierdzić, iż działalność edukacyjna jest niewątpliwie ważnym i niezbędnym elementem pracy wielu instytucji zajmujących się ochroną środowiska przyrodniczego w naszym kraju. Tylko poprzez cykliczne, odpowiedzialne i merytoryczne działania mamy szansę zwiększać wiedzę i świadomość mieszkańców w zakresie potrzeb ochrony zwierząt, ich biologii oraz samej obecności na terenie miast. Każde prowadzone działanie, które jest oparte na rzeczowym ale i atrakcyjnym przekazywaniu uczestnikom wiedzy jest niezbędne i konieczne w ochronie przyrody. Takie działania mogą być również ciekawą formą spędzenia czasu wolnego dla rodzin z dziećmi oraz uczniów w szkołach, którzy traktują często warsztaty przyrodnicze jako ciekawe urozmaicenie ich zajęć i tematów zawartych w podręcznikach szkolnych. Ważne by proponowane działania, szczególnie dla szkół były spójne z podstawą programową objętą nauczaniem szkolnym, co w znacznym stopniu ułatwia edukację zewnętrzną dla grup szkolnych. Sami nauczyciele mogą wówczas w sposób integralny połączyć zaplanowaną lekcję z danym tematem przedstawianym przez specjalistów goszczonych na terenie szkoły. Taka forma jest coraz bardziej popularna, szczególnie w dużych miastach, gdzie znajdują się uczelnie wyższe a studenci chętnie dzielą się swoją wiedzą z najmłodszymi by samemu zdobywać

także doświadczenie w komunikacji z młodzieżą, wystąpieniami a także w zakresie umiejętności pedagogicznych. Ten zakres umiejętności dostarcza im nie tylko niezbędnego doświadczenia w poszukiwaniu pracy w miastach ale przede wszystkim jest okazją do integracji ze środowiskiem szkolnym, młodym pokoleniem i gronem doświadczonych pedagogów oferujących swoją pomoc i wiedzę w przygotowywaniu tego rodzaju warsztatów i zajęć dla uczniów.

Literatura

- [1] Alejski B., Maciejewski W., Ścieżki dydaktyczne Bieszczadzkiego Parku Narodowego jako element edukacji środowiskowej dzieci i młodzieży; *Studia i Materiały CEPL w Rogowie*; 37(4), 31-38; 2013
- [2] Ankudo-Jankowska A., Starosta-Grała A., Czasowa i przestrzenna analiza wewnętrznego finansowania edukacji przyrodniczo-leśnej w Lasach Państwowych; *Acta Sci. Pol.*; 15(4), 204-213; 2016
- [3] Balińska A., Konkurencyjność produktu turystyki wiejskiej w opinii turystów; *Oeconomia*; 9(4), 5-14; 2010
- [4] Chrzanowski T., Model edukacji leśnej społeczeństwa w Lasach Państwowych; *Studia i Materiały CEPL w Rogowie*; 47(2), 47-57; 2016
- [5] Hłobił A., Edukacja ekologiczna w praktyce szkolnej; *Środkowo-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska*; 12, 277-298; 2010a
- [6] Hłobił A., Teoria i praktyka edukacji ekologicznej na rzecz zrównoważonego rozwoju; *Problemy Ekorozwoju*; 5(2), 87-94; 2010b
- [7] Jaguś A., Charakterystyka regionalna Pienin na potrzeby terenowej edukacji przyrodniczej; *Inżynieria Ekologiczna*; 41, 46-60; 2015
- [8] Krakowska K., Czy edukacja ekologiczna może wzbudzać emocje służące ochronie przyrody?; *Studia i Materiały CEPL w Rogowie*; 1(15), 105-112; 2007
- [9] Machnik A., Zarządzanie wiedzą i edukacją dla potrzeb turystyki przyrodniczej i ekoturystyki; *Współczesne Zarządzanie*; 1, 148-158; 2013
- [10] Pawul M., Sobczyk W., Edukacja ekologiczna w zakresie gospodarki odpadami jako narzędzie realizacji zrównoważonego rozwoju; *Problemy Ekorozwoju*; 6(1), 147-156; 2011
- [11] Raport z działalności edukacyjnej Lasów Państwowych w roku 2014; PGL LP, DGLP; Warszawa; 2015
- [12] Referowska-Chodak E., Zagadnienie dotyczące lasu i leśnictwa w aktualnej podstawie programowej dla przedszkola i szkoły podstawowej w Polsce; *Leśne Prace Badawcze*; 79(4), 377-384; 2018
- [13] Referowska-Chodak E., Ochrona przyrody w edukacji leśnej społeczeństwa; *Studia i Materiały CEPL w Rogowie*; 32(3), 72-85; 2012
- [14] Sandner J., Idea zrównoważonego rozwoju w holistycznej edukacji przyrodniczej; *Problemy Ekorozwoju*; 2(2), 101-105; 2007
- [15] Starosta-Grała A., Ankudo-Jankowska A., Analiza struktury źródeł finansowania edukacji przyrodniczo-leśnej w Lasach Państwowych; *Acta Sci. Pol.*; 14(2), 149-160; 2015
- [16] Wierzbicka A., Ortell P., Efektywność różnych metod edukacji przyrodniczo-leśnej w pokazowej zagrodzie zwierząt w Gołuchowie; *Forestry Letters*; 105, 103-111; 2013

Geopolimer jako innowacyjne zagospodarowanie wełny szklanej – case study

Beata Łaźniewska-Piekarczyk¹, Monika Czop², Janusz Mazurkiewicz³, Katarzyna Burchan⁴, Joanna Englert⁴, Natalia Gołba⁴, Magda Grzybek⁴, Katarzyna Holomek⁴, Joanna Jankowiak⁴

¹Politechnika Śląska, adres email: beata.lazniewska-piekarczyk@polsl.pl

²Politechnika Śląska, adres email: monika.czop@polsl.pl

³Politechnika Śląska, adres email: janusz.mazurkiewicz@polsl.pl

Streszczenie

W niniejszym artykule opisano zagadnienie dotyczące zagospodarowania wełny mineralnej jako składnika geopolimerów oraz ukazanie go jako ekologicznej alternatywy dla tradycyjnych betonów cementowych. Przedstawiono charakterystykę tego materiału, jego istotne właściwości oraz wykorzystanie do produkcji szerokiej gamy elementów o różnym przeznaczeniu, strukturze, kształcie czy kolorze. Opisano sposób przygotowania przykładowego geopolimeru oraz metodykę badań pod kątem wytrzymałości, a także wpływu na środowisko naturalne.

Słowa kluczowe: geopolimer, wełna mineralna, wełna szklana, wełna skalna, emisja CO₂, zagospodarowanie, gospodarka o obiegu zamkniętym, recykling, ochrona środowiska

Abstract

This article describes the issue of mineral wool management as a geopolymer component and shows it as an ecological alternative to traditional cement concrete. The characteristics of this material, its essential properties and the use of a wide range of elements for the production of various purposes, structure, shape and color are presented. The method of preparation of an exemplary geopolymer was described as well as the methodology of tests in terms of strength and environmental impact.

Keywords: geopolymer, mineral wool, glass wool, rock wool, CO₂ emission, management, circular economy, recycling, environmental protection

1. Wstęp

1.1 Etymologia nazwy geopolimer

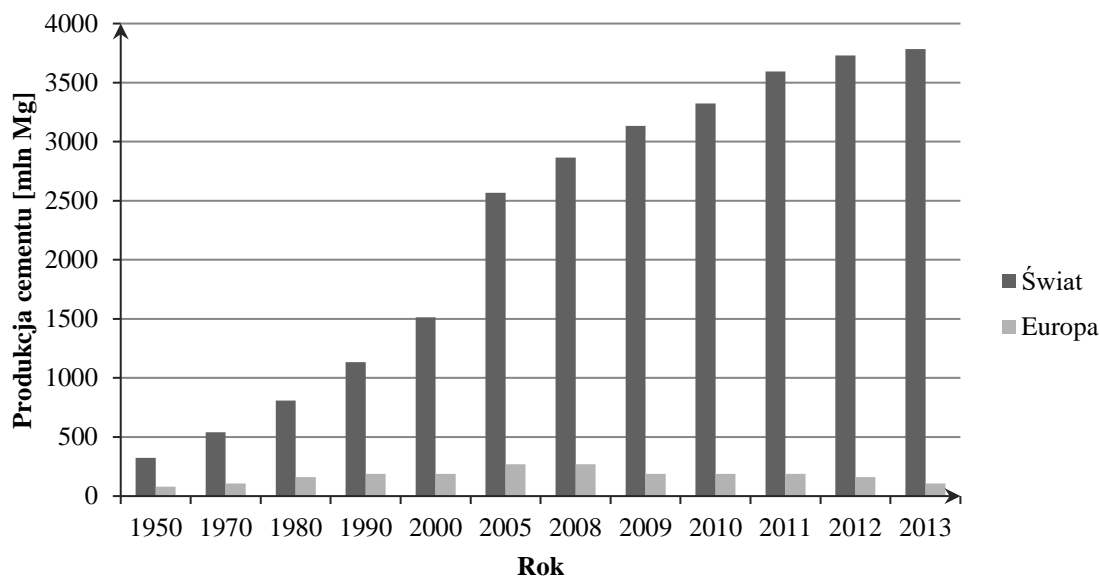
Termin “geopolimer” został wprowadzony w 1978 r. przez francuskiego naukowca, założyciela Instytutu Geopolimerów w Saint-Quentin we Francji – profesora Joseph’a Davidovits’a [1].

Geopolimer jest to określenie nowoczesnego, nieorganicznego, amorficznego, syntetycznego polimeru o specyficznych właściwościach i składzie. Zainteresowanie i prowadzone badania nad geopolimerami wynikają głównie z możliwości stosowania tego materiału jako alternatywy dla betonów z udziałem cementu portlandzkiego, a w efekcie powszechnego ich wykorzystania w budownictwie [2].

1.2 Rys historyczny

Materiał ten stał się obiektem zainteresowania dopiero w latach 50-tych XX-tego wieku. Znalazł wtedy zastosowanie głównie w budownictwie. Na większą skalę technologię betonu stworzonego na bazie geopolimerów, opracowaną przez amerykańskich naukowców, wykorzystano w latach 90-tych XX-tego wieku przy budowie lotnisk. Wybór materiału nie był jednak motywowany dbaniem o środowisko naturalne, ale znacznie krótszym czasem przyrostu wytrzymałości w porównaniu do tradycyjnego betonu cementowego [1].

Wraz z upływem lat, świadomość stopnia wpływu człowieka na środowisko zaczęła wzrastać. Zdano sobie sprawę, z tego jak szkodliwy, z ekologicznego punktu widzenia, jest proces powstawania cementu, który stał się jednym z najpopularniejszych materiałów budowlanych na świecie – w przeciągu 60 lat jego produkcja wzrosła aż 15-krotnie (rys. 1.1.).



Rys. 1.1. Skala światowej produkcji cementu wg [5]

Odkryto, że przez działanie zakładów cementowych, do atmosfery przedostaje się aż 1 Mg dwutlenku węgla na 1 Mg wytworzonego cementu, co skłoniło do wszczęcia poszukiwań materiału, dzięki któremu udałoby się zredukować ślad węglowy generowany przez przemysł budowlany. Na nowo poznano cement geopolimerowy, który nazwano zielonym, gdyż w porównaniu do tradycyjnego cementu, podczas jego produkcji wydziela się do 8 razy mniej CO₂ przy trzykrotnie mniejszym zapotrzebowaniu na energię [1].

1.3 Zastosowanie

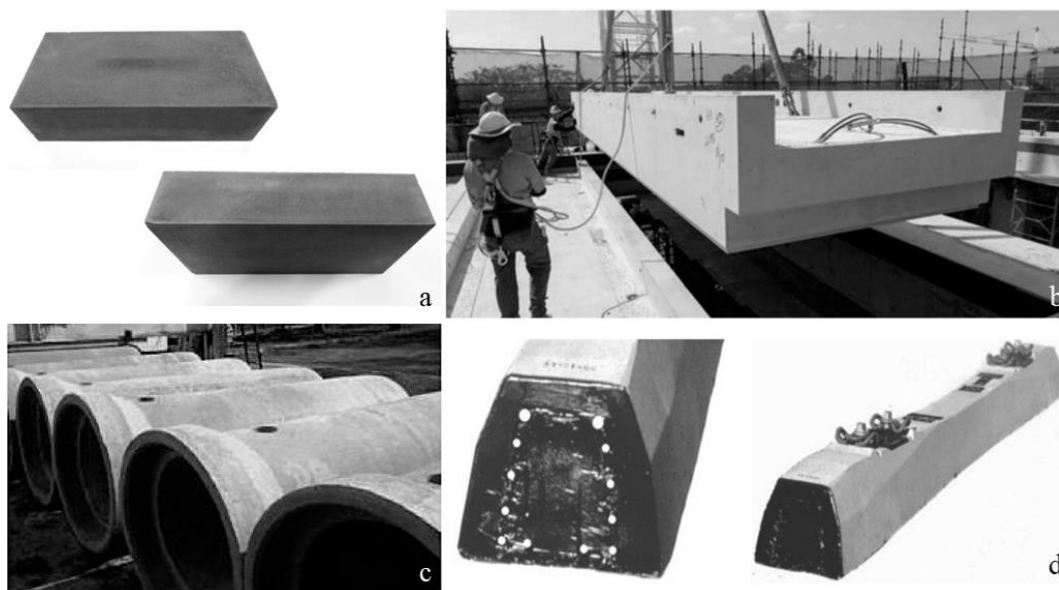
Geopolimer, dzięki swej strukturze i licznym korzystnym właściwościach, znalazł zastosowanie w szeroko rozumianym budownictwie. Przykłady zastosowania:

- Konstrukcje monolityczne



Rys. 1.2. a) Płyta boiska do tenisa; b) chodnik [3]

- Materiały budowlane, prefabrykaty



Rys. 1.3. Wyroby z geopolimeru: a) elementy murowe; b) element prefabrykowany; c) rury kanalizacyjne; d) podkłady kolejowe; [3]

- Materiały wykończeniowe

Z uwagi na łatwość zmiany koloru (na zdjęciu poniżej (rys.1.4a) kolor czerwony, zielony, biały oraz niebieski), tekstury oraz możliwość przyjmowania skomplikowanych kształtów, wykorzystywany jest często, jako materiał wykończeniowy - idealny z architektonicznego punktu widzenia.



Rys. 1.4. Wyroby z geopolimeru: a) płytki o różnych barwach; b) płytką imitującą płytkę ceramiczną; c) kostka brukowa o różnych kształtach; [3]



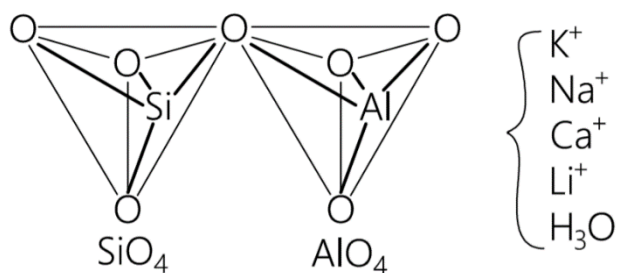
Rys. 1.5. Wyroby z geopolimeru: a) rzeźba; b) płaskorzeźba; c) elementy dekoracyjne; [3]

- Jako materiał do immobilizacji odpadów niebezpiecznych, także radioaktywnych [3]
- Do drukowania wyrobów i obiektów w technice 3D

2. Charakterystyka geopolimerów

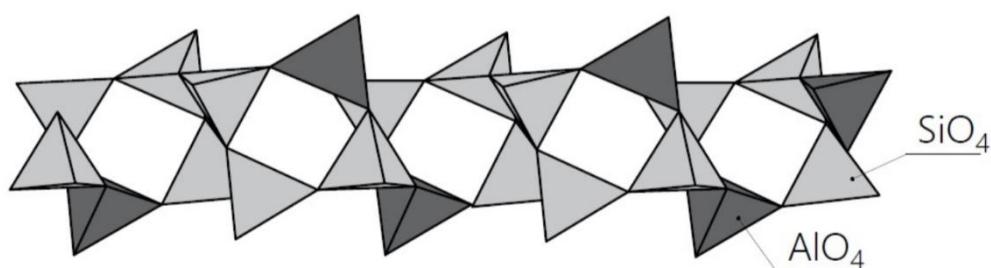
2.1 Skład i klasyfikacja geopolimerów

Geopolimer, z punktu widzenia chemicznego, to polimer glinokrzemianu powstały w wyniku reakcji krzemu (Si) z aluminium (Al), które są otrzymywane z minerałów (rys. 2.1.). Oprócz wymienionych pierwiastków, w skład geopolimeru wchodzi również kationy metali tj. sodu (Na), potasu (K), litu (Li), wapnia (Ca) oraz woda [1].

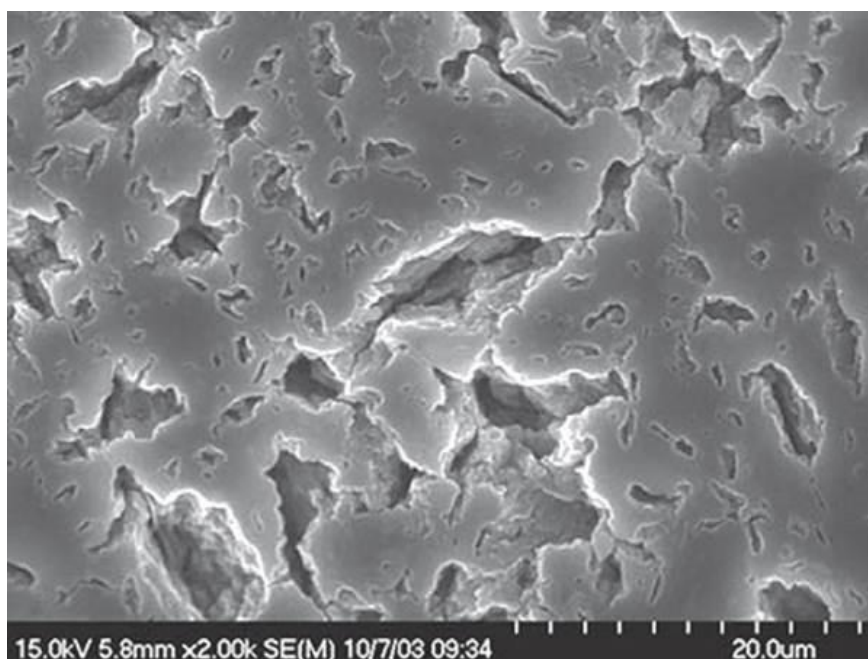


Rys. 2.1. Budowa cząsteczki geopolimeru wg [4]

Geopolimer posiada amorficzną mikrostrukturę, co oznacza, że jest to ciało stałe o strukturze niekryształicznej – z brakiem uporządkowania dalekiego zasięgu [1]. Struktura geopolimeru jest analogiczna do budowy zeolitów i przypomina budowę klatkową (rys. 2.2 i 2.3).



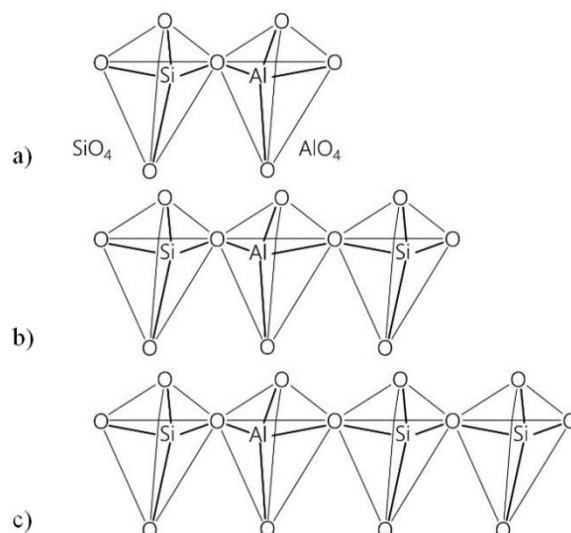
Rys. 2.2. Teoretyczna struktura geopolimeru wg [4]



Rys. 2.3. Typowa mikrostruktura polerowanego geopolimeru [1]

Podział geopolimerów ze względu na podstawowe jednostki strukturalne [1]:

- PS – Si-O-Al-O – polisialan (rys. 2.5a),
- PSS – Si-O-Al-O-Si-O – poli(silokso-sialan) (rys. 2.5b),
- PSDS – Si-O-Al-O-Si-O-Si-O – poli(disilokso-sialan) (rys. 2.5c).



Rys. 2.5. Podstawowe jednostki łańcuchów polimerowych wg [4]

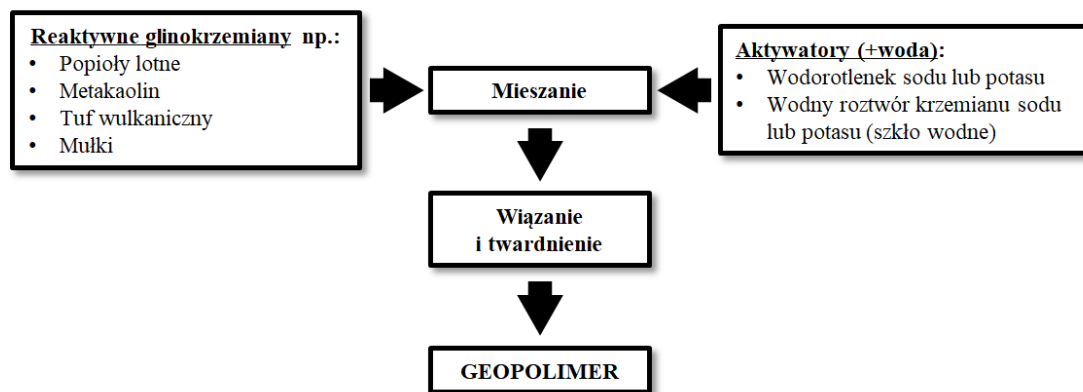
Geopolimery można podzielić również ze względu na pochodzenie ich pucolanowego materiału glinokrzemianowego [1], rozróżnia się geopolimery powstałe z:

- popiołu lotnego,
- metakaolinu,
- różnego rodzaju skał,
- spieków wulkanicznych,
- krzemionek,
- materiałów kopalnianych,
- innych materiałów odpadowych/poprodukcyjnych.

2.2 Sposób otrzymywania geopolimeru

Synteza geopolimerów w większości przypadków odbywa się według następującego procesu: materiał pucolanowy, który został uprzednio wysuszony i rozdrobniony miesza się z wodnym roztworem odpowiedniego krzemianu (np. krzemianu potasu lub sodu) z dodatkiem silnej zasady – zazwyczaj stężonego wodorotlenku potasu lub sodu. W ten sposób powstaje mieszanina, która zachowuje się jak zaczyn cementowy. W przeciągu kilku godzin zastyga do twardej masy, jednak jej proces zastygania jest bardziej gwałtowny niż w przypadku zaprawy cementowej [1, 4].

Aby zredukować zużycie pucolany oraz zwiększyć zawartość krzemu w geopolimerze można do tradycyjnej metody syntezy dodatkowo zastosować krzemionkę koloidalną.

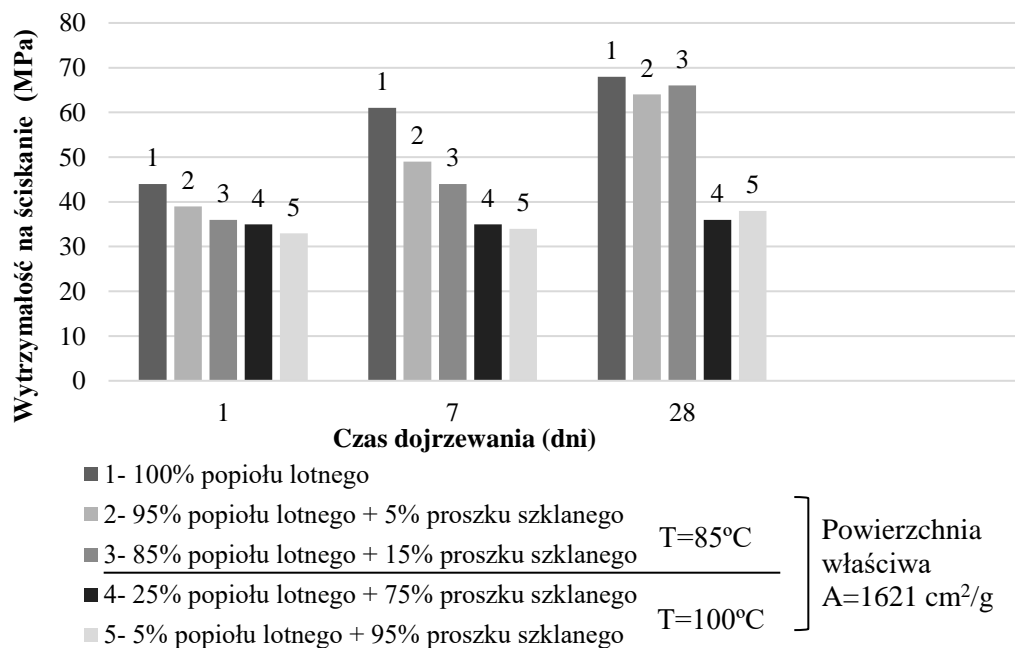


Rys. 2.4. Uproszczony schemat otrzymywania geopolimeru wg [4]

Drugą, znacznie bardziej problematyczną metodą jest wypalanie materiału pucolanowego z wodorotlenkiem metalu do uzyskania jednorodnego proszku. Posiada on bardzo dobre właściwości wiążące wodę, jednak posiada dużo gorsze własności mechaniczne od cementu portlandzkiego [1].

3. Właściwości geopolimeru

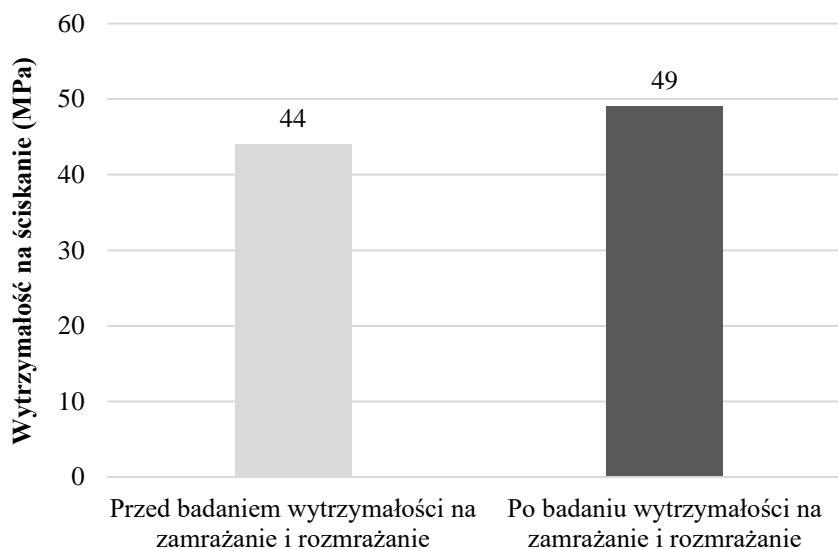
Właściwości geopolimerów mogą się różnić w zależności od rodzaju użytego materiału podstawowego oraz aktywatora. Porównując je do zwykłych betonów cementowych, mogą wykazywać lepsze parametry. Najbardziej charakterystycznym z nich jest wytrzymałość na rozciąganie, która dla elementów z geopolimeru może być aż sześciokrotnie większa. Stosunek wytrzymałości na ściskanie do wytrzymałości na rozciąganie wynosi 10 : 4,5. Z kolei wytrzymałość na ściskanie jest dla obu materiałów porównywalna i osiąga od 20 MPa do nawet 160 MPa [5]. Kształtowanie wytrzymałości zależy nie tylko od rodzaju użytego materiału, ale również od temperatury wygrzewania oraz czasu dojrzewania betonu geopolimerowego (rys. 3.1.) [7].



Rys. 3.1. Wytrzymałość na ściskanie zapraw geopolimerowych zawierających odpadowy proszek szklany wg [7]

Zarówno geopolimery jak i cementy klinkierowe mają również porowatą strukturę, różnią się jednak znacząco wymiarem i rozmieszczeniem porów. W geopolimerze są one dużo mniejsze oraz równomiernie rozłożone. Wpływa to na kolejne właściwości tego materiału i jego odporność na wpływy środowiskowe.

Pierwszą z nich jest bardzo wysoka mrozoodporność. Na rys. 3.2 przedstawiono wyniki badań próbki geopolimeru z wełny skalnej, która została poddana cyklom zamrażania i rozmrażania [8]. Wykazała ona doskonałą trwałość.



Rys. 3.2. Wytrzymałość na ściskanie próbek geopolimeru z użyciem wełny skalnej przed i po badaniu wytrzymałości na zamrażanie i rozmrażanie po 116 cyklach wykonywanych w 6-godzinnych odstępach wg [8]

Podobnie wysoką odporność geopolimery wykazują na wpływ podwyższonych temperatur, które mogą sięgać prawie 900°C.

Uporządkowana struktura geopolimeru oraz mikropory, dzięki którym jest on odporny na naprężenia wewnętrzne wynikające ze zmian temperatury, wpływają także na odporność na związki chemiczne.

Porównując proces hydratacji z wiązaniem mieszanki polimerowej wykazano, że proces polimeryzacji jest gwałtowniejszy. W wyniku tego beton geopolimerowy ma szybszy początek wiązania i w krótszym czasie osiąga pełną wytrzymałość (nawet do 5 dni) [9]. Na jego korzyść przemawia także niewielki skurcz, co zapewnia stabilność wymiarów wytwarzanego elementu. Charakterystyczna dla materiału jest doskonała lejność, którą można dodatkowo modyfikować za pomocą odpowiednich dodatków, podobnie jak w przypadku zwykłych betonów. Dzięki temu możliwe jest dokładniejsze odwzorowanie kształtu elementu. Możliwe jest też uzyskanie różnych struktur powierzchni tworzywa, od gładkich do chropowatych oraz różnego zabarwienia [4].

4. Geopolimer z udziałem wełny mineralnej

Analizując budowę i sposób otrzymywania geopolimeru można zadać pytanie: czy jest możliwe wykonanie geopolimeru z surowców pozyskiwanych z rozbiórki obiektów budowlanych?

Wykonano badania, które dowiodły, że można tego dokonać, a idealnym do tego celu materiałem okazała się wełna mineralna.

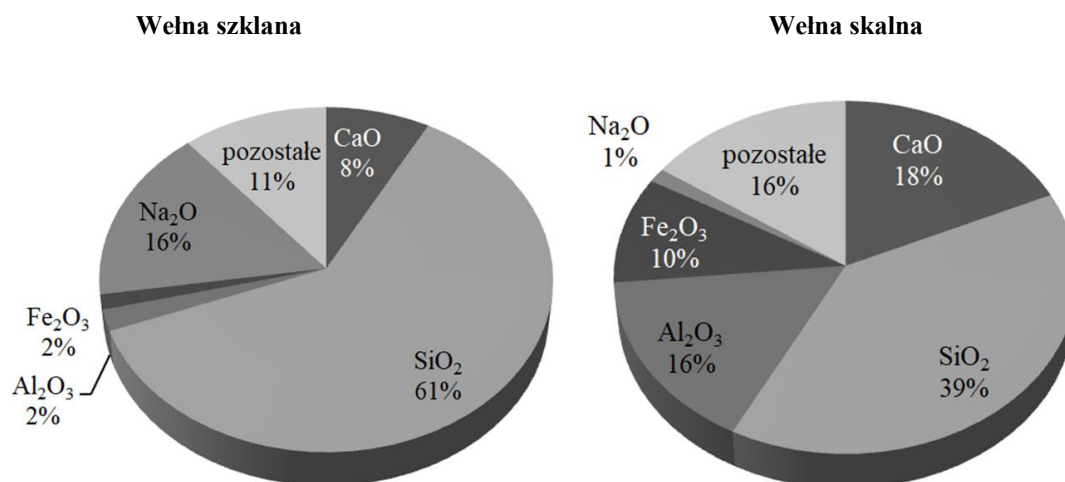
Rozróżnia się dwa rodzaje wełny mineralnej: szklaną i skalną. Mimo swojego podobieństwa różnią się składem chemicznym oraz właściwościami fizycznymi i mechanicznymi.

Wełna szklana jest wykonywana z piasku kwarcowego bądź stłuczki szklanej, pochodzącej z recyklingu. Takie surowce, pod wpływem bardzo wysokich temperatur, zostają rozwłóknione, a następnie otrzymane z tego procesu

włókna łączy się za pomocą żywicy. Wełna szklana charakteryzuje się wysoką zawartością tlenków krzemu i sodu oraz bardzo niską zawartością tlenków glinu i żelaza (rys. 4.1a).

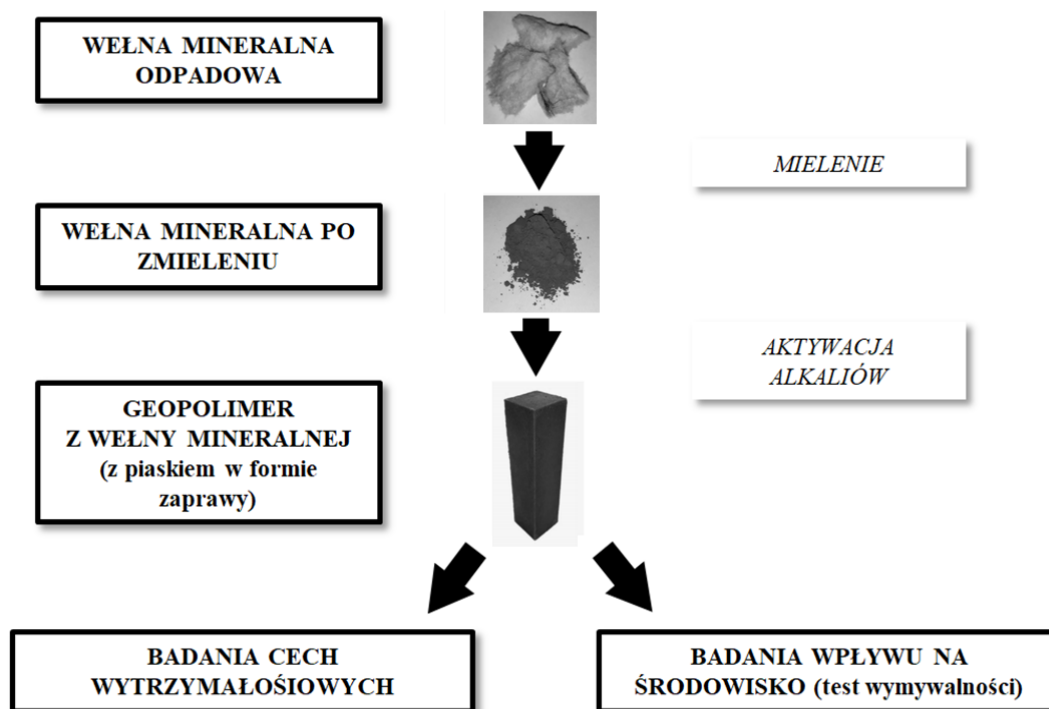
Wełna skalna jest wytwarzana w podobny sposób, co szklana, ale surowcem wykorzystywanym do jej produkcji jest gabbro, bazalt, dolomit, kruszywo wapienne lub brykiet mineralny, pochodzący z recyklingu.

Wełna skalna charakteryzuje się wysoką zawartością tlenków wapnia, glinu i żelaza oraz bardzo niską zawartością tlenków sodu (rys. 4.1b).



Rys. 4.1. Porównanie zawartości wybranych związków chemicznych w wełnie szklanej i skalnej wg [4]

Aby wykorzystać wełnę mineralną jako składnik geopolimeru, należy poddać ją procesowi mielenia (rys. 4.3.), a następnie przeprowadzić aktywację alkaliami. Powstały zaczyn można wymieszać z piaskiem i kruszywem grubym tworząc zaprawę lub beton. Wykonany element bada się pod kątem cech wytrzymałościowych oraz wpływu na środowisko (rys 4.2.).



Rys. 4.2. Schemat otrzymywania geopolimeru z użyciem wełny mineralnej

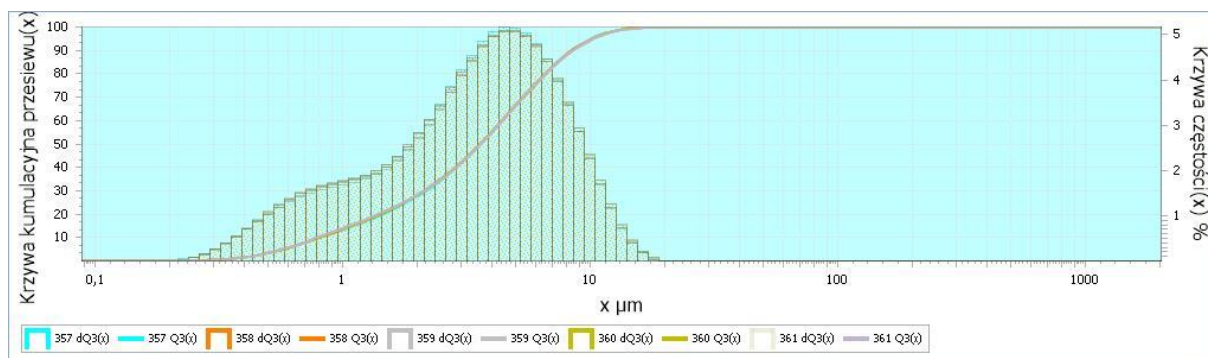
W ramach projektu PBL (Project Based Learning) pt.: „Politechnika Śląska jako Centrum Nowoczesnego Kształcenia opartego o badania i innowacje”, zostaną wykonane geopolimerowe beleczki, które w późniejszych etapach zostaną poddane testom wytrzymałości oraz wymywalności. Mają one na celu sprawdzenie przydatności geopolimerów do stosowania w budownictwie, w tym ich wpływu na środowisko naturalne.

Na początku prac projektowych dokonano wyboru rodzaju wełny, która stanie się głównym składnikiem geopolimeru. Po analizie zawartości procentowej poszczególnych związków chemicznych w obu rodzajach wełny (rys. 4.1.), a także składu alkaliów, zdecydowano się na wykorzystanie wełny szklanej, pozyskanej jako odpad poprodukcyjny. Taki rodzaj wełny najlepiej wchodzi w reakcję z alkaliami ze względu na dużą zawartość tlenków krzemu.

Na potrzeby badań laboratoryjnych wełna szklana została poddana procesowi mielenia przy użyciu planetarnego młynka kulkowego 4-stanowiskowego Pulverisette 5 firmy Fritsch (rys. 4.3.). W celu oceny wymaganego czasu mielenia oraz energii regulowaną prędkością obrotową prowadzono proces przez 5, 10 i 15 minut z prędkością obrotową 330 obr/min dla próbek 33 g wsadu przy 28 stalowych kulkach o średnicy 20 mm. Analiza przemiału pod względem morfologii w skaningowym mikroskopie elektronowym Supra 35 firmy Zeiss oraz wielkości cząstek z wykorzystaniem laserowego miernika wielkości cząstek Analysette 22 MicroTec plus firmy Fritsch wykazała, że zadawalające wyniki uzyskano po 15 minutach mielenia z w/w energią. Po wykonaniu tej czynności, przystąpiono do zbadania efektu mielenia. Na bazie wyników z laserowego miernika cząstek sporządzono rozkład wielkości cząstek wraz z krzywą kumulacyjną, z której wynika, że cząstki wełny szklanej mają zbliżoną średnicę do cząstek cementu, co oznacza, iż cel tego procesu został osiągnięty (rys. 4.4.).



Rys. 4.3. a) Planetarny młynek kulkowy 4-stanowiskowy Pulverisette 5 firmy Fritsch przygotowany do procesu mielenia; b) zmielona wełna szklana w mielniku (wyk. własne)



Rys. 4.4. Rozkład wielkości cząstek wraz z krzywą kumulacyjną zmielonej wełny szklanej

Test wymywalności, w wyniku którego powstaną wyciągi wodne z geopolimerów, zostanie przeprowadzony wg normy PN-EN 12457-2:2006. Na uzyskanych roztworach przeprowadzone zostaną badania chemiczne, które będą podstawą do oceny uciążliwości środowiskowej otrzymanego produktu. Wyciąg zostanie sporządzony przy stosunku cieczy do fazy stałej $L/S = 10 \text{ dm}^3/\text{kg}$ (test podstawowy). Ciecz wymywającą stanowić będzie woda destylowana o pH ok. 7 i przewodności elektrycznej właściwej ok. $61 \mu\text{S}/\text{cm}$. Następnie wyciąg będzie wytrząsany na wytrząsarce laboratoryjnej przez 24 godziny, po czym zostanie przefiltrowany. Analiza chemiczna wyciągów wodnych z geopolimerów będzie obejmować określenie pH roztworów oraz przewodności, zawartości chlorków, oznaczanie siarczanów (VI), oznaczanie zawartości sodu, wapnia, potasu, litu i baru oraz oznaczenie zawartości metali ciężkich. Możliwe będą też badania wielkości cząstek i ich morfologii z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego.

5. Podsumowanie

Budownictwo to gałąź przemysłu, która już od dawna odgrywa dużą rolę pod kątem rozwoju gospodarczego wielu państw na świecie. Niestety, w wyniku jego rozwoju, dochodzi do coraz większej degradacji środowiska naturalnego. Produkcja cementu portlandzkiego jako składnika betonu wymaga przemiału klinkieru a następnie wyprażenia go w wysokich temperaturach (ok. 1300°C), co skutkuje znaczną emisją dwutlenku węgla do atmosfery. Aby zmniejszyć obciążenie środowiska związane z działalnością budowlaną, w trosce o kolejne pokolenia, producenci wychodzą naprzeciw wprowadzając coraz to nowocześniejsze rozwiązania, korzystne z ekologicznego punktu widzenia.

Poza aspektem produkcyjnym, pojawia się także problem odpadów generowanych w pozostałych fazach cyklu życia obiektów budowlanych i materiałów, z których są wykonywane. Obecne regulacje prawne dotyczące zagospodarowania odpadów budowlanych, są niekorzystne dla środowiska jak również są mało ekonomicznym rozwiązaniem dla inwestorów.

Jednym z przykładów materiału odpadowego, który możemy wykorzystać przy produkcji geopolimeru jest wełna mineralna, będąca odpadem poprodukcyjnym bądź rozbiórkowym. Takie rozwiązanie znacznie redukuje problem emisji CO_2 – w fazie produkcyjnej, oraz jest sposobem na zagospodarowanie odpadu problematycznego pod kontem unieszkodliwiania.

Dodatkowo geopolimer charakteryzuje się parametrami wytrzymałościowymi porównywalnymi do betonu cementowego. Wykazuje nie tylko podobną wytrzymałość na ściskanie, ale również wysoką odporność na czynniki destrukcyjne, takie jak wysoka i niska temperatura oraz agresja chemiczna. Materiał ten, podobnie jak beton cementowy, można wykorzystać do druku 3D.

Podziękowanie

Projekt PBL pt.: „Politechnika Śląska, jako Centrum Nowoczesnego Kształcenia opartego o badania i innowacje” współfinansowany przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach projektu „Politechnika Śląska, jako Centrum Nowoczesnego Kształcenia opartego o badania i innowacje”

nr POWR03.05.00-00-Z098/17/00.

Literatura

- [1] M. Król, T. Błaszczński, Geopolimery w budownictwie; Izolacje 5/2013,
- [2] <https://pl.wikipedia.org/wiki/Geopolimer>, data dostępu: 10.2020
- [3] J. Mięka, Rozwiązania proekologiczne w zakresie produkcji – nowoczesne materiały kompozytowe przyjazne środowisku; Wydawnictwo PK; Kraków, 2014
- [4] J. Mięka, Nieorganiczne polimery glinokrzemianowe (geopolimery) – otrzymywanie, właściwości, przykłady zastosowania;
https://platforma.polsl.pl/rb/pluginfile.php/56393/mod_resource/content/1/Janusz_Miuka_-_Nieorganiczne_polimery_glinokrzemianowe.pdf, data dostępu: 10.2020
- [5] M. Król, T. Błaszczński, Ekobeton geopolimerowe; Materiały Budowlane; nr 495, 2013
- [6] R. Murat, Wełna mineralna skalna i szklana. Porównanie i zastosowanie dwóch rodzajów wełny mineralnej, <https://murator.com.pl/budowa/elewacja/czym-rozni-sie-welna-skalna-od-szklanej-aa-p5Zn-qwX1-w3c9.html>, data dostępu: 10.2020
- [7] E. Janowska-Renkas, A. Kaliciak, Properties of geopolymers from conventional fly ash activated at increased temperature with sodium hydroxide containing glass powder obtained from the recycling of waste glass; MATBUD'2020 – Scientific-Technical Conference: E-mobility, Sustainable Materials and Technologies; 14.10.2020
- [8] Juho Yliniem, Mineral wool waste-based geopolymers; IOP Conference Series: Earth and Environmental Science; Helsinki, 22.05.2019
- [9] B. Sarpata, Synteza materiałów aktywowanych alkalicznie na bazie popiołów lotnych; XXIII Konferencja Popioły z Energetyki; Zakopane, 20.10.2016

Wymywalność zanieczyszczeń z zaprawy cementowej wykonanej na bazie cement – odpad z oczyszczania gazów odlotowych

Monika Czop¹, Beata Łaźniewska-Piekarczyk², Daniel Salata³, Marta Siwiec⁴

¹Politechnika Śląska, adres email: Monika.Czop@polsl.pl

²Politechnika Śląska, adres email: Beata.Lazniewska-Piekarczyk@polsl.pl

³Politechnika Śląska, adres email: daniel.salata95@gmail.com

⁴Politechnika Śląska, adres email: martasiwiec110@gmail.com

Streszczenie

Odpad stały pochodzący z oczyszczania gazów odlotowych w procesie termicznego przekształcania odpadów komunalnych jest klasyfikowany jako odpad niebezpieczny. Jego zagospodarowanie stanowi obecnie duży problem. Jedną z metod bezpiecznego zagospodarowania takiego odpadu może być immobilizacja w matrycy zaczynu cementowego. Stosując proces immobilizacji można zredukować ilość związków uciążliwych dla środowiska. Taka forma zagospodarowania odpadu wpisuje się w zrównoważoną gospodarkę odpadami oraz obieg zamknięty.

W artykule zaprezentowano wyniki badań wymywalności zanieczyszczeń z odpadu stałego pochodzącego z procesu oczyszczania gazów odlotowych oraz z zaprojektowanych zapraw cementowych, w których 10, 20 i 30% masy cementu zastąpiono badanym odpadem z oczyszczania gazów odlotowych. Wymywalność chlorków została ograniczona w 97%, a metali ciężkich w 99%. Otrzymane wyniki potwierdzają skuteczność procesu immobilizacji odpadu niebezpiecznego w matrycy betonowej.

Słowa kluczowe: odpad, oczyszczanie gazów odlotowych, matryca cementowa, immobilizacja

Abstract

Solid waste from flue gas treatment in the process of thermal treatment of municipal waste is classified as hazardous waste. Its management is currently a big problem. One of the methods of safe management of such waste may be immobilization of the cement grout in the matrix. By using the immobilization process, the amount of compounds harmful to the environment can be reduced. This form of waste management is part of sustainable waste management and a closed cycle.

The article presents the results of research on the leachability of pollutants from solid derived waste from the waste gas treatment process and from designed cement mortars, in which 10, 20 and 30% of the cement mass was replaced with the tested waste from the treatment of flue gas. The leachability of chlorides was reduced by 97%, and for heavy metals by 99%. The obtained results confirm the effectiveness of the hazardous waste immobilization process in the concrete matrix.

Keywords: waste, waste gas treatment, cement matrix, immobilization

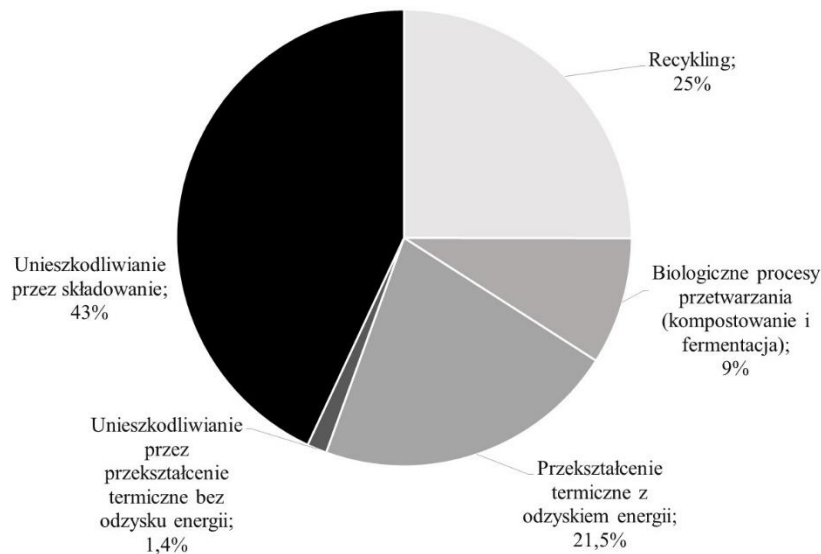
1. Wstęp

Gospodarowanie odpadami, w tym niebezpiecznymi, w Polsce jest uregulowane szeregiem aktów prawnych. Zgodnie z zapisami ustawy o odpadach [1], każde działanie związane z odpadami musi być zgodne z obowiązującą hierarchią postępowania z nimi, według której w pierwszej kolejności zaleca się zapobiegać ich powstawaniu. W kroku drugim odpady powinno się przygotować do ponownego użycia, następnie należy poddać je recyklingowi albo innym procesom odzysku, w tym odzyskowi energii. Ostatnim elementem hierarchii postępowania

z odpadami jest unieszkodliwianie np. poprzez deponowanie. Wymienione zasady postępowania z odpadami powinny uwzględniać zasadę bliskości, najlepszej dostępnej technologii (BAT) oraz zrównoważonego rozwoju.

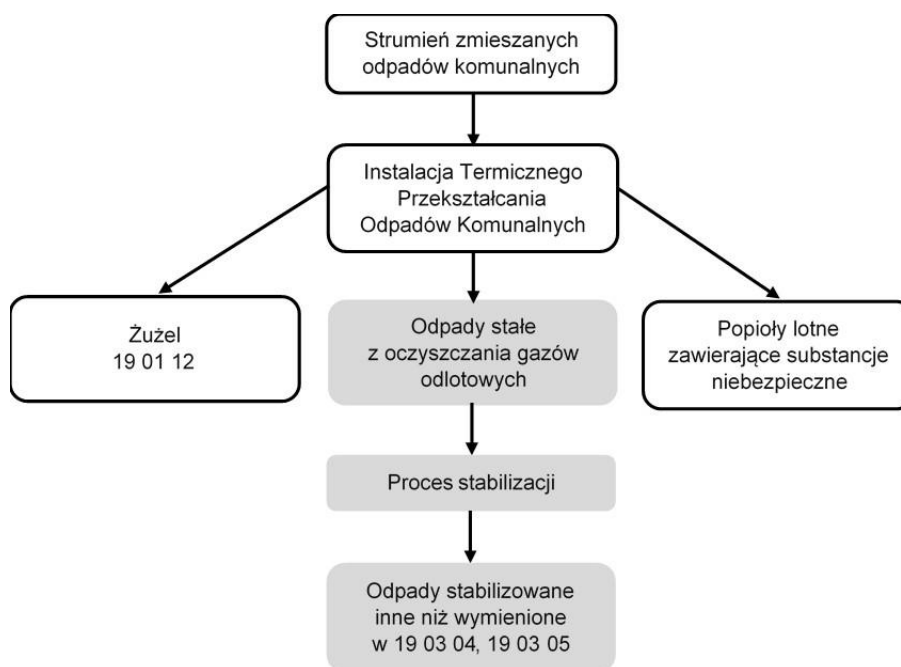
Według danych GUS-u w 2019 r. w Polsce zebrano 12,8 mln Mg odpadów komunalnych. Jest to wzrost o 2,1% w porównaniu do 2018 roku. Strumień zebranych odpadów komunalnych w 2019 r. został w 55,6% skierowany do odzysku (7087,0 tys. Mg), a 44,4% poddano procesom unieszkodliwiania. Na rysunku 1.1 przedstawiono procentowy udział poszczególnych procesów przetwarzania odpadów komunalnych w 2019 r. Należy podkreślić, że w 2019 r. udział odpadów komunalnych skierowanych na składowiska wyniósł 43,0%, co daje 5 487,2 tys. Mg. Zagospodarowanie odpadów może być realizowane za pomocą różnych metod, a każda metoda wpływa, w mniejszym lub większym stopniu, na środowisko przyrodnicze [2].

Jedną z metod przekształcania zmieszanych odpadów komunalnych jest termiczna degradacja w dedykowanych Instalacjach Termicznego Przekształcania Odpadów Komunalnych (ITPOK). Termiczne przekształcanie odpadów nie powinno być traktowane jako uzupełnienie recyklingu, ale może stanowić alternatywę dla składowania.



Rys. 1.1. Procesy przetwarzania odpadów komunalnych w Polsce w 2019 r. [2]

Przekształcanie termiczne z odzyskiem energii ma wiele zalet m.in. redukcja masy i objętości odpadów, produkcja energii cieplnej i/lub elektrycznej [3, 4]. Aktualnie w Polsce procedowany jest projekt ustawy o odpadach, który ma na celu umożliwienie budowy niewielkich lokalnych ITPOK, które jednocześnie będą pełnić rolę lokalnych ciepłowni. Pozytywną kwestią jest możliwość zagospodarowania frakcji palnej odpadów komunalnych w lokalnym systemie ciepłownictwa i energetyki. Wprowadzenie takiego rozwiązania będzie możliwe dzięki zniesieniu dotychczas obowiązującego limitu 30% udziału termicznego przekształcania odpadów komunalnych w stosunku do wytworzonych odpadów komunalnych. Procedowane rozwiązanie z jednej strony przyczyni się do optymalnego zagospodarowania frakcji palnej ale z drugiej strony przyczyni się do powstawania znaczących ilości odpadów wtórnych, w tym odpadów niebezpiecznych, które w obecnym systemie są wywożone do zagospodarowania poza granice państwa.



Rys. 1.2. Uproszczony schemat stabilizacji wybranych odpadów wtórnych z przekształcania termicznego

W wyniku prowadzenia procesu termicznego przekształcania odpadów komunalnych powstają odpady procesowe: żużel i popioły paleniskowe, pyły kotłowe i popioły lotne oraz stałe pozostałości z oczyszczania spalin (rys. 1.2). Część odpadów powstających w procesie termicznej degradacji jest klasyfikowana jako niebezpieczne. Odpady niebezpieczne stanowią duże zagrożenie ponieważ ich przedostanie się do środowiska przyrodniczego może zagrażać ludziom, zwierzętom oraz całym ekosystemom. Istotna dla bezpiecznego i właściwego zaklasyfikowania odpadów jest znajomość ich składu oraz właściwości fizykochemicznych [3, 4].

Jednym ze sposobów unieszkodliwiania odpadów, w tym odpadów niebezpiecznych, jest ich zestalenie/stabilizacja/immobilizacja w matrycy zaczynu cementowego. Celem procesu jest chemiczne przekształcenie odpadu, w taki sposób aby nie wymywały się z niego zanieczyszczenia, które mogą prowadzić do skażenia środowiska przyrodniczego. Właściwe zaprojektowanie procesu może wpłynąć na parametry fizyczne i w efekcie otrzymana się materiał o dobrej wytrzymałości mechanicznej, zmniejszenie nasiąkliwości, zwiększenie mrozoodporności itp. Stabilizacja odpadów prowadzona w oparciu o nowoczesne technologie jest procesem skutecznym i bezpiecznym dla otoczenia [5, 6].

W prowadzonych badaniach szczególną uwagę położono na aspekt środowiskowy związany z wprowadzeniem odpadu stałego z oczyszczania gazów odlotowych do matrycy cementowej. Celem procesu była immobilizacja odpadu niebezpiecznego w strukturę zaczynu cementowego, a rezultatem uzyskanie materiału, innego niż niebezpieczny, przeznaczonego do wykorzystania np. na składowisku odpadów komunalnych [5, 6].

2. Instalacja Termicznego Przekształcania Odpadów Komunalnych w Poznaniu

Instalacja Termicznego Przekształcania Odpadów Komunalnych (ITPOK) w Poznaniu przystosowana jest do przekształcania zmieszanych odpadów komunalnych, innych niż niebezpieczne. Roczna wydajność instalacji to ok. 210 000 Mg, przy wartości opałowej odpadów 8.4 MJ/kg. Instalacja wyposażona jest w 2 linie spalania o wydajności 13,5 Mg/h. Moc cieplna instalacji wynosi 34 MWt, a moc elektryczna 15 MWe [7].

System oczyszczania gazów powstających w procesie termicznego przekształcania odpadów jest wieloetapowy. System oczyszczania gazów to niewrażliwy element całego procesu. Zanieczyszczenia są ograniczane poprzez zastosowanie odpowiednich urządzeń i technologii oraz poprzez odpowiednie i stabilne prowadzenie procesu. Skuteczność zastosowanych metod oczyszczania gazów odlotowych szacuje się na poziomi 99% [7].

W procesie termicznego przekształcania odpadów powstają pozostałości poprocesowe takiej jak: żużle, popioły lotne i odpady stałe z oczyszczania gazów odlotowych. Na terenie instalacji odzyskuje się z żużli metale żelazne i nieżelazne. Pozostała frakcja żużli zostaje poddawana sezonowaniu. Natomiast popioły i odpady stałe z oczyszczania gazów odlotowych są przekazywane do zagospodarowania firmie zewnętrznej [7].

3. Materiały do badań

Materiałem, który posłużył do wykonania badań, był odpad stały powstający w procesie oczyszczania gazów odlotowych, oznaczony dalej w pracy jako OS. Odpad pochodził z Instalacji Termicznego Przekształcania Odpadów Komunalnych (ITPOK) w Poznaniu. Zgodnie z Katalogiem Odpadów [8] badany materiał charakteryzuje się kodem 19 01 07* - Odpady stałe z oczyszczania gazów odlotowych. Jest to odpad niebezpieczny. Badany odpad był barwy jasno szarej, o drażniącym, ostrym zapachu (Rys.3.1a). Cechował się różnorodnym uziarnieniem. Odpad powstaje w procesie oczyszczania gazów odlotowych, aktualnie jest unieszkodliwiany poprzez składowanie w nieaktywnych kopalniach soli, potasu i magnezu, w Niemczech. Jest to metoda kosztowna.

Drugim materiałem użytym do badań był cement portlandzki CEM I 42.5R, oznaczony dalej w pracy jako CEM I (Rys.3.1b). Głównym składnikiem cementu portlandzkiego CEM I jest klinkier portlandzki ($\geq 95\%$). Jest to materiał będący produktem spiekania mieszaniny surowców, której podstawowymi składnikami chemicznymi są cztery tlenki: tlenek wapnia, tlenek krzemu, tlenek glinu i tlenek żelaza.

Przedmiot badań stanowiły cztery zaprojektowane zaprawy cementowe, które powstały z połączenia cementu, piasku normowanego i wody, rozrobionych w odpowiednich proporcjach:

- 0 – zaprawa cementowa (100% CEM I); zaprawa wg PN-EN 196-1 [9] woda/cement = 0.5, cement: CEM I 42,5 R, piasek naturalny, zgodny z normą PN-EN 196-1 [9].
- 1 – zaprawa cementowa z 10% dodatkiem odpadu z oczyszczania gazów odlotowych (CEM I + 10% OS),
- – zaprawa cementowa z 20% dodatkiem odpadu z oczyszczania gazów odlotowych (CEM I + 20% OS),
- – zaprawa cementowa z 30% dodatkiem odpadu z oczyszczania gazów odlotowych (CEM I + 30% OS).

Zaprawa cementowa bez dodatku odpadu stanowiła matrycę odniesienia. Przygotowane zaprawy cementowe dojrzewały w warunkach laboratoryjnych przez 28 dni (Rys. 3.2).

a)



b)



Rys. 3.1. Materiały użyte do badań, a) odpady z oczyszczania gazów odlotowych, b) cement portlandzki – CEM I (wyk. M. Czop).

Test wymywalności na monolitycznych oraz rozkruszonych zaprawach cementowych przeprowadzono po 28 dniach od wytworzenia. Celem pracy było sprawdzenie możliwości wykorzystania matrycy cementowej do immobilizacji odpadów niebezpiecznych powstających w procesie oczyszczania gazów odlotowych.

a)



b)



Rys. 3.2. Zaprawa cementowa, a) w dniu rozformowania, b) w czasie dojrzewania (wyk. M. Czop).

4. Metodyka badań

Plan badań obejmował następujące etapy:

- sporządzenie wyciągu wodnym z CEM I oraz z odpadu pochodzącego z oczyszczania gazów odlotowych,
- sporządzenie wyciągów wodnych z monolitycznych zapraw po 28 dniach dojrzewania i wykonanie badań chemicznych oraz ocena stopnia immobilizacji zanieczyszczeń,
- sporządzenie wyciągów wodnych z rozkruszonych zapraw po 28 dniach dojrzewania i wykonanie badań chemicznych oraz ocena stopnia immobilizacji zanieczyszczeń.

Wykonanie wyciągów wodnych z CEM I oraz odpadu z oczyszczania gazów odlotowych przeprowadzono wg. obowiązującej normy. Z pobranych materiałów o masie 2 kg przygotowano reprezentatywną próbkę laboratoryjną. W celu analizy badane odpady przesiano przez sita o rozmiarze oczek 2 mm, z tak przygotowanej próbki, sporządzono wyciąg wodny przy stosunku cieczy do fazy stałej $L/S = 10 \text{ dm}^3/\text{kg}$ (test podstawowy) [10]. Ciecz wmywającą stanowiła woda destylowana o pH 7,1 i przewodności elektrycznej właściwej $61,18 \mu\text{S}/\text{cm}$. Następnie wyciąg wytrząsano na wytrząsarce laboratoryjnej przez 24 godziny, po czym otrzymaną zawiesinę przefiltrowano [10].

W identyczny sposób przygotowano wyciągi wodne dla zapraw cementowych (po 28 dniach dojrzewania) monolitycznych i rozdrobnionych.

Analiza wyciągów wodnych z badanych materiałów obejmowała następujące oznaczenia:

- pH roztworów oraz przewodność oznaczano z wykorzystaniem aparatu Elmetron CPC-501 [11].
- Zawartość węgla organicznego oznaczono korzystając z analizatora Vario TOC Cube firmy Elementar [12].
- Zawartości chlorków oznaczono metodą Mohra z zastosowaniem azotanu (V) srebra jako odczynnika miareczkującego i chromianu(VI) potasu, jako wskaźnika [13].
- Oznaczenie siarczanów(VI) przeprowadzono metodą grawimetryczną z chlorkiem baru [14].
- Oznaczenie fosforanów [15].
- Oznaczenie zawartości sodu, wapnia, potasu, litu i baru w wyciągach wodnych z popiołów i betonów określono metodą emisyjnej spektrometrii płomieniowej [16].
- Do oceny zawartości metali ciężkich w wyciągu wodnym zastosowano spektrometr masowy z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP MS) firmy Perkin Elmer [17].

5. Wyniki badań

W tabeli 5.1 zaprezentowano wyniki testu wymywalności materiałów wchodzących w skład zaprojektowanej zaprawy cementowej. Poziom wymywalności substancji uciążliwych dla środowiska z badanych materiałów odniesiono do wartości dopuszczalnych przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi [18]. Analizowane wyciągi wodne charakteryzowały się silnie zasadowym odczynem, powyżej 12. Analizowany odpad z oczyszczania gazów odlotowych (OS) może stanowić uciążliwość dla środowiska przyrodniczego ze względu na wysoką zawartość soli, głównie soli chlorków i siarczanów. Wymywalność chlorków z OS była na poziomie 9,16 g/dm³, natomiast siarczanów była rzędu 0,82 g/dm³. Wymywalność chlorków w OS przekroczyła dopuszczalny poziom dla składowania na składowiskach odpadów niebezpiecznych. Poziom wymywalności siarczanów z OS był wysoki ale nie przekraczał dopuszczalnych norm. Unieszkodliwianie OS w formie pierwotnej jest trudne ze względu na dużą pylistość oraz niebezpieczne dla środowiska i ludzi.

Tab. 5.1. Wymywalność wybranych zanieczyszczeń z badanych materiałów

Parametr	Symbol	Jednostka	CEM I	OS	Wartości dopuszczalne wg [18]
Odczyn	pH		12,8	12,2	6,5 - 9
Węgiel ogólny	OW	mg/dm ³	53,57	157,85	-
Węgiel ogólny organiczny	OWO		2,82	157,85	30
Węgiel ogólny nieorganiczny	OWN		56,39	p.o.*	-
Sód	Na		194,70	1338,33	800
Potas	K		394,85	1689,83	80
Wapń	Ca		204,55	2499,5	
Lit	Li		1,60	11,00	
Bar	Ba		81,32	546,17	2
Chlorki	Cl ⁻		152,06	9158,40	1000
Siarczany	SO ₄ ²⁻		617,58	820,00	500

*p.o – poniżej progu oznaczalności

W ramach badań zaprojektowano i wytworzono zaprawy cementowe z 10, 20 i 30% dodatkiem odpadu z oczyszczania gazów odlotowych. Wytworzone zaprawy dojrzewały przez 28 dni w warunkach laboratoryjnych, po tym czasie sporządzono z nich wyciągi wodne. Poziom wymywalności zanieczyszczeń z zapraw cementowych z różnym dodatkiem odpadu będącym odpadami niebezpiecznymi mógł być związany z postacią, w jakiej zaprawa występuje (forma monolitu lub rozdrobniona). Forma zaprawy mogła przekładać się na uciążliwość środowiskową. W tabeli 5.2 zaprezentowano zakres badań oraz kryteria dopuszczenia odpadów do składowania na składowiskach odpadów: obojętnych, innych niż niebezpieczne i obojętne oraz niebezpiecznych [19].

Tab. 5.2. Dopuszczalne graniczne wartości wymywania wyznacza się przy stosunku cieczy do fazy stałej 10 l/kg (test podstawowy)[19]

Parametr	Symbol	Do składowania na składowisku odpadów, mg/kg suchej masy		
		obojętnych	innych niż niebezpieczne i obojętne	niebezpiecznych
pH	pH	-	min. 6	-
Rozpuszczony węgiel organiczny	DOC	30 000	-	-
Chlorki	Cl ⁻	800	15 000	25 000
Siarczany	SO ₄ ²⁻	1000	20 000	50 000
Stałe związki rozpuszczone	TDS	4 000	60 000	100 000

Arsen	As	0,5	2	25
Bar	Ba	20	100	300
Cynk	Zn	4	50	200
Miedź	Cu	2	50	100
Ołów	Pb	0,5	10	50
Kadm	Cd	0,04	1	5
Chrom	Cr	0,5	10	70
Nikiel	Ni	0,4	10	40
Rtęć	Hg	0,01	0,2	2
Molibden	Mo	0,5	10	30
Antymon	Sb	0,06	0,7	5
Selen	Se	0,1	0,5	7

Tab. 5.3. Wymywalność wybranych zanieczyszczeń z monolitycznych zapraw cementowych

Parametr	Symbol	Jednostka	CEM I	CEM I + 10% OS	CEM I + 20% OS	CEM I + 30% OS
Odczyn	pH		8,9	9,7	9,7	11,0
Sód	Na	mg/kg	0,31	80,10	81,40	3,10
Potas	K		0,36	54,63	24,73	3,30
Wapń	Ca		0,50	128,87	147,20	21,90
Lit	Li		p.o	1,00	1,10	0,10
Bar	Ba		p.o	2,67	2,63	2,40
Fosforany	PO ⁴⁻		2,03	2,18	2,05	4,70
Magnez	Mg		p.o*	p.o*	p.o*	p.o*
Chlorki	Cl ⁻		16,13	115,20	115,20	1267,20
Siarczany	SO ₄ ²⁻		63,35	160,00	210,00	1066,00

*p.o – poniżej progu oznaczalności

W tabeli 5.3 przedstawiono wymywalność wybranych zanieczyszczeń z monolitycznych zapraw cementowych. Wartość odczynu (pH) wzrasta do 11 w zaprawie z 30% dodatkiem odpadu. Wysoka wartość pH wskazywać może na dużą immobilizację metali ciężkich oraz soli chlorków i siarczanów. Wymywalność soli chlorków i siarczanów nie przekracza dopuszczanych poziomów dla składowania odpadów na składowiskach odpadów obojętnych dla zapraw cementowych z 10 i 20% dodatkiem OS. Natomiast dla zapraw cementowej z 30% dodatkiem OS wymywalność soli chlorków i siarczanów jest wyższa, ale nie przekracza dopuszczalnego poziomu dla składowisk innych niż niebezpieczne i obojętne. Można powiedzieć, że odpad stały z oczyszczania gazów odlotowych podany procesowi immobilizacji w matrycy cementowej nie jest uciążliwy dla środowiska.

W toku przeprowadzonych badań poddano działaniu cieczy wymywającej także rozdrobnione zaprawy cementowe. W tabeli 5.4 pokazano zawartości wybranych zanieczyszczeń w wyciągach wodnych z rozkruszonych zapraw po 28 dniach ich dojrzewania. Wymywalność soli chlorków i siarczanów w rozdrobnionych zaprawach znacznie wzrosła w odniesieniu do formy monolitycznej. Wymywalność chlorków nie przekracza dopuszczalnych poziomów dla składowania odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne. Wymywalność siarczanów z rozdrobnionych zapraw cementowych z 10 i 20% dodatkiem OS nie przekracza norm dla składowisk obojętnych, natomiast 30% dodatek OS w zaprawie spełniał normy dla składowisk innych niż niebezpieczne i obojętne. Wysokim stopniem wymywalności cechował się bar, w przypadku rozdrobnionych zapraw cementowych z 20 i 30% dodatkiem OS był on na poziomie 72 - 77 mg/kg. Zawartość ta nie przekroczyła dopuszczalnych wartości dla składowania na składowiskach innych niż niebezpieczne i obojętne.

Tab. 5.4. Wymywalność wybranych zanieczyszczeń z rozdrobnionych zapraw cementowych

Parametr	Symbol	Jednostka	CEM I	CEM I + 10% OS	CEM I + 20% OS	CEM I + 30% OS
Odczyn	pH		11,7	11,7	11,2	12,7
Sód	Na	mg/kg	9,44	244,87	226,43	120,00
Potas	K		29,91	275,67	109,63	130,20
Wapń	Ca		59,04	516,73	700,03	1054,70
Lit	Li		0,28	2,53	2,77	3,70
Bar	Ba		9,82	11,70	72,80	77,60
Fosforany	PO ⁴⁻		p.o*	1,75	1,05	59,00
Magnez	Mg		p.o*	p.o*	p.o*	p.o*
Chlorki	Cl ⁻		119,81	1428,48	1451,52	2027,50
Siarczany	SO ₄ ²⁻		280,00	870,00	940,00	2700,00

*p.o – poniżej progu oznaczalności

Uzyskane stężenia metali ciężkich (Cu, Cd, Pb, Cr, Mn, Fe, Zn, Ni, Co) w wyciągach wodnych porównano z dopuszczalnymi zawartościami dla odpadów przeznaczonych do składowania na składowiskach odpadów obojętnych, innych niż niebezpieczne i obojętne oraz niebezpiecznych. Warto podkreślić, że żadna zawartość metali ciężkich wymywanych z monolitycznych i rozkruszonych zapraw cementowych z 10, 20 i 30% dodatkiem OS nie przekroczyła dopuszczalnych wartości do składowania dla rozpatrywanych przypadków.

6. Podsumowanie

Celem nowoczesnej gospodarki odpadami, a w szczególności odpadami niebezpiecznymi, jest zmniejszenie ilości ich powstawania przez wprowadzanie technologii bezodpadowych lub generujących minimalne ilości odpadów. W sytuacji gdy nie jest to możliwe priorytetem jest poszukiwanie metody przetwarzania tego rodzaju odpadów w sposób jak najmniej uciążliwy dla środowiska przyrodniczego i zdrowia ludzi. Procesy przetwarzania odpadów niebezpiecznych powinny być zgodne z najlepszymi dostępnymi technikami oraz przepisami prawa, przy jednoczesnym zachowaniu opłacalności.

Wymywalność jest jednym z kryteriów oceny ekologicznej i warunkiem dopuszczenia do składowania odpadu na składowiskach danego typu. Badane odpady stałe z oczyszczania gazów odlotowych są uciążliwe dla środowiska. Potwierdzają to uzyskane wyniki analiz. Odpad charakteryzował się wysoką wymywalnością siarczanów, chlorków, potasu, sodu, cynku, miedzi i ołowiu. Należy podkreślić, że unieszkodliwienie go w postaci stałej jest niemożliwe ze względu na jego wysoką pylistość. Stabilizacja odpadu z oczyszczania gazów odlotowych w matrycy betonowej jest rozwiązaniem ograniczającym ujemny wpływ na środowisko oraz ekonomicznie uzasadnionym. Otrzymane rezultaty potwierdziły, że proces immobilizacji odpadu poprzez matrycę cementową jest skuteczny i zdecydowanie redukuje poziom uciążliwości odpadu. Wymywalność chlorków w monolitycznej matrycy cementowej została ograniczona w 88%, w formie rozkruszonej 70%. Natomiast wymywalność siarczanów w monolitycznej matrycy cementowej została ograniczona w 87%, w formie rozkruszonej 67%. Wymywalność metali ciężkich w obu rozpatrywanych przypadkach ograniczono w 99%. Wykonane badania i analizy pozwalają stwierdzić, że immobilizacja odpadu z oczyszczania gazów odlotowych w zaprawie cementowej skutecznie obniżyła uciążliwość środowiskową.

Wprowadzenie odpadu z oczyszczania gazów odlotowych do matrycy betonowej można uznać za technikę atrakcyjną ekonomicznie gdyż wymaga użycia prostego sprzętu i charakteryzuje się niskim kosztem inwestycyjnym (betoniarki, silosy, pompy, itp.) oraz operacyjnym. W większości przypadków stałe odpady z oczyszczania gazów odlotowych można dostarczać do istniejących już zakładów. Jest to rozwiązanie również pożądane jeżeli chodzi o aspekt środowiskowy. Zaprawę cementową z wbudowanym w jej strukturę odpadem można wykorzystać jako pełnowartościowy i bezpieczny produkt dla środowiska. Zaprawa cementowa po dodaniu kruszywa grubego, w tym odpadowego może zostać wykorzystane na obiektach infrastruktury należącej do sektora

gospodarki odpadami (np. składowiskach). Nie może natomiast taki beton stanowić materiału konstrukcyjnego z uwagi na zbyt dużą zawartość chloru w odpadzie. Jest to możliwe po odpowiednim przygotowaniu odpadu.

Literatura

- [1] Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz. U. 2013 poz. 21).
- [2] Główny Urząd Statystyczny. Ochrona środowiska 2020, dostęp z dnia 30.11.2020, <https://stat.gov.pl/obszary-tematyczne/srodowisko-energia/srodowisko/ochrona-srodowiska-2020,1,21.html>.
- [3] Czop M., Łaźniewska-Piekarczyk B. Use of slag from the combustion of solid municipal waste as a partial replacement of cement in mortar and concrete. *Materials* 2020, 13, 7, 1-20.
- [4] Czop M., Łaźniewska-Piekarczyk B. Evaluation of the leachability of contaminations of fly ash and bottom ash from the combustion of solid municipal waste before and after stabilization process. *Sustainability* 2019, 11, 19, 1-16.
- [5] Fengler M., Stabilizacja i zestalanie (immobilizacja) odpadów niebezpiecznych ze spalarni odpadów komunalnych w technologii „Geodur”, *Piece przemysłowe & Kotły* 2012, 11 -12, 38 - 44.
- [6] Czop M., Łaźniewska-Piekarczyk B., Piec L., Poranek N., Sylwa M. Impact of immobilization on the leachability of the pollutants from the concrete matrix made on the basis of concrete dust from the flue gas treatment. 19th SGEM International Multidisciplinary Scientific GeoConference EXPO Proceedings. Section Ecology and Environmental Protection. Albena. Bułgaria. 28 June - 7 July 2019.
- [7] ITPOK Poznań, <https://www.suez-zielonaenergia.pl>.
- [8] Rozporządzenie Ministra Klimatu z dnia 2 stycznia 2020 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz.U. 2020 poz. 10).
- [9] PN-EN 196-1 – Metody badania cementu. Część 1: Oznaczanie wytrzymałości.
- [10] 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).
- [11] PN-EN ISO 10523:2012 - Oznaczanie pH.
- [12] PN-EN 1484:1999 - Wytyczne oznaczenia ogólnego węgla organicznego (OWO) i rozpuszczonego węgla organicznego (RWO).
- [13] PN-ISO 9297:1994 - Oznaczanie chlorków. Metoda miareczkowania azotanem srebra w obecności chromianu jako wskaźnika (Metoda Mohra).
- [14] PN-ISO 9280:2002 - Oznaczanie siarczanów(VI). Metoda grawimetryczna z chlorkiem baru.
- [15] PN-EN ISO 6878:2006 - Oznaczanie fosforu. Metoda spektrometryczna z molibdenianem amonu.
- [16] PN-ISO 9964-3:1994 - Determination of sodium, potassium, calcium, lithium and bar by flame photometry.
- [17] PN-EN ISO 15586:2005 - Determination of trace elements by atomic absorption spectrometry.
- [18] 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).
- [19] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach (Dz.U. 2015 poz. 1277).

Analiza wysokokalorycznych odpadów komunalnych oraz możliwość wpływu pandemii wirusa SARS-CoV-2 na branżę odpadowo-cementową.

Nikolina Poranek¹, Beata Łażniewska-Piekarczyk², Nicola Oleksza³, Bartosz Kutypa⁴, Paweł Jakimowicz⁵

¹Politechnika Śląska, adres email: nikolina.poranek@polsl.pl

²Politechnika Śląska, adres email: beata.lazniewska@polsl.pl

³Politechnika Śląska, adres email: nicola.oleksza@gmail.com

⁴Politechnika Śląska, adres email: bartek.kutypa@gmail.com

⁵Politechnika Śląska, Wydział Organizacji i Zarządzania

Streszczenie

W artykule przedstawiono zasadę działania instalacji do wytwarzania paliw z odpadów, zasadę działania cementowni oraz wyniki fizykochemiczne paliwa z odpadów. Ponadto przeanalizowano wpływ wirusa SARS-CoV-2 na branżę odpadowo-cementową. Analiza różnych rynków przedstawia związki przyczynowo skutkowe w łańcuchu dostaw materiałów. Analizowany proces zaczęto od odpadów, z których wytwarza się paliwo z odpadów, przez cementownie, gdzie przetwarzają się termicznie RDF, po odbiorcę cementu (rynek budowlany). Branża paliw alternatywnych jest kluczowa w nadchodzącej transformacji energetycznej, przez co należy zwracać szczególną uwagę na możliwe zagrożenia i wahania rynku. Powiązania międzybranżowe stanowią istotny element w funkcjonowaniu całej gospodarki ponieważ pomimo braku zmiany wymagań cementowni do przyjmowanego paliwa, zmiana jakościowa odpadów może mieć odbicie w składzie cementu. Zauważono jednak elastyczność instalacji do wytwarzania paliwa z odpadów podczas pandemii SARS-CoV-2 oraz odporność na utrudnienia w funkcjonowaniu przez branżę cementowej.

