



INNOWACYJNA ZIELONA GOSPODARKA

Część 1

Gospodarka o obiegu zamkniętym w systemach przemysłowych – możliwości praktycznego zastosowania

Praca zbiorowa pod redakcją
Pawła Zawartki

Główny Instytut Górnictwa
Katowice 2021



Rada Programowa ds. Wydawnictw: prof. dr hab. inż. Antoni Tajduś (przewodniczący), prof. Roman Ditchkovsky, prof. Dou Lin Ming, prof. dr hab. inż. Józef Dubiński, czł. rzecz. PAN, prof. Juraj Durove, prof. dr hab. inż. Czesława Rosik-Dulewska, czł. koresp. PAN, doc. ing. Richard Snuparek, prof. Tomasz S. Wiltowski, prof. dr hab. inż. Teodor Winkler, prof. Valery N. Zakharov

Komitet Kwalifikacyjno-Opiniodawczy: prof. dr hab. Adam Smoliński (przewodniczący), dr hab. inż. Małgorzata Wysocka, prof. GIG (zastępca przewodniczącego), prof. dr hab. Mirosława Bukowska, dr hab. inż. Stanisław Chalupnik, prof. GIG, dr hab. inż. Natalia Howaniec, prof. GIG, prof. dr hab. inż. Grzegorz Mutke, dr hab. inż. Marek Rotkegel, prof. GIG, prof. dr hab. inż. Krzysztof Stańczyk

Recenzentki
dr hab. inż. Dorota Burchart, prof. PŚ
prof. dr hab. Katarzyna Zarębska

Redakcja wydawnicza
Małgorzata Kuśmirek-Zegadło

Korekta
Barbara Dusik
Agnieszka Góralczyk

Skład, łamanie
Krzysztof Gralikowski

ISBN 978-83-65503-35-0 (całość)
ISBN 978-83-65503-36-7 (Cz. 1)

Printed in Poland

All rights reserved
Copyright by Główny Instytut Górnictwa

Sprzedaż wydawnictw Głównego Instytutu Górnictwa prowadzi Wydawnictwo GIG
księgarnia internetowa: wydawnictwa.gig.eu
tel. 32 259-24-04, e-mail: mkusmirek@gig.eu

Katowice, Główny Instytut Górnictwa, 2021. Ark. wyd. 4,3.





AUTORZY

Maria Balazińska – Główny Instytut Górnictwa – Zakład Ochrony Wód; mbalazinska@gig.eu

Bartłomiej Bezak – Polska Grupa Górnicza SA – Zespół Innowacji i Nowych Technologii;
b.bezak@pgg.pl

Anna Borgulat – Główny Instytut Górnictwa – Zakład Ochrony Wód; aborgulat@gig.eu

Jacek Borgulat – Instytut Ekologii Terenów Uprzemysłowionych; j.borgulat@ietu.pl

Jan Broda – Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej – Wydział Inżynierii
Materiałów, Budownictwa i Środowiska; jbroda@ath.bielsko.pl

Patrycja Hejduk – Uniwersytet Warszawski – Wydział Chemii; p.hejduk3@student.uw.edu.pl

Katarzyna Kobiela-Mendrek – Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej – Wydział
Inżynierii Materiałów, Budownictwa i Środowiska; kmendrek@ath.bielsko.pl

Izabela Majchrzak-Kuceba – Politechnika Częstochowska – Wydział Infrastruktury i Środowiska,
Katedra Zaawansowanych Technologii Energetycznych; izabela.majchrzak-kuceba@pcz.pl

Magdalena Osiał – Uniwersytet Warszawski – Wydział Chemii; mosial@chem.uw.edu.pl

Łukasz Pierzchała – Główny Instytut Górnictwa – Zakład Ochrony Wód; lpierzchala@gig.eu

Anna Salachna – Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej – Wydział Inżynierii
Materiałów, Budownictwa i Środowiska; asalachna@ath.bielsko.pl

Marcelina Soltysik – Politechnika Częstochowska – Wydział Infrastruktury i Środowiska, Katedra
Zaawansowanych Technologii Energetycznych; marcelina.soltysik@pcz.pl

Weronika Urbańska – Politechnika Wrocławska – Wydział Inżynierii Środowiska,
Katedra Inżynierii Ochrony Środowiska; weronika.urbanska@pwr.edu.pl

Magdalena Warczak – Polska Akademia Nauk – Instytut Chemii Fizycznej;
mwarczak@ichf.edu.pl





Spis treści

Słowo wstępne

Maria Bałazińska

Aspekty prawne współspalania paliw z odpadów..... 8

Marcelina Sołtysik, Izabela Majchrzak-Kucęba

Bioadsorbenty do wychwytu ditlenku węgla 16

Weronika Urbańska, Magdalena Osiał

Możliwości odzyskiwania litu i kobaltu zawartych w proszku elektrodowym ze zużytych akumulatorów litowo-jonowych metodą kwaśnego ługowania – stan aktualny i kierunki rozwoju..... 36

Anna Borgulat, Jacek Borgulat

Wybrane metody oceny bezpieczeństwa środowiskowego produktów nawozowych powstałych na bazie odpadów jakimi są osady ściekowe..... 45

Patrycja Hejduk, Magdalena Warczak, Weronika Urbańska, Magdalena Osiał

Oczyszczanie wody z zanieczyszczeń pochodzenia farmaceutycznego 52

Anna Salachna, Katarzyna Kobiela-Mendrek, Jan Broda

Kształtowanie się pokrywy roślinnej nasypów powyroboiskowych i brzegów rowów melioracyjnych stabilizowanych za pomocą sznurów typu Kemafil wykonanych z materiałów recyklingowych..... 60

Bartłomiej Bezak, Łukasz Pierzchała

Realizacja założeń gospodarki o obiegu zamkniętym w górnictwie węgla kamiennego na przykładzie Polskiej Grupy Górniczej SA..... 69





Słowo wstępne

Gospodarka o obiegu zamkniętym (GOZ), różnie definiowana w literaturze przedmiotu, traktowana jest często jako wprowadzanie kolejnych wymagań legislacyjno-administracyjnych lub nowych obostrzeń dotyczących gospodarowania odpadami. Takie postrzeganie GOZ jest nieprawidłowe, gdyż jest to koncepcja nie tylko prowadząca do poprawy w zakresie gospodarowania zasobami, ale przede wszystkim nowy model gospodarczy, w którym przedsiębiorcy i inni interesariusze poszukują rozwiązań „win-win”, zapewniających efektywność ekonomiczną i ekologiczną wszystkim uczestnikom procesu. Pod terminem gospodarka o obiegu zamkniętym (zamiennie określana jako gospodarka cyrkularna lub gospodarka okrężna) kryje się wiele inspirujących trendów, zwiększających efektywność surowcową i energetyczną, pozwalających na tworzenie nowych nisz rynkowych oraz zwiększanie konkurencyjności. Ekoprojektowanie, wydłużanie cyklu życia produktu, zwiększanie możliwości napraw czy wymiany, wyższy stopień wykorzystywania materiałów z recyklingu, to niektóre możliwości wskazywane przez autorów w publikacji.

Aktualnie jedną z przeszkód we wdrażaniu GOZ jest mała skala działań związanych z domykaniami obiegu materiałowego na różnych etapach funkcjonowania łańcuchów dostaw. Dlatego też wdrożenie modelu GOZ, który wpłynie na poprawę konkurencyjności, wymaga współpracy wielu podmiotów, często lokalnych i zidentyfikowania przepływu materiałów w kolejnych etapach cyklu życia produktu, zaczynając od pozyskania surowca, przez projektowanie, produkcję, konsumpcję, a także zbieranie odpadów i ich zagospodarowanie. Można wówczas rozwijać działalność w oparciu o model biznesowy GOZ dostosowany do specyfiki gospodarki, lub sektorów priorytetowych dla wdrożenia GOZ, a tym samym zdynamizować proces transformacji gospodarczej.

W związku z powyższym w publikacji uznano za istotne wskazanie dobrych praktyk w zakresie wdrażania nowych rozwiązań opartych na koncepcji GOZ w przedsiębiorstwach. Celem pracy jest wskazanie na rozwiązania i obszary priorytetowe, z punktu widzenia rozwoju społeczno-gospodarczego województwa śląskiego, zmniejszające presję na środowisko.

Publikacja powstała jako wynik konferencji „Innowacyjna zielona gospodarka” organizowanej przez Obserwatorium Specjalistyczne Technologie dla Ochrony Środowiska, funkcjonujące w Sieci Obserwatoriów Specjalistycznych Województwa Śląskiego.

Paweł Zawartka





Publikacja sfinansowana w ramach projektu Sieć Regionalnych Obserwatoriów Specjalistycznych w Procesie Przedsiębiorczego Odkrywania w województwie śląskim (SORIS w PPO – II) realizowanego w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Śląskiego na lata 2014–2020.



Maria Bałazińska

Aspekty prawne współspalania paliw z odpadów





Maria Bałazińska
Główny Instytut Górnictwa – Zakład Ochrony Wód

Aspekty prawne współspalania paliw z odpadów

1. WPROWADZENIE

Koncepcja gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ) zakłada efektywne wykorzystywanie odpadów i unikanie w ten sposób przekazywania ich do składowania (Zębek, 2018; Rajca i Zajemska, 2018). Wprowadzanie tych założeń do przepisów krajowych w ostatnich latach wiązało się pośrednio ze wzrostem wysokości opłat za korzystanie ze środowiska (Korzeniowski, 2014). W konsekwencji przedsiębiorcy, których działalność powoduje wytwarzanie odpadów kierowanych do składowania, zobowiązani zostali do wnoszenia wyższych opłat, co podniosło koszty prowadzonej przez nich działalności. Dla wybranych odpadów wprowadzono dodatkowo rygorystyczne wymagania, dotyczące przyjęcia na składowisko (Załącznik nr 4 do Rozporządzenia Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach). Praktyka pokazuje jednak brak możliwości spełnienia tych wymagań, co stanowi realnie zakaz składowania wyżej wymienionych odpadów. W rezultacie wśród przedsiębiorców obserwuje się poszukiwanie innych form zagospodarowania odpadów. Warto w tym miejscu zwrócić uwagę, że stanowią one dobre przykłady wdrażania założeń gospodarki o obiegu zamkniętym w przedsiębiorstwach. Jednym z najczęściej spotykanych sposobów alternatywnego zagospodarowania odpadów przez przedsiębiorców jest koncepcja wytwarzania z nich paliw. Wykorzystywane są do tego procesy suszenia, granulacji czy mieszania, w wyniku czego powstają paliwa alternatywne, dla których odbiorców przedsiębiorcy upatrują wśród elektrociepłowni i ciepłowni. Każde takie paliwo posiada swoiste właściwości fizyczne, chemiczne, czy techniczne. Z kolei kotły pracujące w elektrociepłowniach czy ciepłowniach, dedykowane są do paliw klasycznych, takich jak węgiel. W konsekwencji koncepcja ich energetycznego wykorzystania związana jest zazwyczaj z procesem współspalania z paliwami konwencjonalnymi. Często przedsiębiorcy mają jednak wątpliwości czy wytworzone przez nich paliwo, w rozumieniu przepisów prawa, nadal jest odpadem, czy może już paliwem. Wątpliwości wzbudzają również wymogi dotyczące prowadzenia samego procesu i standardy niezbędne do dotrzymania w zakresie emisji. Wymogi te mogą być kosztowne do spełnienia, co może wpływać na opłacalność całego przedsięwzięcia. Dlatego tak istotne jest wyjaśnienie tych kwestii i uzyskanie jednoznacznych odpowiedzi.





2. KLASYFIKACJA PRAWNA PALIW Z ODPADÓW

Zgodnie z definicją zawartą w ustawie o odpadach (Ustawa, 2012, art. 3.1), odpadem jest „każda substancja lub przedmiot, których posiadacz pozbywa się, zamierza się pozbyć lub do których pozbycia się jest obowiązany”. Zagospodarowanie odpadu w sposób użyteczny, a tym samym zgodny z założeniami gospodarki o obiegu zamkniętym, wymaga poddania go procesom odzysku, których wykaz znajduje się w załączniku nr 1 do wyżej wymienionej ustawy.

Paliwa produkowane z odpadów poddawane są procesom suszenia, rozdrabniania, mieszania, czy granulacji. Działania te przyporządkowują wytwarzanie paliw z odpadów do procesu odzysku R12:

„R12 Wymiana odpadów w celu poddania ich któremukolwiek z procesów wymienionych w pozycji R1–R11(***) [...]”

(***) Jeżeli nie istnieje inny właściwy kod R, może to obejmować procesy wstępne poprzedzające przetwarzanie wstępne odpadów, jak np. demontaż, sortowanie, kruszenie, zagęszczanie, granulację, suszenie, rozdrabnianie, kondycjonowanie, przepakowywanie, separację, tworzenie mieszanek lub mieszanie przed poddaniem któremukolwiek z procesów wymienionych w poz. R1– R11” (Ustawa, 2012, załącznik nr 1).

Zgodnie z zapisami odzysk R12 realizowany jest m.in. podczas suszenia, rozdrabniania odpadów, czy tworzenia z nich mieszanek. Procesy te są najczęściej wymieniane przy produkcji paliw alternatywnych. Jednocześnie paliwa takie wytwarza się, aby w kolejnym kroku skierować je do energetycznego wykorzystania, co przypisuje się do procesu odzysku R1 (Ustawa, 2012, art. 158):

„R1 Wykorzystanie głównie jako paliwa lub innego środka wytwarzania energii(*)” (Ustawa, 2012, załącznik nr 1).

Ustalenie klasyfikacji prawnej procesów, którym podlegają odpady podczas komponowania z nich paliw, a następnie podczas ich wykorzystania energetycznego, może stanowić przesłankę dla klasyfikacji paliw z odpadów. Jeśli po ich wytworzeniu w wyniku procesu R12, nadal podlegają one pod proces odzysku odpadów R1, sugeruje to, że są klasyfikowane jako odpady. Aby usunąć wszelkie wątpliwości należy wskazać kodu odpadu, który im się przypisuje.

W Rozporządzeniu Ministra Klimatu z dnia 2 stycznia 2020 r. w sprawie katalogu odpadów, przyporządkowano im 19 grup w zależności od źródła ich powstania (Rozporządzenie, 2020b). W obrębie każdej z grup wyszczególniono podgrupy, a odpadom przypisano odpowiednie kody. W 19. grupie zawierającej:

„odpady z instalacji i urządzeń służących zagospodarowaniu odpadów, z oczyszczalni ścieków oraz z uzdatniania wody pitnej i wody do celów przemysłowych”, wyszczególniono podgrupę obejmującą:





„odpady z mechanicznej obróbki odpadów (np. obróbki ręcznej, sortowania, zgniatania, granulowania) nieujęte w innych grupach”.

Nazwa wspomnianej podgrupy wskazuje, że w jej obrębie należy poszukiwać kodu dla paliw z odpadów. Spośród 12 kodów odpadów przypisanych dla tej podgrupy, pod kodem 19 12 10 ujęto „Odpady palne (paliwo alternatywne)”. Odpady przetworzone na paliwa z odpadów nadal więc klasyfikowane są jako odpady (Rajca i Zajemska, 2018). Zmianie ulega jedynie przypisany im kod odpadu. Przed obróbką odpady te opisywane były różnymi kodami, natomiast po wytworzeniu paliwa alternatywnego, zostają przyporządkowane do kodu 19 12 10. W tym miejscu warto zaznaczyć, że do kodu tego nie przypisano „*”, co wskazuje, że paliw alternatywnych o kodzie 19 12 10 nie można wytwarzać z odpadów niebezpiecznych.

3. WYMOGI PRAWNE DLA WSPÓLSPALANIA PALIW Z ODPADÓW

Paliwa z odpadów w rozumieniu przepisów prawa, jak wyżej wspomniano, klasyfikowane są jako odpady. W konsekwencji przedsiębiorca, współspalając paliwa alternatywne, zobowiązany jest do przestrzegania wymagań prawnych dla energetycznego wykorzystania odpadów. Dla zachowania przejrzystości podstawy prawnej dla kolejnych wytycznych zestawiono je, przyporządkowując do odpowiedniego aktu prawnego.

3.1. Ustawa o odpadach

W ustawie o odpadach (Ustawa, 2012) zebrano podstawowe wytyczne dotyczące współspalarni odpadów. Zostały one przedstawione w rozdziale 2, art. 155–163 i określają podstawowe wymagania, w tym m.in. w zakresie niezbędnej dokumentacji wymaganej przy przyjmowaniu odpadów do termicznego wykorzystania, czy badaniu ich właściwości itp. Warto natomiast zwrócić uwagę na zapis dotyczący obowiązku zatrudnienia na stanowisku kierownika współspalarni wyłącznie osoby posiadającej „świadectwo stwierdzające kwalifikacje w zakresie gospodarowania odpadami, odpowiednie do prowadzonych procesów przetwarzania odpadów” (Ustawa, 2012, art. 156, pkt 2; Korzeniowski, 2014; Zębek, 2018). Praktyka pokazuje, że wielu przedsiębiorców rozważających współspalanie paliw alternatywnych nie jest świadomych tego wymogu.

Przepisy zebrane w rozdziale 2 ustawy stanowią wprowadzenie do wymagań szczegółowych określonych w rozporządzeniach wykonawczych.





3.2. Rozporządzenie w sprawie wymagań dotyczących prowadzenia procesu termicznego przekształcania odpadów oraz sposobów postępowania z odpadami powstałymi w wyniku tego procesu

Omawiane rozporządzenie (Rozporządzenie, 2016) określa wymagania prawne dotyczące prowadzenia procesu w obrębie komory spalania, postępowania z powstałymi odpadami, a także wprowadza ogólne wytyczne. W artykule 2.2 wskazano, że realizacja procesu współspalania odpadów wymaga, aby „temperatura gazów spalinowych, nawet w najbardziej niekorzystnych warunkach została podniesiona w kontrolowany i jednorodny sposób oraz była utrzymywana przez co najmniej 2 sekundy na poziomie nie niższym niż:

- a) 1100°C – dla odpadów niebezpiecznych zawierających powyżej 1% związków chlorowco-organicznych przeliczonych na chlor,
- b) 850°C – dla pozostałych odpadów”.

Paliwa alternatywne nie mogą zawierać odpadów niebezpiecznych, w związku z tym dotyczy ich wymóg zachowania temperatury 850°C przez co najmniej 2 s. W kotłach elektrociepłowni i ciepłowni temperatura oscyluje około wspomnianej wartości. Przy spalaniu samego węgla nie jest prawnie wymagane zachowanie odpowiedniej temperatury w komorze spalania. Wymóg ten pojawia się z chwilą współspalania odpadów. Doświadczenia pokazują, że utrzymanie wskazanej temperatury przez co najmniej 2 s może być problematyczne w przestarzałych kotłach ciepłowni (Badyda i Krawczyk, 2017; Wasielewski i Głód, 2017). Zaleca się, aby na etapie planowania przedsięwzięcia wykonać próbne testy współspalania określonego paliwa alternatywnego w kotle, w którym miałby być realizowany proces współspalania. Test taki pozwoli na sprawdzenie, czy w wybranym kotle możliwe jest zachowanie wymogu 2 s w temperaturze 850°C. Jeśli osiągnięcie warunku okazałoby się trudne do spełnienia, bez ponoszenia dodatkowych wydatków, możliwa byłaby weryfikacja pierwotnych założeń przedsięwzięcia.

Dysponent elektrociepłowni czy ciepłowni, w której planowana jest realizacja procesu współspalania paliw z odpadów, zobowiązany jest również do ciągłego pomiaru w obrębie komory spalania:

- „1) temperatury gazów spalinowych, mierzonej blisko ściany wewnętrznej lub w innym reprezentatywnym miejscu komory spalania, w sposób eliminujący wpływ promieniowania cieplnego płomienia;
- 2) stężenia tlenu w gazach spalinowych;
- 3) ciśnienia gazów spalinowych” (Rozporządzenie, 2016, art. 6.1).



Omawiany akt prawny reguluje ponadto wyposażenie instalacji i postępowanie w przypadku niedotrzymania standardów emisyjnych. Wyjaśnia kwestie transportu, magazynowania oraz postępowania z odpadami powstałymi w wyniku procesu współspalania.

3.3. Obwieszczenie w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu rozporządzenia Ministra Środowiska w sprawie wymagań w zakresie prowadzenia pomiarów wielkości emisji oraz pomiarów ilości pobieranej wody

W rozporządzeniu w załączniku nr 3 (Obwieszczenie, 2019) określono zakres emisji w spalinach, który należy mierzyć podczas współspalania paliw z odpadów. Wskazano przy tym, które emisje powinny być mierzone w sposób ciągły, a które okresowo. Dla współspalania paliw alternatywnych obowiązujący zakres pomiarów zestawiono w tabeli 1. Rozporządzenie dodatkowo wskazuje metodyki referencyjne dla ich wykonania.

Tabela 1. Substancje i parametry emisji do powietrza mierzone dla współspalania odpadów

	Nazwa substancji lub parametru	Jednostka
Pomiar ciągły	pył ogółem	mg/m ³
	SO ₂	mg/m ³
	NO _x (w przeliczeniu na NO ₂)	mg/m ³
	CO	mg/m ³
	HCl	mg/m ³
	substancje organiczne w postaci gazów i par wyrażone jako całkowity węgiel organiczny	mg/m ³
	HF	mg/m ³
	O ₂	%
	prędkość przepływu gazów odlotowych lub ciśnienie dynamiczne gazów odlotowych	m/s Pa
	temperatura gazów odlotowych w przekroju pomiarowym	K
	ciśnienie statyczne lub bezwzględne gazów odlotowych	Pa
	wilgotność bezwzględna gazów odlotowych lub stopień zawilżenia gazów odlotowych	kg/m ³ kg _{paru wodnej} /kg _{gazu suchego}
Pomiar okresowy	Pb	mg/m ³
	Cr	mg/m ³
	Cu	mg/m ³
	Mn	mg/m ³
	Ni	mg/m ³
	As	mg/m ³
	Cd	mg/m ³
	Hg	mg/m ³
	Tl	mg/m ³
	Sb	mg/m ³
	V	mg/m ³
	Co	mg/m ³
	dioksyny i furany	mg/m ³
	SO ₂	mg/m ³
	NO _x	mg/m ³
	HCl	mg/m ³
	HF	mg/m ³

Oprac. na podstawie Obwieszczenie (2019).