Słowa kluczowe: paliwa z odpadów, COVID-19, cementownie, gospodarka odpadami

Abstract

The article introduced the principle of the installation for the production of fuel from waste, the operation of cement plant and the physicochemical results of fuel from waste. Furthermore, the impact of SARS-CoV-2 virus on the waste and cement industry was analyzed. The analysis of the different markets shows the cause and effect relationships in the material supply chain. The analyzed proces started with waste which are used to produce fuel from waste, through cement plants, where is thermally processed to the recipient of cement (construction market). The alternative fuels industry is key in the upcoming energy transformation, so special attention should be paid to possible threats and market fluctuations. Inter-branch connections are an important element in the functioning of the entire economy because despite the lack of changes in the requirements of the cement plant received fuel, the qualitative change in waste may be reflected in cement composition. However, flexibility of installations for producing fuel from waste during the SARS-CoV-2 pandemic and resistance to the disruptions in the functioning of the cement industry were noted.

Keywords: waste fuels, COVID-19, cement plants, waste management

1. Wstęp

Gospodarka odpadami komunalnymi jest narażona na styczność z bakteriami, wirusami i patogenami w charakterze ciągłym. Pracownicy operacyjni są wyposażeni w odpowiednie ubrania oraz narzędzia, które chronią ich zdrowie i spełniają normy BHP. Pomimo codziennego kontaktu i pewnego rodzaju wypracowanych procedur oraz środków zapobiegawczych, branża gospodarki odpadami, której fundamentem są ludzie jest narażona na nowy rodzaj zagrożenia, jakim jest koronawirus SARS-CoV-2 wywołujący chorobę COVID-19. Obecnie stosowane ubrania robocze oraz higienizacja zakładów nie jest w stanie w 100% zapobiec zarażeniom, co

przekłada się na wiele trudności związanych m.in. z organizacją pracy. Na zakładach i instalacjach został wprowadzony podział na brygady oraz przerwy techniczne, w celu możliwości wymiany grup pracowników, aby wykluczyć możliwość zamknięcia całego obiektu w przypadku wykrycia COVID-19 u chociażby jednego pracownika [1].

Kolejną zmianą jaką spowodowała pandemia COVID-19 dla gospodarki odpadami była dostępność, ilość i rodzaj odpadów pojawiających się na rynku. Odpady komunalne zaczęto produkować w miejscach zamieszkania z powodu pracy zdalnej, odbywającej się kwarantanny oraz lockdownu, a przestój fabryk spowodował mniej dostępnego surowca, z którego produkowane jest np. paliwo z odpadów [2].

Z trwającej około rok pandemii wynika, że branża gospodarki odpadami jest szczególnie wrażliwa na wpływ potencjalnych epidemii, a jej zastój w konsekwencji może prowadzić do kolejnych zagrożeń sanitarnych oraz epidemiologicznych. Pandemia Covid-19 zaburzyła utrwalone w jej ramach powiązania kooperacyjne. Dotychczasowe sieci przedsiębiorczości technologicznej uległy zaburzeniu wskutek nieoczekiwanych wyzwań będących skutkiem pandemii Covid-19. Przykładowe wyzwania obejmują następujące obszary:

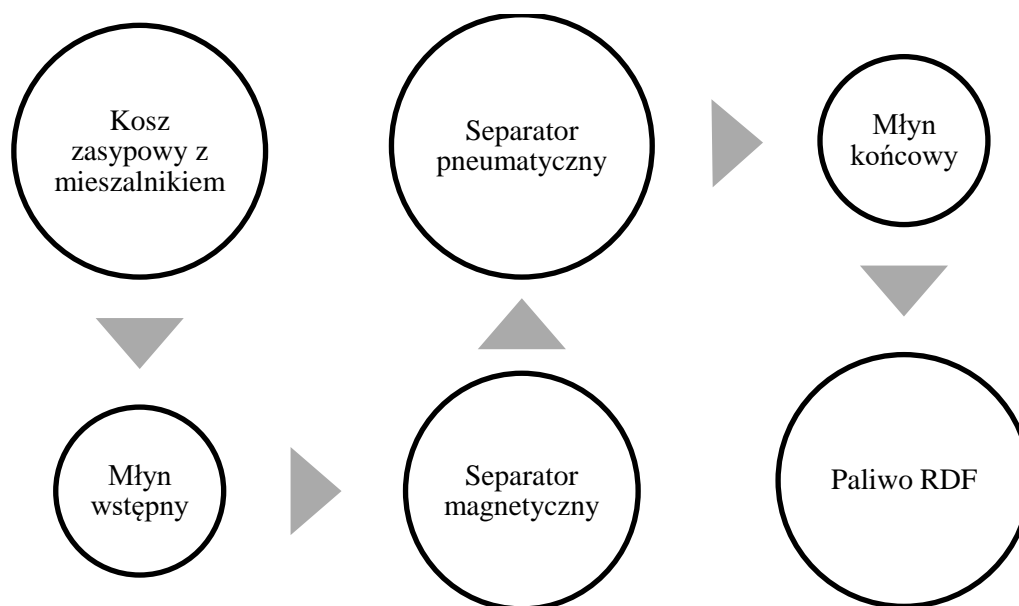
- (a) technologiczny, związany np. z potrzebą wdrożenia nowych technologii dezynfekcji odpadów lub ochrony pracowników operacyjnych;
- (b) ekonomiczny, obejmujących np. wahania popytowe i podażowe na rynku cementowni jako ważnych odbiorców branży;
- (c) prawny, polegający np. na braku regulacji dotyczących wydzielania strumienia odpadów komunalnych mogących być nośnikiem Covid-19. Wyzwania te z jednej strony tworzą zagrożenia dla rozwoju branży, natomiast z drugiej strony stanowią potencjał dla rozwoju przedsiębiorczości technologicznej, w tym nowych przedsięwzięć badawczo-rozwojowych.

Sytuacja gospodarki odpadami po roku trwania pandemii jest dość stabilna w porównaniu do dnia wybuchu epidemii. Zostały określone przepisy przez Ministerstwo Klimatu i Głównego Inspektora Sanitarnego, które zawarto w Ustawie z dnia 31 marca 2020r. o zmianie Ustawy o szczególnych rozwiązaniach związanych z zapobieganiem i zwalczaniem COVID-19, innych chorób zakaźnych oraz wywołanych nimi sytuacji kryzysowych. Ministerstwo Klimatu i Główny Inspektor Sanitarny zalecili stosowanie praktyk prewencyjnych jakimi są np. wypełnienie zaleceń dotyczących dezynfekcji i szczelności worków. Osoby posiadające kontakt z odpadami powinni stosować się do regulacji ustanowionych w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 22 kwietnia 2005r. ws. szkodliwych czynników biologicznych dla zdrowia w środowisku pracy oraz ochrony zdrowia pracowników zawodowo narażonych na te czynniki oraz Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 16 czerwca 2009r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy przy gospodarowaniu odpadami komunalnymi [3].

2. Rynek waste-to-energy

Odpady w idei Gospodarki o Obiegu Zamkniętym i Zrównoważonego Rozwoju (ZR) są nośnikiem surowcem, który potrzebuje odpowiednich technologii, aby zostać zawróconym do obiegu. Strumień, który nie nadaje się do recyklingu z powodu np. złej jakości czy zabrudzenia, a posiada wysoką kaloryczność nadaje się do termicznego przekształcenia. Proces ten jest ostatnim etapem w hierarchii postępowania z odpadami [4], [5].

Odpady resztkowe głównie spala się bezpośrednio w ITPOK (Instalacja Termicznego Przekształcania Odpadów Komunalnych), natomiast odpady palne przetworzone na paliwo z odpadów w cementowniach. Na Rys. 2.1 przedstawiono schemat instalacji do produkcji paliwa z odpadów. Początek procesu następuje w koszu zasypowym, w którym ma miejsce wstępne mieszanie odpadu. W dalszej części produkcji odpady są mielone na mniejsze frakcje oraz za pomocą separatorów oddziela się elementy metali, a także cięższe elementy odpadów od lżejszych, takich jak folia czy papier. Po selekcji odpady trafiają do młyna końcowego w celu uzyskania frakcji o wielkości około 30-40 mm. Linie produkcyjne mogą się od siebie różnić, zwłaszcza, ze względu na charakter produkowanego paliwa. Zależnie od przedsiębiorstwa oraz rodzaju przyjmowanych odpadów mogą one wymagać dodatkowych urządzeń takich jak rozdrabniarki, separatory bębnowe, kaskadowe oraz suszarki. Rysunek 2.1 przedstawia schemat instalacji do przetwarzania odpadów na paliwo RDF [6].



Rys. 2.1. Schemat instalacji do wytwarzania RDF.

2.1 RDF – paliwo z odpadów: opis i charakterystyka

Paliwami alternatywnymi nazywa się wyselekcjonowane, palne frakcje odpadów, o określonych parametrach jakościowych, które mogą być termicznie przekształcane. W największym stopniu należą do nich produkty biomasy i jej pochodnych w postaci ciekłej (biodiesel, bioetanol), gazowej (biogaz) oraz stałej (słoma, drewno, osady ściekowe, odpady organiczne). Są jednymi z rodzajów paliw formowanych, którymi określa się palne substancje przeznaczone na potrzeby realizacji procesów termicznych. Wytwarzane są na podstawie różnych przemian materiałów nadających się do przetworzenia poprzez procesy fizyczno-chemiczne, biologiczne czy też termiczne. Wśród produktów przekształcania odpadów wyróżnia się te pochodzenia komunalnego, przemysłowego oraz medycznego i innych odpadów niebezpiecznych [7], [8]. Ustawowa klasyfikacja paliw wtórnych określa ich usytuowanie w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów (Poz. 1923), któremu przypisany jest kod „19 12 10” (odpady palne) [9]. Na rysunku 2.2 przedstawiono badany RDF.



Rys. 2.2 RDF – paliwo z odpadów komunalnych

Procesy związane z każdą aktywnością w sferze paliw alternatywnych zachodzą w dedykowanych zakładach i instalacjach, których funkcjonowanie jest regulowane prawnie. Jednymi z nich są Instalacje Komunalne (dawniej Regionalne Instalacje Przekształcania Odpadów Komunalnych - Dz. U. 2019 poz. 1579) [10]. Wedle obecnych przepisów zakłady te są zdolne do przyjmowania oraz przetwarzania odpadów z obszaru, którego liczba ludności liczy przynajmniej 120 tysięcy. Jednym z wyjściowych produktów jest RDF (ang. Refused Derived Fuel), czyli

gotowa frakcja odpadów, o charakterystyce umożliwiającej jej termiczne przekształcanie. Kluczową kwestią są również technologie i techniki postępowania z odpadami, które muszą spełniać najwyższe wymagania dla jak najlepszej optymalizacji i bezpieczeństwa.

RDF wytworzony w Instalacjach komunalnych posiada wartości umożliwiające jego efektywne, energetyczne wykorzystanie. Przykładem zakładów, które wykorzystują paliwa z odpadów są cementownie. Produkcji klinkieru, który jest niezbędnym elementem do wytworzenia cementu, towarzyszą bardzo wysokie temperatury sięgające 2000°C. Dzięki tym warunkom spełniane są wymagania określone przez rozporządzenie dotyczące kryteriów spalania. Kluczowym aspektem jest również emisja gazów szkodliwych, dlatego spalane paliwo z odpadów powinno mieć odpowiednią jakość, na którą składają się m. in. zawartości związków chloru, siarki czy rtęci. Uziarnienie paliwa na poziomie rozdrobnienia do około 40 mm, pozwoli na prawidłową i efektywną pracę całego procesu. Poza RDF w cementowniach istnieje możliwość spalania zużytych opon, osadów ściekowych, mączki mięsno-kostnej czy też zużytych olejów i rozpuszczalników. W tabeli 2.1. przedstawiono wyniki badań przeprowadzone na próbkach gotowego paliwa alternatywnego zakładu o charakterze Instalacji Komunalnej. W badaniach ujęto parametry określające jakość RDF w celu jego późniejszej przydatności energetycznej. Zbadano wilgotność paliwa, zawartości siarki, chloru, węgla, wodoru, części palnych oraz niepalnych, a także gęstość nasypową.

Tab. 2.1. Właściwości fizykochemiczne RDF.

Parametr	Oznaczenie	Jednostka	Wartość
Wilgotność	X	%	15,3471
Zawartość chloru	Cl	%	1,32
Zawartość siarki	S	%	0,45
Wartość opałowa	Wd	MJ/kg	19,029
Zawartość węgla	C	%	43,8762
Zawartość wodoru	H	%	4,994
Gęstość nasypowa	ρ	kg/m ³	32,15
Zawartość części palnych	X ₁	%	90,5621
Zawartość części niepalnych	X ₂	%	9,4379

Zaprezentowane wyniki badań pokazują zbliżone, dopuszczalne wartości parametrów, które są istotne dla cementowni. Kryteria przyjmowania są ustalane przez każdego odbiorcę z osobna. Niektóre cementownie skupiają się na pozyskiwaniu tylko wysokokalorycznego, stosunkowo suchego paliwa, ze względu na obraną technologię, co zawęża obszar potencjalnych producentów. Istotnym czynnikiem są zawartości chloru oraz siarki, których dopuszczalne wartości wahają się najczęściej w granicach 0,5-1%, co w przypadku ww. wyników badań mogłoby być problematyczne. Wartości opałowe RDF-u prezentują się na dobrym poziomie, gdzie przyjmuje się granicę około 18 MJ/kg jako wartość graniczną pozyskiwanego paliwa. W przypadku wilgotności, najczęściej przyjmuje się granicę w przedziale 20-30%, co jest zależne od odbiorcy.

Wskutek pandemii wirusa SARS-CoV-2 branża produkcji paliw alternatywnych doznała widocznych zmian w zakresie funkcjonowania przedsiębiorstw. Dotyczą one zarówno kwestii technologicznych jak i ekonomicznych, które zostały podyktowane w głównej mierze poprzez wprowadzone ograniczenia w funkcjonowaniu wielu sektorów gospodarki państwowej. Przejście te wpłynęły na rodzaj pozyskiwanych odpadów na potrzeby produkcji RDF. Zauważono spadek odbieranych odpadów poprodukcyjnych, przemysłowych, co spowodowane było zmianami w systemach pracy tych sektorów. Redukcja kadr, zmniejszone zapotrzebowanie produkcji, przejście na tryb pracy zdalnej mogło być istotnym czynnikiem, którego efektem była mniejsza ilość wytwarzanych odpadów o tej specyfikacji. Odpady przemysłowe charakteryzują się wysoką wartością opałową, dzięki czemu pozwalają na produkcję dobrego jakościowo RDF, o stosunkowo niskiej zawartości wilgoci. Zanotowano wzrost

odbieranych odpadów komunalnych, których skład zależy od źródła, może być bardzo zróżnicowany. Odpady te składają się w dużej mierze z substancji biodegradowalnych, o dużej wilgotności, co jest niepożądanym parametrem przy późniejszym procesie termicznego przekształcania. Efektem zmian, które zauważono poprzez modyfikację stosunku ilości pozyskiwanego materiału do produkcji paliwa alternatywnego są wzrosty cen za spalanie RDF. Wymagania cementowni odnośnie paliw stawiają producentów w ciężkiej sytuacji względem obecnej rzeczywistości. Zmiany parametrów RDF, takich jak zwiększony stopień wilgotności paliwa bądź też zawartości chloru oraz siarki, daje branży cementowej większe pole manewru w dyktowaniu cen za pozyskiwany produkt. Generowane koszty z tytułu większych opłat za termiczne przekształcanie produktu, nie pozwalają producentom RDF-u na notowanie zysków oraz bezpośredni rozwój przedsiębiorstw. Rynek paliw z odpadów posiada wiele ograniczeń, ze względu na trudności związane z efektywnym zagospodarowaniem dostępnych ilości materiału. Dochodzące do tego problemy obecnej pandemii mogą przystopować szanse na rozwój branży odpadowej oraz potencjalnych nowych rozwiązań gospodarki nadwyżkami RDF[11] [12].

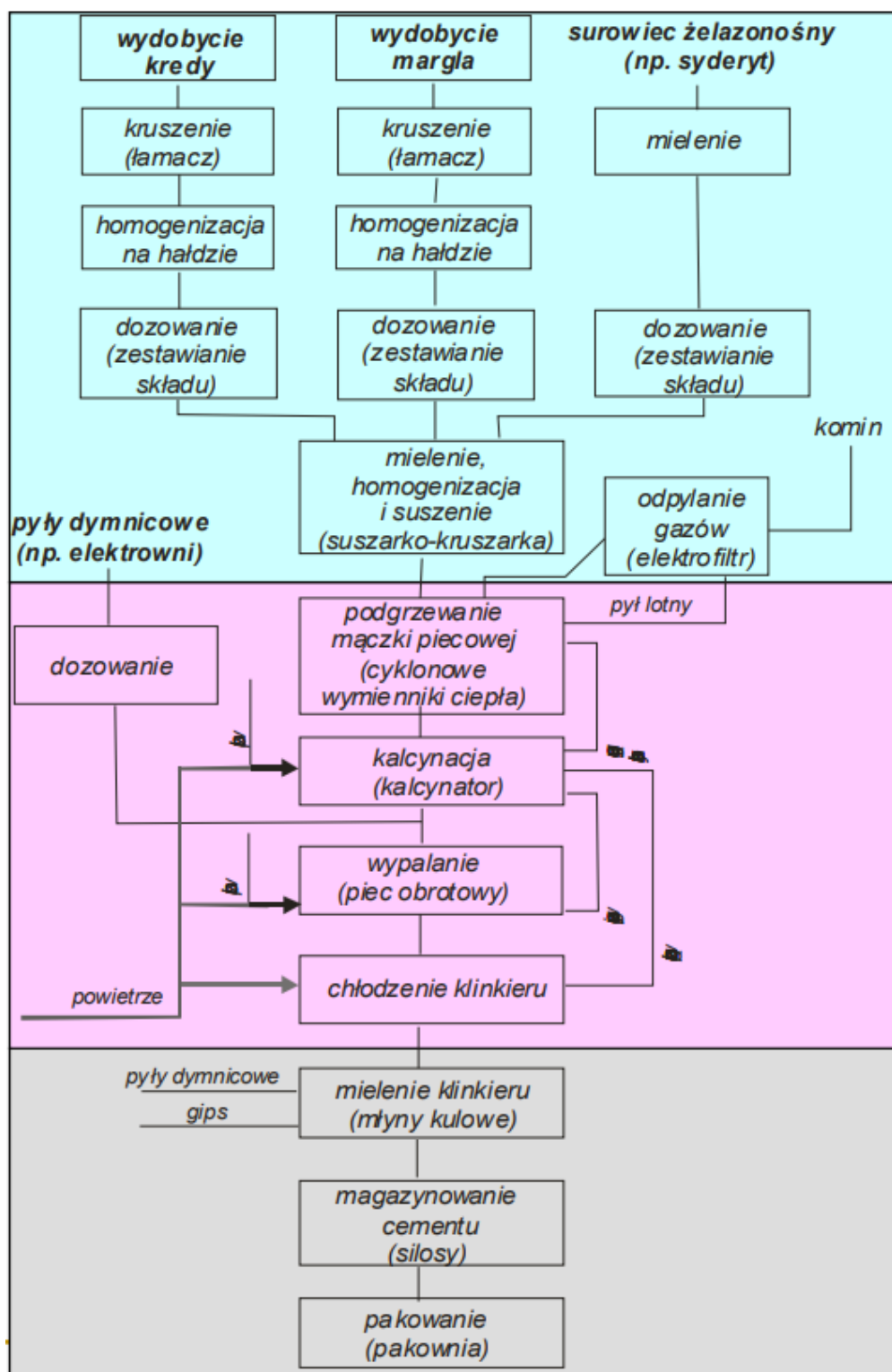
2.2 Cementownie, jako odbiorca RDF

Spalanie paliw z odpadów nie zawsze wiąże się z budową nowej instalacji, która wpływa na wzrost emisji zanieczyszczeń gazowych do atmosfery oraz generuje dodatkowe ilości popiołów, pyłów z urządzeń odpylających, czy szlamów z urządzeń chemicznego oczyszczania spalin. Istnieje możliwość termicznego przekształcania RDF w piecach obrotowych cementowni jako zamiennik węgla. Spalanie paliw alternatywnych w piecu cementowym jest korzystne z powodu:

- wysokiej temperatury procesu sięgające 2000 °C,
- długiego czasu przebywania w palenisku,
- odzysku energii z odpadów,
- zagospodarowaniu odpadów,
- wbudowaniu popiołu po termicznym przetworzeniu paliwa w strukturę klinkieru.

Jeszcze w latach 80. XX wieku przemysł cementowy w naszym kraju należał do najbardziej szkodliwych dla środowiska i energochłonnych przemysłów w Europie. Emisje szkodliwych gazów i pyłów znacznie przekraczały dopuszczalne limity. Było to spowodowane produkcją cementu energochłonną metodą mokrą (ponad 50%) oraz brakiem wydajnych urządzeń odpylających. Proces technologiczny wytwarzania cementu jest technologią bezodpadową, a dzięki naturalnym warunkom technologicznym może pełnić istotną rolę w utylizacji odpadów szkodliwych dla środowiska. Pochylenie się nad kwestią zagospodarowania odpadów wynika z jednej strony z dążenia do obniżenia kosztów produkcji, a z drugiej strony z występującego już braku lub złej jakości surowców naturalnych, zwłaszcza margli.

Pod koniec ubiegłego wieku, w rodzimym przemyśle cementowym rozpoczął się rozwój nowych technik wytwarzania cementu. Przyczynił się do tego między innymi kryzys paliwowy, który wymusił znaczne ograniczenie produkcji cementu. Skutkiem tych działań było praktycznie wyeliminowanie mokrej metody (obecnie udział ten wynosi poniżej 2%) dzięki budowie nowoczesnych zakładów wykorzystujących metodę suchą oraz modernizację istniejących zakładów, zarówno pracujących technologią mokrą, jak i suchą, które zostały wybudowane pod koniec lat 70. XX wieku. Na Rys. 2.3 przedstawiono schemat ideowy produkcji cementu metodą suchą.



Rys. 2.3 Schemat ideowy produkcji cementu metodą suchą [13].

Dzięki tej głębokiej przebudowie przemysłu cementowego w Polsce oraz wdrożeniu nowoczesnych technik wypalania i przemiału cementu, przemysł ten należy dzisiaj do najnowocześniejszych w Europie i na świecie. Przykładowo w 2011r. w Polsce ponad 40% energii dostarczyły paliwa z odpadów, natomiast są w Polsce instalacje uzyskujące nawet 80% ciepła ze spalania paliw alternatywnych.

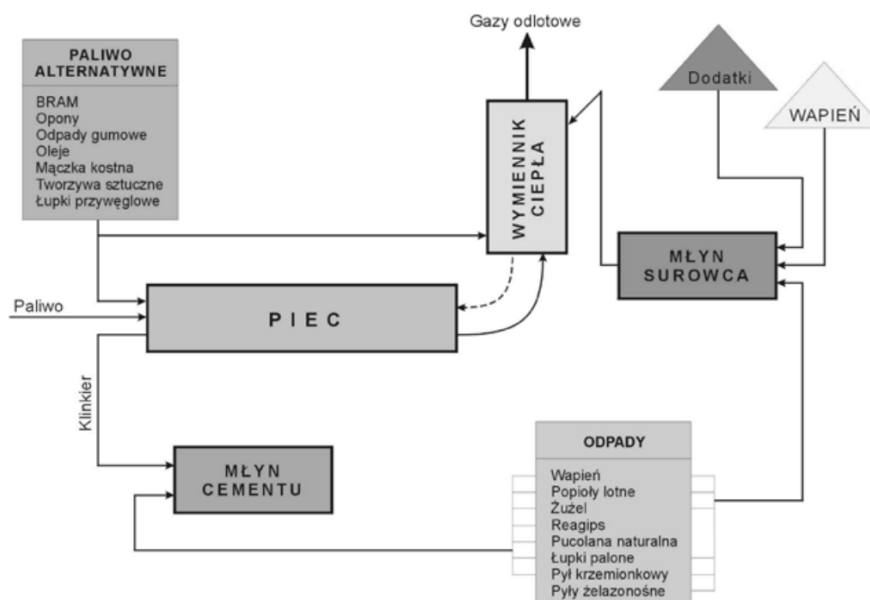
Ważnym argumentem skłaniającym przemysł cementowy do rozwiązywania problemu utylizacji odpadów jest

chęć zmiany panującego w społeczeństwie wizerunku cementowni jako zakładu szkodliwego dla środowiska naturalnego. Korzyści środowiskowe ze stosowania odpadów w procesie produkcji cementu to m.in.:

- mniejsza degradacja terenów rolniczych (ograniczenie wydobycia surowców naturalnych i węgla),
- całkowite wykorzystanie niepalnych części odpadów (brak konieczności składowania produktów spalania – żużli, popiołu),
- redukcja emisji gazów cieplarnianych.

Niska wartość opałowa (ok. 17 MJ/kg) RDF, spowodowana obecnością biomasy, wpływa na ograniczenie jego spalania w palniku głównym. Niezbędnym jest, aby różnica temperatur w strefie spiekania między wypalonym materiałem, a gazami spalinowymi wynosiła więcej niż 400K, co jest wykonalne przy kaloryczności wyższej niż 22 MJ/kg. Z doświadczenia wiadomo, że paliwo alternatywne z odpadów o wartości opałowej 13 MJ/kg pozwala zastąpić ok. 10% pyłu węglowego, a RDF o kaloryczności 18 MJ/kg, pozwala zastąpić już ok. 20% tradycyjnego paliwa kopalnego. Z kolei w kalcynatorze występują odpowiednie warunki temperaturowe do energetycznego wykorzystania RDF o niższej wartości opałowej, dlatego znaczna jego część jest wykorzystywana w powyższy sposób. Największym problemem podczas spalania paliw z odpadów jest emisja szkodliwych związków: dioksyn i furanów. Wymagana przez dyrektywę 2000/76 / WE temperatura 1100°C jest utrzymywana w piecach obrotowych przez 10s, co jest zgodne z europejskimi wymaganiami odnośnie termicznego przekształcania odpadów i pozwala na zwiększenie udziału cementowni w procesie odzysku energii z odpadów.

Wysokotemperaturowy proces wypalania klinkieru cementowego w procesie technologicznym wytwarzania cementu, daje duże możliwości zużycia odpadów przemysłowych, jako zamiennika surowców naturalnych - paliwa i klinkieru w cemencie. Rys. 2.4 przedstawia możliwości wykorzystania surowców odpadowych w procesie produkcji cementu.



Rys.2.4 Możliwości wykorzystania surowców odpadowych w procesie produkcji cementu [13].

Najczęściej używanymi w przemyśle cementowym odpadami są:

- popioły lotne z energetyki,
- żużel wielkopiecowy,
- pył krzemionkowy,
- gips z odsiarczania spalin.

Popularne stało się ograniczenie zużycia węgla w procesie wypalania klinkieru. Warunki technologiczne panujące w piecu obrotowym (wysoka temperatura i alkaliczna atmosfera) i możliwość dozowania paliwa o różnej postaci fizycznej, umożliwiają stosowanie w tym procesie różnych odpadów palnych. Piec obrotowy jest doskonałym urządzeniem do spalania paliw z odpadów, ponieważ przy stosunkowo niskich nakładach można w nim utylizować wiele odpadów trudnych do wykorzystania w innych technologiach, oprócz tego spełnia praktycznie wszystkie teoretyczne wymagania stawiane przy spalaniu odpadów niebezpiecznych, zawierających PCB (polichlorowane bifenyle). Liczne korzyści środowiskowe oraz ekonomiczne w cementowni, wynikające ze stosowania paliw i surowców z odpadów powodują, że poszukuje się ciągle nowych, innowacyjnych technik ich wykorzystania. Jednym z odpadów, który spełnia rolę zarówno zamiennika paliwa, jak i surowca, są łupki przywęglowe – odpady powęglowe. [13-15]

3. Analiza przedsiębiorczo-finansowa sektora firm związanych z gospodarką odpadami w Polsce

Na podstawie analizy firm sektora budowlanego, można stwierdzić, że branża wykazuje relatywnie dużą odporność na utrudnienia w funkcjonowaniu gospodarki wywołane epidemią COVID-19. Z raportu "Sektor budownictwa w obliczu COVID-19", przygotowanego przez Polski Związek Pracodawców Budownictwa (PZPB) wynika, iż firmy budowlane kontynuują prace z wydajnością mniejszą tylko o 5-20% w stosunku do stanu sprzed pandemii.

Dobrze mają się też indeksy spółek giełdowych WIG-BUD. Po dużej stracie podczas pierwszej fali pandemii, indeksy odrobiły straty i w całym roku wzrosły o 27%. Wypowiedzi Prezesów Budimexu oraz Polimexu o największych portfelach zamówień w historii, pozwalają stwierdzić że branża budowlana w 2020 r będzie miała niewielki wpływ na cementownie. A co za tym idzie, na zapotrzebowanie na paliwa RDF. Spodziewane spadki w branży przewidywane są na koniec 2021 r. Jednak w głównym stopniu zależy to od rozwoju pandemii oraz możliwych blokad administracyjnych związanych z reżimem sanitarnym.

Przyczyn zmian cenowych należy doszukiwać się na rynku właścicieli instalacji. Mała konkurencja, wzrost kosztów działalności tych instalacji, niewystarczający wpływ samorządów oraz długi proces inwestycyjny. Najbardziej istotnym elementem jest wzrost kosztów takich jak rosnące koszty frakcji kalorycznej. W wyniku znacznego podwyższenia tzw. opłaty marszałkowskiej spowodowanego unijnymi wymogami redukcji ilości odpadów deponowanych na składowiskach wzrosły koszty składowania frakcji podsitowej. Fakt iż na rynku jest mała konkurencja oraz długi proces inwestycyjny, wpływają na to że wykorzystanie mocy produkcyjnych jest bardzo znaczące więc nie występuje zjawisko rywalizacji cenowej. Powstające nowe inwestycje spalarni odpadów komunalnych z odzyskiem energii oraz inwestycje prywatnych inwestorów wykorzystujących RDF do celów wytwarzania cementu. Mnogość podmiotów przetwórczych oraz odbiorczych oraz praktycznie nieograniczone zasoby do produkcji paliwa spowodują stabilizację cen oraz większą odporność na wydarzenia takie jak SARS-CoV-2 [16-19].

4. Podsumowanie

Pandemia COVID-19 spowodowała szereg zmian w praktycznie każdej dziedzinie. W gospodarce odpadami są to dostępność, ilość i rodzaj odpadów pojawiających się na rynku. Odpady komunalne zaczęto produkować w miejscach zamieszkania z powodu pracy zdalnej, odbywającej się kwarantanny oraz lockdownu, a przestój fabryk spowodował mniej dostępnego surowca, z którego produkowane jest np. paliwo z odpadów. RDF wytworzony w Instalacjach komunalnych posiada wartości umożliwiające jego efektywne, energetyczne wykorzystanie, na przykład w cementowniach. Produkcji cementu, a zwłaszcza klinkieru, który jest niezbędnym elementem do wytworzenia produktu końcowego, towarzyszą bardzo wysokie temperatury sięgające 2000°C. Przetwarzanie termiczne jest najbardziej higienicznym procesem przetwarzania odpadów, a tak wysokie temperatury sprzyjają unieszkodliwianiu bakterii, wirusów oraz innych patogenów.

Analizując firmy sektora budowlanego, można stwierdzić, że branża wykazuje sporą odporność na utrudnienia w funkcjonowaniu gospodarki wywołane epidemią COVID-19. Wypowiedzi Prezesów Budimexu oraz Polimexu o największych portfelach zamówień w historii, pozwalają stwierdzić że branża budowlana w 2020r będzie miała

niewielki wpływ na cementownię oraz na zapotrzebowanie na paliwa RDF. Z drugiej strony efektem zmian, które zauważono poprzez modyfikację stosunku ilości pozyskiwanego materiału do produkcji paliwa alternatywnego są wzrosty cen za spalanie RDF. Wymagania cementowni odnośnie paliw stawiają producentów w ciężkiej sytuacji względem obecnej rzeczywistości. Zmiany parametrów RDF daje branży cementowej większą możliwość dyktowania cen za pozyskiwany produkt. Dochodzące do tego problemy obecnie panującej pandemii mogą przystopować szanse na rozwój branży odpadowej oraz potencjalnych nowych rozwiązań gospodarki nadwyżkami RDF.

Podziękowanie

Pragniemy podziękować za wsparcie finansowe projektu PBL (Project Based Learning) pt. „Analiza porównawcza sieci przedsiębiorczości przetwarzania odpadów komunalnych w różnych instalacjach ze szczególnym uwzględnieniem cementowni: okres przed wybuchem i po wypląszczeniu pandemii Covid-19 w Polsce.” Politechnice Śląskiej. Projekt PBL odbył się dzięki wsparciu w ramach programu Inicjatywa Doskonałości-Uczelnia Badawcza.

Literatura

- [1] Koronawirus: informacje i zalecenia. <https://www.gov.pl/web/koronawirus/jak-postepowac-z-odpadami-w-czasie-epidemii-koronawirusa2>, 25.11.2020
- [2] H. B. Sharma, Challenges, opportunities, and innovations for effective solid waste management during and post COVID-19 pandemic, *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 162, p. 105052, 2020
- [3] Ustawa z dnia 31 marca 2020 r. o zmianie ustawy o szczególnych rozwiązaniach związanych z zapobieganiem, przeciwdziałaniem i zwalczaniem COVID-19, innych chorób zakaźnych oraz wywołanych nimi sytuacji kryzysowych oraz niektórych innych ustaw, <http://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/download.xsp/WDU20200000568/T/D20200568L.pdf>, 25.11.2020
- [4] N. Poranek, B. Łązniewska-Piekarczyk, A. Czajkowski, Ł. Wagstyl. Zagospodarowanie odpadów wtórnych jako ostatni element GOZ.” *Współczesne problemy ochrony środowiska i energetyki*. Pikoń K.; Bogacka M. P Katedra Technologii i Urzędzeń Zagospodarowania Odpadów, Politechnika Śląska: Gliwice, Poland, 2020
- [5] Rada Ministrów przyjęła projekt Mapy drogowej GOZ - Ministerstwo Rozwoju, Pracy i Technologii. <https://www.gov.pl/web/rozwoj-praca-technologie/rada-ministrow-przyjela-projekt-mapy-drogowej-goz>, 24.11.2020
- [6] N. Poranek, B. Łązniewska-Piekarczyk, Konieczność budowy instalacji końcowych oraz zagospodarowanie odpadów w nich powstających ze szczególnym uwzględnieniem ITPOK. *Współczesne problemy ochrony środowiska i energetyki*. Pikoń K.; Bogacka M. P Katedra Technologii i Urzędzeń Zagospodarowania Odpadów, Politechnika Śląska: Gliwice, Poland, 2020
- [7] X. Chen, J. Xie, S. Mei, F. He, NO_x and SO₂ Emissions during Co-Combustion of RDF and Anthracite in the Environment of Precalciner, *Energies*, vol. 11, no. 2, p. 337, 2018
- [8] J. Połomka and A. Jędrzak, RDF from Compost-Like-Output's Produced in the MBT Installation in the Case of Marszów, Poland,” *Energies*, vol. 13, no. 17, p. 4353, 2020
- [9] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów. Dz.U. 2020 poz. 10.
- [10] Ustawa z dnia 19 lipca 2019 r. o zmianie ustawy o utrzymaniu czystości i porządku w gminach oraz niektórych innych ustaw.” <https://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/DocDetails.xsp?id=WDU20190001579>, 25.11.2020
- [11] Abrys Sp. z o.o., COVID-19 Nowa normalność w gospodarce odpadami. <https://portal.issn.org/resource/ISSN/1232-9126>, 12.08.2020

- [12] M. Czop, N. Poranek, A. Czajkowski, Ł. Wagstyl, Fuels from waste as renewable energy in distributed generation on the example of the ORC system, *Recycling*, vol. 4, no. 3, 2019
- [13] J. Duda, M. Kołosowski, P. Malinowski, J. Tomasiak, Ekoinnowacyjne techniki utylizacji odpadów powęglowych, http://www.ptzp.org.pl/files/konferencje/kzz/artyk_pdf_2017/T1/t1_035.pdf, 14.11.2020
- [14] P. Rajca, M. Zajemska, Ocena możliwości wykorzystania paliwa RDF na cele energetyczne, https://www.cire.pl/pliki/2/2018/05___rajca_p__zajemska_m.pdf, 14.11.2020
- [15] Cementownia Chełm, <https://www.cemex.pl/cementownia-chelm.aspx>, 14.11.2020
- [16] Polski Związek Pracodawców Budownictwa. Sektor budownictwa w obliczu COVID-19. <https://pzpb.com.pl/2020/06/24/raport-pzpb-sektor-budownictwa-w-obliczu-covid-19/> - dostęp 16.11.20.
- [17] Rynek odpadów - raport Prezesa UOKiK. https://www.uokik.gov.pl/aktualnosci.php?news_id=16405 – dostęp 16.11.20.
- [18] Raport: Paliwa i motory wzrostu gospodarczego. Wpływ cen surowców i produkcji energii na Polskę http://jagiellonski.pl/news/736/paliwa_i_motory_wzrostu_gospodarczego_wplyw_cen_surowcow_i_produkcji_energii_na_polske_raport

Ocena toksyczności ubocznych produktów spalania z termicznego przekształcania frakcji komunalnej z zastosowaniem rzeżuchy (*Lepidium sativum*)

Nikolina Poranek¹, Waldemar Ścierański², Adrian Czajkowski³, Krzysztof Pikoń⁴, Beata Łażniewska-Piekarczyk⁵

¹Politechnika Śląska, adres email: Nikolina.poranek@polsl.pl

²Politechnika Śląska, adres email: Waldemar.scierański@polsl.pl

³Politechnika Śląska, adres email: adriczaj@gmail.com

⁴Politechnika Śląska, adres email: krzysztof.pikon@polsl.pl

⁵Politechnika Śląska, adres email: beata.lazniewska@polsl.pl

Streszczenie

Ubozyczne produkty spalania, które powstają w instalacjach do termicznego przekształcania odpadów komunalnych, są klasyfikowane, jako odpad niebezpieczny o kodzie 19 01 07* oraz odpad inny niż niebezpieczny o kodzie 19 01 12. Odpowiednio są to pyły lotne, popiół denny oraz żużel. Odpady te bez żadnej obróbki stanowią zagrożenie dla środowiska. Celem badań, których wyniki przedstawiono w artykule, jest ocena toksyczności dla organizmów roślinnych. Wykorzystano do tego rzeżuchę (*Lepidium sativum*). Odpady niebezpieczne negatywnie wpłynęły na rozwój rośliny, natomiast żużel po waloryzacji i mechanicznej obróbce do frakcji 0-2 mm wpłynął pozytywnie. W celu sprawdzenia możliwości wykorzystania odpadów wtórnych do różnych gałęzi przemysłu, co jest zgodne z ideą Gospodarki o Obiegu Zamkniętym, zalecono dalsze analizy fizykochemiczne, a w szczególności badania wymywalności zanieczyszczeń. W niniejszym artykule omówiono testy fitotoksyczności, które stanowią część szerokiej analizy środowiskowej.

Słowa kluczowe: fitotoksyczność, gospodarka o obiegu zamkniętym, uboczne produkty spalania, instalacja termicznego przekształcania odpadów komunalnych, gospodarka odpadami komunalnymi

Abstract

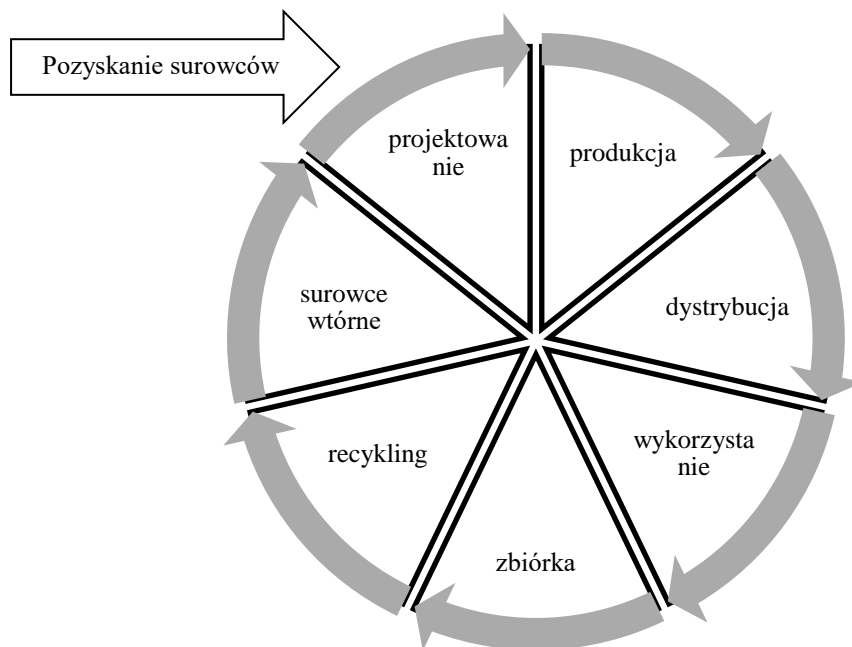
Combustion by-products, which arise in installations for thermal treatment of municipal waste, are classified as hazardous waste with the code 19 01 07 * and non-hazardous waste with the code 19 01 12. These are respectively fly dust, bottom ash and slag. These wastes pose a threat to the environment without any treatment. The aim of the research, the results of which are presented in the article, is to assess the toxicity to plant organisms. Watercress (*Lepidium sativum*) was used for this. Hazardous waste negatively influenced the plant development, while the slag after valorization and mechanical treatment to the 0-2 mm fraction had a positive effect. In order to verify the possibility of using secondary waste in various industries, which is in line with the idea of the Circular Economy, further physicochemical analyzes, in particular the study of the leaching of pollutants, were recommended. This article discusses phytotoxicity tests as part of a broad environmental analysis.

Keywords: phytotoxicity, circular economy, combustion by-products, municipal waste thermal treatment plant, municipal waste management

1. Wstęp

Komisja Europejska (KE) w 2018 roku przedstawiła długoterminową strategię rozwoju do roku 2050, aby Europa stała się neutralna dla klimatu, co jest nowym planem Unii Europejskiej (UE) dotyczącym Gospodarki o Obiegu Zamkniętym (GOZ) [1]. Europejski Zielony Ład jest planem działań na rzecz Zrównoważonego Rozwoju (ZR) oraz zrównoważonego wzrostu gospodarczego [2]. Zagospodarowanie ubocznych produktów spalania (UPS) z termicznego przekształcania frakcji komunalnej wpisuje się w ideę GOZ [3]. Jest to jednak uciążliwy odpad ponieważ powstający popiół lotny oraz denny jest klasyfikowany jako niebezpieczny, a żużel jako odpad inny niż niebezpieczny [4]. W Instalacji Termicznego Przekształcania Odpadów Komunalnych (ITPOK) odpady wtórne

stanowią ponad 30% spalanych odpadów, gdzie żużel to ok. 30% wsadu, a popioły i pyły to 3,6 – 4,2% (popiół 0,5%, popiół lotny 0,5%, pył z odpylania 2%, produkty z oczyszczania spalin 1,2%) [5]. Niebezpieczne uboczne produkty spalania obecnie są zestalane i składowane w wyrobiskach powydobywczych poza granicami Polski, natomiast żużel zagospodarowywany jest w budownictwie. W idei GOZ (którą przedstawia Rys.1) wszystkie odpady powinny stanowić surowiec. [6].



Rys. 1 Idea Gospodarki o Obiegu Zamkniętym GOZ (Opracowanie własne).

Analiza toksyczności ubocznych produktów spalania ma na celu określenie ich negatywnego wpływu na środowisko. Udowadnia tym samym konieczność zagospodarowania tych odpadów w innych gałęziach przemysłu, takich jak np. przemysł budowlany.

Kierunek i analiza możliwości zagospodarowania odpadów komunalnych są istotne ze względu na coraz większą liczbę odpadów komunalnych (Tabela 1). Ilość odpadów komunalnych stale wzrasta, na rynku planowane są inwestycje związane z budową nowej infrastruktury gospodarki odpadami [7], w których zawsze powstanie strumień możliwy do zagospodarowania jedynie poprzez przekształcenie termiczne. Z tego powodu ilość odpadów na rynku ma bezpośredni wpływ na ilość odpadów procesowych [8].

Tab. 1. Ilość zebranych odpadów komunalnych w latach 2013-2019 w Polsce.

rok	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
Ilość w tys. Mg	9473,8	10330,4	10863,5	11654,3	11968,7	12485,4	52,8

2. Uboczne produkty spalania z termicznego przekształcania frakcji komunalnej

W Polsce ze spalania węgla powstaje około 20 mln Mg popiołów, natomiast ze spalania odpadów komunalnych w instalacjach termicznego przekształcania odpadów komunalnych około 0,24 mln Mg popiołów i żużli. Wartości te są nieporównywalne, jednak odpad ze spalania węgla jest jednorodny, natomiast ze spalania odpadów ma różny, nieprzewidywalny skład chemiczny, który widocznie zmienia się sezonowo oraz każdego dnia. Na rysunkach 2.1, 2.2, 2.3 przedstawiono uboczne produkty spalania frakcji komunalnej, które są przedmiotem badań.

Odpady wtórne były pobrane z polskiej instalacji termicznego przekształcania odpadów komunalnych. Popiół jest

odpadem pochodzącym z oczyszczania gazów odlotowych z filtrów workowych na spalarni. Popiół lotny pochodzi spod rusztu na którym są spalane odpady komunalne. Żużel, którego jest najwięcej (około 30% wsadu) jest poddany procesowi waloryzacji, a następnie rozdzielany na różne frakcje. Badany żużel jest po waloryzacji, o frakcji 0-8mm. Na potrzeby badania został zmielony do frakcji 0-2mm.



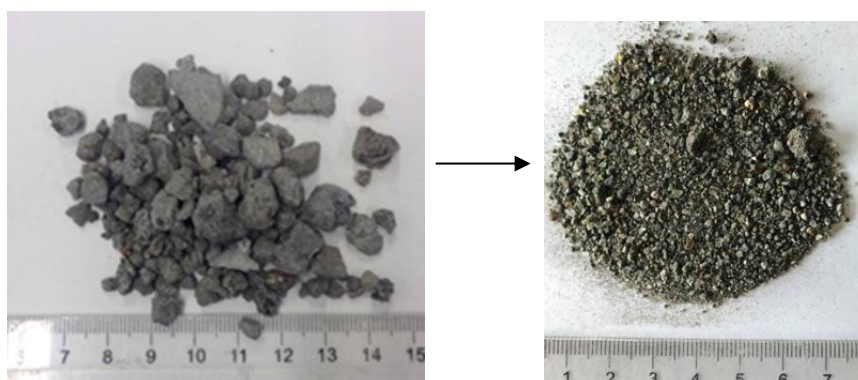
Rys. 2.1 Popiół lotny (19 01 07*)

(Opracowanie własne)



Rys. 2.2 Popiół denny (19 01 07*)

(Opracowanie własne)



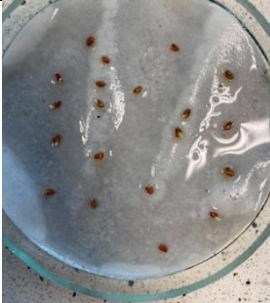
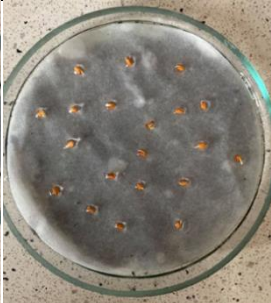


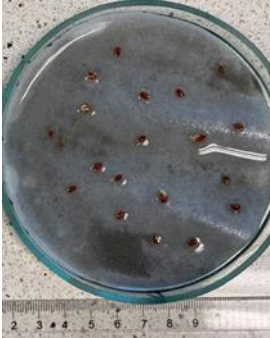
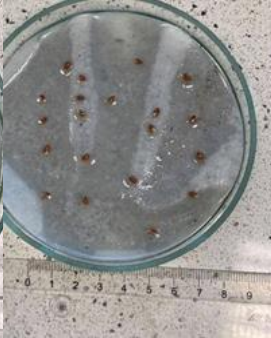


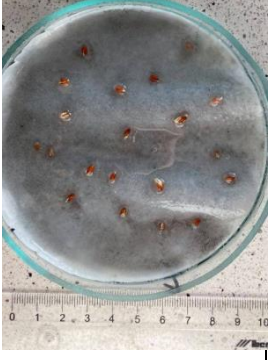


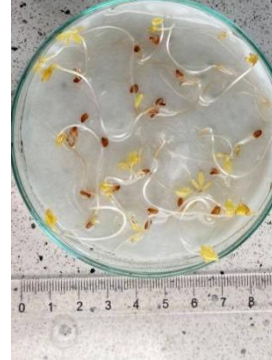
Rys. 2.3 Żużel (19 01 12). Żużel po waloryzacji frakcja 0-8 oraz po zmieleniu do frakcji 0-2. (Opracowanie własne)

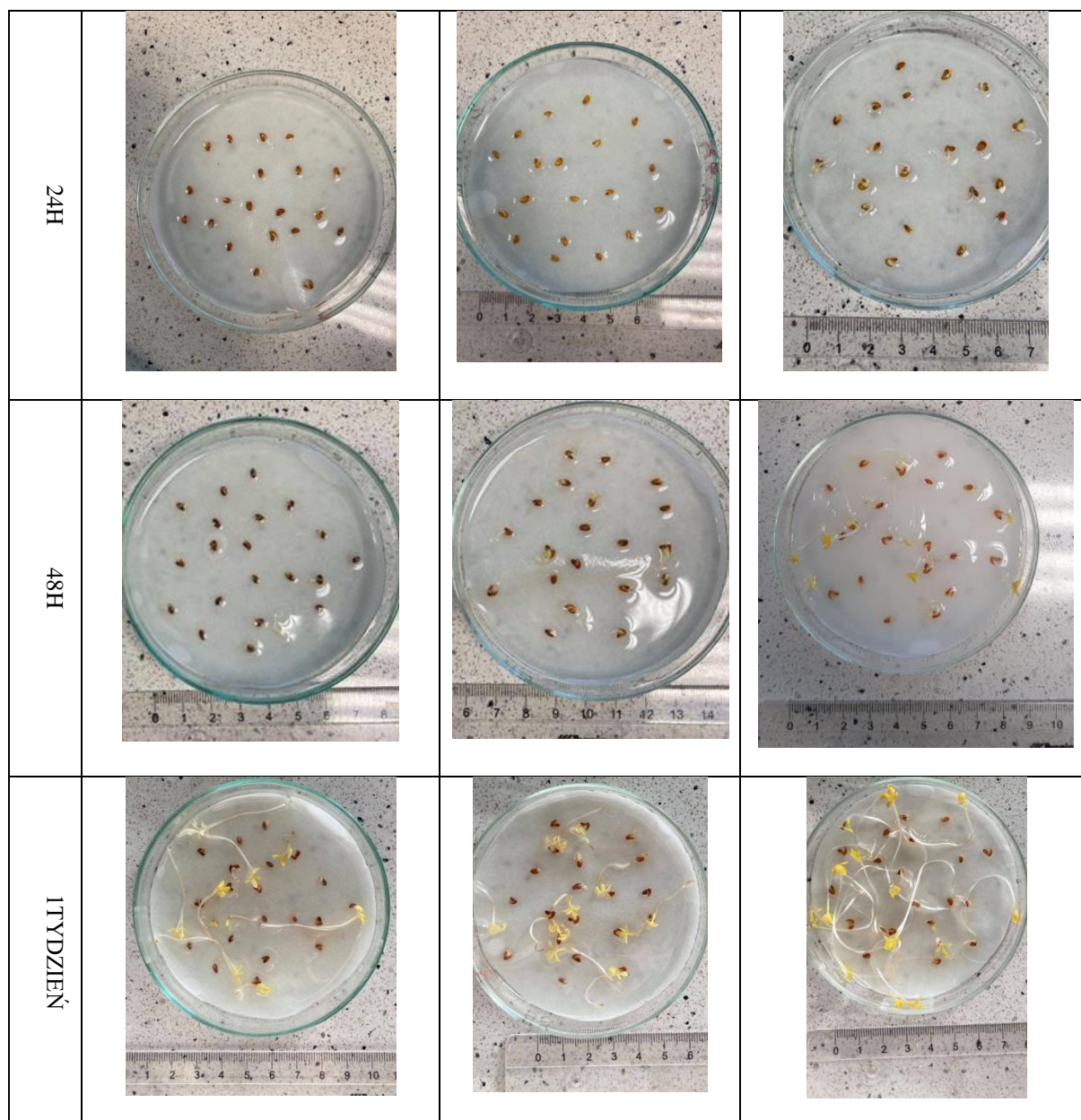
Popiół lotny jest wysoko higroskopijny, pylisty oraz posiada jasny szary kolor. Jego frakcja jest jednorodna. Popiół denny jest ciemniejszy, lekko brązowy z charakterystyczną czarną frakcją, którą jest pozostałość niespalona - koksik, jego frakcja nie jest jednorodna. Żużel po waloryzacji ma ciemny szary kolor, posiada w składzie niepalne części takie jak szkło czy porcelanę. Po zmieleniu nie pyli się. Żużel charakteryzuje się brakiem metali oraz jest częściowo ustabilizowany.

3. Badania toksyczności

Istnieje wiele metod badania toksyczności środowiska. Dla wód powierzchniowych i podziemnych wykorzystuje się głównie skorupiaki (*Daphnia magna*), glony (*Selenastrum capricornutum*) oraz ryby (*Primephales promelas*). Do zawiesin i eluentów elongację (wydłużenie) korzeni (*Latuca sativa* L.) oraz wymienione wcześniej organizmy (*Daphnia magna*, *Selenastrum capricornutum*, *Primephales promelas*). Do badania gleby i osadów wykorzystuje się stawonogi (*Folsomia candida*), skąposzczety (*Eisenia Andrei*) oraz kiełkowanie nasion (*Latuca sativa* L.) Ze względu na stały i ziarnisty charakter odpadu pochodzącego ze spalania frakcji komunalnej w ITPOK do oznaczenia toksyczności zostało wybrane kiełkowanie nasion. Przedstawicielem gatunku organizmu roślinnego

jest rzeżucha ogrodowa, która jest zalecaną rośliną do badania wpływu substancji chemicznych na wschody i wzrost. Rzeżucha należy do gatunku dwuliściennego z rodziny kapustowatych. Jej nasiona są spłaszczone mają rozmiar około 1 milimetra. W celu przeprowadzenia badania zgodnie z metodą standardową OECD 208 PN-ISO 11269:2001, nasiona namoczono wodą destylowaną (około 48h, w temperaturze 20°C) do widocznego pęknięcia, a następnie w ilości 20 sztuk rozsiano na wybranym odpadzie, na którym położono bibułkę. Całość zalano wodą do nasiąknięcia podłoża, a pomiary długości części korzeniowej i pędu przeprowadzono po 24 i 48 godzinach, a następnie po tygodniu. Próby umieszczono w komorze termicznej, bez dostępu światła, w temperaturze 20°C (+/- 3°C), pod ciśnieniem atmosferycznym. Na rysunku 3.1 przedstawiono przebieg procesu wzrostu rzeżuchy wysianej na ubocznych produktach spalania oraz wyciągu z ubocznych produktów spalania ze spalania frakcji komunalnej po 24 i 48 godzinach oraz po tygodniu w odniesieniu do próby kontrolnej – próba na wodzie destylowanej.

t	Popiół lotny.	Popiół denny.	Żużel zmielony 0-2.	Próba kontrolna.
24H				
48H				
1 TYDZIEŃ				
	Popiół lotny (wyciąg)		Żużel (wyciąg)	

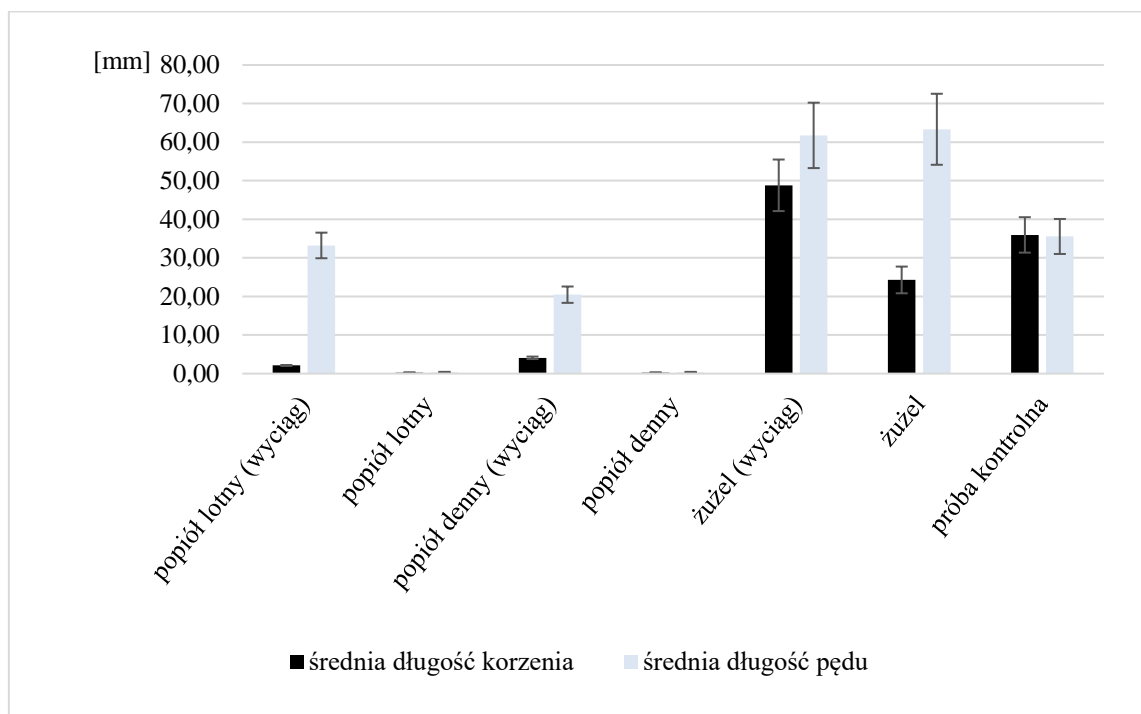


Rys. 3.1 Przedstawienie graficzne testu fitotoksyczności z zastosowaniem rzeżuchy, które zostało wykonane na podłożu z odpadów procesowych z ITPOK: popiół lotny, popiół denny i żużel po waloryzacji (Opracowanie własne).

Popiół lotny już po 24h zahamował całkowicie wzrost rośliny, natomiast popiół denny po 48h. Próba kontrolna po 24 h wypadła lepiej niż próba z żużlem. Po tygodniu zaobserwowano lepszy wzrost pędu na długość, a korzeni na szerokość. Oznacza to, że żużel nie wpłynął toksycznie na rozwój rośliny, część pędu rozwinęła się szybciej niż w przypadku próby kontrolnej natomiast korzeń przestał rozwijać się na długość, a wypuścił szereg odnóg, co oznacza brak potrzeby szukania właściwości odżywczych w głąb podłoża. W celu stwierdzenia, że żużel może być bezpośrednio wykorzystywany na grunt w różnych celach, należy przebadać wymywalność zanieczyszczeń i odnieść się do odpowiednich rozporządzeń, np. do Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 18 lipca 2014 w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. (Dz. U. Poz. 1800) [9].

Na rysunku 3.1 przedstawiono wyniki pomiarowe średnich długości korzeni oraz pędu rzeżuchy na popiele lotnym, dennym oraz żużlu po waloryzacji i mechanicznej obróbce do frakcji 0-2 z termicznego przekształcania odpadów komunalnych po tygodniu. Na rysunku 3.2 przedstawiono współczynnik inhibicji wzrostu pędu i korzeni

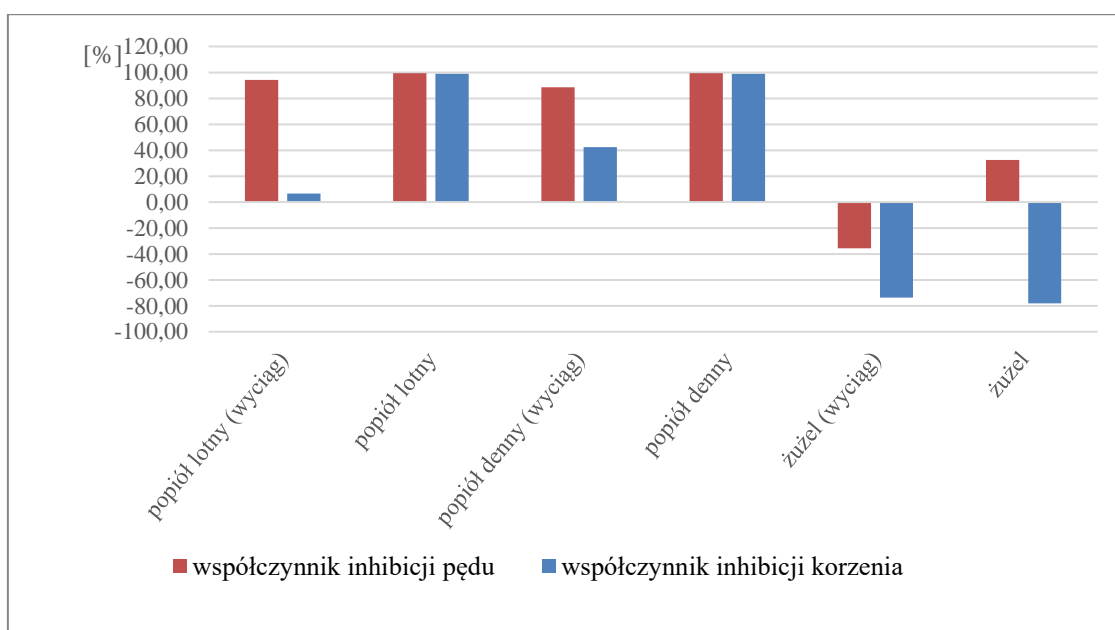
na badanych podłożach po tygodniu.



Rys. 3.1 Średnia długość pędu i korzenia rzeżuchy dla poszczególnych podłoży po tygodniu.

Największy średni wzrost zauważono na żużlu oraz na wyciągu z żużla. Wynosi ponad 60 mm, co stanowi prawie 30 mm różnicy pomiędzy nimi a próbą kontrolną. Jest to dwukrotna wartość średniej długości pędu. Średnia długość korzenia jest niewiele większa dla wyciągu z żużla niż dla próby kontrolnej. Różnica długości pomiędzy próbą kontrolną a żużlem jest niewielka. Średnia długość pędu dla wyciągu z popiołu lotnego jest przybliżona do próby kontrolnej. Na wyciągu z popiołu lotnego zauważono niewielki wzrost korzenia oraz połowiczny wzrost pędu w porównaniu do próby kontrolnej.

Odnotowano praktycznie zerowy wzrost korzenia i pędu dla popiołu lotnego oraz popiołu dennego.



Rys. 3.2 Współczynnik inhibicji wzrostu pędu i korzenia dla poszczególnych podłoży po tygodniu.

Dla prób wykonanych z udziałem rzeżuchy zaobserwowano stymulację wydłużenia pędu oraz korzenia na wyciągu wodnym z żużla oraz dla korzenia na żużlu. Badanie wykazało dodatni współczynnik inhibicji korzenia na żużlu, natomiast charakter wzrostu tego korzenia był poziomy co oznacza, że roślina znalazła substancje odżywcze i nie rosła na długość, w celu ich poszukiwania. Był to jedyny taki przypadek z badanych prób.

Zahamowanie wzrostu całej rośliny miało miejsce w przypadku wyciągu z popiołu lotnego, popiołu dennego oraz popiołu lotnego i popiołu dennego. Największy udział inhibicji zauważono w przypadku pędu na wyciągu z popiołu lotnego i dennego oraz dla całej rośliny na popiele lotnym i popiele dennym. Oznacza to wysoką toksyczność materiałów.

4. Podsumowanie

W idei GOZ odpad zostaje zawrócony do obiegu i staje się ponownie surowcem, co jest propagowane przez Komisję Europejską poprzez ustalenie daty neutralności klimatycznej Unii Europejskiej oraz Radę Ministrów, która przyjęła Projekt Mapy Drogowej GOZ [10]. Racjonalnym, niskoemisyjnym, innowacyjnym i konkurencyjnym rynkowo rozwiązaniem jest analiza możliwości zagospodarowania odpadów wtórnych w różnych gałęziach przemysłu. Najbardziej racjonalnym wydaje się budownictwo ze względu na dobre środowisko do immobilizowania zanieczyszczeń. Przeprowadzona analiza fitotoksyczności z wykorzystaniem rzeżuchy ogrodowej wykazała wysoką toksyczność popiołu lotnego oraz dennego oraz niską toksyczność żużla, który do celów badawczych został uprzednio poddany obróbce mechanicznej do frakcji 0-2 mm. Wskazuje się na dalsze prowadzenie badań i wykonanie bloczków betonowych z wykorzystaniem odpadów procesowych, a następnie ponowne przeprowadzenie badania fitotoksyczności z zastosowaniem tej samej rośliny w celu porównawczym.

5. Dyskusja

Test fitotoksyczności z zastosowaniem rzeżuchy wskazał na toksyczność odpadu o kodzie 19 01 07*. Są to odpady niebezpieczne i trudne do zagospodarowania. Dobrym środowiskiem do immobilizowania zanieczyszczeń jest przemysł budowlany, gdzie odpady procesowe będą mogły stanowić składnik mieszanki, co pozwoli na zamknięcie obiegu [11]. Niezbędne jednak są dalsze badania, między innymi fizykochemiczne, odpadów oraz wyciągów z odpadów. Wytrzymałościowe i jakościowe wytworzonych mieszanek budowlanych (wykorzystujących uboczne produkty spalania z ITPOK) oraz kolejne badania środowiskowe. Badania nad zagospodarowaniem odpadów procesowych przyczynią się do zmniejszenia zanieczyszczeń i emisji gazów cieplarnianych (głównie CO₂) do środowiska. Będą podstawą do dialogu z mieszkańcami przy planowanych inwestycjach, pozwolą na rozwój nowych technologii oraz ułatwią pozyskiwanie funduszy na budowę bądź rozbudowę i modernizację istniejącej infrastruktury. Ponadto badania pozwolą na zmniejszenie śladu węglowego, co przyniesie korzyści finansowe (obniżenie kosztów zagospodarowania odpadów ze strony producenta odpadów oraz obniżenie kosztów produkcji mieszanki do celów budowlanych), umożliwi poznanie i dalszy rozwój technologii i „zamykania” w mieszance budowlanej innych odpadów [12], [13] [14][15] [16].

Podziękowanie

Pragniemy podziękować za wsparcie merytoryczne oraz zaplecze laboratoryjne, które zostało zapewnione przez Studenckie Koło Naukowe Gospodarka Obiegu Zamkniętego oraz Katedrę Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów Komunalnych.

Literatura

- [1] Długoterminowa strategia do roku 2050, Działania w dziedzinie klimatu. https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2050_pl, 24.11.2020
- [2] Komisja Europejska, Europejski Zielony Ład, https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_pl, 24.11.2020

-
- [3] A. Rolewicz-Kalińska, K. Lelicińska-Serafin, P. Manczarski, "The Circular Economy and Organic Fraction of Municipal Solid Waste Recycling Strategies," *Energies*, vol. 13, no. 17, p. 4366, 2020
- [4] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów. Dz.U. 2020 poz. 10
- [5] Poranek N., B. Łaźniewska-Piekarczyk, Czajkowski A., Wagstyl Ł., Zagospodarowanie odpadów wtórnych jako ostatni element GOZ. *Współczesne Problemy Ochrony Środowiska i Energetyki*, 2019.
- [6] T. Traczewska. *Biologiczne metody oceny skażenia środowiska*. 2011, https://www.dbc.wroc.pl/Content/10163/Traczewska_Biologiczne_metody.pdf , 15.11.2020
- [7] Poranek N., B. Łaźniewska-Piekarczyk, "Konieczność budowy instalacji końcowych oraz zagospodarowanie odpadów w nich powstających ze szczególnym uwzględnieniem ITPOK.," *Współczesne Problemy Ochrony Środowiska i Energetyki*, pp. 206–211, 2019.
- [8] Krajowy Plan Gospodarki Odpadami 2030. 2016.
- [9] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. <https://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/DocDetails.xsp?id=WDU20140001800>, 24.11.2020
- [10] Rada Ministrów przyjęła projekt Mapy drogowej GOZ - Ministerstwo Rozwoju, Pracy i Technologii - <https://www.gov.pl/web/rozwoj-praca-technologie/rada-ministrow-przyjela-projekt-mapy-drogowej-goz>, 24.11.2020
- [11] Z. Giergiczny, Właściwości popiołu lotnego a trwałość betonu, *Budownictwo, Technologie, Architektura*, 3, p. 44-48, 2007.
- [12] M. Keppert, Z. Pavlík, R. Černý, P. Reiterman, Properties of Concrete with Municipal Solid Waste Incinerator Bottom Ash. *SAGE Journals*, Vol. 30, 10, p. 1041-1048, 2010
- [13] J. Mądrowski, W. Kostrzewski, A. Wojciechowska, Problematyka wykorzystania odpadów typu żużle ze spalarni śmieci komunalnych do produkcji betonów, *Przegląd budowlany*, 9, 2017.
- [14] M.-J. Yang, H.-Y. Wang, H.-Y. Wang, Effects on Strengths of Cement Mortar When Using Incinerator Bottom Ash as Fine Aggregate, *World Journal of Engineering and Technology*, vol. 02, no. 03, pp. 42–47, 2014
- [15] G. Wielgościński, Wtórne odpady ze spalania odpadów komunalnych. Bariery i perspektywy ich wykorzystania. *Politechnika Łódzka Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska*. <https://sdr.gdos.gov.pl/Documents/GO/Spotkanie%2026.10.2011/Wtorne-odpady-ze-spalania-odpadow-komunalnych.pdf> 15.11.2020
- [16] C. J. Lynn, G. S. Ghataora, R. K. Dhir OBE, Municipal incinerated bottom ash (MIBA) characteristics and potential for use in road pavements," *International Journal of Pavement Research and Technology*, vol. 10, no. 2, 2017

Zastosowanie oddziaływań mechanochemicznych na zmianę jakościową popiołu lotnego

Gabriela Radwańska¹, Oliwia Ligęza¹, Piotr Zabierowski¹, Natalia Czuma¹, Paweł Baran¹, Katarzyna Zarębska¹

¹Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława, adres email: zarebska@agh.edu.pl

Streszczenie

Przedmiotem badań było sprawdzenie wpływu obróbki mechanochemicznej na zmianę składu popiołów lotnych otrzymanych ze spalania odpadów komunalnych. Zawarte w nich metale ciężkie mogą być wypłukiwane do środowiska, powodując zanieczyszczenia wody i gleby. Przeprowadzone badania wskazują, że metoda mielenia kulowego wpływa na przekształcenia obecnych w popiele lotnych metali. Metale mogą stracić część swojej rozpuszczalności w wyniku przetwarzania popiołu lotnego w młynie kulowym, w którym zderzenia między kulkami i popiołem lotnym napędzają różne procesy fizyczne oraz reakcje chemiczne.

Słowa kluczowe: popioły lotne, zagospodarowanie odpadów z sektora energetyki, spalanie odpadów komunalnych

Abstract

The subject of the research was to check the effect of mechanochemical treatment on the change in the composition of fly ashes obtained from municipal waste incineration. Heavy metals contained in them can be leached into the environment, causing water and soil pollution. The conducted research shows that the method of ball grinding influences the transformation of volatile metals present in the ash. Metals can lose some of their solubility due to the processing of fly ash in a ball mill, where the collisions between the ball and fly ash drive various physical processes and chemical reactions.

Keywords: fly ash, waste management from the energy sector, municipal waste incineration

1. Wstęp

Gospodarowanie odpadami stałymi jest uniwersalnym problemem, który dotyka każdego na świecie. Osoby fizyczne i rządy podejmują decyzje dotyczące gospodarowania odpadami, które wpływają na zdrowie, produktywność, czystość społeczności i ekosystemów w których żyjemy. Źle zagospodarowane odpady zanieczyszczają zbiorniki wodne, mogą odpowiadać za przenoszenie chorób lub wpływać negatywnie na układ oddechowy. Niezagospodarowane i niewłaściwie zarządzane odpady pochodzące z dziesięcioleci wzrostu gospodarczego wymagają pilnych działań na wszystkich szczeblach społeczeństwa. W miarę jak kraje rozwijają się od niskich do średnich i wysokich dochodów, ich sytuacje związane z gospodarką odpadami również ewoluują. Wzrost dobrobytu i migracje społeczeństwa na obszary miejskie są związane ze wzrostem wytwarzania odpadów przypadających na jednego mieszkańca. Ponadto szybka urbanizacja i wzrost populacji odpowiadają za tworzenie się większych skupisk społeczeństwa, co sprawia, że zbieranie wszystkich odpadów i sposoby ich neutralizacji są coraz trudniejsze [1]. Na całym świecie prawie 40% odpadów jest składowanych na wysypiskach, około 19% poddaje się odzyskiwaniu materiałów poprzez recykling i kompostowanie, a 11% jest poddawanych obróbce z wykorzystaniem nowoczesnych metoda spalania. Jest to proces przetwarzania odpadów, polegający na spalaniu części organicznych znajdujących się w ich składzie pod wpływem wysokiej temperatury. Ten sposób obróbki przekształca odpady w popiół, spaliny i ciepło [2].

2. Popiół lotny

Procesy spalania paliw stałych nieodłącznie związane są z powstawaniem ubocznych produktów spalania. Jednym z nich jest popiół lotny, który według normy PN-EN 450-1:2009 określany jest jako pył o drobnym uziarnieniu, składający się głównie z kulistych, zeszkliwionych ziaren, otrzymany przy spalaniu pyłu węglowego, przy udziale

lub bez udziału materiałów współspalanych, wykazujący właściwości pucolanowe i zawierający przede wszystkim SiO_2 i Al_2O_3 , przy czym zawartość reaktywnego SiO_2 , określona i opisana w EN 197-1, wynosi co najmniej 25%.” W normie PN-EN 197-1:2012 znajduje się nawiązanie do normy PN-EN 450-1:2009—popiół lotny definiuje się jako otrzymany przez elektrostatyczne lub mechaniczne osadzanie pylistych cząstek spalin z palenisk opalanych pyłem węglowym. Drobne ziarna powodują, że produkty te są unoszone wraz ze spalinami i wychwytywane za pomocą elektrofiltrów [3]. Oprócz głównych składników wyróżnia się także mniejsze ilości tlenków innych metali. Skład popiołów lotnych uzależniony jest od wielu czynników, do których można zaliczyć między innymi rodzaj i stopień rozdrobnienia materiału wyjściowego czy kotła, w którym nastąpiło spalanie paliwa. Ze względu na udział ilościowy poszczególnych składników wyróżnia się popioły lotne krzemianowe, glinowe i wapniowe [4]. Podobnie jak w przypadku spalania węgla kamiennego czy brunatnego popiół lotny powstaje również jako produkt uboczny spalania odpadów komunalnych. W jego skład wchodzi tlenki krzemu, wapnia, żelaza oraz glinu. Rodzaj paliwa, temperatura spalania i rodzaj kotła mają podstawowy wpływ na właściwości popiołów. Właściwości fizykochemiczne usuniętych frakcji popiołu zależą od metody odpylania popiołu. Kształt cząstek popiołu lotnego po procesie spalania węgla czy odpadów komunalnych jest kulisty o średnicy do 50 μm . Zawiera on także związki siarki, wapnia, magnezu oraz metali alkalicznych [5].

3. Spalanie odpadów komunalnych

Strategie rozwoju systemu gospodarki odpadami komunalnymi, w państwach UE są oparte na dyrektywie Rady 1999/31/WE w sprawie składowania odpadów i dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE w sprawie odpadów. W związku ze zobowiązaniami państw członkowskich, dotyczącymi wdrażania zapisów powyższych dyrektyw, Polska jest jednym z krajów, w którym powstały spalarnie odpadów komunalnych. Dzięki nim ilości składowanych odpadów komunalnych są znacznie zredukowane [6]. Odpady te głównie pochodzą z gospodarstw domowych, są wytwarzane przez domowników. Nowoczesne metody utylizacji zanieczyszczeń pełnią dwie funkcje: redukują ilość odpadów mających trafić na wysypisko oraz stanowią źródło energii elektrycznej i/lub cieplnej. Spalarnia to przyjazny środowisku mechanizm zmieniający odpady komunalne w ciepło i energię elektryczną. Wytworzone pozostałości spalania stały się jednak problemem w wyniku zmieniających się przepisów.. Proces spalania odpadów w dużej mierze uzależniony jest od wartości kalorycznej odpadów, jednak dla rozpalenia oraz utrzymania optymalnej temperatury często dodaje się paliwa do śmieci. Do odzysku energii cieplnej z pieca służą bojler oraz wymiennik ciepła. Energia zmagazynowana w parze wodnej lub przetworzona na energię elektryczną, zostaje przesłana do lokalnego systemu ciepłowniczego lub lokalnej sieci elektrycznej. Podczas spalania odpadów komunalnych powstaje żużel paleniskowy oraz pyły, które osiadają na filtrach i stanowią ok. 3% początkowej masy spalonych śmieci. Dodatkowa ilość pyłów wylapywana jest w procesach oczyszczania spalin. Należy mieć na uwadze, że w pyłach gromadzi się najgroźniejsza część toksyn, a im lepszy system filtracji spalin, tym ilość zebranych pyłów jest większa. Ze względu na klasyfikację jako odpady niebezpieczne funkcjonującą w polskim prawie należy zastosować odpowiednie procesy, aby obniżyć szkodliwość. Przykładowo znajdujące się metale ciężkie zostają odseparowane od odpadów i należą do toksyn powstających w czasie procesu spalania. Ilość obecnych metali w pozostałościach po spalaniu może być znaczna, a po spalaniu przechodzą w formy np. chlorków i siarczanów i są wystawione na działanie czynników atmosferycznych [7].

Procesom spalania poddawane są odpady bez zastosowania segregacji z powodu zbyt dużych kosztów. Powoduje to duże niebezpieczeństwo wydostania się podczas spalania substancji szkodliwych. Należą do nich: kwas solny (HCl), metale ciężkie (kadm, ołów, miedź, rtęć, selen, arsen, nikiel, wanad i cynk), produkty niepełnego spalania, tlenki azotu (NO_x), tlenki siarki (SO_x) oraz dioksyny i furany. Spalarnie wyposażone są w coraz bardziej złożone i nowoczesne urządzenia prowadzące do zmniejszenia ilości zanieczyszczeń, jednak wciąż trwają prace badawcze nad zwiększeniem efektywności usuwania emitowanych zanieczyszczeń. Pozostałość po procesie spalania zawiera zarówno związki chemiczne z materiału wyjściowego oraz nowe, powstałe w trakcie procesu spalania. Na świecie coraz bardziej powszechne jest wytwarzanie dużej ilości odpadów energetycznych po spalaniu węgla oraz odpadów komunalnych. Obecnie popiół lotny wykorzystuje się do produkcji betonu oraz różnego rodzaju tworzyw jednak obecność metali ciężkich w cząstkach popiołu powoduje duże ograniczenia w możliwych kierunkach ich zagospodarowania. Metale ciężkie pojawiają się w popiołach, jako tlenki, chlorki lub siarczki tych metali. Odsetek

pierwiastków toksycznych (As, Cd, Hg, Ni, Pb, Cr, Sr, Be, V, U) zazwyczaj wynosi poniżej 0,1% udziału masowego [8].

4. Wysokoenergetyczne mielenie

Wielkość cząstek przetwarzanego materiału ma wpływ na szybkość przebiegu różnych procesów technologicznych oraz możliwość uzyskania materiału o określonych walorach organoleptycznych. Jednym z podstawowych procesów jest zmniejszenie wielkości cząstek surowca. Podczas procesu rozdrabniania powstają cząstki o wymiarach mniejszych od początkowej ich wielkości, a ich kształt jest nieregularny. W przypadku rozdrabniania na sucho należy zwrócić uwagę na podnoszenie się temperatury mielonego materiału, odparowanie składników lotnych oraz możliwość wybuchu pyłu. Brak chłodzenia maszyny rozdrabniającej może doprowadzić do ogrzewania się produktów nawet do temperatury rzędu 60°C. Rozdrabnianie wymaga dużego nakładu energii i należy do czynności kosztownych. Dlatego proces ten prowadzi się tylko do pewnego, określonego stopnia rozdrobnienia. Na rynku można spotkać bardzo szeroki wybór urządzeń do wysokoenergetycznej obróbki materiałów [24]. Najbardziej znane i najczęściej wybierane urządzenia to: młyny typu attritor, shaker, wibracyjne oraz planetarne. Wszystkie wskazane aparaty to młyny kulowe. Fundamentalną różnicą ich działania jest sposób nadawania energii mielnikom, prowadzącym w bezpośredni sposób mechaniczną aktywację substratu (materiałów proszkowych).

5. Część doświadczalna

Próbki popiołu lotnego ze spalania odpadów komunalnych z kotła oraz z filtrów zostały poddane analizie elementarnej, aby określić skład jakościowy i ilościowy materiału wyjściowego.

Tab 1. Analiza składu próbek popiołu lotnego.

Składnik	Udział poszczególnych tlenków [%]	
	Popiół lotny z kotła	Popiół lotny FTG
SiO₂	26,35	22,39
Al₂O₃	13,96	13,03
CaO	30,75	22,20

Część popiołu lotnego podwójnie przemyto wodą w celu usunięcia rozpuszczalnych soli. Roztwory wytrząsano w temperaturze 25 °C, wykorzystując do tego celu oscylator. Następnie próbki poddano procesowi mielenia z wykorzystaniem planetarnego młyna kulowego oraz rolkowego. Odmierzono te same ilości popiołów oraz odpowiadającą ilość kul do młyna uzyskaną z zastosowania odpowiednich wzorów. Proces mielenia trwał 20 godzin. Ustawiono dwie prędkości, które zmieniały się automatycznie co pół godziny. W przypadku młyna rolkowego zastosowany przedział czasu był taki sam. Następnie próbki zostały poddane dalszej analizie. Korzystając z metody fluorescencji rentgenowskiej została wykonana analiza próbek popiołu lotnego. Analizie zostały poddane cztery próbki: popiół lotny z kotła, popiół lotny z kotła przemyty wodą, popiół lotny z kotła po mieleniu w młynie rolkowym, popiół lotny z kotła przemyty wodą po mieleniu w młynie rolkowym. Mechanochemiczna obróbka materiału wykazuje najsilniejszy efekt stabilizujący dla ołowiu w próbce popiołu lotnego z kotła, który został przemyty wodą. Wynik stabilizacji Cu w przypadku popiołu z kotła bez przemycia wodą nie był możliwy do określenia.

Tab2. Analiza zawartości procentowej Cu, Pb, Cr w próbkach popiołu przed zmieleniem i po procesie mielenia.

	Popiół lotny z kotła+ H ₂ O	Popiół lotny z kotła	Popiół lotny z kotła + H ₂ O po mieleniu w młynie rolkowym	Popiół lotny z kotła po mieleniu w młynie rolkowym
Cu (%)	0,0632	0,0504	0,0569	0,0530
Pb (%)	0,0826	0,0761	0,0576	0,0624
Cr (%)	0,0647	0,0677	0,0629	0,0671

Tab 3. Efekt stabilizacji metali ciężkich wyrażony w procentach.

	Popiół lotny z kotła+ H ₂ O	Popiół lotny z kotła
Cu (%)	9,97	-
Pb (%)	30,27	18,01
Cr (%)	2,78	0,89

6. Podsumowanie

Mechanochemiczna obróbka popiołów lotnych jest procesem przede wszystkim nieszkodliwym dla człowieka oraz środowiska naturalnego, ale także tanim i łatwym do zrealizowania. Po analizie otrzymanych wyników można stwierdzić, że zawartość Cu, Cr i Pb prawie w każdym przypadku zmniejszyła się a wstępne przemycie popiołu wodą powoduje wzrost stabilizacji tych metali poprzez usunięcie rozpuszczalnych soli. Cząsteczki popiołu mogą być aktywowane poprzez wysokoenergetyczne mielenie kulowe, co powoduje znaczny spadek rozmiaru cząstek.

Zastosowanie mielenia kulowego pozwala na wykorzystanie popiołów lotnych, które są ubocznym produktem spalania odpadów komunalnych. Stosując proces mielenia można uzyskać produkt o zredukowanej ilości wytypowanych metali ciężkich, oraz ograniczyć lub całkowicie wyeliminować ich emisję do środowiska. W przyszłych badaniach może to być interesujący kierunek rzeczywistej stabilizacji innych metali ciężkich obecnych w popiele lotnym.

Podziękowania

Praca została sfinansowana z subwencji badawczej Akademii Górniczo – Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie numer Grantu 16.16.210.476.

Literatura

- [1] Silpa K., Yao L. C. Bhada-Tata P., Van Woerden F., 2018: What a Waste 2.0 : A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050. Urban Development, Washington, World Bank..
- [2] Advantages of wastes incineration. <https://www.tecamgroup.com/advantages-of-waste-incineration>, 30.11.2020
- [3] Norma PN-EN 450-1:2009 Popiół lotny do betonu -- Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności
- [4] Norma PN-EN 197-1:2012 Cement -- Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku
- [5] Kasprzyk K., Pietrakowski P. „Wykorzystanie popiołów lotnych w gospodarce”. <http://www.spalanie.pwr.wroc.pl/badania/witryfikacja/popioły.html>, 30.11.2020
- [6] Dyrektywa Rady 1999/31/WE z dnia 26 kwietnia 1999 r. w sprawie składowania odpadów Dz. Urz. WE L 182 z 16.07.1999, str. 1, z późn. zm.; Dz. Urz. UE Polskie wydanie specjalne, rozdz. 15, t. 4, str. 228).
- [7] Mikula J., Łach M., Mierzwiński D., 2017: Sposoby zagospodarowanie popiołów i żużli ze spalania odpadów. Ecological Engineering & Environmental Technology, 18(3):37-46
- [8] Argumenty przeciwko budowie spalarni odpadów komunalnych <http://www.zm.org.pl/download/odpady/spalarNIE.pdf>, 30.11.2020

Mikroplastik w środowisku wodnym – wpływ na zbiorowiska mikrobiologiczne, powstawanie błony biologicznej oraz sorpcję zanieczyszczeń

Piotr Jachimowicz¹, Agnieszka Cydzik-Kwiatkowska², Dawid Nosek³

¹Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, adres email: piotr.jachimowicz@uwm.edu.pl

²Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, adres email: agnieszka.cydzik@uwm.edu.pl

³Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, adres email: dawid.nosek@uwm.edu.pl

Streszczenie

Ciągły wzrost produkcji tworzyw sztucznych, jak również niewłaściwe zarządzanie odpadami doprowadziły do ogromnego zwiększenia ilości mikroplastiku (MP) dostającego się do środowiska wodnego. Pomimo dużego zainteresowania środowiska naukowego tematyką mikroplastiku, w tym jego przemian, transportu i losów w środowisku wodnym to nadal brakuje danych o wpływie MP na zbiorowiska mikrobiologiczne występujące w tym środowisku. Prezentowany przegląd literatury dostarcza informacji dotyczących wpływu MP na skład taksonomiczny mikroorganizmów, decydujący o możliwych szlakach przemian zanieczyszczeń, opisuje procesy kolonizacji mikroorganizmów na różnych typach MP oraz określa możliwości sorpcji zanieczyszczeń na powierzchni MP.

Słowa kluczowe: mikroplastik; zbiorowiska mikrobiologiczne; błona biologiczna; mikrozanieczyszczenia; środowisko wodne

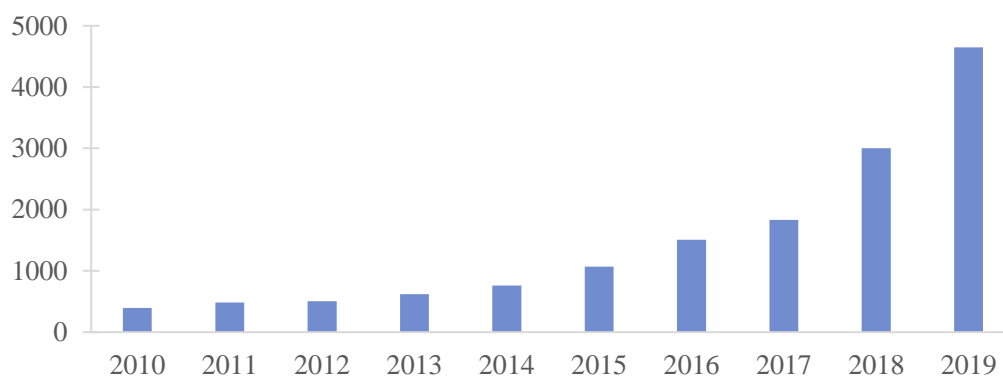
Abstract

The continuous increase in plastic production as well as the mismanagement of waste have led to a huge increase in the amount of microplastics (MP) entering the aquatic environment. Despite the great interest of the scientific community in the subject of microplastics, including its transformations, transport and fate in the aquatic environment, there is still a lack of data on the influence of MP on the microbial communities occurring in this environment. The presented literature review provides information on the influence of MP on the taxonomic composition of microorganisms, which determines the possible pathways of pollutant transformation, describes the processes of microbial colonization on various types of MP and determines the possibilities of sorption of pollutants on the surface of MP.

Keywords: microplastic; microbiological communities; biological membrane; micropollutants; water environment

1. Mikroplastik

W ostatnim dziesięcioleciu znacznie wzrosła liczba doniesień naukowych (Rys.1) dotyczących występowania mikroplastiku (MP) w środowisku oraz jego oddziaływania na organizmy żywe. MP definiuje się jako cząstki plastiku o średnicy mniejszej niż 5 mm. MP wykrywany jest w szerokim zakresie stężeń w różnych systemach wodnych, od odległych obszarów morskich po strefy przybrzeżne i obszary przy ujściach rzek, a także w słodkowodnych jeziorach i rzekach [1]. Ich wszechobecność w systemach wodnych i mały rozmiar stwarza szereg zagrożeń dla zdrowia ludzi i zwierząt [2].

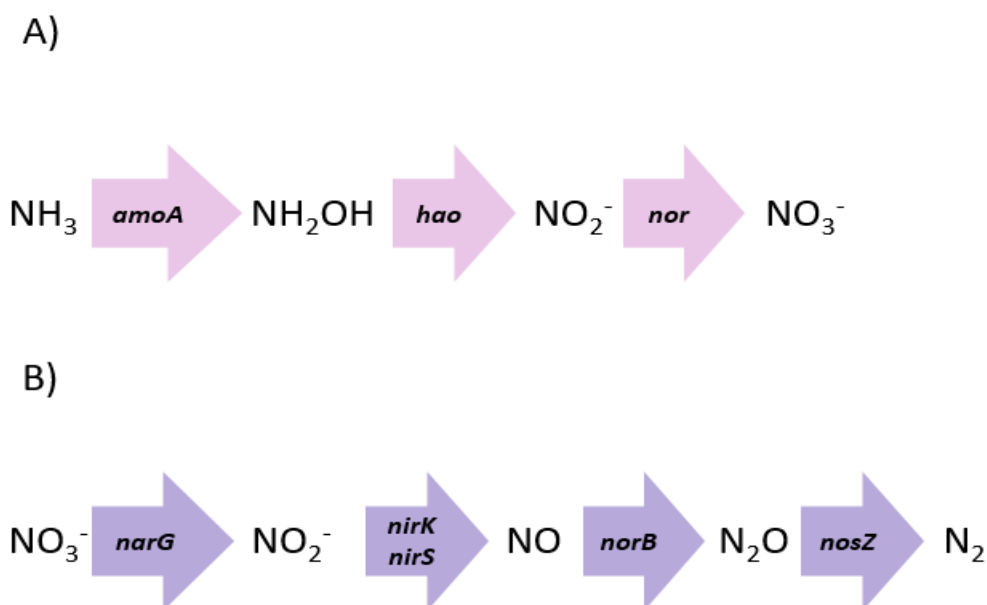


Rys. 1 Wykaz liczby artykułów naukowych w bazie Google Scholar, w których jako słowo kluczowe użyto „microplastic”

Uwalnianie MP do środowiska może nastąpić bezpośrednio, na przykład przez pierwotną emisję z produktów podczas ich produkcji i cyklu życia, lub alternatywnie, MP może być generowany w wyniku degradacji i fragmentacji źle zarządzanych odpadów z tworzyw sztucznych. Ten drugi rodzaj MP jest określany mianem wtórnego MP i charakteryzuje się niejednorodną mieszaniną typów, kształtów i rozmiarów cząstek uwalnianych do środowiska. Ogólnie przyjmuje się, że źródła wtórne stanowią dominujące źródło MP. Natomiast wkład pierwotnych źródeł szacuje się na 15-31% całego MP w środowisku [3].

2. Oddziaływanie MP na mikroorganizmy prowadzące przemiany związków azotu

Usuwanie zanieczyszczeń w środowisku wodnym może zachodzić naturalnie w wyniku aktywności zbiorowisk mikrobiologicznych w rzekach, jeziorach lub w stworzonych przez człowieka biocenozach technicznych (złoża biologiczne, osad czynny, tlenowy osad granulowany). Najważniejszymi procesami w efekcie, których następuje usuwanie azotu ze ścieków są autotroficzna nityfikacja i heterotroficzna denityfikacja [4].



Rys. 2 Uproszczona prezentacja procesu nityfikacji (A) i denityfikacji (B)

Nityfikacja (Rys. 2A) jest dwustopniowym biologicznym procesem przemiany azotu amonowego (N-NH_4) do azotu azotanowego (III) (N-NO_2^-) przez bakterie utleniające amoniak i archeony oraz przemiany azotu azotanowego (III) (N-NO_2^-) do azotu azotanowego (V) (N-NO_3^-) przy udziale bakterii utleniających azot

azotynowy (NOB). Nityfikacja jest prowadzona także w mniejszym stopniu przez grzyby, glony czy pierwotniaki. Bakterie utleniające amoniak (AOB) wykorzystują enzym monooksygenazę amonową (kodowaną przez gen *amoA*) do utleniania amoniaku do hydroksyloaminy (NH₂OH). Oksydoreduktaza hydroksylaminy (*hao*) przekształca ją do NO₂⁻. NO₂⁻ jest utleniany do NO₃⁻ przez bakterie utleniające azotany, które posiadają enzym oksydoreduktazę azotynową (kodowana przez gen *nor*) [5].

Denitryfikacja zachodzi w czterech etapach (Rys. 2B). W pierwszym etapie azot azotanowy (NO₃⁻) zostaje zredukowany przy pomocy koenzymu Q oraz reduktazy azotanowej (*narG*) do azotu azotynowego (NO₂⁻). Następnie zależnie od tego jaką formę reduktazy azotanowej posiada mikroorganizm, następuje redukcja azotu azotynowego do tlenku azotu (NO) przy udziale reduktazy azotynowej (kodowanej przez gen *nirS* lub *nirK*). Reduktazy azotynowe różnią się budową i nie jest możliwe by w komórce bakteryjnej występowały obie jej formy. W reduktazie kodowanej przez gen *nirK* występuje miedź, natomiast w reduktazie azotynowej *nirS* - cytochrom (*cd1*). NO jest redukowany do podtlenku azotu (N₂O) przy udziale reduktazy kodowanej przez gen *norB*. Ostatnim etapem denitryfikacji jest redukcja tlenku diazotu do azotu gazowego przy udziale reduktazy podtlenku azotu (kodowana przez gen *nosZ*) [5].

Czynniki środowiskowe mogą wpływać na zbiorowiska drobnoustrojów zarówno pod względem struktury, jak i funkcji. Zrozumienie, które czynniki środowiskowe wpływają na społeczność drobnoustrojów jest kluczowym celem ekologii drobnoustrojów. Wiele badań wykazało, że czynniki środowiskowe, takie jak zasolenie, temperatura, materia organiczna, pH i występowanie substancji toksycznych, wpływają na strukturę społeczności drobnoustrojów w różnych ekosystemach. W badaniach naukowych pojawiają się pierwsze doniesienia naukowe dotyczące negatywnego wpływu MP na zbiorowiska mikrobiologiczne prowadzące przemiany związków azotu [6].

Li et al. (2020) zbadał wpływ pięciu najczęściej występujących w oczyszczalniach ścieków MP (PVC - polichlorek winylu, PP - polipropylen, PE - polietylen, PS - polistyren, PES - poliester) w stężeniach 0, 1000, 5000 i 10000 cząstek MP/L na nityfikację i denitryfikację w osadzie czynnym. Wyniki wskazują, że cząsteczki MP mają negatywny wpływ na szybkość utleniania amoniaku oraz szybkość utleniania azotu azotanowego (III) podczas nityfikacji. Wysoka zawartość mikro-cząsteczek PVC znacznie zwiększyła emisję N₂O podczas denitryfikacji. Emisja N₂O przy dawce PVC 10000 MP/L była 4,6 razy wyższa niż w próbce kontrolnej. Tlenowy osad granulowany jest nową technologią biologicznego oczyszczania ścieków, która jest uważana za alternatywę do powszechnie stosowanej technologii osadu czynnego. Główną zaletą granul tlenowych jest większa odporność na toksyczne zanieczyszczenia występujące w dopływie do reaktora biologicznego [7]. Badania wykonane przez Qin et al. (2020) wykazały, że dodanie PES hamowało usuwanie azotu amonowego w granulach tlenowych. Po dodaniu PES średnia efektywność usuwania azotu ogólnego wzrosła o 5,6%. Po dodaniu 0,5 g/L PES wystąpiło zahamowanie specyficznego współczynnika redukcji azotanów z 25,54 do 2,09 mg N/(g MLSS·h). Działanie oksydazy azotynowej w tlenowym osadzie granulowanym zostało zahamowane przez dodanie PES. Obecność MP spowodowała zmniejszenie liczebności bakterii z rodzaju *Bacillales*, podczas gdy wzrosła liczebność bakterii z rodzaju *Anaerolineaceae*. Analiza potencjału metabolicznego mikroorganizmów wykazała, iż dawka 0,5 g/L PES wpłynęła na obniżenie aktywności cytochromu *c* i wzrost metabolizmu aminokwasów [8].

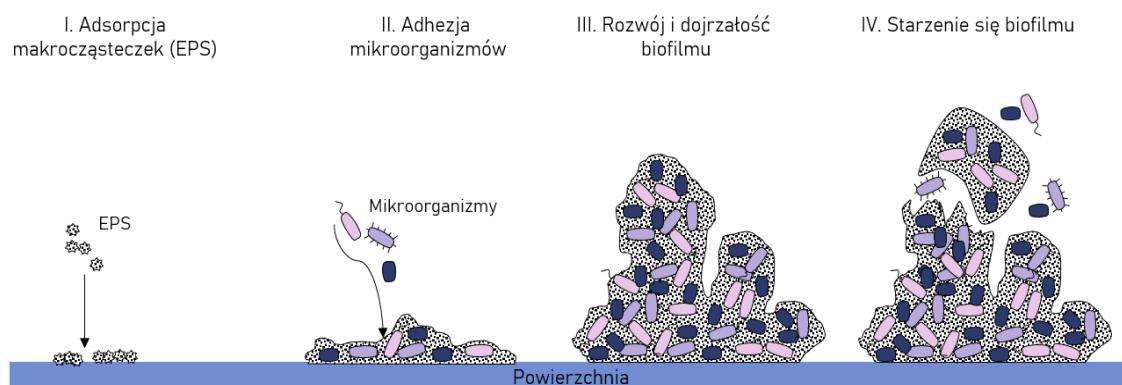
Ponadto badania Seeley (2020) zasugerowały, że MP (PVC, PE) może mieć wpływ na aktywność zbiorowisk mikrobiologicznych osadów dennych. Liczebność kopi genu *amoA* w biomacie była najniższa w obecności PVC w osadach dennych, wskazując na jego hamujące działanie na proces nityfikacji. Liczebność denitryfikantów, szacowana w oparciu o liczbę kopii genu *nirS* w biomacie spadała w osadach dennych zawierających PE i PVC w porównaniu do próbki kontrolnej. Liczebność w osadach bakterii posiadających gen *nirK* była zbliżona we wszystkich badanych wariantach eksperymentalnych [9]. W badaniach Eckert i in. (2018) stwierdzono, że wraz ze wzrostem dozowania MP do ścieków dopływających obserwowano zwiększenie występowania genu kodującego integrację (*int1*), który może uczestniczyć w transferze genów między bakteriami m.in. genów odporności na antybiotyki [10].

3. Powstawanie biofilmu na powierzchni MP

Błona biologiczna to złożona struktura biologiczna, która przylega do powierzchni nośnika. Błona biologiczna

składa się z różnorodnych mikroorganizmów takich jak bakterie, grzyby i pierwotniaki, które otoczone są przez produkowane przez to zbiorowisko zewnątrzkomórkowe substancje polimerowe (EPS) [11]. Błona biologiczna zapewnia integralność strukturalną, ochronę mikroorganizmów wrażliwych na zmienne parametry środowiskowe, komunikację międzykomórkową, jak również przyspiesza tworzenie mikrokolonii oraz wychwytywanie składników odżywczych [12].

Tworzenie i rozwój błony biologicznej składa się z następujących etapów (Rys. 3): wstępna adsorpcja makrocząstek (np. białka, polisacharydy) na powierzchni nośników, adhezja drobnoustrojów, rozwój i dojrzałość struktury oraz starzenie się błony biologicznej. Wstępna adsorpcja makrocząstek na powierzchniach uruchamia cały proces tworzenia się błony biologicznej i stwarza warunki do kolonizacji komórek bakteryjnych na powierzchniach nośników. Adhezji drobnoustrojów może zachodzić na dwa sposoby: pierwszy to adhezja nieselektywna, która obejmuje adhezję i agregację bakterii do nośników i innych bakterii za pośrednictwem czynników adhezji o wysokim powinowactwie (białko transportujące przez błonę, lepki polisacharyd, zewnątrzkomórkowe DNA) lub struktur pomocniczych (tj. wici, pilusy) na powierzchni bakterii. Natomiast drugi sposób to adhezja specyficzna, czyli adhezja wyzwalana przez rozpoznanie specyficznego białka adhezyjnego na powierzchni bakterii do receptorów powierzchniowych (tj. glikoproteiny i glikolipidu). Rozwój i dojrzałość błony biologicznej obejmują głównie wzrost i gromadzenie się drobnoustrojów. Z wpływem czasu błona biologiczna staje się coraz grubsza, co utrudnia transfer składników odżywczych i prowadzi do zmniejszenia aktywności biologicznej, co nazywa się stanem starzenia błony biologicznej. Oderwanie się starzejącej się błony biologicznej spowodowanego erozją i złuszczeniem jest niezbędne dla przywrócenia jej aktywności [13].



Rys. 3 Tworzenie, rozwój i starzenie się błony biologicznej

Podczas transportu MP w środowisku wodnym może on zostać skolonizowany przez mikroorganizmy planktonowe zdolne do adhezji na jego powierzchni i tworzenia błony biologicznej. Badania wykazały, że zbiorowiska drobnoustrojów wytwarzające się na powierzchni tworzyw sztucznych różnią się od tych występujących w wodach i osadach. Stanowią one odrębny mikro-ekosystem, niedawno zdefiniowany jako plastikosfera [14]. Feng et al. (2020) wykazali, że na zbiorowisko mikrobiologiczne wpływa skład chemiczny zasiedlanego podłoża. W przypadku błony biologicznej na powierzchni PVC dominowały mikroorganizmy z rodziny *Rhodobacteraceae*, *Cellvibrionaceae* i *Flavobacterium*, natomiast PA był głównie zasiedlony przez mikroorganizmy z rodziny *Sphingomonadaceae*, *Rhodobacteraceae*, *Vibrionaceae* i *Mirotrichaceae* [15].

Sugeruje się również, że mikroorganizmy plastikosfery odgrywają znaczącą rolę w transporcie potencjalnych gatunków inwazyjnych i patogennych. Potencjalnie chorobotwórcze *Vibrio* spp. stanowiło 20% całego zbiorowiska mikrobiologicznego błony biologicznej zasiedlającej mikrocząsteczki PP dryfujące w Oceanie Atlantyckim [16]. Stwierdzono również, że MP może transportować potencjalnie patogenne mikroorganizmy z oczyszczalni ścieków do środowiska wodnego. W badaniach Oberbeckmann i in. (2015) w punkcie poboru próbek zlokalizowanym w ujściu rzeki Warnow stwierdzono podwyższony udział rodziny *Enterobacteriaceae* w zbiorowisku mikrobiologicznym zasiedlającym cząsteczki MP (PE i PS) [17]. MP skolonizowane przez patogeny mogą stanowić zagrożenie dla zdrowia ludzi, korzystających rekreacyjnie ze środowiska wodnego [18].

Tworzenie błony biologicznej i procesy biofoulingu w plastikosferze również wpływają na wyporność cząstek plastiku, powodując ich zatapianie w słupie wody. Badania na mikrocząsteczkach PE i PP wykazały, zwiększenie gęstości tych cząstek w wyniku rozwoju błony biologicznej o odpowiednio 7.4% -12.6% i 12.1% -17.5%. Związane było między innymi z wbudowywaniem cząstek nieorganicznych (np. krzemionki) w strukturę błony biologicznej [19].

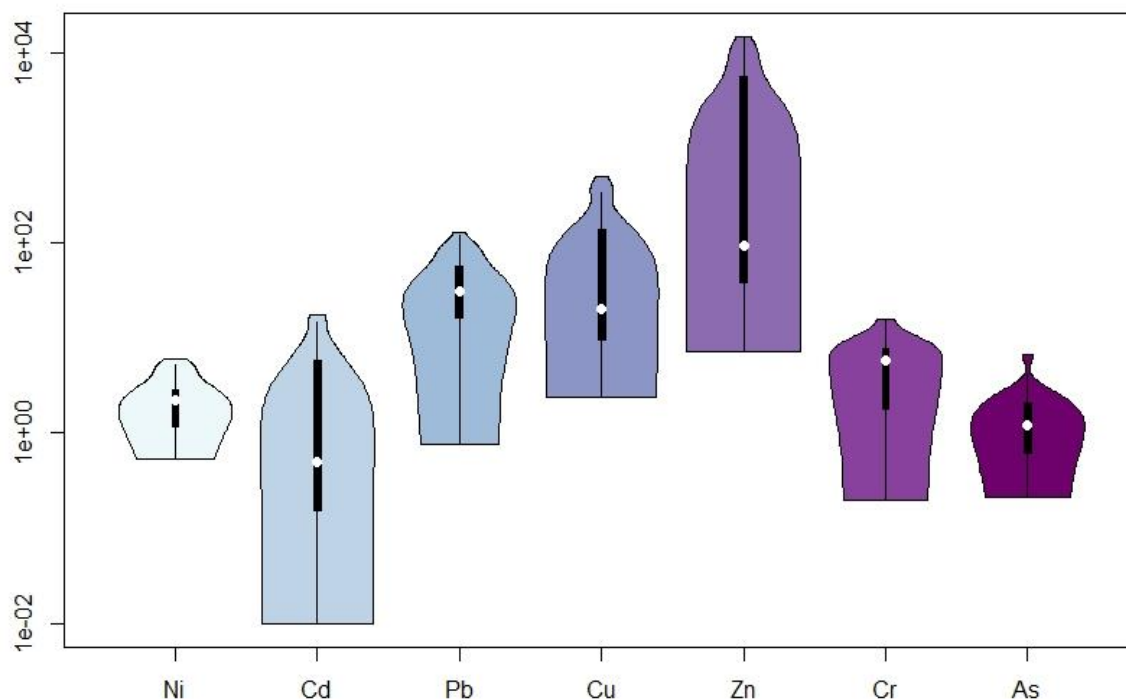
Niektóre gatunki drobnoustrojów (*Brevibacillus borstelensis*, *Rhodococcus ruber*, *Comamonas acidovorans*, *Clostridium botulinum*, *Pseudomonas putida* czy *Aspergillus niger*) związane z MP przy pomocy wydzielanych enzymów (głównie lipazy, proteiny i dehydrogenazy) mogą być zaangażowane w biodegradację tworzyw sztucznych [20]. Przykładowo *Rhodococcus ruber* może wykorzystywać polietylen niskiej gęstości (LDPE) jako źródło węgla [21]. W celu poprawnego przebiegu procesu parametry środowiskowe (temperatura, odczyn czy wilgotność) powinny sprzyjać rozwojowi mikroorganizmów zdolnych do biodegradacji MP [22].

4. Sorpcja zanieczyszczeń

MP przedostający się do środowiska wodnego będzie narażony na oddziaływanie czynników środowiskowych (UV, pH czy temperatura), które będą wpływać na jego wielkość, powierzchnię, morfologię i mikrostrukturę. W oczyszczalniach ścieków w których jest obecny MP, występuje wiele różnych zanieczyszczeń tj. metale ciężkie, antybiotyki czy inne zanieczyszczenia organiczne, które mogą być sorbowane przez te cząsteczki [23].

Badania przeprowadzone przez Ma i in. (2019) wykazały, że ilość metali ciężkich pochłonięta przez MP zależy od czasu przebywania MP w środowisku. Spowodowane jest to zwiększeniem szorstkości powierzchni oraz zwiększoną wielkością porów MP, co sprzyja sorpcji metali ciężkich [24]. Starzenie się struktury MP powoduje tworzenie na ich powierzchni grup chemicznych zawierających tlen, tworzących kompleksy z metalami [25].

Badania Mao i in. (2020) wykazały, że PS ma zdolność adsorpcji różnych metali ciężkich, na którą mogą wpływać siły przyciągania elektrostatycznego [26]. Ponieważ PS ma ładunek ujemny, może bezpośrednio absorbować jony metali z ładunkiem dodatnim, co związane jest z fizycznymi i chemicznymi właściwościami samych jonów metali [27].



Rys. 4 Wykres strunowy obrazujący stężenia metali w strukturze MP [28-31]

Mao i in. (2020) wykazali również, że sorpcja poszczególnych metali ciężkich dla tego samego typu MP może być różna. Na podstawie izoterm sorpcji ustalono szereg kolejności sorpcji metali przez cząsteczki PS, zgodnie z

którym sorpcja $Pb^{2+} < Cu^{2+} < Cd^{2+} < Ni^{2+} < Zn^{2+}$ [26]. Badania sorpcji Pb^{2+} na trzech typach mikroplastiku (PVC, PE i PS) wykazały, że proces zależy od pH i siły jonowej roztworu. Maksymalne pojemności sorpcyjne PVC, PE i PS wynosiły kolejno 483,1 $\mu\text{g/g}$, 416,7 $\mu\text{g/g}$ i 128,5 $\mu\text{g/g}$ przy odczynie pH 6,0 oraz w temperaturze 25°C. Stałe szybkości sorpcji zmieniały się zgodnie z szeregiem PVC <PE <PS. Stwierdzono, że główną siłą napędową sorpcji Pb^{2+} była sorpcja fizyczna [32]. Należy również podkreślić fakt, że niejednokrotnie metale ciężkie są komponentem MP (Rys. 4) i wraz z rozkładem MP mogą dostawać się do środowiska wodnego.

Parametrem wpływającym na sorpcję zanieczyszczeń jest również wielkość cząsteczek MP. Gao i in. (2019) analizowali sorpcję Pb^{2+} i Cu^{2+} na cząsteczkach MP o wielkości od 2 do 5 mm. Wyniki wykazały, że MP o wielkości 2 mm sorbuje 0,09 $\mu\text{g/g}$ i 0,06 $\mu\text{g/g}$ odpowiednio Pb^{2+} i Cu^{2+} , natomiast przy wielkości cząsteczek MP równej 5 mm sorpcja obu metali spadła do wartości 0,03 $\mu\text{g/g}$. Na podstawie powyższych wyników można wnioskować, że w przypadku innych metali mechanizm będzie podobny, a więc MP o mniejszych rozmiarach będzie silniej sorbował metale ciężkie [33]. Tworzy to duże zagrożenie w środowisku wodnym, ponieważ MP występują głównie w postaci cząstek o rozmiarach poniżej 1 mm [34].

Metale ciężkie zaabsorbowane na powierzchni MP, mogą być pobierane z pokarmem przez organizmy, a następnie stopniowo się w nich kumulować. MP mogą zaburzać przemiany fizjologiczne, a nawet powodować śmierć organizmów [35]. Rochman i in. (2014) stwierdzili, że MP i zanieczyszczenia występujące na jego powierzchni wpłynęły na układ hormonalny u japońskiej medaki (*Oryzias latipes*), powodując nieprawidłową proliferację komórek rozrodczych [36]. Jinhui i in (2019) sprawdzali wpływ MP na wzrost żółtego konika morskiego (*Hippocampus kuda*). Koniki morskie podzielono na trzy grupy badawcze karmione: lasonogami, MP i metalami ciężkimi (grupa A); lasonogami i MP (grupa B); grupa kontrolna karmiona tylko lasonogami (grupa C). Długość ciała i masa ciała, współczynnik kondycji, tempo wzrostu i wskaźnik przeżycia były niższe w grupie A w porównaniu z innymi grupami. Natomiast nie zaobserwowano istotnych różnic pomiędzy grupami B i C. Wyniki wskazują, że wzrost koników morskich był w większym stopniu spowodowany akumulacją metali ciężkich niż obecnością MP w pożywieniu [37].

5. Podsumowanie

MP jest jednym ze stale obecnych zanieczyszczeń w środowisku wodnym. Jego obecność notuje się w wielu miejscach na świecie, co wzbudza ogromne obawy społeczne. Niniejszy przegląd literatury dostarcza informacji dotyczących wpływu MP na aktywność i skład mikrobiomu zasiedlającego zbiorowiska wodne oraz przemiany związków azotu. Dodatkowo wskazuje na problem tworzenia się błony biologicznej na powierzchni MP, gdyż umożliwia to transport niebezpiecznych patogenów i inne mikrozanieczyszczenia (tj. metale ciężkie), które mogą zagrażać zdrowiu ludzi i zwierząt.

Literatura

- [1] Alimi O., Farner Budarz J., Hernandez L., Tufenkji, N., Microplastics and nanoplastics in aquatic environments: aggregation, deposition, and enhanced contaminant transport; Environmental science & technology; 1704-1724; 2018
- [2] Barboza L., Vethaak A., Lavorante B., Lundebye A., Guilhermino L., Marine microplastic debris: An emerging issue for food security, food safety and human health; Marine pollution bulletin; 336-348; 2018
- [3] Estahbanati S., Fahrenfeld N., Influence of wastewater treatment plant discharges on microplastic concentrations in surface water; Chemosphere; 277-284; 2016
- [4] Liu L., Bilal M., Duan X., Iqbal H., Mitigation of environmental pollution by genetically engineered bacteria—Current challenges and future perspectives; Science of The Total Environment; 444-454; 2019
- [5] Levy-Booth D., Prescott C., Grayston S., Microbial functional genes involved in nitrogen fixation, nitrification and denitrification in forest ecosystems; Soil Biology and Biochemistry; 11-25; 2014
- [6] Sahrawat K., Factors affecting nitrification in soil; Communications in Soil Science and Plant Analysis; 1436-1446; 2008

-
- [7] Li L., Song K., Yeerken S., Geng S., Liu D., Dai Z., Wang Q. (2020). Effect evaluation of microplastics on activated sludge nitrification and denitrification; *Science of The Total Environment*; 135953; 2020
- [8] Qin R., Su C., Liu W., Tang L., Li X., Deng X., Chen Z., Effects of exposure to polyether sulfone microplastic on the nitrifying process and microbial community structure in aerobic granular sludge; *Bioresource Technolog*; 122827; 2020
- [9] Seeley M., Song B., Passie R., Hale R. Microplastics affect sedimentary microbial communities and nitrogen cycling; *Nature communications*; 1-10; 2020
- [10] Eckert E., Di Cesare A., Kettner M., Arias-Andres M., Fontaneto D., Grossart H., Corno G., Microplastics increase impact of treated wastewater on freshwater microbial community; *Environmental Pollution*; 495-502; 2018
- [11] Mattila-Sandholm T., Wirtanen G. Biofilm formation in the industry: a review. *Food reviews international*; 573-603; 1992
- [12] Toyofuku M., Inaba T., Kiyokawa T., Obana N., Yawata Y., Nomura N., Environmental factors that shape biofilm formation; *Bioscience, biotechnology, and biochemistry*; 7-12; 2016
- [13] Monds R., O'Toole G., The developmental model of microbial biofilms: ten years of a paradigm up for review; *Trends in microbiology*; 73-87; 2009
- [14] Wright R., Erni-Cassola G., Zadjelovic V., Latva M., Christie-Oleza J., Marine Plastic Debris: A New Surface for Microbial Colonization; *Environmental Science & Technology*; 11657-11672; 2020
- [15] Feng L., He L., Jiang S., Chen J., Zhou C., Qian Z., Li, C. (2020). Investigating the composition and distribution of microplastics surface biofilms in coral areas; *Chemosphere*; 126565; 2020
- [16] Zettler E., Mincer T., Amaral-Zettler L., Life in the "Plastisphere": Microbial communities on plastic marine debris; *Environmental Science and Technology*; 7137-7146; 2013
- [17] Oberbeckmann S., Osborn A., Duhaimé M., Microbes on a bottle: substrate, season and geography influence community composition of microbes colonizing marine plastic debris; *PLoS ONE*; 159289; 2016
- [18] Keswani A., Oliver D., Gutierrez T., Quilliam R., Microbial hitchhikers on marine plastic debris: human exposure risks at bathing waters and beach environments; *Marine Environmental Resources*; 10-19; 2016
- [19] Wu N., Zhang Y., Li W., Wang J., Zhang X., He J. Niu Z., Co-effects of biofouling and inorganic matters increased the density of environmental microplastics in the sediments of Bohai Bay coast; *Science of The Total Environment*; 134431; 2019
- [20] Bahl S., Dolma J., Singh J., Sehgal S., Biodegradation of plastics: A state of the art review; *Materials Today: Proceedings*; 2020
- [21] Gilan I., Sivan A., Effect of proteases on biofilm formation of the plastic-degrading actinomycete *Rhodococcus ruber* C20; *FEMS microbiology letters*; 18-23; 2013
- [22] Jachimowicz P., Cydzik-Kwiatkowska A., Nosek D. Biologiczna degradacja plastiku przez mikroorganizmy; *Współczesne Problemy Ochrony Środowiska i Energetyki*; 2019
- [23] Wang J., Tan Z., Peng J., Qiu Q., Li M., The behaviors of microplastics in the marine environment; *Marine Environmental Research*; 7-17; 2016
- [24] Ma J., Zhao J., Zhu Z., Li L., Yu F., Effect of microplastic size on the adsorption behavior and mechanism of triclosan on polyvinyl chloride; *Environmental. Pollution*; 113104; 2019
- [25] Liu L., Guo X., Wang S., Li L., Zeng Y., Liu G., Effects of wood vinegar on properties and mechanism of heavy metal competitive adsorption on secondary fermentation based composts; *Ecotoxicology and Environmental Safety*; 270-279; 2018
- [26] Mao R., Lang M., Yu X., Wu R., Yang X., Guo X., Aging mechanism of microplastics with UV irradiation and its effects on the adsorption of heavy metals; *Journal of Hazardous Materials*; 122515; 2020

-
- [27] Li Y., Li M., Li Z., Yang L., Liu X. Effects of particle size and solution chemistry on triclosan sorption on polystyrene microplastic; *Chemosphere*; 308-314; 2019
- [28] Wang J., Peng J., Tan Z., Gao Y., Zhan Z., Chen Q., Cai L., Microplastics in the surface sediments from the Beijiang River littoral zone: Composition, abundance, surface textures and interaction with heavy metals; *Chemosphere*; 248-258; 2017
- [29] Deng J., Guo P., Zhang X., Su H., Zhang Y., Wu Y., Li Y., Microplastics and accumulated heavy metals in restored mangrove wetland surface sediments at Jinjiang Estuary; *Marine Pollution Bulletin*; 2020
- [30] Ta A., Babel S., Microplastic contamination on the lower Chao Phraya: Abundance, characteristic and interaction with heavy metals; *Chemosphere*; 127234; 2020
- [31] Carbery M., MacFarlane G., O'Connor W., Afrose S., Taylor H., Palanisami T., Baseline analysis of metal (loid) s on microplastics collected from the Australian shoreline using citizen science; *Marine Pollution Bulletin*; 110914; 2020
- [32] Lin Z., Hu Y., Yuan Y., Hu B., Wang B., Comparative analysis of kinetics and mechanisms for Pb(II) sorption onto three kinds of microplastics; *Ecotoxicology and Environmental Safety*; 208; 2021
- [33] Gao F., Li J., Sun C., Zhang L., Jiang F., Cao W., Zheng L., Study on the capability and characteristics of heavy metals enriched on microplastics in marine environment; *Marine Pollution Bulletin*; 61-67; 2019
- [34] Ryan P., Moore C., van Franeker J., Moloney C., Monitoring the abundance of plastic debris in the marine environment; *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*; 364; 2009
- [35] Farrell P., Nelson K., Trophic level transfer of microplastic: *Mytilus edulis* (L.) to *Carcinus maenas* (L.); *Environmental Pollution*; 1-3; 2013
- [36] Rochman C., Kurobe T., Flores I., Teh S., Early warning signs of endocrine disruption in adult fish from the ingestion of polyethylene with and without adsorbed chemical pollutants from the marine environment; *Science of Total Environment*; 656-661; 2014
- [37] Jinhui S., Sudong X., Yan N., Xia P., Jiahao Q., Yongjian X., Effects of microplastics and attached heavy metals on growth, immunity, and heavy metal accumulation in the yellow seahorse, *Hippocampus kuda* Bleeker; *Marine Pollution Bulletin*; 149; 2019

Badanie izoterm adsorpcji metanu w powiązaniu z wybranymi właściwościami fizycznymi węgla kamiennego

Stanisław Koziol¹, Katarzyna Czerw², Katarzyna Zarębska³, Paweł Baran⁴

¹Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, adres email: skoziol@agh.edu.pl

²Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, adres email: kczerw@agh.edu.pl

³Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, adres email: zarebska@agh.edu.pl

⁴Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, adres email: baranp@agh.edu.pl

Streszczenie

Węgiel kamienny jest porowatym ciałem stałym, o wysoce rozwiniętej powierzchni wewnętrznej. Jako naturalny adsorbent, poprzez system makro- i mikro- porów jest zdolny do pochłaniania par i gazów. W artykule przedstawiono wyniki badań adsorpcyjnych na wybranych próbkach węgla kamiennego, w odniesieniu do jego właściwości fizyko-chemicznych. Omówiono zastosowane metody badawcze, pochodzenie materiału badawczego oraz jego skład elementarny. W wyniku przeprowadzonych badań, przyporządkowano węgle do jednej z 4 kategorii gazoprzepuszczalności, co bezpośrednio przekłada się na opisanie zjawisk hydrodynamicznych, mogących występować podczas przepływu płynu przez złożę.

Słowa kluczowe: węgiel kamienny, adsorpcja, gazoprzepuszczalność, metan

Abstract

Hard coal is a porous solid with a highly developed internal surface. As a natural adsorbent, it is able to absorb vapors and gases through a system of macro- and micro-pores. The article presents the results of adsorption tests on selected hard coal samples in relation to its physical and chemical properties. The research methods used, the origin of the research material and its elementary composition are discussed. As a result of the research, the coals were assigned to one of the 4 gas permeability categories, which directly translates into the description of hydrodynamic phenomena that may occur during the flow of fluid through the bed.

Keywords: hard coal, adsorption, gas permeability, methane

1. Wstęp

Badając i analizując procesy sorpcyjne na węglu kamiennym, interpretacji dokonuje się często wykorzystując dostępne w literaturze modele budowy węgla kamiennego [1], [2]. Zgodnie z modelem Seevalda, za duże naprężenia i odkształcenia odpowiadają gazy w mikro- i makro- porach. Rosnące zainteresowanie odzyskiem gazu ziemnego z niekonwencjonalnych złóż takich jak pokłady węgla kamiennego lub łupki, doprowadziło do zwiększonych wysiłków w badaniu zachowań sorpcyjnych węgla kamiennego [4]. Ma to istotne znaczenie, dla zwiększenia efektywności eksploatacji metanu z pokładów węgla kamiennego w procesie CBM. Na chłonność sorpcyjną węgla, ma duży wpływ złożoność środowiska złożowego [5]. Do głównych czynników, zaliczyć można temperaturę, ciśnienie, porowatość, zawartość wilgoci, stopień uwęglenia oraz pH wody, występującej w okolicach złoża. W celu jak najwierniejszego odzwierciedlenia warunków panujących w pokładzie, sorpcję w warunkach laboratoryjnych prowadzi się w zakresie temperatur od 298 K do 349 K i ciśnieniu do 15 MPa. Pomiar chłonności sorpcyjnej gazów i par są często wykonywane na węglach suchych, ale ze względu na naturalnie występująca w pokładach wodę, uzasadnione jest aby badania pojemności sorpcyjnej przeprowadzać je na próbkach z pewną zawartością wilgoci. Dotychczasowe badania wiążą ze sobą zawartość wilgoci ze zdolnością sorpcyjną [6]. Wykazano w nich, że zawartość wilgoci na poziomie 2%, może spowodować redukcję sorpcji metanu nawet o 20%. Obecność wody, może zmniejszyć chłonność metanu w dużo większym stopniu, niż ditlenku węgla. Węgłe o wysokim stopniu metamorfizmu, są mniej podatne na zawartość wilgoci, w porównaniu do tych nisko uwęglonych. Mechanizmy odpowiadające za spadek chłonności sorpcyjnej, polegają głównie na tworzeniu się skupisk cząstek wody wokół polarnych struktur występujących na powierzchni matrycy węglowej,

a także blokują dostęp do wewnętrznej przestrzeni porów i pustych przestrzeni międzycząsteczkowych. Adsorpcja cząstek wody na powierzchni węgla jest kontrolowana poprzez grupy polarne na przykład karboksylowe i hydroksylowe.

Obszary polarne, są preferencyjnie zajmowane przez cząstki wody ze względu na jej polarną budowę, co przekłada się bezpośrednio na zmniejszoną sorpcję metanu. Zakres, w jakim chłonność sorpcyjna jest zmniejszona, zależy zatem od stopnia uwęglenia, a dla węgla o niskim stopniu metamorfizmu większy wpływ wywiera zawartość wilgoci. W artykule przedstawiono wpływ uwęglenia i zawartości wilgoci w wybranych próbkach węgla w odniesieniu do izoterm adsorpcji nadmiarowej metanu w powiązaniu z wybranymi właściwościami fizycznymi węgla kamiennego.

2. Materiał badawczy

Badania eksperymentalne przeprowadzono na próbkach węgla kamiennego pochodzących z Górnosląskiego zagłębia Węglowego. Poszczególne próbki różnią się między sobą stopniem uwęglenia, zawartością wilgoci, wodoru i siarki. Dane dotyczące składu elementarnego w stanie analitycznym, przedstawiono w tabeli 2.1

Tab. 2.1. Wyniki analizy elementarnej dla badanych próbek węgla.

Próbka	W ^a , [%]	C ^a , [%]	H ^a , [%]	Si ^a , [%]
Coal 1	1,70	81,50	5,40	0,49
Coal 2	1,40	82,80	5,42	0,60
Coal 3	1,90	76,20	4,85	0,61
Coal 4	2,40	66,80	4,93	2,19
Coal 5	2,10	80,50	5,06	0,68
Coal 6	1,2	79,9	5,35	0,48

W ramach badań, wyznaczono także gęstość helową z użyciem aparatu AccuPyc 1310. Wyniki przedstawiono w tabeli 2.2

Tab. 2.2. Gęstość helowa dla badanych próbek węgla.

Próbka	Gęstość helowa [g/cm ³]
Coal 1	1,2979
Coal 2	1,3172
Coal 3	1,3228
Coal 4	1,3244
Coal 5	1,3058
Coal 6	1,3207

3. Metodyka badań

Eksperyment podzielony został na trzy niezależne części. Pierwszą z nich, było wyznaczenie gazoprzepuszczalności. Pomiar polegał na przepuszczeniu gazu o określonej pojemności, lepkości dynamicznej przez cylindryczną próbkę węgla. Współczynnik ten, wyrażany jest w m² i charakteryzuje powierzchnię przekroju poprzecznego porów skały, przez którą odbywa się przepływ gazu.

Tab. 3.1. Wymiary przestrzenne dla badanych próbek węgla.

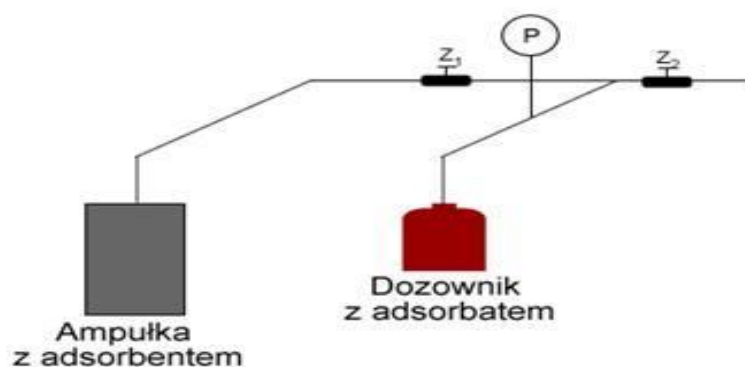
Próbka	Wysokość [mm]	Średnica [mm]
Coal 1	28,00	40,60
Coal 2	28,10	40,80
Coal 3	28,20	41,20
Coal 4	28,00	32,80
Coal 5	28,20	41,70
Coal 6	28,20	41,70

Kolejnym elementem badań, było wyznaczenie wskaźnika zwięzłości wg Protodiakonowa. Opisuje on wytrzymałość na ściskanie pod ciśnieniem równym 10 MPa. Im wyższa wartość tego wskaźnika, tym badana próbka węgla jest trudniejsza w urabianiu.

Tab. 3.2 Charakterystyka próbek dla wyznaczenia wskaźnika Protodiakonowa.

Próbka	Masa próbki [g]	Wysokość słupa pyłu [mm]
Coal 1	150,23	37,00
Coal 2	150,14	50,00
Coal 3	149,71	41,20
Coal 4	150,18	21,00
Coal 5	150,14	50,00
Coal 6	150,34	39,00

Ostatnim typem badań wykonanych dla wybranych próbek, było wyznaczenie izoterm sorpcji nadmiarowej dla metanu. Badania zostały wykonane metodą objętościową, przy użyciu oryginalnej aparatury pokazanej na rysunku 3.1



Rys.3.1 Schemat aparatury do pomiaru sorpcji w warunkach superkrytycznych

Zasada pomiaru adsorpcji przy podwyższonych ciśnieniach metodą objętościową, polega na rozprężeniu gazu o znanym ciśnieniu i objętości z przestrzeni dozującej do ampułki zawierającej sorbent. Znając objętość martwą aparatu i objętość dozownika, ilość zaadsorbowaną można obliczyć za pomocą praw gazowych. Dokładność pomiaru, zależy od dokładności pomiaru ciśnienia, wzorcowania objętości urządzenia, gęstości sorbentu i stałości temperatury. Ciśnienie mierzono za pomocą przetwornika ciśnienia typu S-10 firmy WIKA, pracującego w zakresie ciśnień od 0 do 100 bar, o klasie dokładności 0,25% BFSL (Best Fit Straight Line). Konstrukcja aparatu zapewnia termostatowanie zarówno ampułki jak i dozownika w zadanej temperaturze z dokładnością 0,1 K. Procedura pomiaru wygląda następująco:

1. Odgazowanie aparatu przy otwartych zaworach Z1 i Z2
2. Zamknięcie zaworu Z1 i napełnienie dozownika
3. Zadozowanie sorbatu poprzez otwarcie zaworu Z1.
4. Wyczekiwanie na osiągnięcie stanu równowagi, zamknięcie zaworu Z1 i ponowne napełnienie dozownika.

Kryterium osiągnięcia stanu równowagi termodynamicznej było osiągnięcie stałej w czasie wartości ciśnienia gazu w ampulce. Kolejny punkt izotermy otrzymywano przez zadozowanie kolejnej ilości gazu.

Ilość zasorbowaną obliczano z różnicy ciśnień przed i po adsorpcji, przy uwzględnieniu objętości martwej aparatu wyznaczonej przez odjęcie objętości ziaren węgla od całkowitej objętości aparatu. Objętość gazu przeliczona na warunki standardowe : $p=0,1$ MPa, $T_0=298,2$ K zawartego w jednostce masy węgla, przy danym ciśnieniu i w aktualnie mierzonej wewnątrz ampułki temperaturze, obliczono z wyrażenia:

$$V_p^T = \left[V_n^s + \frac{V_{mol}^n}{V_{mol}} \cdot V_{ap} \right] \cdot \frac{1}{m}$$

V_n^s -objętość gazu zawartego w ampulce przy danym startowym ciśnieniu sorpcji, przeliczona na warunki standardowe [dm^3]

V_{mol} -objętość molowa gazu w warunkach standardowych [dm^3/mol]

V_{mol}^n -objętość molowa gazu, obliczona dla danego, aktualnie mierzonego ciśnienia i temperatury w ampulce [dm^3/mol]

V_{ap} --objętość martwa próbki [dm^3]

m- masa węgla [kg]

4. Wyniki

Poniżej przedstawiono wyniki badań dla poszczególnych etapów eksperymentu. Tabela 4.1 zawiera wartości gazoprzepuszczalności dla wybranych węgli.

Tab. 4.1. Wyniki badania gazoprzepuszczalności dla badanych próbek węgla.

Próbka	Współczynnik gazoprzepuszczalności k_{prz} [$10^{-15} m^2$]
Coal 1	0,115
Coal 2	0,192
Coal 3	2,187
Coal 4	15,028
Coal 5	1,032
Coal 6	2,278

Otrzymane wyniki można przyporządkować do jednej z 4 kategorii przepuszczalności wg. Antoniego Kidybińskiego [10]:

- 10^{-15} – węgle nieprzepuszczalne
- 10^{-13} – 10^{-15} średnioprzepuszczalne
- 10^{-12} – 10^{-13} – przepuszczalne
- $<10^{-12}$ – węgle bardzo dobrze przepuszczalne .

Węgle Coal 1, Coal 2, Coal 3, Coal 5 i Coal 6 można przyporządkować do grupy węgli półprzepuszczalnych. Węgiel o oznaczeniu Coal 4, można przyporządkować do grupy węgli przepuszczalnych. Otrzymane wyniki świadczą o tym, że stopień uwęglenia ma wpływ na przepuszczalność, najmniej uwęglony materiał, charakteryzuje

się najwyższym współczynnikiem gazoprzepuszczalności.

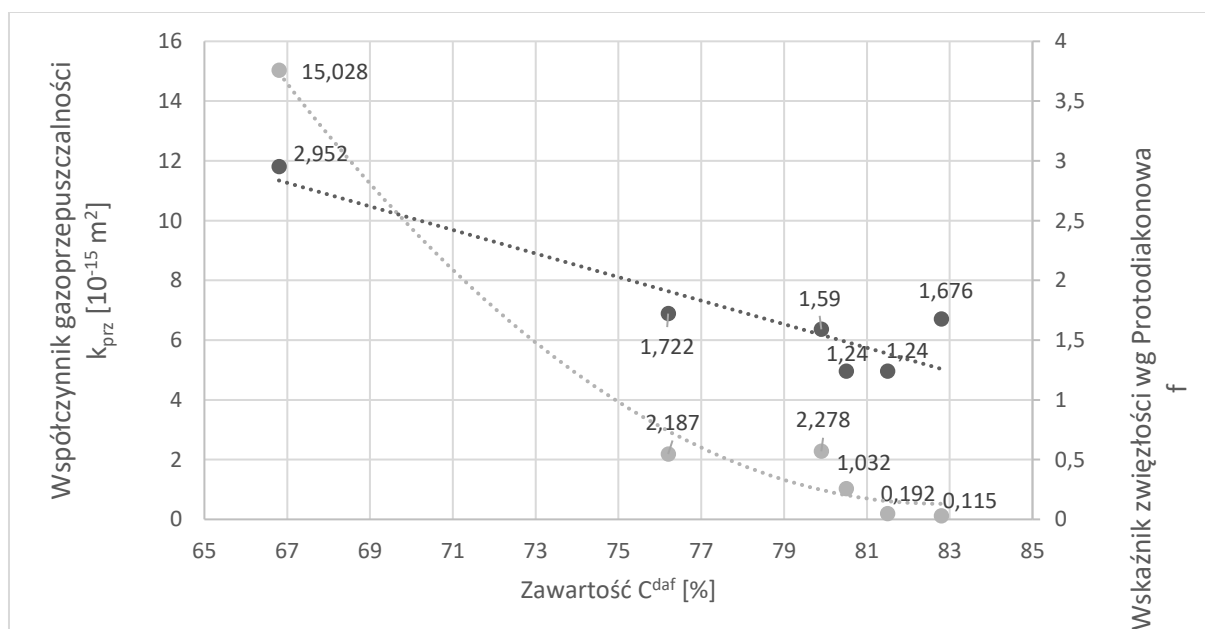
Tab. 4.2. Wyznaczony współczynnik zwięzłości wg Protodiakonowa f

Próbka	Wskaźnik zwięzłości wg Protodiakonowa f
Coal 1	1,676
Coal 2	1,240
Coal 3	1,722
Coal 4	2,952
Coal 5	1,240
Coal 6	1,590

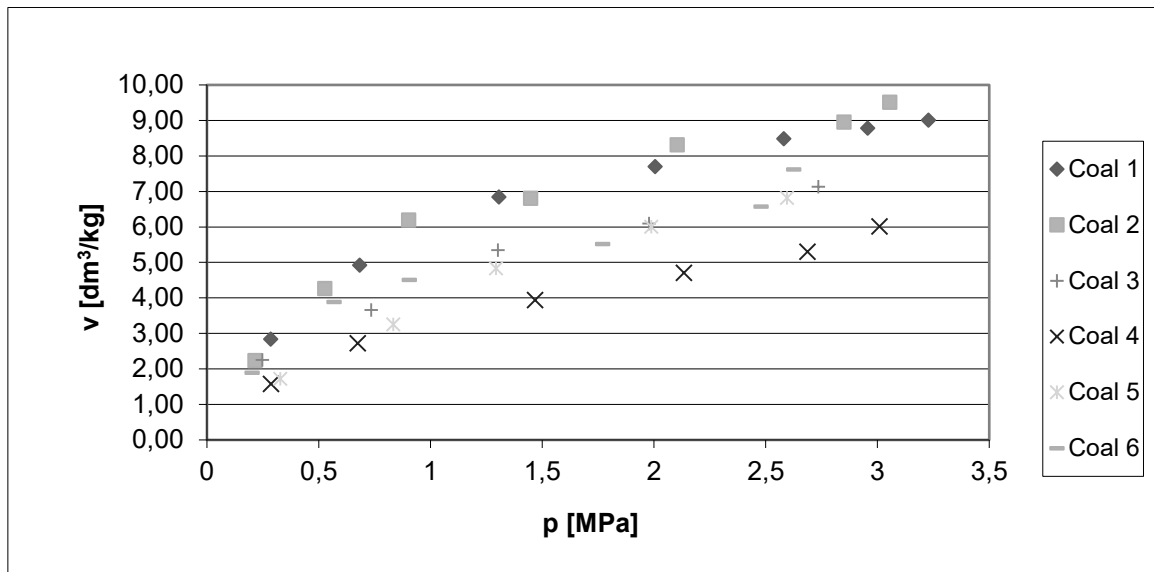
Na podstawie danych w Tabeli 4.2. można przyporządkować badane węgle do kilku kategorii. Próbki Coal 2, Coal 5 zaliczyć można do węgla łatwo urabialnych, Coal 1, Coal 3, Coal 6 do węgla trudno urabialnych, natomiast węgiel Coal 4 do węgla bardzo trudno urabialnych. Zestawiając ze sobą dane z powyższej tabeli, do składu elementarnego badanych próbek, można ponownie zauważyć korelację ze stopniem uwęglenia: najwyższą trudnością w urabianiu, charakteryzuje się węgiel najmniej uwęglony.

Tab. 4.3. Zależność pomiędzy uwęgleniem a własnościami fizycznymi dla badanych próbek.

Próbka	C ^a , [%]	Wskaźnik zwięzłości wg Protodiakonowa f	Współczynnik gazoprzepuszczalności k _{prz} [10 ⁻¹⁵ m ²]
Coal 2	81,50	1,240	0,192
Coal 1	82,80	1,676	0,115
Coal 5	80,50	1,240	1,032
Coal 6	79,9	1,590	2,278
Coal 3	76,20	1,722	2,187
Coal 4	66,80	2,952	15,028



Rys 4.1. Wykres zależności pomiędzy uwęgleniem a własnościami fizycznymi dla badanych próbek.



Rys 4.2. Izotermi sorpcji nadmiarowej metanu na węglach kamiennych

Na podstawie rysunku 4.1 zaobserwowano, iż próbką najlepiej adsorbującą metan jest Coal 2, która cechuje się najwyższym poziomem uwęglania. Próbką o najniższej chłonności sorpcyjnej jest Coal 4. Podobnie jak w przypadku badania zwięzłości i gazoprzepuszczalności, wyniki pomiarów ukazują skrajne wartości w porównaniu z pozostałymi próbkami, co świadczy o najniższym stopniu uwęglania. Podobne zależności zaobserwowano w pracy Baisheng i in. [9]. Autorzy również powiązali stopień uwęglania próbek względem ich zdolności sorpcyjnej i wykazali, że ze wzrostem uwęglania chłonność sorpcyjna względem metanu wzrasta. Dodatkowo, powiązali zawartość wilgoci z chłonnością sorpcyjną i otrzymane przez nich wyniki, pokrywają się z przedstawionymi wynikami w pracy. Aglomeraty H_2O lokują się w makroporach, pustych przestrzeniach międzycząsteczkowych oraz pęknięciach w strukturze węglowej, które stanowią główne kanały transportu metanu. Stąd też obecność zaadsorbowanej na powierzchni węgla pary wodnej, obniża często w sposób istotny możliwości transportowo- magazynujące węgla. .

5. Podsumowanie

Na podstawie przedstawionych wyników można stwierdzić, że parametry próbek węgla wyrażone wskaźnikiem zwięzłości wg. Protodiakonowa, gazoprzepuszczalności oraz chłonności adsorpcyjnej względem metanu zależą od stopnia uwęglania. Próbką o najmniejszej zawartości węgla, przyjmowała zawsze skrajne wartości dla wyznaczonych parametrów. Poszukiwanie zależności pomiędzy chłonnością sorpcyjną węgla względem metanu a jego właściwościami jest niezwykle ważne. Wiedza ta bezpośrednio przekłada się na możliwości opisu zjawisk hydrodynamicznych, jakie mogą wystąpić podczas przepływu danego medium przez złożę.

Podziękowanie

Autorzy dziękują za wsparcie finansowe ze strony „ Inicjatywa Doskonałości- Uczelnia Badawcza- IDUB, Działanie nr.4” Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie

Literatura

- [1] Goodman, A. L.; Favors, R. N.; Larsen, J. W. Argonne Coal Structure Rearrangement Caused by Sorption of CO₂. *Energy and Fuels* 2006, 20 (6), 2537–2543.
- [2] Karacan, C. Ö. Heterogeneous Sorption and Swelling in a Confined and Stressed Coal during CO₂ Injection. *Energy & Fuels* 2003, 17 (6), 1595–1608.
- [3] Czapliński, A.; Hołda, S. Changes in Mechanical Properties of Coal due to Sorption of Carbon Dioxide Vapour. *Fuel* 1982, 61 (12), 1281–1282.
- [4] Ceglarska-Stefańska, G.; Zarebska, K. Sorption of Carbon Dioxide-Methane Mixtures. *Int. J. Coal Geol.* 2005, 62 (4), 211–222.
- [5] Ceglarska-Stefańska, G.; Zarebska, K. Expansion and Contraction of Variable Rank Coals During the Exchange Sorption of CO₂ and CH₄. *Adsorpt. Sci. Technol.* 2002, 20 (1), Ceglarska-Stefańska, G.; Czapliński, A. Correlation between Sorption and Dilatometric Processes in Hard Coals. *Fuel* 1993, 72 (3), 413–417.
- [6] Clarkson, C.R., Bustin, R.M.: Binary gas adsorption/desorption isotherms: effect of moisture and coal composition upon carbon dioxide selectivity over methane. *Int. J. Coal Geol.* 2000, 42, 241–271 .
- [7] Robertson, E. P.; Christiansen, R. L. Measurement of Sorption-Induced Strain. 2005.
- [8] Xia, T.; Zhou, F.; Gao, F.; Kang, J.; Liu, J.; Wang, J. Simulation of Coal Self-Heating Processes in Underground Methane-Rich Coal Seams. *Int. J. Coal Geol.* 2015, 141–142
- [9] Baisheng, N.; Xianfeng, L.; Shaofei, Y.; Boqong, G.; Wemjie, J.; Chunliang W.; Xihui, Ch.; Sorption characteristics of methane among various rank coals: impact of moisture, *Adsorption*, 2016
- [10] Kidybiński, A., Podstawy geotechniki kopalnianej, Śląsk, 1982

Metody wykorzystywane w analizie związków fenolowych pochodzących z odpadów rolno-spożywczych

Wioleta Mikucka¹, Magdalena Zielińska¹, Katarzyna Bulkowska¹

¹Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, adres email: wioleta.mikucka@uwm.edu.pl

Streszczenie

W ostatnim czasie związki fenolowe cieszą się dużym zainteresowaniem w przemyśle farmaceutycznym, chemicznym i spożywczym ze względu na ich funkcje bioaktywne. Polifenole należą do najbardziej pożądanych fitochemikaliów ze względu na ich aktywność przeciwutleniającą. Biologiczne i zdrowotne korzyści fenoli doprowadziły do rozszerzenia badań nad modyfikacją i wykorzystaniem technik separacji i ilościowego oznaczania tych związków. Obecnie trwają prace nad opracowaniem prostych, szybkich oraz przyjaznych dla środowiska metod analitycznych, których celem jest zwiększenie czułości i selektywności metody do oznaczania ilościowego i jakościowego polifenoli pozyskanych z produktów odpadowych z przemysłu rolno-spożywczego. Do identyfikacji i ilościowego oznaczania poszczególnych związków fenolowych wykorzystuje się techniki spektrofotometryczne i chromatograficzne. W niniejszym przeglądzie omówiono zastosowanie różnych metod wykorzystywanych w analizie związków fenolowych pochodzących z produktów odpadowych, w tym najnowsze osiągnięcia w zakresie ilościowego oznaczania fenoli.

Słowa kluczowe: związki fenolowe, kwantyfikacja związków, metody separacji, chromatografia

Abstract

Recently, phenolic compounds have gained great interest in the pharmaceutical, chemical and food industries due to their bioactive functions. Polyphenols are among the most desirable phytochemicals for their antioxidant activity. The biological and health benefits of phenols have led to extensive research into the modification and use of separation techniques and quantification of these compounds. Currently, work is underway on the development of simple, fast and environmentally friendly analytical methods, the aim of which is to increase the sensitivity and selectivity of the method for quantitative and qualitative determination of polyphenols obtained from waste products from the agri-food industry. Spectrophotometric and chromatographic techniques are used to identify and quantify individual phenolic compounds. This review discusses the application of various methods used in the analysis of phenolic compounds from waste products, including the latest developments in the quantification of phenols.

Keywords: phenolic compounds, compound quantification, separation methods, chromatography

1. Wstęp

Związki bioaktywne to składniki naturalnie występujące w śladowych ilościach w produktach roślinnych. Są to wtórne metabolity roślin, najczęściej występujące w postaci związków fenolowych [1]. Związki te w swojej strukturze zawierają pierścień aromatyczny złożony z jednej lub kilku grup hydroksylowych. Mogą tworzyć zarówno proste cząsteczki jak i złożone polimery o dużej masie cząsteczkowej [2]. Związki te obejmują dużą grupę bioaktywnych substancji chemicznych, pełniących różnorodne funkcje biologiczne, a także odgrywających ważną rolę w zwalczaniu stresu oksydacyjnego [3]. Związki fenolowe w roślinach są powiązane z różnymi funkcjami, takimi jak pobieranie składników odżywczych, synteza białek, aktywność enzymów i fotosynteza. Bioaktywne właściwości powodują, że związki te odgrywają ważną rolę we wzroście i rozmnażaniu roślin, zapewniając skuteczną ochronę przed patogenami i drapieżnikami [4], a dodatkowo przyczyniają się do pigmentacji różnych części roślin [5]. Większość tych związków wpływa korzystnie na zdrowie i funkcjonowanie organizmów żywych, w tym człowieka. Związki fenolowe w diecie człowieka pełnią funkcje antyalergiczne, przeciwmiażdżycowe, przeciwzapalne, przeciwbakteryjne, przeciwutleniające, przeciwzakrzepowe i kardioprotekcyjne [6]. Korzystny wpływ związków fenolowych wynika z ich właściwości przeciwutleniających,

które chronią przed chorobami serca, cukrzycą oraz nowotworami. Potencjał przeciwutleniający związków fenolowych uzależniony jest od ich stężenia, struktury rozmieszczenia grup hydroksylowych oraz obecności podstawników, bezpośrednio związanych z reakcjami form tlenu (tj. aniony ponadtlenkowe, rodniki hydroksylowe i rodniki nadtlenowe) [7].

Odpady z przetwórstwa rolno-spożywczego stanowią łatwo dostępne oraz tanie źródło związków fenolowych. W wyniku działalności przemysłu rolno-spożywczego powstają duże ilości odpadów organicznych (biomasy), sięgające nawet 140 mld ton rocznie [8]. Utylizacja odpadów jest zarówno kosztowna jak i energochłonna oraz ma negatywny wpływ na środowisko. Z drugiej strony odpady te stanowią powszechnie dostępne oraz tanie źródło surowców do odzyskiwania poszczególnych grup związków fenolowych, które można wykorzystać w przemyśle farmaceutycznym, chemicznym oraz spożywczym [9].

W celu odzyskania związków fenolowych z odpadów z przemysłu rolno-spożywczego stosowano metody ekstrakcji. Jako rozpuszczalniki organiczne do ekstrakcji wolnych kwasów fenolowych testowano etanol, metanol i aceton. Związane formy kwasów fenolowych stanowią 80-95% całkowitej ich ilości i występują w postaci połączeń estrowych, eterowych lub acetalowych z polimerami ściany komórkowej (np. polisacharydami). W celu uwolnienia ich z macierzy ściany komórkowej prowadzi się hydrolizę kwasową i zasadową [10, 11]. Podczas ekstrakcji związków polifenolowych ze zbóż wykorzystano 80% etanol. W wyniku ekstrakcji stwierdzono obecność pięciu kwasów fenolowych w kolejności malejącego stężenia: syringinowy > synapowy > ferulowy > p-kumarowy > kawowy, podczas gdy profil fenolowy po hydrolizie zasadowej obejmował siedem związków o malejącej kolejności stężeń: ferulowy > synapowy > wanilinowy > p-hydroksybenzoesowy > p-kumarowy > syringinowy > kawowy [12]. Należy zwrócić uwagę na to, że stężenie kwasów fenolowych zależy od rodzaju materiału, z którego zostały odzyskane, jak i efektywności metod ekstrakcyjnych [12, 13].

Pomimo powszechnego wykorzystania związków fenolowych nie opracowano uniwersalnej techniki do określenia ich stężenia w odpadach. Dodatkową trudność w ich identyfikacji stanowi fakt, że występują jako grupy związków, co wymaga dalszych badań [14]. Dlatego celem pracy jest przedstawienie metod izolacji i charakterystyki bioaktywnych związków pochodzących ze odpadów z przemysłu rolno-spożywczego, które są najważniejszymi etapami praktycznego zastosowania odzyskanych polifenoli. W pracy przedstawiono główne zalety i ograniczenia każdej metody w celu ustalenia najbardziej efektywnej, w zależności od klasy materiałów, z których pochodzą analizowane kwasy fenolowe.

2. Kwasy fenolowe

Związki fenolowe zbudowane są z cząsteczek o strukturze polifenoli (tj. kilka grup hydroksylowych na pierścieniach aromatycznych). Wyróżnia się kilka grup polifenoli w zależności od liczby pierścieni fenolowych oraz elementów strukturalnych, które łączą te pierścienie ze sobą, i są klasyfikowane jako: kwasy fenolowe, flawonoidy, kumaryny, garbniki i antocyjany [15]. Kwasy fenolowe są pochodnymi kwasów benzoesowego oraz cynamonowego. Kwasy hydroksybenzoesowe obejmują kwas galusowy, p-hydroksybenzoesowy, protokatechowy, wanilinowy i syringinowy, które mają wspólną strukturę C6–C1. Z kolei kwasy hydroksycynamonowe to związki aromatyczne z trójwęglowym łańcuchem bocznym (C6–C3), najczęściej reprezentowane są przez kwasy: kawowy, ferulowy, p-kumarowy i synapowy [16, 17]. Z uwagi na budowę, efektywność ekstrakcji poszczególnych form kwasów fenolowych jak i ich podatność na degradację mogą się różnić [18].

3. Produkty uboczne pochodzące z przemysłu rolno-spożywczego jako źródło związków fenolowych

Szczególną uwagę zwraca się na pozyskiwanie polifenoli z niedrogich źródeł odpadowych pochodzących z rolnictwa i przemysłu spożywczego. Odpady rolno-spożywcze są tanim źródłem naturalnych przeciwutleniaczy [19]. Produkty uboczne, pozostałe po przetworzeniu owoców, warzyw i zbóż (w tym nasiona i łuski) w sektorze rolno-spożywczym, nadal charakteryzują się wysokim stężeniem związków fenolowych. Coraz większą uwagę poświęca się tym odpadom jako powszechnie dostępnym i tanim surowcom odnawialnym do produkcji związków o właściwościach użytkowych. Z przeglądu literatury wynika, że biodostępność związków polifenolowych może

być zwiększona podczas fermentacji i obróbki enzymatycznej stosowanej w produkcji rolno-spożywczej [20]. Dostępność wolnych kwasów fenolowych zwiększa się podczas fermentacji i gotowania [21]. Dlatego zwraca się szczególną uwagę na produkcję przeciwutleniaczy z materiałów przemysłowych, co wpisuje się w koncepcję gospodarki o obiegu zamkniętym.

4. Kwantyfikacja i separacja polifenoli

Wyniki badań laboratoryjnych wskazują, że pomimo dostępności zaawansowanych technik badawczych identyfikacja strukturalnych grup fenolowych jest utrudniona. W związku z tym istnieje potrzeba opracowania metod identyfikacji dla każdej grupy związków fenolowych. Metody chromatograficzne, takie jak: wysokosprawną chromatografię cieczową i chromatografię gazową lub ich kombinacje ze spektroskopią mas należą do najczęściej stosowanych w ilościowym oznaczaniu związków fenolowych. Do prostszych metod zalicza się metody spektrofotometryczne.

4.1 Metody spektrofotometryczne stosowane w kwantyfikacji związków fenolowych ogółem i ich klas

Opracowano szereg metod spektrofotometrycznych do ilościowego oznaczania związków fenolowych. Metody te służą do określania grup strukturalnych obecnych w związkach fenolowych. Metoda Folin-Ciocalteu jest szeroko stosowana do oznaczania całkowitego stężenia związków fenolowych. Technika ta opiera się na przeprowadzeniu reakcji redoks związków fenolowych z mieszaniną kwasów fosforowolframowych ($H_3PW_{12}O_{40}$) i fosfomolibdenowych ($H_3PMo_{12}O_{40}$) w środowisku alkalicznym [22]. Kompleksy o niebieskim zabarwieniu można zidentyfikować metodami spektrofotometrycznymi przy długości fali równiej 765 nm. Odczynnik Folin-Ciocalteu silnie reaguje ze związkami, które łatwo oddają elektrony, takimi jak mono- i dihydroksylowe fenole [23]. Główną wadą metody jest zdolność innych składników, oprócz związków fenolowych, do oddawania elektronów, co powoduje przeszacowanie właściwości redukujących i utrudnia bezpośrednie porównanie próbek o różnych grupach fenolowych [24]. Odczynnik reaguje także z takimi związkami jak kwas askorbinowy, aminy aromatyczne i cukry. Wyniki tej metody są powszechnie przedstawiane w gramach związków polifenolowych na metr sześcienny kwasu galusowego.

Testy spektrofotometryczne do ilościowego oznaczania całkowitych antocyjanów metodą różnicowania pH są oparte na ich charakterystycznym zachowaniu w warunkach kwasowych. Zasada tej metody polega na obniżaniu pH ekstraktów do wartości z przedziału od 0,5 do 0,8, co powoduje, że wszystkie antocyjany przechodzą w czerwony kation flawyliowy [25]. Całkowite stężenie flawonoidów można określić metodą kolorymetryczną polegającą na kompleksowaniu związków fenolowych z $Al(III)$ [3].

Metody spektrofotometryczne są głównymi technikami stosowanymi do oznaczania ilościowego różnych grup polifenoli ze względu na łatwość wykonania oraz niski koszt. Jednak pozwalają określić jedynie całkowite stężenie fenoli.