Dla inwestora pomiar ciągle będzie oznaczał potrzebę zakupu i zainstalowania odpowiedniego systemu monitoringu gazów odlotowych. W przypadku badań okresowych niezbędne będzie wykonanie badań w wymaganych odstępach czasu, przez wykwalifikowaną jednostkę (Wasielewski i Głód, 2017).

3.4. Rozporządzenie w sprawie standardów emisyjnych dla niektórych rodzajów instalacji, źródeł spalania paliw oraz urządzeń spalania lub współspalania odpadów

Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie wymagań w zakresie prowadzenia pomiarów wielkości emisji oraz pomiarów ilości pobieranej wody określało emisje, które należy mierzyć w sposób ciągły, a które okresowo, natomiast w wyżej wymienionym rozporządzeniu wyznaczono maksymalne wartości dla tych emisji. Ich limity dla metali ciężkich oraz dioksyn i furanów przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Standardy emisyjne dla metali ciężkich, dioksyn i furanów dla współspalania odpadów

Substancja	Standardy emisyjne przy zawartości 6% tlenu w gazach odlotowych dla paliw stałych i 3% dla paliw ciekłych	Jednostka
Kadm + tal	0,05	mg/m ³ _u
Rtęć	0,05	mg/m ³ _u
Antymon + arsen + ołów + chrom + kobalt + miedź + mangan + nikiel + wanad	0,5	mg/m ³ _u
Dioksyny i furany	0,1	ng/m ³ _u

Wartość przypisana dioksynom i furanom odnosi się do minimum sześciogodzinnego i maksimum ośmiogodzinnego okresu pobierania próbek, natomiast pozostałe wartości emisji ujęte w tabeli 2 odnoszą się do minimum trzydziestominutowego i maksimum ośmiogodzinnego okresu pobierania próbek.

W przypadku dwutlenku siarki, tlenków azotu, a także pyłu, limity emisji wyznacza się indywidualnie dla każdej instalacji, korzystając z wytycznych określonych w załączniku nr 8 do rozporządzenia. W załączniku tym, w punkcie I, wprowadzono równanie, które pozwala na wyznaczenie standardów przyporządkowanych każdemu układowi (Wasielewski i Głód, 2017).

4. PODSUMOWANIE

Paliwa z odpadów w ujęciu przepisów prawa klasyfikowane są jako odpady o kodzie 19 12 10. Przedsiębiorca, kierując je do energetycznego wykorzystania, zobowiązany jest do spełnienia wymogów prawnych w zakresie termicznego przekształcania odpadów. Obiekt, w którym realizowany jest proces współspalania paliw alternatywnych z paliwami konwencjonalnymi, klasyfikowany jest jako współspalarnia. Podlega on w związku z tym wymaganiom prawnym dla tego



typu obiektów. W konsekwencji przedsięwzięcie polegające na produkcji paliw alternatywnych, a następnie na ich współspalaniu w układach ciepłowni czy elektrociepłowni, wiąże się nie tylko ze spodziewanymi korzyściami finansowymi, ale również z wymogiem spełnienia przepisów prawa dla współspalarni odpadów. Ich spełnienie może być kosztowne. Przed podjęciem decyzji biznesowej przedsiębiorca powinien przeprowadzić analizę opłacalności, która pokaże ekonomiczne uwarunkowania planowanego przedsięwzięcia.

LITERATURA

- Badyda K., Krawczyk P. (2017): Jeszcze do wykorzystania, czyli paliwa alternatywne pożądanym surowcem dla energetyki. *Energetyka Ciepła i Zawodowa*, nr 1, 32-36.
- Korzeniowski P. (2014): Model prawny systemu gospodarki odpadami. Studium administracyjno-prawne. Łódź, Polska Akademia Nauk Oddział w Łodzi. Komisja Ochrony Środowiska, Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego.
- Obwieszczenie (2019): Obwieszczenie Ministra Środowiska z dnia 15 października 2019 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu rozporządzenia Ministra Środowiska w sprawie wymagań w zakresie prowadzenia pomiarów wielkości emisji oraz pomiarów ilości pobieranej wody. *Dz. U.* 2019, poz. 2286.
- Rajca P., Zajemska M. (2018): Ocena możliwości wykorzystania paliwa RDF na cele energetyczne. *Rynek Energii*, nr 4(137), 29-37.
- Rozporządzenie (2015): Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach. *Dz. U.* 2015, poz. 1277.
- Rozporządzenie (2016): Rozporządzenie Ministra Rozwoju z dnia 21 stycznia 2016 r. w sprawie wymagań dotyczących prowadzenia procesu termicznego przekształcania odpadów oraz sposobów postępowania z odpadami powstającymi w wyniku tego procesu. *Dz. U.* 2016, poz. 108.
- Rozporządzenie (2020a): Rozporządzenie Ministra Klimatu z dnia 2 stycznia 2020 r. w sprawie katalogu odpadów. *Dz. U.* 2020, poz. 10.
- Rozporządzenie (2020b): Rozporządzenie Ministra Klimatu z dnia 24 września 2020 r. w sprawie standardów emisyjnych dla niektórych rodzajów instalacji, źródeł spalania paliw oraz urządzeń spalania lub współspalania odpadów. *Dz. U.* 2020, poz. 1860.
- Ustawa (2012): Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach. *Dz. U.* 2013, poz. 21 z późn. zm.
- Wasielewski R., Głód K. (2017): Energetyczno-emisyjne efekty współspalania odpadów papieru z węglem kamiennym w kotle z rusztem mechanicznym. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, nr 2(19), 1-12.
- Zębek E. (2018): Zasady gospodarki odpadami w ujęciu prawnym i środowiskowym. Olsztyn, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski. Wydział Prawa i Administracji.



Marcelina Sołtysik, Izabela Majchrzak-Kucęba

Bioadsorbenty do wychwyty ditlenku węgla





Marcelina Sołtysik, Izabela Majchrzak-Kucęba
Politechnika Częstochowska – Wydział Infrastruktury i Środowiska, Katedra Zaawansowanych Technologii
Energetycznych

Bioadsorbenty do wychwytu ditlenku węgla

1. WPROWADZENIE

Emisja ditlenku węgla do atmosfery rośnie od czasów rewolucji przemysłowej. Od lat 50. XX wieku problem ten narasta i nie ulega wątpliwości, że emisja CO₂ powinna zostać ograniczona (Hansen, Sato i Ruedy, 2013). Unia Europejska, po szczycie klimatycznym (COP-21), który odbył się w Paryżu w 2015 r., przyjęła plan działań, którego głównym założeniem jest znaczne ograniczenie emisji ditlenku węgla do 2030 r. (Pires, 2017). Aby zrealizować to założenie zostały wypracowane konkretne cele: ograniczenie minimum o 40% emisji gazów cieplarnianych, udział co najmniej 27% odnawialnych źródeł energii w finalnej produkcji energii, zwiększenie do 27% efektywności energetycznej. Zgodnie z szacunkami zakłada to zwiększenie do około 70–80% kosztów produkcji energii elektrycznej. Największy problem z realizacją wyżej wymienionych założeń będą miały kraje, których energetyka w znacznym stopniu oparta jest na węglu. Polska również należy do tej grupy, obecnie około 75% energii elektrycznej wytwarza się z węgla.

2. ŹRÓDŁA CO₂

Źródłem ditlenku węgla jest zarówno środowisko naturalne, jak i procesy wywołane działalnością człowieka. Niestety udział działań antropogenicznych w emisji CO₂ stale wzrasta. Z raportu Agencji Ochrony Środowiska (ang. *Environmental Protection Agency*, EPA) wynika, że ponad 76% emisji CO₂ w 2017 r. było wyłącznie wynikiem spalania paliw kopalnych (EPA, 2019). Zwiększona emisyjność CO₂ do atmosfery zaburza pierwotny obieg węgla w przyrodzie. Środowisko naturalne nie jest w stanie zrównoważyć zbyt dużej ilości CO₂ w atmosferze, więc jego poziom stale wzrasta (Fortuniak, 2016). Ditlenek węgla to główny gaz cieplarniany. Gazy cieplarniane charakteryzują się pochłanianiem promieniowania podczerwonego, zmniejszając tym samym przejrzystość atmosfery i w konsekwencji powodując wzrost temperatury (Royal Society, 2010). Wzrost temperatury powierzchni Ziemi to początek globalnych zmian wywołanych efektem cieplarnianym. Średni wzrost temperatury, za który odpowiadają gazy cieplarniane, to obecnie 0,2°C rocznie (Marosz i in., 2011). Powoduje to topnienie lodowców, co z kolei podnosi poziom wód mórz i oceanów, dochodzi wtedy do podtopień i powodzi. Szczególnie narażone są obszary znajdujące się najbliżej dużych akwenów, a także wyspy (Terlecka, 2014). Nieuniknionym skutkiem efektu





cieplarnianego jest także wymieranie wielu gatunków roślin i zwierząt, co grozi całkowitym ich wyginięciem i powoduje zaburzenie równowagi w przyrodzie. Występowanie anomalii pogodowych, wydłużenie okresów suszy lub deszczu, powodzie, tornada i inne, to również konsekwencje fali zmian emisyjności, głównie CO₂ (Kurowska i in., 2015). Niewątpliwie wszystkie procesy spowodowane nagromadzeniem gazów cieplarnianych w atmosferze, mają wpływ na zdrowie i życie człowieka, część z nich została omówiona w następnym podrozdziale. Eliminacja gazów cieplarnianych z atmosfery umożliwiłaby wypromieniowanie strumienia długofalowego, pozostawiając temperaturę powierzchni Ziemi bez zmian.

2.1. Wpływ CO₂ na zdrowie człowieka

Wraz z nastaniem rewolucji przemysłowej nastąpił przełom w emisji CO₂, która do XVII wieku utrzymywała się na stałym poziomie 280 ppm. Od tamtej pory poziom ten ciągle wzrasta i osiąga kolejne rekordy. W 2021 r. przekroczył 419 ppm (Global Monitoring Laboratory, 2021). Zebrane wartości pomiarowe pochodzą z jednostek badawczych umiejscowionych z dala od źródeł emisji znajdujących się np. na środku oceanu. W miastach, w których żyje prawie 60% ludności, i które również są miejscami o największej emisji ditlenku węgla, ilość tego gazu w powietrzu jest znacząco wyższa (Heilig, 2012).

Zmiana warunków pracy i nauki spowodowała, że nawet 90% czasu w ciągu dnia spędzamy w zamkniętych pomieszczeniach. Nowoczesne okna o zwiększonej szczelności pogarszają stan jakości powietrza wewnątrz. Dopuszczalne stężenie ditlenku węgla w zamkniętych pomieszczeniach wynosi 1000 ppm (ASHRAE, 2001). Dłuższe przebywanie w niewentylowanym pomieszczeniu, szczególnie w szkołach, biurach, gdzie ilość osób przebywających na terenie budynku jest większa, powoduje szybki wzrost ilości CO₂, który również sami produkujemy. Dłuższe przebywanie w takim pomieszczeniu, już przy stężeniu 1000 ppm, może powodować stany depresyjne, zawroty i bóle głowy oraz wpływać na zdolność decyzyjną ludzi (Chao, 2012). Efektywność naszej pracy zależy w dużym stopniu od temperatury otoczenia. Przeprowadzone badania efektywności pracy pracowników umysłowych, przy wzroście temperatury z 22 do 30°C, wykazały jej obniżenie już o 10% (Piechowicz i in., 2013). Przy obecnej tendencji wzrostowej temperatury, za kilka lat na obszarach Afryki, Bliskiego Wschodu, Indii czy Australii, przekroczy ona 33–35°C, przy średniej wilgotności 65%, co uniemożliwi zamieszkanie na tych terenach. Praca poza klimatyzowanymi pomieszczeniami będzie niemożliwa (King i in., 2017). Pośredni wpływ na funkcjonowanie organizmu człowieka ma także wymieranie gatunków roślin i zwierząt (Rachlewicz i Szczuciński, 2008). Zaburzona gospodarka roślinna przyczynia się bowiem do zmniejszenia bioróżnorodności owoców, roślin, traw, ziół, które zawierają niezbędne składniki, takie jak minerały





i witaminy potrzebne do prawidłowego funkcjonowania naszego organizmu. Wzrost temperatury powoduje spadek plonów. Długotrwałe susze na zmianę z długofalowymi okresami deszczowymi i ich nieprzewidywalność, uniemożliwiają prognozowanie siewu upraw odpornych na susze czy intensywne opady (Kundzewicz i Juda-Rezler, 2010).

2.2. Wpływ CO₂ na środowisko naturalne

Ciąg zdarzeń wywołanych nadmierną emisją gazów cieplarnianych pociąga za sobą zmiany klimatu, przyczyniając się do nieodwracalnych przemian ekosystemów (Kasztelan, 2015). Zmiana klimatu to nie tylko zmiana temperatury. Zmiany klimatyczne wpływają również na cykl hydrologiczny. Rozkład opadów zmienia się. Śnieg i lód topnieją, a ilość atmosferycznej pary wodnej i parowanie wzrastają. Parowanie wzrasta z powodu ogrzewania powierzchniowego, a wraz ze wzrostem temperatury zwiększa się zdolność zatrzymywania wody w atmosferze. Ponieważ wilgotność atmosferyczna wpływa bezpośrednio na opady, wraz ze zmianą klimatu należy spodziewać się silniejszych opadów. Proces parowania działa jak klimatyzator. Ciepło jest wykorzystywane, gdy woda dostaje się do atmosfery w postaci wilgoci. Jednak w tym samym czasie para wodna działa jak gaz cieplarniany. Zatrzymuje promieniowanie w niższych warstwach atmosfery. Ocieplająca się woda w oceanach to cieplejsze masy wody. Organizmy wodne są uwrażliwione na zmiany temperatury. Prowadzi to do zmiany dotychczasowych siedlisk mieszkańców oceanów, a to zaburza z kolei łańcuch pokarmowy (Nature, 2021). Wzrost temperatury wód zmniejsza ilość rozpuszczonego w wodzie tlenu i składników odżywczych, co zagraża przetrwaniu wielu gatunków. Ponadto zmiany pogody, wahania temperatur, anomalie pogodowe mają również destrukcyjny wpływ na warunki życia lokalnych gatunków wodnych (WWF, 2019). Podobne zależności dotyczą ekosystemów lądowych i organizmów słodkowodnych – zmiana warunków życia przyczynia się do ich migracji lub nawet wymarcia (Brondizio, 2019). Wzrost poziomu morza to ryzyko zalania terenów nadbrzeżnych. Tysiące piaszczystych plaż położonych w deltach rzek niedługo mogą zniknąć, zalane wdzierającą się w głąb lądu wodą. Topnienie lodowców, oprócz zaniku ekosystemu arktycznego, przyczynia się do powolnego wzrostu temperatury wody, która w mieszaninie z lodem waha się w okolicach 0°C. Zaburzy to transport ciepła w kierunku biegunów, co wpłynie na zwiększenie występowania sztormów (Feulner i Rahmstorf, 2010). Te i inne zmiany klimatyczne można zminimalizować przez redukcję gazów cieplarnianych. Największym problemem jest znalezienie i zastosowanie efektywnych metod, pozwalających na ograniczenie ich emisji do atmosfery. Jedną z proponowanych metod wychwytu ditlenku węgla jest metoda adsorpcji oparta na stałych adsorbentach. Adsorbenty te, jak wykazują ostatnie badania, można otrzymać na bazie różnego typu odpadów. Metoda ta może stać się jednym ze sposobów zagospodarowa-





nia znacznej ilości odpadów zalegających na wysypiskach i wpisać się w szerzący się nurt czystszej produkcji, który reprezentuje gospodarka o obiegu zamkniętym.

3. ZAGOSPODAROWANIE ODPADÓW

Zagospodarowanie odpadów to główny problem obecnych czasów. Duży wzrost zainteresowania odpadami na przestrzeni ostatnich lat w Polsce i na świecie pociąga za sobą rozwój technologii. Koncepcja gospodarki o obiegu zamkniętym ma na celu unieszkodliwianie i odzysk odpadów już istniejących, a także obniżanie ilości nowych odpadów (Ciechanowicz-McLean, 2019). Tym samym przyczynia się do ograniczenia emisji i zużycia energii, zmniejszając tym samym ślad węglowy produktu.

Odpady komunalne, których jesteśmy bezpośrednimi wytwórcami, są grupą bardzo zróżnicowaną. Źródłami odpadów komunalnych, oprócz gospodarstw domowych, są obiekty infrastruktury (przemysł w sekcji „socjalnej”, handel, rzemiosło, szkolnictwo, usługi). Zarówno ich ilość, jak i skład, zależą od rejonu świata, w którym powstały. Główny wpływ na tę zależność ma kondycja ekonomiczna mieszkańców danego terenu (Krempa i in., 2018).

Odpady komunalne stałe to w 40–50% substancje organiczne. Ilość wytwarzanych odpadów przypadająca na jednego mieszkańca w 2012 roku wynosiła 314 kg, zaś w 2019 roku było to już 332 kg (Rosik-Dulewska, 2015).

Składniki organiczne w odpadach komunalnych, ulegając przemianom biochemicznym, oddziałują na środowisko. Ich produktami są: ditlenek węgla, amoniak, siarkowodór, metan, azotany i inne. Stwarzają one zagrożenie, ponieważ dostają się do wód powierzchniowych i gruntowych oraz powodują skażenie powietrza. Przyczyniają się także do powstania mikroorganizmów chorobotwórczych. Składowanie tych materiałów na wysypiskach sprzyja ponadto przenoszeniu na inne tereny zarazków i chorób, przez żerujące na nich gryzonie, muchy czy ptaki (Makles i Domański, 2010).

Odpady komunalne, traktowane jako źródło surowców wtórnych, dzielą się na cztery główne kategorie (Piaskowska-Silarska, 2012):

- 1) produkty niekonsumpcyjne, czyli papier, szkło, metal, tworzywa sztuczne, stanowiące 30% całości odpadów,
- 2) odpady kuchenne powstające podczas przygotowywania posiłków, gorących i zimnych napoi, które rzadko postrzegane są jako surowce wtórne, a które stanowią ponad 50% odpadów,
- 3) popiół i żużel również nierozważane jako surowce wtórne – 20% masy odpadowej,
- 4) odpady rzadziej występujące, tj. chemikalia, pozostałości po domowych porządkach, niewykorzystywane wtórnie ze względów ekologicznych, trudne do recyklingu.





Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 15 grudnia 2017 r. (Rozporządzenie, 2017) określa wymogi dotyczące poziomu „ograniczenia składowania masy odpadów komunalnych ulegających biodegradacji”. Do 16 lipca 2020 r. masa odpadów biodegradowalnych przekazywanych do składowania powinna osiągnąć poziom 35%. Obecnie biomasa dostarcza około 14% energii na świecie (Saxena, Adhikari i Goyal, 2009). Wciąż jednak duże ilości biomasy nie mają konkretnego zastosowania. Oznacza to, że należy wprowadzić nowe rozwiązania zagospodarowania omawianych odpadów. Najprostszym sposobem są przydomowe kompostowniki i składowanie tam powstałych śmieci. Nie zawsze jednak istnieje możliwość wyznaczenia takiego miejsca (Szymanska-Pulikowska, 2012). Zgodnie z szerzącym się trendem *zero waste*, zakładającym styl życia przyczyniający się do zmniejszenia ilości produkowanych odpadów, powinniśmy wykorzystywać wszystkie części warzyw i owoców czy fusy z kawy, do tworzenia nowych produktów, np. płynu do czyszczenia szyb ze skórki cytryn, nawozu ze skórki banana, peelingu kawowego (Murray, 2002). Prowadzone badania naukowe dostarczają nowych narzędzi do walki z piętrzącymi się odpadami biodegradowalnymi. Wiele materiałów odpadowych z racji wysokiej zawartości węgla pierwiastkowego może być przetwarzanych na biosorbenty. Pomysł unieszkodliwiania odpadów biodegradowalnych dla zastosowania ich do wychwytu szkodliwego gazu cieplarnianego łączy ze sobą rozwiązania dwóch największych problemów naszych czasów (Wang i in., 2014; Nasri i in., 2014; Erto i in., 2016; Suhas i in., 2016).