4.2 Techniki chromatograficzne stosowane w separacji, analizie jakościowej i ilościowej polifenoli

4.2.1 Wysokosprawną chromatografię cieczową (HPLC)

Spośród dostępnych metod stosowanych w separacji i analizie związków polifenolowych czołowe miejsce zajmuje wysokosprawną chromatografię cieczową (HPLC). Do rozdzielania związków fenolowych powszechnie wykorzystywane są kolumny w wypełnieniu C18, a do detekcji – detektor UV-Vis. Podstawowym typem stosowanych kolumn są kolumny o średnicy od 2,1 do 5,0 mm o wielkości ziaren fazy stacjonarnej od 3 do 5 μm , a długości wahają się od 150 do 300 mm [14]. W ostatnich latach coraz częściej wykorzystuje się ultrasprawną chromatografię cieczową (UPLC), gdzie wielkość ziaren fazy stacjonarnej jest mniejsza (około 1,7 μm), a stosowane kolumny mają przeważnie średnicę od 1 do 2 mm, natomiast ich długość nie przekracza 100 mm [26]. Analizę związków fenolowych prowadzi się w podwójnym układzie rozpuszczalników zawierających wodę w granicach odczynu kwaśnego i polarny rozpuszczalnik organiczny. Acetonitryl i metanol są dominującymi fazami

ruchomymi wykorzystywanymi w oznaczaniu ilościowym fenoli metodą HPLC. Zaleca się zachować pH fazy ruchomej w zakresie pH 2-4, aby uniknąć jonizacji związków fenolowych podczas identyfikacji. Dlatego jako dodatek do fazy ruchomej wykorzystuje się kwas octowy, ale można również stosować kwas mrówkowy i fosforowy lub bufor fosforanowy, cytrynianowy oraz octan amonu przy niskim pH [27]. Najczęściej stosowany jest system elucji gradientowej, a nie izokratycznej [14]. Zarówno przepływ fazy ruchomej, jak i czas analizy zależą od rodzaju zastosowanej kolumny oraz typu detektora. Zazwyczaj w badaniach kwasów fenolowych metodą HPLC stosuje się przepływ fazy ruchomej w granicach 0,15-1,80 ml/min. Najczęściej prędkość przepływu wynosi 1 ml/min. Czas analiz waha się od 30 do 150 minut [28]. Robbins [14] podkreślił, że wysoka powtarzalność wyników przy zastosowaniu długich czasów analizy wymaga stałej temperatury.

Niemniej, analiza złożonych matryc w postaci surowych ekstraktów jest utrudniona, co wpływa na możliwość identyfikacji poszczególnych związków fenolowych. Dlatego przed procesem analizy chromatograficznej prowadzi się wstępne zateżenie, a następnie ekstrakcję polifenoli. Celem wstępnego zateżenia jest otrzymanie koncentratów charakteryzujących się większą zawartością substancji bioaktywnych [26]. Ekstrakcja związków fenolowych jest kluczowym etapem, ponieważ izolacja analitów z matrycy wpływa na ich późniejszą identyfikację za pomocą HPLC. Ekstrakcja może być przeprowadzona w układzie ciecz-ciecz lub procesu adsorpcji-desorpcji [28].

Z przeglądu literatury wynika, że do tej pory przeprowadzono wiele analiz produktów ubocznych pochodzących z odpadów rolno-spożywczych, które mogą być potencjalnymi źródłami przeciwutleniaczy. Vijayalaxmi i in. [29] badali obecność związków fenolowych w odpadach pochodzących z przemysłu rolniczego, takich jak: wyłoki z trzciny cukrowej, łuski kukurydzy, łuski orzechów ziemnych, nasiona wiśni, otręby ryżowe i otręby pszenne. Do identyfikacji związków fenolowych wykorzystano wysokosprawną chromatografię cieczową. Wykazano, że spośród kwasów fenolowych, kwas galusowy powszechnie występował w najwyższym stężeniu niezależnie od typu odpadów rolniczych, podczas gdy kwas ferulowy, epikatechina, katechina, kwercytyna i kempferol występowały w niższych stężeniach. Wyniki badań wykazały możliwość wykorzystania odpadów rolniczych jako źródła naturalnych przeciwutleniaczy, które mogą znaleźć zastosowanie w suplementach diety i różnych dodatkach do żywności. Rubilar i in. [30] przetwarzali łuski migdałów i wyłoki z winogron w celu pozyskania związków fenolowych. Składniki fenolowe zawarte w ekstraktach i frakcjach organicznych zidentyfikowano za pomocą HPLC połączonej ze spektroskopią mas (HPLC-MS). Piki chromatograficzne ekstraktów z łusek migdałów wskazywały na występowanie pochodnych kwasu hydroksybenzoowego i cynamonowego z niewielką zawartością flawan-3-olów, natomiast frakcja związków organicznych zawierała epikatechinę i glikozyłowane flawonole. W składzie ekstraktów z wyłoków z białych i czerwonych winogron wykryto glikozyłowane flawonole (kwercytyna, kempferol). Jako różnicę między obydwoma wyłokami winogronowymi stwierdzono obecność glikozydu mirycetyny pochodzącego z odmiany czerwonej, podczas gdy flawan-3-ol zidentyfikowano tylko w wyłokach z odmiany białej. Palomino i in. [31] przeprowadzili badania, w których jako substraty do fermentacji beztlenowej wykorzystali łuski i miążgę kawową, umożliwiając w ten sposób uwolnienie i zwiększenie stężenia związków fenolowych. Głównymi związkami fenolowymi zidentyfikowanymi za pomocą HPLC w sfermentowanych pozostałościach kawy były kwas chlorogenowy, kwas kawowy i rutyna. Wyniki badań sugerują, że sfermentowane łuski kawy i ekstrakty miążgi mogą być źródłem kwasów fenolowych i flawonoidów. Pozyskiwanie związków fenolowych z odpadów rolno-spożywczych jest korzystne pod względem ekonomicznym oraz zgodne z zasadami gospodarki o obiegu zamkniętym.

Obecnie chromatografia cieczowa jest stosowana do identyfikacji związków fenolowych pochodzących z różnych źródeł odpadów rolno-spożywczych, chociaż wciąż prowadzi się badania nad uzyskaniem krótszego czasu analizy chromatograficznej oraz zwiększeniem jej czułości. Zastosowanie HPLC sprzężonej ze spektroskopią mas lub spektroskopią magnetycznego rezonansu jądrowego umożliwia zarówno analizę ilościową, jak i identyfikację badanych związków [32]. Jest to szczególnie istotne w przypadku badania ekstraktów, które zawierają niejednokrotnie połączenia glikozydowe kwasów fenolowych, tak jak w przypadku związków fenolowych pozyskiwanych z produktów ubocznych pochodzących z przemysłu.

4.2.2 Chromatografia gazowa (GC)

Spośród technik chromatograficznych, do analizy jakościowej i ilościowej związków fenolowych w próbkach

środowiskowych wykorzystuje się chromatografię gazową. Przed analizą chromatograficzną należy z ekstraktu usunąć lipidy oraz uwolnić związki fenolowe z wiązań estrowych i glikozydowych [33]. Z uwagi na niską lotność fenoli, przed oznaczeniem należy przeprowadzić procedurę derywatywacji przez metylację, trifluoroacetylację, konwersję do pochodnych trimetylosililowych i detekcję spektroskopii mas w trybie selektywnego monitorowania jonów [34]. Do identyfikacji związków fenolowych powszechnie stosuje się detektory płomieniowo-jonizacyjne. Jednak z uwagi na występowanie grup związków fenolowych oraz problemy z identyfikacją poszczególnych analitów w próbce, do oznaczania związków fenolowych coraz częściej stosuje się detektory spektroskopii mas [14]. Zastosowanie detektora mas pozwala na precyzyjne oznaczenie analitów oraz dokładniejszą ich identyfikację. Na przykład, trudności z oceną glikozydów flawonoidowych za pomocą konwencjonalnej GC zostały rozwiązane, gdy zastosowano wysokotemperaturową i wysokorozdzielczą GC-MS [35]. Tao i in. [36] analizowali związki polifenolowe pochodzące z wyłoków jabłkowych metodą GC-MS. Przed analizą dokonano procesu derywatywacji przez 12 h w temperaturze 37,5°C przy stosunku masowym odczynnika derywatyżującego do próbki wynoszącym 10:1. Po analizie metodą GC-MS zidentyfikowano 24 związki, w tym 11 związków fenolowych i kwasów organicznych. Ponadto, wydzielono cztery izomeryczne związki epikatechiny.

4.2.3 Chromatografia cieczowa z fazą ruchomą w stanie nadkrytycznym (SFC)

Chromatografia z fazą ruchomą w stanie nadkrytycznym jest nową techniką chromatograficzną stosowaną do rozdzielania i identyfikacji związków fenolowych. To, co odróżnia SFC od innych technik chromatograficznych, to zastosowanie płynu w stanie nadkrytycznym jako fazy ruchomej. Chromatografia cieczowa z fazą ruchomą w stanie nadkrytycznym pozwala na identyfikację większej liczby związków niż wysokosprawna chromatografia cieczowa, ponadto wykorzystuje się mniej rozpuszczalnika, co pozwala zmniejszyć koszty analizy. SFC charakteryzuje się wyższą wydajnością, lepszym podziałem i krótszym czasem analizy. Dodatkową zaletą jest fakt, że może pracować z powszechnie dostępnymi na rynku detektorami [33]. Do głównych wad metody należy m.in.: trudność w oddzieleniu gazu od cieczy podczas procesu, utrzymanie wysokiego ciśnienia i temperatury w kolumnie, a także wysokie koszty aparatury. Kamangerpour i in. [37] zastosowali nadkrytyczną chromatografię cieczową do rozdzielania i identyfikacji związków polifenolowych w ekstrakcie z pestek winogron. Jako fazę ruchomą użyto ditlenek węgla modyfikowany metanolem, wzbogaconym 1% roztworem kwasu cytrynowego (w/w). Dokonano identyfikacji poszczególnych składników ekstraktu na podstawie czasów retencji oraz porównania widma ultrafioletowego z syntetyczną mieszaniną polifenoli.

4.2.4 Szybka chromatografia przeciwprądowa (HSCCC)

Z uwagi na trudności rozdziału polifenoli przy zastosowaniu klasycznych metod chromatograficznych, do separacji składników mieszaniny stosuje się szybką chromatografię przeciwprądową zawierającą dwufazowy układ cieczy (HSCCC). W metodzie tej wykorzystuje się pole odśrodkowe, które pozwala na zastosowanie ciekłej fazy stacjonarnej w otwartym naczyniu. Utrzymanie równowagi między dwoma fazami ciekłymi jest regulowane gęstością faz i polem odśrodkowym (prędkość obrotów). Faza ruchoma przechodzi w fazę stacjonarną i odwrotnie. Cao i in. [38] zastosowali połączenie HPLC z HSCCC do separacji i ekstrakcji polifenoli z wyłoków jabłkowych. Rozdział przeprowadzono stosując układ gradientowy, a rozpuszczalnikiem do elucji był etanol. Analiza HPLC wykazała, że polifenole występowały we frakcjach eluowanych od 40% do 50% roztworu etanolu. Frakcje fenolowe rozdzielono metodą HSCCC z układem rozpuszczalników heksan:octan etylu:kwas octowy (0,5:9,5:10 wag.). Frakcjonowanie ekstraktu z wyłoków jabłkowych octanem etylu, a następnie bezpośrednie rozdzielanie HSCCC przy użyciu tego samego układu rozpuszczalników w stosunku objętościowym 1:9:10, również skutkowało dobrym oddzieleniem związków polifenolowych. Profile separacji HSCCC dostarczają przydatnych informacji o hydrofobowej różnorodności bioaktywnych polifenoli obecnych w próbkach środowiskowych [39].

4.3 Metoda elektromigracyjna do rozdzielania i ilościowego oznaczania polifenoli

4.3.1 Elektroforeza kapilarna (CE)

Elektroforeza kapilarna jest szczególnie przydatna do separacji oraz identyfikacji jakościowej i ilościowej związków polarnych o niskiej i średniej masie cząsteczkowej. W porównaniu do standardowych technik chromatograficznych CE charakteryzuje się wyższą szybkością analizy [40, 41]. Dlatego CE staje się coraz

bardziej powszechna w rutynowej identyfikacji grup związków fenolowych w różnych typach matryc ze względu na wysoką wydajność separacji, wysoką rozdzielczość i krótki czas analizy. Z uwagi na powyższe, metoda ta jest wykorzystywana do separacji związków w przemyśle farmaceutycznym, kosmetycznym lub spożywczym. Niewątpliwą zaletą metody jest prosta procedura przygotowania próbki, która nie wymaga wstępnego oczyszczenia frakcji kwasów fenolowych i wyodrębniania jej z innych grup związków. Ponadto elektroforeza kapilarna generuje małe ilości odpadów, co jest istotne w przypadku zastosowania tej metody do analiz dużej liczby próbek. Do głównych ograniczeń CE należą niska czułość, gorsza powtarzalność w porównaniu z technikami chromatograficznymi, co jest spowodowane krótką ścieżką optyczną kapilary używanej jako komórka detekcyjna, a także małe objętości próbek wprowadzanych do kapilary (zwykle kilka nanolitrow) [42, 33].

CE odgrywa coraz większą rolę w analizie związków fenolowych z odpadów poprodukcyjnych. Scampicchio i in. [43] zastosowali metodę CE z detekcją amperometryczną do analizy składników fenolowych w skórkach winogron. Rozdział prowadzono w 15 mM buforze boranowym o pH 9,5 przez około 300 s, a do separacji zastosowano napięcie równe 2000 V. CE jest również używana do separacji, identyfikacji i ilościowego oznaczania antocyjanów i flawonoli. Metoda ta znajduje również zastosowanie do określenia korelacji między zawartością antocyjanów a starzeniem się czerwonego wina [44].

4.4 Metody widmowe stosowane w określaniu struktury związków fenolowych

4.4.1 Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR)

Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego jest techniką często stosowaną do analizy związków fenolowych. Zalety, takie jak: prostota przygotowania próbki i procedur pomiarowych, stabilność przebiegu pomiaru i łatwość interpretacji widm, przyczyniły się do wzrostu popularności tej techniki. Widma NMR mogą działać jako „odciski palców”, które można wykorzystać do porównania, identyfikacji lub klasyfikacji próbek. Zamiast całych widm używane są również wybrane zmienne, które charakteryzują próbki w określony sposób [45]. Do analizy danych często stosuje się techniki chemometryczne, ponieważ informacje zawarte w widmach mają wysoki stopień złożoności.

4.4.2 Spektroskopia mas (MS)

Spektroskopia mas to technika analityczna wykorzystywana do określania struktury chemicznej związków, takich jak: peptydy, polifenole i ich pochodne. MS jest powszechnie stosowana w badaniach strukturalnych związków polifenolowych. Zasada działania MS polega na jonizacji związków chemicznych w celu wytworzenia naładowanych cząsteczek lub fragmentów cząsteczek i pomiarze ich stosunku masy do ładunku [46]. MS w analizie związków fenolowych jest również łączona z innymi metodami takimi, jak np. HPLC i GC. Analiza związków polifenolowych odbywa się przez jonizację cząsteczek. Do metod najczęściej używanych należą: bombardowanie szybkimi atomami, elektrorozpylanie, jonizacja elektronami, jonizacja chemiczna, fotojonizacja, desorpcja laserowa z udziałem matrycy oraz termorozpylanie.

4.4.3 Spektroskopia w zakresie bliskiej podczerwieni (NIR)

Spektroskopia w zakresie bliskiej podczerwieni zaliczana jest do szybkich, czułych oraz charakteryzujących się wysoką powtarzalnością metod analitycznych. Chen i in. [47] zastosowali technikę NIR do identyfikacji ilościowej i jakościowej flawonoidów w herbacie. Luypaert i in. [48] określali za pomocą NIR obecność jednocześnie alkaloidów i substancji fenolowych w liściach zielonej herbaty. NIR stosowano również do jednoczesnej analizy zawartości wolnych aminokwasów, kofeiny, polifenoli ogółem i amylozy w zielonej herbacie [47].

5. Podsumowanie

Z przeglądu danych literaturowych wynika, że techniką analityczną najczęściej stosowaną do oznaczania kwasów fenolowych pochodzących z odpadów rolno-spożywczych jest HPLC. Omówiono optymalne warunki chromatograficzne, m. in. dobór kolumny, warunków elucji oraz typy rozpuszczalników. Technika HPLC zyskała duże zainteresowanie w analizie związków fenolowych ze względu na jej zdolność do strukturalnego

scharakteryzowania związków w oparciu o różne rozszczepienia pierścienia C jak i wiarygodność uzyskanych danych. Ta metoda może skutecznie wykrywać związki o niskich stężeniach, zapewniając jednocześnie wysoką rozdzielczość, wysoką powtarzalność i dokładność. Metoda została poddana walidacji wraz z testami stabilności i jest zalecana do stosowania w różnych laboratoriach wykonujących rutynowe analizy związków fenolowych.

Scharakteryzowano również inne metody separacyjne, takie jak GC, SFC, HSCCC oraz CE, wykorzystywane w analizie kwasów fenolowych. Połączenie technik chromatograficznych z metodami spektroskopowymi umożliwia kompleksową analizę, pozwalającą na oznaczenia ilościowe oraz identyfikację badanych związków. Dodatkowo takie rozwiązanie poszerza spektrum do zidentyfikowania analitów i ich możliwych zastosowań. Wybór metody analitycznej zależy od charakteru związków, które mają być zidentyfikowane i scharakteryzowane. Pomimo dużej liczby badań analitycznych, które przeprowadzono dla kwasów fenolowych, ich separacja, oznaczenie ilościowe i jakościowe nadal okazuje się trudne.

Podziękowanie

Wioleta Mikucka otrzymuje stypendium z Programu Interdyscyplinarnych Studiów Doktoranckich Biogospodarka (POWR.03.02.00-00-I034/16-00), który jest finansowany przez Europejski Fundusz Społeczny.

Literatura

- [1] Martins S., Mussatto S.I., Martínez-Avila G., Montañez-Sáenz J., Aguilar C.N., Teixeira J.A., Bioactive phenolic compounds: production and extraction by solid-state fermentation. A review; *Biotechnology Advances*; 29, 365–373, 2011
- [2] Balasundram N., Sundram K., Samman S., Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: antioxidant activity, occurrence, and potential uses; *Food Chemistry*; 99, 191–203, 2006
- [3] Naczki M., Shahidi F., Phenolics in cereals, fruits and vegetables: occurrence, extraction and analysis; *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*; 41, 1523–1542, 2006
- [4] Bravo L., Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance; *Nutrition Reviews*; 56, 317–333, 1998
- [5] Alasalvar C., Grigor J.M., Zhang D., Quantick P.C., Shahidi F., Comparison of volatiles, phenolics, sugars, antioxidant vitamins, and sensory quality of different colored carrot varieties; *Journal of Agricultural Food Chemistry*; 49, 1410–1416, 2001
- [6] Manach C., Williamson G., Morand C., Scalbert A., Remesy C., Bioavailability and bioefficacy of polyphenols in humans. I. Review of 97 bioavailability studies; *The American Journal of Clinical Nutrition*; 81, 230–242, 2005
- [7] Heim K.E., Tagliaferro A.R., Bobilya D.J., Flavonoid antioxidants: chemistry metabolism and structure-activity relationships; *The Journal of Nutritional Biochemistry*; 13, 572–584, 2002
- [8] Zuin V.G., Ramin L.Z., Green and sustainable separation of natural products from agro-industrial waste: challenges, potentialities, and perspectives on emerging approaches; *Topics in Current Chemistry*; 376, 3, 2018
- [9] Ayala-Zavala J.F., González-Aguilar G., Siddiqui M.W., Plant food byproducts: industrial relevance for food additives and nutraceuticals; 1st Edition, Apple Academic Press; 363, 2018
- [10] Holtekjolen A.K., Baevere A.B., Rodbotten M., Berg H., Knutsen S.H., Antioxidant properties and sensory profiles of breads containing barley flour; *Food Chemistry*; 110, 414–421, 2008
- [11] Vichapong J., Sookserm M., Srijesdaruk V., Swatsitang P., Srijaranai S., High performance liquid chromatographic analysis of phenolic compounds and their antioxidant activities in rice varieties; *LWT – Food Science Technology*; 43(9), 1325–1330, 2010

-
- [12] Hung P.V., Hatcher D.W., Barker W., Phenolic acid composition of sprouted wheats by ultra-performance liquid chromatography (UPLC) and their antioxidant activities; *Food Chemistry*; 126, 1896–1901, 2011
- [13] Liyana-Pathirana C.M., Shahidi F., Importance of insoluble-bound phenolics to antioxidant properties of wheat; *Journal of Agricultural and Food Chemistry*; 54, 1256–1264, 2006
- [14] Robbins R.J., Phenolic acids in foods: an overview of analytical methodology; *Journal of Agricultural and Food Chemistry*; 51, 2866–2887, 2003
- [15] D'Archivio M., Filesi C., Di Benedetto R., Gargiulo R., Giovannini C., Masella R., Polyphenols, dietary sources and bioavailability; *Annali dell'Istituto Superiore di Sanità*; 43(4), 348–361, 2007
- [16] Clifford M.N., Chlorogenic acids and other cinnamates - nature, occurrence and dietary burden; *Journal of the Science of Food and Agriculture*; 79, 362–372, 1999
- [17] Manach C., Scalbert A., Morand C., Remesy C., Jimenez L., Polyphenols: food sources and bioavailability; *The American Journal of Clinical Nutrition*; 79, 727–747, 2004
- [18] Ross K.A., Beta T., Arntfield S.D., A comparative study on the phenolic acids identified and quantified in dry beans using HPLC as affected by different extraction and hydrolysis methods; *Food Chemistry*; 113, 336–344, 2009
- [19] Volf I., Mamaliga I., Popa V.I., Active principia with antioxidant character from vegetal by products, Equilibrium study of the polyphenolic compounds extraction from wood *Vitis sp.*; *Cellulose Chemistry and Technology*; 40, 205–209, 2006
- [20] Napolitano A., Costabile A., Martin-Pelaez S., Vitaglione P., Klinder A., Gibson G.R., Fogliano V., Potential prebiotic activity of oligosaccharides obtained by enzymatic conversion of durum wheat in soluble dietary fibre into soluble dietary fibre; *Nutrition, Metabolism and Cardiovascular Diseases*; 19, 283–290, 2009
- [21] Singh A.K., Rehal J., Kaur A., Jyot G., Enhancement of attributes of cereals by germination and fermentation: a review; *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*; 55(11), 1575–1589, 2013
- [22] Tsao R., Yang R., Optimization of a new mobile phase to know the complex and real polyphenolic composition: towards a total phenolic index using high-performance liquid chromatography; *Journal of Chromatography A*; 1018, 29–40, 2003
- [23] Singleton V.L., Orthofer R., Lamuela-Raventos R.M., Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent; *Methods in Enzymology*; 299, 152–178, 1999
- [24] De Beer D., Harbertson, J.F., Kilmartin P.A., Roginsky V., Barsukova T., Adams D.O., Waterhouse A.L., Phenolics: a comparison of diverse analytical methods; *American Journal of Enology and Viticulture*; 55(4), 389–400, 2004
- [25] Huang W., Xue A., Niu H., Jia Z., Wang J., Optimised ultrasonic-assisted extraction of flavonoids from *Folium eucommiae* and evaluation of antioxidant activity in multi-test systems in vitro; *Food Chemistry*; 114, 1147–1154, 2009
- [26] Mróz P., Wilczek K., Żak M., Zielińska-Pisklak M., Chromatograficzne metody izolacji i identyfikacji fenolokwasów; *Biuletyn Wydziału Farmaceutycznego WUM*; 6, 40–48, 2012
- [27] Stalikas C.D., Extraction, separation, and detection methods for phenolic acids and flavonoids; *Journal of Separation Science*; 30(18), 3268–3295, 2007
- [28] Lee J., Rennaker C., Wrolstad R.E., Correlation of two anthocyanin quantification methods: HPLC and spectrophotometric methods; *Food Chemistry*; 110, 782–786, 2008
- [29] Vijayalaxmi S., Jayalakshmi S.K., Sreeramulu K., Polyphenols from different agricultural residues: extraction, identification and their antioxidant properties; *Journal of Food Science and Technology*; 52, 2761–2769, 2015

- [30] Rubilar M., Pinelo M., Shene C., Sineiro J., Nuñez M.J., Separation and HPLC-MS identification of phenolic antioxidants from agricultural residues: almond hulls and grape pomace; *Journal of Agricultural and Food Chemistry*; 55(25), 10101–10109, 2007
- [31] Palomino L.R., Biasetto C.R., Araujo A.R., Bianchi V.L.D., Enhanced extraction of phenolic compounds from coffee industry's residues through solid state fermentation by *Penicillium purpurogenum*; *Food Science and Technology*; 35(4), 704–711, 2015
- [32] Bureau S., Renard C.M.G.C., Reich M., Ginies C., Audergo J.M., Change in anthocyanin concentrations in red apricot fruits during ripening; *Food Science and Technology*; 42, 372–377, 2009
- [33] Liu Q., Cai W., Shao X., Determination of seven polyphenols in water by high performance liquid chromatography combined with preconcentration; *Talanta*; 77, 679–683, 2008
- [34] Rastija V., Medic-Šarić M., Chromatographic methods for the analysis of polyphenols in wines; *Chemistry in Industry*; 58, 121–128, 2009
- [35] Ignat I., Volf I., Popa V.I., A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables; *Food Chemistry*; 126(4), 1821–1835, 2011
- [36] Tao X., Sun H., Chen J., Li L., Wang Y., Sun A., Analysis of polyphenols in apple pomace using gas chromatography-mass spectrometry with derivatization; *International Journal of Food Properties*; 17(8), 1818–1827, 2014
- [37] Kamangerpour A., Ashraf-Khorassani M., Taylor L.T., McNair H.M., Chorida L., Supercritical fluid chromatography of polyphenolic compounds in grape seed extract; *Chromatographia*; 55, 417–421, 2002
- [38] Cao X., Wang C., Pei H., Sun B., Separation and identification of polyphenols in apple pomace by high-speed counter-current chromatography and high-performance liquid chromatography coupled with mass spectrometry; *Journal of Chromatography A*; 1216, 4268–4274, 2009
- [39] Yanagida A., Shoji A., Shibusawa Y., Shindo H., Tagashira M., Ikeda M., Analytical separation of tea catechins and food-related polyphenols by high-speed counter-current chromatography; *Journal of chromatography A*; 1112, 195–201, 2006
- [40] Caridi D., Trenerry V.C., Rochfort S., Duong S., Laughler D., Jones R., Profiling and quantifying quercetin glucosides in onion (*Allium cepa* L.) varieties using capillary zone electrophoresis and high performance liquid chromatography; *Food Chemistry*; 105, 691–699, 2007
- [41] Frazier R.A., Papadopoulou A., Recent advances in the application of capillary electrophoresis for food analysis; *Electrophoresis*; 24, 4095–4105, 2003
- [42] Molina-Mayo C., Hernandez-Borges J., Borges-Miquel T.M., Rodriguez-Delgado M.A., Determination of pesticides in wine using micellar electrokinetic chromatography with UV detection and sample stacking; *Journal of Chromatography A*; 1150, 348–355, 2007
- [43] Scampicchio M., Wang J., Mannino S., Chatrathi M.P., Microchip capillary electrophoresis with amperometric detection for rapid separation and detection of phenolic acids; *Journal of Chromatography A*; 1049(1-2), 189–194, 2004
- [44] Saenz-Lopez R., Fernandez-Zurbano P., Tena M.T., Analysis of aged red wine pigments by capillary zone electrophoresis; *Journal of Chromatography A*; 1052, 191–197, 2004
- [45] Castañeda-Ovando A., Pacheco-Hernández L., Páez-Hernández L., Rodríguez J.A., Galán-Vidal C.A., Chemical studies of anthocyanins: a review; *Food Chemistry*; 113, 859–871, 2009
- [46] Sparkman O., Mass spectrometry desk reference; *Journal of Chemical Education*; 78, 2, 168, 2000
- [47] Chen Q., Zhao J., Chaitep S., Guo Z., Simultaneous analysis of main catechins contents in green tea (*Camellia sinensis* (L.)) by Fourier transform near infrared reflectance (FT-NIR) spectroscopy; *Food Chemistry*; 113, 1272–1277, 2008

- [48] Luypaert J., Zhang M.H., Massart D.L., Feasibility study for the using near infrared spectroscopy in the qualitative and quantitative of green tea (*Camellia sinensis* L.); *Analytica Chimica Acta*; 487, 303–312, 2003

Hydrotermiczne kondycjonowanie i higienizacja osadów ściekowych oraz analiza stałych i ciekłych produktów

Klaudia Czerwińska¹, Małgorzata Wilk²

¹Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, adres email: kczerwin@agh.edu.pl

²Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, adres email: mwilk@agh.edu.pl

Streszczenie

W niniejszej pracy przedstawiono proces hydrotermicznego oczyszczania (HT) osadów ściekowych oraz propozycję przyszłych badań naukowych. Proces ten będzie analizowany w celu higienizacji i utylizacji osadów ściekowych, które są dużym problemem dla oczyszczalni ścieków. Proces ten pozwala na lepsze odwodnienie osadów ściekowych, a także na utylizację produktów stałych i ciekłych. Praca zawiera propozycję badań poszczególnych produktów. Zbadane zostaną właściwości fizykochemiczne fazy ciekłej, stałej i gazowej, struktura włókien, wiązania chemiczne i porowata struktura produktów stałych. Jednym z punktów badań będzie wykorzystanie destylacji próżniowej filtratu z płynnego produktu HT. Proces ten ma odbarwić destylat, usunąć metale ciężkie, azot i fosfor oraz nieprzyjemny zapach. Pozostałości zostaną zagęszczone i z powodzeniem utylizowane z innymi odpadami. Usunięcie niepożądanych związków pozwoli na powrót destylatu do procesu oczyszczania ścieków.

Słowa kluczowe: HT, Osady ściekowe, Hydrotermalne oczyszczanie

Abstract

The paper presents hydrothermal treatment (HT) process of sewage sludge and proposal of scientific research plan. The process will be analysed taking into account hygienization and disposal of sewage sludge, which are the major problems for sewage treatment plant. This process replaces traditional wastewater disinfection and neutralises the pathogens contained in it. The temperature range of HT process guarantee the hygienization of sewage sludge and neutralisation of pathogens including SARS-CoV-2. Therefore, biological test of sewage sludge and HT solution will be investigated. Besides, the HT process improves dewatering of sewage sludge and provides suitable disposal of solid and liquid products. The research is focused on physical and chemical properties of the liquid, solid and gaseous HT products. Therefore, the fibre structure, chemical bonds and porous structure of solid product will be investigated. The chemical composition of liquid phase will be performed. The novel approach of the study will be using of vacuum distillation of liquid HT product. It will be applied in order to eliminate its colour and odour removes heavy metals, nitrogen and phosphorus. The residues of distillation process will be successfully disposed and return to the wastewater treatment process.

Keywords: HT, Sewage sludge, Hydrothermal treatment

1. Wstęp

Wzrost świadomości środowiskowej spowodował powstawanie coraz większej ilości oczyszczalni ścieków, a co za tym idzie coraz większą ilość osadów ściekowych. Niewłaściwe gospodarowanie tym odpadem może spowodować negatywne skutki. Szybki wzrost liczby ludności na świecie, industrializacja i urbanizacja powoduje wzrost ilości produkowanych osadów ściekowych [1]. Osad ten zawiera nie tylko związki organiczne, bakterie, związki nieorganiczne, ale również niebezpieczne związki, tj. metale ciężkie, hormony, farmaceutyki czy patogeny [2-5]. Gospodarowanie osadami ściekowymi oraz ich obrabianie jest procesem bardzo uciążliwym dla poszczególnych jednostek. Energia potrzebna do odwadniania szlamu sięga około 60% całkowitych wydatków oczyszczalni [6]. Alternatywną metodą jest metoda hydrotermicznego kondycjonowania osadów ściekowych. Metoda ta prowadzona jest w środowisku wodnym, co pozwala na pominięcie wysokoenergetycznego procesu suszenia [7-9]. Proces prowadzony jest w podwyższonej temperaturze, dzięki czemu powoduje niszczenie patogenów. Dodatkowo proces ten wpływa na zmniejszenie objętości odpadu, a oprócz tego odpowiednia obróbka pozwala na odzysk metali oraz cennych składników [10]. Poza tym produkt stały kondycjonowania może zostać wykorzystany jako paliwo stałe [4].

Hydrotermiczne kondycjonowanie to proces polegający na przekształceniu mokrej biomasy w bioolej, biogaz lub hydrowęgiel [11]. Proces hydrotermiczny może być stosowany zarówno do oczyszczania materiału nieorganicznego, jak i organicznego, różnego pochodzenia. Ze względu na brak wymogu wcześniejszego suszenia proces ten bardzo dobrze sprawdza się przy zastosowaniu pozostałości rolnych, biomasy leśnej, odpadów przemysłowych oraz komunalnych [12]. Zawartość wody spełnia rolę rozpuszczalnika, katalizatora, reagenta lub prekursora katalizatora [13]. Zaletą tej metody jest to, że zmniejsza objętość odpadu o wysokiej wilgotności oraz prowadzi do zagęszczenia energii zawartej w materiale oraz poprawia odwadnialność [10]. Do wad możemy zaliczyć konieczność obróbki fazy ciekłej, która zawiera rozpuszczone związki nieorganiczne, oddzielenie produktów stałych od płynnych, suszenie fazy stałej, a także dobór odpowiedniego procesu filtracji.

Na przebieg procesu hydrotermicznego kondycjonowania duży wpływ ma temperatura. Wpływa na wielkość ciśnienia wewnętrznego oraz równowagę termodynamiczną pomiędzy fazami (stałą, ciekłą i gazową) [11]. Wyznacza ona właściwości wody podkrytycznej, która z kolei inicjuje podkrytyczne reakcje jonowe. Wzrost temperatury wody wpływa na jej lepkość oraz umożliwia lepszą penetrację miejsc porowatych. To z kolei wpływa na rozkład biomasy [7]. Wyższa temperatura przyspiesza znacznie tempo degradacji i polimeryzacji osadu ściekowego [5].

Innym parametrem znacząco wpływającym na powstawanie hydrowęgla jest czas przebywania. Im dłuższy jest czas procesu tym większa intensywność reakcji, a masa produktu mniejsza [5, 7]. Czas ma porównywalny do temperatury (nieco mniejszy) wpływ na ilość powstałego produktu stałego [7, 14].

Zauważa się również wpływ pH wody oraz stężenia substratu w materiale wsadowym na proces hydrotermicznego kondycjonowania. Większa koncentracja cząstek wpływa na wymagany czas przebywania. Im więcej substratu tym czas przebywania powinien być dłuższy. Przy wysokich stężeniach substratu zauważono również wzrost wielkości cząstek hydrowęgla. Duża zawartość wody przyspiesza proces karboksylacji poprzez zwiększenie efektywności przenoszenia ciepła w procesie podgrzewania. Z drugiej strony, osady ściekowe o wyższej zawartości wilgotności powodują powstawanie hydrowęgla, którego wartość opałowa będzie niższa [5]. Szybkość ogrzewania możemy również zaliczyć do czynników wpływających na proces. Wysoka szybkość grzania nie wpływa pozytywnie na tworzenie się produktu, zmniejszenie szybkości grzania powoduje powstawanie bardziej stabilnych hydrowęgla [7].

Osad ściekowy różni się właściwościami od innych biopaliw tj. węgla czy biomasy lignocelulozowej. Odpad ten zawiera wilgoć, metale ciężkie oraz azot. Składa się on z różnej wielkości cząstek stałych zawieszonych w zanieczyszczonej wodzie. Cząstki są zazwyczaj mieszaniną substancji organicznych (tj. białek, tłuszczów, węglowodanów i olejów), nieorganicznych oraz mikroorganizmów [4].

Hydrotermiczne kondycjonowanie osadów ściekowych jest najczęściej prowadzone w środowisku wodnym o temperaturze 180-250° C i samostwarzającym się ciśnieniem. Warunki te prowadzą do odwodnienia i dekarboksylacji substratów oraz obniżenia zawartości tlenu i wodoru [5, 7, 9, 11]. Zawartość wody spełnia zadanie katalizatora reakcji oraz spełnia ważną rolę w transformacji szlamu do hydrowęgla oraz fazy ciekłej [6]. Całkowity proces HTC zawiera w sobie kilka jednocześnie występujących reakcji. Należą do ich m.in.: hydroliza, odwodnienie, dekarboksylacja, polimeryzacja i uwęglenie [5].

Hydrowęgiel jest strukturalnie podobny do naturalnego węgla brunatnego. Posiada zbliżony skład chemiczny oraz rodzaj wiązań chemicznych [9, 12]. Porównując go do materiału powstałego w wyniku pirolizy, hydrowęgiel posiada wyższy stosunek tlenu do węgla oraz wodoru do węgla. Inny skład materiału wsadowego nie powoduje istotnych zmian strukturalnych, wykazują one podobieństwa morfologiczne [15]. Właściwości materiału początkowego wpływają na wydajność hydrowęgla [11]. Powstały produkt stały posiada wartość opałową ściśle powiązaną z zawartością węgla [8]. Istnieją publikacje wskazujące, że współspalanie hydrowęgla z węglem może być opłacalne ekonomicznie, energetycznie i środowiskowo. Ten sposób zagospodarowania produktów hydrotermicznego kondycjonowania pozytywnie wpłynie na ilość emitowanych gazów cieplarnianych [1].

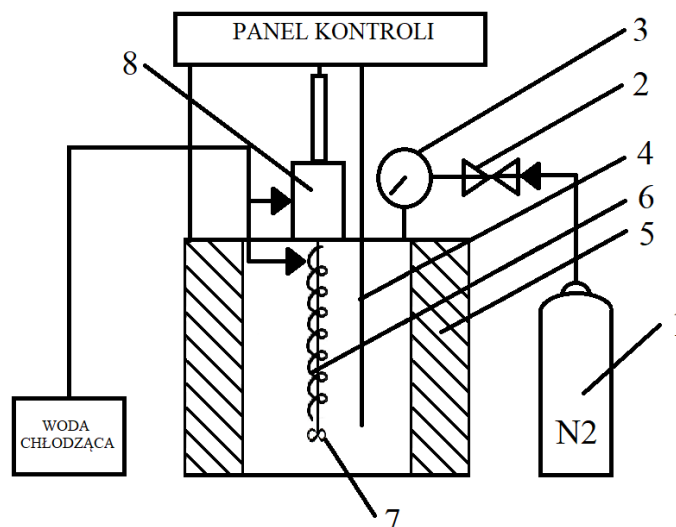
Faza ciekła, zwana wodą poprocesową jest składnikiem bogatym w związki organiczne tj. cukry, lotne kwasy tłuszczowe oraz aromatyczne związki organiczne. Dodatkowo, produkt ten zawiera rozpuszczony organiczny węgiel, który stanowi 10-30% surowca. Można go wykorzystać, jako surowiec wtórny podczas wytwarzania energii [6]. Prowadzone badania wykazały również, że powstała pozostałość ciekła jest biodegradowalna ze względu na zawartość substancji organicznej [7].

2. Proces hydrotermicznego kondycjonowania

Materiał (osady ściekowe) zostanie pobrany z lokalnej oczyszczalni ścieków. Zostanie określona ich wilgotność. Próbkę zostaną ujednoczone pod względem wielkości cząstek.

Wszystkie badane próbki zostaną poddane kondycjonowaniu hydrotermicznemu w stalowym reaktorze Zipperclave Stirred Reactor o pojemności 1000 ml. Do materiału wyjściowego zostanie dodana woda destylowana w takiej ilości, aby zapewnić swobodne mieszanie wsadu i tak, aby przygotowany materiał mógł zostać umieszczony w komorze reaktora. Reaktor zostanie podgrzany do żądanej temperatury oraz przetrzymany przez ściśle określony

czas. Po upływie tego czasu reaktor zostanie schłodzony, a roztwór przefiltrowany. Otrzymana substancja zostanie wysuszona oraz umieszczona w szczelnym pojemniku. Faza płynna zostanie zebrana i również odpowiednio przechowywana do dalszych badań.



Rys. 2.1. Schemat stanowiska badawczego (1-butla z azotem, 2-zawór; 3- ciśnieniomierz, 4-termopara, 5- płaszcz grzewczy, 6- węzownica, 7 – mieszadło, 8- płaszcz chłodzący)

2.1 Analiza stałych produktów procesu

Produkt stały, hydrowęgiel, zostanie zbadany pod kątem własności fizykochemicznych, w tym termicznych, oraz sorpcyjnych. Zostaną zastosowane następujące techniki:

- podstawowe: analiza techniczna i elementarna, wyznaczone zostanie ciepło spalania,
- zaawansowane: GC-MS, SEM, XRF, FTiR i TGA.

2.1.1 Analiza techniczna i elementarna

Zawartość popiołu, substancji lotnych i wilgoci zostanie określona zgodnie z obowiązującymi normami: PN-EN ISO 18134-1:2015-11, EN 15403:2011, EN 15402:2011. Analiza elementarna (zawartość węgla wodoru i azotu) zostanie przeprowadzona na Analizatorze Elementarnym Truespec CHNS Leco (CHNS628) zgodnie z normą PKN-ISO/TS 12902:2007

2.1.2 Ciepło spalania

Ciepło spalania zostanie wyznaczone przy pomocy kalorymetru firmy Leco AC500 wyposażonego w bombę kalorymetryczną. Spalanie hydrowęgla prowadzone zostanie w atmosferze tlenu co zapewni całkowite spalanie próbki. Próbka w postaci sprasowanej tabletki zostanie umieszczona w tyglu a następnie w komorze spalań, w której znajduje się odpowiednia ilość wody. Kolejno napełnia się bombę tlenem i umieszcza się w naczyniu kalorymetrycznym, gdzie włączenie prądu powoduje rozżarzenie drucika i zapłon badanego materiału. Następuje spalanie próbki oraz pomiar temperatury po upływie określonego czasu. Ciepło spalania oznacza się na podstawie wyznaczonych temperatur oraz w odniesieniu do masy badanej próbki.

2.1.3 GC-MS

Chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas pozwala na rozdział poszczególnych substancji w czasie oraz rejestrowanie ich widm masowych. Dzięki temu każda z wydzielonych instancji może zostać zidentyfikowana. Metoda ta pozwala na badanie zarówno prostych jak i bardzo złożonych związków i ich mieszanin.

2.1.4 SEM

Skaningowy mikroskop elektronowy wykorzystuje się do określenia zmian w strukturze i powierzchni hydrowęgla. Analiza wykonana zostanie przy pomocy mikroskopu FEI Inspect S50 przy wykorzystaniu niskiej próżni z elektronami wstecznie rozproszonymi.

2.1.5 XRF

Spektroskopia fluorescencyjna rentgenowska jest metodą umożliwiającą badanie ilościowe i jakościowe składy pierwiastkowe danej substancji. Pierwiastki można zidentyfikować za pomocą charakterystycznej długości fali lub energii emisji promieniowania rentgenowskiego. Analizę ilościową określa się za pomocą pomiaru intensywności linii jego charakterystyki.

2.1.6 FTiR

Zostanie wykonana spektroskopia w podczerwieni Fouriera w celu odnotowania zmian w grupach funkcyjnych materiału poddanego karbonizacji hydrotermicznej w różnych warunkach. Jest to metoda służąca do oceny struktury związków chemicznych na podstawie widm. Widma te charakteryzują zależność transmisji od długości fali.

2.1.7 TGA

Zostanie przeprowadzona analiza termogravimetryczna dla materiału stałego w celu określenia wpływu temperatury na proces karbonizacji. Biomasa zostanie ogrzana do żądanej temperatury ze stałą prędkością. Zostaną zarejestrowane parametry: utrata masy, temperatura, efekty cieplne. W oparciu o te dane zostanie wyznaczona kinetyka procesu spalania otrzymanych produktów stałych.

2.2 Analiza osadów ściekowych oraz ciekłych produktów procesu

Osady ściekowe oraz ciekłe produkty procesu zostaną poddane analizie biologicznej i fizykochemicznej w celu określenia jej toksyczności (m.in. występowanie drobnoustrojów, ChZT, BZT, analiza wskaźników fizycznych, biogennych i bakteriologicznych, skład chemiczny, zawartość metali ciężkich, pH, przewodnictwo, lepkość zasadowość, gęstość i in.).

2.2.1 Występowanie drobnoustrojów oraz analiza wskaźników fizycznych biogennych i bakteriobójczych

Badania biologiczne zostaną zlecone firmie zewnętrznej - MPWiK w Krakowie. Laboratorium specjalizuje się w wykrywaniu drobnoustrojów za pomocą filtracji membranowej. Metoda ta polega na przesączeniu materiału przez półprzepuszczalną membranę. Odsączone cząstki wraz z bakteriami zostaną zidentyfikowane za pomocą dostępnych technik. W razie potrzeby zostaną również zastosowane metody serologiczne, NPL lub inne możliwe do wykonania.

Zostanie również przeprowadzona analiza zawartości substancji biogennych oraz bakteriobójczych. Substancje biogenne są to związki chemiczne niezbędne do funkcjonowania drobnoustrojów. Zaliczamy do nich przede wszystkim związki azotu i fosforu. Druga z analiz będzie dotyczyła związków hamujących namnażanie drobnoustrojów.

2.2.2 ChZT

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu wyznacza się w celu określenia ilości tlenu niezbędnego do utlenienia zawartych w ściekach związków organicznych i nieorganicznych. Oznaczenie ChZT polega na dodaniu do badanego materiału określonej ilości substancji utleniającej, katalizatora oraz substancji pomocniczych. Proces ten prowadzi się w ściśle określonych parametrach reakcji: czas, temperatura, rodzaj utleniacza. Po zakończonej reakcji metodą miareczkowania określa się pozostałą ilość utleniacza. Różnica między pozostałym utleniaczem, a utleniaczem dodanym na początku reakcji, przeliczona na ilość tlenu pozwala nam na określenie chemicznego zapotrzebowania na tlen. ChZT oznacza się zgodnie z normą PN ISO 15705:2005.

2.2.3 BZT

Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu jest umownym wskaźnikiem określającym ilość tlenu wymaganą do reakcji utlenienia związków organicznych przez zawarte w ściekach mikroorganizmy. Wartość tą otrzymuje się poprzez pomiar ilości zużytego tlenu przez badaną próbkę w ciągu określonego czasu. W tym pomiarze można określić również stężenie substancji organicznej.

2.2.4 Skład chemiczny oraz zawartość metali ciężkich

Skład chemiczny i ilościowy danej próbki zostanie określony za pomocą metod SEM oraz XRF

2.2.5 pH

Poziom pH zostanie oznaczony przy użyciu elektronicznych mierników pH tzw. pehametrów zgodnie z normą PN-EN ISO 10523:2012.

2.2.6 Przewodnictwo

Przewodnictwo zostanie zbadane przy użyciu konduktometru. W cieczy zostanie zanurzona para elektrod tzw. biegunów, do których przykładane jest napięcie. Miernik podłączony do obiegu rejestruje przepływający prąd. Na podstawie otrzymanych zostanie obliczone przewodnictwo cieczy. Przewodność zostanie oznaczona zgodnie z normą: PN-EN 27888:1999.

2.2.7 Lepkość

Lepkość cieczy zostanie zbadana przy pomocy wiskozymetru w kilku temperaturach. Parametr ten zostaje oznaczony poprzez pomiar czasu przepływu danej ilości substancji przez odpowiednie rurki pod działaniem danej różnicy ciśnień. Lepkość zostanie oznaczona zgodnie z normą: PN-EN ISO 3104:2004.

2.2.8 Zasadowość

Oznaczenie zasadowości odbywa się poprzez oznaczenie zawartości w danej substancji związków alkaicznych. Badanie to wykonuje się metodą alkacymetryczną. Polega ono na miareczkowaniu roztworem kwasu solnego wobec wskaźników – fenoloftaleiny lub oranżu metylowego.

2.2.9 Gęstość

Gęstość cieczy zostanie wykonana przy użyciu areometru. Urządzenie to wykorzystuje siłę wyporu do wskazania gęstości danej cieczy. W odpowiednim naczyniu zostanie wlana ciecz pomiarowa, a w niej umieszczone urządzenie pomiarowe. Ze stali umieszczonej na pływak odczytuje się gęstość cieczy.

3. Destylacja próżniowa filtratu

Destylacja próżniowa filtratu będzie prowadzona na dostępnej aparaturze laboratoryjnej. Celem tego procesu będzie usunięcie odoru, dekoloryzacja, usuwanie azotu, fosforu, metali ciężkich oraz innych niepożądanych związków. Obróbka fazy ciekłej metodą destylacji próżniowej prowadzi do zachęcenia oczyszczalni ścieków do zwracania ciekłego produktu procesu HTK w formie bezpiecznego dla mikroorganizmów destylatu.

Destylat zostanie zbadany pod kątem fizykochemicznym (m.in. skład chemiczny, pH, przewodnictwo, lepkość, zasadowość, gęstość, ChZT i in.). Zostanie również zbadana pozostałość destylacyjna pod kątem jej kaloryczności (analiza elementarna i ciepło spalania). Metodyka badań będzie tożsama z metodyką badań osadów ściekowych i pozostałości ciekłych procesu.

4. Podsumowanie

Niniejszy tekst stanowi zapowiedź przyszłych badań naukowych w tematyce hydrotermicznego kondycjonowania i higienizacji osadów ściekowych. Omówiono proces oraz zaproponowano przyszłe badania poszczególnych produktów. Do badań produktów stałych wykorzystane zostaną metody instrumentalne standardowe i zaawansowane w celu określenia ich własności fizykochemicznych. W przypadku osadów ściekowych oraz ciekłych produktów procesu badania będą opierać się na analizie biologicznej i fizykochemicznej (m.in. występowanie drobnoustrojów, ChZT, BZT, analiza wskaźników fizycznych, biogennych i bakteriologicznych, skład chemiczny, zawartość metali ciężkich, pH, przewodnictwo, lepkość zasadowość, gęstość i in.).

Podziękowania

Projekt jest wspierany przez grant uczelniany dotyczący szeroko rozumianej problematyki zagrożeń globalnych takich jak COVID19 w ramach „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza” AGH, 2020-2021 [projekt nr 501.696.7995].

Szczególne podziękowania kierowane są do firmy EKOPROD Sp. z o.o. w Bytomiu, właściciela urządzenia Zipperclave Stirred Reactor, który użyczył aparatury badawczej.

Literatura

- [1] Ganesh K. Parshetti, Zhengang Liu, Akshay Jain, MP Srinivasan, Rajasekhar Balasubramanian, Hydrothermal carbonization of sewage sludge for energy production with coal, *Fuel*; 111, 2013, 201-210
- [2] Yunbo Zhai, Xiangmin Liu, Yun Zhu, Chuan Peng, Tengfei Wang, Luo Zhu, Caiting Li, Guangming Zeng, Hydrothermal carbonization of sewage sludge: The effect of feed-water pH on fate and risk of heavy metals in hydrochars; *Bioresource Technology*; 218, 2016, 183-188
- [3] Chao He, Ke Wang, Apostolos Gianniss, Yanhui Yang, Jing-Yuan Wang, Products evolution during hydrothermal conversion of dewatered sewage sludge in sub- and near-critical water: Effects of reaction conditions and calcium oxide additive; *International Journal of Hydrogen Energy*; 40, 2015, 5776-5787
- [4] Syed Shatir A. Syed-Hassan, Yi Wang, Song Hu, Sheng Su, Jun Xiang, Thermochemical processing of sewage sludge to energy and fuel: Fundamentals, challenges and considerations; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 80, 2017, 888-913
- [5] Liping Wang, Yuzhi Chang, Aimin Li, Hydrothermal carbonization for energy-efficient processing of sewage sludge: A review; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 108, 2019, 423-440
- [6] Rubia Z. Gaur, Osama Houry, Matat Zohar, Elena Poverenov, Ran Darzi, Yael Laor, Roy Posmanik, Hydrothermal carbonization of sewage sludge coupled with anaerobic digestion: Integrated approach for sludge management and energy recycling; *Energy Conversion and Management*; 224, 2020
- [7] Tengfei Wang, Yunbo Zhai, Yun Zhu, Caiting Li, Guangming Zeng, A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 90, 2018, 223-247
- [8] Daegi Kim, Kwanyong Lee, Ki Young Park, Hydrothermal carbonization of anaerobically digested sludge for solid fuel production and energy recovery; *Fuel*; 130, 2014, 120-125
- [9] C.I.Aragón-Briceño, O.Grashamb, A.B.Rossc, V.Dupontc, M.A.Camargo-Valeroad, Hydrothermal carbonization of sewage digestate at wastewater treatment works: Influence of solid loading on characteristics of hydrochar, process water and plant energetics; *Renewable Energy*; 157, 2020, 959-973
- [10] Peitao Zhao, Yafei Shen, Shifu Ge, Kunio Yoshikawa, Energy recycling from sewage sludge by producing solid biofuel with hydrothermal carbonization; *Energy Conversion and Management*; 78, 2014, 815-821
- [11] Ahmed Amine Azzaz, Besma Khiari, Salah Jellali, Camelia Matei Ghimbeu, Mejdi Jeguirim, Hydrochars production, characterization and application for wastewater treatment: A review; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 127, 2020
- [12] Peitao Zhao, Yafei Shen, Shifu Ge, Zhenqian Chen, Kunio Yoshikawa, Clean solid biofuel production from high moisture content waste biomass employing hydrothermal treatment; *Applied Energy*; 131, 2014, 345-367
- [13] Mikko Makela, Laurent Fraikin, Angélique Leonard, Veronica Benavente, Andres Fullana, Predicting the drying properties of sludge based on hydrothermal treatment under subcritical conditions; *Water Research*; 91, 2016, 11-18
- [14] Chao He, Apostolos Gianniss, Jing-Yuan Wang, Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: Hydrochar fuel characteristics and combustion behavior; *Applied Energy*; 111, 2013, 257-266
- [15] Sara-Maaria Alatalo, Eveliina Repo, Ermei Mäkilä, Jarno Salonen, Esa Vakkilainen, Mika Sillanpää, Adsorption behavior of hydrothermally treated municipal sludge & pulpand paper industry sludge; *Bioresource Technology*, 147, 2013, 71-76.

Sprawdzenie efektywności różnych dodatków do kompostowania pod względem jakości wytworzonego kompostu w kontekście gospodarki obiegu zamkniętego

Karolina Żydek¹, Zuzanna Żyła², Patrycja Schwyrz², Waldemar Ścierański²

¹Politechnika Śląska, adres email: karolina.zydek@polsl.pl,

²Politechnika Śląska

Streszczenie

Jednym ze skutków wzrostu zamożności społeczeństwa jest wzrastająca ilość marnowanej żywności, która ostatecznie trafia na składowiska odpadów. W celu zmniejszenia poziomu składowania odpadów ulegających biodegradacji, stosuje się kompostowanie. W badaniach sprawdzono możliwość przeprowadzenia procesu kompostowania w kompostownikach o ograniczonej pojemności wraz z wykorzystaniem dodatków wpływających na ten proces. Wykorzystano dżdżownice kalifornijskie, larwy mącznika młynarka oraz dodatek przyspieszający kompostowanie. Uzyskane komposty poddano badaniom jakościowym oraz wykonano test fitotoksyczności, aby określić wpływ kompostów na wzrost roślin.

Słowa kluczowe: kompostowanie, gospodarka obiegu zamkniętego, kompost

Abstract

One of the effects of the increasing wealth of society is growing food waste. Composting is one of the waste management methods and it is used to reduce the amount of biodegradable waste deposited in waste landfills. In this research, the possibility of composting in composters with a limited volume and the influence of composting additives such as californian earthworms, flour beetle larvae and composting bacteria were tested. Derived composts were analyzed in terms of their quality and phytotoxic effect on plant growth.

Keywords: composting, circular economy, composts

1. Wstęp

System gospodarki odpadami w Polsce jest systemem linearnym, w którym wytworzone odpady kierowane są do procesów unieszkodliwiania. Ustawa o odpadach [1] określa hierarchię postępowania z odpadami, zgodnie z którą najpierw należy zapobiegać powstawaniu odpadów, w dalszej kolejności przygotować je do ponownego użycia, przeprowadzić procesy recyklingu i inne formy odzysku, a na samym końcu, gdy nie ma możliwości zrealizowania powyższych kroków, należy przeprowadzić procesy odzysku, wśród których wyróżnia się biologiczne przetwarzanie odpadów, w tym kompostowanie.

Obecnie, w celu minimalizowania ilości wytwarzanych odpadów oraz zwiększenia poziomów wykorzystania odpadów pochodzących z recyklingu, zaleca się aby gospodarka odpadami przyjęła model gospodarki o obiegu zamkniętym. Gospodarka o obiegu zamkniętym (GOZ) jest koncepcją gospodarczą, w której celem jest, aby wszystkie produkty wprowadzone na rynek znajdowały się jak najdłużej w obiegu, tak aby wytwarzanie odpadów oraz potrzeba użycia surowców mineralnych były zminimalizowane. Przejście z linearnego modelu gospodarki na model cyrkularny, to główne wyzwanie gospodarki odpadami na najbliższe lata.

Zgodnie z danymi statystycznymi [2] w 2018 roku wytworzono 128 mln ton odpadów, z czego prawie 12,5 mln ton stanowiły odpady komunalne. Są to głównie odpady pochodzące z gospodarstw domowych oraz od innych wytwórców, które ze względu na swój skład i charakter są podobne do odpadów z gospodarstw domowych. Średni roczny wskaźnik ilości wytworzonych odpadów komunalnych na mieszkańca w 2018 r. wyniósł 325 kg i jest o 14 kg wyższy niż w roku 2017. Do biologicznych procesów przetwarzania – kompostowania lub fermentacji

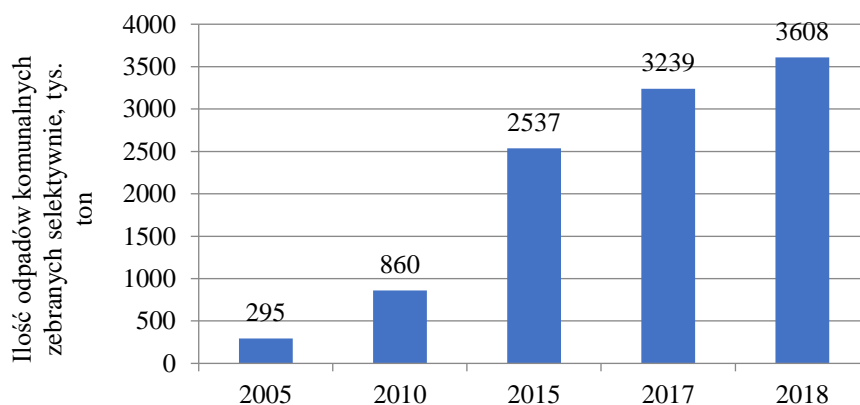
skierowano ok. 1 mln ton odpadów, co w porównaniu do innych sposobów przetwarzania, jest wynikiem najniższym. Niestety najwięcej odpadów trafiło ostatecznie na składowiska - ponad 5 mln ton.

W celu zwiększenia możliwości zastosowania procesów recyklingu, wprowadzono w 2017 roku wspólny system segregacji odpadów, który określa które frakcje odpadów należy odbierać od wytwórców w sposób selektywny. Są to: szkło, papier, tworzywa sztuczne, metale oraz odpady ulegające biodegradacji. Celem wprowadzenia systemu jest oddzielenie surowców, które nadają się do powtórnego przetworzenia od odpadów, które nie nadają się do recyklingu. Zgodnie z zapisem w rozporządzeniu [3] system zaczął obowiązywać stopniowo, jednak od 1 lipca 2021 roku będzie obowiązywać już w całym kraju.

Porównując dane statystyczne można zaobserwować znaczny wzrost ilości odpadów zebranych selektywnie, głównie po roku 2012 [4], w którym weszła w życie nowelizacja ustawy o utrzymaniu czystości i porządku w gminach [5]. Zmiany te zobrazowano na rysunku 1.1.

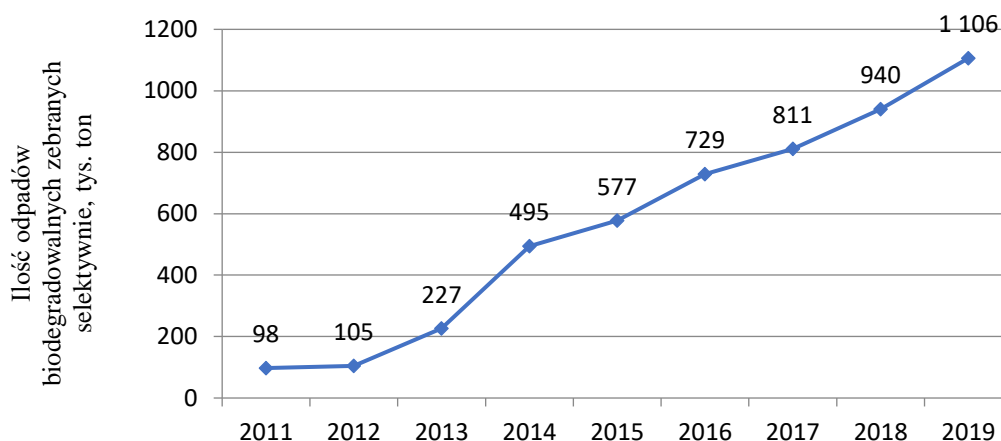
Trzeba mieć również na uwadze fakt, że ilość wytworzonych oraz selektywnie zebranych odpadów jest bardzo zróżnicowana w województwach, powiatach i gminach. Zależy od liczby ludności oraz wzorców konsumpcji, a w przypadku selektywnej zbiórki - przede wszystkim od sposobu jej organizacji.

Niestety, wciąż największy strumień odpadów komunalnych stanowią odpady zmieszane – w 2018 roku zebrano ich 8,9 mln ton, co stanowi aż 71% wszystkich wytworzonych odpadów komunalnych [2].



Rys. 1.1. Ilość odpadów komunalnych zebranych selektywnie w ubiegłych latach [2]

Wśród strumienia odpadów zebranych selektywnie odpady biodegradowalne (kuchenne i zielone) stanowią 28% - w 2018 roku, a jeden mieszkaniec wytwarza rocznie średnio 26 kg odpadów biodegradowalnych [2]. Według danych statystycznych, w 2018 roku z gospodarstw domowych zebrano selektywnie prawie 940 tys. ton odpadów biodegradowalnych, a w 2019 aż 1106 tys. ton, gdzie w roku 2011 było to tylko 97,5 tys. ton (Rys.1.2). Na podstawie tych danych można wywnioskować, iż podniósł się poziom świadomości ludzi i selektywnej zbiórki odpadów biodegradowalnych, jednakże trzeba mieć na uwadze, że nadal dopuszcza się do marnowania żywności na wysoką skalę [5].



Rys. 1.2. Ilość odpadów biodegradowalnych zebranych selektywnie w gospodarstwach domowych na przestrzeni lat [6]

Krajowy Plan Gospodarki Odpadami określa jasne cele, między innymi ograniczenia marnotrawienia żywności oraz składowania komunalnych odpadów ulegających biodegradacji na składowiskach odpadów, tak aby w 2020 r. nie było składowanych więcej niż 35% masy tych odpadów w stosunku do masy odpadów wytworzonych w 1995 r. [7].

Według Organizacji Narodów Zjednoczonych do spraw Wyżywienia i Rolnictwa (FAO) na świecie marnuje się 1/3 wyprodukowanej żywności z czego już 13,8% zostaje wyrzucona zanim trafi do sprzedaży. Polska jest jednym z liderów w Unii Europejskiej pod względem marnowania żywności, gdzie przeciętna UE to 173 kg na osobę rocznie, a w Polsce to aż 247 kg na osobę rocznie [8]. Nie zawsze można rozwiązać problem u źródła, więc trzeba zastosować takie rozwiązanie, które daje wymierne korzyści. Jednym z takich rozwiązań jest kompostowanie odpadów pochodzenia roślinnego. Wymagania dla produktów nawozowych określone są przez przepisy Unii Europejskiej [9] oraz przepisy krajowe [10], [11]. Kompostowanie jest procesem autotermicznym i termofilowym. Rozkład biologiczny selektywnie zebranych bioodpadów zachodzi w kontrolowanych warunkach w obecności tlenu oraz mikro- i makroorganizmów. Celem procesu jest produkcja kompostu. Proces kompostowania przebiega w dwóch fazach, gdzie pierwszą fazą jest kompostowanie termofilowe, a fazą drugą - kompostowanie mezofilowe nazywane również dojrzewaniem [12].

Odpady biodegradowalne, które są pochodzenia roślinnego, można zagospodarować poprzez zastosowanie procesu kompostowania, aby można je wykorzystać w odpowiedni sposób np. jako komposty. W Polsce kompostowanie nie jest aż tak popularne jak w innych krajach, mimo to część osób mieszkających w domach jednorodzinnych ma swoje przydomowe kompostowniki na odpady zielone, do których mogą również wrzucać odpady kuchenne. Problem takiego rozwiązania pojawia się w przypadku osiedli, gdzie przeważa zabudowa wysoka. Wśród mieszkańców bloków panuje przekonanie, że w mieszkaniu nie ma odpowiednich warunków do założenia własnego kompostownika.

Badania na odpadach biodegradowalnych przeprowadzono w celu sprawdzenia możliwości prowadzenia procesu w pojemnikach o ograniczonej objętości oraz stosowania dodatków do procesu kompostowania.

2. Metodyka badań

Proces kompostowania przeprowadzono w czterech specjalnie przygotowanych kompostownikach z pojemników na odpady oraz w kompostowniku obrotowym. We wszystkich kompostownikach zastosowano taki sam wsad kalibrowany. W jednym z kompostowników wykonano próbę kontrolną na samym wsadzie kalibrowanym, do trzech pozostałych dodano kolejno potencjalne dodatki przyspieszające proces kompostowania: dżdżownice kalifornijskie, larwy mącznika młynarka oraz dodatek przyspieszający kompostowanie. W kompostowniku obrotowym procesowi poddano wsad bez dodatku i sprawdzono wpływ cyklicznego mieszania się wsadu poprzez ruch obrotowy kompostownika na przebieg procesu.

W trakcie kompostowania była kontrolowana temperatura kompostów wewnątrz wsadu i w warstwie wierzchniej. Po zakończeniu procesu komposty poddano badaniom jakościowym zgodnie z obowiązującymi normami. Zbadano zawartość węgla organicznego, substancji organicznej, azotu ogólnego oraz fosforu. Zbadano wilgotność kompostu, pH oraz wykonano test fitotoksyczności z zastosowaniem nasion rzeżuchy ogrodowej, w celu określenia wpływu kompostów na wzrost roślin. Badania wykonane zostały według obowiązujących norm, zamieszczonych w tabeli 2.1.

Test fitotoksyczności prowadzono przez 7 dni, następnie zmierzono długości korzeni oraz pędów rzeżuchy ogrodowej. Na podstawie zmierzonych długości obliczono współczynnik inhibicji wzrostu korzenia I_k oraz pędu I_p rośliny zgodnie ze wzorem:

$$I_k(I_p) = \frac{L_k - L_b}{L_k} \cdot 100 \%$$

gdzie,

L_k średnia długość korzeni roślin w próbie kontrolnej, (mm),

L_b średnia długość korzeni roślin w próbie badanej, (mm).

Tab 2.1. Normy, według których przeprowadzono analizy

Oznaczenie	Jednostka	Norma
Oznaczenie wilgotności całkowitej	%	PN-Z-15008-02:1993
Oznaczenie pH	-	PN-EN ISO 10523:2012
Oznaczenie zawartości całkowitego węgla organicznego (TOC)	%	PN-EN 1484:1999
Oznaczenie zawartości azotu metodą Kjeldahla	%	PN-G-04523:1992
Oznaczenie całkowitej zawartości fosforu - Metoda spektrofotometryczna	%	PN-EN ISO 3946:2000
Test fitotoksyczności	-	PN-EN ISO 11269-1:2013-06

Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu wybranych dodatków do procesu kompostowania na przebieg procesu i jakość uzyskanego kompostu oraz poszerzenie wiedzy na temat nowoczesnych metod kompostowania w kontekście gospodarki o obiegu zamkniętym.

2.1 Wykonanie tradycyjnego kompostownika

Każdy kompostownik nazwany w badaniu jako tradycyjny wykonano z dwóch pojemników na odpady o pojemności 10 litrów, pokrywy oraz zaworu do usuwania nadmiaru odcieku.

Wykonanie kompostownika obejmowało następujące etapy:

1. W pierwszym pojemniku (wewnętrznym) na całej powierzchni dna pojemnika wywiercono małe otwory w odstępach około 1,5 cm od siebie, otwory zostały wykonane w celu doprowadzenia powietrza do wsadu kompostującego oraz odprowadzenia nadmiaru odcieku powstającego w procesie,
2. W drugim pojemniku (zewnątrznym) na dłuższych bokach wywiercono na wysokości około 4 cm od spodu, 3 poziomy małych otworów w odstępach około 1,5 cm od siebie,
3. W pojemniku zewnętrznym na jednym z krótszych boków wywiercono na wysokości około 1 cm od spodu otwór, w którym zamontowano zawór,
4. Pierwszy pojemnik włożono w drugi oraz nałożono pokrywę.

2.2 Wsad kalibrowany

Wsad kalibrowany do kompostowników składał się z odpadów zielonych, głównie liści kapusty, sałaty, naci warzyw korzeniowych, owoców (bez pestek), fusów z kawy oraz obierek z warzyw. Poszczególne składniki wsadu przedstawiono na rysunku 2.1.



Rys. 2.1. Wsad kalibrowany

Do wykonania wsadu kalibrowanego do kompostowników użyto poszczególne składniki w ilościach przedstawionych w tabeli 2.2.

Tab 2.2. Składniki wsadu kalibrowanego do kompostowników

Kompostownik	Referencyjny oraz z dodatkiem substancji przyspieszającej	Obrotowy	Z dodatkiem mącznika młynarka oraz dżdżownic
Składnik wsadu	Masa, g		
odpady zielone	2915,03	2920,24	2972
owoce	1156,6	1095	1186
kawa	1500,01	1499,91	1518
obierki z warzyw	901,03	900,76	900
łącznie	6399,24	6415,91	6576

Tak przygotowane wsady podzielono na dwie równe porcje i umieszczono kolejno w odpowiednich kompostownikach. Wsad kalibrowany bez dodatków przedstawiono na rys. 2.2. Do kompostownika z substancją przyspieszającą kompostowanie dodano łącznie 50,05 g preparatu w dwóch porcjach przesypując warstwowo co każdy 1 kg wsadu kalibrowanego – rys. 2.3.



Rys. 2.2. Wsad kalibrowany w kompostowniku referencyjnym



Rys.2.3. Wsad kalibrowany z dodatkiem przyspieszającym kompostowanie

Do procesu kompostowania z dodatkiem dżdżownic kalifornijskich (Rys. 2.4) użyto 400 sztuk. Aby zapewnić dobre warunki bytowe dla dżdżownic, na spodzie kompostownika pod warstwą wsadu kalibrowanego ułożono warstwę z ziemi (Rys. 2.5). W procesie kompostowania zaobserwowano obecność dżdżownic w całej objętości kompostowanego wsadu.



Rys. 2.4. Dżdżownice kalifornijskie



Rys.2.5. Kompostownik z dodatkiem dżdżownic kalifornijskich

W przypadku kompostowania z dodatkiem larw mącznika młynarka (Rys. 2.6) użyto 50 g larw, które rozłożono równomiernie na wierzchu wsadu, a następnie przysypano warstwą 50 g mąki żytniej. Podczas procesu zaobserwowano występowanie larw tylko w wierzchniej warstwie wsadu (Rys. 2.7).



Rys. 2.6. Larwy mącznika młynarka



Rys. 2.7. Kompostownik z larwami mącznika młynarka

3. Wyniki badań

W ciągu całego procesu kompostowania były monitorowane: temperatura otoczenia, temperatura zewnętrznej warstwy kompostu oraz temperatura w głębi kompostu. Średnia temperatura otoczenia wynosiła 23°C, a średnie temperatury zewnętrznej warstwy oraz wewnątrz kompostu 23 – 26°C.

Optymalna temperatura przeprowadzenia procesu kompostowania waha się pomiędzy 30°C a 35°C dla kompostowania mezofilowego, natomiast dla kompostowania termofilowego zakres wynosi pomiędzy 52°C a 55°C [13]. Na podstawie uzyskanych wyników pomiarów zauważono, że temperatury w każdym z kompostowników były za niskie, aby proces kompostowania przebiegał w warunkach optymalnych.

Wyniki oznaczeń przeprowadzonych na badanych kompostach zestawiono w tabeli 3.1.

Tab. 3.1. Średnie wartości parametrów dla badanych kompostów

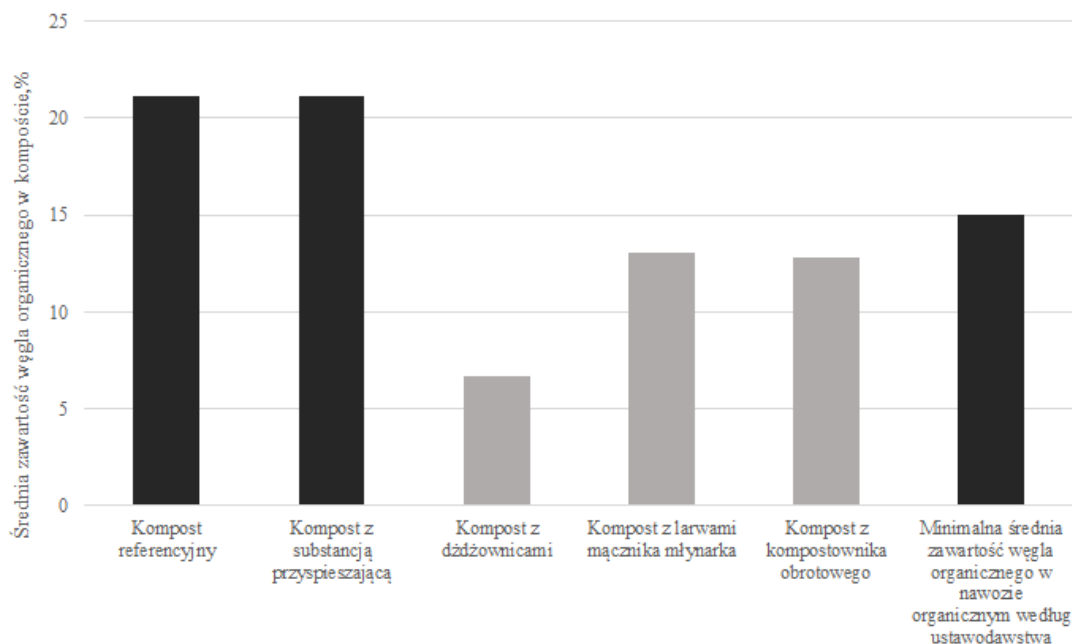
Parametr	Wilgotność, %	Zawartość węgla organicznego, % s.m.	Zawartość substancji organicznych, % s.m.	Zawartość substancji mineralnych, % s.m.	Zawartość azotu, % s.m.	Stosunek C:N	Zawartość fosforu (w postaci P ₂ O ₅), % s.m.	pH
Kompost referencyjny	82,96	21,15	89,9	10,1	5,54	3,82	7,97	8,14
Kompost z substancją przyspieszającą	78,89	21,13	79,49	20,51	3,79	5,57	5,36	6,33
Kompost z dżdżownicami	77,24	6,72	72,3	27,7	2,65	2,54	2,41	8,12
Kompost z larwami mącznika młynarka	81,77	13,05	90,3	9,7	2,36	5,53	12,33	6,79

Kompost z kompostownika obrotowego	82,12	12,79	84,99	15,01	4,74	2,7	7,22	8,05
Minimalna wartość wskaźników w ustawodawstwie dla nawozu organicznego	-	15	30	-	0,3	-	0,2	-

3.1 Analiza wyników

Optymalny dla procesu kompostowania poziom wilgotności zawiera się między 50 a 70%. Najwyższą wilgotność na poziomie niecałych 83% osiągnął kompost referencyjny. Zbliżoną wilgotnością (około 82%) charakteryzował się kompost z kompostownika obrotowego oraz kompost z larwami mącznika młynarka. Najniższe wartości wilgotności miały: kompost z substancją przyspieszającą (około 79%) oraz kompost z dżdżownicami (około 77%). Porównując wilgotność badanych kompostów z danymi literaturowymi można stwierdzić iż uzyskane komposty były zbyt wilgotne. Najbardziej zbliżoną do odpowiedniej wilgotność wykazał kompost z dżdżownicami. Najniższa wilgotność kompostu z dżdżownicami może być skutkiem sposobu funkcjonowania tych zwierząt. Dżdżownice w miejscu występowania drążą korytarze, zwiększając tym samym poziom napowietrzenia danego środowiska. W kompoście takie działanie mogło stworzyć możliwość odparowania większej ilości wody zmniejszając jego wilgotność [14].

W kompostowniku tradycyjnym średnia zawartość węgla organicznego wyniosła około 21%. W kompostowniku z substancją przyspieszającą zawartość węgla organicznego była na porównywalnym poziomie. Zawartość węgla organicznego na poziomie około 13% otrzymano w kompostowniku z larwami mącznika młynarka i w kompostowniku obrotowym. Kompost z kompostownika z dżdżownicami kalifornijskimi charakteryzował się zawartością węgla organicznego około trzykrotnie niższą niż w kompostowniku tradycyjnym. Zgodnie z ustawodawstwem tylko kompost referencyjny i kompost z substancją przyspieszającą charakteryzują się średnią zawartością węgla organicznego dla nawozu organicznego na odpowiednim poziomie tj. powyżej 15% (Rys. 3.1).



Rys. 3.1. Średnia zawartość węgla organicznego w kompoście

Wszystkie z badanych kompostów osiągnęły minimalną wartość substancji organicznych dla kompostów organicznych. Według normy minimalna średnia zawartość substancji organicznych powinna być na poziomie

30%. Najniższa wartość tego parametru dla badanych kompostów wyniosła około 72% dla kompostu z dżdżownicami, natomiast najwyższą odnotowano w kompoście z larwami mącznika młynarka – ponad 90%.

Średnia zawartość azotu w kompostownikach waha się między ~2,3% a ~5,5%. Najmniejszą zawartość azotu można odnotować w kompostach z larwami mącznika młynarka oraz dżdżownicami kalifornijskimi. Natomiast najwyższa zawartość azotu występuje w kompostach: obrotowym oraz referencyjnym.