4. METODY REDUKCJI EMISJI CO₂

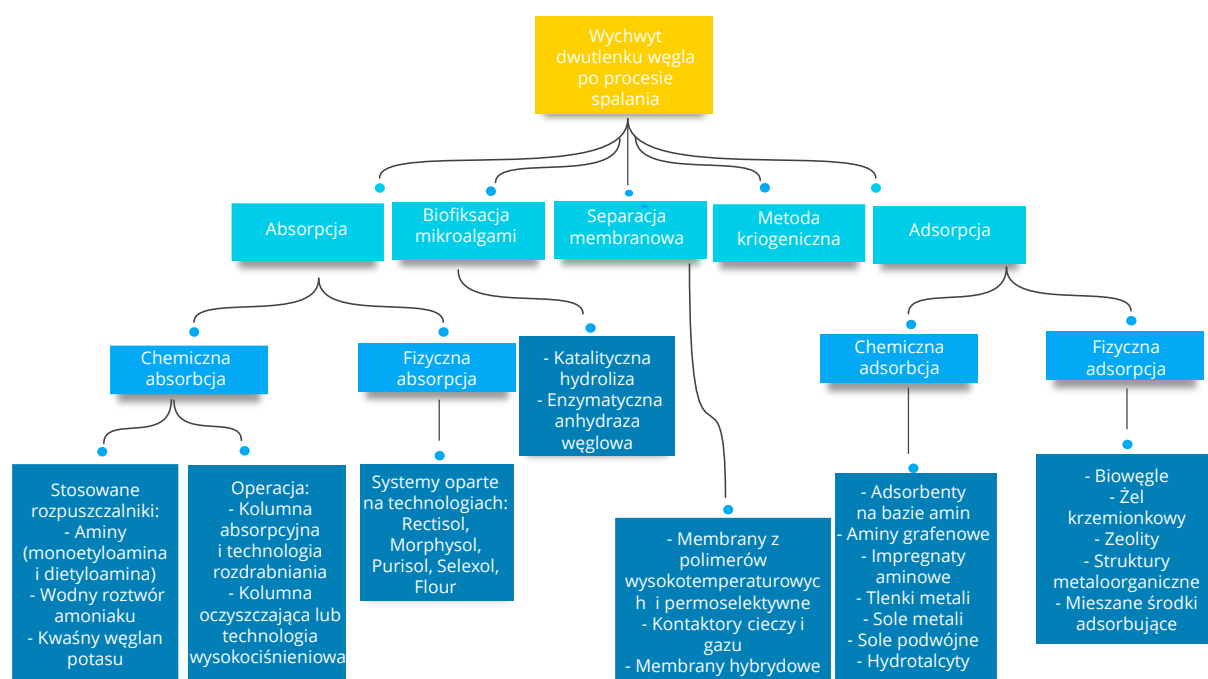
Redukcja emisji ditlenku węgla powstającego głównie ze spalania paliw kopalnych może być dokonana przez (Freund i in., 2005; Herzog, Meldon i Hatton, 2009):

- ograniczenie spalania paliw kopalnych przez zmniejszenie produkcji energii elektrycznej z węgla na rzecz produkcji energii ze źródeł odnawialnych,
- wzrost wydajności i sprawności elektrowni węglowych przez modernizację działających maszyn i urządzeń oraz instalację nowych zespołów filtracyjnych,
- wychwyty i składowanie – metoda CCS (ang. *Carbon Capture and Storage*); stanowi obecnie najlepszą metodę zmniejszenia emisji CO₂, polegającą na zawracaniu ditlenku węgla i wykorzystywaniu go ponownie w roli substratu procesów.

Wyróżnia się trzy rodzaje procesów wychwyty CO₂: wychwyty przed procesem spalania (ang. *Pre-Combustion*), wychwyty w atmosferze wzbogaconej w tlen (ang. *Oxy-Combustion*) oraz wychwyty po procesie spalania (ang. *Post-Combustion*). Technologia wychwyty przed spalaniem polega na konwersji węgla na paliwa. Odbywa się m.in. w procesie zgazowania węgla czy reformingu paliw



gazowych (Demusiak, 2012). Proces spalania w atmosferze tlenowej polega na recyrkulacji gazów spalinowych w powietrzu wzbogaconym w tlen (Kotowicz i Janusz, 2007). Spośród podanych metod, wychwyt ditlenku węgla po procesie spalania znalazł najszerze zastosowanie. Polega on na wydzieleniu CO₂ z mieszaniny gazowej spalin kotłowych (Freund i in., 2005; Herzog, Meldon i Hatton, 2009). Znanych jest kilka możliwości wychwytu ditlenku węgla, przez: absorpcję, adsorpcję (Dong i in., 2012), separację membranową, metodę kriogeniczną (Yao, Xu i Jiang, 2010) oraz biofiksację mikroalgami (Nakamura i Senior, 2005), co zostało szerzej przedstawione na rysunku 1.



Rys. 1. Metody separacji ditlenku węgla wychwyconego po procesie spalania (oprac. na podstawie Rouzitalab i in., 2020; Hussin i Aroua, 2020)

Absorpcja chemiczna jest metodą obecnie najbardziej rozpowszechnioną i stosowaną w skali przemysłowej (Bochon i Chmielniak, 2014). Z punktu widzenia technologicznego absorpcja ma największy potencjał do stałego zastosowania jej w oczyszczaniu gazów spalinowych. Największą wadą absorpcji jest potrzeba wstępnego oczyszczenia spalin z zanieczyszczeń, takich jak: pyły, tlenki siarki (SO_x), tlenki azotu (NO_x), chlorowodór i inne (Chmielniak i Belch, 2007; Tatarczuk i in., 2013). Zbyt wysoka ich zawartość zmniejsza efektywność absorpcji, a zatem jej wydajność. W absorpcji chemicznej głównym absorberem pozostają różnorodne rodzaje amin w roztworach wodnych, które wiążą ditlenek węgla w reakcji chemicznej (Pohorecki, Molga i Moniuk, 2004). Kolejną wadą metody jest potrzeba schładzania spalin do temperatury 50°C (a podczas przeprowadzania regeneracji adsorbentów w celu ich ponownego użycia, ponowne podwyższanie temperatury do 120°C, aby odłączyć od adsorbentu cząsteczki CO₂). Ditlenek węgla poddawany jest



następnie sprężeniu w celu jego transportu. To właśnie ten ostatni etap procesu jest najbardziej energochłonny. Sprawia, że wydajność bloków energetycznych spada z 50% do około 40% (Wójcik i Chmielniak, 2010).

Do adsorbentów fizycznych zalicza się adsorbenty organiczne, takie jak metanol czy eter dimetylowy. Reakcja tego typu może również zachodzić w wodzie. Zastosowanie tej metody jest ograniczone do procesów zgazowania węgla. Jest to spowodowane koniecznością utrzymania wysokiego ciśnienia i niskiej temperatury w procesie desorpcji CO₂ (Kuropka, 2012).

Adsorpcja to proces wykorzystujący adsorbenty o dużych powierzchniach właściwych, np. biowęgle, zeolity, żel krzemionkowy i inne. Podobnie jak w przypadku absorpcji wyróżnia się jej dwa rodzaje w zależności od aktywacji adsorbentu: adsorpcję chemiczną i adsorpcję fizyczną. Adsorpcja składa się z dwóch etapów – adsorpcji i desorpcji, podczas której następuje regeneracja adsorbentu przez usunięcie CO₂ (Chmielniak i Chmielniak, 2003; Furmaniak i in., 2013).

Można wyróżnić cztery rodzaje procesu adsorpcji w zależności od warunków przeprowadzanego procesu regeneracji adsorbentu:

- adsorpcję zmiennociśnieniową (ang. *Pressure Swing Adsorption*, PSA),
- adsorpcję zmiennoelektryczną (ang. *Electric Swing Adsorption*, ESA),
- adsorpcję zmiennotemperaturową (ang. *Temperature Swing Adsorption*, TSA),
- adsorpcję zmiennociśnieniową i zmiennotemperaturową (ang. *Pressure-Temperature Swing Adsorption*, PTSA).

Istnieją także odmiany szybkiej adsorpcji zmiennociśnieniowej (ang. *Rapid Pressure Swing Adsorption*, RPSA) i ultraszybkiej adsorpcji zmiennociśnieniowej (ang. *Ultra Rapid Pressure Swing Adsorption*, URPSA) (Kotowicz i Janusz, 2007; Wielgosiński i Zarzycki, 2018).

Separacja membranowa umożliwia oddzielenie ditlenku węgla od pozostałych składników gazowych przez odpowiednio dopasowane pory membrany. Proces ten jest możliwy dzięki różnicy ciśnień po przeciwnych stronach membrany (Bialecka i Nowak, 2006). Metoda ta jest stosowana w procesach wysokociśnieniowych i o zawartości dużej ilości ditlenku węgla. Wychwytywanie CO₂ przy użyciu metody kriogenicznej polega na sprężaniu, a następnie schładzaniu gazu do temperatury -56°C . Pozwala to na wydzielenie CO₂ w postaci skroplonej, łatwiejszej do transportu. Taki przebieg procesu niestety jest wysoko energochłonny (Mazurkiewicz i in., 2005).

Potencjalną techniką wychwytywania CO₂ jest biofiksacja mikroalgami. Zakłada ona wykorzystanie organizmów wodnych (mikroalg) do wiązania ditlenku węgla w procesie fotosyntezy. Mikroalgi wodne mają wyższy potencjał wiązania węgla od organizmów lądowych. W procesie jako produkt





uboczny powstaje węglan wapnia. Może on również służyć jako materiał absorpcyjny do wychwytu CO₂ (Nakamura i Senior, 2005).

Wśród poznanych metod – adsorpcja jest korzystna ze względu na niskie zużycie energii i łatwą regenerację adsorbentu, bez wytwarzania niekorzystnych produktów ubocznych lub zanieczyszczonych sorbentów (Luo i in., 2018). W procesach adsorpcji CO₂ powszechnie stosowane są adsorbenty, takie jak porowaty węgiel, zeolity i struktury metaloorganiczne (ang. *Metal-organic Frameworks*, MOFs). Chociaż zeolity i MOFs mają wysoką zdolność adsorpcji CO₂, zdolność adsorpcyjna tych materiałów spada w obecności wody (Modak i Jana, 2019). Natomiast porowaty węgiel jest hydrofobowy i posiada duże pole powierzchni oraz doskonałą stabilność termiczną i chemiczną. Ponadto istnieje możliwość zoptymalizowania wielkości porów dla uzyskania wysokiej adsorpcji CO₂. Kolejną zaletą płynącą z zastosowania biowęgla jako separatora CO₂ jest jego niski koszt. Rodzaj zastosowanego prekursora węgla i metoda przygotowania mają znaczący wpływ na strukturę i porowatość powstałego węgla (Himeno, Komatsu i Fujita, 2005; Wang i in., 2011). W kolejnym podrozdziale zostały scharakteryzowane najbardziej rozpowszechnione materiały sorpcyjne do wychwytu ditlenku węgla.

5. MATERIAŁY ADSORPCYJNE DO WYCHWYTU DITLENKU WĘGLA

Adsorpcja polega na zaadsorbowaniu składnika z mieszaniny do porów adsorbenta. Materiały sorpcyjne muszą dlatego charakteryzować się dużą powierzchnią właściwą, dużą objętością porów, wysoką stabilnością chemiczną, regeneracyjnością, odpornością na wilgoć i zmiany warunków, a dodatkowo powinna istnieć możliwość poddania ich recyklingowi (Serafin i in., 2017). Pory adsorbentu powinny być dostosowane wielkością do składnika gazowego, który docelowo ma być zaadsorbowany. Ditlenek węgla często występuje w obecności innych gazów, takich jak azot czy metan. Pod względem kinetycznym różnią się one średnicą w dziesiątych częściach angstromów: 3,8 Å dla CH₄, 3,64 Å dla N₂ i 3,3 Å dla CO₂ (D'Alessandro, Smit i Long, 2010). Rozdzielenie cząsteczek pod tym względem byłoby żmudnym procesem przesiewania molekularnego. Występują między nimi również różnice we właściwościach fizycznych. Cząsteczka CO₂ posiada wyższy moment kwadrupolowy niż cząsteczka N₂, natomiast cząsteczka CH₄ nie posiada tego momentu. Polaryzowalność CH₄ ($26,0 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^2$), choć zbliżona wielkością do CO₂ ($26,3 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^2$), jest wyższa w stosunku do polaryzowalności N₂ ($17,6 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^2$) (Chowdhury, Bikkina i Gumma, 2009). Różnice te pozwalają na oddzielenie CO₂ od mieszaniny gazów. Zastosowanie materiałów zawierających specjalne ładunki, otwarte miejsca metali lub określone grupy funkcyjne, pozwala na wychwyt z mieszaniny wyłącznie ditlenku węgla. Metoda symulacji statystyczno-





mechanicznej Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) wykazała, że pory o wielkości 6,10 Å pochłaniają największą ilość CO₂ (Heuchel i in., 1999). Model GCMC to bardzo dokładna analiza modelu adsorpcji na poziomie molekularnym. Jak można zauważyć, wielkość 6,10 Å jest dwukrotnością wielkości porów cząsteczki CO₂ (Saha i Kienbaum, 2019). Rzadko jednak zdarza się, aby materiał sorpcyjny był monodispersyjny. Z reguły materiały posiadają pory o zróżnicowanych średnicach. Wymiar średnicy to jedna z wielu podstawowych cech struktury porowatej adsorbentów. Można również dokonać analizy porów przez zbadanie: bocznej powierzchni porów, przekroju poprzecznego (zwykle forma i płaszczyzna porów zmienia się względem ich długości), profilu w przekroju podłużnym, krętości kanalików (szybkość adsorpcji rośnie względem adsorbentów o mniej krętych porach), połączenia porów (wyróżnia się otwarte z jednej strony lub obustronnie), połączenia elementów adsorbenta (oddzielne, przylegające ziarna bądź ciągły, sztywny szkielet) (Paderewski, 1999). Wśród materiałów o rozwiniętej strukturze porowatej i dużej powierzchni właściwej wyróżnia się materiały krystaliczne, takie jak: zeolity, żele krzemionkowe i glinowe oraz materiały amorficzne: węgle aktywne, sita węglowe, włókna węglowe, adsorbenty polimerowe i MOFs-y. Do wychwytu CO₂ można zastosować: zeolity, węgle aktywne, struktury metaloorganiczne i sita węglowe.

Zeolity to materiały glinokrzemianowe o rozwiniętej strukturze porowatej. Zdolność wychwytu CO₂ z atmosfery zawdzięczają obecności glinu w swojej strukturze. Wytwarzają one ładunek ujemny, który pozwala na adsorpcję cząstek CO₂ (Choi, Drese i Jones, 2009). Mamy w tym przypadku do czynienia z procesem fizysorpcji (Bertsch i Habgood, 1963; Ward i Habgood, 1966). Użycie zeolitów do wychwytu ditlenku węgla wymaga schłodzenia spalin do temperatury poniżej 100°C, a także oczyszczenia ich ze związków siarki, azotu czy pary wodnej. Im wyższa temperatura, tym mniejsza pojemność sorpcyjna. Związki te są silnie hydrofobowe, dlatego obecność pary wodnej szybko zmniejsza pojemność sorpcyjną, gdyż pory wypełniane są cząsteczkami H₂O. Usunięcie CO₂ ze struktury porowatej zeolitów odbywa się w łatwy sposób przez proces zmiennotemperaturowy lub zmiennociśnieniowy.

Węgłe aktywne są najbardziej popularną grupą materiałów stosowanych w różnych celach, nie tylko do wychwytu CO₂. Posiadają w swej strukturze zróżnicowane pory, co wpływa na pojemność sorpcyjną (Bansal i Goyal, 2009). Aby zwiększyć możliwości sorpcyjne tych związków przeprowadza się aktywację chemiczną bądź fizyczną. Duży potencjał ma aktywacja przy pomocy CO₂, która wpływa na formowanie wąskich porów (Choma i Kloske, 1999). Zaletą takiej aktywacji jest też jej niska cena i nieskomplikowany przebieg. Podobnie jak w przypadku zeolitów, węgle aktywne są wrażliwe na obecność pary wodnej w powietrzu, a także na zmiany temperatury.





Z powodzeniem mogą być stosowane w instalacjach zmiennociśnieniowych (Himeno, Komatsu i Fuijta, 2005).

MOFs są to metaloorganiczne struktury składające się z atomów metali połączonych mostkami lipidów organicznych. Taka trójwymiarowa struktura wpływa na wielkość powierzchni właściwej i umożliwia powstanie adsorbentów o dużej porowatości. Odpowiednie sterowanie procesem syntezy tych związków umożliwia dopasowanie ich właściwości do konkretnego zastosowania. Zaletą tych materiałów jest ponadto wysoka selektywność ditlenku węgla względem innych składników gazowych (Ghanbari, Abnisa i Daud, 2020). Odporność na wilgoć można zwiększyć przez modyfikację struktur przy pomocy zeolitów i stworzenie ZMOFs (ang. *Zeolite-like-metal-organic Frameworks*), czyli zeolitowych struktur metaloorganicznych. Niestety tego typu materiały są bardzo kosztowne, dlatego produkowane są obecnie w skali laboratoryjnej (Liu i in., 2018).

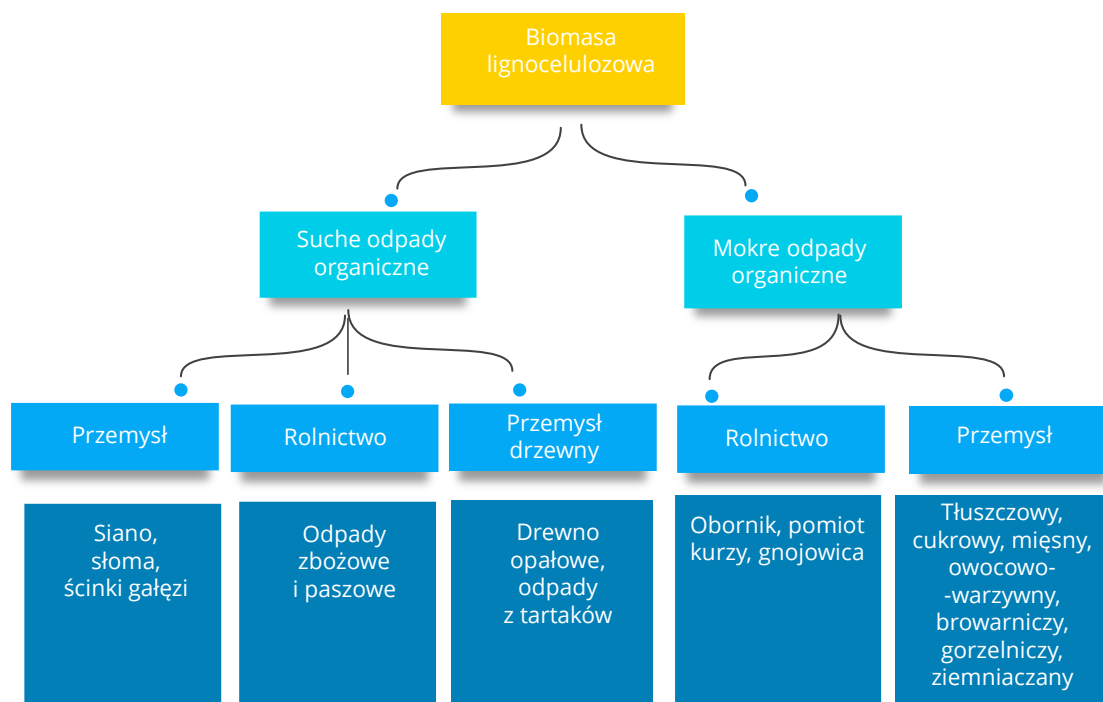
Trwają poszukiwania materiałów do wychwytu ditlenku węgla, które łączyłyby wszystkie najlepsze cechy dotychczas poznanych materiałów, byłyby rozpowszechnione i szeroko dostępne. Dużą popularnością cieszą się materiały na bazie bioodpadów.

5.1. Charakterystyka biomasy używanej do otrzymywania bioadsorbentów ditlenku węgla

W ostatnich latach testy nad przystosowaniem materiałów odpadowych do zastosowań adsorpcyjnych są zintensyfikowane. Otrzymywanie materiałów adsorpcyjnych z niedrogich, odnawialnych prekursorów, takich jak źródła biomasy, jest wysoce pożądane (Kwiatkowski i Broniek, 2012, 2013). Jest to bardzo ważne z punktu widzenia możliwości zastosowania ich w technologii wielkoskalowej, w której ilość materiałów liczona jest w setkach kilogramów, a nawet w megagramach.

Biomasa odpadowa jest w dużej mierze biomasą lignocelulozową, tzn. materiałem zbudowanym z włókien hemicelulozowych, celulozowych i ligninowych. Gonzáles i inni (2003) potwierdzili, że lignina pochodzi z węgla drzewnego, natomiast celuloza i hemiceluloza to lotne frakcje biomasy. Rysunek 2 przedstawia przykłady biomasy lignocelulozowej (Mohamed, Mohammadi i Darzi, 2010; Lalak i in., 2014).





Rys. 2. Przykłady pochodzenia biomasy lignocelulozowej

Lignina to naturalny polimer występujący w ścianach komórkowych roślin. Jest to drugi po celulozie odnawialny materiał o największej zawartości węgla w budowie. Produkcja osiąga 40–50 milionów Mg rocznie (International Lignin Institute, 2021). Materiały zbudowane z tych włókien są świetnymi prekursorami adsorpcyjnymi. Jednak lignina w naturalnej postaci jest słabym adsorbentem, dlatego też należy przeprowadzić odpowiednie zabiegi zwiększające jej wydajność w tym procesie (Carrott i Carrott, 2007).

5.2. Synteza i aktywacja bioodpadów celem otrzymania bioadsorbentów

Zasadniczo przygotowanie materiałów adsorpcyjnych do wychwytu ditlenku węgla dzieli się na trzy bądź dwa etapy.

W trzyetapowym procesie sporządzania materiałów adsorpcyjnych wyróżnia się: karbonizację (pirolizę), aktywację produktu i modyfikację porów adsorbenta. W dwuetapowym procesie: proces karbonizacji i aktywacji przebiega równocześnie, po czym następuje modyfikacja porów produktu. Karbonizacja bioodpadów polega na powolnym ogrzewaniu substratu w celu usunięcia z materiału elementów niewęglowych, takich jak wodór czy tlen (Nalwa, 2001). Materiał po tym procesie charakteryzuje się wysoką zawartością węgla i strukturą porowatą. Takie właściwości świetnie rokują do zastosowania ich w procesie adsorpcji (González i in., 2009).

Przeprowadzenie samego procesu karbonizacji wymaga zsynchronizowania wielu parametrów, takich jak temperatura procesu, szybkość ogrzewania, natężenie przepływu gazu obojętnego



(stosowanego jako czynnik zwęglający) oraz długość trwania procedury. Udział procentowy włókien lignocelulozowych ma znaczący wpływ na mikroporową strukturę utworzonego produktu. Rozpad ligniny następuje w temperaturze 160–170°C aż do temperatury 900°C, następnie rozpadają się włókna hemicelulozowe, a w zakresie 200–400°C celulozowe (Tsamba, Yang i Blasiak, 2006). Naukowcy z Katedry Inżynierii Chemicznej Uniwersytetu Malezyjskiego zbadali wpływ temperatury procesu karbonizacji na porowatość i zawartość węgla w próbce. Tworzeniu struktury o największej ilości mikroporów sprzyjała najniższa stosowana temperatura 500°C, natomiast wraz ze wzrostem temperatury z 500°C do 900°C zawartość węgla pierwiastkowego wzrastała i tworzyły się makropory (Daud, Ali i Sulaiman, 2001).

Aktywacja biomasy umożliwia poprawę parametrów i właściwości produktu. Obecnie do najczęściej stosowanych procesów zalicza się aktywację fizyczną i chemiczną (Singh i in., 2019). Aktywacja fizyczna obejmuje dwa etapy. Pierwszy z nich to karbonizacja biomasy prowadzona w niskiej temperaturze, w wyniku której otrzymuje się biowęgiel, drugi etap to właściwa aktywacja przebiegająca w atmosferze czynnika gazowego (pary wodnej, ditlenku węgla). Jest to reakcja czynnika utleniającego z powierzchnią ciała stałego – biowęgla (Lorenc-Grabowska i Rutkowski, 2013). W trakcie karbonizacji zostaje już wytworzona struktura porowata, która często nie znajduje praktycznego zastosowania. Dlatego też tak ważną staje się aktywacja biowęgla, której zadaniem jest rozwinięcie powierzchni porów w temperaturze 800–1200°C.

Aktywacja biomasy może odbywać się również chemicznie. Proces ten pozwala na uzyskanie porowatej struktury materiału z konkretnymi grupami funkcyjnymi, bądź ich usunięcie. Dodatkowo aktywacja chemiczna powoduje powstawanie dużej powierzchni właściwej (Marsch, 1997).

Materiały aktywuje się różnymi środkami chemicznymi, np. HNO₃, HCl, H₂CO₃, NaOH, KOH, które umożliwiają wychwyt gazów, ale nie tylko. W tabeli 1 zostały przedstawione warunki przeprowadzania procesu aktywacji.

Tabela 1. Charakterystyka materiałów z biomasy stosowanych do otrzymywania adsorbentów ditlenku węgla

Materiał	Wielkość porów	Warunki procesu karbonizacji	Warunki procesu aktywacji	Obróbka chemiczna	Informacje dodatkowe	Bibliografia
Słoma	100 μm	127–375°C	750°C/2 h wzrost temperatury 10°C/min	para wodna, CO ₂	-	(Lanzetta i Di Blasi, 1998)
Pestki z oliwek	-	-	750°C/2 h wzrost temperatury 10°C/min	para wodna, CO ₂	jednoetapowy proces pirolityczny, aktywacja	(Minkova i in., 2001)
Kora brzozy	-	-	750°C/2 h wzrost temperatury 10°C/min	para wodna, CO ₂	jednoetapowy proces pirolityczny, aktywacja	(Minkova i in., 2001)

Materiał	Wielkość porów	Warunki procesu karbonizacji	Warunki procesu aktywacji	Obróbka chemiczna	Informacje dodatkowe	Bibliografia
Skorupki słonecznika	< 0,250 nm	1000°C	1000°C	para wodna	gazyfikacja przeprowadzana w 1000°C po procesie pirolizy	(Haykiri-Acma, Yaman i Kucukbayrak, 2006)
Rzepak	< 0,250 nm	przepływ N ₂ w objętości 40 ml/min	przepływ N ₂ i pary wodnej w objętości 40 ml/min	para wodna, N ₂	dwuetapowa fizyczna piroliza i aktywacja	(Vickers, 2017)
Odpady bawelniane	< 0,250 nm	1000°C/0,5 h (wzrost temperatury 20°C/min)	1000°C w czasie 10 min (wzrost temperatury 20°C/min)	para wodna, N ₂	dwuetapowa fizyczna piroliza i aktywacja	(Vickers, 2017)
Łupiny orzechów pistacjowych	1–2 nm	500°C/2 h (wzrost temperatury 10°C/min)	80°C/2,5 h (wzrost temperatury 10°C/min)	N ₂ /CO ₂	dwuetapowa fizyczna aktywacja	(Yang i Lua, 2003)
Pestki moreli	1–1,25 nm	750°C/18 h	ZnCl ₂ (30 wt%)	-	jednoetapowa aktywacja chemiczna	(Peng i in., 2015)
Łodygi kukurydzy	0,5 nm	550°C/1,5 h (wzrost temperatury 12°C/min) atmosfera N ₂	impregnacja KOH	-	jednoetapowa aktywacja chemiczna	(Zubrik i in., 2017)
Wytłoczyny z pomarańczy	< 4 nm	-	-	ZnCl ₂	jednoetapowa aktywacja chemiczna	(Köseoğlu i Akmil-Başar, 2015)

5.3. Charakterystyka bioadsorbentów na bazie bioodpadów stosowanych do wychwytu ditlenku węgla

Wychwytywanie ditlenku węgla po procesie spalania jest kosztowne. Zarówno samo projektowanie procesu wychwytywania CO₂, jak i materiały adsorbujące muszą spełniać określone parametry. Materiały muszą posiadać strukturę odpowiednią do wychwytu ditlenku węgla, powinny też wykazywać się zdolnością do usuwania zanieczyszczeń towarzyszących CO₂, które mogą deaktywować materiały wychytujące (Ben-Mansour i in., 2016).

Właściwości tekstury powierzchniowej adsorbentu, takie jak wielkość porów, objętość porów i powierzchnia właściwa, są najistotniejszymi cechami. Rozkład wielkości porów w adsorbencie decyduje o możliwościach adsorpcyjnych i wpływa na wydajność procesu adsorpcji.

Przeprowadzenie aktywacji substratów wspomaga utworzenie grup funkcyjnych na powierzchni związków, a także wpływa na wielkość i kształt porów. Aby zwiększyć szanse na adsorpcję ditlenku węgla należy dążyć do tworzenia struktur mikroporowatych o szerokości porów 0,6 Å, a także utworzenia zasadowych grup funkcyjnych przyciągających cząsteczkę CO₂ (Danish i Ahmad, 2018).



Do przeprowadzenia aktywacji materiałów pochodzących z biomasy stosowane są środki chemiczne typu: KOH, K₂CO₃, H₃PO₄, lub gazy typu para wodna czy ditlenek węgla.

Ramirez i in. (2020) z Instytutu Chemii Fizycznej w Hanowerze przeprowadzili aktywację lupin z ziaren kawowych przy pomocy KOH, K₂CO₃ i pary wodnej. Najwyższe wartości powierzchni właściwej i całkowitej powierzchni porów uzyskano dla materiału aktywowanego wodorotlenkiem potasu. Mimo to materiały aktywowane parą wodą i węglanem potasu wykazywały się lepszą wydajnością. W materiale aktywowanym parą wodą obecne makropory umożliwiły lepszą dyfuzję jonów adsorbowanych cząstek, a w przypadku aktywacji K₂CO₃, uzyskana krystaliczność i przewodność matrycy węglowej sprzyjała lepszej dyfuzji jonów (Ramirez i in., 2020).

Naukowcy z Indii testowali aktywację lokalnych odpadów z afrykańskiego ziola marzeń. Poddane aktywacji odpady przy pomocy kwasu chlorowodorowego, wodorotlenku sodu i pary wodnej, były poddawane badaniom wychwytu CO₂. Najwyższą powierzchnią właściwą i wydajnością adsorpcji wykazały się adsorbenty aktywowane kwasem (488 m²/g/2,46 mmol/g w 50°C) (Malleš i in., 2020).

Naukowcy z Uniwersytetu Malezyjskiego otrzymali węgiel aktywny z łusek ryżowych, w wyniku działania kwasem fosforowym, który wykazał adsorpcję ditlenku węgla, 5,43 mmol/g w 30°C. Co ważne, cząsteczki CO₂ były uwalniane w procesie regeneracji, dzięki czemu udało się utrzymać stabilną pojemność sorpcyjną aż do 12 cykli sorpcji/desorpcji (Yaumi, Bakar i Hameed, 2018).

6. WNIOSKI

Głównym wyzwaniem związanym z zastosowaniem na szeroką skalę przemysłową procesu adsorpcji CO₂, jest opracowanie adsorbentu o wysokiej wydajności, łatwego w regeneracji, niskokosztowego w procesie produkcji i taniego w formie końcowej. Dlatego niezbędne jest zbadanie i opracowanie opłacalnej technologii wychwytu CO₂. Podczas syntezy nowych adsorbentów należy zwrócić uwagę na różne czynniki, aby stworzyć trwały materiał do wychwytu CO₂. Zrównoważony skład materiału adsorbującego będzie pierwszym czynnikiem, który będzie brany pod uwagę podczas przeprowadzania badań. Materiały przygotowane na bazie biomasy są niezwykle interesujące jako adsorbenty ditlenku węgla. Wpisując się w program gospodarki w o obiegu zamkniętym można przywrócić produkty odpadowe do dalszego przetwórstwa i wykorzystania. Wychwyt ditlenku węgla metodą adsorpcyjną przy zastosowaniu materiałów odpadowych, umożliwia zminimalizowanie dwóch problematycznych kwestii środowiskowych – wychwytu gazu cieplarnianego i zmniejszenia ilości zalegających odpadów. Przeprowadzony przegląd badań akty-



wowanych materiałów sorpcyjnych na bazie biomasy wskazuje, że materiały te mają szansę na zastosowanie w adsorpcji CO₂.

LITERATURA

ASHRAE (2001): Ventilation for acceptable indoor air quality (ANSI/ASHRAE Standard 62-2001). New York, American Society of Heating, Refrigerating, Air-Conditioning Engineers & American National Standards Institute.

Bansal R. C., Goyal M. (2009): Adsorpcja na węglu aktywnym. Warszawa, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne.

Ben-Mansour R., Habib M. A., Bamidele O. E., Basha M., Qasem N. A. A., Peedikakkal A., ... & Ali M. J. A. E. (2016): Carbon capture by physical adsorption: materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations – a review. *Applied Energy*, Vol. 161, 225-255.

Bertsch L., Habgood H. W. (1963): An infrared spectroscopic study of the adsorption of water and carbon dioxide by Linde molecular sieve. *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 67, 1621-1628.

Bialecka B., Nowak D. (2006): Separacja membranowa gazów procesowych. *Prace Naukowe GIG. Górnictwo i Środowisko*, nr 2, 73-80.

Bochon K., Chmielniak T. J. (2014): Analiza energetyczna instalacji wychwytu CO₂ z uwzględnieniem pracy przy zmiennym obciążeniu. *Rynek Energii*, nr 1, 96-103.

Brondizio E. S., Settele J., Díaz S., Ngo H. T., Eds (2019): Global assessment report on biodiversity and ecosystem services of the Intergovernmental Science-Policy Platform on Biodiversity and Ecosystem Services.. Bonn, Germany, IPBES.

Carrott P. J. M., Carrott M. R. (2007): Lignin from natural adsorbent to activated carbon: a review. *Bioresource Technology*, Vol. 98(12), 2301-2312.

Chao J. (2012): Elevated Indoor Carbon Dioxide Impairs Decision-Making Performance. *Berkeley Lab Journal*, Vol. 510, 486-491.

Chmielniak T. J., Chmielniak T. (2003). Separacja CO₂ z procesów energetycznego przetwórstwa paliw. W: M. Ściążko, H. Zieliński (Red.), *Termochemiczne przetwórstwo węgla i biomasy* (s. 253-269). Zabrze – Kraków, Wydawnictwo Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla – Wydawnictwo Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN.

Chmielniak T., Belch K. (2007): Usuwanie dwutlenku węgla ze spalin energetycznych drogą absorpcji chemicznej z zastosowaniem monoetanolaminy. *Prace Naukowe Politechniki Warszawskiej. Konferencje*, nr 1(25), 115-125.

Choi S., Drese J. H., Jones C. W. (2009): Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic sources. *ChemSusChem*, Vol. 2(9), 796-854.

Choma J., Kloske M. (1999): Otrzymywanie i właściwości impregnowanych węgla aktywnych. *Ochrona Środowiska*, nr 2, 3-17.

Chowdhury P., Bikkina C., Gumma S. (2009): Gas adsorption properties of the chromium-based metal organic framework MIL-101. *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 113(16), 6616-6621.

Ciechanowicz-McLean J. (2019): Aktualne problemy nauki prawa ochrony środowiska. *Studia Prawnoustrojowe*, nr 43, 35-50.

D'Alessandro D. M., Smit B., Long J. R. (2010): Carbon dioxide capture: prospects for new materials. *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 49(35), 6058-6082.

Danish M., Ahmad T. (2018): A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 87, 1-21.

Daud W. M. A. W., Ali W. S. W., Sulaiman M. Z. (2001): Effect of carbonization temperature on the yield and porosity of char produced from palm shell. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, Vol. 76(12), 1281-1285.

Demusiak G. (2012): Otrzymywanie paliwa wodorowego metodą reformowania gazu ziemnego dla ogniw paliwowych małej mocy. *Nafta-Gaz*, nr 10, 661-673.

Dong R., Lu H., Yu Y., Zhang Z. (2012): A feasible process for simultaneous removal of CO₂, SO₂ and NO_x in the cement industry by NH₃ scrubbing. *Applied Energy*, Vol. 97, 185-191.

- EPA (2019): Inventory U. S. of Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990–2017. Washington, D.C., United States Environmental Protection Agency.
- Erto A., Tsyntsarski B., Balsamo M., Budinova T., Lancia A., Petrova B., Petrov N. (2016): Synthesis of Activated Carbons by Thermal Treatments of Agricultural Wastes for CO₂ Capture from Flue Gas. *Combustion Science and Technology*, Vol. 188, 581-593.
- Feulner G., Rahmstorf S. (2010): On the effect of a new grand minimum of solar activity on the future climate on Earth. *Geophysical Research Letters*, Vol. 37(5), 1-5.
- Fortuniak K. (2016): Wymiana metanu i dwutlenku węgla pomiędzy powierzchnią Ziemi a atmosferą na terenach bagiennych – przegląd opublikowanych wyników pomiarów bezpośrednich i oszacowań. Wybrane problemy pomiarów wymiany gazowej pomiędzy powierzchnią ziemi a atmosferą na terenach bagiennych. Doświadczenia trzyletnich pomiarów w Biebrzańskim Parku Narodowym. Łódź, Uniwersytet Łódzki.
- Freund H., Bauer J., Zeiser T., Emig G. (2005): Detailed simulation of transport processes in fixed-beds. *Industrial Engineering Chemistry Research*, Vol. 44, 6423-6434.
- Furmaniak S., Terzyk A. P., Kowalczyk P., Kaneko K., Gauden P. A. (2013): Separation of CO₂–CH₄ mixtures on defective single walled carbon nanohorns-tip does matter. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 15(39), 16468-16476.
- Ghanbari T., Abnisa F., Daud W. M. A. W. (2020): A review on production of metal organic frameworks (MOF) for CO₂ adsorption. *Science of the Total Environment*, Vol. 707, 135090.
- Global Monitoring Laboratory (2021): Trends in Atmospheric Carbon Dioxide. <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/mlo.html> (dostęp: 14.05.2021).
- González J. F., Encinar J. M., Canito J. L., Sabio E., Chacón M. (2003): Pyrolysis of cherry stones: energy uses of the different fractions and kinetic study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 67(1), 165-190.
- González J. F., Román S., Encinar J. M., Martínez G. (2009): Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 85(1-2), 134-141.
- Hansen J., Sato M., Ruedy R. (2013): Global temperature update through 2012. National Aeronautics and Space Administration, Goddard Institute for Space Studies. http://www.nasa.gov/pdf/719139main_2012_GISTEMP_summary.pdf (dostęp: 14.05.2021).
- Haykiri-Acma H., Yaman S., Kucukbayrak S. (2006): Gasification of biomass chars in steam-nitrogen mixture. *Energy Conversion and Management*, Vol. 47(7-8), 1004-1013.
- Heilig G. K. (2012): World Urbanization Prospects. United Nations, Department of Economic and Social Affairs (DESA). New York, Population Division. Population Estimates and Projections Section.
- Herzog H., Meldon J., Hatton A. (2009): Advanced post-combustion CO₂ capture. Prepared for the Clean Air Task Force under a grant from the Doris Duke Foundation. https://sequestration.mit.edu/pdf/Advanced_Post_Combustion_CO2_Capture.pdf (dostęp: 14.05.2021).
- Heuchel M., Davies G. M., Buss E., Seaton N. A. (1999): Adsorption of carbon dioxide and methane and their mixtures on an activated carbon: simulation and experiment. *Langmuir*, Vol. 15(25), 8695-8705.
- Himeno S., Komatsu T., Fujita S. (2005). High-pressure adsorption equilibria of methane and carbon dioxide on several activated carbons. *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. 50(2), 369-376.
- Hussin F., Aroua M. K. (2020): Recent trends in the development of adsorption technologies for carbon dioxide capture: A brief literature and patent reviews (2014–2018). *Journal of Cleaner Production*, Vol. 253, 119707.
- International Lignin Institute (2021): About Lignin. <https://www.ili-lignin.com/> (dostęp: 14.05.2021).
- Kasztelan A. (2015): Zielony wzrost jako nowy kierunek rozwoju gospodarki w warunkach zagrożeń ekologicznych. *Studia Ekonomiczne*, nr 2, 185-208.
- King D., Schrag D., Dadi Z., Ye Q., Ghosh A. (2017). Climate change: a risk assessment. Center for Science and Policy. Cambridge, University of Cambridge.
- Köseoğlu E., Akmil-Başar C. (2015): Preparation, structural evaluation and adsorptive properties of activated carbon from agricultural waste biomass. *Advanced Powder Technology*, Vol. 26(3), 811-818.
- Kotowicz J., Janusz K. (2007): Sposoby redukcji emisji CO₂ z procesów energetycznych. *Rynek Energii*, nr 1(68), 10-18.

- Krempa M., Miazga N., Garczyńska M., Pączka G. (2018): Gospodarowanie odpadami a różnorodność biologiczna. *Polish Journal for Sustainable Development*, T. 22 (cz. 1), 47-54.
- Kundzewicz Z. W., Juda-Rezler K. (2010): Zagrożenia związane ze zmianami klimatu. *Nauka*, nr 4, 69-76.
- Kuropka J. (2012): Możliwości ograniczenia emisji ditlenku węgla ze spalin energetycznych. W: A. Musialik-Piotrowska, J. D. Rutkowski (red.), *Ochrona powietrza atmosferycznego. Wybrane zagadnienia*. Wrocław, PZITS.
- Kurowska I., Konopko A., Świsłocka R., Świdorski G., Lewandowski W. (2015). Globalne ocieplenie – przyczyny, skutki oraz zapobieganie zmianom klimatu. *Budownictwo i Inżynieria Środowiska*, T. 6(3), 119-130.
- Kwiatkowski M., Broniek E. (2012): Application of the LBET class adsorption models to analyze influence of production process conditions on the obtained microporous structure of activated carbons. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 411, 105-110.
- Kwiatkowski M., Broniek E. (2013): Application of the LBET class adsorption models to the analysis of microporous structure of the active carbons produced from biomass by chemical activation with the use of potassium carbonate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 427, 47-52.
- Lalak J., Kasprzycka A., Murat A., Paprota E. M., Tys J. (2014): Obróbka wstępna biomasy bogatej w lignocelulozę w celu zwiększenia wydajności fermentacji metanowej (artykuł przeglądowy). *Acta Agrophysica*, Vol. 21(1), 51-62.
- Lanzetta M., Di Blasi C. (1998): Pyrolysis kinetics of wheat and corn straw. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 44(2), 181-192.
- Liu G., Labreche Y., Chernikova V., Shekhah O., Zhang C., Belmabkhout Y., ... & Koros W. J. (2018): Zeolite-like MOF nanocrystals incorporated 6FDA-polyimide mixed-matrix membranes for CO₂/CH₄ separation. *Journal of Membrane Science*, Vol. 565, 186-193.
- Lorenc-Grabowska E., Rutkowski P. (2013): Węgłe aktywne ze stałej pozostałości po szybkiej pirolizie biomasy. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, T. 16(2), 205-215.
- Luo L., Chen T., Li Z., Zhang Z., Zhao W., Fan M. (2018): Heteroatom self-doped activated biocarbons from fir bark and their excellent performance for carbon dioxide adsorption. *Journal of CO₂ Utilization*, Vol. 25, 89-98.
- Makles Z., Domański W. (2010): Zagrożenia chemiczne i biologiczne sortowanie odpadów komunalnych. *Bezpieczeństwo Pracy: Nauka i Praktyka*, nr 3, 22-25.
- Mallesh D., Anbarasan J., Kumar P. M., Uendar K., Chandrashekar P., Rao B. V. S. K., Lingaiah N. (2020): Synthesis, characterization of carbon adsorbents derived from waste biomass and its application to CO₂ capture. *Applied Surface Science*, Vol. 530, 147226.
- Marosz M., Wójcik R., Biernacik D., Jakusik E., Pilarski M., Owczarek M., Miętus M. (2011): Zmienność klimatu Polski od połowy XX wieku. Rezultaty projektu Poland's climate variability 1951–2008. *KLIMAT project's results. Prace i Studia Geograficzne*, nr 47, 51-66.
- Marsch H. (1997): *Introduction to Carbon Technologies*. Alicante, University of Alicante.
- Mazurkiewicz M., Uliasz-Bocheńczyk A., Mokrzycki E., Piotrowski Z., Pomykała R. (2005): Metody separacji i wychwytywania CO₂. *Polityka Energetyczna*, T. 8 (spec. 1), 527-538.
- Minkova V., Razvigorova M., Bjornbom E., Zanzi R., Budinova T., Petrov N. (2001): Effect of water vapour and biomass nature on the yield and quality of the pyrolysis products from biomass. *Fuel Processing Technology*, Vol. 70(1), 53-61.
- Modak A., Jana S. (2019): Advancement in porous adsorbents for post-combustion CO₂ capture. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 276, 107-132.
- Mohamed A. R., Mohammadi M., Darzi G. N. (2010): Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 14(6), 1591-1599.
- Murray R. (2002): *Zero waste*. London, Greenpeace Environmental Trust.
- Nakamura T., Senior C. L. (2005): Recovery and sequestration of CO₂ from stationary combustion systems by photosynthesis of microalgae. Andover, Physical Sciences Inc.
- Nalwa H. S., Ed. (2001): *Handbook of surfaces and interfaces of materials*, five-volume set. Cambridge, Elsevier.
- Nasri N. S., Hamza U. D., Ismail S. N., Ahmed M. M., Mohsin R. (2014): Assessment of porous carbons derived from sustainable palm solid waste for carbon dioxide capture. *Journal of Cleaner Production*, Vol. 71, 148-157.