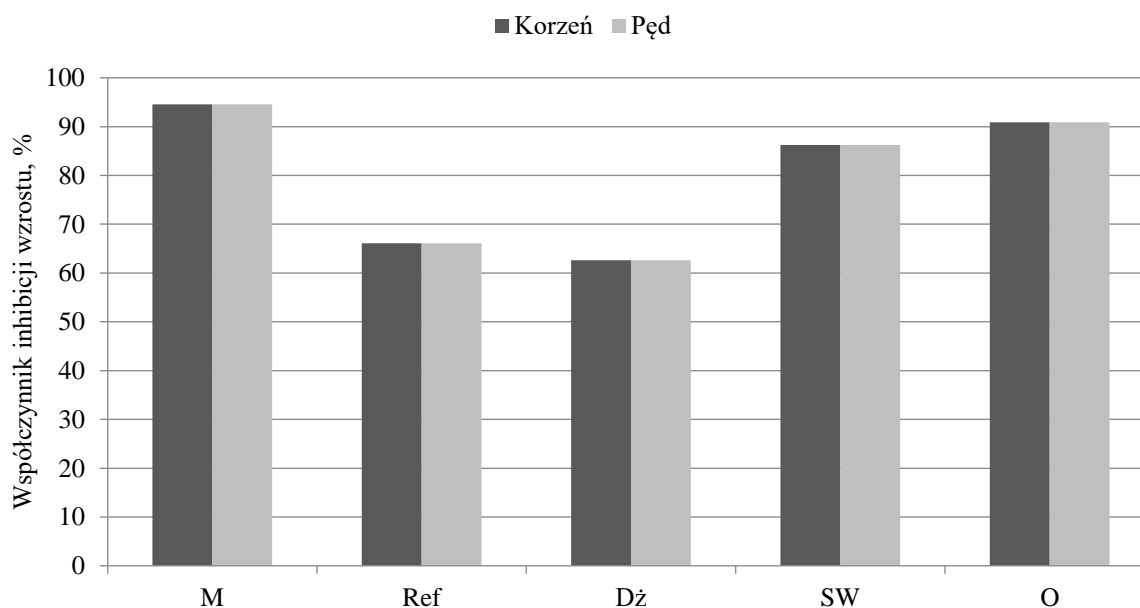
Stosunek ilościowy węgla do azotu jest wyznacznikiem rozkładu mikrobiologicznego substancji organicznych. Optymalna wartość w kompostowanej biomacie powinna wynosić nie więcej niż 30:1 na początku procesu i nie więcej niż 20:1 w dojrzałym kompoście. Wszystkie wartości stosunku C:N w kompostach są poniżej 20:1.

Zawartość fosforu w kompoście referencyjnym oraz kompoście z kompostownika obrotowego jest zbliżona. Najmniejsza zawartość fosforu znajduje się w kompoście z dżdżownicami kalifornijskimi, a największa w kompoście z larwami mącznika młynarka. Wysoka zawartość P_2O_5 może być spowodowana wysoką zawartością fosforu we wsadzie kalibrowanym.

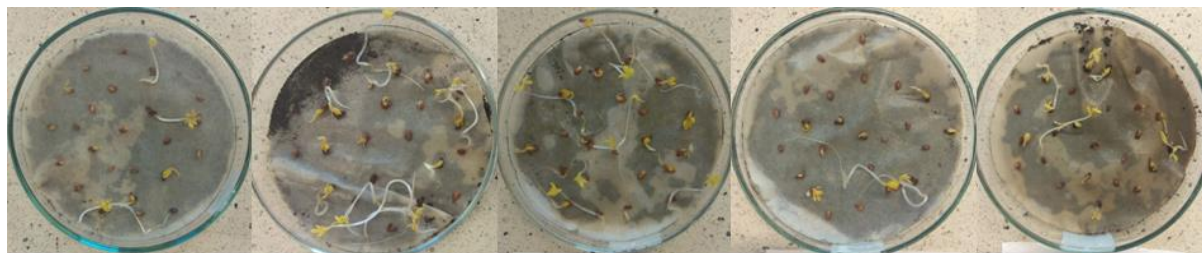
Najwyższe pH miał kompost otrzymany w kompostowniku referencyjnym, był on najbardziej zasadowym z kompostów. Kompost z dżdżownicami kalifornijskimi oraz kompost z kompostownika obrotowego również były kompostami zasadowymi o pH zbliżonym do pH kompostu referencyjnego. Odczynem kwasowym charakteryzowały się kompost z substancją przyspieszającą (pH równe 6,33) oraz kompost z larwami mącznika młynarka (pH równe 6,79).

Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [5] wszystkie z uzyskanych kompostów można zakwalifikować do nawozów organicznych ponieważ zawierają co najmniej 30% substancji organicznej w przeliczeniu na suchą masę oraz zawartość azotu i fosforu (w przeliczeniu na pięciotlenek) nie jest mniejsza niż odpowiednio 0,3% oraz 0,2%.

Wyniki testu fitotoksyczności w postaci współczynników inhibicji przedstawiono na Rys. 3.2, a wygląd próbek po badaniu na rysunku 3.3. Zastosowano następujące oznaczenia: M – kompost po procesie z zastosowaniem larw mącznika młynarka, Ref – kompost referencyjny, Dż – kompost po procesie z zastosowaniem dżdżownic kalifornijskich, SW – kompost po procesie z zastosowaniem substancji wspomagającej kompostowanie, O – kompost po procesie w kompostowniku obrotowym.



Rys. 3.2. Wyniki testu fitotoksyczności - współczynniki inhibicji wzrostu



Rys. 3.3. Wyniki testu fitotoksyczności - wygląd próbek w kolejności M, Ref, Dż, SW oraz O

Test fitotoksyczności jednoznacznie wykazał, że otrzymane w procesach komposty działają silnie inhibicyjnie na wzrost rzeżuchy ogrodowej, niezależnie od zastosowanego dodatku. W kolejnych badaniach sprawdzone zostaną właściwości mieszanki kompostu z ziemią, w odpowiednich proporcjach.

4. Podsumowanie

Prowadzenie procesu kompostowania jest dobrym rozwiązaniem w celu realizacji założeń gospodarki o obiegu zamkniętym. Prawidłowo przeprowadzony proces na wsadzie o wysokiej jakości, zapewnia minimalizację strumienia odpadów biodegradowalnych kierowanych na składowiska oraz tworzenie produktu jakim jest nawóz, który może być zawracany do obiegu i ponownie użyty. Taki zabieg pozwala również na ograniczenie potrzeby produkcji oraz stosowania nawozów sztucznych. Należy jednak pamiętać o pewnych ograniczeniach procesu oraz wymaganiach.

Uzyskane w badaniach komposty nie mogłyby zostać bezpośrednio zastosowane w celu nawożenia, ze względu na swoje właściwości inhibitujące wzrost roślin. Niska jakość badanych kompostów wskazuje na nieodpowiednie warunki przeprowadzonych procesów m.in. zbyt niską temperaturę. Otrzymane komposty cechowały się wysoką wilgotnością, co może wynikać z nieodpowiedniego napowietrzenia wsadu oraz niedostatecznego drenażu. W celu uzyskania lepszego jakościowo kompostu należałoby zmienić warunki kompostowania; utrzymywać wyższą temperaturę wsadu, izolując pojemnik lub zmieniając jego położenie; zadbać o lepsze napowietrzenie wsadu oraz dopracować system drenażowy aby umożliwić odprowadzenie nadmiaru wody.

Obserwacje procesów oraz analiza wyników przyczyniły się do wyciągnięcia wniosków na temat nowych rozwiązań, które zostaną zastosowane w przyszłych badaniach. W kolejnych badaniach przeprowadzony zostanie również test fitotoksyczności na podłożach składających się z mieszanki kompostu z ziemią. Sprawdzone zostaną optymalne proporcje kompostu do ziemi, które przyczynią się do poprawy jakości gleby oraz warunków dla wzrostu roślin.

Podziękowanie

Podziękowania dla Jego Magnificencji Rektora prof. dr hab. inż. Arkadiusza Mężyka za wsparcie działalności badawczej poprzez przyznanie finansowania projektu studenckiego koła naukowego w ramach programu „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza”.

Literatura

- [1] Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach, Dz. U. 2013 poz. 21,
- [2] Ochrona Środowiska 2019, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2019,
- [3] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 29 grudnia 2016 r. w sprawie szczegółowego sposobu selektywnego zbierania wybranych frakcji odpadów, Dz.U. 2017 poz. 19,
- [4] Zmiana systemu gospodarki odpadami komunalnymi w Polsce w latach 2012-2016, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2017,
- [5] Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu, Dz. U. 2008 nr 119 poz. 765,
- [6] Główny Urząd Statystyczny, dostęp 21.11.2020 r.,
- [7] Uchwała nr 88 Rady Ministrów z dnia 1 lipca 2016 r. w sprawie Krajowego planu gospodarki odpadami 2022, M.P. 2016 poz. 784,
- [8] <https://www.europarl.europa.eu/news/pl/headlines/society/20170505STO73528/marnowanie-zywnosci-w-ue-miliony-ton-jedzenia-do-kozsa-infografika>, dostęp 24.11.2020 r.,
- [9] REGULATION (EU) 2019 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL from the day 09.05.2019 of laying down rules on the making available on the market of EU fertilising products and amending Regulations (EC) No 1069/2009 and (EC) No 1107/2009 and repealing Regulation (EC) No 2003/2003,
- [10] Ustawa z dnia 10 lipca 2007 r. o nawozach i nawożeniu, Dz.U. 2007 nr 147 poz. 1033,
- [11] Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu, Dz.U. 2008 nr 119 poz. 765,
- [12] Manczarski P., Kompostowanie Odpadów Komunalnych, Referat na Forum Technologii Ochrony Środowiska POLEKO 2007,
- [13] Sołowiej P. Koncepcja budowy bioreaktora do kompostowania biomasy- stanowisko badawcze, Katedra Elektrotechniki i Energetyki, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, Inżynieria Rolnicza 11(109)/2008,
- [14] Sołowiej P., Neugebauer M., Piechocki J. Wpływ dodatków i napowietrzania na dynamikę procesu kompostowania, Katedra Elektrotechniki i Energetyki, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, Inżynieria Rolnicza 5(123)/2010.

Opracowanie wyników ankiety do projektu „Sprawdzenie efektywności kompostowania w szybkim kompostowniku jednodniowym z dodatkiem składników niekorzystnie wpływających na proces kompostowania,,

Brzeska Anita¹, Curyło Beata¹, Zdańska Aleksandra¹

¹Politechnika Śląska, adres email: anitabrzeska0@gmail.com, beatcur431@student.polsl.pl, o.zdanska@gmail.com

Streszczenie

Jednym ze skutków wzrostu gospodarczego jest marnowanie żywności, zarówno w kontekście jej potencjału odżywczego jak i organicznego. W celu zmniejszenia poziomu składowania odpadów ulegających biodegradacji, stosuje się kompostowanie. Kompostowanie jest naturalną metodą unieszkodliwiania odpadów organicznych i w ostatnich latach cieszy się coraz większą popularnością, szczególnie z punktu widzenia wprowadzania zmian w drodze do przejścia na gospodarkę o obiegu zamkniętym. Zamknięcie obiegu powinno przebiegać na drodze współpracy filaru ekonomicznego, społecznego i ekologicznego. W niniejszej pracy badawczej oceniono świadomość i zakres wiedzy społeczeństwa na temat procesu kompostowania jak i komponentów o potencjalnie niekorzystnym wpływie na ten proces. Jest to istotne z punktu widzenia doboru odpowiednich technik i zakresu wsparcia filaru społecznego poprzez promocję edukacji o kompostowaniu.

Słowa kluczowe: kompost, ekoświadomość, recykling organiczny, recykling u źródła

Abstract

One of the effects of economic growth is food waste, both in terms of its nutritional and organic potential. In order to reduce the level of landfilling of biodegradable waste, composting process is used. Composting is a natural method of neutralizing organic waste and has gained increasing popularity in recent years, especially in terms of introducing changes to the transition to a circular economy. Closing the loop should take place through cooperation between the economic, social and environmental pillars. In this research work, the awareness and scope of knowledge of the society about the composting process as well as the components with a potentially negative impact on the process were assessed. This is important from the point of view of the selection of appropriate techniques and the scope of support for the social pillar through the promotion of education about the composting education.

Keywords: Compost, eco-awareness, organic recycling, recycling at source

1. Wstęp

Zgodnie z Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2018/851 państwa członkowskie Unii Europejskiej do 31 grudnia 2023 r. powinny wprowadzić takie działania, aby bioodpady były segregowane i poddawane recyklingowi u źródła lub selektywnie zbierane i niemieszane z innymi rodzajami odpadów [1]. Modernizacja systemu gospodarowania odpadami bio w realiach polskich ma na celu zapewnienie możliwości ich zbiórki, ale przede wszystkim zwiększenie świadomości społecznej i zachęcanie do selektywnej zbiórki tych odpadów, wskazując na korzyści jakie wynikają z samodzielnego prowadzenia recyklingu organicznego. Zastosowanie kompostowania domowego (u źródła) w odpowiedni sposób może wspomóc uzyskiwanie kompostu wysokiej jakości. Do realizacji tego celu potrzebne są zwiększenie ilości badań naukowych nad wpływem konkretnych składników na dane parametry kompostu, diagnoza deficytów w wiedzy i świadomości społeczeństwa oraz edukacja skoncentrowana na uzupełnieniu tych braków i poszerzaniu wiedzy o nowe zalecenia.

Celem przeprowadzenia niniejszej ankiety było sprawdzenie poziomu świadomości społeczeństwa na temat procesu kompostowania oraz używanych w tym celu komponentów. Po jej przeprowadzeniu z zaproponowanych składników wybrano 5 i zbadano w kontekście możliwości i wpływu ich zastosowania. Celem badań było sprawdzenie ich właściwości pod kątem wpływu na parametry i właściwości uzyskanego kompostu w ramach projektu badawczego dla studenckich kół naukowych „Sprawdzenie efektywności kompostowania w szybkim kompostowniku jednodniowym z dodatkiem składników niekorzystnie wpływających na proces kompostowania”. Tymi składnikami były:

1. Resztki mięsa,
2. Ryby,
3. Kości,
4. Odchody zwierząt domowych i inne niż roślinożerne,
5. Solone i tłuste resztki jedzenia,
6. Torebki z herbaty,
7. Fusy z kawy, które można kompostować,
8. Szkło,
9. Plastik,
10. Obierki z jabłek i ziemniaków,
11. Skórki z owoców cytrusowych i bananów,
12. Zadrukowany kolorowy papier,
13. Rośliny z objawami chorób.

Mięso i kości, a także solone i tłuste resztki jedzenia są akceptowane w kompoście, ale ich rozkład biologiczny zajmuje więcej czasu niż kompostowanie roślin i powinny być dodawane do dobrze kontrolowanego kompostu w celu uniknięcia dostania się do wsadu robactwa [2], [3]. Rośliny z objawami chorób mogą być stosowane, jednak kompost z ich użyciem jest obciążony ryzykiem zainfekowania gleby patogenami, które nie zginą w wyniku mineralizacji i humifikacji [6].

Obierki z jabłek i ziemniaków, fusy z kawy są wskazanym komponentem do kompostowania [3], a uzyskany z nich kompost charakteryzuje się dobrymi parametrami [8]. Z kolei kompost ze skórek z owoców cytrusowych i bananów wykazuje się dobrą jakością i charakteryzuje się niską zawartością metali ciężkich [7], [8], jednak z uwagi na znaczny poziom oprysków tych owoców i stosowanych chemikaliów należy wcześniej umyć je słabym detergentem i sparzyć, aby ograniczyć możliwość przedostania się niebezpiecznych substancji do kompostu.

Torebki herbaty mogą być stosowane w kompoście [3], ale jeśli w materiale torebki znajdują się mikro włókna plastikowe, co jest powszechnym problemem, to przedostaną się one do kompostu i dalej do gleby [9]. Mikro plastik w glebie jest niepożądany ze względu na agregacje w tkankach organizmach żywych i negatywny wpływ na zdrowie tych organizmów [10].

Odchody zwierząt domowych i innych niż roślinożerne, mogą być stosowane w kompostach, podczas gdy jest to proces kontrolowany, ze względu na większe ryzyko skażenia mikrobiologicznego niż gdy ma to miejsce przy kompostowaniu odchodów zwierząt roślinożernych [5].

Szkło i plastik nie nadają się do kompostowania i nie powinny być do niego dodawane [2]. Dodanie ich do kompostu spowoduje obniżenie jego jakości w kategorii klasy zanieczyszczeń [11].

Zadrukowany kolorowy papier nie powinien znaleźć się w kompoście, ponieważ tusz może zawierać w zmiennych ilościach substancje o silnie negatywnym wpływie na zdrowie, m.in. metale ciężkie, polichlorowane bifenyle (PCB) i bisfenol A [12].

Metodyka

Ankieta była przeprowadzana dla każdego uczestnika jednorazowo z użyciem pytań jednokrotnego wyboru. Respondentom wcześniej nie były przekazywane żadne informacje i wypełniali ją na podstawie własnej wiedzy i doświadczeń.

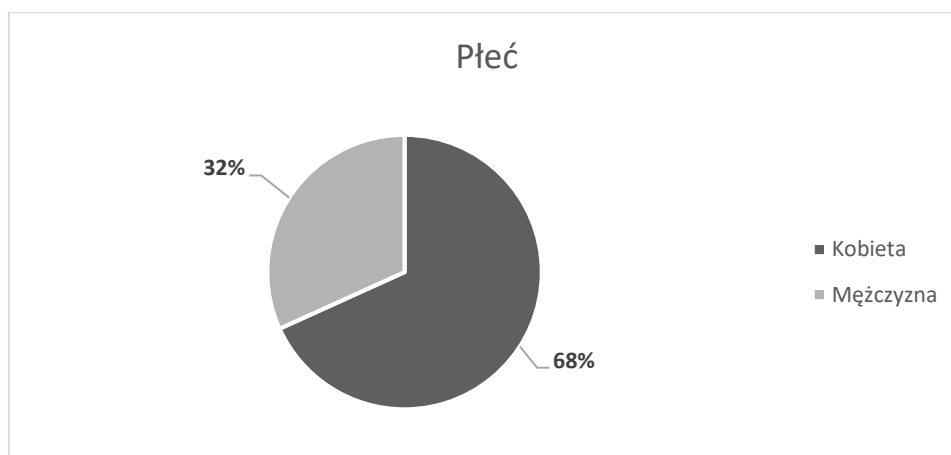
Charakter próby badawczej, to próba losowa, przeprowadzona na terenie Polski. Ankieta została udostępniona na ogólnopolskich portalach dostępnych dla wszystkich grup społecznych oraz wszystkich grup wiekowych. Badanie realizowano w miesiącach czerwcu i lipcu 2020 roku. Wszystkie odpowiedzi zostały wypełnione prawidłowo, dlatego do wyników końcowych wzięto pod uwagę wszystkie jej cząstkowe wyniki.

Grupę badawczą zweryfikowano pod kątem płci, wieku i poziomu wykształcenia. Zapytano też czy respondenci kiedykolwiek wykonywali ten proces samodzielnie oraz ich wiedzę na temat wpływu poszczególnych składników w kontekście możliwości ich stosowania w wytwarzaniu kompostu w domu.

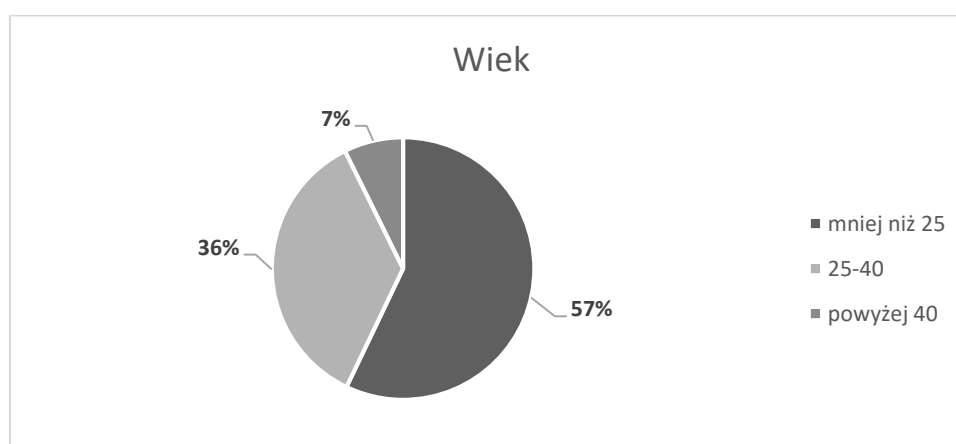
W zakresie odpowiedzi znajdowały się zarówno składniki o potencjalnie pozytywnym wpływie na proces kompostowania (fusy z kawy, skórki z jabłek i ziemniaków), takie, które nie są do niego zalecane (torebki po herbacie, mięso, ryby i kości, resztki obiadowe przyprawione, cytrusy, zadrukowany papier). Oraz takie, których kompostowanie jest niemożliwe (szkło, plastik).

2. Wyniki ankiety

W ankiecie wzięło udział 371 respondentów, gdzie 68,2% stanowiły kobiety, a 31,8% mężczyźni (Rysunek 1). 57,1% opowiadających to grupa wiekowa poniżej 25 roku życia. Osoby między 25-40 lat stanowiły 35,6%, a powyżej 40 lat 7,3% (Rysunek 2).

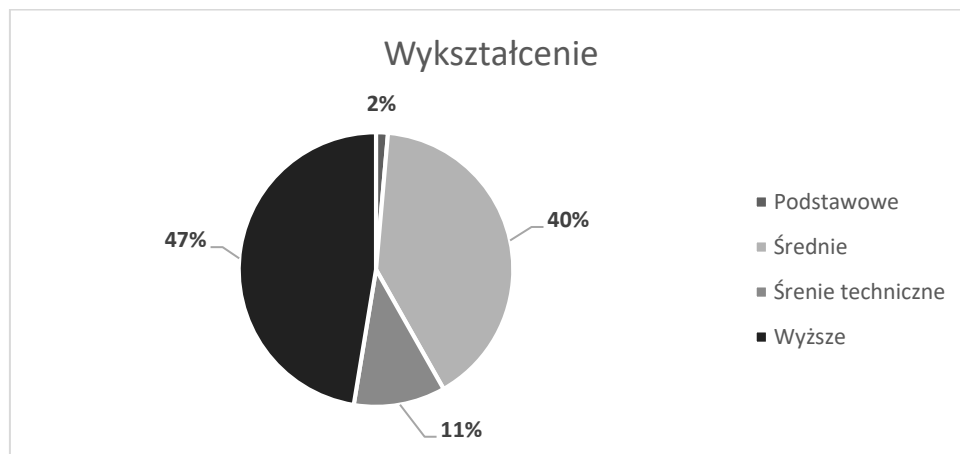


Rys 1. Schemat rozkładu grupy badawczej ze względu na płeć.

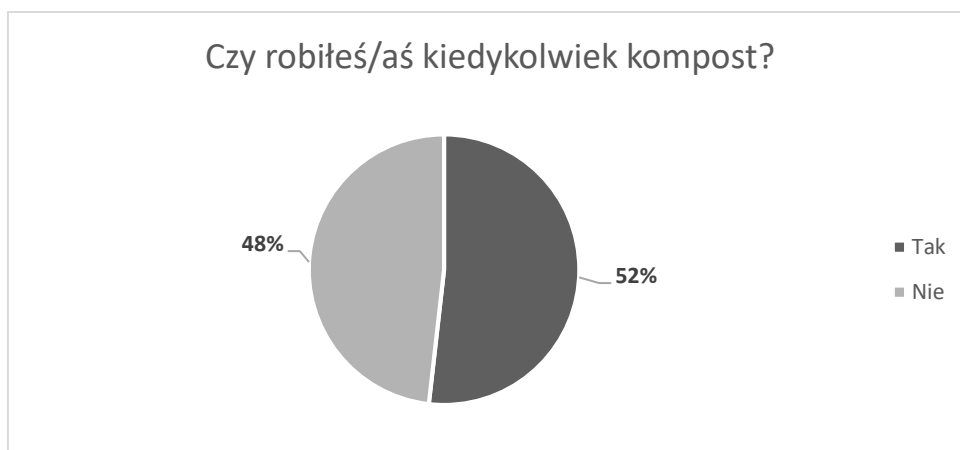


Rys 2. Schemat rozkładu grupy badawczej ze względu na wiek.

Z kolei z wykresu (Rysunek 3) wynika, że blisko połowa badanych posiada wykształcenie wyższe. Osoby z wykształceniem średnim stanowią ponad 40% tej grupy. Mniej niż 13% pytanych posiada wykształcenie średnie techniczne lub podstawowe. Doświadczenie grupy badawczej w zakresie przeprowadzania procesu kompostowania rozkłada się równomiernie. 51,8% badanych nigdy tego procesu nie przeprowadzało. Pozostałe osoby miały styczność z kompostowaniem (Rysunek 4).



Rys 3. Schemat rozkładu grupy badawczej ze względu na wykształcenie.



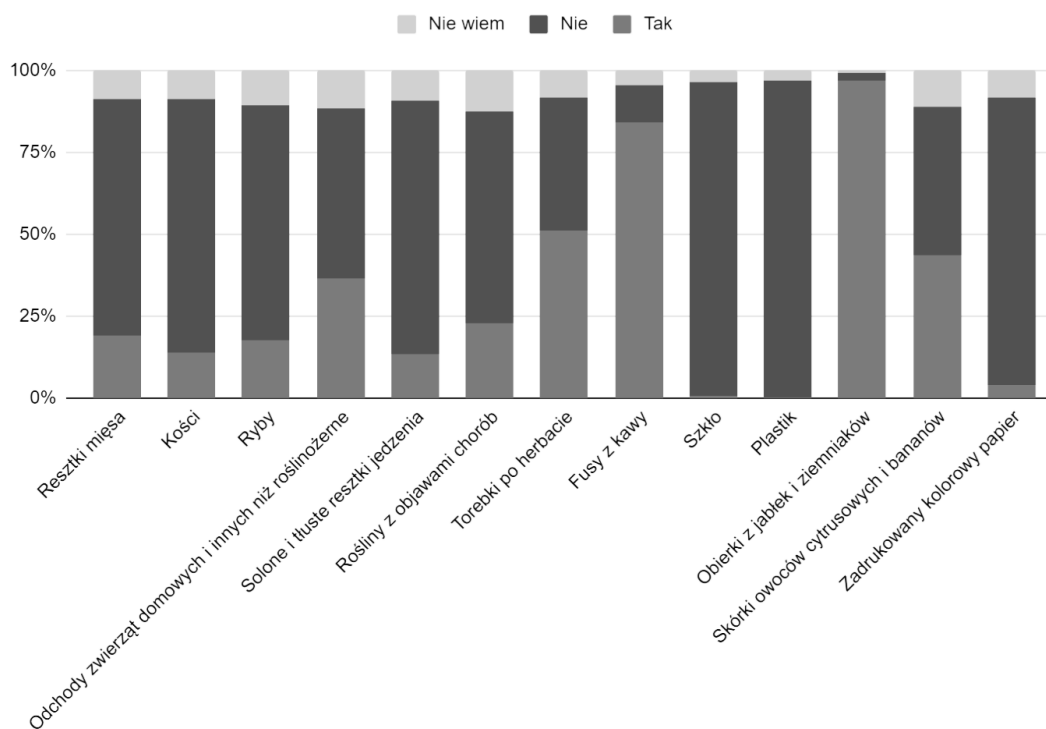
Rys 4. Schemat rozkładu grupy badawczej ze względu na doświadczenie z procesem kompostowania.

Pytanie kluczowe

Respondenci zostali zapytani o to czy zastosowaliby w procesie kompostowania zaproponowane składniki. Wyniki z uzyskanych odpowiedzi zamieszczono w tabeli zbiorczej (Tabela 1). Graficzna prezentacja wyników znajduje się na Rysunku 5.

Tab1. Odpowiedzi zbiorcze na temat wyboru zaproponowanych składników do procesu kompostowania.

L.p.	Proponowany komponent	Tak	Nie	Nie wiem
1.	Resztki mięsa	18,87%	71,97%	8,89%
2.	Kości	14,02%	76,82%	8,89%
3.	Ryby	17,79%	71,43%	10,51%
4.	Odchody zwierząt domowych i innych niż roślinożerne	36,39%	51,75%	11,86%
5.	Solone i tłuste resztki jedzenia	13,48%	76,82%	9,43%
6.	Rośliny z objawami chorób	22,64%	64,69%	12,40%
7.	Torebki po herbacie	50,94%	40,70%	8,09%
8.	Fusy z kawy	83,83%	11,32%	4,58%
9.	Szkló	0,54%	95,69%	3,50%
10.	Plastik	0,27%	96,23%	3,23%
11.	Obierki z jabłek i ziemniaków	96,77%	2,43%	0,81%
12.	Skórki owoców cytrusowych i bananów	43,67%	45,01%	11,32%
13.	Zadrukowany kolorowy papier	3,77%	87,87%	8,09%



Rys 5. Wykres zbiorczy odpowiedzi na temat wyboru zaproponowanych składników do procesu kompostowania.

3. Podsumowanie

Z ankiety wynika, że świadomości społeczeństwa na temat procesu kompostowania jest na poziomie średnim. Większość z osób poprawnie zdecydowała o możliwości kompostowania podanych wsadów o czym świadczy wysoki udział takich odpowiedzi. Niewielka część respondentów udzieliła odpowiedzi niepoprawnej. Liczba osób, która nie wie w jaki sposób kompostować także nie przekracza więcej niż średnio 7,59%.

Większość zaproponowanych dodatków była biodegradowalna lub kojarzyła się z procesem kompostowania, dlatego można odnotować statystycznie wysoki poziom niepoprawnych odpowiedzi w kontekście chorych roślin,

torebek z herbaty czy odchodów zwierząt nieroślinozernych, które jak wspomniano wyżej nie powinny trafiać do kompostu.

Nie pozostawia wątpliwości, że pomimo przeważającej większości odpowiedzi poprawnych, należy wprowadzić edukację na temat tego procesu, gdyż jest to istotne z punktu widzenia uzyskiwania wysokiej jakości kompostu. Wysokiej jakości, o dedykowanej specyfikacji kompost jest kluczowym elementem w kontekście zastosowania go w implementacji gospodarki o obiegu zamkniętym, a edukacja w tym zakresie powinna obejmować zarówno wiedzę o tym co należy, a czego nie należy kompostować i wiedzę o tym jak dany składnik wpływa na właściwości kompostu. Zwiększenie świadomości i promocja edukacji mają pozytywny wpływ na zwiększenie poziomu odpadów selektywnie zbieranych [12].

Podziękowanie

Dziękujemy Władzom Politechniki Śląskiej w Gliwicach, które zapewniły niezbędne wsparcie finansowe i laboratoryjne na prowadzenie działań badawczych w ramach I konkursu finansowania projektów SKN w programie „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza”. Dziękujemy także opiekunowi projektu dr inż. Waldemarowi Ścierańskiemu za pomoc w prowadzeniu badań i realizację projektu oraz dr inż. Wojciechowi Hrybowi za wsparcie merytoryczne i zainspirowanie tematem szybkiego kompostowania, który dał początek idei wykorzystania go w tym projekcie.

Literatura

- [1] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2018/851 z dnia 30 maja 2018 r.; Artykuł 22 „Biodopady”, Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej;
- [2] Risse M., Faucette B. FOOD WASTE COMPOSTING: Institutional and Industrial Applications, p.1
- [3] Kashmanian, R. M. Rynk, R. Agricultural composting in the United States Compost Science and Utilization, 1995, 3, 3 84-88.95-200.
- [4] Radziemska M., Mazur Z., Wpływ kompostów z produktów ubocznych pochodzących z gospodarki rybackiej na wybrane właściwości gleby, Przegląd Naukowy – Inżynieria i Kształtowanie Środowiska nr 64, 2014,
- [5] Szczech M., Smolińska U. I in., Mikrobiologiczne bezpieczeństwo w produkcji rolniczej, Instytut ogrodnictwa w Skierniewicach, 2014
- [6] Borkowska-Gorączko E., Kompost i kompostowanie <https://www.farmer.pl/produkcja-roslinna/ochrona-roslin/co-kompostowac-a-co-mozna-spalic,53438.html>, (dostęp 30.09.2020)
- [7] Ciaccia, C. Di Bartolomeo, E., Quality assessment of citrus-processing industry waste compost for organic and conventional farming, 2nd Conference of the International Society of Organic Agriculture Research ISOFAR, Modena, Italy, June 18-20, 2008.
- [8] James I. Chang, J. J. Tsai, K. H. Wu ,Composting of vegetable waste, August 1, 2006, <https://doi.org/10.1177/0734242X06065727>, (dostęp 15.09.2020)
- [9] Aspray TJ, Tompkins D , Plastic in food waste at compost sites , Scottish Environment Protection Agency, April 2019, page 15
- [10] Kik K., Bukowska B., Plastik w środowisku - Co wiemy o jego szkodliwości, Katedra Biofizyki Skażeń Środowiska, Wydział Biologii i Ochrony Środowiska, Uniwersytet Łódzki, Łódź 2019
- [11] Saveyn H., Eder P., Kryteria end-of-waste dla odpadów biodegradowalnych poddawanych obróbce biologicznej (kompost i fermentat): Propozycje techniczne, Komisja Europejska, Wspólne Centrum Badawcze, Instytut Przyszłościowych Badań Technologicznych Sewilla, 2014,
- [12] Barrett J., Chow L., Ferris L., Increasing Education, Awareness, Participation, and Effectiveness in Composting on Campus, International Medical University (IMU), January 2007

Sprawdzenie efektywności kompostowania w szybkim kompostowniku jednodniowym z dodatkiem składników niekorzystnie wpływających na proces kompostowania

Karolina Żydek¹, Anita Brzeska², Beata Curyło², Aleksandra Zdańska², Waldemar Ścierański³

¹Politechnika Śląska, adres email: karolina.zydek@polsl.pl

²Politechnika Śląska

³Politechnika Śląska, adres email: waldemar.scierański@polsl.pl

Streszczenie

Jednym ze skutków wzrostu zamożności społeczeństwa jest wzrastająca ilość marnowanej żywności, która ostatecznie trafia na składowiska odpadów. W celu zmniejszenia poziomu składowania odpadów ulegających biodegradacji, stosuje się kompostowanie. W badaniach sprawdzono urządzenie kompostujące w 24 godziny OKLIN GG-02, które kompostuje produkty nietypowe m.in. mięso, zgniłą żywność, drobne miękkie kości, owoce, warzywa, produkty mięsne, ości, żywność płynną (np. zupa, gulasz), pieczywo, makaron, ziarna, nabiał, słodycze, fusy z kawy, ręczniki papierowe, organiczną ściółkę z klatek i kocich kuwet. Zbadano uzyskane pre-komposty pod względem właściwości nawozowych oraz wykonano test fitotoksyczności z zastosowaniem nasion rzeżuchy ogrodowej.

Słowa kluczowe: kompostowanie, gospodarka obiegu zamkniętego, kompost, oklin

Abstract

One of the consequences of the increasing wealth of society is an increased amount of wasted food. To minimize the level of biodegradable waste that is deposited in landfills, composting is used. OKLIN GG-02 the device composting properly in 24 hours was tested in the research. It is said to compost unusual products like meat, rotted foods, soft bones (chicken bones), fruit, vegetables, fish bones, shells, liquids (soups and goulash), bread, pasta, seeds, dairy, sweets, coffee grounds, kitchen towels, organic litter. Derived pre-composts were tested under the consideration of fertilizing and phytotoxic properties.

Keywords: Composting, circular economy, oklin

1. Wstęp

Według Ustawy z dnia 14 grudnia 2012 r. [1] gospodarka odpadami ma zapewniać ochronę życia i zdrowia ludzi oraz środowiska. Nie może ona powodować zagrożeń i niekorzystnych skutków dla wody, powietrza, gleby oraz organizmów żywych. Zgodnie z Ustawą [1] powinno się zapobiegać powstawaniu odpadów, a jeżeli nie udało się temu zapobiec należy przygotować je do ponownego użycia, poddać recyklingowi albo innym procesom odzysku. Do recyklingu zaliczamy również recykling organiczny, który odbywa się: w warunkach tlenowych (kompostowanie) lub w warunkach beztlenowych (przy użyciu mikroorganizmów). Odpady, które nie nadają się do odzysku należy poddać unieszkodliwieniu.

Dane Głównego Urzędu Statystycznego [2] odnotowały, że w Polsce w 2018 r. wytworzono 128 mln ton odpadów, gdzie 9,8% stanowiły odpady komunalne. Z odebranych odpadów komunalnych 7,1 mln ton przeznaczono do odzysku, w tym 1 mln ton (8%) do biologicznych procesów przetwarzania tj. kompostowanie lub fermentacja. W Polsce obowiązuje system selektywnego zbierania odpadów, w celu oddzielenia surowców, które nadają się do ponownego przetworzenia od odpadów, które nie mogą zostać już poddane recyklingowi. Odpady zostały podzielone na: szkło, papier, tworzywa sztuczne i metale, odpady biodegradowalne oraz odpady zmieszane. Ilość odpadów zebrana selektywnie na terenie Polski wyniosła 94 kg na mieszkańca, gdzie ilość odpadów biodegradowalnych wynosiła 26 kg (w 2017 roku ilość odpadów bio wynosiła 23 kg).

Mieszkańcy domków jednorodzinnych mogą prowadzić własny przydomowy kompostownik. Niektóre gminy w Polsce zachęcają do tworzenia przydomowych kompostowników, obniżając koszty wywozu śmieci (np. Warszawa). W przypadku kompostowania w warunkach przydomowych należy pamiętać, że nie wszystkie bioodpady nadają się do tego procesu. Stosowanie składników, które nie są zalecane może skutkować tym, że

uzyskany kompost będzie całkowicie niezdatny do dalszego wykorzystania np. ze względu na zawartość substancji toksycznych czy patogenów. Z dostępnych źródeł wiemy, których składników nie powinno się kompostować. Są to m.in. części roślin, które zostały zainfekowane przez drobnoustroje chorobotwórcze; odpady pochodzenia zwierzęcego – kości, mięso, tłuszcz oraz odchody (głównie ze względów sanitarnych); wszelkich odpadków, które mogły zostać skażone lub zabrudzone przez chemikalia – stąd nie powinno się kompostować skórek z cytrusów, które pokrywane są warstwą konserwantów. Oczywistym jest, że nie dodaje się do kompostowania składników takich jak szkło czy plastik. Ze względu na fakt, że torebki herbaty często wykonywane są z tworzyw sztucznych lub zawierają je w swoim składzie, również nie powinno się ich dodawać do kompostowania.

Do najczęściej popełnianych błędów podczas kompostowania w warunkach przydomowych zalicza się m.in. brak zapewnienia odpowiednich warunków tj. temperatury procesu oraz wilgotności. Kompostownik powinien być umieszczony w miejscu przewiewnym oraz zacienionym. Powinien mieć również kontakt z przepuszczalnym podłożem, najlepiej ziemią, w celu zapewnienia możliwości przedostania się do kompostownika organizmów przyspieszających przebieg procesu np. dżdżownic czy bakterii glebowych. Resztki przeznaczone do kompostowania nie powinny być ubijane, gdyż luźna struktura wsadu zapewnia lepszy dopływ powietrza do wewnętrznych warstw, co sprzyja procesowi. Dlatego też zaleca się cykliczne mieszanie wsadu oraz kontrolę temperatury i wilgotności. Chcąc uzyskać kompost dobrej jakości należy kontrolować proces, co nie zawsze jest możliwe do zrealizowania. Na rynku dostępne są różne kompostowniki, które można stosować nawet w mieszkaniu. Urządzenia te zapewniają odpowiednie warunki procesu, dzięki czemu nie wymagają dodatkowej obsługi, a otrzymywany kompost powinien być wysokiej jakości. Część producentów zaznacza, że uzyskany produkt procesu nie powinien być stosowany samodzielnie, lecz jako mieszanka z ziemią.

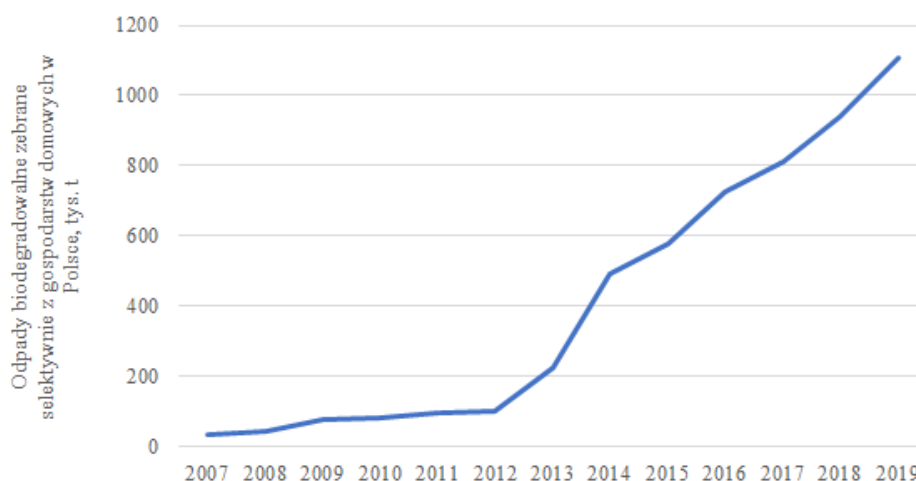
2. Kompostowanie odpadów ulegających biodegradacji

Kompostowanie to proces przebiegający w warunkach tlenowych z udziałem mikroorganizmów, który jest uznawany za metodę biologicznego przetwarzania bioodpadów. Poprzez bioodpady rozumie się ulegające biodegradacji odpady z ogrodów i parków, odpady spożywcze i kuchenne z gospodarstw domowych, gastronomii, zakładów zbiorowego żywienia, jednostek handlu detalicznego, a także porównywalne odpady z zakładów produkujących lub wprowadzających do obrotu żywność [1]. Podczas procesu swoją aktywność przejawiają nie tylko bakterie, ale również grzyby, które pojawiają się w późniejszym etapie.

Aby proces kompostowania przebiegał prawidłowo należy stworzyć optymalne warunki do przemian metabolicznych mikroorganizmów. W kompostowniku należy zadbać o odpowiednie napowietrzenie. Optymalna temperatura dla kompostowania mezofilowego to 30°C do 35°C, a dla termofilowego to 52°C do 55°C [3]. Poziom wilgotności procesu powinien się zawierać między 50% a 70% [4].

Produktem kompostowania jest kompost, który spełniając wymagania odnośnie odpowiedniej jakości, może być wykorzystany jako nawóz organiczny. Zawartość poszczególnych składników nawozowych oraz pozostałe wymagania zawarte są m.in. w Ustawie [1] oraz Rozporządzeniu [5]. Jeśli kompost nie spełnia wymagań zawartych w przepisach, jego wykorzystanie może być mocno ograniczone [6], [7].

Wraz z zwiększającą się liczbą ludności oraz zamożności społeczeństwa można zauważyć wzrost ilości odpadów biodegradalnych zebranych selektywnie z gospodarstw domowych na przestrzeni lat [2]. Zmiany te zobrazowano na rys. 2.1.



Rys. 2.1. Odpady biodegradowalne zebrane selektywnie z gospodarstw domowych w Polsce

Kompostowanie jest najlepszym rozwiązaniem zagospodarowania odpadów biodegradowalnych. Do największych zalet można zaliczyć uniknięcie składowania bioodpadów oraz wykorzystanie produktu, jakim jest kompost kompostu w celach rolniczych, jako nawóz organiczny.

2.1 Kompostownik 24-godzinny

Badania procesu kompostowania wykonano z użyciem urządzenia do szybkiego kompostowania - OKLIN GG-02. Proces kompostowania w urządzeniu polega na działaniu określonej temperatury oraz mikroorganizmów Acidulo® na resztki jedzenia. Wsad w kompostowniku jest ciągle mieszany w celu optymalizacji procesu. Działanie temperatury wstępnie przygotowuje resztki, stwarzając warunki sprzyjające pracy mikroorganizmów przetwarzających odpady na pre-kompost. Skutkuje to redukcją masy resztek o 80-90%. Maszyna kompostująca jest w stanie przetworzyć również resztki żywności, które może strawić człowiek, takie jak np. mięso, a także produkty niezdatne do spożycia, np.: zgniłą żywność, drobne miękkie kości, ości, żywność płynną (np. zupa, gulasz), pieczywo, makaron, ziarna, nabiał, słodycze, fusy z kawy, ręczniki papierowe, czy organiczną ściółkę z klatek i kocich kuwet. Kompostowanie niektórych z wymienionych składników metodami tradycyjnymi nie jest wskazane, zwłaszcza w przypadku kompostowania przydomowego. Zgodnie z zapewnieniem producenta, urządzenie to kompostuje te składniki, a proces ten przebiega w krótkim czasie dzięki zastosowaniu specjalnie opracowanej mieszanki bakterii oraz zapewnieniu optymalnych warunków procesu.

Urządzenie kompostujące OKLIN GG-02 przy pierwszym uruchomieniu musi zostać przygotowane do przeprowadzenia docelowego procesu kompostowania. Okres rozruchu trwa dwa tygodnie i polega na wprowadzeniu do zbiornika kompostowania trocin z mikroorganizmami i wymieszaniu ich z wodą. Następnie wprowadza się pierwszą porcję resztek żywności o masie maksymalnej 1 kg. W okresie dwóch tygodni resztki żywności dodaje się codziennie, stopniowo zwiększając ich ilość, jednak tak, aby nie przekraczała ona 4-5 kg.

Efektywność procesu z dodatkami składników niekorzystnie wpływających na proces sprawdzono stosując: skórki owoców cytrusowych, surowe mięso, resztki jedzenia pochodzące z gastronomii, torebki herbaty oraz odchody zwierząt domowych i innych niż roślinożerne. Dodatki te zostały wybrane na podstawie odpowiedzi respondentów w przeprowadzonej ankiecie „Sprawdzenie efektywności kompostowania w szybkim kompostowniku jednodniowym z dodatkami składników niekorzystnie wpływających na proces kompostowania”. Z odpowiedzi wybrane zostały dodatki, które nie sprzyjają procesowi kompostowania, ale zostałyby one do niego użyte przez część osób ankietowanych. Są one uważane za dodatki niesprzyjające procesowi kompostowania, spowalniają ten proces lub uniemożliwiają jego zajście rozpoczynając proces zagniwania.

3. Metodyka badań

Po przygotowaniu urządzenia zgodnie z zaleceniami producenta, przeprowadzony został pierwszy proces kompostowania z kalibrowanym wsadem buforowym. Wsad do kompostownika stanowiła mieszanka składająca się z obierków warzyw, owoców, zielonych części roślin oraz fusy z kawy. Następnie przeprowadzone zostały procesy kompostowania z dodatkami wskazanymi przez respondentów. Do kalibrowanego wsadu zostały dodane

w kolejnych procesach - skórki owoców cytrusowych, mięso, odchody zwierzęce - guano, torebki herbaty oraz przyprawione resztki jedzenia - resztki gastronomiczne. Pomiędzy procesami kompostowania z dodatkami przeprowadzono kompostowanie wsadu buforowego w celu ustabilizowania warunków.

Badania jakościowe na otrzymanych pre-kompostach wykonane zostały według obowiązujących norm, które zostały zamieszczone w tabeli 3.1.

Tab 3.1. Normy, według których przeprowadzono analizy [8-13]

Oznaczenie	Jednostka	Norma
Oznaczenie wilgotności całkowitej	%	PN-Z-15008-02:1993
Oznaczenie pH	-	PN-EN ISO 10523:2012
Wytyczne dotyczące oznaczania całkowitego węgla organicznego (TOC)	%	PN-EN 1484:1999
Oznaczanie zawartości azotu metodą Kjeldahla	%	PN-G-04523:1992
Oznaczanie całkowitej zawartości fosforu - Metoda spektrofotometryczna	%	PN-EN ISO 3946:2000
Test fitotoksyczności	-	PN-EN ISO 11269-1:2013-06

Test fitotoksyczności prowadzono przez 7 dni, następnie zmierzono długości korzeni oraz pędów rzeżuchy ogrodowej. Na podstawie zmierzonych długości obliczono współczynnik inhibicji wzrostu korzenia I_k oraz pędu I_p rośliny zgodnie ze wzorem:

Współczynnik inhibicji wzrostu korzeni roślin (I_k)

$$I_k = \frac{L_k - L_b}{L_k} \cdot 100 \%$$

Gdzie,

L_k średnia długość korzeni roślin w próbie kontrolnej, mm,

L_b średnia długość korzeni roślin w próbie badanej, mm.

Współczynnik inhibicji wzrostu pędu roślin (I_p)

$$I_p = \frac{L_k - L_b}{L_k} \cdot 100 \%$$

Gdzie,

L_k średnia długość pędu roślin w próbie kontrolnej, mm,

L_b średnia długość pędu roślin w próbie badanej, mm.

Celem badań było określenie wpływu składników niekorzystnie wpływających na proces kompostowania i jakość uzyskanego w tych procesach kompostu. Ocenienie wpływu czasu na przebieg procesu kompostowania oraz poszerzenie wiedzy na temat nowoczesnych metod kompostowania i wpływu wybranych dodatków do kompostu na proces kompostowania w kontekście gospodarki o obiegu zamkniętym.

Wsad referencyjny do kompostownika został przygotowany na bazie obierków warzyw, owoców, zielonych części roślin oraz fusów z kawy w ilościach przedstawionych w tabeli 3.2, a wygląd składników przedstawiono na rys. 3.1.

Tab 3.2. Wsad referencyjny

Składnik wsadu	Masa, g
Obierki	1800
Owoce	2540
Zielone	5885
Kawa	2800
Łącznie	13025



Rys. 3.1. Wsad referencyjny

Tak przygotowany wsad referencyjny podzielono na cztery równe części, które dodawano do urządzenia przez kolejne dni. W ten sposób przygotowano urządzenie do badań. Następnie przygotowano pierwszy wsad z dodatkiem. Przygotowanie przebiegało podobnie jak w przypadku wsadu referencyjnego oraz dodano cytrusy. Przygotowany wsad poddano procesowi kompostowania. Takie postępowanie powtarzano dla każdego z dodatków. Pomiędzy kompostowaniem wsadu z dodatkiem, prowadzono proces na samym wsadzie referencyjnym w celu ustabilizowania warunków w urządzeniu. Skład ilościowy poszczególnych wsadów z dodatkami przedstawiono w tabeli 3.3.

W pewnym momencie zauważono dużą zawartość fusów z kawy w kompostowanej masie, stąd ograniczono ich ilość w kolejnych wsadach.

Aby spełnić wymagania producenta i nie przekroczyć maksymalnej dziennej porcji wsadu do kompostowania, część wsadu referencyjnego odejmowano i w to miejsce dodawano taką samą masę wybranego dodatku.

Tab 3.3. Skład wsadów do kompostownia

	Masa składnika, g				
	Obierki	Owoce	Zielone	Kawa	Wybrany dodatek
Wsad z cytrusami	398	1554	1156	632	1596
Wsad z surowym mięsem	400	1658	1156	638	2124
Wsad z resztkami przetworzonego jedzenia	500	448	1100	0	1895
Wsad z guano	345	1498	1034	160	2000
Wsad z torebkami herbaty	345	1498	1034	160	710

4. Wyniki badań

Wyniki badań na badanych pre-kompostach przedstawiono w tabeli 4.1.

Tab 4.1. Średnie wartości parametrów w pre-kompostach

	Zawartość węgla w pre-kompoście, % s.m.	Wilgotność, %	Zawartość substancji organicznych w pre-kompoście, % s.m.	Zawartość substancji mineralnych w pre-kompoście, % s.m.	pH	Zawartość fosforu (w postaci P ₂ O ₅) w pre-kompoście, % s.m.	Zawartość azotu w pre-kompoście % s.m.	Stosunek C:N
Prekompost z cytrusami	28,32	36,98	92,68	7,32	4,72	4,83	2,60	10,89
Prekompost z surowym mięsem	32,03	34,41	92,84	7,16	4,83	9,73	3,56	9,00
Prekompost z resztkami przetworzonego jedzenia	18,36	58,57	91,30	8,70	5,01	10,51	3,53	5,20
Prekompost z guano	28,51	58,74	92,53	7,47	5,02	8,52	3,33	8,56
Prekompost z torebkami herbaty	30,64	61,76	90,11	9,89	4,73	22,97	3,06	10,01

4.1 Analiza wyników

Największą wilgotność wynoszącą 61,76 % osiągnął pre-kompost z torebkami herbaty. Wartość ta jak najbardziej mieści się w zakresie optymalnego poziomu. Również wilgotność pre-kompostu z resztkami przetworzonego jedzenia oraz z guano mieści się w zakresie optymalnego poziomu. Pre-kompost z cytrusami nie osiągnął odpowiedniej wilgotności, która wspomaga proces kompostowania.

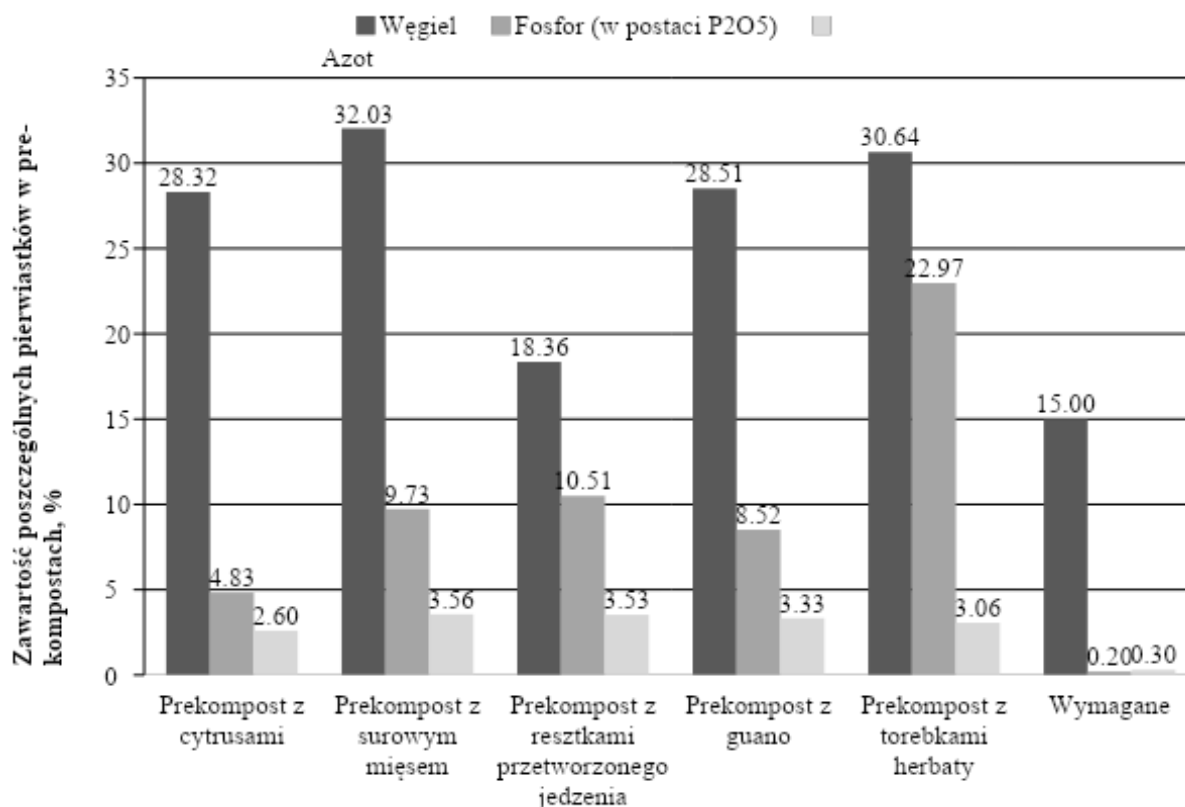
Zawartość poszczególnych pierwiastków nawozowych przedstawiono na rys. 4.1. Średnia zawartość węgla organicznego w kompoście powinna wynosić powyżej 15% [8], a więc wszystkie komposty spełniły te wymagania.

Według Rozporządzenia Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [5] minimalna zawartość substancji organicznej dla nawozu organicznego powinna wynosić 30%, wszystkie pre-komposty spełniają tę normę, ponieważ osiągnęły średnią zawartość tego parametru powyżej 90%. Z otrzymanych pre-kompostów wykonano wyciąg wodny i zbadano go pod kątem pH. Wszystkie pre-komposty charakteryzuje odczyn kwaśny.

Najwyższą średnią zawartością fosforu charakteryzował się pre-kompost z torebkami herbaty, osiągnął on niecałe 23%. Następnie najwięcej fosforu posiadały komposty z resztkami przetworzonego jedzenia oraz ze surowym mięsem, około 10%. Wszystkie otrzymane komposty osiągnęły wymaganą zawartość fosforu – 0,2%, aby można było zakwalifikować je do grupy nawozów organicznych zgodnie z Rozporządzeniem [5].

Średnia zawartość azotu we wszystkich próbkach była na podobnym poziomie około 3 - 4%. Największą zawartość azotu można zaobserwować w kompoście z surowym mięsem oraz z resztkami przetworzonego jedzenia, natomiast najmniejszą w kompoście z cytrusami. Wszystkie otrzymane komposty można

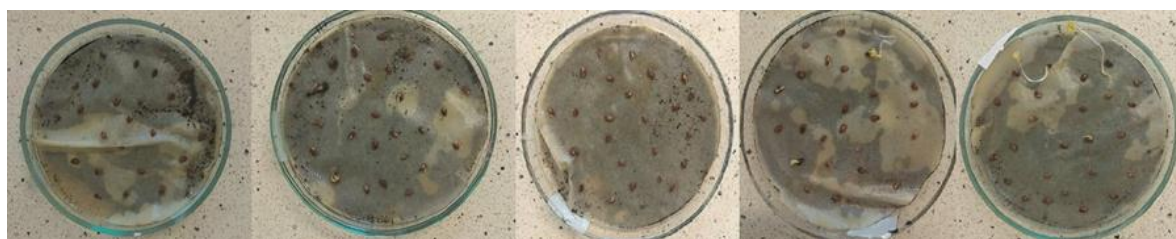
zakwalifikować do nawozów organicznych, ponieważ charakteryzują się średnią zawartością azotu powyżej 0,3%.



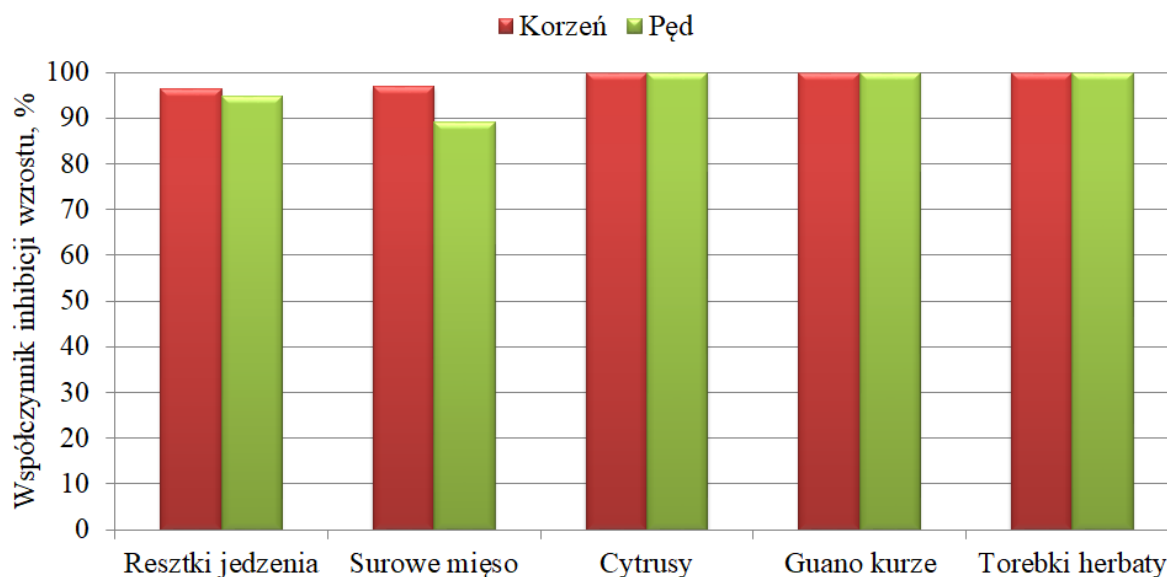
Rys. 4.1. Zawartość składników nawozowych w badanych pre-kompostach

Ilościowy stosunek węgla do azotu jest wyznacznikiem mikrobiologicznego rozkładu substancji organicznych. W początkowej fazie kompostowania stosunek ten nie powinien przekraczać 30:1, natomiast w kompoście dojrzałym 20:1. Uzyskane badane próbki nie stanowią kompostu, ale pre-kompost. Stosunek ilościowy węgla do azotu we wszystkich z badanych pre-kompostów jest niższy niż 20:1.

Test fitotoksyczności wykonano na podłożu z pre-kompostu. Po 7 dniach zmierzono długości części korzeniowej oraz pędów. Na podstawie zmierzonych długości obliczono współczynnik inhibicji wzrostu korzenia i pędu rośliny. Na Rys. 4.2. przedstawiono próbki na podłożach z pre-kompostów. Można zauważyć, że prawie 100% nasion nie wykiełkowało, co oznacza, że pre-komposty działały silnie inhibicyjnie na wzrost rzeżuchy (Rys. 4.3). Zgodnie z informacją zawartą w dokumentacji urzędnika, produktem procesu są pre-komposty, które należy mieszać w odpowiednich proporcjach z ziemią. Test fitotoksyczności jednoznacznie wykazał, że pre-komposty nie mogą być stosowane samodzielnie.



Rys. 4.2. Próbkę fitotoksyczności w kolejności: herbata, guano, cytrusy, resztki jedzenia, surowe mięso



Rys. 4.3. Wyniki testu fitotoksyczności

Test fitotoksyczności wykazał, że w przypadku wszystkich zastosowanych dodatków, pre-komposty działają silnie inhibicyjnie na wzrost roślin.

5. Podsumowanie

Analiza otrzymanych wyników wskazuje, że otrzymane pre-komposty nie mogą być stosowane samodzielnie, jako nawóz do uprawy roślin ze względu na działanie fitotoksyczne. Zgodnie z zaleceniem producenta kompostownika jednodniowego, produktem procesu są prekomposty, które należy zmieszać w określonych proporcjach z ziemią, aby mogły być one użyte jako nawozy. Celem badań było określenie wpływu dodatków niekorzystnie wpływających na proces, co jednoznacznie zostało wykazane. Obserwując przebieg procesu zauważono pewne nieprawidłowości, które zostaną poprawione w dalszych badaniach. Zdecydowanie zastosowanie wybranych dodatków wpływa na wydłużenie procesu – w porównaniu do kompostowania samego wsadu referencyjnego, np. otrzymany w przewidzianym czasie pre-kompost z dodatkiem torebek herbaty zawierał również części nieprzetworzone.

Metoda kompostowania odpadów bio, również kuchennych, z zastosowaniem tego typu urządzeń jak automatyczny kompostownik 24-godzinny jest dobrą alternatywą dla tradycyjnych kompostowników i może znaleźć zastosowanie również w zabudowie wysokiej, gdzie mieszkańcy często nie posiadają odpowiedniej przestrzeni na kompostownik tradycyjny.

W kolejnych badaniach przeanalizowane zostaną mieszanki pre-kompostów z ziemią, w celu sprawdzenia jakie są optymalne ich proporcje i czy tak uzyskane mieszanki będą stanowiły dobre podłoże dla roślin.

Podziękowanie

Podziękowania dla Jego Magnificencji Rektora prof. dr hab. inż. Arkadiusza Mężyka za wsparcie działalności badawczej poprzez przyznanie finansowania projektu studenckiego koła naukowego w ramach programu „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza”.

Literatura

- [1] USTAWA z dnia 14 grudnia 2012r. o odpadach (Dz. U. z 2020 r. poz. 797, 875),
- [2] Ochrona Środowiska 2019, Główny Urząd Statystyczny, dostęp 02.12.2020 r.,
- [3] Sołowiej P. Koncepcja budowy bioreaktora do kompostowania biomasy- stanowisko badawcze, Katedra Elektrotechniki i Energetyki, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, Inżynieria Rolnicza 11(109)/2008,
- [4] Sołowiej P., Neugebauer M., Piechocki J. Wpływ dodatków i napowietrzania na dynamikę procesu kompostowania, Katedra Elektrotechniki i Energetyki, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, Inżynieria Rolnicza 5(123)/2010,
- [5] Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu, Dz. U. 2008 nr 119 poz. 765,
- [6] R. Sidelko, K. Seweryn, B. Walendzik, Optymalizacja procesu kompostowania w warunkach rzeczywistych; Środkowo-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska, Rocznik Ochrona Środowiska; Tom 13. 681-692, 2011,
- [7] K. Pilarski, A. Pilarska, Parametry procesu kompostowania; Technika Rolnicza Ogrodnicza Leśna 1/2009, 2009,
- [8] PN-Z-15008-02:1993 Odpady komunalne stałe - Badania właściwości paliwowych - Oznaczanie wilgotności całkowitej,
- [9] PN-EN ISO 10523:2012 Jakość wody - Oznaczanie pH.
- [10] PN-EN 1484:1999 Analiza wody - Wytyczne oznaczania ogólnego węgla organicznego (OWO) i rozpuszczonego węgla organicznego (RWO),
- [11] PN-G-04523:1992 Paliwa stałe - Oznaczanie zawartości azotu metodą Kjeldahla,
- [12] PN-EN ISO 3946:2000 - Oznaczanie całkowitej zawartości fosforu - Metoda spektrofotometryczna,
- [13] PN-EN ISO 11269-1:2013-06. Jakość gleby. Oznaczanie wpływu zanieczyszczeń na florę glebową. Część 1: Metoda pomiaru hamowania wzrostu korzeni.

Wpływ zniekształceń sygnałów wejściowych na proces treningu sztucznej sieci neuronowej pełniącej rolę wirtualnego czujnika stężenia azotu azotanowego (V) w reaktorze osadu czynnego

Lesław Płonka¹

¹Politechnika Śląska, adres email: Leslaw.Plonka@polsl.pl

Streszczenie

W artykule omówiono wykorzystanie sztucznej sieci neuronowej do obliczania (przewidywania) odczytów sondy mierzącej stężenie azotu azotanowego (V) w jednym ze zbiorników reaktora biologicznego oczyszczalni ścieków z osadem czynnym. Takie zastosowanie sieci neuronowej można nazwać wirtualnym czujnikiem. Sieci neuronowe znane są ze swojej zdolności do uniwersalnego przybliżania praktycznie każdej zależności, w tym funkcji wielu zmiennych, a także znane są z tego, że w pewnych okolicznościach mogą obliczać prawidłowe wyniki nawet bazując na zniekształconych (np. zaszumionych) informacjach. W niniejszej pracy skoncentrowano się na aspekcie wpływu zaszumienia danych wejściowych, na podstawie których obliczane są wskazania wirtualnego czujnika, na efekt treningu sieci i - szczególnie - na proces treningu oraz stopień skomplikowania sieci, która podczas treningu powstaje.

Słowa kluczowe: osad czynny, sztuczne sieci neuronowe

Abstract

The article discusses the use of an artificial neural network to calculate (predict) the readings of a probe measuring the concentration of nitrate nitrogen (V) in one of the biological reactor tanks of a sewage treatment plant with activated sludge. Such an application of a neural network can be called a virtual sensor. Neural networks are known for their ability to universally approximate virtually any relationship, including multivariable functions, and are known to be able to calculate correct results even based on distorted (e.g. noisy) information under certain circumstances. This paper focuses on the aspect of the impact of input data noise, on the basis of which the virtual sensor indications are calculated, on the network training effect and - in particular - on the training process and the degree of network complexity that arises during training.

Keywords: activated sludge, artificial neural networks

1. Wstęp

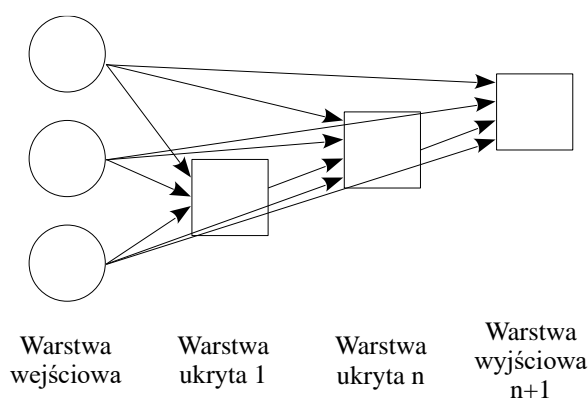
Oczyszczalnie ścieków komunalnych są instalacjami pracującymi w warunkach nieustannej zmienności obciążenia zarówno substratowego jak i hydraulicznego. Oba te zmienne czynniki wymuszają potrzebę ciągłego i dynamicznego sterowania pracą urządzeń oczyszczalni. Pozyskiwanie wiedzy na temat warunków pracy instalacji oczyszczania ścieków można podzielić na dwa główne sposoby: pomiary online oraz badania laboratoryjne, przy czym z oczywistych względów do celów dynamicznego sterowania pracą urządzeń nadają się te pierwsze. Wskazania sond pomiarowych bezpośrednio wpływają na sterowanie pracą urządzeń oraz na końcowy efekt oczyszczania ścieków czyli na efekt ekologiczny całej instalacji dlatego ważne jest aby te sondy działały poprawnie a ewentualne błędy były wykrywane i korygowane. Jedną z technik wykrywania nieprawidłowości wskazań sondy pomiarowej lub zaistnienia nietypowych warunków pracy oczyszczalni jest zastosowanie technik sztucznej inteligencji do realizacji wirtualnego czujnika pomiarowego. W niniejszej pracy wykorzystano sztuczną sieć neuronową jako bazę do stworzenia wirtualnego czujnika stężenia azotu azotanowego (V) w komorze denitryfikacji reaktora biologicznego z osadem czynnym. Wskazanie tej sondy informuje, czy efekt usuwania związków azotu ze ścieków przebiega prawidłowo. Jest to bardzo istotna informacja zważywszy na fakt, że azot jest pierwiastkiem biogennym, którego nadmiar jest jedną z przyczyn eutrofizacji wód. Ograniczenie ilości związków azotu w ściekach opuszczających oczyszczalnię jest jednym z głównych zadań całej instalacji. Warto

dotąd dodatkowo zaznaczyć, że wartości stężenia azotanów (V) mierzonych na końcu strefy denitryfikacji zazwyczaj powinny być niskie, tj. poniżej 2 mg/dm^3 a nawet poniżej 1 mg/dm^3 . Oznacza to w praktyce że system sterowania musi być odporny na przypadkowe wahania wyników podczas gdy wahania te mogą stanowić procentowo spory odsetek wartości mierzonej. Stwarza to dodatkową trudność w wykrywaniu sytuacji, w której sonda pomiarowa z jakiegoś powodu traci precyzję pomiarów albo sonda pomiarowa działa poprawnie lecz warunki pracy oczyszczalni odbiegają od typowych, np. w wyniku zrzutu ścieków przemysłowych zakłócającego pracę instalacji. Zastosowanie dodatkowego, wirtualnego czujnika obliczającego przewidywane wartości wskazań sondy może okazać się pomocne w wykrywaniu wcześniej wspomnianych sytuacji.

Cechą charakterystyczną oczyszczalni ścieków z osadem czynnym jest nie tylko nieustanna zmienność obciążenia ale także brak idealnego wymieszania zawartości reaktorów co skutkuje losowymi fluktuacjami pomiarów parametrów prowadzenia procesu realizowanych przez sondy pomiarowe. W niniejszej pracy skoncentrowano się nie tyle na samym fakcie, że możliwe jest stworzenie wirtualnego czujnika stężenia azotanów (V) co na wpływie zniekształceń sygnałów wejściowych na proces treningu i stopień skomplikowania struktury sztucznej sieci neuronowej mogącej pełnić rolę takiego czujnika.

2. Materiały i metody

Istnieje wiele rodzajów sztucznych sieci neuronowych różniących się wewnętrzną strukturą (sposobem powiązań między neuronami a nie tylko ich liczbą czy liczbą warstw) oraz metodami treningu. W niniejszej pracy zdecydowano się na wykorzystanie sieci warstwowej, której struktura jest rozbudowywana dynamicznie podczas procesu treningu (cascade training). Podczas treningu dodawane są kolejne neurony, z których każdy tworzy kolejną warstwę sieci. Przykładowy diagram takiej sieci przedstawiono na rysunku poniżej.



Rys. 1. Schemat sieci neuronowej powstałej w efekcie treningu kaskadowego.

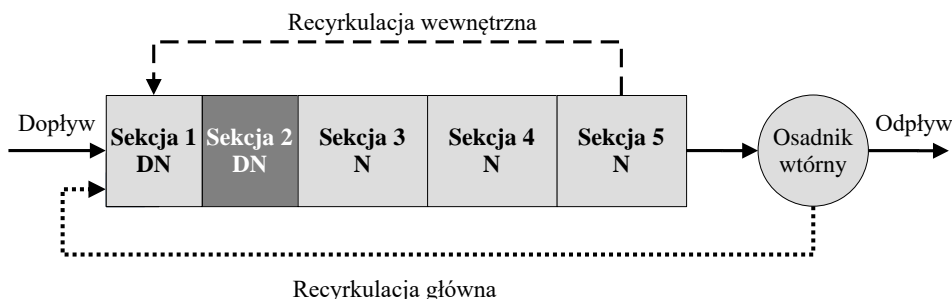
Modele sieci neuronowych zostały opracowane przy użyciu biblioteki programowej Fast Artificial Neural Network (FANN) oraz interfejsu graficznego FANN-Tool [[1]].

Trening kaskadowy, podczas którego budowana jest struktura sieci ma tę zaletę, że nie trzeba wielkości sieci ustalać przed rozpoczęciem treningu. Jest to ważne, ponieważ do dziś nie udało się sformułować dokładnego przepisu na dobór wielkości sieci[[2]]. W efekcie liczbę warstw oraz liczbę neuronów w poszczególnych warstwach dobiera się metodą prób i błędów lub za pomocą algorytmów nie dających pewności co do efektu[[4]].

Sieć neuronowa, której zadaniem ma być prawidłowe odzwierciedlenie skomplikowanych i często niejawnych relacji pomiędzy danymi wejściowymi i wyjściowymi podczas treningu wymaga zwykle zaprezentowania wielkiej ilości przykładowych zestawów wejść i wyjść[[3], [5]]. W niniejszej pracy zadaniem sieci neuronowej jest obliczenie stężenia azotu azotanowego (V) na podstawie wskazań sond pomiarowych mierzących stężenia i przepływy w innych miejscach instalacji. Jako źródło danych zdecydowano się wykorzystać dynamiczną symulację komputerową z dwóch powodów. Powód pierwszy jest taki, że korzystając z szeroko opisanego w literaturze modelu matematycznego BSM1[[6]] otrzymujemy dane powszechnie uznane za wartościowy materiał

do wszelkich analiz procesu osadu czynnego[[7], [8]]. Powód drugi to możliwość uzyskania dużej ilości danych wejściowych niezbędnych w procesie treningu sieci neuronowej.

Na rysunku poniżej przedstawiono schemat technologiczny biologicznej oczyszczalni ścieków z osadem czynnym przyjęty w modelu BSM1. Kolorem ciemniejszym zaznaczono segment strefy denitryfikacji, w którym sieć neuronowa ma za zadanie obliczyć stężenie azotu azotanowego (V).



Rys. 2. Schemat procesowy instalacji osadu czynnego wg Benchmark Simulation Model no. 1 (BSM1). IWA Taskgroup on Benchmarking of Control Strategies for WWTPs. "DN" - reaktor denitryfikacji; "N" - reaktor nityfikacji.

Do celów symulacji komputerowej wybrano aplikację „STOAT”, której zgodność z modelem BSM1 opisano w [[6]].

3. Wyniki badań

3.1 Dobór danych wejściowych do treningu sieci neuronowej

Symulacja komputerowa pracy oczyszczalni ścieków zgodna z modelem BSM1 pozwala na uzyskanie szczegółowych informacji na temat przebiegu procesu. W praktyce tylko niektóre dane dostępne dzięki symulacji komputerowej można mierzyć online. Dla przykładu pomiar ChZT choć jest możliwy przy użyciu analizatora to jednak odstępy czasowe pomiędzy pomiarami są zwykle znacznie dłuższe niż w przypadku sond pomiarowych mierzących np. stężenie tlenu czy azotu. W niniejszej pracy założono rezygnację ze wszystkich informacji o przebiegu procesu, które co prawda są obliczane przez symulator ale w praktyce bywają trudne do uzyskania online.

Wartości chwilowe wszystkich zmiennych stanu są efektem procesów zachodzących w bliższej i nieco dalszej przeszłości. Dlatego nie ma sensu oczekiwać, że sieć neuronowa będzie w stanie poprawnie obliczyć wartość stężenia azotu azotanowego (V) w reaktorze wyłącznie na podstawie wartości pomiarów wykonanych w tym samym momencie. Do zestawu danych wejściowych należy włączyć nie tylko pomiary bieżące ale także pewną ilość pomiarów z najbliższej przeszłości.

W efekcie przeprowadzonych prób zdecydowano się ostatecznie na następujący zestaw danych, na podstawie których przeprowadzono trening sieci neuronowej:

Tab. 1. Zestaw danych wejściowych do treningu sztucznej sieci neuronowej.

Mierzona wartość	Lokalizacja	Jednostka
Przepływ	Ścieki dopływające do reaktora biologicznego	m ³ /h
Azot amonowy		mg N/ dm ³
Azot amonowy	Segment 2 - końcowa komora denitryfikacji	mg N/ dm ³
Tlen rozpuszczony	Segment 5 - końcowa komora nityfikacji	mg/ dm ³
Azot azotanowy (V)		mg N/ dm ³
Azot amonowy		mg N/ dm ³

Mierzona wartość	Lokalizacja	Jednostka
KLa (intensywność napowietrzania)		[1/h]
Azot amonowy	Ścieki po osadniku wtórnym	mg N/ dm ³
Azot azotanowy (V)		mg N/ dm ³

Zestaw danych do treningu sieci zawiera dane pomiarowe wyszczególnione w tabeli 1 zmierzone w rozpatrywanej chwili oraz 9 wcześniejszych pomiarów (mierzonych w odstępach czasowych 15 min), czyli każdy pomiar jest reprezentowany przez 10 wartości: wartość obecna i 9 wartości zmierzonych poprzednio. Otrzymano więc tabelę posiadającą 90 kolumn danych i ostatnią, 91-szą, zawierającą wartość oczekiwaną stężenia azotu azotanowego (V) w drugim segmencie denitryfikacji. Wartość oczekiwana jest potrzebna aby w trakcie procesu treningu sieci porównywać tę wartość z wynikiem obliczeń sieci i na tej podstawie określać błąd i następnie zmianę wag połączeń między neuronami sieci.

W efekcie przeprowadzenia symulacji komputerowej uzyskano 8065 wierszy danych. Tak więc tabela zawierająca pełny zestaw informacji do treningu sieci miała rozmiar 91 kolumn i 8065 wierszy.

Kolejnym etapem przygotowania danych był proces normalizacji, czyli skalowanie do zakresu (0,1) a następnie tabela danych została podzielona na dwa zestawy: zestaw uczący oraz zestaw testowy. Ten pierwszy służy do treningu sieci a drugi do sprawdzenia, czy sieć neuronowa posiada zdolność generalizacji, czyli oblicza wyniki dla wartości, które nie były podawane jako przykłady podczas fazy treningu. Zestaw uczący zawierał 60% wierszy danych a zestaw testowy 40%.