- Nature (2021): More than 100 aquatic-science societies sound climate alarm. <https://www.nature.com/articles/d41586-021-00107-x> (dostęp: 4.05.2021).
- Paderewski M. (1999): *Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej*. Warszawa, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne.
- Peng C., Zhang J., Xiong Z., Zhao B., Liu P. (2015): Fabrication of porous hollow γ -Al₂O₃ nanofibers by facile electrospinning and its application for water remediation. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 215, 133-142.
- Piaskowska-Silarska M. (2012): Analiza możliwości pozyskania energii z odpadów komunalnych. *Polityka Energetyczna*, T. 15(4), 325-336.
- Piechowicz B., Stawarczyk K., Stawarczyk M., Piechowicz I. (2013): Temperatura jako istotny składnik środowiska pracy – wybrane aspekty. *Bezpieczeństwo Pracy: Nauka i Praktyka*, nr 7, 8-11.
- Pires J. C. (2017): COP21: the algae opportunity? *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 79, 867-877.
- Pohorecki R., Molga E., Moniuk W. (2004): Nieizotermiczna absorpcja z równoczesną reakcją chemiczną. *Inżynieria Chemiczna i Procesowa*, T. 25(3), 1533-1538.
- Rachlewicz G., Szczuciński W. (2008): *Lodowce i klimat, część I. LAB Laboratoria, Aparatura, Badania*, T. 13(3), 20-24.
- Ramirez N., Sardella F., Deiana C., Schlosser A., Müller D., Kießling P. A., ... & Bigall N. C. (2020): Capacitive behavior of activated carbons obtained from coffee husk. *RSC Advances*, Vol. 10(62), 38097-38106.
- Rosik-Dulewska C. (2015): *Podstawy gospodarki odpadami*. Warszawa, PWN.
- Rouzitalab Z., Maklavany D. M., Jafarinejad S., Rashidi A. (2020): Lignocellulose-based adsorbents: A spotlight review of the effective parameters on carbon dioxide capture process. *Chemosphere*, Vol. 246, 125756.
- Royal Society (2010): *Climate change: a summary of the science*. London, Royal Society.
- Rozporządzenie (2017): Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 15 grudnia 2017 r. w sprawie poziomów ograniczenia składowania masy odpadów komunalnych ulegających biodegradacji. *Dz. U.* 2017, poz. 2412.
- Saha D., Kienbaum M. J. (2019): Role of oxygen, nitrogen and sulfur functionalities on the surface of nanoporous carbons in CO₂ adsorption: a critical review. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 287, 29-55.
- Saxena R. C., Adhikari D. K., Goyal H. B. (2009): Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 13(1), 167-178.
- Serafin J., Narkiewicz U., Morawski A. W., Wróbel R. J., Michalkiewicz B. (2017): Highly microporous activated carbons from biomass for CO₂ capture and effective micropores at different conditions. *Journal of CO₂ Utilization*, Vol. 18, 73-79.
- Singh G., Lakhi K. S., Sil S., Bhosale S. V., Kim I., Albahily K., Vinu A. (2019): Biomass derived porous carbon for CO₂ capture. *Carbon*, Vol. 148, 164-186.
- Suhas, Gupta V. K., Carrott P. J. M., Singh R., Chaudhary M., Kushwaha S. (2016): Cellulose: A reviews natural, modified and activated carbon adsorbent. *Bioresource Technology*, Vol. 216, 1066-1076.
- Szymanska-Pulikowska A. (2012): Współczesne problemy w planowaniu gospodarki odpadami komunalnymi. *Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich*, nr 3/III, 209-220.
- Tataczuk A., Ściążko M., Stec M., Tokarski S. (2013): Zastosowanie absorpcji aminowej do usuwania CO₂ ze spalin w skali przemysłowej. *Chemik*, T. 67(5), 407-414.
- Terlecka M. K., Red. (2014): *Interdyscyplinarne o zmianach i ochronie klimatu*. Krosno, Armagraf.
- Tsamba A. J., Yang W., Blasiak W. (2006): Pyrolysis characteristics and global kinetics of coconut and cashew nut shells. *Fuel Processing Technology*, Vol. 87(6), 523-530.
- Vickers N. J. (2017): Animal communication: when I'm calling you, will you answer too? *Current Biology*, Vol. 27(14), R713-R715.
- Wang J., Huang L., Yang R., Zhang Z., Wu J., Gao Y., Wang Q., O'Hare D., Zhong Z. (2014): Recent advances in solid sorbents for CO₂ capture and new development trends. *Energy & Environmental Science*, Vol. 7(11), 3478-3518.
- Wang Q., Luo J., Zhong Z., Borgna A. (2011): CO₂ capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends. *Energy & Environmental Science*, Vol. 4(1), 42-55.



Ward J. W., Habgood H. W. (1966): The infrared spectra of carbon dioxide adsorbed on zeolite X. *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 70(4), 1178-1182.

Wielgościński G., Zarzycki R. (2018): *Technologie i procesy ochrony powietrza*. Warszawa, PWN.

Wójcik K., Chmielniak T. (2010): Wychwył i transport CO₂ ze spalin – efekty energetyczne i analiza ekonomiczna. *Rynek Energii*, nr 6, 51-55.

WWF (2019): *Mitigating climate change impacts*. https://d2ouvy59p0dg6k.cloudfront.net/downloads/wwf_climatechange_oceanfoodsecurity_policyrecommendations_2019.pdf (dostęp: 30.03.2021).

Yang T., Lua A. C. (2003): Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by physical activation. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 267(2), 408-417.

Yao X., Xu L., Jiang L. (2010): Fabrication and characterization of superhydrophobic surfaces with dynamic stability. *Advanced Functional Materials*, Vol. 20(19), 3343-3349.

Yaumi A. L., Bakar M. A., Hameed B. H. (2018): Melamine-nitrogenated mesoporous activated carbon derived from rice husk for carbon dioxide adsorption in fixed-bed. *Energy*, Vol. 155, 46-55.

Zubrik A., Matik M., Hredzák S., Lovás M., Danková Z., Kováčová M., Briančin J. (2017): Preparation of chemically activated carbon from waste biomass by single-stage and two-stage pyrolysis. *Journal of Cleaner Production*, Vol. 143, 643-653.



Weronika Urbańska, Magdalena Osial

Możliwości odzyskiwania litu i kobaltu zawartych
w proszku elektrodowym ze zużytych akumulatorów
litowo-jonowych metodą kwaśnego ługowania
– stan aktualny i kierunki rozwoju





Weronika Urbańska¹, Magdalena Osiał²

¹ Politechnika Wroclawska – Wydział Inżynierii Środowiska, Katedra Inżynierii Ochrony Środowiska

² Uniwersytet Warszawski – Wydział Chemii

Możliwości odzyskiwania litu i kobaltu zawartych w proszku elektrodowym ze zużytych akumulatorów litowo-jonowych metodą kwaśnego ługowania – stan aktualny i kierunki rozwoju

1. WPROWADZENIE

Ogniwa stanowią podstawowe źródło prądu elektrycznego potrzebne do zasilania różnorodnych mobilnych urządzeń elektrycznych i elektronicznych. W związku z dynamicznym rozwojem rynku tego typu urządzeń, ilość produkowanych oraz wykorzystywanych baterii i akumulatorów stale rośnie. Obecnie jednym z najpopularniejszych rodzajów ogniw stosowanych m.in. w komputerach przenośnych, telefonach komórkowych i aparatach fotograficznych, są ogniwa drugiego rodzaju (ładowalne), a zwłaszcza zaawansowane technologicznie baterie litowo-jonowe (Li-ion). Wzrastające zapotrzebowanie na tego typu źródła zasilania determinuje stale rosnącą ilość odpadów. Ze względu na różnorodne substancje chemiczne, które wchodzi w skład ogniw Li-ion, baterie odpadowe tego rodzaju muszą być odpowiednio zagospodarowywane. Odzysk materiałów, z których zbudowane są ogniwa, zwłaszcza cennych metali w nich zawartych, stanowi podstawę nowoczesnych systemów gospodarki odpadami wpisujących się w model gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ). Koncepcja ta zakłada, że produkty i materiały konieczne do ich wytworzenia pozostają w użyciu możliwie jak najdłużej. Z kolei powstające odpady powinny być w jak największym stopniu przetwarzane, a produkty tych procesów powinny stanowić surowiec wtórny do produkcji kolejnych towarów. Ilość powstających odpadów niemożliwych do efektywnego ponownego wykorzystania, jest w tym modelu w dużym stopniu minimalizowana. W związku z tym zużyte ogniwa ładowalne, w tym litowo-jonowe, są z powodzeniem przerabiane w specjalnie zaprojektowanych do tego celu instalacjach przemysłowych na całym świecie, przynosząc wartość dodaną, przede wszystkim dla ochrony środowiska i bezpieczeństwa ekologicznego, a także korzyści w wymiarze ekonomicznym, np. ponowne wykorzystanie surowców pierwotnie wchodzących w skład przetwarzanych odpadów. Do przetwarzania zużytych chemicznych źródeł energii Li-ion stosuje się różne technologie. Ze względu na liczne korzyści środowiskowe, a także ekonomiczne, zainteresowanie naukowców wzbudza odzysk metali (głównie litu i kobaltu) zawartych w tzw. masie baterijnej (sproszkowana anoda i katoda) z zastosowaniem metod hydrometalurgicznych, najczęściej kwaśnego ługowania (Aaltonen i in., 2017; Golmohammadzadeh, Faraji i Rashchi, 2018; Yao i in., 2018; Chabhadiya i in., 2021; Chen i in., 2020).



Dokonano szczegółowego przeglądu doniesień literaturowych z zakresu odzysku metali z odpadowych ogniw Li-ion (w oparciu o założenia modelu gospodarki o obiegu zamkniętym) z uwzględnieniem obecnych trendów badawczych. Przedstawiono także aktualny stan badań i kierunki rozwoju prac laboratoryjnych dotyczących kwaśnego ługowania proszków elektrodowych wydzielonych ze zużytych baterii litowo-jonowych.

2. PRZEGLĄD LITERATURY

Odzyskiwanie Li i Co z proszku bateryjnego ze zużytych baterii Li-ion metodą kwaśnego ługowania stanowi przedmiot badań laboratoryjnych wielu naukowców na całym świecie. Na podstawie wnikliwego przeglądu literaturowego, ze szczególnym uwzględnieniem prac z lat 2015–2020, określono główne kierunki prowadzenia badań, z wyszczególnieniem rodzaju zastosowanego czynnika ługującego, użytego (lub nie) reduktora, warunków prowadzenia procesu ługowania oraz uzyskanych wyników, tj. stopni odzysku metali (tab. 1).

Tabela 1. Główne kierunki prowadzonych eksperymentów kwaśnego ługowania proszku elektrodowego ze zużytych baterii Li-ion

	Czynnik ługujący	Reduktor	Parametry procesu	Odzysk metali	Źródło
Kwasy nieorganiczne	1,75 M HCl (kwas chlorowodorowy)	-	$T = 50^{\circ}\text{C}$ $s/l = 20\%$ $t = 90 \text{ min}$	Li = 100% Co = 99%	(Barik, Prabakaran i Kumar, 2017)
	1,5 M H_3PO_4 (kwas fosforowy (V))	0,02 M $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (glukoza)	$T = 80^{\circ}\text{C}$ $s/l = 2 \text{ g/l}$ $t = 120 \text{ min}$	Li = 100% Co = 98%	(Meng, Zhang i Dong, 2017)
	1 M H_2SO_4 (kwas siarkowy(VI))	5% obj. H_2O_2	$T = 95^{\circ}\text{C}$ $s/l = 50 \text{ g/l}$ $t = 240 \text{ min}$	Li = 95% Co = 79%	(Meshram i in., 2016)
	2,5 M H_2SO_4 (kwas siarkowy(VI))	15 cm^3 H_2O_2 5 g $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ (kwas glutarowy)	$T = 90^{\circ}\text{C}$ $s/l = 10 \text{ g/l}$ $t = 120 \text{ min}$	Li = 100% Co = 88%	(Urbańska, 2020)
	3 M H_2SO_4 (kwas siarkowy(VI))	0,4 g celulozy 0,4 g sacharozy 0,4 g glukozy	$T = 95^{\circ}\text{C}$ $s/l = 25 \text{ g/l}$ $t = 120 \text{ min}$	Li = 96-100% Co = 54-98%	(Chen i in., 2018)
Kwasy organiczne	1 M $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (kwas szczawiowy)	-	$T = 95^{\circ}\text{C}$ $s/l = 15 \text{ g/l}$ $t = 150 \text{ min}$	Li = 98% Co = 97%	(Zeng, Li i Shen, 2015)
	1,25 M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (kwas cytrynowy)	1% obj. H_2O_2	$T = 90^{\circ}\text{C}$ $s/l = 20 \text{ g/l}$ $t = 30 \text{ min}$	Li = 98% Co = 90%	(Fan i in., 2016)
	1,5 M $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ (kwas bursztynowy)	4% obj. H_2O_2	$T = 70^{\circ}\text{C}$ $s/l = 15 \text{ g/l}$ $t = 40 \text{ min}$	Li = 96% Co = 100%	(Li i in., 2015)
	1,5 M $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (kwas mlekowy)	0,5% obj. H_2O_2	$T = 70^{\circ}\text{C}$ $s/l = 20 \text{ g/l}$ $t = 20 \text{ min}$	Li = 98% Co = 99%	(Li i in., 2017)
	0,4 M $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (kwas winowy)	0,02 M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (kwas askorbinowy)	$T = 80^{\circ}\text{C}$ $s/l = 2 \text{ g/l}$ $t = 300 \text{ min}$	Li = 95% Co = 95%	(Nayaka i in., 2016a)



Analiza dostępnych źródeł literaturowych pozwala na stwierdzenie, że przy odpowiednio zaprojektowanych parametrach procesu kwaśnego ługowania proszku bateryjnego z odpadowych ogniw Li-ion możliwe jest wysokie (nawet całkowite) wydzielenie metali – kobaltu i litu (tab. 1).

Optymalizacja procesu ługowania obejmuje zazwyczaj takie czynniki, jak:

- stężenie i rodzaj kwasu użytego jako czynnik ługujący,
- stężenie i rodzaj związku stanowiącego reduktor (lub jego brak),
- stosunek fazy stałej do ciekłej (s/l),
- temperatura (T),
- czas trwania procesu (t).

Czynniki ługujące stanowią zarówno kwasy nieorganiczne, jak i organiczne. Najczęściej badanymi czynnikami ługującymi, również w początkowych etapach rozwoju hydrometalurgicznego odzysku metali ze zużytych baterii Li-ion, są kwasy nieorganiczne o różnym stężeniu, dobieranym odpowiednio do eksperymentów – głównie kwas siarkowy(VI) (H_2SO_4), ale także kwas chlorowodorowy (HCl), kwas azotowy(V) (HNO_3) i kwas fosforowy (V) (H_3PO_4) (Wang i in., 2012; Aaltonen i in., 2017; Barik, Prabaharan i Kumar, 2017; Pinna i in., 2017; Peng i in., 2018; Urbańska, 2020; Xing i in., 2021). Zastosowanie mocnych kwasów pozwala na osiągnięcie dużej efektywności ługowania, a co za tym idzie wysokiego stopnia odzysku metali, przy optymalnych warunkach prowadzenia procesu, tj. względnie krótkim czasie trwania procesu, niskim stężeniu użytego kwasu, wysokim stosunku fazy stałej do ciekłej (opisywany w skrócie jako s/l ; stosunek masy proszku bateryjnego i objętości użytego czynnika ługującego: g/ml) oraz relatywnie niskiej temperaturze prowadzenia procesu. Oprócz posiadania zalet technologicznych, kwasy nieorganiczne są też stosunkowo tanimi reagentami, dzięki czemu z powodzeniem mogą być używane na skalę przemysłową. Roztwory po ługowaniu kwasami nieorganicznymi charakteryzują się niskim pH (poniżej 1), co może utrudniać odzysk metali w dalszych procesach, np. strącania – wówczas wymagana jest neutralizacja odpowiednimi reagentami (powoduje to wzrost kosztów procesu, a także konieczność wprowadzenia dodatkowych etapów w całym procesie technologicznym). Bardzo niskie wartości pH próbek podczas ługowania mogą również powodować szybsze zużywanie i niszczenie (korozję) użytkowanego sprzętu. Kolejny problem stanowi także zagospodarowanie pozostałości, czyli proszku bateryjnego po ługowaniu. Ze względu na zanieczyszczenie materiału kwasami mineralnymi niemożliwe jest jego składowanie – musi zostać poddany odpowiedniej przeróbce, najlepiej w procesach stabilizacji i/lub zestalania. Ponadto podczas ługowania kwasami nieorganicznymi istnieje prawdopodobieństwo wydzielenia się niebezpiecznych dla środowiska i zdrowia ludzi gazów – Cl_2 , SO_3 lub NO_x (Golmohammadzadeh, Faraji i Rashchi, 2018; Yao i in., 2018).





Występujące często problemy z używaniem kwasów nieorganicznych w procesie ługowania zużytych ogniw Li-jon, skłoniły naukowców do poszukiwań innych efektywnych rozwiązań, które miałyby przede wszystkim mniejszy wpływ na środowisko. Prace naukowe prowadzone w ostatnich latach wyraźnie wskazują na wzrost zainteresowania naukowców zastosowaniem kwasów organicznych jako czynników ługujących. W ostatnich pięciu latach najczęściej badany w tym kontekście był kwas cytrynowy (Zheng i in., 2016; Golmohammadzadeh, Rashchi i Vahidi, 2017; Santana i in., 2017). Opublikowano również wyniki wielu prac badawczych, w których czynnikiem ługującym były kwasy: bursztynowy, asparaginowy (Li i in., 2015), mlekowy (Li i in., 2017), mrówkowy (Zheng i in., 2018), winowy (Nayaka, Santosh i Manjanna, 2016), szczawiowy (Zeng, Li i Shen, 2015), octowy (Gao i in., 2018), jabłkowy (He i in., 2017), maleinowy, iminodioctowy (Nayaka i in., 2016b) i adypinowy (Nayaka i in., 2019). W 2016 r. Nayaka i współpracownicy (Nayaka i in., 2016c) zaproponowali ługowanie proszku bateryjnego ze zużytych baterii Li-ion, innym niż kwas, związkami organicznymi – glicyną. Przed 2015 r. prowadzono również eksperymenty, w których masę baterijną ługowano kwasem askorbinowym (Li i in., 2012). W większości badań stężenie stosowanych kwasów organicznych mieściło się w zakresie 0,1–3,5 M.

We wszystkich omawianych pracach wykazano, że możliwe jest efektywne odzyskiwanie metali zawartych w proszku bateryjnym pochodzącym z odpadowych ogniw Li-ion z zastosowaniem związków organicznych jako czynników ługujących, jednak reakcje podczas procesu zachodzą wolniej (dłuższy czas kontaktu) niż w przypadku eksperymentów, w których czynnikami ługującymi były kwasy nieorganiczne. Lepsze efekty (wyższy stopień odzysku metali) uzyskuje się także, gdy proces jest prowadzony w wysokich temperaturach, przy wyższych stężeniach używanego kwasu i niskim stosunku fazy stałej do ciekłej. Kwasy organiczne łatwo ulegają degradacji, a niektóre z nich występują naturalnie w środowisku, np. kwas cytrynowy, kwas szczawiowy czy kwas bursztynowy. Stosowanie kwasów organicznych zmniejsza ryzyko korozji sprzętu, są one także bezpieczniejsze dla osób pracujących przy procesie. Podczas ługowania związkami organicznymi rzadko wytwarzane są zanieczyszczenia wtórne (w przeciwieństwie do wcześniej opisywanych kwasów nieorganicznych). Roztwory po ługowaniu kwasami organicznymi cechują się dodatkowo wyższymi wartościami pH niż w przypadku stosowania kwasów nieorganicznych, łatwiej także zagospodarować proszek baterijny po ługowaniu. Problemem może być cena tych reagentów – są droższe od kwasów nieorganicznych, a więc ich używanie może powodować wzrost kosztów operacyjnych instalacji przemysłowej. Rozwiązaniem, które zmniejszy kosztocłonność, może być zastosowanie relatywnie tańszych kwasów organicznych, np. kwasu octowego, cytrynowego (Golmohammadzadeh, Faraji i Rashchi, 2018; Yao i in., 2018).



Procesy kwaśnego ługowania zużytych baterii Li-ion najczęściej wspomagane są dodatkowymi związkami, tzw. reduktorami. Stosowanie reduktorów może powodować, że metale zawarte w proszku baterijnym przyjmą formę dwuwartościową, rozpuszczalną w kwaśnych roztworach. W przypadku katody w postaci LiCoO_2 wykazano, że dodatek reduktora ma największy wpływ na jony kobaltu, tj. podczas ługowania zachodzi zmiana wartościowości kobaltu z Co(III) na Co(II) (Yao i in., 2018). W efekcie zastosowania reduktora odzysk metali może być wyższy, a stężenie użytych kwasów – niższe.

Najpopularniejszym związkiem stosowanym jako reduktor w procesie kwaśnego ługowania proszku baterijnego jest nadtlenek wodoru (H_2O_2), który był wielokrotnie stosowany w eksperymentach w połączeniu z zarówno nieorganicznymi, jak i organicznymi czynnikami ługującymi (Li i in., 2015; Fan i in., 2016; Meshram i in., 2016; Pinna i in., 2017; Urbańska i Osiał, 2020). W zależności od założeń poczynionych przez autorów danej pracy określone dodatki H_2O_2 były różne. W przypadku ługowania kwasem nieorganicznym dawka reduktora zazwyczaj wynosiła od 0,9% obj. do nawet 8% obj., natomiast dla ługowania kwasem organicznym – od 0,5% obj. do 6% obj., przy czym najczęściej dawkowano ten reagent w ilości 4% obj. (Li i in., 2015; He i in., 2017; Gao i in., 2018). W literaturze można także znaleźć przykłady innych niż nadtlenek wodoru, związków użytych jako reduktory w procesie ługowania proszku baterijnego wydzielonego z odpadowych ogniw Li-ion. Naukowcy przebadali właściwości redukujące, m.in. wodorosiarczuanu (IV) sodu (0,075 M NaHSO_3) (Meshram i in., 2016), chlorku amonu (0,8 M NH_4Cl) (Lv i in., 2018), tiosiarczuanu sodu (0,25 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) (Wang i in., 2012), jak również związków organicznych – kwasu glutarowego (Urbańska, 2020), kwasu askorbinowego (0,11 M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) (Peng i in., 2018), glukozy, sacharozy i celulozy (Chen i in., 2018) w połączeniu z H_2SO_4 jako czynnikiem ługującym. Glukoza została również użyta w badaniach z zastosowaniem kwasu ortofosforowego (V) jako czynnika ługującego (Meng, Zhang i Dong, 2017). W eksperymentach, w których czynnik ługujący stanowił kwas organiczny, jako reduktor, oprócz nadtlenu wodoru, często stosowano kwas askorbinowy o stężeniu równym 0,02 M, którego obecność w procesie również wpływa na poprawę efektywności odzysku metali, zwłaszcza kobaltu (Nayaka i in., 2016a, 2019).

W publikacjach określano również optymalny stosunek fazy stałej do fazy ciekłej (s/l). Dla ługowania kwasami nieorganicznymi wynosił on od 2 g/l do nawet 200 g/l (Meng, Zhang i Dong, 2017; Peng i in., 2018). W przypadku stosowania kwasów organicznych jako czynnik ługujący najmniejszy stosunek s/l wynosił, podobnie jak dla badań z kwasami nieorganicznymi, 2 g/l, a największy – 40 g/l (Gao i in., 2018). W obu przypadkach mniejsze stosunki s/l stosowano w badaniach dotyczących ługowania proszku baterijnego ze zużytych ogniw Li-ion



wspomagane organicznym reduktorem (glukozą lub kwasem askorbinowym) (Nayaka i in., 2016a, 2016b; Meng, Zhang i Dong, 2017; Nayaka i in., 2019). Wszystkie eksperymenty prowadzone były w różnych przedziałach czasowych – od kilkudziesięciu minut [minimum 20 min dla ługowania kwasem organicznym (Li i in., 2017) lub 60 min dla ługowania kwasem nieorganicznym (Pinna i in., 2017)] do nawet kilku godzin [360 min – ługowanie kwasem organicznym (Nayaka i in., 2019)] lub 340 min – ługowanie kwasem nieorganicznym (Meshram, Pandey i Mankhand, 2015) oraz w stosunkowo wysokich temperaturach. W eksperymentach, w których czynnikiem ługującym był kwas nieorganiczny wynosiła ona od 40°C do 95°C (Meshram i in., 2016; Chen i in., 2017, 2018), natomiast dla ługowania kwasami organicznymi od 60°C do 95°C (Zeng, Li i Shen, 2015; Zheng i in., 2018), przy czym najczęściej jako optymalną wskazywano temperaturę w wysokości 80°C (Nayaka i in., 2016a, 2016b, 2017; Santana i in., 2017).

3. PODSUMOWANIE

Przeprowadzona analiza zebranych doniesień naukowych wskazuje, że możliwe jest efektywne, nawet całkowite, wydzielenie litu i kobaltu z proszku bateryjnego uzyskanego ze zużytych baterii Li-ion metodą kwaśnego ługowania. Bardzo trudne jest jednak jednoznaczne wskazanie uniwersalnej metodyki prowadzenia eksperymentów, której zastosowanie gwarantuje uzyskanie wysokich stopni odzysku badanych metali – parametry muszą być indywidualnie wyznaczone dla poszczególnych prac badawczych z uwzględnieniem m.in. sposobu przygotowania i rodzaju materiału badawczego. Mimo że metoda kwaśnego ługowania proszków elektrodowych wydzielanych ze zużytych baterii jest już bardzo dobrze przebadana, to nadal poszukuje się innowacyjnych rozwiązań mogących ulepszyć proces dla poprawy efektywności odzyskiwania metali. W dalszym ciągu do ługowania odpadowych baterii Li-ion najczęściej wykorzystuje się nieorganiczne związki chemiczne, tj. kwasy nieorganiczne i perhydrol (jako reduktor), które mogą negatywnie wpływać na środowisko – ich stosowanie może m.in. powodować szybsze zużywanie i korozję sprzętu, a także problemy z zagospodarowaniem odpadów poprocesowych (kwaśnych roztworów i proszków bateryjnych po ługowaniu). Dlatego też główny kierunek badawczy stanowi poszukiwanie i dobór alternatywnego, organicznego czynnika ługującego i reduktora. Ponadto należy zwrócić uwagę na fakt, że roztwory uzyskiwane po kwaśnym ługowaniu odpadów baterii są roztworami polimetalicznymi, z których niezbędne jest dalsze, selektywne wydzielenie poszczególnych metali z wykorzystaniem odpowiednich metod, m.in. ekstrakcji rozpuszczalnikowej, strącania czy flotacji jonowej, celem uzyskania produktów posiadających wartość handlową. Opracowywanie i wdrażanie kompleksowych



systemów przetwarzania odpadów baterii Li-ion pozwoli na spełnienie założeń modelu gospodarki o obiegu zamkniętym (przetworzenie powstających odpadów baterii po ich zużyciu i ponowne wykorzystanie surowców), a co za tym idzie, także na redukcję zużycia naturalnych zasobów wielu pierwiastków, m.in. litu, których naturalne zasoby stopniowo będą się wyczerpywać ze względu na wzmożone zapotrzebowanie rynkowe.

LITERATURA

- Aaltonen M., Peng C., Wilson B. P., Lundstrom M. (2017): Leaching of Metals from Spent Lithium-Ion Batteries. *Recycling*, Vol. 2(4), 1-9.
- Barik S. P., Prabakaran G., Kumar L. (2017): Leaching and separation of Co and Mn from electrode materials of spent lithium-ion batteries using hydrochloric acid: Laboratory and pilot scale study. *Journal of Cleaner Production*, Vol. 147, 37-43.
- Chabhadiya K., Srivastava R. R., Pathak P. (2021): Two-step leaching process and kinetics for an ecofriendly recycling of critical metals from spent Li-ion batteries. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 9(3), 105232.
- Chen D., Rao S., Wang D., Cao H., Xie W., Liu Z. (2020): Synergistic leaching of valuable metals from spent Li-ion batteries using sulfuric acid L-ascorbic acid system. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 388, 124321.
- Chen X., Guo C., Ma H., Li J., Zhou T., Cao L., Kang D. (2018): Organic reductants based leaching: A sustainable process for the recovery of valuable metals from spent lithium ion batteries. *Waste Management*, Vol. 75, 459-468.
- Chen X., Ma H., Luo C., Zhou T. (2017): Recovery of valuable metals from waste cathode materials of spent lithium-ion batteries using mild phosphoric acid. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 326, 77-86.
- Fan B., Chen X., Zhou T., Zhang J., Xu B. (2016): A sustainable process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries. *Waste Management & Research*, Vol. 34, 474-481.
- Gao W., Song J., Cao H., Lin X., Zhang X., Zheng X., Zhang Y., Sun Z. (2018): Selective recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries – process development and kinetics evaluation. *Journal of Cleaner Production*, Vol. 178, 833-845.
- Golmohammadzadeh R., Faraji F., Rashchi F. (2018): Recovery of lithium and cobalt from spent lithium ion batteries (LIBs) using organic acid as leachant reagents: A review. *Resources. Conservation & Recycling*, Vol. 136, 418-435.
- Golmohammadzadeh R., Rashchi F., Vahidi E. (2017): Recovery of lithium and cobalt from spent lithium-ion batteries using organic acids: Process optimization and kinetic aspects. *Waste Management*, Vol. 64, 244-254.
- He L. P., Sun S. Y., Mu Y. Y., Song X. F., Yu J. G. (2017): Recovery of lithium, nickel, cobalt and manganese from spent lithium-ion batteries using L-tartaric acid as leachant. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, Vol. 5(1), 714-721.
- Li L., Lu J., Ren Y., Zhang X. X., Chen R., Wu F., Amine K. (2012): Ascorbic-acid-assisted recovery of cobalt and lithium from spent Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, Vol. 218, 21-27.
- Li L., Qu W., Zhang X., Lu J., Chen R., Wu F., Amine K. (2015): Succinic acid-based leaching system: A sustainable process of recovery of valuable metals from spent Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, Vol. 282, 544-551.
- Li L., Fan E., Guan Y., Zhang X., Xue Q., Wei L., Wu F., Chen R. (2017): Sustainable recovery of cathode materials from spent lithium-ion batteries using lactic acid leaching system. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, Vol. 5, 5224-5233.
- Lv W., Wang Z., Cao H., Zheng X., Jin W., Zhang Y., Sun Z. (2018): A sustainable process for metal recycling from spent lithium-ion batteries using ammonium chloride. *Waste Management*, Vol. 79, 545-553.
- Meng Q., Zhang Y., Dong P. (2017): Use of glucose as reductant to recover Co from spent lithium ions batteries. *Waste Management*, Vol. 64, 214-218.
- Meshram P., Pandey B. D., Mankhand T. R. (2015): Recovery of valuable metals from cathodic active material of spent lithium ion batteries: Leaching and kinetic aspects. *Waste Management*, Vol. 45, 306-313.
- Meshram P., Abhilash, Pandey B. D., Mankhand T. R., Deveci H. (2016): Comparison of Different Reductants in Leaching of Spent Lithium Ion Batteries. *Journal of Metals*, Vol. 68(10), 2613-2623.

- Nayaka G. P., Pai K. V., Santhosh G., Manjanna J. (2016a): Dissolution of cathode active material of spent Li-ion batteries using tartaric acid and ascorbic acid mixture to recover Co. *Hydrometallurgy*, Vol. 161, 54-57.
- Nayaka G. P., Pai K. V., Manjanna J., Keny S. J. (2016b): Use of mild organic acid reagents to recover the Co and Li from spent Li-ion batteries. *Waste Management*, Vol. 51, 234-238.
- Nayaka G. P., Pai K. V., Santhosh G., Manjanna J. (2016c): Recovery of cobalt as cobalt oxalate from spent lithium ion batteries by using glycine as leaching agent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol 4(2), 2378-2383.
- Nayaka G. P., Zhang Y., Dong P., Wang D., Zhiu Z., Duan J., Li X., Lin Y., Meng Q., Pai K. V., Manjanna J., Santosh G. (2019): An environmental friendly attempt to recycle the spent Li-ion battery cathode through organic acid leaching. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 7(1), 102854.
- Peng C., Hamuyuni J., Wilson B. P., Lundstrom M. (2018): Selective reductive leaching of cobalt and lithium from industrially crushed waste Li-ion batteries in sulfuric acid system. *Waste Management*, Vol. 76, 582-590.
- Pinna E. G., Ruiz M. C., Ojeda M. W., Rodriguez M. H. (2017): Cathodes of spent Li-ion batteries: Dissolution with phosphoric acid and recovery of lithium and cobalt from leach liquors. *Hydrometallurgy*, Vol. 167, 66-71.
- Santana I. L., Moreira T. F. M., Lelis M. F. F., Freitas M. B. J. G. (2017): Photocatalytic properties of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ recycled from spent lithium-ion batteries using citric acid as leaching agent. *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 190, 38-44.
- Urbańska W. (2020): Recovery of Co, Li, and Ni from Spent Li-Ion Batteries by the Inorganic and/or Organic Reducer Assisted Leaching Method. *Minerals*, Vol. 10(6), 555.
- Urbańska W., Osial M. (2020): Investigation of the Physico-Chemical Properties of the Products Obtained after Mixed Organic-Inorganic Leaching of Spent Li-Ion Batteries. *Energies*, Vol. 13(24), 6732.
- Wang J., Chen M., Chen H., Luo T., Xu Z. (2012): Leaching study of spent Li-ion batteries. *Procedia Environmental Sciences*, Vol. 16, 443-450.
- Xing L., Bao J., Zhou S., Qiu Y., Sun H., Gu S., Yu J. (2021): Ultra-fast leaching of critical metals from spent lithium-ion batteries cathode materials achieved by the synergy-coordination mechanism. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 420, 129593.
- Yao Y., Zhu M., Zhao Z., Tong B., Fan Y., Hua Z. (2018): Hydrometallurgical processes for recycling spent lithium-ion batteries: a critical review. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, Vol. 6, 13611-13627.
- Zeng X., Li J., Shen B. (2015): Novel approach to recover cobalt and lithium from spent lithium-ion battery using oxalic acid. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 295, 112-118.
- Zheng Y., Long H. L., Zhou L., Wu Z. S., Zhou X., You L., Yang Y., Liu J. W. (2016): Leaching Procedure and Kinetic Studies of Cobalt in Cathode Materials from Spent Lithium Ion Batteries using Organic Citric acid as Leachant. *International Journal of Environmental Research*, Vol. 10(1), 159-168.
- Zheng Y., Song W., Mo W., Zhou L., Liu J.-W. (2018): Lithium fluoride recovery from cathode material of spent lithium-ion battery. *RSC Advances*, Vol. 8, 8890-8998.

Anna Borgulat, Jacek Borgulat

Wybrane metody oceny bezpieczeństwa
środowiskowego produktów nawozowych powstałych
na bazie odpadów jakimi są osady ściekowe





Anna Borgulat¹, Jacek Borgulat²
¹ Główny Instytut Górnictwa – Zakład Ochrony Wód
² Instytut Ekologii Terenów Uprzemysłowionych

Wybrane metody oceny bezpieczeństwa środowiskowego produktów nawozowych powstałych na bazie odpadów jakimi są osady ściekowe

1. WPROWADZENIE

Wzrost populacji ludzkiej i konsumpcjonizmu wpływa na zwiększenie zapotrzebowania na różne dobra, w tym na żywność i wodę (Nizami i in., 2017), tym samym na produkty nawozowe. To większe zapotrzebowanie powoduje powstawanie większej ilości odpadów (Sarsaiya i in., 2019), ścieków i osadów ściekowych. Odpowiednia gospodarka osadami ściekowymi jest kluczowa dla gospodarki o obiegu zamkniętym, ponieważ ułatwia zagospodarowanie wspomnianych osadów ściekowych w sposób umożliwiający ich dalsze wykorzystanie. Jednym ze sposobów wykorzystania osadów ściekowych jest przetwarzanie ich w komposty, nawozy oraz mieszanki rekultywacyjne. Rozwiązania te są korzystne, ponieważ osady, traktowane jako „odpad”, mogą stać się cennym produktem rynkowym, ze względu na dużą zawartość biogenów – w tym cennego fosforu, który nadal pozyskiwany jest głównie ze źródeł nieodnawialnych. Mimo tego, że istnieje wiele regulacji prawnych dotyczących sposobów przekształcania osadów ściekowych w bezpieczny produkt nawozowy, nie uwzględniono w nich wszystkich parametrów mogących mieć wpływ na faktyczny wzrost i rozwój roślin.

2. POTENCJALNA TOKSYCZNOŚĆ OSADÓW ŚCIEKOWYCH I POWSTAŁYCH Z NICH PRODUKTÓW NAWOZOWYCH

Osady ściekowe są odpadem mającym znaczący wpływ na czystość środowiska m.in. ze względu na obecność w nich metali ciężkich i organizmów chorobotwórczych. Dane literaturowe wskazują, że osady ściekowe i produkty powstałe na ich bazie mogą służyć jako pełnowartościowy nawóz zawierający: azot, fosfor, mikroelementy oraz próchnicotwórczą materię organiczną (Maćkowiak i Igras, 2005; Czarnota i Masłoń, 2020). Prawo reguluje, w jaki sposób przekształcać osady ściekowe, aby w pełni wykorzystać ich potencjał, równocześnie nie szkodząc środowisku (m.in. Ustawa, 2007; Rozporządzenie, 2008, 2015). W osadach ściekowych i w glebie nawożonej osadami ściekowymi wykazano jednak obecność różnych zanieczyszczeń organicznych, takich jak: pestycydy (Oleszczuk, 2007), wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) (Aparicio, Santos i Alonso, 2010), polichlorowane bifenyle (Oleszczuk, 2007b), czy dioksyny (Urbaniak, 2013).



Związki organiczne pod kątem toksykologicznym mogą być istotnym zanieczyszczeniem ze względu na możliwość kumulacji w środowisku w niezmienionej formie. Dotyczy to głównie zanieczyszczeń nazywanych trwałymi zanieczyszczeniami organicznymi (TZO), do których należą m.in. wspomniane WWA, PCB, dioksyne, czy pestycydy. Pomiar zawartości zanieczyszczeń organicznych nie jest jednak wymagany dla rolniczego lub rekultywacyjnego wykorzystania osadów ściekowych. Tymczasem zanieczyszczenia te mogą negatywnie wpływać na rośliny. Udowodniono, że w osadach ściekowych, będących bazą dla produktów nawozowych, zawartość polichlorowanych dibenzodioksyn i polichlorowanych dibenzofuranów (PCDD i PCDF) jest zróżnicowana. W badaniach przeprowadzonych przez Oleszek-Kudlak i in. (2005) oraz Dudzińską i Czerwińskiego (2002) wskazano, że w Polsce ilość PCDD/PCDF może wynosić od 16,85 do 74,56 ng I-TEQ kg⁻¹. Zawartość WWA w osadach ściekowych na terenie Polski może zaś wahać się w zakresie 3000–11 000 µg/kg (Oleksiuk, 2007a).

3. OCENA BEZPIECZEŃSTWA ŚRODOWISKOWEGO PRODUKTÓW POWSTAŁYCH NA BAZIE OSADÓW ŚCIEKOWYCH

W składzie ścieków, tym samym w produktach z nich wytworzonych, można znaleźć wiele substancji toksycznych zarówno nieorganicznych, jak i organicznych, co może budzić wątpliwości co do zastosowania tych produktów jako nawozów. Większość ksenobiotyków w komórkach roślinnych ulega detoksykacji zachodzącej z udziałem enzymów. Na podstawie analizy zachodzących na poziomie komórkowym procesów detoksykacyjnych można określić rzeczywisty wpływ badanych produktów na organizm roślinny. Procesy detoksykacyjne przebiegają w trzech etapach. Bioaktywacja (etap 1) jest etapem przygotowania, etap 2 (sprzęgania) to koniugacja z endogennym substratem, powodująca zmniejszenie toksyczności związku, a ostatni etap (kompartmentacji) związany jest z usunięciem lub odłożeniem powstałego metabolitu. W przypadku ksenobiotyków lipofilowych (związki fluorowcowe, fenole, insektycydy fosfoorganiczne, herbicydy) detoksykacja może odbywać się z pominięciem etapu 1 (Urbanek i in., 2005). Dochodzi wtedy do bezpośredniej koniugacji z glutationem (Zemleduch i Tomaszewski, 2007). Proces ten zachodzi jednak wolno, może zostać przyspieszony dzięki enzymowi: transferazie S-glutationowej (GST).

GST należy do enzymów znajdujących się we frakcji mikrosomalnej, cytozolowej, mitochondriach oraz jądrze komórki i tworzy różne izoenzymy (Edwards, Dixon i Walbot, 2000; Wójcik i Tomaszewska, 2005). Ponieważ uczestniczy w fazie sprzęgania, wzrost jej aktywności wiąże się z przeprowadzanym procesem detoksykacji. Za pomocą analizy aktywności m.in. GST udowodniono hamujący wpływ WWA i ich pochodnych na kiełkowanie i wzrost *Sinapis alba*, *Triticum aestivum* (Pašková i in., 2006) oraz *Hordeum vulgare* (Yun i in., 2019) – roślin modelowych w bada-

niach toksyczności gleby. Za pomocą GST wskazano także zdolność mikroalg do metabolizmu pirenu (Lei, Wong i Tam, 2003). Toksyczne działanie WWA, objawiające się podwyższoną zawartością glutationu oraz deformacjami chloroplastu i mitochondriów, zostało potwierdzone przez m.in. Liu i in. (2009). Glutation i transferaza S-glutationowa, przez badanie intensywności procesów detoksykacyjnych zachodzących w komórkach rośliny, służą do oceny poziomu stresu, jakiemu została ona poddana. Metabolizm komórkowy ma natomiast przełożenie na procesy zachodzące w całej roślinie.