3.2 Trening sieci neuronowej dla danych wejściowych o zróżnicowanym stopniu zaszumienia

Po uzyskaniu zestawów danych (uczących i testowych) uruchomiono procedurę treningu sieci. Warto pamiętać, że trening kaskadowy to jednocześnie zmiana wartości wag połączeń oraz rozbudowa struktury. Oprogramowanie FANN-Tool użyte w niniejszej pracy pozwala na samoczynne zakończenie treningu jeśli wartość błędu obliczeń wykonywanych przez sieć podczas treningu spadnie poniżej zadanej wartości. Wartością graniczną dla wszystkich przeprowadzonych testów była wartość średniego błędu kwadratowego mniejsza niż 10^{-5} . Jest to niska wartość ale należy pamiętać, że sieć neuronowa operuje na danych przeskalowanych do wartości z zakresu (0,1), stąd błąd obliczeń łatwo osiąga niskie wartości.

Badania prowadzono dla danych bez zniekształceń oraz dla danych wejściowych, które specjalnie zniekształcono dodając lub odejmując losowe wartości w taki sposób, aby uzyskać losowe zniekształcenie nie przekraczające pewnej założonej wartości procentowej. Stopień maksymalnego zniekształcenia danych wejściowych w kolejnych etapach badań zestawiono w poniższej tabeli.

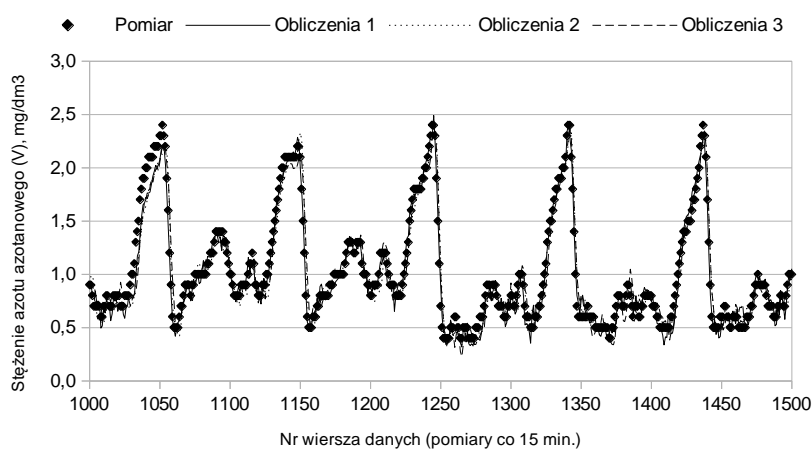
Tab. 2. Stopień maksymalnego zniekształcenia danych wejściowych w kolejnych etapach badań

Etap badań	Maksymalny stopień zniekształcenia danych wejściowych
1	0% - brak zniekształcenia
2	4%
3	8%
4	16%

Wykonano za każdym razem po 3 testy dla tych każdego zestawu danych wejściowych: trzykrotnie uruchamiano (od nowa) procedurę treningu sieci neuronowej uzyskując trzy sieci na każdym etapie.

W pierwszym etapie wykonano procedurę treningu dla danych bez zniekształceń.

Graficzne przedstawienie uzyskanych wyników treningu sieci pokazano na wykresie poniżej. Spośród ponad 3200 tysięcy wierszy danych wybrano przykładowy zakres od 1000 do 1500. Zamieszczenie wszystkich danych w formie wykresów byłoby kłopotliwe.



Rys. 3. Wyniki obliczeń trzech sieci neuronowych. Wartość „Pomiar” oznacza stężenie azotu azotanowego (V) uzyskane z symulacji komputerowej. Pierwszy etap badań - dane wejściowe bez zniekształceń.

Jak widać na powyższym wykresie wyniki obliczeń dla trzech sieci neuronowych pokrywają się wzajemnie i jednocześnie pokrywają się z punktami „pomiarowymi” czyli wartościami uzyskanym z symulacji komputerowej wg modelu BSM1.

Średni błąd obliczeń dla poszczególnych sieci wyniósł:

Obliczenia 1: 0,0798 mg N-NO₃ / dm³

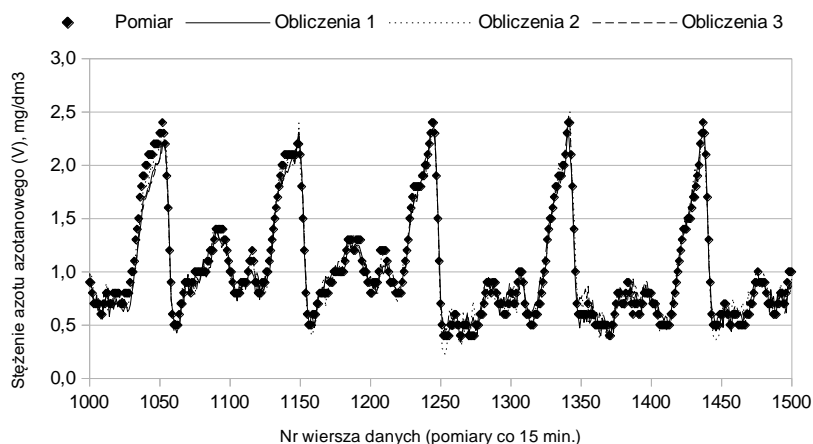
Obliczenia 2: 0,0775 mg N-NO₃ / dm³

Obliczenia 3: 0,0788 mg N-NO₃ / dm³

Ilość miejsc po przecinku w wartościach błędów podano dla zilustrowania różnic między poszczególnymi wynikami, należy pamiętać, że w praktyce nie uzyskuje się takich dokładności pomiarów.

Następnymi etapami pracy było przeprowadzenie testów dla danych zniekształconych w stopniu opisanym w tabeli 2 powyżej.

Graficzne przedstawienie wyników oraz zestawienia błędów obliczeń zamieszczono poniżej:



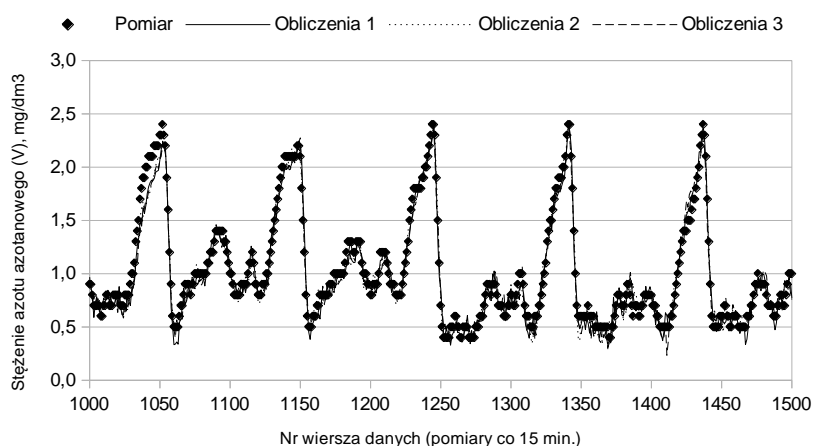
Rys. 4. Wyniki obliczeń trzech sieci neuronowych. Wartość „Pomiar” oznacza stężenie azotu azotanowego (V) uzyskane z symulacji komputerowej. Drugi etap badań - dane wejściowe zniekształcone wartościami losowymi nie przekraczającymi $\pm 4\%$ liczby zniekształcającej.

Średni błąd obliczeń dla poszczególnych sieci wyniósł:

Obliczenia 1: 0,0775 mg N-NO₃ / dm³

Obliczenia 2: 0,0804 mg N-NO₃ / dm³

Obliczenia 3: 0,0811 mg N-NO₃ / dm³



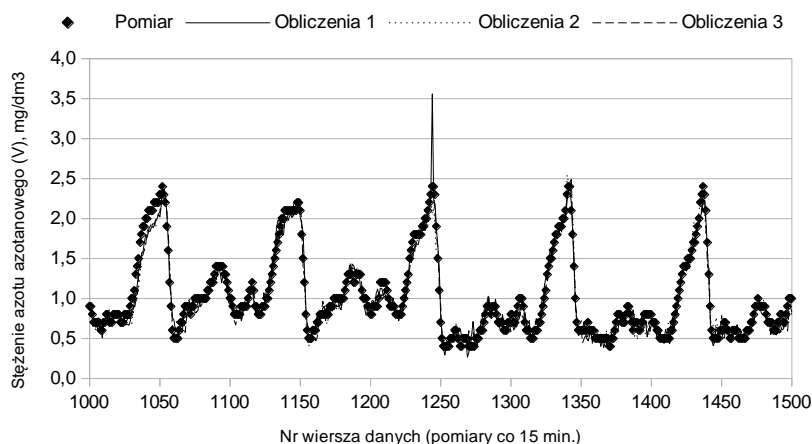
Rys. 5. Wyniki obliczeń trzech sieci neuronowych. Wartość „Pomiar” oznacza stężenie azotu azotanowego (V) uzyskane z symulacji komputerowej. Trzeci etap badań - dane wejściowe zniekształcone wartościami losowymi nie przekraczającymi $\pm 8\%$ liczby zniekształcającej.

Średni błąd obliczeń dla poszczególnych sieci wyniósł:

Obliczenia 1: 0,0839 mg N-NO₃ / dm³

Obliczenia 2: 0,0825 mg N-NO₃ / dm³

Obliczenia 3: 0,0881 mg N-NO₃ / dm³



Rys. 6. Wyniki obliczeń trzech sieci neuronowych. Wartość „Pomiar” oznacza stężenie azotu azotanowego (V) uzyskane z symulacji komputerowej. Czwartym, ostatnim etapem badań - dane wejściowe zniekształcone wartościami losowymi nie przekraczającymi $\pm 16\%$ liczby zniekształcającej.

Na powyższym wykresie widać, że w niektórych, pojedynczych przypadkach jedna z sieci daje wyniki obarczone sporym błędem. Takiego efektu nie obserwowano dla testów opartych na danych mniej zniekształconych.

Średni błąd obliczeń dla poszczególnych sieci wyniósł:

Obliczenia 1: 0,0927 mg N-NO₃ / dm³

Obliczenia 2: 0,0922 mg N-NO₃ / dm³

Obliczenia 3: 0,0896 mg N-NO₃ / dm³

4. Dyskusja wyników

Obserwując zamieszczone powyżej wykresy obrazujące efekty treningu sieci neuronowych dla zestawów danych wejściowych z różnym stopniem zniekształcenia można by stwierdzić, że brak jest istotnych różnic, czyli że w zakresie przeprowadzonych badań zniekształcenia danych nie wpływają negatywnie na proces nauki sieci. Jest to mylne wrażenie spowodowane specyfiką wybranej techniki treningu (cascade training). Sieć neuronowa podczas treningu kaskadowego rozrasta się do rozmiarów koniecznych do tego aby z wymaganą dokładnością odzwierciedlić reguły, które w sposób jawny lub niejawny łączą dane wejściowe i wyjściowe. Im większy stopień skomplikowania procesu tym większa powstanie sieć (przy czym nie ma gwarancji że dowolnie skomplikowaną zależność uda się zaimplementować w postaci sieci neuronowej w skończonym czasie).

Podczas kolejnych testów, w miarę jak dane wejściowe były coraz bardziej zniekształcone, kolejne sieci neuronowe konstruowane przez oprogramowanie w procesie treningu kaskadowego były coraz większe i miały coraz więcej połączeń pomiędzy neuronami, co pokazuje poniższa tabela.

Tab. 3. Zestawienie wielkości utworzonych sieci neuronowych w zależności od stopnia zniekształcenia danych wejściowych. Liczba neuronów warstwy wejściowej jest określona poprzez liczbę kolumn danych wejściowych (tu 90: zestaw 9-ciu danych w 10-cio krotnym powieleniu: wartość obecna + 9 wartości poprzednich). Liczba neuronów warstwy wyjściowej jest określona poprzez liczbę wyjść, w tym przypadku 1: pomiar stężenia azotu azotanowego (V).

Test	Maks. stopień zniekształcenia danych wejściowych	Liczba neuronów			Całkowita liczba połączeń między neuronami	Średni błąd obliczeń sieci, mg/dm ³	
		Warstwa wejściowa	Ukryte	Warstwa wyjściowa			
1	a	0% - bez zniekształcenia	90	9	1	955	0,0798
	b			7		756	0,0775
	c			9		955	0,0788
2	a	4%	90	7	1	756	0,0775
	b			8		855	0,0804
	c			8		855	0,0811
3	a	8%	90	19	1	2010	0,0839
	b			21		2233	0,0825
	c			29		3165	0,0881
4	a	16%	90	45	1	5221	0,0927
	b			31		3408	0,0922
	c			38		4290	0,0896

5. Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych testów można stwierdzić, że zastosowany w pracy algorytm treningu kaskadowego pozwala uzyskać sieci neuronowe pełniące rolę wirtualnego czujnika stężenia azotu azotanowego (V) pomimo zniekształceń sygnałów wejściowych. Jest to spowodowane tym, że w odróżnieniu od najpopularniejszych sposobów treningu sieci - algorytm kaskadowy rozszerza strukturę sieci podczas treningu. Należy także zwrócić uwagę na wybór danych wejściowych oraz sposób ich przygotowania (powielenie danych z czasu obecnego i pomiarów poprzednich) - 90 kolumn danych wejściowych to dużo. W przypadku dużej liczby danych wejściowych trudniej jest przeprowadzić proces treningu sieci ale jednocześnie system taki jest odporniejszy na zakłócenia poszczególnych wejść.

Podziękowanie

Praca wykonana w ramach badań statutowych Politechniki Śląskiej

Literatura

- [1] Nissen S., Implementation of a fast artificial neural network library (fann), Report, Department of Computer Science University of Copenhagen (DIKU), 31, p.29, 2003
- [2] Domínguez-Morales, M.J.; Luna-Perejón, F.; Miró-Amarante, L.; Hernández-Velázquez, M.; Sevillano-Ramos, J.L., Smart Footwear Insole for Recognition of Foot Pronation and Supination Using Neural Networks. Appl. Sci. 2019, 9, 3970.
- [3] Tadeusiewicz R., Szaleniec M., Leksykon sieci neuronowych, Wydawnictwo Fundacji „Projekt Nauka”, Wrocław 2015
- [4] Nowakowski G, Dorogyy Y., Doroga-Ivaniuk O., Neural Network Structure Optimization Algorithm, Journal of Automation, Mobile Robotics & Intelligent Systems, Vol. 12, No. 1, 2018
- [5] Sieci neuronowe, <https://www.statsoft.pl/textbook/stneunet.html>, dostęp 01-12-2020
- [6] Copp J (Ed.) The COST Simulation Benchmark: Description and Simulator Manual. Office for Official Publications of the European Community, Luxembourg, 2002
- [7] U. Jeppsson U. et al. Benchmark simulation models, quo vadis?. Water Sci Technol, 1 July 68 (1), 2013
- [8] Hauduc H, Rieger L, Oehmen A, van Loosdrecht MC, Comeau Y, Héduit A, Vanrolleghem PA, Gillot S. Critical review of activated sludge modeling: state of process knowledge, modeling concepts, and limitations. Biotechnol Bioeng, 110(1) 2013

Porównanie plonu wybranych gatunków grzybów na podłożu wzbogaconym odpadowymi dodatkami organicznymi

Luiza Dawidowicz¹

¹Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, adres e-mail: loocy7@op.pl

Streszczenie

Dynamiczny rozwój produkcji grzybów jadalnych i leczniczych na świecie spowodowany jest między innymi dużą dostępnością tanich, najczęściej odpadowych materiałów, głównie z produkcji rolniczej, ogrodniczej, przemysłu drzewnego i włókienniczego, które stanowią podstawowy składnik podłoża do ich uprawy, jak również służą jako dodatki do podłoża, zwiększające i polepszające plon. Produkcja grzybów dzięki temu jest ekologiczna i niskokosztowa. Wykorzystanie materiałów odpadowych pod uprawę grzybów przyczynia się również do wprowadzenia nowego sposobu ich utylizacji. Celem pracy było określenie wpływu dodatków organicznych (otręby pszenne, mączka kukurydziana, paździerze lniane) do podłoża z mieszaniny trocin buka i olszy na plonowanie trzech gatunków grzybów uprawnych pochodzących z Kolekcji Grzybów Jadalnych i Leczniczych Katedry Warzywnictwa: soplówki jeżowatej (*Hericium erinaceus*), boczniaka mikołajkowego (*Pleurotus erynii*) i podblaszka marmurkowatego (*Hypsizyguus marmoreus*). Stwierdzono, że plon owocników badanych gatunków grzybów zależał od rodzaju i ilości dodatku zastosowanego do podłoża z trocin. Największy plon owocników badanych gatunków grzybów uzyskano na podłożu z dodatkiem otrąb pszennych.

Słowa kluczowe: uprawa grzybów jadalnych, organiczne dodatki do podłoża, suplementacja podłoża, wykorzystanie odpadów organicznych, odpady w uprawie grzybów

Abstract

The dynamic development of the production of edible and medicinal mushrooms in the world is caused, inter alia, by the high availability of cheap, most often waste materials, mainly from agricultural and horticultural production, wood and textile industries, which are the basic component of the substrate for their cultivation, as well as serve as substrate additives, increasing and improving the yield. Thanks to this, the production of mushrooms is ecological and low-cost. The use of waste materials for mushroom cultivation also contributes to the introduction of a new method of their utilization. The aim of the study was to determine the effect of organic additives (wheat bran, corn meal, flax chaff) to the substrate made of a mixture of beech and alder sawdust on the yield of three species of cultivated mushrooms from the Edible and Medicinal Mushroom Collection of the Department of Vegetable Crops: lion's mane (*Hericium erinaceus*), (*Pleurotus erynii*) and marbled sessile (*Hypsizyguus marmoreus*). It was found that the yield of fruiting bodies of the studied mushroom species depended on the type and amount of the additive applied to the sawdust substrate. The highest yield of fruiting bodies of the studied species of mushrooms was obtained in the substrate with the addition of wheat bran.

Keywords: cultivation of edible mushrooms, organic substrate additives, substrate supplementation, use of organic waste, waste in mushroom cultivation

1. Wstęp

Grzyby wielkoowocnikowe od wieków cenione są za wyśmienity smak i aromat. Znano i spożywano je już w starożytnej Grecji, Mezopotamii i Egipcie. Stosowano je w medycynie ludowej Dalekiego Wschodu – w Chinach, Indiach, Japonii, Korei, Malezji. W ostatnim dwudziestoleciu zaliczono je do żywności funkcjonalnej ze względu na liczne właściwości prozdrowotne i wartość odżywczą (Wasser 2002, Rajewska i Bałasińska 2004, Bernaś i in. 2006, Kalbarczyk i Radzki 2009, Siwulski i in. 2014).

W krajach azjatyckich uprawa grzybów ma wielowiekową tradycję. Największym producentem grzybów na świecie są Chiny, gdzie uprawa grzybów ma historię liczącą ponad dwa tysiące lat. W Europie, na początku XVII wieku, uprawę grzybów zapoczątkowano we Francji, gdzie zaczęto produkować pieczarkę (*Agaricus* spp.). Do

Polski uprawa pieczarki dotarła w pierwszej połowie XIX w. Dynamiczny rozwój produkcji grzybów jadalnych i leczniczych spowodowany jest między innymi dużą dostępnością tanich, najczęściej odpadowych materiałów z produkcji rolniczej, przemysłu drzewnego oraz włókienniczego, które mogą stanowić potencjalne podłoża do ich uprawy. Produkcja grzybów dzięki temu jest niskokosztowa oraz ekologiczna. Uprawę grzybów charakteryzuje również niezbyt skomplikowana technologia. Grzyby coraz bardziej cenione są ze względów kulinarnych i często stosowane jako dodatki do pożywienia, suplementy diety oraz źródło substancji bioaktywnych do produkcji leków. Obecnie na świecie uprawianych jest około 70 gatunków grzybów, z czego 20 na skalę przemysłową (Gapiński i Woźniak 1999, Gapiński i in. 2001, Siwulski i Sobieralski 2004, Siwulski i Sas-Golak 2014).

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu kilku dodatków organicznych (otręby pszenne, mączka kukurydziana, paździerz lniane) do podłoża z trocin na plonowanie soplówki jeżowatej, bocznika mikołajkowego i podblaszka marmurkowego.

1.1 Bocznik mikołajkowy

Bocznik mikołajkowy (*Pleurotus eryngii* (DC.) Quél) (Rys.1) należy do rzędu *Agaricales*, rodziny *Pleurotaceae*, rodzaju *Pleurotus*. Jego angielska nazwa to King Oyster mushroom. W Polsce spotkać też można nazwę bocznik eryngii i bocznik królewski ze względu na smaczne i okazałe owocniki o silnym aromacie i niepowtarzalnym smaku. W stanie dzikim *Pleurotus eryngii* rośnie w Europie, północnej Afryce oraz w Azji. Występować może na różnych roślinach, a nazwę swą zawdzięcza mikołajkowi polnemu (*Eryngium campestre* L.), na którym występuje jako pasożyt fakultatywny. W Polsce jest bardzo rzadkim gatunkiem w środowisku naturalnym i można go spotkać od maja do listopada. Tworzy owocniki na ziemi, wyrastając na korzeniach spalonych lub uschniętych drzew liściastych oraz na korzeniach roślin z rodziny selerowatych (*Apiaceae* Lindl.). Objęty jest ochroną gatunkową. Owocniki *Pleurotus eryngii* zawierają szereg cennych związków stymulujących system immunologiczny człowieka, działających antynowotworowo, antyrodnikowo, antybiotycznie, antyalergicznie, probiotycznie oraz przeciwwzapalnie. Gatunek ten na znaczną skalę uprawiany jest w niektórych krajach europejskich (Włochy i Hiszpania) oraz w Stanach Zjednoczonych. W Polsce jest on grzybem praktycznie nieznanym i nie uprawianym. Największym jego producentem są Chiny i inne kraje azjatyckie. Owocniki bocznika mikołajkowego są jasnej barwy oraz posiadają jadalny trzon, który umieszczony jest centralnie względem kapelusza. Trzony innych gatunków bocznika są umieszczone bocznie względem kapelusza oraz są niejadalne ze względu na łykowatą konsystencję. *Pleurotus eryngii* może być uprawiany na podłożach z łatwo dostępnych lokalnie materiałów lignino-celulozowych. W Polsce można go uprawiać na odpadach z przemysłu rolnego (słoma pszenna i żytnia) oraz drzewnego (trociny i kora z drzew liściastych) (Ziombra 1998, Stamets 2000, Hassan i in. 2010, Patel i in. 2012, Sobieralski i in. 2012).



Rys.1. Owocniki bocznika mikołajkowego (Fot. M. Siwulski).

1.2 Soplówka jeżowata

Soplówka jeżowata (*Hericium erinaceus* (Bull.) Pers.) (Rys. 2) należy do rzędu *Russulales*, rodziny *Hericiaceae*, rodzaju *Hericium*. Jej najbardziej popularne angielskie nazwy to m.in. Lion's Mane mushroom, Monkey's Head mushroom i Old Man's Beard mushroom. W Polsce gatunek ten nazywany jest potocznie małpią głową, lwią grzywą lub brodą starca ze względu na oryginalny wygląd białej kaskady „kolców”, który nie przypomina klasycznego grzyba. W stanie dzikim soplówka jeżowata rośnie w Azji (Głównie Chiny i Japonia), Ameryce Północnej i w Europie. Porasta umierające i martwe pnie oraz gałęzie drzew liściastych. W Polsce *Hericium erinaceus* w naturze jest gatunkiem bardzo rzadkim – odnotowano ją tylko na 12 stanowiskach. Preferuje drewno buków i dębów, rzadziej występuje na pniach jabłoni i orzecha włoskiego. Spotkać ją można od września do listopada. Jest pod ścisłą ochroną gatunkową oraz znajduje się na czerwonej liście grzybów wielkoowocnikowych, w kategorii „gatunek wymierający”. Soplówka jeżowata od dawna ceniona jest w medycynie Dalekiego Wschodu. W jej skład wchodzi wiele cennych substancji, które wykazują działanie przeciwnowotworowe, zmniejszające poziom cholesterolu, pobudzające funkcjonowanie przewodu pokarmowego oraz śledziony, wzmagające pracę mózgu oraz stymulujące wzrost komórek nerwowych. Na skalę towarową uprawiana jest w Azji, głównie w Chinach i Japonii, gdzie również odgrywa bardzo ważną rolę w kuchni – jest ceniona głównie ze względu na delikatny smak i łagodny aromat. Uprawę prowadzi się na trocinach drzew liściastych z różnego rodzaju dodatkami. Soplówka jeżowata w Polsce jest praktycznie nie znana i nie uprawiana (Halpern 2007, Siwulski i in. 2009, Hazekawa i in. 2010, Karmańska 2012, Wilga 2012).



Rys. 2. Owocniki soplówki jeżowatej (Fot. M. Siwulski).

1.3 Podbłaszek marmurkowy

Podbłaszek marmurkowy *Hypsizygus marmoreus* ((Peck) H.E. Bigelow) (Rys. 3) należy do rzędu *Agaricales*, rodziny *Tricholomataceae*, rodzaju *Hypsizygus*. Gatunek ten znany jest pod japońską nazwą buna shimeji oraz pod angielską potoczną nazwą Brown Beech mushroom, ze względu na swoje najczęstsze występowanie na drewnie bukowym. W stanie dzikim *Hypsizygus marmoreus* występuje w Azji Wschodniej (Chiny, Japonia) i północnej Europie. Porasta martwe pnie drzew liściastych, głównie takich jak buk i klon. Jest bardzo popularnym składnikiem kuchni Dalekiego Wschodu. Ceniony jest również ze względu na właściwości odżywcze i prozdrowotne, m.in. zawiera znaczne ilości potasu, żelaza, protein, ryboflawiny, niacyny i witaminy D2. W jego owocnikach stwierdzono obecność β -D-glukanu i innych polisacharydów o działaniu antynowotworowym, antyoksydacyjnym, antymiażdżycowym, immunostymulującym i obniżającym poziom cholesterolu. Podbłaszek na skalę towarową uprawiany jest obecnie w Europie, Ameryce Północnej i Australii. Uprawę prowadzi się na podłożu z trocin. Podobnie jak dwa poprzednie gatunki, *Hypsizygus marmoreus* jest w Polsce grzybem mało znanym (Augustin 1998, Wang 2009, Yamanaka 2011, Karmańska 2012, Kang i in. 2013).



Rys. 3. Owocniki podblaszka marmurkowatego (Fot. M. Siwulski).

1.4 Organiczne odpadowe dodatki do podłoży

Dodatki do podłoży w uprawie grzybów stosuje się w celu poprawienia jakości oraz zwiększenia wydajności. Literatura podaje wiele przykładów stosowania różnych dodatków. Mogą to być m.in. soja, serwatka lub kukurydza – jako źródło białek, olej roślinny – jako źródło kwasów tłuszczowych, glukoza, fruktoza lub sacharoza – jako źródło cukrów, ekstrakt drożdżowy, mięsny, pepton – jako źródła azotu. Stosowanie podłoży z mieszanin różnych substratów oraz dodatków organicznych jest korzystniejsze niż stosowanie podłoży jednorodnych ze względu na bogatsze w pokarm środowisko wzrostu grzybnii, większe zróżnicowanie źródła azotu i węgla, które są kluczowe do rozwoju owocników oraz lepsze warunki wodno-powietrzne wynikające z bardziej złożonej struktury. Wielu autorów wskazuje, że istotny wpływ na plonowanie grzybów wywiera rodzaj oraz ilość zastosowanego dodatku do podłoża. Procentowy udział dodatków zwykle mieści się w przedziale 1-25% (Stamets 2000; Kalbarczyk 2004; Siwulski i Sobieralski 2004; Siwulski 2005).

W uprawach intensywnych, na skalę wielkotowarową, coraz częściej wykorzystuje się nowatorskie podłoża wykorzystujące odpady, takie jak: słoma traw energetycznych, paździerz lniane i konopne, masa pofermentacyjna z produkcji biogazu, fusy po kawie, jak również produkty odpadowe jako organiczne dodatki do podłoży, np. różnego rodzaju otręby, śrutę i makuch roślin oleistych, wytloki z owoców i warzyw, wysłodki buraczane, zmielone kolby i osadki kukurydzy oraz inne materiały bogate w substancje azotowe i cukry. Wykorzystanie ich pod uprawę przyczynia się do wprowadzenia nowego sposobu ich utylizacji (Gapiński i in. 2001; Siwulski i Sobieralski 2004; Ahmed i in. 2009; Siwulski i Sas-Golak 2014; Dawidowicz 2018).

Podłoże po uprawie grzybów można natomiast wykorzystać jako cenny dodatek do pasz dla zwierząt oraz w produkcji rolnej i ogrodniczej, jako substytut torfu (Dawidowicz 2020).

2. Materiał i metoda

Doświadczenie przeprowadzono w 2019 roku w Katedrze Warzywnictwa Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu. Zostało ono założone w układzie całkowicie losowym w trzech powtórzeniach.

W badaniach wykorzystano trzy gatunki grzybów z Kolekcji Grzybów Jadalnych i Leczniczych Katedry Warzywnictwa: sopłówka jeżowata (*Hericium erinaceus*), bocznik mikołajkowy (*Pleurotus eryngii*) i podblaszek marmurkowaty (*Hypsizygus marmoreus*).

Jako podłoże zostały użyte trociny buka oraz olszy. Wymieszano je w proporcji 1: 1 (objętościowo). Następnie podłoże zostało wzbogacone dodatkami w stosunku do suchej masy trocin w proporcjach: 20% otręby pszenne, 5 i 10% mączka kukurydziana, 25% paździerz lniane. Podłoże nawilżono wodą wodociągową do wilgotności 65% i umieszczono w butelkach polipropylenowych o pojemności 1000 ml, po 400 g podłoża w każdej butelce. W podłożu wykonano otwór o średnicy 1 cm na całej głębokości warstwy podłoża. Następnie podłoże poddano sterylizacji w autoklawie w temperaturze 121°C przez 1,5 godziny. Po ostygnięciu i uzyskaniu temperatury około 21°C zaszczerpiono podłoże grzybnią ziarnistą, którą umieszczono w uprzednio wykonanym otworze. Do każdej butelki wprowadzono po ok. 20 g ziarna pszenicy przerosniętego grzybnią badanych gatunków grzybów. Butelki

zabezpieczono wieczkami, które posiadały otwory wentylacyjne z filtrem. Inkubację przeprowadzono bez dostępu światła w temperaturze 25°C i wilgotności względnej powietrza 85-90%. Po całkowitym przerośnięciu podłoża przez grzybnię, butelki przeniesiono do pomieszczenia uprawowego i zdjęto wieczka. W pomieszczeniu utrzymywano temperaturę 15-16°C i wilgotność względną powietrza na poziomie 70-75%. Uprawę doświetlano światłem jarzeniowym (Day-Light) 500 lx przez 12 godzin na dobę. Zbiór owocników przeprowadzono gdy osiągnęły odpowiednią wielkość i kształt. Oznaczono świeżą masę całych owocników.

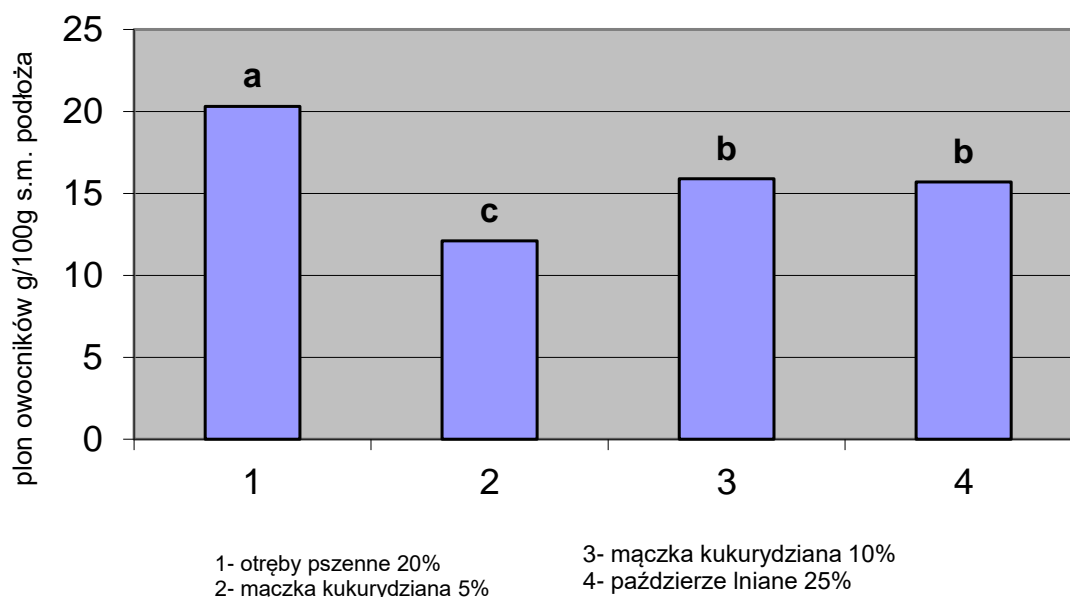
Wyniki doświadczenia poddano analizie statystycznej. Zastosowano analizę wariancji dla doświadczeń jednoczynnikowych, z użyciem testu Duncana na poziomie istotności $\alpha=0,05$.

3. Wyniki i dyskusja

W doświadczeniu wykazano pozytywny wpływ stosowania dodatków do podłoża na wielkość plonu owocników badanych gatunków grzybów. Szereg autorów wskazuje, że istotny wpływ na plonowanie grzybów wywiera rodzaj oraz ilość zastosowanego dodatku do podłoża. Procentowy udział dodatków zwykle mieści się w przedziale 1-25% (Stamets 2000, Kalbarczyk 2004, Siwulski i Sobieralski 2004).

W przypadku soplówki jeżowatej największy plon owocników uzyskano na podłożu z dodatkiem otręb pszennych. Mniejszy plon uzyskano na podłożu z dodatkiem mączki kukurydzianej w ilości 10% oraz paździerz lnianych. Istotnie najmniejszy plon stwierdzono w przypadku podłoża z dodatkiem mączki kukurydzianej w ilości 5% (Rys. 4).

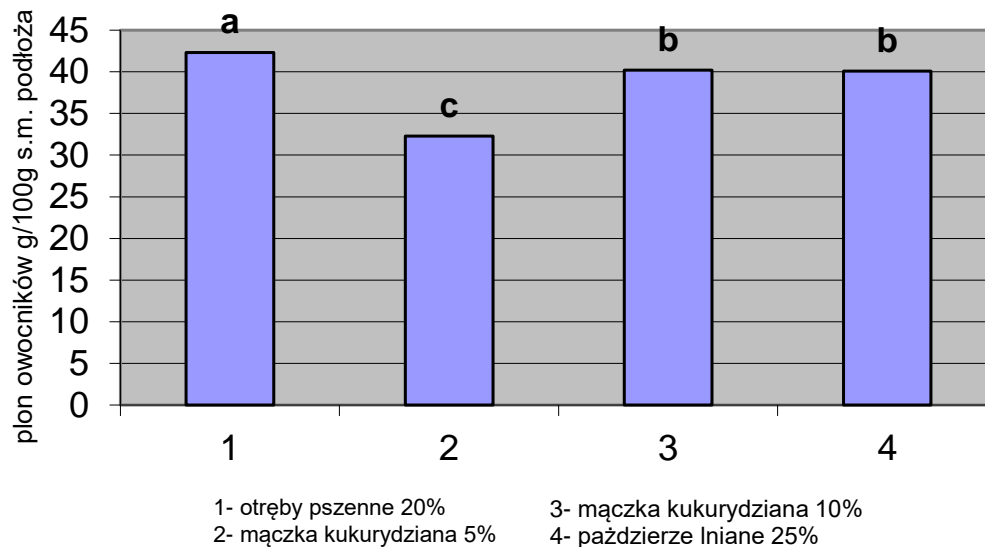
Podobne wyniki uzyskali Siwulski i Sobieralski (2005) porównując plon owocników soplówki na podłożu z dodatkiem soi, żyta oraz śrutu sojowej. Plonowanie *Hericium erinaceus* zależy także od rodzaju trocin użytych jako podłoże. Siwulski i in. 2006 najlepszy plon uzyskali na trocinach dębu oraz buka a mniejszy na trocinach olszy. Najniższy plon uzyskali na trocinach brzoźowych.



Rys. 4. Plon owocników *Hericium erinaceus* na podłożu z trocin wzbogaconych różnymi dodatkami.

Największy plon owocników bocznika mikołajkowego uzyskano również na podłożu z dodatkiem otręb pszennych. Istotnie mniejszy plon otrzymano na podłożu z dodatkiem mączki kukurydzianej w ilości 10% oraz paździerz lnianych a najmniejszy w przypadku podłoża z dodatkiem mączki kukurydzianej w ilości 5% (Rys. 5). Wielu autorów poleca do uprawy bocznika mikołajkowego oprócz słomy zbóż także inne podłoża, jak np. trociny bukowe, brzoźowe, olszowe, ze względu na to iż w przeciwieństwie do pozostałych gatunków boczników, *Pleurotus eryngii* pasożytuje na korzeniach roślin i nie jest typowym organizmem rozkładającym substancje ligninowe (Ju 1994, Ziombra 1998, Stamets 2000, Gapiński i Woźniak 2005). Stosowanie podłoża z trocin drzew

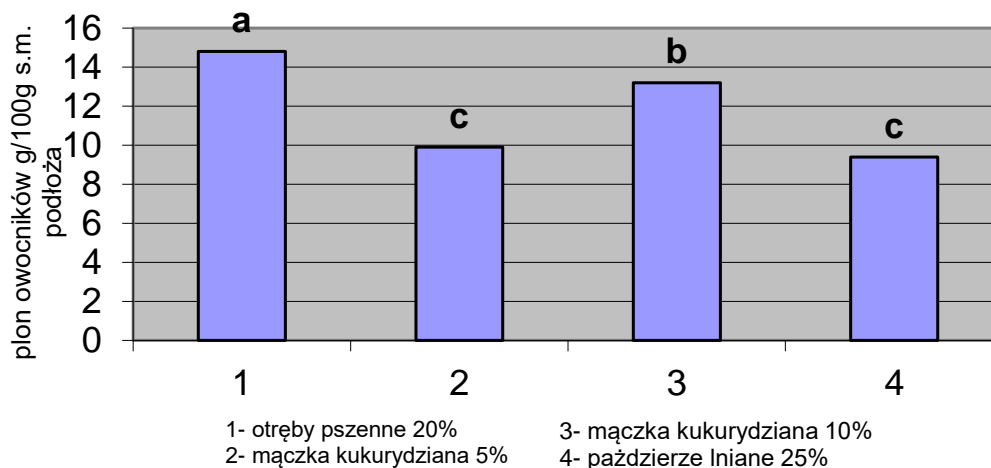
liściastych oraz otrąb pszennych powoduje wzrost plonu bocznika eryngii (Peng 1996). Pozytywny wpływ na plon owocników mają również dodatki organiczne, które stanowią m.in. źródło azotu wykorzystywanego przez bocznika w trakcie uprawy (Upadhyay i in. 2003, Siwulski i Sobieralski 2004). Gapiński i Woźniak (2005) potwierdzają pozytywny wpływ na plon bocznika dodatków takich jak: otręby pszenne, mąka z ziaren zbóż, mączka kukurydziana, mączka z nasion bawełny, śruta sojowa.



Rys. 5. Plon owocników *Pleurotus eryngii* na podłożu z trocin wzbogaconych różnymi dodatkami.

Największy plon podblaszka marmurkowatego uzyskano w przypadku zastosowania jako dodatku do podłoża otrąb pszennych. Istotnie mniejszy plon uzyskano natomiast na podłożu z dodatkiem mączki kukurydzianej w ilości 10% a najmniejszy stosując paździerz lniane oraz mączkę kukurydzianą w ilości 5% (Rys. 6).

Podobne wyniki uzyskał Kim (1995) stosując podłoże z dodatkiem otrąb oraz 1% glukozy. Dodatki te stymulowały plonowanie podblaszka. Royse (1996) stosując śrutę kukurydzianą oraz sojową potwierdził pozytywny wpływ dodatków do podłoża na plonowanie *Hypsizygus marmoreus*.



Rys. 6. Plon owocników *Hypsizygus marmoreus* na podłożu z trocin wzbogaconych różnymi dodatkami.

4. Podsumowanie

Plon owocników soplówki jeżowatej (*Hericium erinaceus*), bocznika mikołajkowego (*Pleurotus eryngii*) oraz podblaszka marmurkowatego (*Hypsizygus marmoreus*) zależał od rodzaju i ilości dodatku zastosowanego do

podłoża z trocin. Największy plon owocników badanych gatunków grzybów uzyskano na podłożu z dodatkiem otrąb pszennych.

Zagospodarowanie w produkcji grzybów tanich i łatwo dostępnych materiałów odpadowych wpływa istotnie na wzrost opłacalności uprawy i zmniejszenie jej kosztów oraz pojawia się nowy sposób wykorzystania odpadów organicznych.

Literatura

- [1] Ahmed S., Kadam J., Mane V., Patil S., Baig M. (2009). Biological Efficiency and Nutritional Contents of *Pleurotus florida* (Mont.) Singer Cultivated on Different Agro-wastes. *Nature and Science*, 7 (1), pp. 44-48.
- [2] Augustin J. (1998). Glucans as modulating polysaccharides, their characteristics and isolation from microbiological sources. *Biologie, Bratislava* 53(3), 277-282.
- [3] Bernaś E., Jaworska G., Lisiewska Z. (2006). Edible mushrooms as a source of valuable nutritive constituents. *Acta Sci. Pol., Technol. Aliment.* 5(1), 5-20.
- [4] 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.
- [5] Dawidowicz L. (2018). Wykorzystanie odpadów organicznych w uprawie wybranych gatunków grzybów z rodzaju *bocznik* (*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, 135-144.
- [6] Gapiński M., Woźniak W. (1999). *Pieczarka. Technologia uprawy i przetwarzania*. PWRiL, Poznań, 428.
- [7] Gapiński, M., Woźniak, W. (2005). *Bocznik królewski*. *Biuletyn Producenta Pieczarek – Pieczarki*, 33(3), 68-73.
- [8] Gapiński M., Woźniak W., Ziombra M. (2001). *Bocznik. Technologia uprawy i przetwarzania*. PWRiL, Poznań, 274.
- [9] Halpern G. M. (2007). *Healing Mushrooms*. Square One Publishers, New York, 107-112.
- [10] Hassan F. R. H., Medany G. M., Hussein A., (2010). Cultivation of the king oyster mushroom (*Pleurotus eryngii*) in Egypt. *Austr. J. Basic Applied Sci.* 4, 99-105.
- [11] Hazeakawa M., Kataoka A., Hayakawa K., Irie K., Akitake Y., Yoshida M., Fuijioka T., Egashira N. (2010). Neuroprotective Effect of Repeated Treatment with *Hericium erinaceum* in Mice Subjected to Middle Cerebral Artery Occlusion. *J. of Health Science*, 56(3), 296-303.
- [12] Ju H. Y. (1994). *Oyster mushroom cultivation*. Department of Plant Science, Nova Scotia Agricultural College, Truro, Canada.
- [13] Kalbarczyk J. (2004). Wpływ wybranych dodatków do podłoża na jakość owocników *Lentinula edodes* (Berg.) Sing. *Acta Sci. Pol., Hortorum Cultus*, 3(2), 189-196.
- [14] Kalbarczyk J., Radzki W. (2009). Uprawiane grzyby wyższe jako cenny składnik diety oraz źródło substancji aktywnych biologicznie. *Herba Polonica*, vol. 55, no. 4, 224-232.
- [15] Kang M., Kim Y., Bolormaa Z., Kim M., Seo G., Lee J. (2013). Characterization of an antihypertensive angiotensin I-converting enzyme inhibitory peptide from the edible mushroom *Hypsizygus marmoreus*. *BioMed research international*, Vol. 2013, 1-6.
- [16] Karmańska A. (2012). Skład chemiczny i wartość odżywcza – *buna shimeji* *H. tessalatus* i *soplówki jeżowatej* *H. erinaceus*. *Bromat. Chem. Toksykol.* XLV, 4, 1271-1275.

- [17] Kim H. (1995). Studies on artificial cultivation of *Ganoderma* species. Annual report. Chungnam Agricultural Research and Extension Service. 535-538.
- [18] Patel Y., Naraiian R., Singh V. (2012). Medicinal properties of *Pleurotus* species (oyster mushroom): a review. *World Journal of Fungal and Plant Biology* 3(1), 01-12.
- [19] Peng, J. T. (1996). Preliminary studies on the cultivation of *Pleurotus eryngii* (DC.: Fr.) Quel. on sawdust filled in polypropylene bags. *J. Agricultural Reaserch Of China*, 45, 388-392.
- [20] Rajewska J., Bałasińska B. (2004). Związki biologicznie aktywne zawarte w grzybach jadalnych i ich korzystny wpływ na zdrowie. *Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej*, tom 58, 352-357.
- [21] Royse, D. (1996). Yield stimulation of shiitake by millet supplementation of wood chip substrate. *Mushroom biology and mushroom products*. Penn State University Press, Pennsylvania, 277-283.
- [22] Siwulski M. (2005). Wpływ niektórych czynników na wzrost grzybni i plonowanie twardziaka jadalnego – *Lentinula edodes* (Berk.) Pegler. *Roczniki Akademii Rolniczej w Poznaniu. Rozprawy naukowe. Zeszyt 358*. Wyd. Akademii Rolniczej im. A. Cieszkowskiego w Poznaniu, s.83.
- [23] Siwulski K., Sas-Golak I. (red.). 2014. *Pieczarka Agaricus*. Gatunki, uprawa, właściwości prozdrowotne. Wyd. Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu, 50-77.
- [24] Siwulski M., Sobieralski K. (2004). *Uprawa grzybów jadalnych i leczniczych w warunkach naturalnych*. Wyd. Kurpisz, Poznań, s. 158.
- [25] Siwulski, M., Sobieralski, K. (2005). Influence of some growing substrate additives on the *Hericium erinaceus* (Bull. Fr.) Pers. yield. *Sodininkystė ir Daržininkystė*, 24(3), 250-253.
- [26] Siwulski, M., Sobieralski, K., Pawlak, R. (2006). Porównanie plonowania kilku odmian soplówki jeżowatej *Hericium erinaceus* (Bull.: Fr.) Pers. na podłożach z trocin różnych gatunków drzew liściastych. *Folia Horticulturae. Supplement*, 2.
- [27] Siwulski M., Sobieralski K., Sas-Golak I. (2014). Wartość odżywcza i prozdrowotna grzybów. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 1(92), 16-28.
- [28] Siwulski M., Sobieralski K., Wojniłowicz M. (2009). Comparison of mycelium growth and yielding of selected strains of *Hericium erinaceus* (Bull. Fr.) Pers. on sawdust substrates with the glucose addition. *Herba Polonica*, Vol. 55, No 3, 266-272.
- [29] Sobieralski K., Siwulski M., Lisiecka J., Sas-Golak I., Jasińska A., Nowak-Sowińska M. (2012). *Pleurotus eryngii* – mało znany, wartościowy gatunek bocznika. *Kosmos*, 61(4), 647-656.
- [30] Stamets P. (2000). *Growing gourmet and medicinal mushrooms*. Wyd. 3. Ten Speed Press, Berkeley, CA, 355-369.
- [31] Upadhyay R., Verma R., Singh S., Yadav M. (2003). Effect of organic nitrogen supplementation in *Pleurotus* species. National Research Centre for Mushroom, Chambaghat, Splan, India, *Mushworld*, 92.
- [32] Wang L., Hu X., Feng Z., Pan Y. (2009). Development of AFLP markers and phylogenetic analysis in *Hypsizygus marmoreus*. *J. Gen. Appl. Microbiol.*, 55, 9-17.
- [33] Wasser S. (2002). Medicinal mushrooms as a source of antitumor and immunomodulating polysaccharides. *Applied Microbiology and Biotechnology* 60, 258-274.
- [34] Wilga M. S. (2012). Soplówka jeżowata – antidotum na choroby Parkinsona i Alzheimerera [online]: <http://idziemy.nagrzyby.pl/index.php?artname=stories&artmid=content&id=6006> 24.12.2012 [dostęp: 12.07.2019].
- [35] Yamanaka K. (2011). Mushroom cultivation in Japan. *WSMBMP Bulletin*, 4, 1-10.
- [36] Ziombra M. (1998). Wpływ podłoża i pasteryzacji na plonowanie bocznika *Pleurotus eryngii* (FR.) Quel. *Roczniki AR*, Poznań 304, 373-376.

Metale Ziem Rzadkich – Ich Zasoby, Rynek oraz Produkcja

Lukasz Myćka¹, Martyna Potempa¹

¹Sieć Badawcza Łukasiewicz, adres email: lukasz.mycka@imn.lukasiewicz.gov.pl

²Sieć Badawcza Łukasiewicz, adres email: martyna.potempa@imn.lukasiewicz.gov.pl

Streszczenie

W artykule omówione zostały metale ziem rzadkich w kontekście ich zasobów naturalnych, rynku oraz ich wydobycia i produkcji. W pracy szczególnie skupiono się na aspektach geopolitycznych zawirowań powstających na rynku światowym tych surowców oraz na metodach ich produkcji.

Słowa kluczowe: Metale ziem rzadkich, HREE, LREE

Abstract

The article discusses rare earth metals in the context of their natural resources, the market and their extraction and production. The work focuses in particular on the geopolitical aspects of the turbulences arising on the global market for these raw materials and on the methods of their production.

Keywords: Rare earth metals, HREE, LREE

1. Wstęp

Metale ziem rzadkich nie są wcale tak rzadkie, jak sugerowałaby ich nazwa. Występują stosunkowo obficie w skorupie ziemskiej. Szacunkowe średnie ich stężenie w skorupie ziemskiej, wynosi od około 150 do 220 ppm i przewyższa wiele innych metali wydobywanych na skalę przemysłową, takich jak miedź, (55 ppm) czy też cynk (70 ppm). Do surowców tych zalicza się: lantanowce (lantan, cer prazeodym, neodym, promet, samar, europ, gadolin, terb, dysproz, holm, erb, tul, iterb, lutet), oraz skand i itr. Metale ziem rzadkich podzielić można na lekkie (LREE – light rare earth elements) oraz ciężkie (HREE – heavy rare earth elements). Umiejscowienie w układzie okresowym oraz podział metali ziem rzadkich przedstawia rys 1.1 [1], [2].

Ca	21 Sc skand 44,96	Ti
Sr	39 Y itr 88,91	Zr
Ba	57-71 lantanowce	Hf

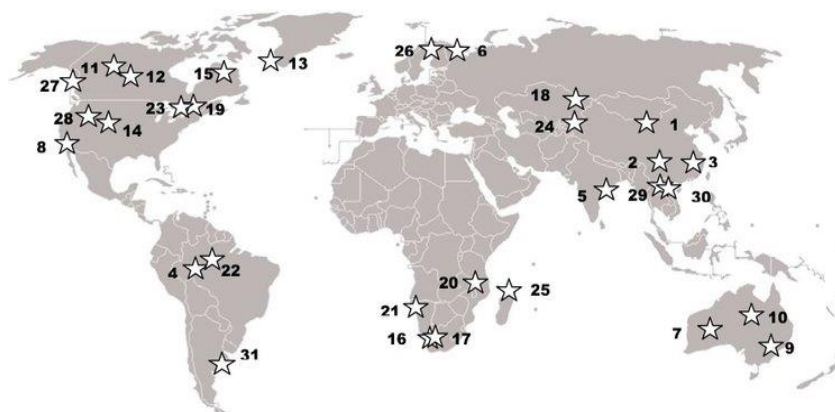
57 La lantan 138,9	58 Ce cer 140,1	59 Pr prazeodym 140,9	60 Nd neodym 144,2	61 Pm promet	62 Sm samar 150,4	63 Eu europ 152,0	64 Gd gadolin 157,3	65 Tb terb 158,9	66 Dy dysproz 162,5	67 Ho holm 164,9	68 Er erb 167,3	69 Tm tul 168,9	70 Yb iterb 173,1	71 Lu lutet 175,0
grupa cerowa							grupa itrowa							
grupa LREE							grupa HREE							

Rys.1 Podział i umiejscowienie pierwiastków ziem rzadkich w układzie okresowym pierwiastków [1].

Nazwa „metale ziem rzadkich” wynika z faktu ich bardzo dużego rozproszenia i trudności w znalezieniu złóż, cechujących się na tyle wysoką koncentracją, by ich wydobycie oraz produkcja były opłacalne. Problem stanowi również fakt, że metale te cechują się bardzo zbliżonymi własnościami chemicznymi, co stwarza kłopot w ich separacji. Dodatkowo, bardziej skoncentrowane złoża pierwiastków ziem rzadkich często zawierają pewne niewielkie ilości pierwiastków promieniotwórczych, takich jak U, Th czy też Ra, co może stwarzać dodatkowe niebezpieczeństwo dla zdrowia oraz środowiska podczas ich wydobycia [3].

2. Zasoby metali ziem rzadkich

Mapa na rys 2.1 przedstawia 30 największych znanych depozytów metali ziem rzadkich na świecie. Trzy największe pokłady znajdują się w Chinach. Względnie dużym potencjałem produkcyjnym cechuje się również Australia, Finlandia, Brazylia oraz Indie [4].



Rys. 4.1 Złoża metali ziem rzadkich na świecie [5]

W tabeli 1 przedstawione zostały zasoby metali ziem rzadkich według danych z 2013 r [11].

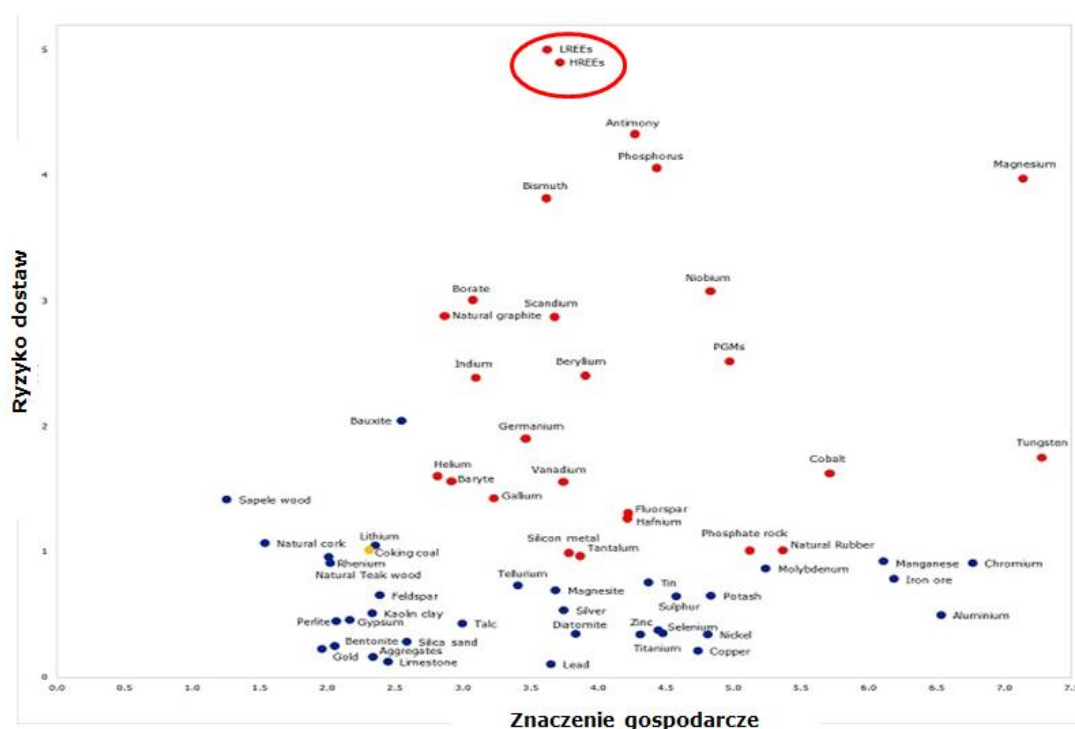
Tab. 2.1 Zasoby tlenków metali ziem rzadkich w poszczególnych krajach [1]

Kraj	Zasoby [Mg tlenków metali ziem rzadkich]
Chiny	55 000 000
Brazylia	22 000 000
USA	13 000 000
Indie	3 100 000
Australia	21 00 000
Malezja	30 000
Pozostałe	41 000 000
Zbiorczo	140 000 000

Również w Polsce występują minerały metali ziem rzadkich, jednak ich zawartość jest bardzo niska i na dzień dzisiejszy nie cechują się one potencjałem eksploatacyjnym. Znajdują się one w okolicach Szklarskiej Poręby, Bogatyni, Białogostoku, a także w piaskach Bałtyku [6], [7].

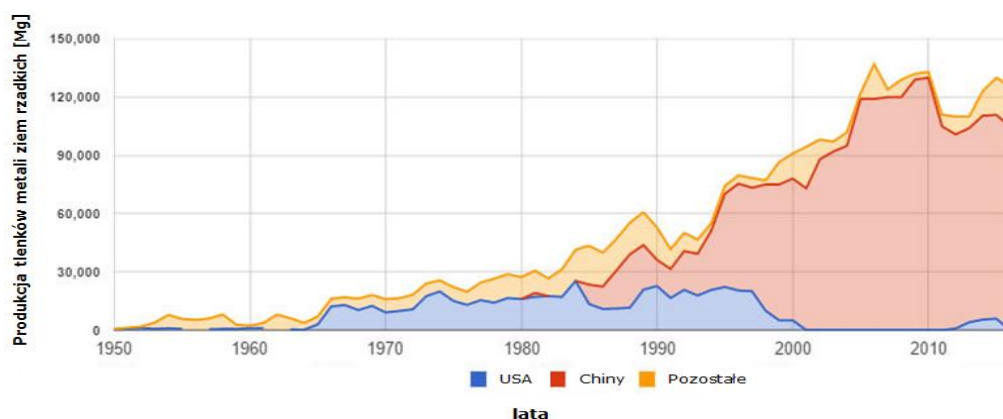
3. Zapotrzebowanie oraz rynek metali ziem rzadkich

Przed rokiem 1965 właściwie nie stwierdzono zapotrzebowania na pierwiastki ziem rzadkich. Większość tych surowców była wówczas produkowana ze złóż siarczanowych w Indiach i Brazylii. W latach 50 ubiegłego stulecia wiodącym producentem metali ziem rzadkich była RPA, posiadająca pewne zasoby rzadkiego monacytu, czyli minerału zawierającego takie lantanowce, jak Nd, La, czy też Ce. Równocześnie w USA, kalifornijska kopalnia „Mountain Pass”, wytwarzała niewielkie ilości tlenków metali ziem rzadkich z węglanu prekambryjskiego. Pierwsze realne zainteresowanie lantanowcami na rynku przypadło na połowę lat sześćdziesiątych XX wieku. Wynikało ono z pojawienia się pierwszych telewizorów kolorowych, do których produkcji niezbędne były metale ziem rzadkich. W konsekwencji rozwoju telewizji kolorowej, USA stało się niemalże monopolistą w produkcji tych surowców i ich związków. Dominacja USA trwała tylko do połowy lat osiemdziesiątych ubiegłego wieku, kiedy to produkcję tych metali ziem rzadkich rozpoczęły Chiny, które już po 1990 roku stały się ich wiodącym producentem. Polityka sprzedaży pierwiastków ziem rzadkich przez Chiny po bardzo niskich cenach, doprowadziła do zupełnego wstrzymania produkcji w USA, a także zmniejszenia produkcji w innych krajach. Równocześnie światowy popyt na metale ziem rzadkich wzrastał bardzo gwałtownie, ze względu na pojawianie się coraz to nowszych zastosowań tych surowców w różnych dziedzinach przemysłu. W 2010 roku Chiny wprowadziły embargo, co spowodowało kolosalny wzrost cen lantanowców, oraz obudziło ryzyko potencjalnego zastoju technologicznego. Obecnie na podstawie europejskich raportów krytyczności surowców pierwiastki ziem rzadkich klasyfikowane są w kategorii surowca krytycznego (rys. 3.1) [8], [9], [10].



Rys. 3.1 Krytyczność surowców według UE [11]

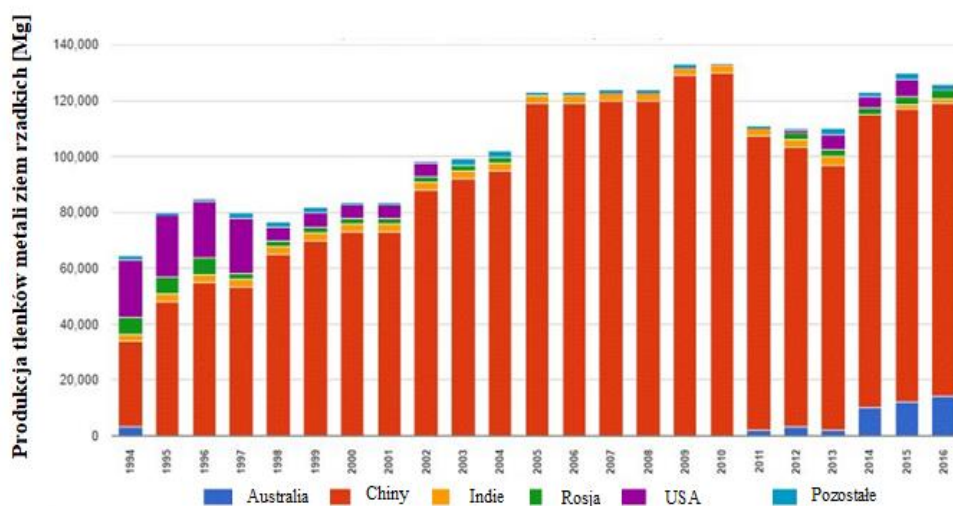
Należy także podkreślić, że Chiny obecnie są nie tylko największym na świecie producentem pierwiastków ziem rzadkich, ale przede wszystkim są ich dominującym konsumentem. Znacząca część pierwiastków ziem rzadkich jest zużywana podczas produkcji sprzętów elektronicznych na rynek rodzimy oraz eksport. Kolejnymi największymi konsumentami są obecnie Japonia oraz USA, ale nadal dominacja Chin na rynku metali ziem rzadkich jest znacząca. W 2010 roku, 95 % światowej produkcji tych surowców znajdowało się właśnie w chińskich rękach. Obecnie Chiny prowadzą wykup kopalni znajdujących się w innych krajach świata, np. w Australii czy też Zimbabwie. Na rysunku 3.2 przedstawiono historię światowej produkcji pierwiastków ziem rzadkich, w latach 1950 – 2016 [8], [12].



Rys 3.2 Produkcji tlenków metali ziem rzadkich na świecie na przestrzeni lat 1950 -2010 [8]

Można wyraźnie zauważyć moment wejścia USA na rynek, przypadający na połowę lat sześćdziesiątych XX wieku. Ewidentnie widać również, przerwana przez Chiny dominację produkcyjną USA, w późnych latach osiemdziesiątych oraz na początku lat 90' ubiegłego wieku. W 2010 roku Chiny mające niemalże monopol na handel metalami ziem rzadkich wprowadziły wspomniane wcześniej embargo, co w efekcie spowodowało wzrost cen nawet o 1000 % w przypadku Nd. Sytuacja ta zainicjowała wznowienie produkcji w Stanach Zjednoczonych, Australii, Rosji, Tajlandii, Malezji i innych krajach. W 2002 roku produkcja metali ziem rzadkich w Stanach Zjednoczonych ustała, ponieważ jedyna kopalnia została poddana konserwacji. Jednak od 2012 roku w związku z rosnącym popytem oraz wysokimi cenami metali ziem rzadkich, „Mountain Pass” wznowiła swoją działalność i jeszcze tego samego roku dostarczyła blisko 800 Mg, a w kolejnym 2013 roku, już 4000 Mg tlenków metali ziem rzadkich [8], [12].

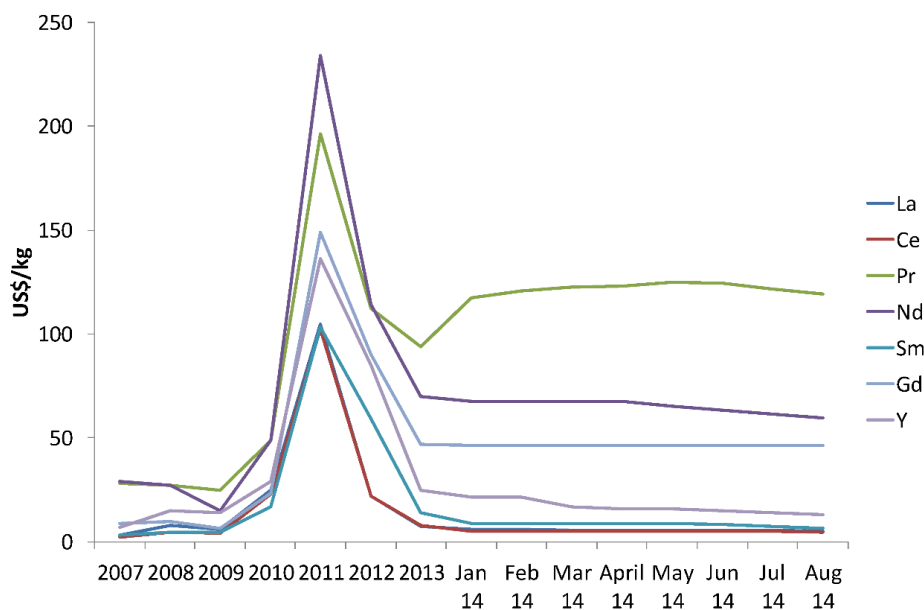
Na rys 3.3 zilustrowano produkcję oraz głównych producentów, tlenków metali ziem rzadkich (przy ogromnej dominacji Chin) na przestrzeni od 1994 do 2016 roku [8].



Rys. 3.3. Produkcja tlenków metali ziem rzadkich na przestrzeni lat 1994 - 2016 [8]

Ceny metali ziem rzadkich w ogólnym bilansie stale rosną, a prognozy w dalszym ciągu sugerują kontynuację tego zjawiska. Na rys 3.4 przedstawiony jest wykres, który obrazuje zmiany cen niektórych pierwiastków ziem rzadkich (w tym również neodymu) na przestrzeni lat 2007 - 2014. Na wykresie można zaobserwować wzrost cen

surowców w 2010 r, po kryzysie, który spowodowała monopolistyczna polityka Chin, następnie ceny spadły, ale nie osiągnęły poziomu sprzed embarga. Cena neodymu z 2007 roku wzrosła z około 30 USD/kg do blisko 250 USD/kg, w 2011 spadła do około 80 USD/kg, i kolejno do około 60 USD/kg w 2014 [1].

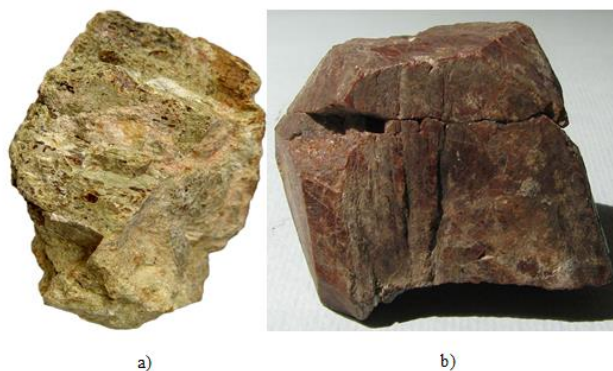


Rys. 3.4 Ceny niektórych metali ziem rzadkich na przestrzeni lat 2007 – 2014 [13]

W przypadku pierwiastków ziem rzadkich, czas konieczny od nabycia złoża do rozpoczęcia produkcji może wynosić kilka lat, lub dłużej. W sytuacji, gdy jeden kraj kontroluje prawie całą produkcję i podejmuje decyzję o zaprzestaniu eksportu surowców, cała podaż towaru może zostać szybko odcięta. W przypadku, gdy rozpoczęcie wydobywania i produkcji metali ziem rzadkich jest procesem długotrwałym, może dojść do znaczącego zastoju gospodarki. Jednocześnie popyt na metale ziem rzadkich prawdopodobnie będzie ciągle rósł. Dużą szansą na zabezpieczenie się przed nieprzewidywalnym działaniem Chin może być otwieranie nowych kopalni, a także recykling urządzeń zużytych, bądź też znalezienie surowców zastępczych [8].

4. Wydobycie i produkcja metali ziem rzadkich

Dwoma najbardziej istotnymi źródłami metali ziem rzadkich są batnaesyt (95%) i monacyt (rys. 4.1). Minerale te wydobywa się w kopalniach odkrywkowych (Rys. 8). Uzyskiwanie koncentratu metali ziem rzadkich jest niezwykle trudne i złożone. Proces ekstrakcji tych surowców rozpoczyna się od ich wydobywania przy pomocy klasycznych metod górniczych, a następnie w wyniku dalszego przetwórstwa, uzyskuje się rozdrobniony materiał [14], [15].



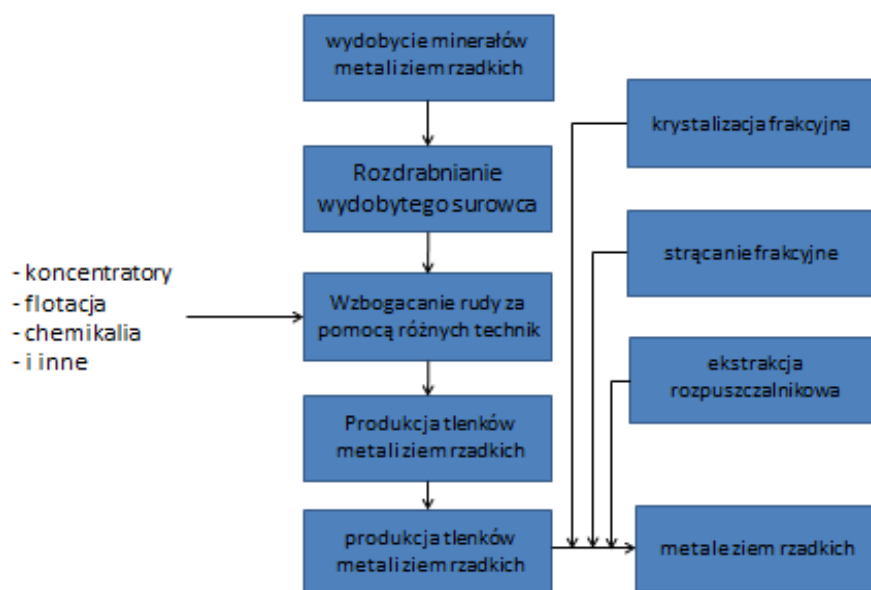
Rys. 4.1. Główne minerały REE: a) Batnaesyt [16], b) Monacyt [17]



Rys 4.2. Kopalnia odkrywkowa pierwiastków ziem rzadkich [18]

Pierwszym z etapów przetwórstwa, jest rozdrabnianie wydobytego surowca, mające na celu separację skały płonnej od części mineralońskiej. Rozdrabnianie przeprowadza się za pomocą urządzeń, takich jak kruszarki szczękowe i stożkowe, czy też młyny młotkowe, walcowe oraz stożkowe. Wstępnie rozdrobniony surowiec poddaje się mieleniu przy użyciu cylindrycznych młynów bębnowych. Następnie rozdrobniony materiał poddawany jest wzbogacaniu poprzez flotację, a kolejno ługowaniu za pomocą HCl, co pozwala uzyskać koncentrację na poziomie około 70 % [14], [15].

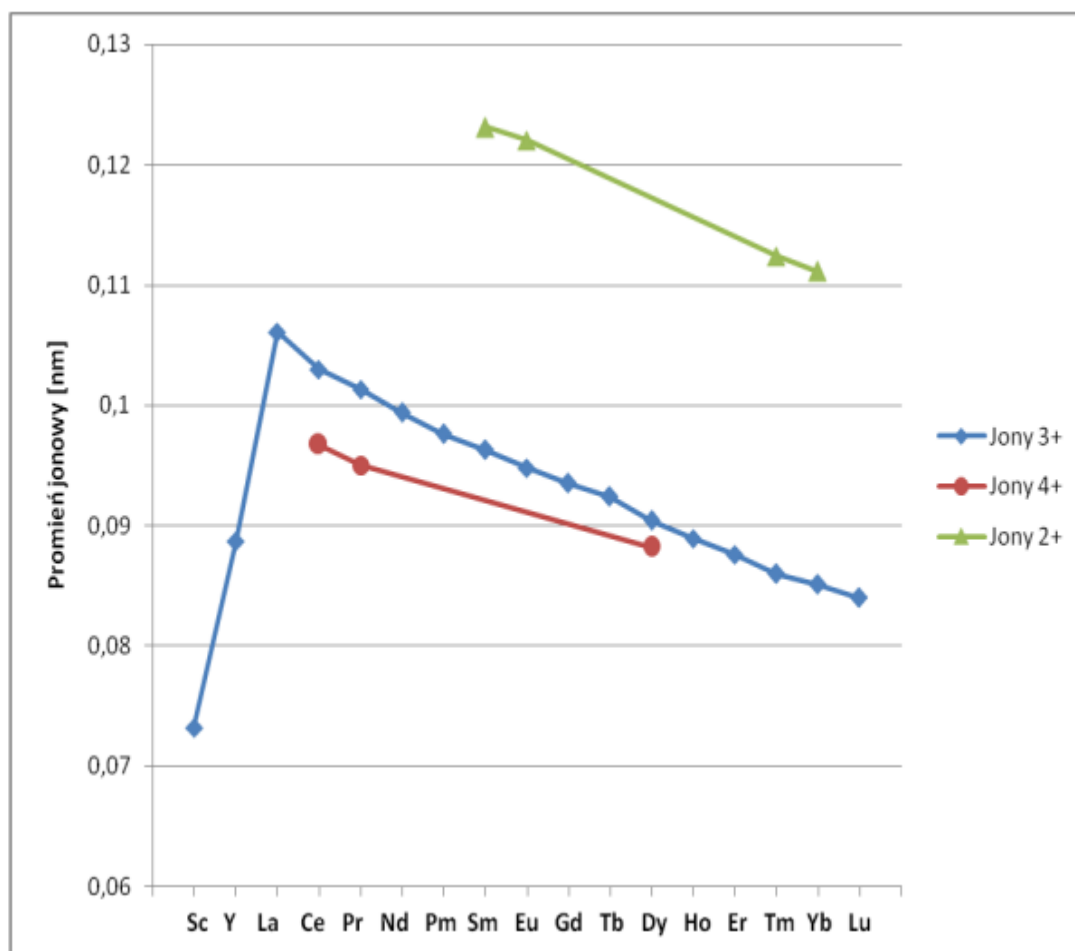
Inne metody produkcji koncentratów opierają się na zastosowaniu technik grawitacyjnych oraz koncentratorów spiralnych, osadzarek, czy też koncentratorów stożkowych. Zastosowanie w produkcji koncentratów znajdują również metody magnetycznej i elektrostatycznej separacji, a także roztworzenie w gorących i stężonych kwasach oraz ekstrakcja z wykorzystaniem stężonej zasady sodowej. Z uzyskanego koncentratu produkuje się z reguły tlenki metali ziem rzadkich, które to mogą być w dalszych etapach przerabiane na czyste metale, bądź też inne związki. Ogólny schemat produkcji metali ziem rzadkich wraz z metodami separacji tlenków metali ziem rzadkich przedstawiony został na rys 4.3 [14], [15].



Rys 4.3. Schemat produkcji metali ziem rzadkich [15]

Ze względu na niską koncentrację metali, do pozyskania zadowalających ilości koncentratów, konieczne jest przetworzenia bardzo dużych ilości rud, co niestety nie jest obojętne dla środowiska naturalnego. Dodatkowo problem stanowią znaczne ilości odpadów, które powstają w wyniku skomplikowanego przetwórstwa rud [14].

Największym wyzwaniem w produkcji metali ziem rzadkich jest ich separacja. Wynika to z faktu, iż znacząca część tych pierwiastków cechuje się bardzo zbliżonymi do siebie własnościami chemicznymi. Przykładowo, lantanowce stanowiące większą część metali ziem rzadkich, charakteryzuje zmniejszanie się promieni jonów wraz ze wzrostem liczny atomowej (rys. 4.4). Generalnie wielkość promieni jonów wpływa na własności chemiczne, takie jak rozpuszczalność, czy też zasadowość. Jednakże różnice w promieniach jonów lantanowców są niewielkie, co powoduje, że własności wszystkich lantanowców są niemalże identyczne [15].



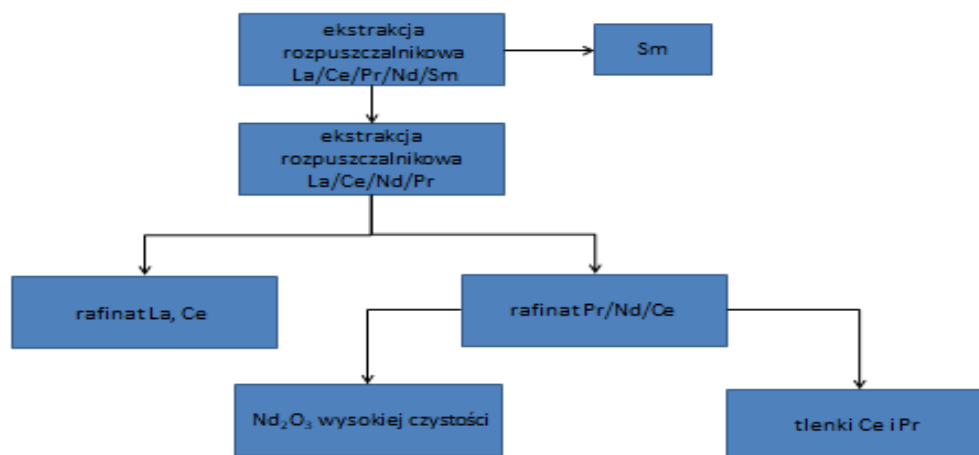
Rys. 4.4. Różnica w promieniach jonów metali ziem rzadkich [15]

Opisane własności metali ziem rzadkich sprawiają, że ich separacja na skalę przemysłową jest przeprowadzana za pomocą wieloetapowych procesów, cechujących się wysokim skomplikowaniem. Takich etapów może być od kilkuset (proces firmy Neo Performance Materials) do tysiąca (proces firmy Solvay). Istnieje szereg metod, które pozwalają na przeprowadzenie skutecznej separacji metali ziem rzadkich. Przykładami są [15] [19]:

- Krystalizacja frakcyjna - metoda polega na procesie konwertowania związków metali ziem rzadkich do azotanów i kolejno ich krystalizacji. Jej wadą jest uzyskiwanie produktów o względnie niskiej czystości.

- Strącanie frakcyjne – metoda, która nie pozwala na odseparowanie poszczególnych pierwiastków, jest jednak stosowana do dzielenia pierwiastków ziem rzadkich na grupy. Wykorzystanie jej pozwala na uzyskanie mieszaniny chlorków metali ziem rzadkich. Poprzez zastosowanie elektrolizy stopionych chlorków, możliwe jest uzyskanie mieszaniny metali ziem rzadkich w postaci stopu tzw. miszmetal.
- Ekstrakcja rozpuszczalnikowa – metoda polegająca na zastosowaniu minimum dwóch substancji organicznych, gdzie jedna stanowi ekstrahent, a druga rozpuszczalnik. Proces ekstrakcji rozpuszczalnikowej podzielić można na etapy: wstępnej neutralizacji roztworu zawierającego jony metali ziem rzadkich, ekstrakcji danego pierwiastka w wyniku dodania odpowiedniego związku, płukanie kwasem fazy organicznej, mające na celu oczyszczenia i na końcu przeprowadzenie kationów metali ziem rzadkich do roztworu wodnego.