Fluorymetr jest urządzeniem nazywanym miernikiem stresu, wykorzystuje się go do mierzenia fluorescencji chlorofilu znajdującego się w chloroplastach, które uczestniczą w procesie fotosyntezy (Kalaji i in., 2014b). Fotosynteza jest jednym z najważniejszych procesów metabolicznych zachodzących w roślinie. Umożliwia pozyskanie aldehydu 3-P-glicerynowego, związku wyjściowego dla cukrów, białek i tłuszczów. Od możliwości wytworzenia tych związków zależy prawidłowy przebieg wszystkich innych procesów metabolicznych niezbędnych dla prawidłowego funkcjonowania rośliny (wzrostu, rozwoju i rozmnażania). Fotosynteza zachodzi dzięki obecności barwników fotosyntetycznych (chlorofilu i karotenoidów) adsorbujących promieniowanie świetlne, zwane promieniowaniem fotosyntetycznie czynnym (ang. *photosynthetically active radiation*, PAR). Energia świetlna zaadsorbowana przez barwniki nie jest jednak wykorzystywana w całości, jej nadmiar emitowany jest w postaci ciepła lub jako fluorescencja chlorofilu (Kalaji i Łoboda, 2010). Pomiar fluorescencji jest powszechną metodą mierzenia wydajności fotosyntetycznej, a wyniki są coraz częściej punktem odniesienia w prognozowaniu plonowania chociażby w aspekcie zmian klimatycznych (Guanter i in., 2014; Malaspina i in., 2014). Stają się także kluczowe w badaniach rolniczych, środowiskowych i ekologicznych (Gottardini i in., 2014). Pomiaru fluorymetrycznego są nieinwazyjne, niedrogie i szybkie (Bussotti i in., 2010). Dostarczają informacji o stanie fizjologicznym roślin poddanych stresowi (Kalaji i in., 2016). Analiza danych pokazuje efektywność działania samego PSII i łańcucha przenoszenia elektronów oraz współdziałania fazy jasnej i ciemnej fotosyntezy. Dotyczy to takich etapów, jak: fotoliza wody, przenoszenie elektronów, tworzenie gradientu protonowego w poprzek błony tylakoidów, czy samej syntezy ATP (Berna't i in., 2012). Choć analiza pomiarów fluorymetrycznych nie pozwala jeszcze na jednoznaczne określenie rodzaju stresu, jakiemu roślina podlega, próby nadal trwają. Kalaji i inni (2014a, 2014b), przy wykorzystaniu tej techniki, zauważyli niedobory głównych pierwiastków odżywczych w pomidorze. Redillas i inni (2011) oraz Li i inni (2012) zwrócili uwagę m.in. na istnienie zależności między niedoborem azotu, a inaktywacją centrów reakcji fotosystemu II (PSII) i spadkiem transportu elektronów oraz między obecnością azotu, a zwiększeniem wydajności aparatu fotosyntetycznego (PSII). Został także udokumentowany wpływ wyższych dawek azotu na funk-



cjonowanie PSI dla soi (van Heerden i in., 2004), kukurydzy (Li i in., 2012) oraz pszenicy (Zivcak i in., 2014). Janeczko i in. (2005) udowodnili natomiast, że Cd zakłóca działanie PSII (transport elektronów i aktywność kompleksu rozkładającego wodę).

4. PODSUMOWANIE

Odpowiednio zorganizowane przekształcanie osadów ściekowych w produkt może być kluczowe w nowoczesnym podejściu do ochrony środowiska i gospodarki odpadami w myśl idei gospodarki o obiegu zamkniętym. Analiza aktywności enzymów i substancji biorących udział w procesach detoksykacji dostarcza wiedzy na temat poziomu stresu, jakiemu poddawane są komórki roślinne. Analiza fluorymetryczna dodatkowo pokazuje wpływ badanych produktów na proces fotosyntezy, którego prawidłowy przebieg warunkuje wzrost i rozwój rośliny oraz jej rozmnażanie. Metody te są zatem wskazane do oceny rzeczywistego wpływu na środowisko produktów wprowadzanych na rynek.

LITERATURA

- Aparicio I., Santos J. L., Alonso E. (2009): Limitation of the concentration of organic pollutants in sewage sludge for agricultural purposes: a case study in South Spain. *Waste Management*, Vol. 29(5), 1747-1753.
- Berna't G., Schreiber U., Sendtko E., Stadnichuk I. N., Rexroth S., Rögner M., Koenig F. (2012): Unique properties vs. common themes: the atypical cyanobacterium *Gloeobacter violaceus* PCC 7421 is capable of state transitions and blue-light-induced fluorescence quenching. *Plant Cell Physiology*, Vol. 53(3), 528-542.
- Bussotti F., Desotgiu R., Pollastrini M., Cascio C. (2010): The JIP test: a tool to screen the capacity of plant adaptation to climate change. *Scandinavian Journal of Forest Research*, Vol. 25(sup8), 43-50.
- Czarnota J., Masłoń A. (2020): Nawozy organiczne i organiczno-mineralne wytwarzane na bazie komunalnych osadów ściekowych. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, nr 4, 14-18.
- Dudzińska M. R., Czerwiński J. (2002): PCDD/F levels in sewage sludge from MWTP in South-Eastern Poland. *Organohalogen Compounds*, Vol. 57, 305-308.
- Edwards R., Dixon D. P., Walbot V. (2000): Plant glutathione S-transferases: enzymes with multiple functions in sickness and in health. *Trends in Plants Science*, Vol. 5(5), 193-198.
- Gottardini E., Cristofori A., Cristofolini F., Nali C., Pellegrini E., Bussotti F., Ferretti M. (2014): Chlorophyll-related indicators are linked to visible ozone symptoms: evidence from a field study on native *Viburnum lantana* L. plants in northern Italy. *Ecological Indicators*, Vol. 39, 65-74.
- Guanter L., Zhang Y., Jung M., Joiner J., Voigt M., Berry J. A., Frankenberg C., Huete A. R., Zarco-Tejada P., Lee J. E. (2014): Global and timeresolved monitoring of crop photosynthesis with chlorophyll fluorescence. *Proceedings of National Academy of Sciences*, Vol. 111(14), E1327-E1333.
- Janeczko A., Koscielniak J., Pilipowicz M., Szarek-Lukaszewska G., Skoczowski A. (2005): Protection of winter rape photosystem 2 by 24-epibrassinolide under cadmium stress. *Photosynthetica*, Vol. 43(2), 293-298.
- Kalaji H. M., Jajoo A., Oukarroum A., Brestic M., Zivcak M., Samborska I. A., Ladle R. J. (2016): Chlorophyll a fluorescence as a tool to monitor physiological status of plants under abiotic stress conditions. *Acta Physiologiae Plantarum*, Vol. 38(4), 102.
- Kalaji H. M., Łoboda T. (2010): *Fluorescencja chlorofilu w badaniach stanu fizjologicznego roślin*. Warszawa, Wydawnictwo SGGW.
- Kalaji H. M., Schansker G., Ladle R. J., Goltsev V., Bosa K., Allakhverdiev S. I., Brestic M., Bussotti F., Calatayud A., Dąbrowski P., Elsheery N. I., Ferroni L., Guidi L., Hogewoning S. W., Jajoo A., Misra A. N., Nebauer S. G., Pancaldi S., Penella C., Poli D. B., Pollastrini M., Romanowska-Duda Z. B., Rutkowska B., Serôdio J., Suresh K., Szulc W.,



- Tambussi E., Yannicari M., Zivcak M. (2014a): Frequently asked questions about in vivo chlorophyll fluorescence: practical issues. *Photosynthesis Research*, Vol. 122, 121-158.
- Kalaji M. H., Oukarroum A., Alexandrov V., Kouzmanova M., Brestic M., Zivcak M., Goltsev V. (2014b): Identification of nutrient deficiency in maize and tomato plants by in vivo chlorophyll a fluorescence measurements. *Plant Physiology and Biochemistry*, Vol. 81, 16-25.
- Lei A. P., Wong Y. S., Tam N. F. Y. (2003): Pyrene-induced changes of glutathione-S-transferase activities in different microalgal species. *Chemosphere*, Vol. 50(3), 293-301.
- Li G., Zhang Z. S., Gao H. Y., Liu P., Dong S. T., Zhang J. W., Zhao B. (2012): Effects of nitrogen on photosynthetic characteristics of leaves from two different stay-green corn (*Zea mays* L.) varieties at the grain-filling stage. *Canadian Journal of Plant Science*, Vol. 92, 671-680.
- Liu H., Weisman D., Ye Y. B., Cui B., Huang Y. H., Colón-Carmona A., Wang Z. H. (2009): An oxidative stress response to polycyclic aromatic hydrocarbon exposure is rapid and complex in *Arabidopsis thaliana*. *Plant Science*, Vol. 176(3), 375-382.
- Maćkowiak C., Igras J. (2005): Skład chemiczny osadów ściekowych i odpadów przemysłu spożywczego o znaczeniu nawozowym. *Inżynieria Ekologiczna*, nr 10, 70-77.
- Malaspina P., Giordani P., Faimali M., Garaventa F., Modenesi P. (2014): Assessing photosynthetic biomarkers in lichen transplants exposed under different light regimes. *Ecological Indicators*, Vol. 43, 126-131.
- Nizami A. S., Rehan M., Waqas M., Naqvi M., Ouda O. K., Shahzad K., Miandad R., Khan M. Z., Syamsiro M., Ismail I. M. I., Pant D. (2017): Waste biorefineries: enabling circular economies in developing countries. *Bioresources Technology*, Vol. 241, 1101-1117.
- Oleszczuk P. (2007a): Changes of polycyclic aromatic hydrocarbons during composting of sewage sludges with chosen physico-chemical properties and PAHs content. *Chemosphere*, Vol. 67, 582-591.
- Oleszczuk P. (2007b): Zanieczyszczenia organiczne w glebach użyźnianych osadami ściekowym Część I. Przegląd Badań. *Ecological Chemistry and Engineering*, Vol. 14(S1), 65-76.
- Oleszek-Kudlak S., Grabda M., Czaplicka M., Rosik-Dulewska Cz., Shibata E., Takashi N. (2005): Fate of PCDD/PCDF during mechanical-biological sludge treatment. *Chemosphere*, Vol. 62, 389-397.
- Pašková V., Hilscherová K., Feldmannová M., Bláha L. (2006): Toxic effects and oxidative stress in higher plants exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons and their N-heterocyclic derivatives. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, Vol. 25(12), 3238-3245.
- Redillas M. C. F. R., Jeong J. S., Strasser R. J., Kim Y. S., Kim J. K. (2011): JIP analysis on rice (*Oryza sativa* cv Nipponbare) grown under limited nitrogen conditions. *Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry*, Vol. 54, 827-832.
- Rozporządzenie (2008): 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 z późn. zm.
- Rozporządzenie (2015): Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych. Dz. U. 2015 poz. 257.
- Sarsaiya S., Jain A., Kumar Awasthi S., Duan Y., Kumar Awasthi M., Shi J. (2019): Microbial dynamics for lignocellulosic waste bioconversion and its importance with modern circular economy, challenges and future perspectives. *Bioresources Technology*, Vol. 291, 121905
- Urbanek H., Majorowicz H., Zalewski M., Saniewski M. (2005): Induction of glutathione S transferase and glutathione by toxic compounds and elicitors in reed canary grass. *Biotechnology Letters*, Vol. 27, 911-914.
- Urbaniak M. (2013): Biodegradation of PCDDs/PCDFs and PCBs. W: R. Chamy (Ed.), *Biodegradation – Engineering and Technology* (s. 73-100). London, IntechOpen Limited.
- Ustawa (2007): Ustawa z dnia 10 lipca 2007 r. o nawozach i nawożeniu. Dz. U. 2007 nr 147, poz. 1033.
- Van Heerden P. D., Strasser R. J., Krüger G. H. (2004): Reduction of dark chilling stress in N₂-fixing soybean by nitrate as indicated by chlorophyll a fluorescence kinetics. *Physiologia Plantarum*, Vol. 121(2), 239-249.
- Wójcik P., Tomaszewska B. (2005): Biotechnologia w remediacji zanieczyszczeń organicznych. *Biotechnologia*, nr 4, 156-172.



Yun Y., Liang L., Wei Y., Luo Z., Yuan F., Li G., Sang N. (2019): Exposure to Nitro-PAHs interfere with germination and early growth of *Hordeum vulgare* via oxidative stress. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Vol. 180, 756-761.

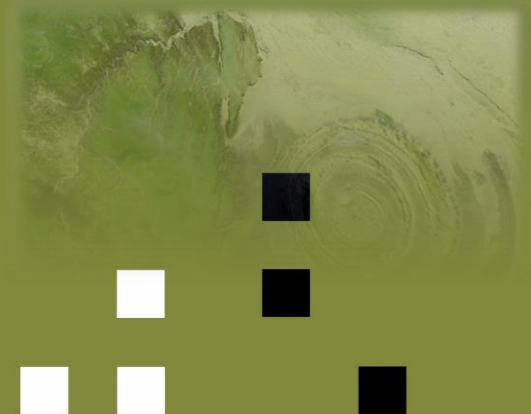
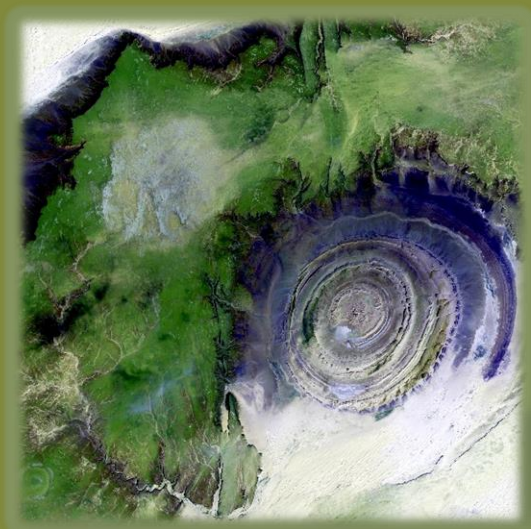
Zemleduch A., Tomaszewska B. (2007): Komórkowy system detoksykacji zanieczyszczeń organicznych u roślin. *Postępy Biologii Komórki*, T. 34(4), 635-649.

Zivcak M., Olsovska K., Slamka P., Galambosova J., Rataj V., Shao H. B., Brestic M. (2014): Application of chlorophyll fluorescence performance indices to assess the wheat photosynthetic functions influenced by nitrogen deficiency. *Plant, Soil and Environment*, Vol. 60, 210-215.



Patrycja Hejduk, Magdalena Warczak, Weronika
Urbańska, Magdalena Osiał

Oczyszczanie wody z zanieczyszczeń pochodzenia
farmaceutycznego





Patrycja Hejduk¹, Magdalena Warczak², Weronika Urbańska³, Magdalena Osiał¹

¹ Uniwersytet Warszawski – Wydział Chemii; ² Polska Akademia Nauk – Instytut Chemii Fizycznej

³ Politechnika Wroclawska – Wydział Inżynierii Środowiska, Katedra Inżynierii Ochrony Środowiska

Oczyszczanie wody z zanieczyszczeń pochodzenia farmaceutycznego

1. WPROWADZENIE

Zanieczyszczenia przemysłowe zawierają wiele toksycznych związków chemicznych, stając poważny problem środowiskowy. Do wody przedostają się zarówno związki nieorganiczne, jak i organiczne. Związki metali ciężkich, tj. rtęci, niklu, ołowiu, kadmu czy glinu w nadmiarze są niebezpieczne nie tylko dla człowieka, ale również dla fauny i flory wodnej, bowiem kumulują się w organizmach i na drodze łańcucha pokarmowego, zagrażając życiu i zdrowiu istot żywych (Rehman i in., 2018). W ostatnim czasie działalność przemysłowa człowieka powoduje wzrost stężenia w ekosystemie wodnym nie tylko szkodliwych metali ciężkich, ale także różnych związków organicznych i przekracza wyznaczone normy (Adesiyani i in., 2018; Qiaoqiao i in., 2020). Związki organiczne, takie jak fenole, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, pestycydy itp. odprowadzane ze źródeł działalności człowieka, np. z gospodarstw rolnych, szpitali, fabryk, coraz częściej przedostają się do środowiska i oddziałują negatywnie na organizmy żywe i środowisko. Jedną z najliczniejszych grup zanieczyszczeń w postaci związków organicznych, dostających się do środowiska, są farmaceutyki. Są one powszechnie stosowane w weterynarii, medycynie i przemyśle hodowlanym, a zapotrzebowanie na nie cały czas wzrasta, co powoduje powstawanie odpadów, które są szkodliwe dla zdrowia i życia.

2. PROBLEMY POWODOWANE OBECNOŚCIĄ FARMACEUTYKÓW W ŚRODOWISKU I SPOSOBY ICH UNIESZKODLIWIANIA

Jedną z przyczyn przedostawania się farmaceutyków do środowiska wodnego jest ich niewłaściwe zagospodarowywanie w fabrykach i szpitalach oraz gospodarstwach domowych. Ze względu na niepełną eliminację tych substancji w oczyszczalniach ścieków, które nie są zaprojektowane do całkowitego usuwania związków bioaktywnych, w wodach powierzchniowych znajdują się pozostałości wielu toksycznych związków organicznych. Ogromny problem stanowią również farmaceutyki stosowane w weterynarii, gdyż wraz z metabolitami także przedostają się do wód powierzchniowych i tym samym do ziemi (Song i in., 2010; Łukaszewicz i in., 2017). Antybiotyki przedostające się do środowiska wodnego stanowią szczególnie poważny problem ze względu na



rosnącą odporność bakterii na środki lecznicze, co stwarza zagrożenie dla zdrowia. Skutkiem tego jest utrudnione leczenie zwierząt i ludzi spowodowane zakażeniem bakteriami, które wykazują antybiotykoodporność (Ventola, 2015). Zwiększona działalność człowieka i wysoki popyt na białko zwierzęce są przyczyną utrzymywania się zanieczyszczeń antybiotykami w środowisku wodnym. Niewłaściwe i nadmierne stosowanie tych środków jest równie ważnym czynnikiem przyczyniającym się do oporności na środki przeciwdrobnoustrojowe, ale poważny problem stanowi rolnictwo i hodowla zwierząt, gdzie leki te stosowane są jako czynniki wzrostu na ogromną skalę, przez co środowisko staje się magazynem genów warunkujących oporność patogenów.

W wielu krajach niskie stężenie farmaceutyków jest wykrywane m.in. w wodach gruntowych i powierzchniowych, a także w wodzie morskiej i ściekach, które wypływają z oczyszczalni. Leki, które znajdują się w środowisku wodnym to m.in. beta-blokery [metoprolol (Ternes, 1998), betaxolol (Vázquez i in., 2012)], leki przeciwbólowe i przeciwzapalne [fenazon (Reddersen, Heberer i Dünnebier, 2002), ibuprofen (Chopra i Kumar, 2020), naproksen (Bai i in., 2020)], antybiotyki [tj. erytromycyna (Schafhauser i in., 2018), tetracyklina (Zhou i in., 2018), linkomycyna (Kuchta i in., 2009)], hormony steroidowe [17- β -estradiol (Ali, Alothman i Alwarthan, 2017), diethylstilbestrol (Zhou, Wu i Deng, 2004)] i inne, np. antydepresanty [mianseryna (van der Ven i in., 2006)], środki uspokajające [diazepam (Sulaiman i in., 2016)] lub leki przeciwnowotworowe [ifosfamid (Buerge i in., 2006)].

Ścieki powstające w przemyśle farmaceutycznym są niebezpieczne dla ekosystemu ze względu na ich negatywne oddziaływanie na środowisko. Oprócz leków, powszechnie stosowane środki pielęgnacyjne do ciała, także generują ogromne ilości szkodliwych związków chemicznych przedostających się do środowiska. Podczas ich produkcji zużywane są duże ilości wody, która usuwana z fabryk w postaci ścieków, może być zanieczyszczona związkami potencjalnie toksycznymi i niebezpiecznymi dla żywych organizmów.

Według naukowych raportów zużycie wody na świecie podwoi się do 2050 r. Dlatego tak istotną rolę w obiegu wody odgrywają ścieki i odpowiednie zarządzanie nimi w całym cyklu gospodarowania wodą – od momentu poboru wody, dystrybucji, wykorzystania, zbierania ścieków i ich oczyszczania, do momentu ponownego powrotu wody do środowiska naturalnego (Zarei, 2020). Oczyszczanie ścieków z różnego rodzaju zanieczyszczeń w celu odzysku zasobów wodnych jest istotnym zagadnieniem pozwalającym rozwiązać problemy wynikające m.in. z niedoborów wody czy suszy (Zarei, 2020). Tak więc oczyszczanie ścieków niesie za sobą nie tylko korzyści środowiskowe, ale również ekonomiczne. Dlatego bardzo ważne jest stosowanie wydajnych i ekonomicznych technologii, zarówno tradycyjnych, jak i nowoczesnych, oczyszczania ścieków, w tym z farmaceutyków, bo stanowi to pierwszy i podstawowy krok do odzysku zasobów natu-

ralnych. Najpowszechniej stosowane technologie oczyszczania biologicznego to m.in. metoda osadu czynnego, bioreaktory aerobowe i membranowe oraz filtry zraszające. Mechanizm biodegradacji to proces polegający na rozkładaniu związków organicznych przez mikroorganizmy do prostej materii nieorganicznej, takiej jak ditlenek węgla i woda. Jednak metody te są niewystarczające do usuwania mikrozanieczyszczeń, takich jak farmaceutyki. Techniki wykorzystywane do usuwania z wody substancji leczniczych to m.in. fotoutlenianie z użyciem dwutlenku tytanu, odwrócona osmoza lub adsorpcja z wykorzystaniem węgla aktywnego (Mlunguza i in., 2019).

Do degradacji trudnych w usuwaniu związków organicznych, takich jak farmaceutyki, stosuje się także ozonowanie i zaawansowane procesy utleniania. Metody te opierają się na wytwarzaniu reaktywnych indywiduów chemicznych, np. reaktywnych form tlenu. W procesach tych substratami są najczęściej ozon, nadtlenek wodoru i odczynnik Fentona. Podczas stosowania tej metody ozon cząsteczkowy i rodniki hydroksylowe biorą udział w oczyszczaniu wody i ścieków przez utlenianie związków organicznych, dzięki wysokim wartościom potencjału redoks (odpowiednio 2,07 i 2,80 V), co potwierdza, że są one silnymi utleniaczami (Ikehata, Naghashkar i El-Din, 2006). Reakcje dla ozonu są selektywne względem cząsteczek mających ugrupowania nukleofilowe, np. pierścienie aromatyczne i grupy funkcyjne zawierające atomy siarki, azotu, tlenu. Inaczej jest w przypadku reakcji rodników hydroksylowych, które są nieselektywne względem różnych związków organicznych. Metoda ta pozwala na całkowitą mineralizację substancji organicznych lub przekształcanie ich w mniej szkodliwe dla środowiska i biodegradowalne produkty (Oppenländer, 2003).