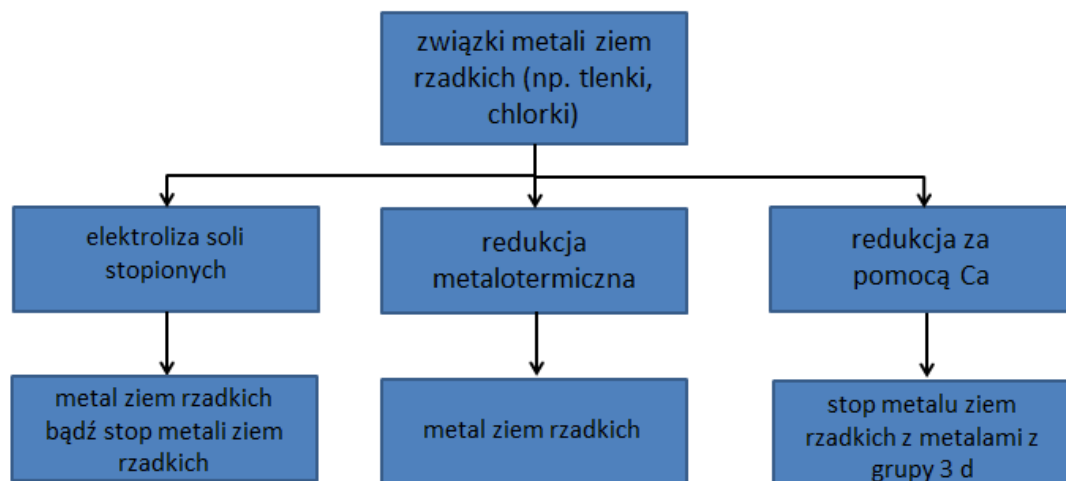
Obecnie najbardziej powszechną metodą, jest proces separacji oparty na ekstrakcji rozpuszczalnikowej (ogólnie przedstawiona na rys 4.5), ze względu na możliwość uzyskanie przy jej zastosowaniu produktów cechujących się bardzo wysokim poziomem czystości [15].



Rys. 4.6 Schemat procesu ekstrakcji rozpuszczalnikowej [20]

W celu wytworzenia ze związków metali ziem rzadkich czystych metali bądź też stopów, stosuje się procesy (rys. 4.6) takie jak [1]:

- Elektroliza soli stopionych (stopy Ce, Nd, La). W wyniku procesu roztopione związki metali ziem rzadkich (chlorki, albo fosforany) redukują się na katodzie w postaci stopionego metalu.
- Metoda metalotermiczna, która opiera się na redukcji soli metali ziem rzadkich metalami o właściwościach redukcyjnych takich jak np. metale alkaliczne, magnez, aluminium. Proces prowadzony jest w zamkniętym reaktorze w temperaturze bliskiej 1300 °C.
- Redukcja za pomocą wapnia, która jest wykorzystywana do produkcji stopów metali ziem rzadkich z metalami przejściowymi z grupy 3d. Metoda polega na redukcji w tym samym czasie tlenków metali ziem rzadkich oraz tlenków metali z grupy 3d. Proces prowadzi się w 1000 °C. Uzyskane w ten sposób stopy poddawane są jeszcze szeregowi zabiegów mających na celu usunięcie z nich zanieczyszczeń.



Rys. 4.7 Schemat wytwarzania metali ziem rzadkich

5. Podsumowanie

Metale ziem rzadkich stanowią bardzo cenne i ważne surowce. Obecny przemysł w dużej mierze opiera się na nowoczesnych technologiach, do których wytworzenia niezbędne są opisane w artykule metale. Ich niedobór stanowić może poważny problem dla gospodarki wielu krajów cechujących się wysokim zaawansowaniem technologicznym. W związku z powyższym niezbędne wydają się realizowanie działań dążących do możliwie jak największego uniezależnienia się od dostawców metali ziem rzadkich państw starego kontynentu, a w szczególności państw UE. Sposobem na osiągnięcie takiego celu może być poszukiwanie i eksploatacja nowych źródeł oraz przede wszystkim recykling odpadów zawierających w sobie te strategiczne i krytyczne surowce.

Literatura

- [1] Paulo A., Krzak M.; *Metale Rzadkie*, Wydawnictwa AGH, Kraków 2015[2] Long, Keith R.; Van Gosen, Bradley S.; Foley, Nora K.; Cordier, Daniel J.;
- [2] *The Principal Rare Earth Elements Deposits of the United States - A Summary of Domestic Deposits and a Global Perspective*, U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2010-5220, 2010, str. 96 <http://metaleziemrzadkich.pl/>
- [3] Gambogi J.; *Rare Earths*, United States Geological Survey, Minerals, Yearbook, 2011
- [4] <https://amp.businessinsider.com/images/4d74e4a14bd7c89e42040000-750-339.jpg>
- [5] Kowalczyk, J., Mazanek C.; *Metale ziem rzadkich i ich związki*, WNT, Warszawa, 1989
- [6] Kulczycka J., Radwanek-Bąk B.; *Bezpieczeństwo podaży surowców nieenergetycznych i ich znaczenie w rozwoju gospodarki Unii Europejskiej i Polski*, Galwas B., Wyżnikowski B., red., Warszawa, 2014
- [7] <https://geology.com/articles/rare-earth-elements/>
- [8] Commission staff working document; *Report on Critical Raw Materials and the Circular Economy*, Brussels, 2018
- [9] Council on Foreign Relations Energy Report.; *Rare Earth Elements and National Security*, 2014
- [10] http://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical_pl
- [11] Gambogi J.; *Rare Earths*, USGS Mineral Commodity Summaries, Mining Engineering 2013, str. 78 - 81

- [12] http://www.mdpi.com/resources/resources-03-00614/article_deploy/html/images/resources-03-00614-g003.png
- [13] <http://metaleziemrzadkich.pl/wydobycie.php>
- [14] Gronek S., Łęczycki K.; Metale ziem rzadkich i ich znaczenie dla gospodarki oraz bezpieczeństwa, Instytut techniczny wojsk lotniczych, 2017
- [15] https://en.wikipedia.org/wiki/Bastn%C3%A4site#/media/File:Bastnaesit_Burundi.jpg
- [16] https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/6/61/Monazite__Rostadheia%2C_Iceland%2C_Norvegia_01.jpg/240px-Monazite_-_Rostadheia%2C_Iceland%2C_Norvegia_01.jpg
- [17] <http://www.northernminer.com/wp-content/uploads/2015/07/1003689972-1003691087-700x437.jpg>
- [18] Paju J., Hatch G., Rare-Earth Separation, Purification, Metal and Alloy Making, Science and Technology Organization, 2017
- [19] https://www.researchgate.net/profile/David_Dreisinger/publication/259134005/figure/fig4/AS:269533004955676@1441273084919/Simplified-flowsheet-for-solvent-extraction-process-for-producing-low-cost-permanent.png

Zanieczyszczenia ‘nowej generacji’ – identyfikacja i wpływ na środowisko oraz ich losy w oczyszczalni ścieków

Wioleta Bolesta^{1,2}, Marcin Głodniok³, Katarzyna Styszko⁴

¹AGH im. Stanisława Staszica, adres email: bolesta@agh.edu.pl,

²Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji Żory Sp. z o.o.

³Główny Instytut Górnictwa w Katowicach, adres email: mglodniok@gig.eu

⁴AGH im. Stanisława Staszica, adres email: styszko@agh.edu.pl

Streszczenie

Oczyszczanie ścieków polega na usunięciu wielu substancji znajdujących się w ściekach tak, by odprowadzane ścieki były pozbawione pierwiastków biogennych, zawiesiny czy związków organicznych. Ich skład nie może zanieczyszczać i zakłócać środowiska naturalnego. Oddziaływanie eksploatowanej oczyszczalni ścieków na organizmy żywe powinno ograniczone do minimum, stąd troska o przestrzeganie wymagań dotyczących jakości ścieków oczyszczonych. W ostatnim czasie wykrywa się w nieczystościach płynnych dopływających do oczyszczalni szeroką grupę związków nazywaną ‘zanieczyszczeniami nowej generacji’. Zalicza się do nich w głównej mierze farmaceutyki i ich pochodne, środki pielęgnacji osobistej (ang. Pharmaceuticals and Personal Care Products – PPCPs) oraz inne związki takie jak: kofeina, środki odurzające czy bisfenol A. Badania tych związków wykazały, że część tych związków ulega rozkładowi podczas oczyszczania ścieków, np. ketoprofen. Związki o charakterze hydrofobowym i zasadowym adsorbują się na kłaczkach osadu czynnego (np. środki hormonalne) i wykrywane są w ustabilizowanym osadzie ściekowym, powstałym jako produkt odpadowy. Natomiast hydrofilowe związki o charakterze kwasowym pozostaną w fazie ciekłej ścieków i jeśli nie zostaną rozłożone, to trafią do środowiska wraz z ściekami oczyszczonymi. Tym samym powstała wątpliwość, jaki wpływ na organizmy żywe mają zanieczyszczenia nowej generacji. Badania mówią, iż takie związki oddziałują negatywnie na organizmy wodne takie jak rozwielitki czy pstrąg tęczowy. Innym aspektem jest wywoływanie efektu lekooporności mikroorganizmów, na skutek przedostawania się antybiotyków. Niniejsza praca ma na celu usystematyzowanie informacji o wpływie zanieczyszczeń nowej generacji na środowisko naturalne oraz zestawienie proponowanych metod ich usuwania ze ścieków.

Słowa kluczowe: emerging contaminants, farmaceutyki, mikrozanieczyszczenia

Abstract

Wastewater treatment is the removal of many substances in the wastewater so that the discharged wastewater is free of biogenic elements, suspended solids or organic compounds. Their composition can't pollute and disturb the natural environment. In order to minimize the impact of treated wastewater on living organisms, the quality requirements of the treated wastewater should be followed. Recently, a wide group of compounds called 'new generation pollutants' or 'emerging contaminants' have been detected in the liquid wastes flowing into the treatment plant. They include mainly pharmaceuticals and their derivatives, Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) and other compounds such as: caffeine, narcotic drugs and bisphenol A. Research on these compounds has shown that some of these compounds are subject to degradation in waste water treatment, e.g. ketoprofen. Hydrophobic and alkaline compounds are adsorbed on activated sludge flocs (e.g. hormonal agents) and are detected in stabilized sludge, formed as a waste product. On the other hand, hydrophilic acidic compounds will remain in the liquid phase of wastewater and, if not decomposed, they will end up in the environment along with treated wastewater. Thus, the question is, what is the impact of new generation pollutants on living organisms. Research says that such compounds have a negative effect on aquatic organisms such as daphnia and rainbow trout. Another aspect is the induction of the drug resistance effect of microorganisms due to the ingress of antibiotics. This paper aims to systematize information on the impact of new generation pollutants on the natural environment and to present the proposed methods of their removal from wastewater.

Keywords: emerging contaminants, pharmaceuticals, micropollutants

1. Wstęp

Proces oczyszczania ścieków jest stosunkowo dobrze poznany. Większość oczyszczalni ścieków, zarządzana przez specjalistów w sposób racjonalny, spełnia restrykcyjne normy postawione w pozwoleniu wodnoprawnym na odprowadzanie ścieków oczyszczonych do wód lub do ziemi. Najczęściej oczyszczanie zanieczyszczeń ciekłych polega na usunięciu części stałych podczas oczyszczania mechanicznego, po czym następuje oczyszczanie biologiczne, z wykorzystaniem mikroorganizmów. W procesie defosfatacji, nityfikacji i denityfikacji usuwane są pierwiastki biogenne. Zdarza się, że oczyszczanie wymaga dodatkowego wsparcia w postaci zastosowania środków chemicznych, wspomagających np. wtórne usuwanie fosforu. Odkąd poznano wpływ pierwiastków biogenych i innych zanieczyszczeń występujących w dużych ilościach w ściekach komunalnych, na środowisko naturalne, poszukiwano skutecznych metod ich usuwania. Ostatecznie naśladowując naturalne procesy zachodzące w przyrodzie, wypracowano niezawodne mechanizmy usuwające niepożądane substancje. Reakcje te pozwalają niemalże w pełni zredukować zanieczyszczenia w ściekach oczyszczonych. Wzrastający poziom życia społeczeństwa, postępujący konsumpcjonizm i rozwój przemysłu farmaceutycznego powodują, że do ścieków bytowych wraz z naturalnymi nieczystościami trafiają substancje określane jako zanieczyszczenia 'nowej generacji'. To związki stosunkowo niedawno wprowadzone do badań środowiskowych. Co więcej, jak dotąd nie zostały też określone najwyższe dopuszczalne stężenia tych związków w ściekach oczyszczonych czy też w wodach przeznaczonych do spożycia.

2. Zanieczyszczenia 'nowej generacji'

Wśród zanieczyszczeń nowej generacji wyróżnia się kilka grup związków chemicznych. Większość z nich należy do farmaceutyków i ich pochodnych. Poza substancjami leczniczymi zalicza się również do nich związki pochodzące ze środków pielęgnacji osobistej (np. kosmetyki) oraz preparaty występujące w sprzętach codziennego użytku (np. bisfenol A).

Farmaceutyki i ich pozostałości stanowią jednak największe odsetek tzw. 'emerging contaminants'. Wynika to ze zwiększonego użycia środków farmaceutycznych przez społeczeństwo. Dostępność tych środków, potrzeba realizacji zawodowych i dyspozycyjności powoduje, że społeczeństwo samodzielnie podejmuje środki zaradcze, zaopatrując się w tzw. leki bez recepty. Efektem tego jest wzrost sprzedaży w 2017 roku tych farmaceutyków o 5,6 % porównując go z rokiem poprzednim [1]. Nabywcami środków farmakologicznych są przede wszystkim szpitale, ośrodki zdrowia i domy opieki całodobowej. Dodatkowo nadmiar zakupionych leków oraz leki przeterminowane bardzo często trafiają prosto do kanalizacji zamiast do specjalistycznej utylizacji. Z kolei spożyte leki zostają wydalone i trafiają do ścieków bytowych w różnej formie: od postaci niezmięnionej przez pochodne i pozostałości po ich rozkładzie. Już sam proces produkcji leków, który w sytuacji zwiększonej zachorowalności i zwiększonym popycie intensywnie przyspiesza, przyczynia się do powstawania odpadów zwiększonych z produkcją środków farmakologicznych. Inną grupę farmaceutyków stanowią leki stosowane w rolnictwie i hodowli zwierząt gospodarskich. Te również wraz z odchodami zwierząt dostają się do oczyszczalni ścieków.

Wszystkie te czynniki wpływają na skład ścieków trafiających na oczyszczalnię, która nie jest przystosowana do usuwania pozostałości farmaceutyków. Powstaje więc wątpliwość, jakie substancje docierają wraz ze ściekami surowymi, jakim reakcjom one ulegają oraz przede wszystkim, czy i w jakiej ilości opuszczają oczyszczalnię ścieków wraz z odpływem ścieków oczyszczonych. Odprowadzone ścieki dostają się do środowiska naturalnego poprzez wody płynące jak rzeki czy do gleb. Efektem tego jest nieunikniona możliwość przedostania się tych związków do organizmów żyjących w danym ekosystemie. Innym aspektem jest zamknięty obieg wody w przyrodzie. Na jego podstawie wnioskuje się, że substancje, które raz dostaną się do środowiska wodnego, dopóki nie ulegną rozkładowi, krążą cyklicznie w nim. To oznacza, że istnieje ryzyko, iż związki odprowadzone ze ściekami oczyszczonymi, mogą znajdować się w wodach uzdatnianych celem zbiorowego zaopatrywania ludności w wodę do spożycia. Jest więc oczywiste, że zanieczyszczenia nowej generacji mogą wpływać na organizmy żywe i naturalne procesy zachodzące w przyrodzie.

Inną kwestią jest fakt braku norm dla wymienionych składników. Jednakże problem środków farmakologicznych został już dostrzeżony przez Komisję Europejską. W dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady z 2013 roku w sprawie substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej zostało ujętych na tzw. liście obserwacyjnej substancji, które powinny być szczegółowo monitorowane. Wśród nich znalazły się: diklofenak, niesteroidowy lek przeciwzapalny oraz dwie substancje będące składnikiem środków antykoncepcyjnych: 17 β -estradiol oraz 17 α -etynyloestradiol [2, 3]. W 2018 roku Decyzją Wykonawczą Komisji (UE) 2018/840 na liście nadal znajdowały się pochodne związków hormonalnych oraz dołączony został estron [4]. Dwa lata później na watch list znalazły się antybiotyki takie jak sulfametoksazol i trimetoprim, lek antydepresyjny wenlafaksyna i jej metabolit O-demetylowenlafaksyna [5]. Z kolei, w 2019 roku w Komunikacie Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady i Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego ujęte zostało Strategiczne podejście Unii Europejskiej do substancji farmaceutycznych w środowisku. W dokumencie tym stwierdzono „obecność pozostałości kilku substancji farmaceutycznych w wodach powierzchniowych i gruntowych, glebach oraz tkankach zwierzęcych” w krajach całej UE [6]. Wśród działań zapobiegających skutkom oddziaływania farmaceutyków na środowisko naturalne jest m.in. inwestowanie w technologie oczyszczające ścieki z substancji farmakologicznych oraz ich monitoring w wodach powierzchniowych, glebach i ściekach oczyszczonych. Ponadto KE rekomenduje przeprowadzanie badań w kierunku ograniczania obecności farmaceutyków m.in. w osadach ściekowych, które mogą być użyte w gospodarce cyrkulacyjnej.

Wśród najczęściej stosowanych środków farmakologicznych, które wykrywano w ściekach surowych wyróżnia się następujące grupy (Tab. 1):

- niesteroidowe leki przeciwzapalne,
- antybiotyki,
- leki hipolipemiczne,
- środki hormonalne,
- leki β -adrenolityczne,
- leki psychotropowe

Tab. 1 Najczęściej wykrywane grupy farmaceutyków w ściekach [7].

GRUPY FARMACEUTYKÓW:					
NLPZ	Antybiotyki	Leki hipolipemiczne	Środki hormonalne	Leki β -adrenolityczne	Leki psychotropowe
diklofenak	trimeptoprim	kwasklofibrowy	estron	metoprolol	fluoksetyna
ibuprofen	makrolidy (erytromycyna)	bezafibrat	estradiol	atenolol	karbamazepina
kwaskwas acetylosalicylowy	sulfonamidy (sulfometoxazol)		etynyloestradiol	propranolol	
ketoprofen					
naproksen					

Związki zanieczyszczające środowisko rozpatrywane są w kontekście rozprzestrzeniania się w środowisku. Jedną z ważniejszych cech fizykochemicznych, którą charakteryzuje substancje zanieczyszczające ekosystemy jest ich lipofilowość, oznaczająca powinowactwo związku do fazy lipofilowej. Lipofilowość substancji określa się doświadczalnie poprzez wyznaczenie tzw. współczynnika podziału $\log K_{ow}$, oszacowując stosunek stężenie substancji w dwóch niemieszających się fazach, tj. oktanol/woda. Większa lipofilowość oznacza większą aktywność biologiczną w kontakcie z błonami biologicznymi. Efektem tych reakcji będzie efektywniejsza redukcja tych związków w ściekach dzięki ich zdolności do adsorbowania się na cząstkach stałych.

Istotne znaczenie będzie miał charakter kwasowy substancji, który będzie determinował zdolność do powinowactwa do fazy ciekłej (np. ibuprofen, diklofenak, ketoprofen). W przeciwieństwie do środków zasadowych (np. antybiotyki) łatwo adsorbujących się na osadach [8].

3. Losy 'emerging contaminants' w oczyszczalni ścieków

Rozpatrując przemiany, jakim będą podlegać analizowane związki, bez wątpienia należy wziąć pod uwagę wspomniane ich właściwości fizykochemiczne, gdyż w dużej mierze te cechy będą determinować efektywność rozkładu tych zanieczyszczeń podczas procesu oczyszczania ścieków.

Biorąc pod uwagę powyższe, należy się spodziewać zróżnicowanych efektów rozkładu tych substancji i ich pochodnych w procesie oczyszczania ścieków: od form zupełnie niezmiennych, przez ich pochodne i pozostałości aż po całkowity rozkład. Na podstawie właściwości fizykochemicznych oraz z przeprowadzonych badań wynika, że środki farmakologiczne mogą ulec następującym procesom [9]:

- I. mineralizacji na skutek rozpadu do CO₂ i H₂O w procesie;
- II. biologicznego oczyszczania ścieków z wykorzystaniem osadu czynnego,
- III. beztlenowej fermentacji osadu ściekowego;
- IV. adsorpcji na osadzie ściekowym.

Tym pierwszym mogą ulegać substancje polarne, których zdolności do sorpcji na cząstkach stałych są w wielu przypadkach niskie, dlatego jeśli nie ulegną degradacji w trakcie oczyszczania, pozostaną w fazie ciekłej i opuszczą układ wraz ze ściekami oczyszczonymi. Do związków nieulegających usunięciu z wykorzystaniem mikroorganizmów zalicza się np. kwas klofibrowy, metaprolol, karbamazepinę czy ibuprofen [10]. Diklofenak, niesteroidowy lek przeciwpalny również jest trudno usuwalny metodą osadu czynnego [11], dlatego tylko ok. 17% ulega rozkładowi [12]. Otrzymano również dość odmienne wyniki, według których diklofenak został zredukowany o 71% w stosunku do zawartości tego środka w ściekach surowych [13]. Inny środek przeciwpalny, ketoprofen jest usuwany metodą biologicznego oczyszczenia aż w 98 % [13].

Adsorpcji na osadzie ściekowym ulegają związki niepolarne i zasadowe, charakteryzujące się dużą hydrofobowością. Ich usuwanie ze ścieków surowych wiąże się głównie z sorpcją na cząstkach stałych. Wykazano, że związki będące składnikami środków hormonalnych dobrze adsorbują się na cząstkach osadu [7], co wynika z ich lipofilowości. Osadzając się na osadzie ściekowym, opuszczają środowisko wodne i tym samym nie trafiają wraz z ściekiem oczyszczonymi do środowiska naturalnego.

Oznacza to jednak, że związki te nie zostaną w pełni zdegradowane, a jedynie przejdą do fazy stałej. Rodzi się wątpliwość, jakie będą dalsze ich losy. Należy wziąć pod uwagę aspekt zagospodarowania osadów ściekowych. Obecnie wciąż popularną drogą gospodarowania osadami w Polsce jest zastosowanie w rolnictwie lub w rekultywacji terenów. Obiecującą możliwością jest produkcja nawozów organiczno-mineralnych z ustabilizowanych osadów ściekowych, a w dalszej perspektywie komercyjne ich rozpowszechnianie i stosowanie w uprawach. Takie rozwiązania zobowiązują do wnikliwej analizy obecności substancji toksycznych w osadach i powstałych z nich produktów również w kontekście zawartości 'zanieczyszczeń nowej generacji'.

4. Oddziaływanie na organizmy wodne

Jak wskazują badania obecność pozostałości leków w środowisku wodnym bezsprzecznie pozostawia ślad na rozwoju organizmów wodnych [20]. Diklofenak powoduje u pstrąga tęczowego uszkodzenie nerek i zmiany w skrzelach [14], a kwas salicyłowy zaburza rozrodczość u gatunków rozwielitki i wioślarki [15]. Środki hormonalne i ich pochodne wpływają na układ rozrodczy samców organizmów wodnych powodując u nich bezpłodność. Analizy oddziaływania hormonów żeńskich wskazują także na zahamowanie rozwoju zarodków, co może w przyszłości skutkować malejącą populacją danego gatunku [16]. Inne badania wykazały wprost utratę drugorzędowych cech płciowych samców ryb przez zaburzoną gospodarkę hormonalną, co doprowadza do feminizacji samców [17,18,19]. Kwas klofibrowy i fenofibrat wykazują silną toksyczność wobec drobnych organizmów wodnych takich jak rozwielitki, sinice czy bakterie [20]. Udowodniono, że antybiotyki krążące w środowisku wodnym spożyte wtórnie z wodą mogą zadziałać jak mikroszczepionka i w konsekwencji wywołać odporność na dany antybiotyk [21,22]. Karbamazepina wykazała z kolei hamujące działanie na rozwój alg zielonych i glonów [23].

5. Możliwości intensyfikacji usuwania

Biorąc pod uwagę powyższe, należy domniemywać, iż w niedalekiej przyszłości znajdzie konieczność wprowadzenie dodatkowego etapu oczyszczania ścieków, celem redukcji zanieczyszczeń nowej generacji. Nieuniknionym wydaje się również być określenie w przyszłości najwyższych dopuszczalnych stężeń tych związków w ściekach oczyszczonych wprowadzanych do środowiska czy też w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dlatego trwają już prace nad propozycjami metod ich usuwania ze ścieków i osadów, co jest tematem wielu prac badawczych.

Wśród nich proponuje się metody adsorpcyjne [24]. Obiecujące efekty uzyskano dla ibuprofenu, adsorbowanego na węglu aktywnym uzyskanym z korka [25], a zastosowanie tzw. sproszkowanego węgla aktywnego (PAC) pozwoliło na redukcję diklofenaku, karbamazepiny i trimetoprimu do 85% [26].

Zastosowanie fotokatalizy z wykorzystaniem fotokatalizatorów (np. TiO_2) prowadzi do rozkładu substancji jedynie z wytworzeniem CO_2 i H_2O oraz inne zw. nieorganiczne [27]. Pozytywne wyniki uzyskano dla diklofenaku [28]. Proponuje się również elektrokoagulację, polegającą na przeprowadzeniu elektrolizy z wytworzeniem wodoru, którego zadaniem jest zintensyfikowanie procesu flotacji skoagulowanych cząstek. [29]

Stosowanie membranowych reaktorów biologicznych (MBR – membrane biological reactors) zapewnia sorpcję zanieczyszczeń nowej generacji na membranach mikro- i ultrafiltracyjnych, intensyfikując ich absorpcję na kłaczkach osadu czynnego, podwyższając jego wiek i biomasę [30]

Beztlenowy rozkład substancji organicznej okazuje się być skuteczny w przypadku naproksenu i ketoprofenu, które redukowane nawet w ponad 80 % [31] lub nawet dla większości ‘emerging contaminants’ [32]. Prowadzi się jednak badania prowadzące do zintensyfikowania usuwania mikrozanieczyszczeń poprzez próbę zastosowania tzw. AnMBR (anaerobic membrane bioreactor) [32]. Efektywne ozonowanie zastosowane pod koniec oczyszczania ścieków skutecznie obniża zawartość środków hormonalnych i antybiotyków [33].

Okazuje się więc, że możliwości maksymalizacji rozkładu zanieczyszczeń ‘nowej generacji’ jest wiele, a ich skuteczność jest uzależniona od czynników takich jak np. hydrofobowość wynikająca z budowy chemicznej cząsteczki. Trudno jest zastosować jedną, skuteczną metodę dla wszystkich rodzajów mikrozanieczyszczeń. W tabeli 2. podjęto próbę zestawienia różnych grup farmaceutyków poddawanych nowoczesnym metodom ich oczyszczania. Badania takie wciąż trwają i nadal pozyskiwane są nowe dane, a stosowane metody udoskonalane celem wypracowania efektywnej metody o jak najszerszym spektrum skuteczności.

Tab. 2. Możliwości usuwania niektórych farmaceutyków z uwzględnieniem powinowactwa substancji do fazy stałej.

Grupa substancji	Substancja	Powinowactwo do fazy stałej	Rozkład	Brak rozkładu
NLPZ	diklofenak	ma adsorpcja na osadach [11]	UV/ H_2O_2 usunięty niemal w 100%; usunięty techniką MBR w 72% [34]; usunięty dzięki PAC w 85% [26]	trudno usuwalny metodą osadu czynnego [11,37] odporny na procesy fotolizy [35]
	ibuprofen	niewielki stopień adsorpcji na osadzie czynnym [10]	adsorpcja na węglu aktywnym [25]	trudno usuwalny metodą osadu czynnego [10]
	naproksen		rozkład dzięki MBR [30] wyeliminowany z osadów w 80 % w procesie metanowej fermentacji termofilowej [37]	
	ketoprofen		usunięty metodą osadu czynnego w 100% [13] rozkład dzięki MBR [30]	

Antybiotyki	erytromycyna	adsorbowane na osadach [7]	degradacja fotokatalityczna na poziomie 98% [36]	
	trimetoprim	sorbowane na osadach [7]	degradacja fotokatalityczna na poziomie 98% [36] redukcja za pomocą PAC w 85% [26]	
	sulfametoxazol	adsorbowane na osadach [7]	degradacja fotokatalityczna na poziomie 98% [36]	
Leki hipolipemiczne	kwasklofibrowy		ęty metodą MBR w 72% [30]	odporny na proces fotodegradacji; trudno usuwalny metodą osadu czynnego [37]
	bezafibrat		ęty metodą MBR w 80% [30]	
Leki hormonalne	estron	lipofilowy; dobrze adsorbowany na osadach dennych [20,22]	ozonowanie [33]	
	estradiol			
	etynyloestradiol			
B - blokery	metaprolol		lacja UV/TiO ₂ [27]	brak eliminacji metodą osadu czynnego [37]
	atenolol			
	propanolol			
Leki psychotropowe	karbamazepima		odporna na proces fotolizy [35] redukcja za pomocą PAC w 85% [26]	brak eliminacji metodą osadu czynnego [11]

6. Podsumowanie

Intensywny, konsumencki tryb życia współczesnego społeczeństwa objawia się pośrednio w jakości i ilości dopływających ścieków do oczyszczalni. Skutkuje to obecnością zanieczyszczeń nowej generacji, słabo zidentyfikowanych i nie usuwanych w procesie oczyszczania. Chociaż jak dotąd nie sprecyzowano norm dla ilości PPCPs, to jednak domniemywa się, że jest to kwestią czasu i już teraz należy przyrzeć się możliwościom redukcji tych związków, by nie dopuszczać do przedostawania się ich do środowiska. Toksyczność tych związków wobec mikroorganizmów, drobnych organizmów wodnych i ryb została już potwierdzona. Jeśli nie zostaną dokonane żadne zmiany technologiczne w procesie oczyszczania ścieków w celu eliminacji tych związków, należy spodziewać się wzrastających stężeń farmaceutyków w środowisku wodnym. Rozwiązania takie jak MBR, ozonowanie czy zwiększona absorpcja przynoszą pożądane efekty redukcyjne. Problemem jednak jest spora różnorodność fizykochemiczna mikrozanieczyszczeń i wysoki koszt wymienionych technologii. Dodatkową trudnością są niejednoznaczne wyniki badań. Należy więc w pierwszej kolejności opracować dokładną i precyzyjną metodykę, i na podstawie jej wyników opierać prowadzone testy. Jak wykazały dotychczasowe badania, trudno jest wybrać wspólną technikę redukującą wszystkie 'zanieczyszczenia nowej generacji', a symultaniczne wprowadzenie wielu metod byłoby kosztowne. Pozostaje aspekt wybrania skutecznej metody do właściwych związków i takiego zaprojektowania linii oczyszczającej, by koszty jej eksploatacji były jak najniższe.

Podziękowanie

Badania zostały częściowo sfinansowane z grantu AGH 16.16.210.476 Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Literatura

-
- [1] IQVIA. Rynek farmaceutyczny w 2017 roku. Warszawa, 2018.
- [2] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2013/39/UE z dnia 12 sierpnia 2013 r. zmieniająca dyrektywy 2000/60/WE i 2008/105/WE w zakresie substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej
- [3] Decyzja Wykonawcza Komisji (UE) 2015/495 z dnia 20 marca 2015 r. ustanawiająca listę obserwacyjną substancji do celów monitorowania obejmującego całą Unię w zakresie polityki wodnej na podstawie dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/105/WE
- [4] Decyzja Wykonawcza Komisji (UE) 2018/840 z dnia 5 czerwca 2018 r. ustanawiająca listę obserwacyjną substancji do celów monitorowania obejmującego całą Unię w zakresie polityki wodnej na podstawie dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/105/WE i uchylająca decyzję wykonawczą Komisji (UE) 2015/495
- [5] Decyzja Wykonawcza Komisji (UE) 2020/1161 z dnia 4 sierpnia 2020 r. ustanawiająca listę obserwacyjną substancji do celów monitorowania obejmującego całą Unię w zakresie polityki wodnej na podstawie dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/105/WE
- [6] Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady i Europejskiego Komitetu EkonomicznoSpołecznego.
- [7] COM(2019) 128 final, Bruksela 2019.
- [8] A. Nikolaou, S. Meric, D. Fatta, Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 387, 2007.
- [9] K. Nosek, K. Styszko, J. Gołaś, Combined method of solid-phase extraction and GC-MS for determination of acidic, neutral and basic pharmaceuticals in wastewater (Poland), *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 94(10), 2014.
- [10] Wasik-Kot, J. Dębska, J. Namieśnik, Pozostałości środków farmaceutycznych w środowisku – przemiany, stężenia, oznaczenia. *Chemia i Inżynieria Ekologiczna* 10 (8), 2003.
- [11] M. Głodniok, Analiza obecności ibuprofenu w oczyszczalni ścieków aglomeracji Katowice, *Przemysł Chemiczny*, 95/2, 2016.
- [12] T. Scheytt, P. Mersmann, R. Lindstädt, T. Heberer, Determination of sorption coefficients of pharmaceutically active substances carbamazepine, diclofenac, and ibuprofen, in sandy sediments, *Chemosphere* 60 (2), 2005.
- [13] T. Heberer, Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data, *Toxicology Letters* 131, 2002.
- [14] P.H. Roberts, K.V. Thomas, The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment, *Science of the Total Environment* 356, 2006.
- [15] J. Schwaiger, H. Ferling, U. Mallow, H. Wintermayr, R.D. Negele, Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac. Part I: histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout, *Aquatic Toxicology* 68, 2004.
- [16] A. Marchlewicz, U. Guzik, D. Wojcieszynska, Właściwości, występowanie i biodegradacja ibuprofenu w środowisku wodnym, *Ochrona Środowiska* 37, 2015.
- [17] K. Fent, Effects of Pharmaceuticals on Aquatic Organisms, *Pharmaceuticals in the Environment* pp 175-203, 2008.
- [18] K. Fent, A.A. Weston, D. Caminada, Ecotoxicology of human pharmaceuticals, *Aquatic Toxicology* 76 (122), 2006.
- [19] B. Halling-Sørensen, S. N. Nielsen, P. F. Lanzky, F. Ingerslev, H. C. Holten Lützhøft, S. E. Jørgensen, Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment--a review, *Chemosphere* 36(2), 1998.

- [20] O.A. Jones, J.N. Lester, N. Voulvoulis, Pharmaceuticals: a threat to drinking water?, *Trends of Biotechnology* 23, 2005.
- [21] A. Szymonik, J. Lach, Zagrożenie środowiska wodnego obecnością środków farmaceutycznych, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 15 (3), 2012.
- [22] M. Łebkowska, Występowanie bakterii antybiotykoopornych w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi. *Ochrona Środowiska* 31(2), 2009.
- [23] M. Pedrouzo, F. Borrull, E. Pocurull, R.M. Marce, Presence of pharmaceuticals and hormones in water from sewage treatment plants, *Water Air Soil Pollution* 217, 2011.
- [24] M. Oetken, G. Nentwig, D. Löffler, T. Ternes, Effects of pharmaceuticals on aquatic invertebrates. Part I. The antiepileptic drug carbamazepine, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 49, 2005.
- [25] K. Styszko, J. Szczurowski, N. Czuma, D. Makowska, M. Kistler, Ł. Uruski, Adsorptive removal of pharmaceuticals and personal care products from aqueous solutions by chemically treated fly ash, *International Journal of Environmental Science and Technology* 15, 2018.
- [26] A.S. Mestre, J. Pires, J.M.F. Nogueira, A.P. Carvalho, Activated carbons for the adsorption of ibuprofen, *Carbon* 45, 2007.
- [27] B. Czech, Usuwanie farmaceutyków z wód i ścieków z wykorzystaniem metod adsorpcyjnych i fotokatalizacyjnych, Adsorbenty i katalizatory: wybrane technologie, a środowisko, Uniwersytet Rzeszowski, 2012, 443-452.
- [28] L.A. Ioannou, E. Hapeshi, M.I. Vasquez, D. Mantzavinos, D. Fatta-Kassinos, Solar/TiO₂ photocatalytic decomposition of β -blockers atenolol and propranolol in water and wastewater, *Solar Energy* 85, 2011.
- [29] M. Dudziak, Próba oceny wpływu składu roztworu modelowego na rozkład wybranych ksenobiotyków procesie utleniania z wykorzystaniem promieni nadfioletowych i nadtlenu wodoru. *Ochrona Środowiska* 37(2), 2015.
- [30] I. Sirés E. Brillas, Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review, *Environment International* 40, 2012.
- [31] M. Bodzek, Przegląd możliwości wykorzystania technik membranowych w usuwaniu mikroorganizmów i zanieczyszczeń organicznych ze środowiska wodnego, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 16 (1), 2013.
- [32] V.G. Samaras, A.S. Stasinakis, D. Mamais, N.S. Thomaidis, T.D. Lekkas, Fate of selected pharmaceuticals and synthetic endocrine disrupting compounds during wastewater treatment and sludge anaerobic digestion, *Journal of Hazardous Materials* 244–245, 2013.
- [33] J. Ji, A. Kakade, Z. Yu, A. Khan, P. Liu, X. Li, Anaerobic membrane bioreactors for treatment of emerging contaminants: A review, *Journal of Environmental Management* 270, 2020.
- [34] L. Wang, W. Ben, Y. Li, C. Liu, Z. Qiang, Behavior of tetracycline and macrolide antibiotics in activated sludge process and their subsequent removal during sludge reduction by ozone, *Chemosphere* 206, 2018. (do tabeli)
- [35] A.L. Boreen, W.A. Arnold, K. McNeill, Photodegradation of pharmaceuticals in the aquatic environment: A review, *Aquatic Sciences – Research Across Boundaries* 65/4, 2003.
- [36] K. Styszko, Sorption of emerging organic micropollutants onto fine sediments in a water supply dam reservoir, *Journal of Soils and Sediments* 16, 2016.
- [37] A. Ashfaq, A. Khatoon, Evaluating toxicological effects, pollution control and wastewater management in pharmaceutical industry, *International Journal of Current Research and Academic Review* 2(7), 2014.
- [38] K. Wontorska, J. Wąsowski, Problematyka usuwania farmaceutyków w procesach oczyszczania ścieków, *Gaz. Woda i Technika Sanitarna* 1, 2018.

Analiza struktury powierzchni materiału bio-bazowego w warunkach biodegradacji beztlenowej

Magdalena Zaborowska¹, Katarzyna Bernat¹, Bartosz Pszczółkowski²

¹Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, adres email: magdalena.zaborowska@uwm.edu.pl

²Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, adres e-mail: bartosz.pszczolkowski@uwm.edu.pl

Streszczenie

W ostatnich latach wzrosło wykorzystanie produktów bio-bazowych do produkcji opakowań. Odpady opakowaniowe z produktów bio-bazowych mogą być przetwarzane biologicznie, dlatego niezbędne jest określenie podatności na biodegradację. Jednym ze wskaźników postępującej biodegradacji w warunkach beztlenowych są zmiany struktury powierzchni. W badaniach wykorzystano materiał bio-bazowy syntezowany z wykorzystaniem skrobi. Zawartość materii organicznej określanej jako straty po prażeniu wynosiła 99.3% s.m. Biodegradację rozdrobnionego do wielkości 10x10 mm materiału bio-bazowego prowadzono w mezofilowych (37°C) warunkach beztlenowych przez 49 dni. Zmiany struktury powierzchni materiału bio-bazowego analizowano mikroskopem polaryzacyjnym oraz na podstawie analizy chropowatości określającej zmiany geometryczne struktury powierzchni. Przy 10-krotnym powiększeniu nie wykazano zmian na powierzchni materiału. Natomiast analiza chropowatości powierzchni wskazała na wstępne pęcznienie oraz zamykanie mikroporów bio-materiału. Wartość średniego odchylenia profilu (Ra), będącego parametrem chropowatości powierzchni, w bio-materiale wyjściowym wynosiła 0,72 µm. Po 49 dniach beztlenowej biodegradacji wartości Ra wzrosła ponad 2-krotnie, co wskazuje na postępującą biodegradację.

Słowa kluczowe: beztlenowa biodegradacja, materiał bio-bazowy, struktura geometryczna powierzchni, chropowatość, analizy mikroskopowe

Abstract

The use of bio-based products for the production of packaging has increased in recent years. Packaging waste from bio-based products can be biologically processed, therefore it is necessary to determine biodegradability. One of the indicators of progressive biodegradation in anaerobic conditions is changes in the surface structure. The research used bio-base material synthesized with the use of starch. Organic matter content defined as loss on ignition was 99.3% DM. Biodegradation of the comminuted bio-base material to the size of 10x10 mm was carried out in mesophilic (37 ° C) anaerobic conditions for 49 days. The changes in the surface structure of the bio-base material were analyzed with a polarizing microscope and on the basis of a roughness analysis determining the geometric changes of the surface structure. At the 10-fold magnification, no changes were found on the surface of the material. On the other hand, the analysis of the surface roughness indicated the initial swelling and closing of the micropores of the bio-material. The value of the mean profile deviation (Ra), which is a parameter of surface roughness, in the starting bio-material was 0.72 µm. After 49 days of anaerobic biodegradation, the Ra values increased more than 2-fold, which indicates progressive biodegradation.

Keywords: anaerobic biodegradation, bio-base material, geometric structure of the surface, roughness, microscopic analysis

1. Wstęp

Odpady z tworzyw sztucznych, których głównym składnikiem są polimery syntetyczne, produkowane z ropy naftowej, takie jak eten (etylen), propen (propylen), styren (winylobenzen) i butadien, stanowią jeden z kluczowych problemów gospodarki odpadami. Rokrocznie na świecie powstaje około 360 milionów ton odpadów z tworzyw sztucznych, z czego 93% trafia na składowiska lub do oceanów [1,2]. Większość odpadów tworzyw sztucznych w niewielkim stopniu ulega biodegradacji i stanowi wieloletnie zanieczyszczenie środowiska. Aby spełnić założenia zrównoważonego rozwoju oraz gospodarki cyrkulacyjnej wprowadzanej w krajach Unii Europejskiej, odzysk materiałów w procesie recyklingu zwiększa się. Ponadto, polimery syntezowane na bazie

ropy naftowej coraz częściej zastępowane są polimerami biologicznymi (biopolimerami) zachowującymi właściwości tworzyw sztucznych, ale mających biologiczne pochodzenie (z wyjątkiem materiałów skamieniałych lub zawartych w formacjach geologicznych). Wśród biopolimerów możemy wyróżnić: polisacharydy (np. skrobia i celuloza), białka (gluten i kazeina), lipidy, produkty wytwarzane przez mikroorganizmy (np. polihydroksymaślan) oraz syntetyzowane chemicznie (polikwas mlekowy (PLA)) [3]. Przewiduje się, że światowa produkcja produktów bio-bazowych ma wzrosnąć z ok. 2,1 mln ton w 2019 r. do 2,4 mln ton w 2024 r. [4]. W ostatnich latach coraz większą uwagę zwraca się na rozwój produktów bio-bazowych, zwłaszcza polimerów biodegradowalnych. Jednymi z najpowszechniej skomercjalizowanych są biopolimery z PLA (kubki i sztućce jednorazowego użytku, folie opakowaniowe) oraz ze skrobi (folie mulczowe i torby na zakupy), stanowiące odpowiednio 47% i 41% całkowitego rynku biopolimerów [5,6]. Skrobia jest powszechnie dostępnym, tanim i łatwo biodegradowalnym polimerem. Jednak ze względu na hydrofilowy charakter i słabe właściwości mechaniczne, powinna być modyfikowana chemicznie lub/i mieszana z innymi polimerami lub plastyfikatorami. Najczęściej stosuje się mieszanki, gdzie zawartość skrobi wynosi od 5 do 90% [7,8]. Wykorzystywanie skrobi do produkcji opakowań z produktów bio-bazowych zmniejszyło zużycie nieodnawialnych zasobów energii o 50% oraz emisję gazów cieplarnianych o 60% w porównaniu z wykorzystaniem polistyrenu [9].

1.1 Biodegradacja odpadów z produktów bio-bazowych

Na biodegradację produktów bio-bazowych wpływają właściwości fizyczne i chemiczne biopolimerów, z których zostały wykonane oraz komponentów nadających biopolimerom określone właściwości. Do najbardziej charakterystycznych właściwości należą hydrofobowość, hydrofilowość, powierzchnia właściwa, masa cząsteczkowa, struktura chemiczna, krystaliczność, temperatura zeszklenia i topnienia [10]. Bardziej podatne na biodegradację są produkty bio-bazowe o mniej złożonej budowie, krótszych łańcuchach oraz większym udziale fazy amorficznej. Na przykład, Kolstad i in. [11] podczas biodegradacji PLA w warunkach beztlenowych (35°C) stwierdzili, że próbki półkrystalicznego polilaktydu nie wytworzyły statystycznie istotnej ilości biogazu, podczas gdy amorficzny PLA generował niewielką ilość biogazu.

W procesie biodegradacji biopolimerów można wyróżnić 3 etapy. Pierwszym jest biodegradacja, podczas której wewnątrz lub na powierzchni biopolimeru następuje wzrost mikroorganizmów prowadzący do zmiany mechanicznych, chemicznych i fizycznych właściwości biopolimeru. Następnie biofragmentacja, w wyniku działania mikroorganizmów następuje rozpad polimerów do oligomerów i monomerów, które mogą przenikać przez ściany komórkowe mikroorganizmów. Asymilacja, w której mikroorganizmy przekształcają węgiel i składniki odżywcze powstałe w biofragmentacji do CO₂, H₂O oraz biomasy [12]. Istotną rolę w biodegradacji tlenowej i beztlenowej odgrywają warunki procesu, głównie odczyn, temperatura, wilgotność i obecność tlenu [9,13]. Niektóre badania wskazują, że biodegradacja biopolimerów w warunkach beztlenowych mezofilowych nie zachodzi albo zachodzi w nieznacznym stopniu [11, 14]. Bernat i in. [15] wykazała, że PLA ulega degradacji w procesie beztlenowym zarówno w warunkach mezofilowych (37°C), jak i termofilowych (58°C), jednak w warunkach mezofilowych proces trwał 7 razy dłużej, a produkcja biogazu była 1,5-krotnie niższa niż w warunkach termofilnych. Produkty bio-bazowe oparte na skrobi zyskują coraz większą popularność ze względu na niskie koszty i nieszkodliwość skrobi oraz jej zdolność do biodegradacji. Jednak istnieje niewiele danych literaturowych dotyczących biodegradacji tych produktów, zwłaszcza w warunkach beztlenowych. Nieliczni autorzy wskazują, że produkty bio-bazowe z domieszką skrobi nie są w pełni biodegradowalne, a stopień biodegradacji waha się od 10,2 do 53%. Brak całkowitej biodegradacji produktów skrobiowych spowodowany jest dodatkiem innych trudno- lub nie degradowanych substancji, np. poliolefin [16-19].

Procesy biologicznej degradacji odpadów powinny prowadzone być zgodnie z Europejską Normą CEN EN 13432: 2000 [20] dotyczącą biodegradowalnych materiałów polimerowych, według której warunkiem tlenowej biodegradacji jest przekształcenie 90% produktu w CO₂ w ciągu 6 miesięcy. W przypadku biodegradacji beztlenowej w ciągu maksymalnie dwóch miesięcy powinno nastąpić przekształcenie co najmniej 50% polimeru w biogaz w oparciu o wartość teoretyczną. Podczas gdy proces przetwarzania odpadów z materiałów bio-bazowych w warunkach tlenowych [21-23] jest szeroko poznany, niewiele natomiast jest danych dotyczących biodegradacji odpadów z biopolimerów w warunkach beztlenowych. W prezentowanych badaniach przeprowadzono analizę procesu biodegradacji komercyjnie dostępnego produktu bio-bazowego na bazie skrobi w warunkach beztlenowych. Do określenia stopnia biodegradacji wykorzystano metodę mikroskopowej analizy powierzchni oraz analizę chropowatości powierzchni.

2. Materiały i metody

2.1 Materiał stosowany w doświadczeniu

W doświadczeniu wykorzystano worki na odpady BioBag z materiału Mater-Bi® wykonanego na bazie skrobi. Materiał ten jest biodegradowalny i kompostowalny oraz składa się z 38% skrobi termoplastycznej, 38% pochodnych celulozy i 22% innych substancji (tj. naturalnych plastyfikatorów) [24]. Według danych producenta materiał powinien ulec rozkładowi w czasie 45 dni. Zawartość materii organicznej określanej jako straty po prażeniu w materialne bio-bazowym wynosiła 99.3% sm. Worki rozdrobiono do wielkości 10x10 mm.

2.2 Stanowisko badawcze

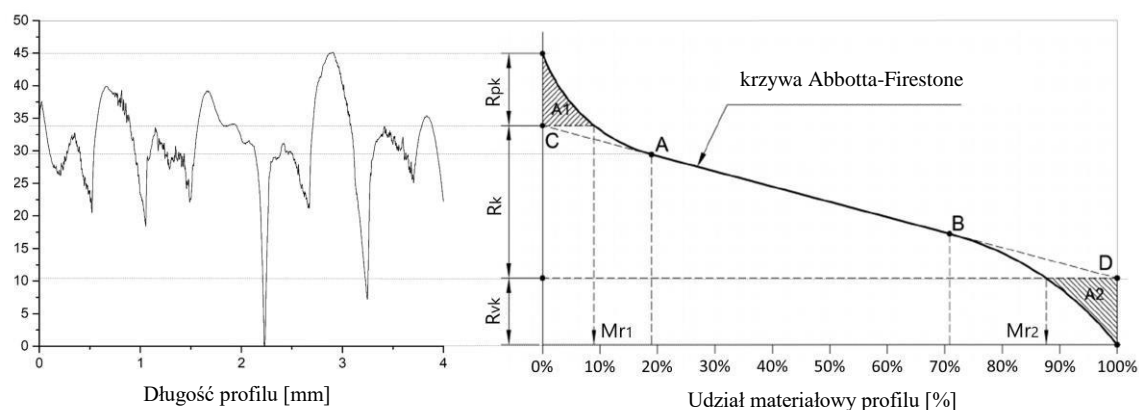
Biodegradację materiału bio-bazowego przeprowadzano w beztlenowych warunkach mezofilowych (37°C). Do każdego bioreaktora dodawano inokulum oraz rozdrobiony materiał bio-bazowy. Warunki beztlenowe zapewniono przepłukując przestrzeń nad próbką azotem gazowym. Jako inokulum wykorzystano prefermentowany osad ściekowy pochodzący z Miejskiej Oczyszczalni Ścieków w Olsztynie. Proces biodegradacji prowadzono przez 49 dni, nawiązując do deklaracji producenta, że produkt ulegnie całkowitemu rozkładowi w czasie 45 dni. Rozdrobiony materiał bio-bazowego do analiz pobierano po 0, 7, 18 i 49 dniach beztlenowej biodegradacji i oczyszczano wodą destylowaną.

2.3 Analiza mikroskopowa

Zmiany występujące na powierzchni materiału bio-bazowego analizowano z wykorzystaniem mikroskopu polaryzacyjnego Nikon eclipse50i przy powiększeniu 10x.

2.4 Analiza geometryczna struktury powierzchni

Strukturę geometryczną powierzchni (SGP) i właściwości funkcjonalne degradowanych elementów określono metodą profilową zgodnie z PN-ISO 3274. Pomiary przeprowadzono profilometrem Mitutoyo SurfTest SJ-210 z diamentową końcówką pomiarową o kącie wierzchołkowym 60° i promieniu końcówki pomiarowej równym 2 μm, zgodnie z normą PN-ISO 3274 na długości pomiarowej, w której skład wchodzi pięć odcinków elementarnych o długości 0,8 mm. Analizowano zmiany parametrów amplitudowych powierzchni (wzrostu średniego (R_a) i średniokwadratowego odchylenia profilu (R_q)). Na podstawie krzywych Abbotta-Firestone możliwe określono: wysokości rdzenia chropowatości charakteryzującego właściwości nośne powierzchni (R_k), zredukowanej wysokości pików nieposiadających właściwości nośnych (R_{pk}), zredukowanej głębokości dolin, charakteryzującej zdolność powierzchni do przetrzymywania płynów (R_{vk}) oraz procentowego udziału materiałowego profili dolnych i górnych (Mr_1 , Mr_2) (wg PN-EN ISO 4287:1997 i PN-EN ISO 13565-2:1999 [25,26](rys.2.1).

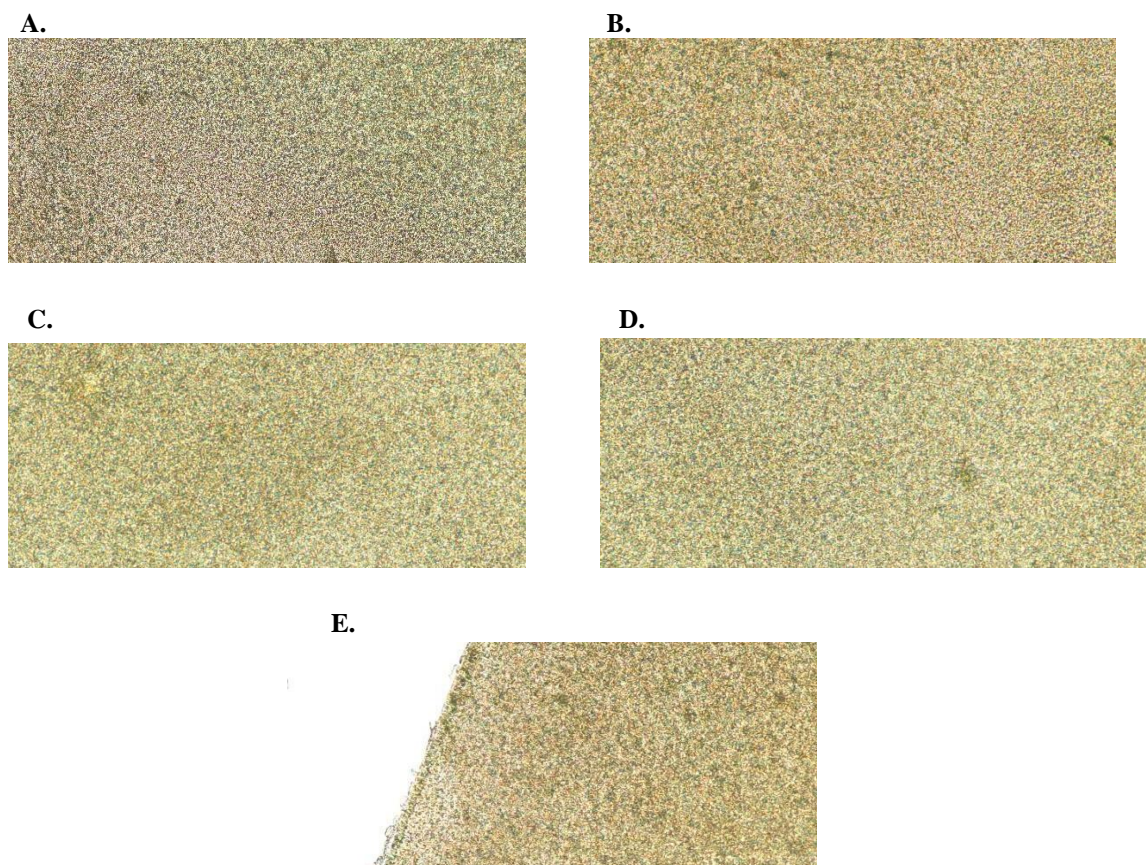


Rys. 2.1. Profil topografii powierzchni i odpowiadająca jej krzywa Abbotta-Firestone [26]

3. Wyniki i dyskusja

Zastosowanie mikroskopii optycznej jest jedną z metod badań powierzchni biopolimerów, stosowaną ze względu na jej prostotę oraz łatwość przygotowania próbek. Dzięki zastosowanej metodzie można zaobserwować zarówno kształt i jednorodność, jak i powstałe uszkodzenia będące efektem degradacji materiału [27].

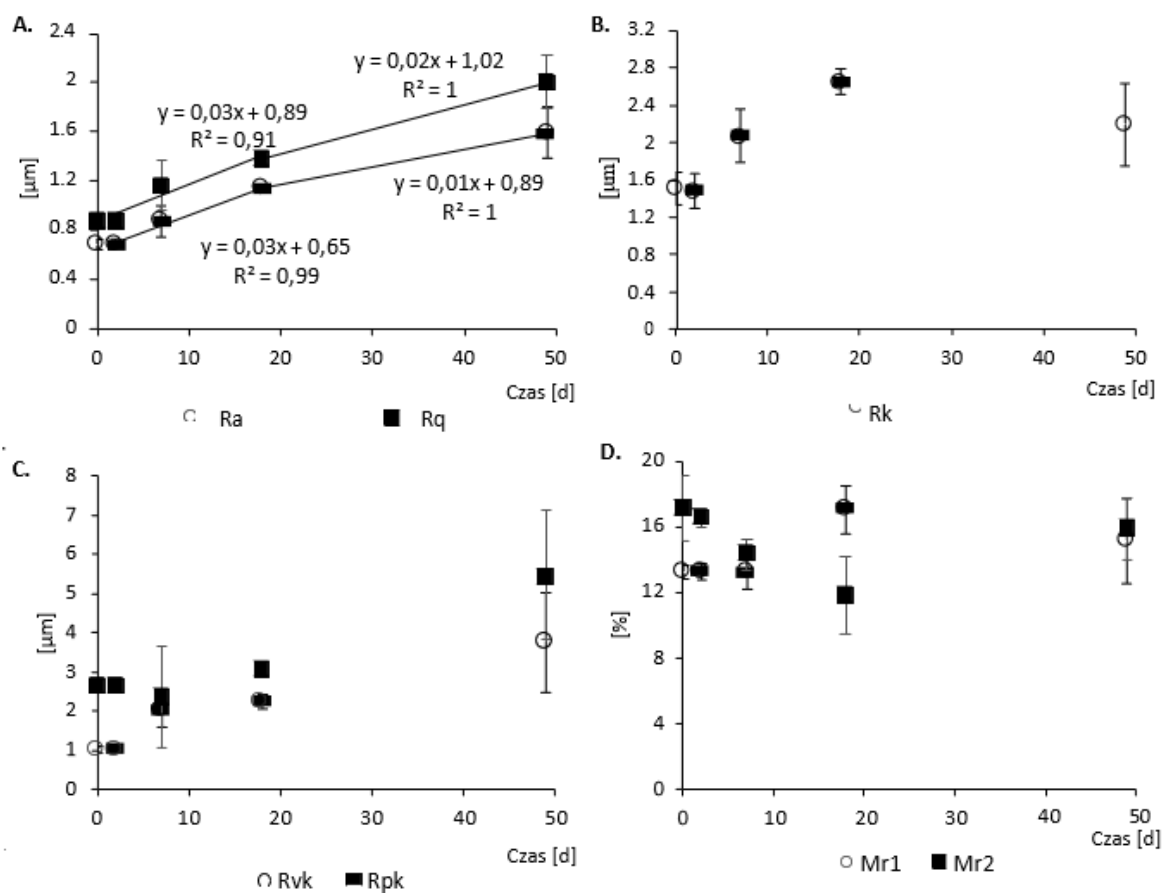
Fragmety worków ze skrobi wykorzystane w przeprowadzonym teście biodegradacji zostały przygotowane z komercyjnie dostępnego materiału. W przypadku analizy mikroskopowej, podczas 49 dni procesu biodegradacji nie zaobserwowano widocznych zmian struktury produktu bio-bazowego (rys. 3.1). Fragmenty produktu nie zmieniły ani koloru, ani przejrzystości. Dane literaturowe wskazują, że zmiana koloru biopolimeru jest istotnym wskaźnikiem procesu biodegradacji [28,29]. Lee i in. [30] zaobserwowali, że w przypadku degradacji folii składającej się z mieszanki PLA oraz czystego kwasu mlekowego po 10 d prowadzenia procesu następowała zmiana koloru kawałków folii z transparentnej na białą. Folia z samego PLA nie zmieniała koloru w tym czasie. Bernat i in. [15] podczas analizy mikroskopowej PLA poddawanego biodegradacji beztlenowej w warunkach mezofilowych również nie wykazali zmian na powierzchni biopolimeru. Pojedyncze pęknięcia pojawiły się po 50. dniu degradacji, natomiast dopiero po 127. dniu pomiaru fragmenty PLA uległy dezintegracji i nie były widoczne w inokulum.



Rys. 3.1 Analiza mikroskopowa produktu bio-bazowego podczas degradacji A. materiał wyjściowy; B. po 7 dniach biodegradacji; C. po 18 dniach biodegradacji; D. po 49 dniach biodegradacji

Pomimo, że analiza mikroskopowa nie wykazała zmian w strukturze materiału bio-bazowego na bazie skrobi, analiza chropowatości wskazywała na zachodzącą degradację. Obserwowano zmiany parametrów chropowatości tj. wzrostu średniego (R_a) i średniokwadratowego (R_q) odchylenia profilu (rys. 3.2 A). Wartość parametru R_a w materiale wyjściowym wynosiła $0,69 \mu\text{m}$, natomiast po 49 dniach beztlenowej biodegradacji wzrosła do ok. $1,6 \mu\text{m}$. Ponad 2-krotny wzrost wartości świadczy o postępowaniu degradacji materiału. W celu oceny dynamiki procesu degradacji, na podstawie parametru R_a wyznaczono dwa równania prostych; między dniem 2-18 oraz między 18-49 (rys. 3.2 A). Funkcje opisujące proste pozwalają na wyznaczenie tangensa kąta nachylenia prostej

do osi x , co umożliwia określenie dynamiki procesu. Większy kąt nachylenia oznacza, że proces degradacji zachodzi gwałtowniej. Wykazano, że zmiany parametrów chropowatości zachodziły dwuetapowo. Do 18 dnia doświadczenia następował wzrost tych parametrów, a tangens kąta nachylenia prostych opisujących funkcje zachowania trendu względem płaszczyzny wykresu (osi x) wynosił 0,03; oznacza to, że szybkość wzrostu parametrów chropowatości wyniosła 0,03 $\mu\text{m}/\text{d}$. Pomiędzy 18-49 dniem eksperymentu nastąpił spadek tangensa kąta nachylenia prostych opisujących funkcje zachowania trendu, tym samym szybkość wzrostu parametrów chropowatości obniżyła się. Podobne zmiany parametrów chropowatości zachodzące na powierzchni PLA zaobserwował Pszczółkowski [31] w przypadku degradacji polimeru w środowisku kwaśnym. Pilch-Pitera i Wojturska [32] również wykazały, że wraz z czasem trwania procesu biodegradacji polimerów (poliuretanów), chropowatość powierzchni wyrażona jako R_a oraz wysokość chropowatości według dziesięciu punktów profilu zwiększała się, co świadczyło o osłabieniu struktury powierzchni polimeru w wyniku postępującej biodegradacji. W prezentowanych badaniach wartość udziału wysokości pików nieposiadających właściwości nośnych zmieniła się nieznacznie w czasie 18 dni beztlenowej biodegradacji. Po 49 dniach wartość parametru R_{pk} wzrastała 2-krotnie do ok. 5,5 μm w stosunku do materiału wyjściowego. Natomiast wartość R_{vk} charakteryzująca zdolność powierzchni do przetrzymywania płynów wzrasta ponad 3-krotnie, osiągając 3,8 μm . Ponadto zaobserwowano zwiększenie niejednorodności struktur po 7 dniach biodegradacji, o czym świadczy wzrost odchylenia standardowego parametrów R_{pk} , R_{vk} oraz Mr_1 . Do 10 dnia degradacji materiału ze skrobi procentowy udział materiałowy profili górnych (Mr_1) nie zmieniał się i utrzymywał się na poziomie 13,2 %. Próbką pobrana 18 dnia eksperymentu wykazała wzrost Mr_1 o ok. 3,8% do 17,0%. Podczas pierwszych 18 dni biodegradacji widoczna była odwrotna korelacja między wartościami Mr_1 i Mr_2 . W tym czasie wartość Mr_2 obniżała się z 17,1% w materiale wyjściowym do 11,8% po 18 dniach. Wykazano, że po 49 dniach wartość Mr_1 obniżyła się natomiast Mr_2 wzrosła, co oznaczało, że procentowe udziały materiałowe profili górnych i dolnych były zbliżone (wynosiły odpowiednio 15,1% oraz 15,8%). Oznacza to, że wysokość rdzenia chropowatości R_k przesuwa się wyżej na skutek zamykania mikroporów w materiale, co związane jest z charakterem degradacji polimerów i ich wstępnym pęcznieniem [33-35].



Rys. 3.2. Analiza parametrów chropowatości w zależności od czasu biodegradacji; A. średnie odchylenia profilu powierzchni (Ra) i średniokwadratowe odchylenia profilu powierzchni (Rq); B. wysokość rdzenia chropowatości (Rk) C. Zredukowana wysokość pików nieposiadających właściwości nośnych (Rvk) oraz zredukowana głębokość dolin (Rpk); D. Procentowy udział powierzchni górnej (Mr1) i dolnej (Mr2)

4. Podsumowanie

Analiza mikroskopowa nie jest wystarczającym wskaźnikiem w testach biodegradacji komercyjnie dostępnych produktów wykonanych na bazie skrobi. Obserwacja mikroskopowa nie wykazała zachodzącego procesu biodegradacji, nie obserwowano pęknięć, szczelin ani zmian koloru materiału. Natomiast, badania chropowatości powierzchni wykazały wstępne pęcznienie oraz zamykanie mikroporów materiału, co świadczy o postępującej degradacji. Czas 49 dni jest niewystarczający do rozkładu produktu bio-bazowego na bazie skrobi. Powinno przeprowadzić się dodatkowe badania biodegradacji w różnych warunkach temperaturowych oraz przy dłuższym czasie trwania procesu.

Podziękowanie

Badania były finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (badania statutowe, 29.610.024-110).

Literatura

- [1] Pathak, S., Sneha, C. L. R., Mathew, B. B., Bioplastics: its timeline based scenario & challenges, *Journal of Polymer and Biopolymer Physics Chemistry*, 2(4), 84-90, 2014
- [2] Plastics Europe, Tworzywa sztuczne- Fakty. Analiza produkcji, zapotrzebowania oraz odzysku tworzyw sztucznych w Europie, 2019
- [3] Song, J. H., Murphy, R. J., Narayan, R., Davies, G. B. H., Biodegradable and compostable alternatives to conventional plastics, *Philosophical transactions of the royal society B: Biological sciences*, 364(1526), 2127- 2139, 2009
- [4] European bioplastic, New market data 2019: Bioplastics industry shows dynamic growth, <https://www.european-bioplastics.org/new-market-data-2019-bioplastics-industry-shows-dynamic-growth/>, 29.11.2020
- [5] Peelman, N., Ragaert, P., De Meulenaer, B., Adons, D., Peeters, R., Cardon, L., Impfe F. V., Devlieghere, F., Application of bioplastics for food packaging, *Trends in Food Science & Technology*, 32(2), 128-141, 2013
- [6] Mostafa, N. A., Farag, A. A., Abodie, H. M., Tayeb, A. M., Production of biodegradable plastic from agricultural wastes, *Arabian journal of chemistry*, 11(4), 546-553, 2018
- [7] Bandini, F., Frache, A., Ferrarini, A., Taskin, E., Cocconcelli, P. S., Puglisi, E., Fate of biodegradable polymers under industrial conditions for anaerobic digestion and aerobic composting of food waste, *Journal of Polymers and the Environment*, 28(9), 2539-2550, 2020
- [8] Davis, G., Song, J. H., Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management, *Industrial crops and products*, 23(2), 147-161, 2006
- [9] Razza, F., Degli Innocenti, F., Dobon, A., Aliaga, C., Sanchez, C., Hortal, M., Environmental profile of abio-based and biodegradable foamed packaging prototype in comparison with the current benchmark, *Journal of Cleaner Production*, 102, 493-500, 2015
- [10] Tokiwa, Y., Calabia, B. P., Ugwu, C. U., Aiba, S., Biodegradability of plastics, *International journal of molecular sciences*, 10(9), 3722-3742, 2009
- [11] Kolstad, J. J., Vink, E. T., De Wilde, B., Debeer, L., Assessment of anaerobic degradation of Ingeo™ polylactides under accelerated landfill conditions, *Polymer Degradation and Stability*, 97(7), 1131-1141, 2012
- [12] Lucas, N., Bienaime, C., Belloy, C., Queneudec, M., Silvestre, F., Nava-Saucedo, J.E., Polymer biodegradation: mechanisms and estimation techniques - a review, *Chemosphere* 73, 429-442, 2008
- [13] Emadian, S. M., Onay, T. T., Demirel, B., Biodegradation of bioplastics in natural environments, *Waste management*, 59, 526-536, 2017
- [14] Massardier-Nageotte, V., Pestre, C., Cruard-Pradet, T., Bayard, R., Aerobic and anaerobic biodegradability of polymer films and physico-chemical characterization, *Polymer Degradation and Stability*, 91(3), 620-627, 2006
- [15] Bernat, K., Kulikowska, D., Wojnowska-Baryła, I., Zaborowska, M., Pasieczna-Patkowska, S., Thermophilic and mesophilic biogas production from PLA-based materials: Possibilities and limitations, *Waste Management*, 119, 295-305, 2020
- [16] Breslin, V. T., Degradation of starch-plastic composites in a municipal solid waste landfill, *Journal of environmental polymer degradation*, 1(2), 127-141, 1993
- [17] Zhang, W., Heaven, S., Banks, C. J., Degradation of some EN13432 compliant plastics in simulated mesophilic anaerobic digestion of food waste, *Polymer Degradation and Stability*, 147, 76-88, 2018

- [18] Weiwei, L., Juan, X., Beijiu, C., Suwen, Z., Qing, M., Huan, M., Anaerobic biodegradation, physical and structural properties of normal and high-amylose maize starch films, *International Journal of Agricultural and Biological Engineering*, 9(5), 184-193, 2016
- [19] Gómez, E. F., Michel Jr, F. C., Biodegradability of conventional and bio-based plastics and natural fiber composites during composting, anaerobic digestion and long-term soil incubation, *Polymer Degradation and Stability*, 98(12), 2583-2591, 2013
- [20] Europejska Norma CEN EN 13432-2000, Packaging-requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation-test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging
- [21] Briassoulis, D., Dejean, C., Picuno, P., Critical review of norms and standards for biodegradable agricultural plastics part II: composting, *Journal of Polymers and the Environment*, 18(3), 364-383, 2010
- [22] Meeks, D., Hottle, T., Bilec, M. M., Landis, A. E., Compostable biopolymer use in the real world: Stakeholder interviews to better understand the motivations and realities of use and disposal in the US, *Resources, Conservation and Recycling*, 105, 134-142, 2015
- [23] Kale, G., Kijchavengkul, T., Auras, R., Rubino, M., Selke, S. E., Singh, S. P., Compostability of bioplastic packaging materials: an overview, *Macromolecular bioscience*, 7(3), 255-277, 2007
- [24] Alvarez, V. A., Ruseckaite, R. A., Vazquez, A., Degradation of sisal fibre/Mater Bi-Y biocomposites buried in soil, *Polymer Degradation and Stability*, 91(12), 3156-3162, 2006
- [25] Abbott E. J., Firestone F. A., Specifying Surface Quality - A Method Based on Accurate Measurement and Comparison, *Journal of Mechanical Engineering*, 55, 569-572, 1933
- [26] Pszczółkowski B., Bramowicz M., Rejmer W., Chrostek T., Senderowski C., The influence of the processing temperature of polylactide on geometric structure of the surface using FDM technique, *Archives of Metallurgy and Materials*, 66 (2021), 1, 181-186, 2021
- [27] Venkateshaiah, A., Padil, V. V., Nagalakshmaiah, M., Waclawek, S., Černík, M., Varma, R. S., Microscopic techniques for the analysis of micro and nanostructures of biopolymers and their derivatives, *Polymers*, 12(3), 512, 2020
- [28] Zimmermann, M. V., Brambilla, V. C., Brandalise, R. N., Zattera, A. J., Observations of the effects of different chemical blowing agents on the degradation of poly (lactic acid) foams in simulated soil, *Materials Research*, 16(6), 1266-1273, 2013
- [29] Arrieta, M. P., López, J., Rayón, E., Jiménez, A., Disintegrability under composting conditions of plasticized PLA-PHB blends, *Polymer degradation and stability*, 108, 307-318, 2014
- [30] Lee, J. C., Moon, J. H., Jeong, J. H., Kim, M. Y., Kim, B. M., Choi, M. C., Kim, J. R., Ha, C. S.,
- [31] Biodegradability of poly (lactic acid)(PLA)/lactic acid (LA) blends using anaerobic digester sludge, *Macromolecular Research*, 24(8), 741-747, 2016
- [32] Pszczółkowski B., Wpływ oddziaływania środowiska kwaśnego na degradację polilaktydu przetwarzanego w technologii FDM, w: Wybrane zagadnienia z zakresu inżynierii chemicznej i procesowej, pod redakcją I. Mołdoch-Mendoń i K. Talarek, 69-82, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL, Lublin, 2020
- [33] Pilch-Pitera, B., Wojturska, J., Biodegradacja poli (estrouretanów) w symulowanych warunkach kompostowania, *Polimery*, 57(11)-12, 2012.
- [34] Gupta, A. P., Kumar, V., New emerging trends in synthetic biodegradable polymers-Polylactide: A critique, *European polymer journal*, 43(10), 4053-4074, 2007
- [35] Nowak, B., Pająk J., Biodegradacja polilaktydu (PLA), *Archiwum gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, 12(2), 1-10, 2010
- [36] Torres, A., Li, S. M., Roussos, S., Vert, M., Degradation of L-and DL-lactic acid oligomers in the presence of *Fusarium moniliforme* and *Pseudomonas putida*. *Journal of environmental polymer degradation*, 4(4), 213- 223, 1996

Ocena zdolności wybranych nanomateriałów węglowych do usuwania antybiotyków ze środowiska wodnego

Filip Gamoń¹, Magdalena Ćwiertniewicz-Wojciechowska¹, Grzegorz Cema¹, Aleksandra Ziemińska-Buczyńska¹

¹Politechnika Śląska, adres email: filip.gamon@polsl.pl

Streszczenie

Wzrost konsumpcji antybiotyków oraz ich wykorzystanie w hodowli zwierząt sprawia, że wzrasta ich ilość w środowisku wodnym, nawet w wodzie pitnej. W związku z tym poszukuje się efektywnych metod ich usuwania ze środowiska. Do jednych z najbardziej obiecujących metod usuwania antybiotyków ze środowiska zalicza się wykorzystanie nanomateriałów węglowych jako sorbentu dla antybiotyków. Prowadzone do tej pory badania sorpcji antybiotyków na nanomateriałach skupiają się głównie na wykorzystaniu nanomateriałów węglowych opartych na strukturze grafenu, takich jak tlenek grafenu, zredukowany tlenek grafenu i nanorurki węglowe. Celem niniejszej pracy jest dokonanie w oparciu o obecnie dostępną literaturę oceny użyteczności wybranych nanomateriałów węglowych do usuwania antybiotyków ze środowiska wodnego. Wyniki dokonanej analizy pokazują, że nanomateriały węglowe wykazują potencjał do usuwania antybiotyków, jednak efektywność ta jest uzależniona od wielu czynników, takich jak rodzaj antybiotyku, pH, temperatura oraz obecność innych związków organicznych.

Abstract

The increase in the consumption of antibiotics and their use in animal husbandry increases their number in the aquatic environment, even in drinking water. Therefore, effective methods of removing them from the environment are being sought. One of the most promising methods of removing antibiotics from the environment is the use of carbon nanomaterials as a sorbent for antibiotics. The research on the sorption of antibiotics on nanomaterials conducted so far focuses mainly on the use of carbon nanomaterials based on the graphene structure, such as graphene oxide, reduced graphene oxide and carbon nanotubes. The aim of this study is to assess the usefulness of selected carbon nanomaterials for the removal of antibiotics from the aquatic environment based on the currently available literature. The results of the analysis show that carbon nanomaterials have the potential to remove antibiotics, but this effectiveness depends on many factors, such as the type of antibiotic, pH, temperature and the presence of other organic compounds.

1. Wstęp

Obecność antybiotyków w środowisku jest powszechnym i niebezpiecznym zjawiskiem, wywołanym bezpośrednio szerokim stosowaniem tego rodzaju środków w medycynie i weterynarii. Tak wysokie stężenia tych związków wynikają również z hodowli zwierząt, stosującej tego rodzaju farmaceutyki w celu zapobiegania chorobom oraz zwiększania przyswajalności składników odżywczych, co ma wpłynąć na szybki przyrost masy. Całkowita ilość substancji antybakteryjnych i produktów ich przemiany obecnych w środowisku wodnym szacowana jest w tysiącach ton. Obecność antybiotyków związana jest również z ich naturalną produkcją przez grzyby czy promieniowce, jednak w przeważającej części są to środki pochodzenia antropogenicznego [1]. Przedsiębiorstwem w głównej mierze odpowiedzialnym za ograniczanie obecności antybiotyków w wodach powierzchniowych i podziemnych jest oczyszczalnia ścieków. Jednakże, konwencjonalne metody oczyszczania zaprojektowane do usuwania cząsteczek organicznych nie są efektywne w stosunku do antybiotyków. Efektem trudności w usuwaniu środków przeciwdrobnoustrojowych ze ścieków jest ich obecność w każdym rodzaju wód, spowodowana odprowadzaniem ścieków oczyszczonych do rzek oraz nawożeniem pól osadami ściekowymi, powstałymi po procesie oczyszczania [2, 3]. Na skutek wzrostu stężenia antybiotyków w środowisku rośnie też liczba bakterii antybiotykoopornych, co może zagrażać zdrowiu, a nawet życiu ludzi i zwierząt.

W związku z koniecznością redukcji stężenia antybiotyków w środowisku wodnym poszukiwane są metody uzupełniające konwencjonalne metody oczyszczania ścieków. Wiele badań potwierdziło możliwość wykorzystania różnych materiałów, umożliwiających usuwanie antybiotyków ze środowiska wodnego poprzez adsorpcję czy katalizę utleniania. Technika adsorpcji jest szeroko stosowana w procesach usuwania antybiotyków ze względu na łatwość wykonania i brak negatywnych skutków oddziaływania na środowisko. Do materiałów wykorzystywanych do usuwania farmaceutyków ze środowiska w procesie sorpcji zalicza się m.in. krzemionkę, tlenki metali, czy polimery [4, 5]. Poszukuje się jednak materiałów, które pozwolą na zwiększenie efektywności usuwania farmaceutyków z środowiska. Nowe możliwości pojawiły się wraz z rozwojem nanomateriałów, które charakteryzują się niewielkimi rozmiarami, możliwością łatwej modyfikacji, dużą powierzchnią, i wysoką stabilnością. Na szczególną uwagę zasługują tutaj nanomateriały węglowe, w tym węgiel aktywny, nanorurki węglowe, grafit i tlenek grafenu, które posiadają porowatą strukturę, dużą powierzchnię właściwą i zdolność do adsorpcji zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych [6]. W związku z tym w przedstawionej pracy, opierając się o dostępne badania literaturowe, dokonano oceny zdolności wybranych nanomateriałów węglowych do usuwania antybiotyków ze środowiska wodnego.

2. Występowanie antybiotyków w środowisku wodnym

W ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat do środowiska wprowadzane były ogromne ilości antybiotyków, których obecność w wodach powierzchniowych i podziemnych może mieć szkodliwy wpływ na cały ekosystem. Badania dowodzą, że obecność antybiotyków w środowisku wpływa na obniżenie efektywności prowadzenia procesów biologicznych przez mikroorganizmy np. mikroorganizmy osadu czynnego, oraz rozprzestrzenianie się genów antybiotykooporności, co zagraża zdrowiu i życiu ludzi i zwierząt [7].

Antybiotyki do środowiska trafiają wraz z ściekami pochodzącymi ze szpitali, gospodarstw domowych, zakładów rolniczych czy zakładów przemysłowych [5]. W środowisku antybiotyki mogą ulegać dalszym przemianom np. w wyniku działania mikroorganizmów lub niskiej stabilności chemicznej, co również wpływa na ich stężenie w środowisku. Prowadzi się w tym zakresie wiele badań. Między innymi wykazano, że pomimo wysokiego spożycia β -laktamów, penicyliny G i V, ich obecność wykryta została jedynie w kilku próbkach ścieków surowych, na co może wpływać ich niestabilność chemiczna [1]. Hydroliza pierścienia β -laktamowego może następować w wyniku oddziaływań fizykochemicznych i działalności bakterii wytwarzających enzym β -laktamazę. Biodegradowalność laktamów określa się na poziomie około 90%. W przypadku jednak syntetycznych pochodnych penicyliny, czyli na przykład amoksycyliny czy cefuroksymu stabilność jest większa, a przez to także i wykrywalność. Prowadzone badania pokazują, że najwyższe stężenia antybiotyków obserwuje się w ściekach surowych w zależności od antybiotyku - ściekach oczyszczonych. Inne antybiotyki - fluorochinolony, stanowią około 7% całkowitej ilości spożywanych antybiotyków [8]. To i ich właściwości hydrofilowe powodują, że fluorochinolony wykrywane są w każdym badanym środowisku wodnym. Skuteczność usuwania waha się między 56% dla ofloksacyny, a 90% w przypadku cyprofloksacyny [1]. Pomimo wysokiego stopnia usuwania cyprofloksacyny, jest ona środkiem bardzo często występującym na oczyszczalniach ścieków. W środowisku obecne są także antybiotyki, których skuteczność usuwania waha się między 20 a aż 90%, jak na przykład sulfametoksazol [1]. Szeroki zakres stężeń tego antybiotyku wynika najprawdopodobniej z obecności jego głównego metabolitu, czyli N4-acetylosulfametoksazolu, który w warunkach środowiskowych może zostać przekształcony z powrotem w sulfametoksazol, a dodatkowo, mikroorganizmy biorące udział w oczyszczaniu ścieków, mogą mieć zdolność do przekształcania sulfametoksazolu w N4-acetylosulfametoksazol. W tabeli 1 przedstawione zostały wartości środków przeciwdrobnoustrojowych najczęściej występujących w środowisku wodnym, z podziałem na rodzaje wód [1].

Tab. 1. Zestawienie wybranych antybiotyków w różnych kategoriach środowiska wodnego (Felis i wsp. 2020).

Antybiotyk	Ścieki surowe (stężenie ng/L)	Ścieki oczyszczone (stężenie ng/L)	Wody powierzchniowe (stężenie ng/L)	Wody gruntowe (stężenie ng/L)	Woda pitna (stężenie ng/L)
Streptomycyna	n.z.-2700	n.z.-1200	n.z.-3400 (woda morską)	-	-
Gentamycyna	n.z.-1600	n.z.-500	n.z.-1400 (woda morską)	n.z.-21	-
Amikacyna	n.z.-2300	n.z.-1000	n.z.-1200 (woda morską)	-	-
Amoksycylina	n.z.-33800	n.z.-116400	n.z.-2,7 (rzeki); n.z.-1,3 (kanały irygacyjne)	-	-
Penicylina G	n.z.-29	-	-	-	-
Penicylina V	n.z.-160	20	-	-	-
Cefuroksym	49-24380	-	-	-	-
Wankomycyna	n.z.-61	n.z.-40	0,44-11,69 (rzeka)	n.z.- 153,38	-
Azytromycyna	1083	0-380	240	-	-
Klarytromycyna	n.z.-122	8-460	75-91	n.z.-154	-
Tylozyna	55-180	n.z.-3400	2-280	-	1,7; 31; 155
Erytromycyna	9-249	n.z.-886	24-145	n.z.-568	155
Cyprofloksacyna	0,82-6453	0,4-920	14,9-21,3 (rzeka); n.z.-115 (jezioro)	n.z.-323,7	0,4-224,4
Lewofloksacyna	5,2247	4-836	<m.o.-10,5	-	-

Ofloksycyna	11,1-1330	0,3-527	n.z.-6,4 (rzeka); n.z.-9700 (jezioro)	n.z.-503	-
Norfloksacyna	<g.o.-5411; 450-2200 (ścieki szpitalne)	0,2-628	n.z.-39 (rzeka); 3-518 (jezioro)	n.z.-367	0,4-3,6
Sulfametoksazol	52-2000; 60-230	0,6-1147; n.z.-150	0,3-360 (rzeka); 612-4330 (kanały miejskie)	n.z.-470	0,3-18,6
Sulfapirydyna	60-230	0,4-230	0,2-3,1 (rzeka)	<2,5	0,05-0,5
Sulfamitydyna	n.z.-4010	-	15-28 (rzeka); 16,1-328 (kanały miejskie)	n.z.-220	76-220
Trimetoprym	100-4300	65-800	7-19 (rzeka); 23-1808 (kanały miejskie)	n.z.-730,19	-
Doksycyklina	1,8-264; 24-120 (ścieki szpitalne)	14-49	1,9-68 (rzeka); 9,4-25 (kanały irygacyjne); n.z.-39,7 (jezioro)	-	0,21-1650 (gospodarstwo produkcji żywności)
Oksytetracyklina	4,3-233; 75-1487 (ścieki szpitalne)	2,4-24	3-26 (rzeka); 2,2-9,2 (kanały irygacyjne)	-	-
Tetracyklina	58-1598 (ścieki szpitalne)	220-1290	14,05 (rzeka)	-	-

m.o.- metoda oznaczalności, n.z.- nie znaleziono, g.o.- granica detekcji metody

Wartości stężenia antybiotyków w wodach powierzchniowych i wodzie przeznaczonej do spożycia zwracają szczególną uwagę na problem obecności antybiotyków w środowisku. W niektórych przypadkach ilości obecnych tam antybiotyków oscylują na bardzo wysokim poziomie, niewiele niższym niż ilość tych środków w ściekach surowych, jak to jest w przypadku m. in. cyprofloksacyny, erytromycyny czy doksycykliny (tab. 1). Przedstawione wyniki zmuszają do poszukiwań rozwiązań, dzięki którym obniży się stężenie antybiotyków, lub nastąpi całkowite ich usunięcie ze środowiska wodnego.

3. Charakterystyka nanomateriałów węglowych wykorzystywanych do usuwania antybiotyków ze środowiska wodnego

W ciągu ostatnich kilku dekad prowadzono wiele badań, w których wykorzystano różne materiały do usuwania antybiotyków ze środowiska wodnego w wyniku sorpcji. Były to m. in. zeolit, bentonit, czy nanorurki węglowe. Wraz z rozwojem nanotechnologii oraz potrzebą zwiększenia zdolności sorpcyjnej materiałów, zaczęto badać nanomateriały pod kątem ich potencjalnego wykorzystania w usuwania substancji organicznych ze środowiska ze względu na ich unikalne właściwości fizyczne i chemiczne [5].

Wśród nanomateriałów o szczególnych zdolnościach sorpcyjnych wymienia się nanomateriały węglowe oparte o strukturę grafenu. Materiał ten ma postać dwuwymiarowej warstwy atomów węgla w hybrydyzacji sp^2 zawierającego w swej strukturze heksagonalne pierścienie aromatyczne. Wśród najważniejszych zalet grafenu wymienia się wysoką przewodność elektryczną, wytrzymałość mechaniczną, stabilność termiczną, a przede wszystkim wysoka zdolność adsorpcyjną. Właściwości te sprawiają, że grafen znalazł zastosowanie w wielu dziedzinach nauki. Pożądane przez naukowców zastosowanie grafenu często wymaga jednak obecności roztworu wodnego. Jednakże, grafen ma charakter hydrofobowy, dlatego w celu poprawy jego rozpuszczalności oraz właściwości stosuje się różne modyfikacje prowadzące do powstania tlenku grafenu (GO, ang. *graphene oxide*) oraz zredukowanego tlenku grafenu (rGO, ang. *reduced graphene oxide*). Tlenek grafenu jest wysoce utlenioną formą grafenu, który zawiera znaczną liczbę dodatkowych grup funkcyjnych: epoksydowych, hydroksylowych, karboksylowych, karbonylowych. rGO powstaje w wyniku chemicznej redukcji GO przy wykorzystaniu różnych związków redukcyjnych, takich jak kwas askorbinowy, kwas jodowodorowy i hydrazyna.

Kolejną grupą nanomateriałów węglowych z potwierdzonymi zdolnościami sorpcyjnymi są nanorurki węglowe (CNT, ang. carbon nanotubes). Nanorurki z uwagi na budowę można podzielić na nanorurki wielościenne (MWCNT, ang. multi-walled carbon nanotubes), zbudowane z kilkadziesiątu powłok grafitowych oraz jednościenne nanorurki węglowe (SWNT, ang. single-walled carbon nanotubes) [10]. Duża powierzchnia i wysoka hydrofobowość powierzchni nanorurek węglowych sprawia, że mają one zdolność do adsorpcji wielu hydrofobowych związków aromatycznych, takich jak policykliczne węglowodory aromatyczne i bardzo silne dioksyne. Dodatkowo, dzięki oddziaływaniom π - π pomiędzy strukturą grafenu obecną w nanorurkach węglowych a związkami organicznymi takimi jak antybiotyki, możliwe jest wykorzystanie CNT do usuwania tych zanieczyszczeń ze środowiska [24]. W celu polepszenia właściwości nanorurek węglowych prowadzi się modyfikacje ich powierzchni, wzbogacając je o dodatkowe grupy funkcyjne: hydroksylowe i karboksylowe. Modyfikacji CNT dokonuje się najczęściej poprzez wykorzystanie mocnych kwasów np. kwasu siarkowego (VI) i kwasu azotowego (V).

4. Sorpcja antybiotyków na nanomateriałach

Zdolność nanomateriałów węglowych do adsorpcji wielkocząsteczkowych związków aromatycznych, takich jak antybiotyki, jest coraz częściej badana pod kątem poszukiwania nowych metod usuwania tej grupy farmaceutyków ze środowiska wodnego. Efektywność usuwania antybiotyków przez wybrane nanomateriały przedstawiono w tabeli 2. Przeprowadzone do tej pory badania wykazywały skuteczność nanomateriałów węglowych w usuwaniu antybiotyków [4, 10, 11, 12, 13, 14, 15]. W zależności od różnej struktury chemicznej oraz obecności grup funkcyjnych nanomateriałów węglowych, posiadają one różną zdolność do adsorpcji antybiotyków.

Jednym z ważniejszych czynników wpływających na zdolność sorpcyjną nanomateriałów jest obecność dodatkowych grup funkcyjnych na powierzchni nanomateriałów. Chen i wsp. [2014] wykazali, że adsorpcja sulfametoksazolu na cząsteczkach grafenu jest ściśle związana z obecnością grup funkcyjnych, znajdujących się na powierzchni nanomateriału, warunkami środowiskowymi oraz formą jonową antybiotyków. W zależności od grupy funkcyjnej obecnej na powierzchni grafenu, najwyższą zdolność sorpcyjną otrzymano dla czystego grafenu (239,0 mg/g), a następnie dla grafenu zawierającego dodatkowe grupy $-NH_4$ (40,5 mg/g), grafen

z grupami -COOH (20,5 mg/g) podczas gdy najniższą zdolność sorpcyjną wykazywał grafen zawierający dodatkowe grupy -OH (11,5 mg/g).

Yu i wsp. [2015] porównali adsorpcję sulfonamidów na nanorurkach węglowych posiadających różną liczbę grup funkcyjnych, wykazując, że zdolność sorpcyjna spada wraz ze wzrostem zawartości tlenowych grup funkcyjnych. Tezy tej nie potwierdzają wyniki otrzymane przez Liu i wsp. [2016], którzy wykazali, że większe znaczenie dla sorpcji sulfonamidów na pięciu nanomateriałach węglowych (SWCNT, MWCNT, rGO, grafit) ma wpływ warunków środowiska oraz forma jonowa antybiotyków niż obecność grup tlenowych w nanomateriałach. Liu i wsp. [2016] najwyższą zdolność sorpcyjną otrzymali kolejno dla SWCNT < rGO < MWCNT < grafit, gdzie najwyższą zawartość tlenu posiadał rGO a najniższą grafit, co świadczy o tym, że obecność grup funkcyjnych zawierających tlen nie jest dominującym czynnikiem w zdolności sorpcyjnej nanomateriałów.

Znaczenie w usuwaniu antybiotyków ze środowiska wodnego w wyniku sorpcji ma sam rodzaj antybiotyku. Rostamian i Behnejad [2018] porównali sorpcję trzech różnych antybiotyków (cyprofloksacyna, doksycyklina, tetracyklina) na tlenku grafenu. Otrzymane wyniki pokazały, że cyprofloksacyna była usuwana z najwyższą efektywnością (173,4 mg/g), następnie doksycyklina (131,9 mg/g) i tetracyklina (97,0 mg/g). Porównania efektywności usuwania dwóch antybiotyków na tlenku grafenu dokonali również Sun i wsp. [2018] (cyprofloksacyna i lewofloksacyna) oraz Chen i wsp. [2015] (cyprofloksacyna i sulfametoksazol). W obu pracach cyprofloksacyna była najefektywniej usuwana przez GO. Wysoka skuteczność w usuwaniu cyprofloksacyny, w porównaniu do pozostałych badanych antybiotyków, może wynikać z planarnej struktury cyprofloksacyny, dzięki czemu możliwe jest powstanie oddziaływań π - π pomiędzy powierzchnią GO a pierścieniami benzenu obecnymi w strukturze cyprofloksacyny oraz wysycenia większości miejsc adsorpcyjnych nanomateriału [17].

Tab. 2. Efektywność usuwania antybiotyków przez wybrane nanomateriały węglowe (GO - tlenek grafenu, rGO - zredukowany tlenek grafenu, SWCNT - jednościenne nanorurki węglowe, MWCNT - wielościenne nanorurki węglowe).

Rodzaj nanomateriału	Antybiotyk	Zdolność usuwania (mg/g)	Literatura
GO	Sulfometoksazol	240,0	[23]
	Cyproflosacyna	379,0	
	Cyproflosacyna	173,4	[4]
	Tetracyklina	97,0	
	Doksycyklina	131,9	
	Cyproflosacyna	409,0	[11]
	Lewofloksacyna	303,0	
	Cyproflosacyna	18,7	[12]
	Norfloksacyna	24,9	
	Ofloksacyna	40,7	
	Lewofloksacyna	256,6	[13]
rGO	Tetracyklina	70,0	[14]
	Norfloksacyna	50,0	
	Sulfadiazyna	17,0	[15]

	Sulfapirydyna	191,0	[16]
	Sulfatiazol	245,0	
SWCNT	Sulfapirydyna	245,0	[16]
	Sulfatiazol	269,0	
MWCNT	Sulfapirydyna	69,0	
	Sulfatiazol	68,3	

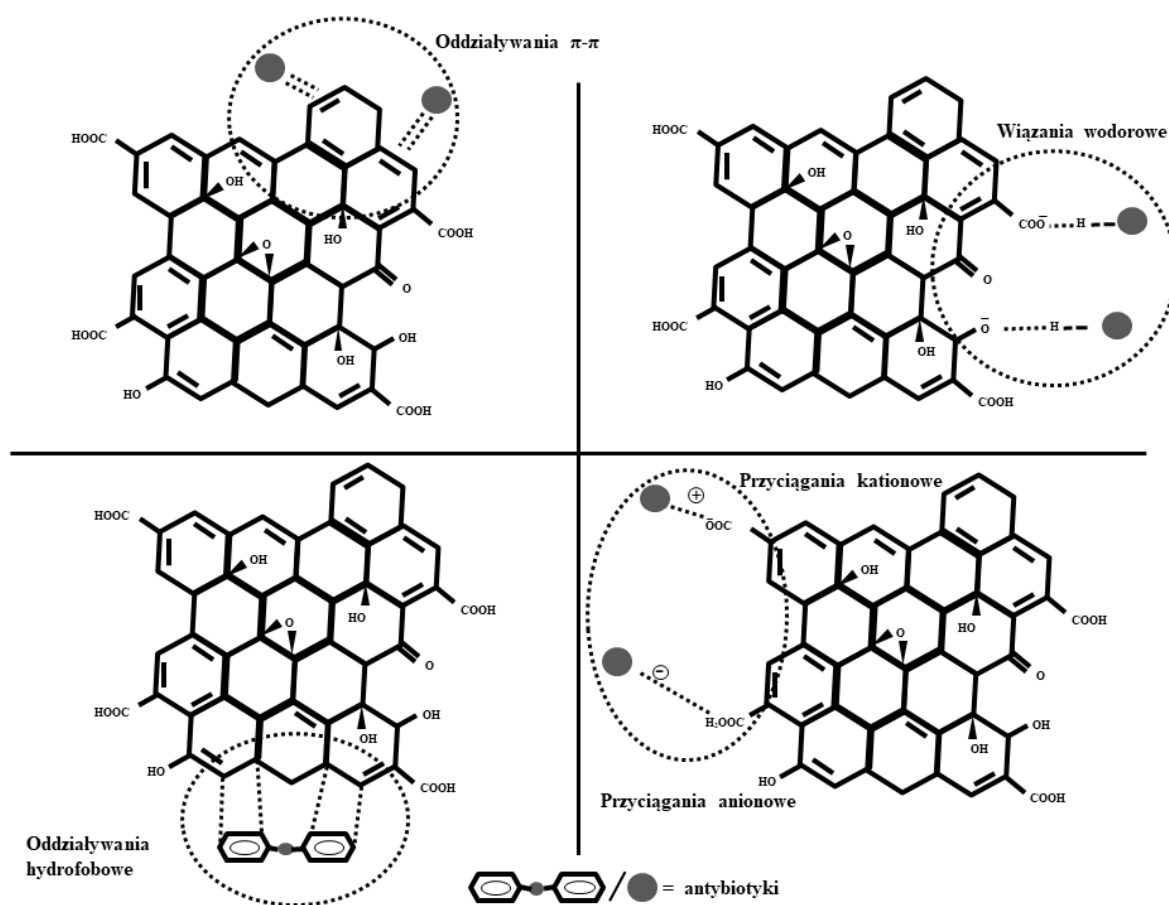
5. Mechanizm usuwania antybiotyków przez nanomateriały

Adsorpcja jest uważana za prostą i niedrogą metodę usuwania antybiotyków ze środowiska wodnego [5]. Zdolność nanomateriałów węglowych do usuwania antybiotyków zależy głównie od unikalnej struktury nanomateriałów. Cząsteczki antybiotyków zawierające w swej strukturze pierścienie aromatyczne oddziałują z nanomateriałami poprzez różne oddziaływania. Jak przedstawiono na rysunku 1 istnieją cztery najbardziej prawdopodobne oddziaływania pomiędzy antybiotykami i nanomateriałami węglowymi: (1) oddziaływanie π - π cząsteczki antybiotyku z elektronem π pierścienia aromatycznego cząsteczki nanomateriału, (2) wiązanie wodorowe cząsteczek antybiotyków z jonami wodoru grup karboksylowych (-COOH) lub hydroksylowych (-OH) nanomateriałów, (3) oddziaływania hydrofobowe pomiędzy cząsteczkami antybiotyków a hydrofobowymi grupami funkcyjnymi nanomateriałów, (4) oddziaływania elektrostatyczne cząsteczek antybiotyków z grupami karboksylowymi w różnych warunkach pH - przyciąganie kationowe (gdy pH < pKa dla cząsteczek antybiotyków) lub przyciąganie anionowe (gdy pH > pKa dla cząsteczek antybiotyków) [5, 18, 19, 20]. W tabeli 3 przedstawiono mechanizmy adsorpcji antybiotyków na nanomateriałach węglowych.

Tab. 3. Mechanizm sorpcji antybiotyków na powierzchni wybranych nanomateriałów węglowych (GO - tlenek grafenu, rGO - zredukowany tlenek grafenu, SWCNT - jednościenne nanorurki węglowe, MWCNT - wielościenne nanorurki węglowe).

Rodzaj nanomateriału	Antybiotyk	Mechanizm	Literatura
GO	Sulfometoksazol	Oddziaływanie π - π EDA (elektron donor-akceptor)	[23]
	Cyproflosacyna	Oddziaływanie π - π EDA (elektron donor-akceptor)	
	Cyproflosacyna	Wiązanie kation- π , oddziaływanie π - π	[4]
	Tetracyklina		
	Doksycyklina		
	Cyproflosacyna	Oddziaływania hydrofobowe, oddziaływania π - π EDA, oddziaływania elektrostatyczne, wiązania wodorowe	[11]
	Lewofloksacyna		
	Cyproflosacyna	Wiązanie wodorowe	[12]
	Norfloksacyna		
Ofloksacyna			

	Lewofloksacyna	Oddziaływania π - π , oddziaływania elektrostatyczne	[13]
rGO	Tetracyklina	Oddziaływanie π - π EDA, wiązania wodorowe, oddziaływania elektrostatyczne	[14]
	Norfloksacyna		
	Sulfadiazyna	Oddziaływanie π - π EDA, wiązania wodorowe, oddziaływania elektrostatyczne	[15]
rGO	Sulfapirydyna	Oddziaływania hydrofobowe, oddziaływania π - π EDA, oddziaływania elektrostatyczne	[16]
	Sulfatiazol		
SWCNT	Tetracyklina	Wiązanie kation- π , oddziaływanie π - π	[25]
MWCNT	Tetracyklina	Wiązanie kation- π , oddziaływanie π - π	[25]



Rys. 1. Schemat oddziaływań występujących pomiędzy nanomateriałami węglowymi a antybiotykami na przykładzie tlenku grafenu. Schemat powstał w oparciu o Khan i wsp. [2017].

6. Wpływ wybranych parametrów fizykochemicznych na sorpcję

Możliwość usuwania antybiotyków i innych substancji przy zastosowaniu zjawiska adsorpcji zależy w głównej mierze od właściwości stosowanego adsorbentu, czyli jego powierzchni czy ładunku nanomateriału, ale także od panujących warunków środowiskowych [6].

6.1 Wpływ pH na sorpcję

Wpływ pH na sorpcję antybiotyków przy wykorzystaniu nanomateriałów został zbadany najszerzej spośród wszystkich opisywanych parametrów. Według Rostamian i Behnejad (2016) ładunek powierzchni tlenku grafenu jest zróżnicowany w zależności od pH, w jakim prowadzona jest sorpcja, a zmiana ładunku tego nanomateriału, może wpływać na adsorpcję antybiotyku. W badaniach opisywanych przez tych samych naukowców, wykazano, że sorpcja tetracykliny przy wykorzystaniu tlenku grafenu związana jest ze strukturą molekularną i grupami funkcyjnymi obecnymi na powierzchni GO (tlenku grafenu). W sytuacji, gdy pH wzrasta od 2 do 7, występuje deprotonowanie grup, które zawierają naładowane grupy enolowe i aminowe w cząsteczce tetracykliny i grupy karboksylowej GO jest prostsze. W tym przypadku występuje tłumienie wiązań kation- π i ułożenie antybiotyku i tlenku grafenu π - π . Przy wartości pH od 7 do 12, sorpcja TCN (tetracykliny) zmniejsza się. Podobna sytuacja zaobserwowana została w przypadku sorpcji doksycykliny, gdzie wraz ze wzrostem pH od 3,5 do 7,5 sorpcja na tlenku grafenu rosła, natomiast w wyniku oddziaływań elektrostatycznych, malała wraz ze wzrostem pH od 7,7-12. Optymalne wyznaczone warunki środowiska dla tych dwóch antybiotyków wynosi pH = 6 [4]. Zhao i wsp. (2016) badali wpływ wielościennych nanorurek węglowych na usuwanie sulfametoksazolu i tiamfenikolu. W przypadku sulfametoksazolu pH w granicach 1-3 było tym, w którym sorpcja wzrastała. Zaś przy wartościach pomiędzy 3-11 malała. Zakres, w jakim sorpcja tiamfenikolu była wyższa, okazał się być szerszy i wynosi między 1-9.

Efektywność sorpcji determinowana jest również formą jonową antybiotyków, na którą bezpośredni wpływ ma pH. Liu i wsp., [2016] wykazali, że adsorpcja sulfapirydyny oraz sulfatiazolu na rGO, MWCNT, SWCNT wzrasta w zakresie pH od 1 do 5, a następnie spada w zakresie od 6 do 12. Oba te antybiotyki w środowisku mocno kwasowym (pH od 1 do 4) posiadają formę kationu, w pH równym 5 posiadają formę głównie neutralną, natomiast w środowisku zasadowym (pH od 8 do 14) posiadają formę anionu. W zależności od formy jonowej wykazywały one inną zdolność sorpcyjną, gdzie najwyższą zdolność posiadała forma neutralna, następnie kationowa i anionowa. Podobne rezultaty otrzymali Yadav i wsp. [2018], gdzie niezjonizowane formy cyprofloksacyny, norfloksacyny oraz ofloksacyna wykazywały najwyższą zdolność sorpcyjną. Badania te pokazują, że forma niezjonizowana antybiotyków ma największe znaczenie w badaniach sorpcji tych mikrozanieczyszczeń przez nanomateriały węglowe.

6.2 Wpływ temperatury na sorpcję

Na podstawie badań prowadzonych przez Chavoshan i wsp. (2018) określono, że temperatura 10°C, jest optymalna do usuwania penicyliny G przez SWCNT i MWCNT. Odpowiednio, zastosowanie SWCNT spowodowało usunięcie 141 mg/g antybiotyku, czyli 68,25%, a MWCNT 119 mg/g (56,37%). Balarak i wsp. (2019) testowali wpływ temperatury na usuwanie amoksycyliny, przy wykorzystaniu wielościennych nanorurek węglowych. Na podstawie badań określono, że w temperaturze 60°C, maksymalna zdolność sorpcyjna wynosiła 159,4 mg/g, otrzymując efektywność usunięcia antybiotyku na poziomie 98,8%.

6.3 Wpływ obecności związków organicznych na sorpcję

Wpływ związków organicznych na sorpcję antybiotyków przy wykorzystaniu nanomateriałów węglowych nie jest dobrze poznany. Badania przeprowadzone zostały przez Liu i wsp. (2016) z udziałem rozpuszczonej materii organicznej (DOM) i 5 sorbentów dwóch rodzajów zredukowanego tlenku grafenu (rGO1 i rGO2), jednościennych nanorurek węglowych (SWCNT), sproszkowanego grafitu i wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT) na sulfapirydynę (SPY) i sulfatiazol (STZ). Testowano 3 stężenia DOM (5, 50 i 100

mg/L). Jako syntetyczną materię organiczną zastosowano kwasy humusowe (HA), albuminę surowicy bydlęcej (BSA), alginian sodu w połączeniu z dodecylobenzenosulfonianem sodu (SDBS) i samego alginianu. Na podstawie badań określono, że w obecności HA, BSA i SDBS ogólny współczynnik sorpcji (Kd) dla rGO1 i rGO2 był znacznie wyższy, niż dla pozostałych sorbentów, co świadczy o tym, że zredukowany tlenek grafenu jest lepszym sorbentem, niż nanorurki węglowe czy grafen, nawet w obecności DOM.

7. Podsumowanie

Obecność antybiotyków w środowisku stanowi poważne zagrożenie dla całego ekosystemu, dlatego tak ważne jest poszukiwanie metod ich efektywnego usuwania. Przytoczone w pracy badania pokazują, że wykorzystanie nanomateriałów węglowych do usuwania antybiotyków stanowi atrakcyjną alternatywę dla obecnie stosowanych materiałów. Zdolność usuwania antybiotyków przez nanomateriały jest jednak uzależniona od warunków środowiskowych, jak i obecności innych związków organicznych, co może stanowić problem w przypadku implementacji takiej metody do usuwania antybiotyków ze ścieków, które w zależności od pochodzenia charakteryzują się różną zawartością związków organicznych, temperaturą oraz pH.

Podziękowanie

Publikacja wspierana w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza realizowanego na Politechnice Śląskiej, rok 2020.

Literatura

- [1] Felis E., Kalka J., Sochacki A., Kowalska K., Bajkacz S., Harnisz M., Korzeniewska E., 2020. Antimicrobial pharmaceuticals in the aquatic environment – occurrence and environmental implications, *Europe Journal of Pharmacology*, Volume 866, 172813.
- [2] Behera S. K., Kim H. W., Oh J-E., Park H-S., 2011. Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea, *Science of the Total Environment*, 409, 4351-4360.
- [3] Li J., Cheng W., Xu L., Jiao Y., Bail S. A., Chen H., 2016. Occurrence and removal of antibiotics and the corresponding resistance genes in wastewater treatment plants: effluents' influence to downstream water environment, *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 6826-6835.
- [4] Rostamian R., Behnejad H., 2016. A comparative adsorption study of sulfamethoxazole onto graphene and graphene oxide nanosheets through equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling, *Process Saf. Environ. Prot.* 102, 20–29.
- [5] Wang X., Yin R., Zeng L., Mingshan Z., 2019. A review of graphene-based nanomaterials for removal of antibiotics from aqueous environment, *Environmental Pollution*, 253, 100-110.
- [6] Eniola J. O., Kumar R., Barakat M. A., 2019. Nanomaterials for the Adsorptive Removal of Antibiotics from Aqueous Solution: A minireview, *General Chemistry*, 5, 190018.
- [7] Zhao H., Liu X., Zhan Y., Shi X., Yang Y., Zhou J., Jiang X., 2016. Adsorption behavior and mechanism of chloramphenicols sulfonamides, and non-antibiotic pharmaceuticals on multi-walled carbon nanotubes, *Journal of Hazardous Materials*, 5, 410, 253-245.
- [8] Szymańska U., Wiergowski M., Sołtyszewski I., Kuzemko J., Wiergowska G., Woźniak M.K., 2019. Presence of antibiotics in the aquatic environment in Europe and their analytical monitoring: recent trends and perspectives. *Microchem. J.* 147, 729–740.
- [9] Liu M.-K., Liu Y.-Y., Bao D.-D., Zhu G., Yang G.-H., Geng J.-F., Li H.-T., 2017. Effective Removal of Tetracycline Antibiotics from Water using Hybrid Carbon Membranes, *Sci. Rep.*, 7, 43717.
- [10] Popov V., 2004. Carbon nanotubes: properties and application. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 43(3), 61–102.

-
- [11] Sun K., Dong S., Sun Y., Gao B., Du W., Xu H., Wu J., 2018. Graphene oxide- facilitated transport of levofloxacin and ciprofloxacin in saturated and unsaturated porous media. *J. Hazard Mater.* 348, 92-99.
- [12] Yadav S., Goel N., Kumar V., Tikoo K., Singhal S., 2018. Removal of fluoroquinolone from aqueous solution using graphene oxide: experimental and computational elucidation. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 2942-2957.
- [13] Dong S., Sun Y., Wu J., Wu B., Creamer A.E., Gao B., 2016. Graphene oxide as filter media to remove levofloxacin and lead from aqueous solution. *Chemosphere* 150, 759-764.
- [14] Zhang X., Guo W., Ngo H.H., Wen H., Li N., Wu W., 2016a. Performance evaluation of powdered activated carbon for removing 28 types of antibiotics from water. *J. Environ. Manag.* 172, 193-200.
- [15] Zhang X., Shen J., Zhuo N., Tian Z., Xu P., Yang Z., Yang W., 2016b. Interactions between antibiotics and graphene-based materials in water: a comparative experimental and theoretical investigation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 24273-24280.
- [16] Liu F.F., Zhao J., Wang S., Xing B., 2016. Adsorption of sulfonamides on reduced graphene oxides as affected by pH and dissolved organic matter. *Environ. Pollut.* 210, 85-93.
- [17] Carabineiro S. A. C., Thavorn-amornsri T., Pereira M. F. R., Serp P., Figueiredo, J. L., 2012. Comparison between activated carbon, carbon xerogel and carbon nanotubes for the adsorption of the antibiotic ciprofloxacin. *Catalysis Today*, 186(1), 29–34.
- [18] Khan A., Wang J., Li, J., Wang X., Chen Z., Alsaedi A., Hayat T., Chen Y., Wang X., 2017. The role of graphene oxide and graphene oxide-based nanomaterials in the removal of pharmaceuticals from aqueous media: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(9), 7938–7958.
- [19] Peng B., Chen L., Que C. et al. Adsorption of Antibiotics on Graphene and Biochar in Aqueous Solutions Induced by π - π Interactions. *Sci Rep* 6, 31920 (2016).
- [20] Li M., Liu Y., Liu S., Zeng G., Hu X., Tan X., Jiang L., Liu N., Wen J., Liu X., 2018. Performance of magnetic graphene oxide/ diethylenetriaminepentaacetic acid nanocomposite for the tetracycline and ciprofloxacin adsorption in single and binary systems, *Journal of Colloid and Interface Science*, 521, 150–159.
- [21] Chavoshan S., Maryam K., M., Nasseh N., Panahi H. A., Hosseinijad A. H., 2018. Investigating the efficiency of single-walled and multi-walled carbon nanotubes in removal of penicillin G from aqueous solutions *Environmental Health Engineering and Management Journal*, 5, 4, 187-196.
- [22] Balarak D., Chandrika K., Attaolahi M., 2019. Assessment of Effective Operational Parameters on Removal of Amoxicillin from Synthetic Wastewater Using Electrocoagulation Process. *Journal of Pharmaceutical Research International*, 29, 1, 1-8.
- [23] Chen H., Gao B., Li H., 2015. Removal of sulfamethoxazole and ciprofloxacin from aqueous solutions by graphene oxide. *J. Hazard Mater.* 282, 201-207.
- [24] Ji L., Chen W., Duan L., Zhu D., 2009. Mechanisms for strong adsorption of tetracycline to carbon nanotubes: A comparative study using activated carbon and graphite as adsorbents. *Environmental Science & Technology*, 43(7), 2322–2327.
- [25] Ji L., Chen W., Zheng S., Xu Z., Zhu, D. 2009. Adsorption of Sulfonamide Antibiotics to Multiwalled Carbon Nanotubes. *Langmuir*, 25(19), 11608–11613.
- [26] Bagheri H., Afkhami A., Noroozi A., 2016. Removal of Pharmaceutical Compounds from Hospital Wastewater Using Nanomaterials: A review, *Anal. Bioanal. Chem. Res.*, Vol. 2, 1, 1-18.

Separacja kwasów humusowych z roztworów wodnych z wykorzystaniem nanostrukturalnych membran wielomatrixowych z fazą haloizytową

D. Kosmalska¹, P. Polak¹, Y. Vyontsek¹, K. Banasiak¹, P. Pogorzelski¹, G. Samol¹, K. Piotrowski¹, M. Rajca¹, P. Sakiewicz¹, I. Korus¹, K. Gołombek¹, E.-L. Viskari²

¹Politechnika Śląska

²TAMK, Tampere University of Applied Sciences, Adres email: dorota.kosmalska@polsl.pl

Streszczenie

Przedstawiono wyniki badań związane z wytwarzaniem metodą mokrej inwersji faz prototypów ekologicznych i niedrogich membran wielomatrixowych o ulepszonych własnościach separacyjno-hydraulicznych – zgodnie z ogólnymi zasadami *Circular Economy*. Prace badawcze skupiły się na uzyskaniu nanostrukturalnych membran wielomatrixowych z roztworu polikaprolaktonu i haloizytu. Wytworzone membrany MMM zostały poddane badaniom własności separacyjno-transportowych (obejmujących określenie strumienia wody dejonizowanej oraz skuteczności usuwania kwasów humusowych przygotowanych w warunkach laboratoryjnych oraz pozyskanych ze środowiska naturalnego). Morfologia wytworzonych membran MMM została określona przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego. Zwiększenie stężenia frakcji haloizytu w membranach z 2,5 do 5% masowych względem masy polimeru pozwalało uzyskać o wiele większą wydajność hydrauliczną praktycznie nie pogarszając wskaźnika efektywności separacji kwasów humusowych. Membrany kompozytowe, zależnie od struktury i własności separacyjnych, będą mogły być wykorzystane w zróżnicowanych zastosowaniach, a użyte glinokrzemiany (haloizyt) zdolne są do ukierunkowanej funkcjonalizacji.

Słowa kluczowe: mokra inwersja faz, membrany, haloizyt, mixed matrix membranes, MMM, glinokrzemiany, kwasy humusowe

Abstract

The research results related to the production of the wet phase inversion method of ecological prototypes and inexpensive mixed matrix membranes with improved separation and hydraulic properties - in accordance with the general principles of Circular Economy. Research work focused on obtaining nanostructured mixed matrix membranes from a solution of polycaprolactone and halloysite. The produced MMM membranes were tested for their separation and transport properties (including the determination of the deionized water stream and the effectiveness of removing humic acids prepared in laboratory conditions and obtained from the natural environment). The morphology of the produced MMM membranes was determined using a scanning electron microscope. Increasing the concentration of the halloysite fraction in the membranes from 2.5 to 5% by mass in relation to the mass of the polymer allowed to obtain a much higher hydraulic efficiency, practically without deteriorating the humic acid separation efficiency index. Composite membranes, depending on the structure and separation properties, can be used in various applications, and the used aluminosilicates (halloysite) are capable of targeted functionalization.

Keywords wet phase inversion, membranes, halloysite, mixed matrix membranes, MMM, aluminosilicates, humic acids

1. Wstęp

Dotychczasowy szybki rozwój technik membranowych napotkał ograniczenia technologiczne, w obliczu których zaczęto poszukiwać możliwości poprawy wydajności procesów membranowych stosując zupełnie nowe, alternatywne i niespodziewanie skuteczne rozwiązania techniczne. Stosowane do tej pory w przemyśle układy membranowe wykonane z materiałów polimerowych cechowały się dobrymi właściwościami selekcyjnymi oraz

umożliwiały wytworzenie membran o znacznych rozmiarach. Niestety, ze względu na niewystarczającą przepuszczalność hydrauliczną bądź nieodpowiedni współczynnik separacji wiele z tych technologii musiało zostać odrzuconych [1].

Jedną z obiecujących nowych technologii stały się tzw. MMM – ang. *mixed matrix membranes* (membrany z mieszaną matrycą, membrany wielomatrixowe). Pierwsze próby wytworzenia membran wielomatrixowych podjęto w 1973 roku. Głównym założeniem membran MMM było wprowadzenie do struktury ciągłej matrycy polimerowej różnego rodzaju nieorganicznych wypełniaczy występujących w fazie stałej [2-4]. Podstawowym minerałem brany pod uwagę w wytwarzaniu tego typu struktur MMM stały się zeolity [3-6]. Minerale te są zarówno naturalnymi, jak i sztucznymi glinokrzemianami o strukturze szkieletowej [7]. Zawierają one w swej strukturze puste przestrzenie, które są wypełnione wodą oraz jonami. Podczas ich ogrzewania dochodzi do odparowania wody z przestrzeni międzycząsteczkowej. Struktura szkieletowa zeolitów składa się głównie z krzemianów, glinokrzemianów oraz fosforokrzemianów. Mają one dużo lepsze i bardziej selektywne właściwości separacyjne niż same polimery [8]. Innymi substancjami wypełniającymi stosowanymi w badaniach stały się węglowe sita molekularne, mezoporowata krzemionka oraz tzw. *metal-organic frameworks* (MOFs) [9]

Zastosowanie połączenia różnego rodzaju wypełniaczy z polimerami pozwoliło na uzyskanie membran MMM o wyjątkowych właściwościach transportowych, jak i odpowiednio wysokiej selektywności [10-11]. Stało się tak ze względu na połączenie zalet membran organicznych i wypełniaczy nieorganicznych [12-13]. Kluczowymi badaniami dla rozwoju membran wielomatrixowych MMM były m.in. prace Korosa, który jako pierwszy zauważył, iż średnica ziaren wypełniacza powinna być nieco większa od grubości membrany polimerowej [14]. Taki układ daje najlepsze właściwości separacyjne [10]. Zastosowanie różnych domieszek w nieodpowiednich proporcjach w stosunku do masy polimeru może doprowadzić nawet do pogorszenia lub całkowitego zaburzenia właściwości separacyjnych tego typu układu membranowego MMM [15].

Celem niniejszej pracy było wytworzenie i zbadanie hybrydowych, wielomatrixowych membran przygotowanych ze składników neutralnych dla środowiska naturalnego, które mogą znaleźć zastosowanie w separacji kwasów humusowych z roztworów wodnych, np. w złożonych procesach oczyszczania zbiorników oraz wód podziemnych. Wytworzone membrany MMM zostały poddane badaniom identyfikującym ich własności separacyjno-transportowe z użyciem celi membranowej Amicon 1100 firmy Millipore służącej do przeprowadzenia testów niskociśnieniowych i separacji membranowej. Morfologia powierzchni i struktury przekrojów membran zostały następnie określone przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego Zeiss Supra 35.

2. Materiały i metodologia

2.1 Materiały

Do wytworzenia biodegradowalnych membran wielomatrixowych PCL/haloizyt wykorzystano następujące surowce: polikaprolakton (PCL), dimetyloformamid (DMF), tetrahydrofuran (THF), chloroform (CHCl_3) (cz.d.a., Avantor Gliwice), oraz cząstki haloizytu suszonego i kalcynowanego dostarczonego w formie surowej przez firmę INTERMARK Gliwice.

2.2 Metodologia

2.2.1 Przygotowanie wypełniacza

W badaniach jako fazę rozproszoną membrany wielomatrixowej wykorzystano haloizyt pochodzący z polskiej kopalni odkrywkowej Dunino koło Legnicy. Surowy haloizyt został poddany procesowi suszenia w temperaturze 120°C w celu usunięcia z jego struktury nadmiaru wody. Następnie pozyskany tą metodą materiał poddano procesowi kalcynacji w temperaturze 600°C w atmosferze tlenowej, aż do zmiany barwy na ciemnobrunatny, świadczącej o utlenieniu żelaza. W kolejnym kroku materiał kruszono poddając go mieleniu w młynie planetarnym Pulverisette 5 (Fritsch, 100 obr/min). Otrzymany rozdrobniony haloizyt rozdzielono na sitach. Na podstawie wniosków z wcześniejszych doświadczeń do dalszych badań zostały wybrane dwie frakcje: 25 – 36 μm oraz 100 – 160 μm .

2.2.2 Wytwarzanie membran

W celu wytwarzania biodegradowalnych membran wielomatrixowych przygotowano roztwory polimeru z wypełniaczem, reprezentowanym przez przygotowany w opisany powyżej sposób haloizyt. Jako polimeru membranotwórczego użyto polikaprolaktanu (PCL), a jako jego rozpuszczalniki zastosowano tetrahydrofuran (THF), chloroform (CHCl_3) oraz dimetyloformamid (DMF). Przygotowano następujące roztwory o zróżnicowanym stężeniu polimeru dla poszczególnych rozpuszczalników: PCL/ CHCl_3 (10% mas.), PCL/THF (10,

15 oraz 20% mas.), PCL/DMF (10, 13, 15, 17 oraz 20% mas.). Do roztworów poddanych mieszaniu przez czas 24 h w temperaturze 50°C dodawano opcjonalnie (dla MMM) jedną z dwu frakcji haloizytu kalcynowanego (25 – 36 μm lub 100 – 160 μm) w stężeniach 2,5 lub 5% mas. Przed wprowadzaniem haloizytu do rozpuszczalnika z polimerem poddawano go procesowi dosuszania w temperaturze 160°C w celu usunięcia cząstek wody zaadsorbowanych z powietrza atmosferycznego. Z przygotowanych roztworów zostały wytworzone zarówno membrany jednomatrycowe (z czystego polikaprolaktonu), jak i struktury złożonych membran wielomatrycowych PCL/haloizyt. Wszystkie membrany zostały otrzymane stosując metodę mokrej inwersji faz. Metodę mokrej inwersji faz prowadzono w kąpeli żelującej przy zastosowaniu wody dejonizowanej. Membrany o określonej grubości były formowane na płycie szklanej z zastosowaniem ręcznego aplikatora, po czym płyta z nałożonym powierzchniowo roztworem była umieszczana w wodzie dejonizowanej w celu przeprowadzenia inwersji faz. Parametrami zmiennymi w metodzie były: stężenie zastosowanego polimeru, parametry procesu suszenia – czas odparowania: 0, 30, 120, 150, 300 i 600 sek. (później ograniczone do 0 i 30 sek.), stężenie dodanej frakcji haloizytu, typ preprocessingu haloizytu, proporcja masowa haloizyt / polimer, a także zakres rozmiaru ziaren wypełniacza haloizytowego: 25–36 μm lub 100–160 μm .

2.2.3 Badanie zdolności transportowych i separacyjnych membran

Własności transportowe wytworzonych membran badano doświadczalnie z zastosowaniem celi membranowej Amicon 1100 firmy Millipore o objętości 400 cm^3 i powierzchni membrany 38 cm^2 , wyposażonej w mieszkadło magnetyczne. Siłą napędową procesu membranowego była różnica ciśnień pomiędzy obiema stronami membrany wywołana przez podanie sprężonego azotu. Przed przystąpieniem do badań membrany poddano kondycjonowaniu wodą dejonizowaną przy wartości ciśnień 0,5 – 2 bar, aż do pełnego ustabilizowania strumienia permeatu. Doświadczalnie wybrane, jako najlepsze, kompozytowe membrany wielomatrycowe zostały poddane testom identyfikującym ich zdolności separacyjne kwasów humusowych z roztworów wodnych (kwas humusowy w postaci proszku, Sigma Aldrich, Poznań, stosowane stężenie w roztworze wodnym 30 mg KH/dm^3) pod ciśnieniem transmembranowym 1 bar. Podczas badań zweryfikowano ponadto, czy w trakcie badań wytworzone membrany ulegają stopniowemu zjawisku foulingu.

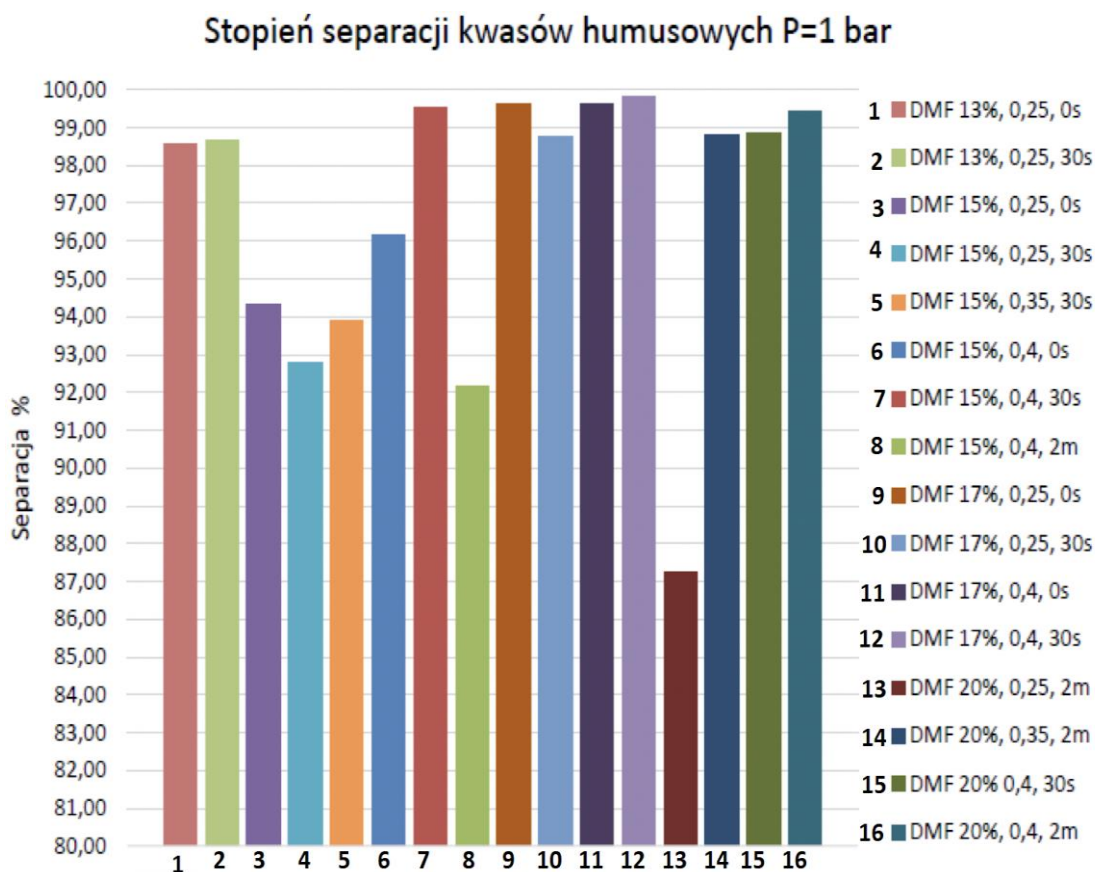
Stężenia kwasów humusowych w nadawie i permeacie określano przy zastosowaniu analizy instrumentalnej. Analizowano absorbancję przy długości fali 254 nm spektrofotometrem UV-VIS Cecil 1100 oraz barwę przy długości fali 455 nm spektrofotometrem HATCH.

3. Wyniki badań

3.1 Identyfikacja własności separacyjno-transportowych wybranych membran MMM

Membrany otrzymane z 10% mas. roztworu PCL/ CHCl_3 charakteryzowały się wysoką twardością, sztywnością oraz matową powierzchnią. Membrany wytworzone przy czasie odparowania 30 sekund posiadały w swojej strukturze liczne nieciągłości strukturalne. Powodem tego była charakterystyka fizykochemiczna chloroformu, który jest tylko częściowo rozpuszczalny w wodzie, co warunkuje długi czas odparowania tego rozpuszczalnika dla uniknięcia powstawania nieciągłości. Membrany wytworzone z polikaprolaktonu rozpuszczonego w tetrahydrofuranie o 10% mas. stężeniu polimeru w roztworze odznaczały się niską wytrzymałością, warunkującą pojawienie się licznych nieciągłości strukturalnych w trakcie procesu żelowania. Zwiększenie stężenia PCL w roztworze oraz czasu odparowania spowodowało uzyskanie zbyt cienkich membran. Membrany uzyskane z układu PCL/THF wykazały bardzo słabe własności separacyjne. Natomiast membrany uzyskane z błonotwórczego roztworu PCL/DMF o wyższym stężeniu polimeru, dłuższym czasie odparowania oraz większych grubościach wylanej warstwy z zakresu 200 – 400 μm odznaczały się brakiem nieciągłości strukturalnych, dobrymi własnościami wytrzymałościowymi, stąd też zostały one użyte do dalszych badań transportowo-separacyjnych kwasów humusowych.

Badania przeprowadzono dla 16 membran otrzymanych z czystego polimeru (13 – 20% mas. PCL w DMF, grubość membrany: 250 – 400 μm , czas odparowania rozpuszczalnika 0 – 12 sek.), otrzymując następujące wyniki: dla ciśnienia transmembranowego 0,5 bar: 4,70 – 28,18 $\text{dm}^3/(\text{m}^2\text{h})$, 1 bar: 12,14 – 58,39 $\text{dm}^3/(\text{m}^2\text{h})$, 1,5 bar: 20,21 – 101,17 $\text{dm}^3/(\text{m}^2\text{h})$, 2 bar: 26,43 – 149,10 $\text{dm}^3/(\text{m}^2\text{h})$, uzyskując efekt usunięcia kwasów humusowych z roztworów wodnych w zakresie 87,25 – 99,81%. Badania dotyczące stopnia usuwania kwasów humusowych przeprowadzono tylko dla wybranych membran, które charakteryzowały się powtarzalnością wyników, szybką stabilizacją membrany oraz zadowalającą przepuszczalnością hydrauliczną podczas ich testowania (Rys. 1).

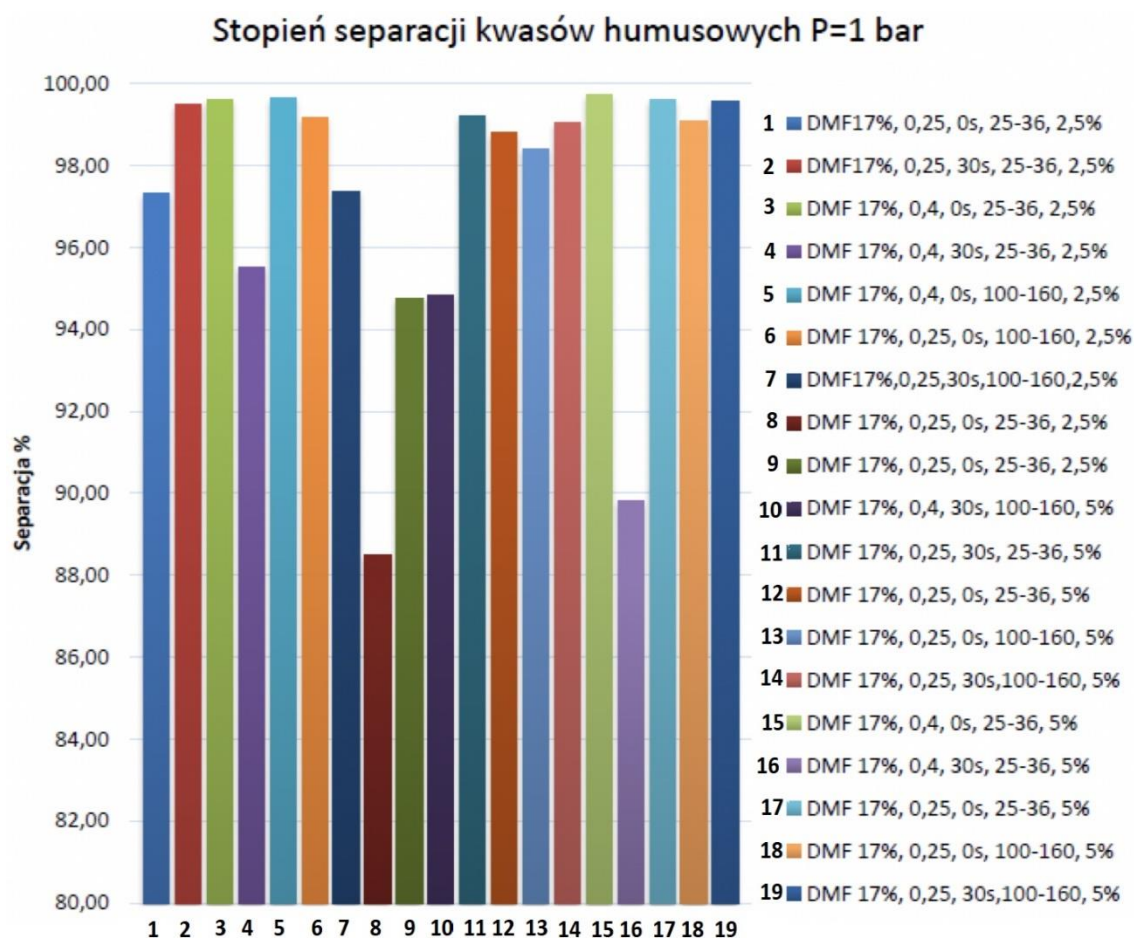


Rys. 1 Zdolności separacyjne wytworzonych membran w zakresie usuwania kwasów humusowych z syntetycznych roztworów wodnych (podane: typ rozpuszczalnika, procentowy udział polimeru w roztworze [% mas.], grubość wylewanej membrany [μm], czas odparowania [s]; gdzie 2m=120s)

Badania separacji kwasów humusowych przeprowadzono dla 19 membran wielomatrixowych MMM z dodatkiem frakcji haloizytu (13 – 17% mas. stężenia PCL w DMF, grubość wylewanej membrany: 250 i 400 μm, czas odparowania rozpuszczalnika 0 i 30 sek., frakcja haloizytu: 25 – 36 μm lub 100 – 160 μm, 2,5 lub 5% mas. haloizytu w stosunku do PCL), otrzymując następujące wyniki: dla ciśnienia transmembranowego 0,5 bar: 4,39 – 63,98 dm³/(m²h), 1 bar: 9,08 – 110,23 dm³/(m²h), 1,5 bar: 13,82 – 174,86 dm³/(m²h), 2 bar: 19,26 – 221,77 dm³/(m²h), uzyskując efekt separacyjny w zakresie 88,50 – 99,72% (Rys.2.)

W celu zweryfikowania membran w zakresie zdolności separacyjnych kwasów humusowych z roztworów rzeczywistych występujących naturalnie w środowisku, pobrano próbkę w miejscowości Tworóg (50,5431°N 18,7358°E). Próbkę tę oczyszczono wstępnie z zanieczyszczeń stałych, mogących uszkodzić układ do testów hydraulicznych. Separację fazową zawiesiny wykonano poprzez sączenie grawitacyjne na sączku bibułowym. Badania przeprowadzono na membranach wytworzonych z zastosowaniem następujących parametrów procesowych: 17% mas. roztwór PCL w DMF z 5% mas. dodatkiem haloizytu, grubość wylewanej membrany 250 μm, frakcja ziarnowa haloizytu: 100 – 160 μm, czas odparowania rozpuszczalnika przed kontaktem z wodą zdejonizowaną: 0 i 30 sek., uzyskując dla podanych czasów odparowania rozpuszczalnika wydajność transportową i separacyjną, odpowiednio: 15,07 – 21,91 dm³/(m²h) / 47,02% efektywności separacji, oraz 11,04 – 12,93 dm³/(m²h) / 43,89 % efektywności separacji.

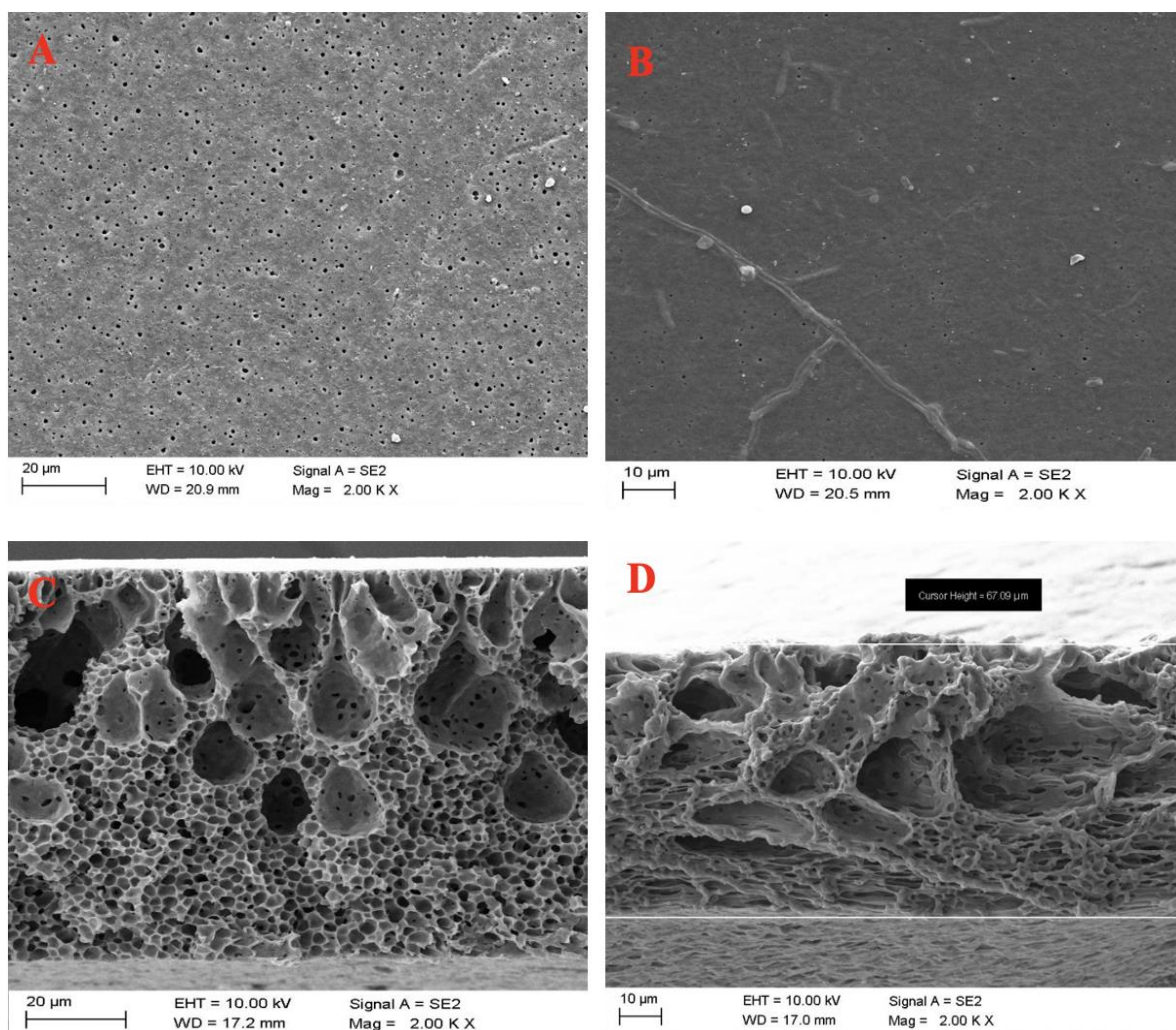
Membrany wykazywały zbliżoną wydajność hydrauliczną do membran pracujących na czystym roztworze wodnym kwasów humusowych (roztwory syntetyczne), jednakże separacja spadła około dwukrotnie, co może być związane zarówno z zastosowaną metodyką analityczną (identyfikacja separacji wszystkich składników roztworu – nie tylko analizowanej dotąd wyłącznie i indywidualnie frakcji kwasów humusowych – i tym samym problem techniczny z ustaleniem analitycznego poziomu odniesienia), jak i możliwymi interakcjami fizykochemicznymi pomiędzy składnikami w rzeczywistym roztworze pochodzącym bezpośrednio z biosfery.



Rys. 2 Efektywność separacyjna wytworzonych membran MMM w zakresie usuwania kwasów humusowych z roztworów wodnych (podane: typ rozpuszczalnika, procentowy udział polimeru w roztworze [%], grubość wylewanej membrany [μm], czas odparowania [s], zastosowane frakcje rozmiarowe haloizytu, udział masowy frakcji haloizytu w zawiesinie względem masy polimeru)

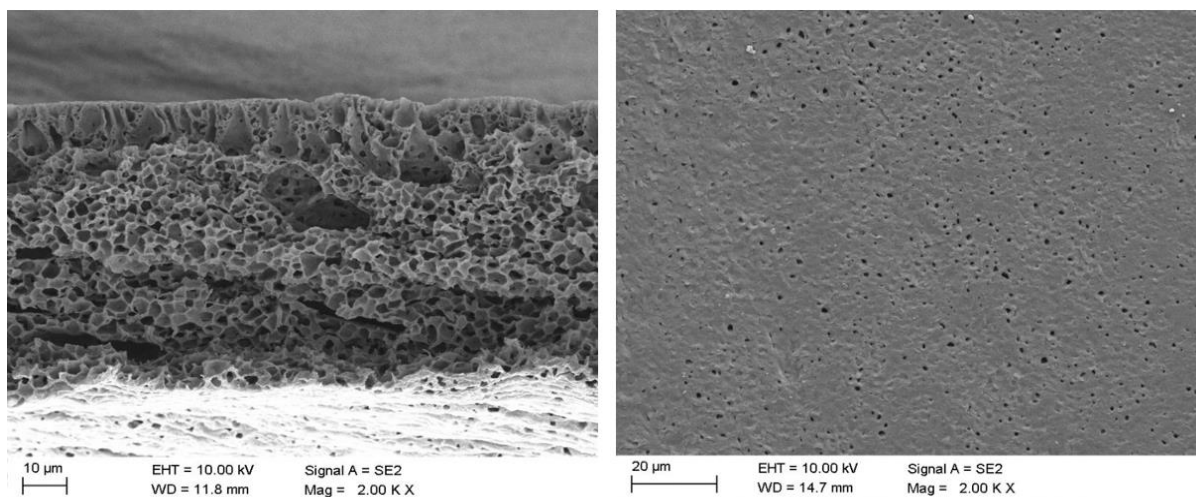
3.2 Analiza morfologii i struktury membran MMM

Badania struktury morfologicznej membran zostały przeprowadzone dla wybranych membran otrzymanych z czystego polimeru oraz polimeru z wprowadzoną rozproszoną fazą haloizytową z zastosowaniem skaningowego mikroskopu elektronowego SEM (Zeiss Supra 35). Przed analizą SEM membrany wysuszono oraz przełamano w ciekłym azocie, aby nie uszkodzić identyfikowanej struktury porowatej. Następnie przygotowane próbki zostały poddane napyłaniu warstwą przewodzącą o składzie 80% palladu i 20% złota przy parametrach: czas napyłania – 240 s, natężenie prądu – 40 mA, temperatura stolika – 25°C oraz napięcie prądu - 500 V. Rysunek 3 przedstawia przykładową powierzchnię oraz przekrój przez membranę (przed i po testach transportowo-separacyjnych) otrzymaną przy następujących parametrach procesu wytwarzania: stężenie PCL w DMF 17% mas., grubość membrany: 250 μm , czas odparowania rozpuszczalnika - 30 sekund.

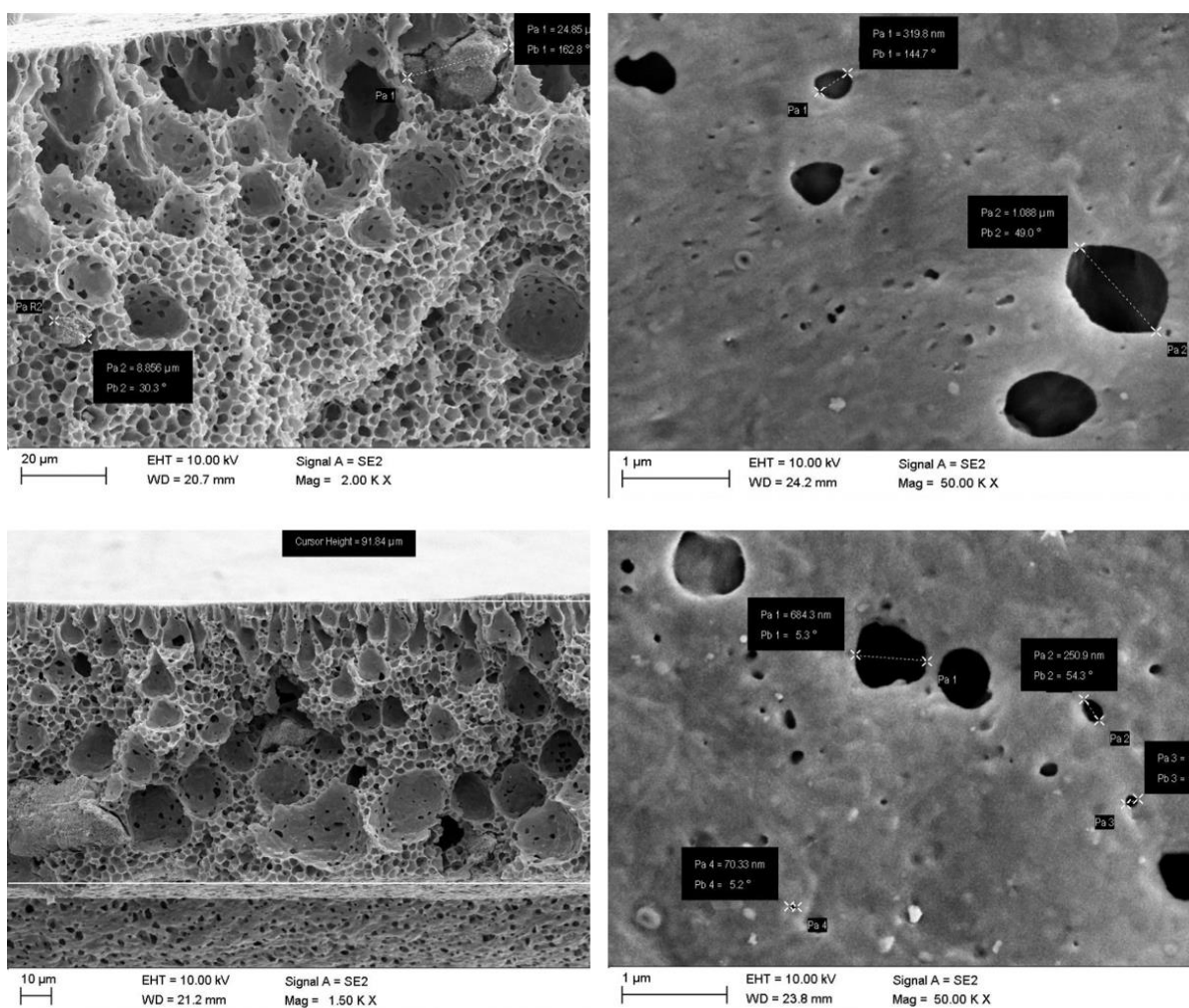


Rys. 3 Membrana otrzymana przy parametrach: stężenie PCL w DMF – 17% mas., grubość membrany 250 μm, czas odparowania rozpuszczalnika 30 sekund: A) powierzchnia przed testami, B) powierzchnia po testach, C) przekrój przed testami, D) przekrój po testach.

Na powierzchni membrany przed testami można zauważyć liczne otwory będące porami, przez które jest możliwy transport nadawy. Powierzchnia po testach charakteryzuje się mniejszą liczbą porów oraz licznymi zanieczyszczeniami, którymi mogą być produkty odseparowane z kwasów humusowych. Struktura przekroju membrany jest niesymetryczna, z wyraźnie zaznaczoną cienką warstwą naskórkową o mniejszym rozmiarze porów i bardziej porowatym supportem, stanowiącym warstwę nośną membrany. Zakładana grubość membrany wynosi 250 μm, natomiast na skutek odparowania rozpuszczalnika grubość finalna wynosi około 100 μm. Rysunek numer 3d przedstawia przekrój poręczny membrany po testach. Widoczna struktura gąbczasta jest znacząco zdeformowana względem struktury pierwotnej membrany – 3c. Przyczyną powyższych zmian było ciśnienie statyczne podczas badań hydraulicznych. Z kolei na rysunku 4 przedstawiono powierzchnię oraz przekrój membrany o stosunkowo znacznej grubości przed testami – tu zastosowano rozpuszczalnik DMF, stężenie polimeru w roztworze – 15% mas., grubość membrany przy wylewaniu 400 μm, czas odparowania 30s. Struktura tej membrany znacząco różni się względem struktury przedstawionej na rysunku 3. Asymetria membrany jest nieznaczna. Warstwa naskórkowa składa się w przeważającej części z drobnych porów charakterystycznych dla supportu.



Rys. 4 Membrana uzyskana przy parametrach procesu: rozpuszczalnik DMF, stężenie polimeru w roztworze – 15% mas., grubość membrany przy wylewaniu 400 μm , czas odparowania 30 s



Rys. 5. Membrana PCL/DMF/haloizyt – przekrój oraz powierzchnia membrany otrzymanej dla: rozpuszczalnik DMF, stężenie polimeru w roztworze – 17% mas., grubość membrany przy wylewaniu 250 μm , czas odparowania 0 s, użyta frakcja ziarnowa haloizytu 25–36 μm , masa haloizytu względem masy polimeru w roztworze: A. 2,5%, B. 5%

Rysunek 5 przedstawia przekroje oraz powierzchnię kompozytowej membrany wielomatrixowej z wypełniaczem haloizytowym reprezentującej następujące parametry procesu wytwarzania: rozpuszczalnik DMF, stężenie polimeru w roztworze – 17% mas., grubość membrany przy wylewaniu 250 μm , czas odparowania 0 s, zastosowana frakcja ziarnowa haloizytu 25 – 36 μm , masa haloizytu względem masy polimeru w roztworze 2,5% oraz 5%. Struktura membrany otrzymana przy 5% mas. dodatku haloizytu charakteryzuje się większymi, owalnymi porami w porównaniu do struktury otrzymanej dla dodatku 2,5% mas., natomiast warstwa naskórkowa w membranie otrzymanej przy 5% mas. dodatku haloizytowego wypełniacza glinokrzemianowego składa się z podłużnych, kolumnowych porów.

4. Podsumowanie

Przedstawiono uwarunkowania transportowo-separacyjne hybrydowych membran wielomatrixowych MMM wytworzonych w warunkach laboratoryjnych metodą mokrej inwersji faz z polikaprolaktonu (PCL) jako polimerowego materiału membranotwórczego ze zdyspergowaną fazą haloizytu. Do wytwarzania membran użyto trzech rozpuszczalników – dimetyloformamidu (DMF), tetrahydrofuranu (THF) oraz chloroformu (CHCl_3). Podczas badań wykazano, że THF (tetrahydrofuran) nie nadaje się do wytwarzania membran wielomatrixowych na bazie PCL z uwagi na bardzo słabą przepuszczalność, a także na wyniki techniczne przy wytwarzaniu membran. Również chloroform odrzucono jako rozpuszczalnik z uwagi na jego częściowe mieszanie z wodą. Najlepszym rozpuszczalnikiem okazał się DMF.

W przypadku membran nie zawierających haloizytu wyższe stężenie polimeru w roztworze membranotwórczym powodowało – przy identycznej wartości założonego ciśnienia transmembranowego – zmniejszenie wydajności hydraulicznej membran z uwagi na ich większą gęstość strukturalną. Takie same obserwacje poczyniono dla wzrastającej grubości wytwarzanych membran. Roztwory o stężeniach polimeru powyżej 10% mas. umożliwiły uzyskanie membran dających satysfakcjonujące wyniki separacji kwasów humusowych z roztworów wodnych, osiągając efektywność separacji powyżej 90%. Dłuższy czas odparowania (< 30 s) wpływał pozytywnie na wydajność membran.

Dla membran MMM z haloizytem wybrano jedno, 17%-owe, stężenie polimeru w roztworze i przeanalizowano efekt zastosowania jednej z dwu frakcji haloizytu: najmniejszej (25 – 36 μm) oraz największej (100 – 160 μm). Membrany MMM o grubości 250 μm umożliwiły osiągnięcie wydajności hydraulicznej o wiele większej od klasycznych membran polimerowych. Zwiększenie stężenia frakcji haloizytu w membranach z 2,5% do 5% masowych względem masy polimeru pozwalało uzyskać o wiele większą wydajność hydrauliczną praktycznie nie pogarszając wskaźnika efektywności separacji kwasów humusowych. W przypadku membran o grubości 400 μm nie zaobserwowano zmian w wydajności dla wybranych stężeń masowych obydwu frakcji haloizytu.

Podziękowanie

Badania współfinansowane przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach projektu „Politechnika Śląska jako Centrum Nowoczesnego Kształcenia opartego o badania i innowacje” nr POWR-03.05.00-00-Z098/17/00

Literatura

- [1] Bodzek M., Bohdziewicz J., Konieczny K., Techniki membranowe w ochronie środowiska, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 1997.
- [2] Sakai M., Fujimaki N., Kobayashi G., Yasuda N., Oshima Y., Seshimo M., Matsukata M., Formation process of *BEA-type zeolite membrane under OSDA-free conditions and its separation property. *Microporous and Mesoporous Materials*. 284 (2019) 360–365.
- [3] Wu X., Li Y., Chen X., Zhu M., Zhang F., Gui T., Hu N., Chen X., Kita H., Preparation of chabazite zeolite membranes by a two-stage varying-temperature hydrothermal synthesis for water- ethanol separation, *Separation and Purification Technology*, 234 (2020) 116055.
- [4] Ngang H.P., Ahmad A.L., Low S.C., Ooi B.S., Preparation of thermoresponsive PVDF/SiO₂- PNIPAM mixed matrix membrane for saline oil emulsion separation and its cleaning efficiency, *Desalination*, 408 (2017) 1–12.
- [5] Turek M., Ciśnieniowe techniki membranowe, 2017.

-
- [6] Nollet, J.A., Investigations of the causes for the ebullition of liquids, *Journal of Membrane Science*, 100, 1 (1995)
- [7] Mitchell J.K., On the penetrativeness of fluids, *Journal of Membrane Science*, 100, 1 (1995)
- [8] Sołtys J., Schomburg J., Sakiewicz P., Pytliński A., Józwiak K., Sołtys B., Haloizyt ze złoża Dunino jako surowiec do wytwarzania sorbentów mineralnych. Sorbenty mineralne, Surowce, energetyka, ochrona środowiska, nowoczesne technologie, Materiały konferencyjne. Kraków, AGH. 2013.
- [9] S. Qiu, M. Xue, G. Zhu, Metal–organic framework membranes: from synthesis to separation application, *Chemical Society Reviews*, June 2014, 43(16), 6116 - 6140
- [10] Rautenbach, R. *Procesy membranowe*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1996.
- [11] Grajek H., Naczelnik I., Witkiewicz Z., *Struktura i właściwości zeolitów. Aparatura badawcza i dydaktyczna*. 04, 2011.
- [12] Kumar M., Gholamvand Z., Morrissey A., Nolan K., Ulbricht M., Lawler J., Preparation and characterization of low fouling novel hybrid ultrafiltration membranes based on the blends of GO- TiO₂ nanocomposite and polysulfone for humic acid removal, *Journal of Membrane Science*, (2016).
- [13] Yang Z., Liu Y., Yu C., Gu X., Xu N., Ball- milled NaZ zeolite seeds with submicron size for growth of NaZ zeolite membranes, *Journal of Membrane Science*, 2012.
- [14] Graham, T., On the absorption and dialytic separation of gases by colloid septa Part I.—Action of a septum of caoutchouc, *Journal of Membrane Science*, 100, 1 (1995)
- [15] Hsieh J.O., Kenneth J., Balkus Jr., Ferraris J. P., Musselman I.H., MIL-53 frameworks in mixed matrix membranes, *Microporous and Mesoporous Materials*, 196, 1 (2014) 165 – 174.

Publikacja składa się z artykułów prezentowanych podczas Konferencji Ochrony Środowiska i Energetyki, która odbyła się na Politechnice Śląskiej w Gliwicach, 11 grudnia 2019

Monografia została wydana dzięki aktywności studentów Wydziału Inżynierii Środowiska i Energetyki.



**Silesian University
of Technology**



EPAE 2020
Environmental Protection & Energy Conference