Liczne doniesienia ze świata nauki wykazują, że do usuwania zanieczyszczeń wykorzystuje się również fotokatalizę. Dwutlenek tytanu (TiO_2) jest najczęściej stosowanym i badanym katalizatorem degradacji farmaceutyków, ponieważ jest chemicznie stabilny, cechuje go wysoka aktywność fotokatalityczna, nietoksyczność oraz odporność na korozję. Przewaga TiO_2 nad innymi fotokatalizatorami (CeO , Fe_2O_3 , ZnO) polega na tym, że tlenek tytanu jest niedrogim, chemicznie i biologicznie inertnym oraz powszechnie występującym w naturze minerałem (Kanakaraju, Glass i Oelgemöller, 2014). Wiele prowadzonych badań skupia się na optymalizacji warunków degradacji, od których zależy efektywność procesu (pH, czas napromieniowania, temperatura) przy użyciu TiO_2 , które mogą zapewnić najwyższą wydajność degradacji w kierunku farmaceutyków (Yacoub i in., 2020). Przykładem mogą być badania, które wykazały, że przy optymalnych warunkach początkowego stężenia TiO_2 1,0 g/l i początkowego stężenia paracetamolu w wodzie 0,06 g/l oraz naświetlania przez sześć godzin światłem słonecznym, uzyskano maksymalną skuteczność usuwania farmaceutyku, osiągającą nawet 88% (Lee i in., 2017). Ograniczeniem tej metody jest to, że dwutlenek tytanu do wzbudzenia i aktywowania fotokatalitycznego potrzebuje energii większej



niż 3,0 eV, co odpowiada długości fali około 390 nm, więc absorbuje tylko promieniowanie z wąskiego zakresu UV (Bzdon, Perkowski i Szadkowska-Nicze, 2006).

Kolejną metodą stosowaną do usuwania zanieczyszczeń jest osmoza odwrócona. Metoda ta jest jedną z najbardziej efektywnych metod filtracji membranowej stosowanej do oczyszczania ścieków. Jej nazwa pochodzi od zasady działania, a mianowicie przepływ wody przez membranę odbywa się w przeciwnym kierunku niż podczas normalnej osmozy. Kiedy dwa roztwory wodne o różnym stężeniu są oddzielone od siebie membraną półprzepuszczalną, rozpuszczalnik, np. woda, w wyniku działania ciśnienia osmotycznego, przepływa przez membranę z roztworu mniej stężonego w kierunku bardziej stężonego. Jeżeli na układ zadziała się dodatkową siłą (przeciwnościśnieniem), wystarczającą do pokonania ciśnienia osmotycznego, to rozpuszczalnik zmieni kierunek przepływu przez membranę (Schäfer, Nghiem i Waite, 2003). Pory w półprzepuszczalnej membranie mają bardzo małe rozmiary rzędu nanometrów i wszystkie cząstki i jony o większych średnicach są zatrzymywane po jednej stronie membrany i nie przedostają się przez nią. Osmoza odwrócona usuwa z roztworu rozpuszczone chemikalia, farmaceutyki [naproksen, diklofenak, ibuprofen, karbamazepina (Bodzek i Konieczny, 2012)] i związki toksyczne, np. jony ołowiu, ale także zdrowe i potrzebne organizmowi jony magnezu i wapnia (Bodzek, 2012).

Jedną z najskuteczniejszych technik oczyszczania ścieków jest adsorpcja ze względu na swoją uniwersalność stosowania i względnie niską cenę adsorbentów, a przede wszystkim wysoką wydajność usuwania zanieczyszczeń. Proces adsorpcji polega na gromadzeniu się substancji (adsorbatu) na powierzchni ciała stałego (adsorbentu) lub na granicy faz zanieczyszczenie-stały adsorbent. Wyróżnia się dwa rodzaje adsorpcji: fizyczną, która zachodzi, gdy siły przyciągania międzycząsteczkowego są słabe, a cały proces jest odwracalny (siły van der Waalsa) i chemisorpcję, która zachodzi, gdy między adsorbatem i adsorbentem wytworzą się silne wiązania chemiczne, które dużo trudniej zerwać. Najpopularniejszymi adsorbentami w oczyszczalniach ścieków są: węgiel aktywny, glina, zeolity i odpady rolnicze (Chang i in., 2015). Technologia adsorpcji na węglu aktywnym – ze względu na dużą powierzchnię właściwą, strukturę mikroporów węglowych i wysoką zdolność adsorpcji – ma duży potencjał do wykorzystania w systemie oczyszczania ścieków. Głównymi mechanizmami adsorpcji antybiotyków na adsorbentach węglowych są oddziaływania elektrostatyczne, wiązania wodorowe, efekt hydrofobowy i sprzężenia elektronowego π - π (Eniola, Kumar i Barakat, 2019). W przypadku adsorpcji ważnym czynnikiem są też właściwości fizykochemiczne farmaceutyku. Substancje, które wykazują niepolarność, są łatwiej absorbowane na powierzchni adsorbentu niż związki hydrofilowe (polarne), które lepiej łączą się z cząsteczkami wody niż z adsorbentem. Związki o charakterze kwasowym, np. kwas acetylosalicylowy czy ibuprofen w roztworze występują w postaci jonowej, przez co adsorpcja na osadzie jest znacznie





utrudniona i związki te pozostają rozpuszczone w fazie wodnej. Materiały sorpcyjne pozwalają nie tylko na minimalizowanie odpadów i ich emisji do środowiska, ale przede wszystkim na odzysk wielu substancji chemicznych pochodzenia farmaceutycznego. Redukcja farmaceutyków w środowisku, co najważniejsze, chroni przed namnażaniem lekoopornych szczepów bakterii i patogenów i zaburzeniami endokrynologicznymi organizmów. Oczyszczona woda trafia do środowiska, a niektóre z odzyskanych materiałów można ponownie wykorzystać w wielu gałęziach przemysłu. Możliwe jest także ponowne wykorzystanie odzyskanej wody jako wody procesowej, np. do układów chłodzenia w procesach technologicznych. Dzięki wylapywaniu zanieczyszczeń pochodzenia farmaceutycznego z wody i ścieków ograniczana jest akumulacja w systemach wodnych i wywieranie negatywnego wpływu na ekosystem.

3. PODSUMOWANIE

Ze względu na drastycznie rosnącą ilość zanieczyszczeń pochodzenia farmaceutycznego nie tylko w ściekach, ale także w środowisku, konieczne jest usprawnienie metod ich usuwania lub neutralizacji. Opisano wiele metod stosowanych do usuwania zanieczyszczeń z wód i ścieków, z których najbardziej obiecujące wydają się metody adsorpcyjne, w których porowaty materiał, np. biowęgle wytworzone z biomasy, porowate minerały lub nanomateriały, pochłania zanieczyszczenia, gromadząc je wewnątrz porów lub na powierzchni przez fizysorpcję (Nguyen i in., 2020; Wang i in., 2021). Są one bardzo efektywne i uniwersalne, pozwalając na wylapywanie zarówno jonów metali ciężkich, jak i substancji organicznych, jednak problemem pozostaje m.in. utylizacja adsorbentów po procesie oczyszczania. Niewątpliwie opracowanie i ulepszenie metod usuwania zanieczyszczeń zarówno organicznych, jak i nieorganicznych z wód i ścieków, jest kwestią priorytetową ze względu na nasze zdrowie, a nawet życie.

LITERATURA

- Adesiyan I. M., Bisi-Johnson M., Aladesanmi O. T., Okoh A. I., Ogunfowokan A. O. (2018): Concentrations and human health risk of heavy metals in rivers in southwest Nigeria. *Journal of Health and Pollution*, Vol. 8(19), 180907.
- Ali I., Alothman Z. A., Alwarthan A. (2017): Supra molecular mechanism of the removal of 17- β -estradiol endocrine disturbing pollutant from water on functionalized iron nano particles. *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 241, 123-129.
- Bai R., Xiao Y., Yan W., Wang S., Ding R., Yang F., Li J., Lu X., Zhao F. (2020): Rapid and efficient removal of naproxen from water by CuFe_2O_4 with peroxy monosulfate. *Environmental Science and Pollution Research*, Vol. 27, 21542–21551.
- Bodzek M. (2012): Techniki membranowe – usuwanie domieszek i zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych ze środowiska wodnego. W: W. Kujawski, K. Jarzynka (Red.), *Podstawy, aplikacje, przyszłość. XII Ogólnopolska Szkoła Membranowa*, Toruń – Jądzówki (s. 18-19). Toruń, Wydawnictwo Naukowe UMK.
- Bodzek M., Konieczny K. (2012): Zastosowanie technik membranowych do usuwania zanieczyszczeń organicznych ze środowiska wodnego – stan wiedzy. W: Z. Dymaczewski, J. Jeż-Walkowiak (Red.), *Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód* (s. 217-254). Poznań, Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych. Oddział Wielkopolski.
- Buerge I. J., Buser H. R., Poiger T., Müller M. D. (2006): Occurrence and fate of the cytostatic drugs cyclophosphamide and ifosfamide in wastewater and surface waters. *Environmental Science & Technology*, Vol. 40(23), 7242-7250.



- Bzdun S., Perkowski J., Szadkowska-Nicze M. (2006): Zastosowanie modyfikowanego TiO₂ w procesach fotokatalitycznego utleniania związków organicznych w roztworach wodnych. *Prace Instytutu Elektroniki*, z. 228, 203-223.
- Chang E. E., Wan J. C., Kim H., Liang C. H., Dai Y. D., Chiang P. C. (2015): Adsorption of selected pharmaceutical compounds onto activated carbon in dilute aqueous solutions exemplified by acetaminophen, diclofenac, and sulfamethoxazole. *The Scientific World Journal*, Vol. 2015, 186501.
- Chopra S., Kumar D. (2020): Ibuprofen as an emerging organic contaminant in environment, distribution and remediation. *Heliyon*, Vol. 6(6), e04087.
- Eniola J. O., Kumar R., Barakat M. A. (2019): Adsorptive removal of antibiotics from water over natural and modified adsorbents. *Environmental Science and Pollution Research*, Vol. 26, 34775-34788.
- Ikehata K., Naghashkar N. J., El-Din M. G. (2006): Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review. *Ozone: Science & Engineering*, Vol. 28(6), 353-414.
- Kanakaraju D., Glass B. D., Oelgemöller M. (2014): Titanium dioxide photocatalysis for pharmaceutical wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, Vol. 12, 27-47.
- Kuchta S. L., Cessna A. J., Elliott J. A., Peru K. M., Headley J. V. (2009): Transport of lincomycin to surface and ground water from manure-amended cropland. *Journal of Environmental Quality*, Vol. 38(4), 1719-1727.
- Lee C. M., Aziz N. A. B. A., Palaniandy P., Amr S. S. A. (2017): Performance of natural sunlight on paracetamol removal from synthetic pharmaceutical wastewater using heterogeneous TiO₂ photocatalyst. *Desalination and Water Treatment*, Vol. 78, 341-349.
- Łukaszewicz P., Maszkowska J., Mulkiewicz E., Kumirska J., Stepnowski P., Caban M. (2017): Impact of veterinary pharmaceuticals on the agricultural environment: a re-inspection. W: F. A. Gunther, P. de Voogt (Eds), *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* (Vol. 243, s. 89-148). Cham, Springer.
- Mlunguza N. Y., Ncube S., Mahlambi P. N., Chimuka L., Madikizela L. M. (2019): Adsorbents and removal strategies of non-steroidal anti-inflammatory drugs from contaminated water bodies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 7(3), 103142.
- Nguyen T. P., Nguyen T. X., Nguyen V. T., Nguyen T., Vu T. Q., Trung H. N., Pham T. N., Dinh T. M. T. (2020) *Journal of Chemistry*. Vol. 6b, 1-12.
- Oppenländer T. (2003): *Photochemical purification of water and air: advanced oxidation processes (AOPs): principles, reaction mechanisms, reactor concepts*. Weinheim, Wiley-VCH Verlag.
- Qiaoqiao Z., Nan Y., Youzhi L., Bo R., Xiaohui D., Hualin B., Xin Y. (2020): Total concentrations and sources of heavy metal pollution in global river and lake water bodies from 1972 to 2017. *Global Ecology and Conservation*, Vol. 22, e00925.
- Reddersen K., Heberer T., Dünnebier U. (2002): Identification and significance of phenazone drugs and their metabolites in ground- and drinking water. *Chemosphere*, Vol. 49(6), 539-544.
- Rehman K., Fatima F., Waheed I., Akash M. S. H. (2018): Prevalence of exposure of heavy metals and their impact on health consequences. *Journal of Cellular Biochemistry*, Vol. 119(1), 157-184.
- Schäfer A. I., Nghiem L. D., Waite T. D. (2003): Removal of the natural hormone estrone from aqueous solutions using nanofiltration and reverse osmosis. *Environmental Science & Technology*, Vol. 37(1), 182-188.
- Schafhauser B. H., Kristofco L. A., de Oliveira C. M. R., Brooks B. W. (2018): Global review and analysis of erythromycin in the environment: occurrence, bioaccumulation and antibiotic resistance hazards. *Environmental Pollution*, Vol. 238, 440-451.
- Song W., Ding Y., Chiou C. T., Li H. (2010): Selected veterinary pharmaceuticals in agricultural water and soil from land application of animal manure. *Journal of Environmental Quality*, Vol. 39(4), 1211-1217.
- Sulaiman S., Khamis M., Nir S., Scranò L., Bufo S. A., Karaman R. (2016): Diazepam stability in wastewater and removal by advanced membranes technology, activated carbon and micelle-clay complex. *Desalination and Water Treatment*, Vol. 57(7), 3098-3106.
- Ternes T. A. (1998): Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research*, Vol. 32(11), 3245-3260.
- van der Ven K., Keil D., Moens L. N., van Hummelen P., van Remortel P., Maras M., Coen W. D. (2006): Effects of the antidepressant mianserin in zebrafish: molecular markers of endocrine disruption. *Chemosphere*, Vol. 65(10), 1836-1845.



Vázquez M. M. P., Vázquez P. P., Galera M. M., Sánchez L. M. (2012): Simple, rapid, and sensitive determination of beta-blockers in environmental water using dispersive liquid-liquid microextraction followed by liquid chromatography with fluorescence detection. *Journal of Separation Science*, Vol. 35(17), 2184-2192.

Ventola C. L. (2015): The antibiotic resistance crisis: part 1: causes and threats. *P & T: A Peer-reviewed. Journal for Formulary Management*, Vol. 40(4), 277-283.

Wang X., Guo Z., Hu Z., Zhang J. (2020). Recent advances in biochar application for water and wastewater treatment: a review. *PeerJ Life and Environment*, Vol. 8, e9164.

Yacoob A. A., Tabassum P., Umar K., Ibrahim M. N. M. (2020) Role of nanomaterials in the treatment of wastewater: A review. *Water*, Vol. 12(495), 1-30

Zarei M. (2020): Wastewater resources management for energy recovery from circular economy perspective. *Water-Energy Nexus*, Vol. 3, 170-185.

Zhou D., Wu F., Deng N. (2004): Fe(III)-oxalate complexes induced photooxidation of diethylstilbestrol in water. *Chemosphere*, Vol. 57(4), 283-291.

Zhou Y., Yang Q., Zhang D., Gan N., Li Q., Cuan J. (2018): Detection and removal of antibiotic tetracycline in water with a highly stable luminescent MOF. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 262, 137-143.



Anna Salachna, Katarzyna Kobiela-Mendrek, Jan Broda

Kształtowanie się pokrywy roślinnej nasypów
powyrobiskowych i brzegów rowów melioracyjnych
stabilizowanych za pomocą sznurów typu Kemafil
wykonanych z materiałów recyklingowych





Anna Salachna, Katarzyna Kobiela-Mendrek, Jan Broda
Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej – Wydział Inżynierii Materiałów, Budownictwa
i Środowiska

Kształtowanie się pokrywy roślinnej nasypów powyrobiskowych i brzegów rowów melioracyjnych stabilizowanych za pomocą sznurów typu Kemafil wykonanych z materiałów recyklingowych

1. WPROWADZENIE

Tereny zdegradowane i zdewastowane zajmują w Polsce prawie 62 000 ha, co stanowi około 0,2% całkowitej powierzchni naszego kraju (GUS, 2018). Najwięcej takich gruntów znajduje się w województwie wielkopolskim (ok. 9000 ha) i na Dolnym Śląsku (ok. 8000 ha), natomiast w pozostałych regionach ich areal nie przekracza 5000 ha. Główną przyczyną degradacji gruntów i gleb w Polsce jest działalność przemysłowa, a zwłaszcza górnictwo i kopalnictwo surowców, tj. węgla brunatnego, surowców skalnych i węgla kamiennego (Gonda-Soroczyńska i Kubicka, 2016). Tej działalności bardzo często towarzyszy powstawanie stromych nasypów powyrobiskowych i rowów melioracyjnych, które stały się już nieodłącznym elementem współczesnego krajobrazu. Rekultywacja takich miejsc ma na celu przywrócenie im wartości użytkowych lub przyrodniczych przez właściwe ukształtowanie rzeźby terenu, poprawienie właściwości fizycznych i chemicznych, uregulowanie stosunków wodnych, odtworzenie gleb oraz umocnienie skarp (Ustawa, 1995). Odpowiednio dobrane zabiegi geotechniczne mogą wspierać procesy naturalne w odtworzeniu potencjału ekologicznego siedliska. W przypadku stromych skarp dobrym rozwiązaniem są sznury Kemafil, do produkcji których można wykorzystywać odpady z przemysłu włókienniczego. Sektor ten jest odpowiedzialny za znaczne zużycie zasobów środowiska i emisję zanieczyszczeń (Lu i Hamouda, 2014). Komisja Europejska przyjęła nowy plan działania związany z gospodarką o obiegu zamkniętym, który obejmuje również strategię UE dotyczącą tekstyliów, mającą na celu stymulowanie innowacji i zwiększenie udziału recyklingu w produkcji tych materiałów (KE, 2020). Obecnie w fazie użytkowej tylko 1% produktów tekstylnych poddawanych jest recyklingowi materiałowemu, 12% podlega recyklingowi wtórnemu, a ponad 73% jest składowane lub spalane (Ellen MacArthur Foundation, 2017).

Sznury Kemafil są innowacyjnym rozwiązaniem służącym do zbrojenia i ochrony przeciwerozyjnej skarp, prace nad którym zostały zapoczątkowane w Niemczech (Seeger, 2009). Technika wytwarzania tych geotekstyliów spełnia kryteria recyklingu wtórnego, który zakłada utylizację pokonsumenckich odpadów włókienniczych do wytwarzania nowych produktów o niższej jakości i innym niż pierwotne zastosowaniu. Ocena cyklu życia (ang. *Life Cycle Assessment*, LCA) wyro-



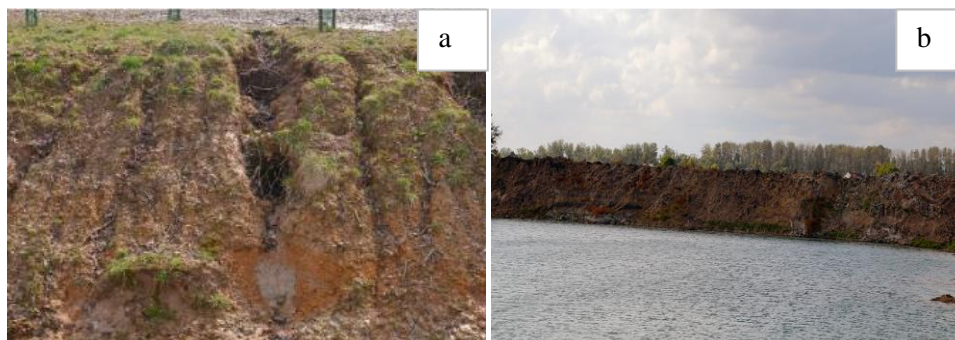
bów włókienniczych wskazuje, że recykling może znacząco minimalizować ślad węglowy w sektorze tekstylnym (Herva i in., 2008; Muthu i in., 2012).

W dalszej części rozdziału dokonano oceny wpływu zastosowania sznurów Kemafil wykonanych z materiałów recyklingowych, na kształtowanie się pokrywy roślinnej stromych nasypów powyrobiskowych i brzegów rowów melioracyjnych.

2. MATERIAŁ I METODY

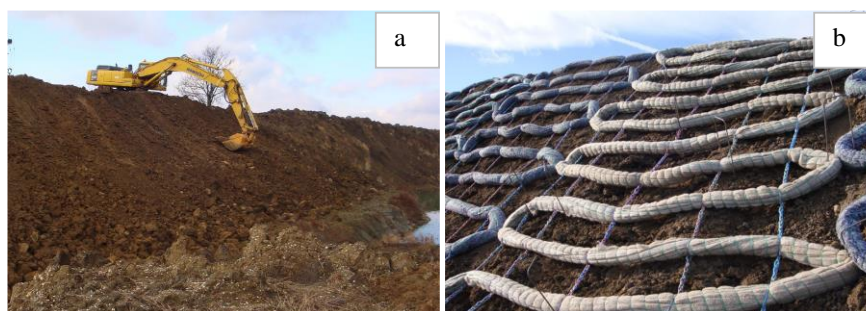
2.1. Charakterystyka stanowisk badawczych

W latach 2015–2017 przeprowadzono dwa eksperymenty polowe polegające na stabilizacji stromych skarp za pomocą sznurów Kemafil wykonanych z odpadów tekstylnych. Stanowiska badawcze zlokalizowano w Międzyrzeczu (gmina Jasienica, powiat Bielsko-Biała) i na terenie kopalni żwiru w Nieboczowach (gmina Lubomia, powiat Wodzisław Śląski). Na stanowisku w Międzyrzeczu badana skarpa stanowi część rowu melioracyjnego (fot. 1a), o nachyleniu 1:1.5 w kierunku zachodnim i północno-zachodnim.



Fot. 1. Badane skarpy przed zainstalowaniem geotekstyliów: a – w Międzyrzeczu; b – w Nieboczowach

W Nieboczowach badaniami objęto zbocze głębokiego wyrobiska powstałego po eksploatacji żwiru (fot. 1b). Charakteryzuje się ono nachyleniem o wielkości od 1:0.8 do 1: 1.8 w kierunku wschodnim (tab. 1). Montaż sznurów Kemafil poprzedzały prace ziemne polegające na profilowaniu i wyrównywaniu skarp (fot. 2a).

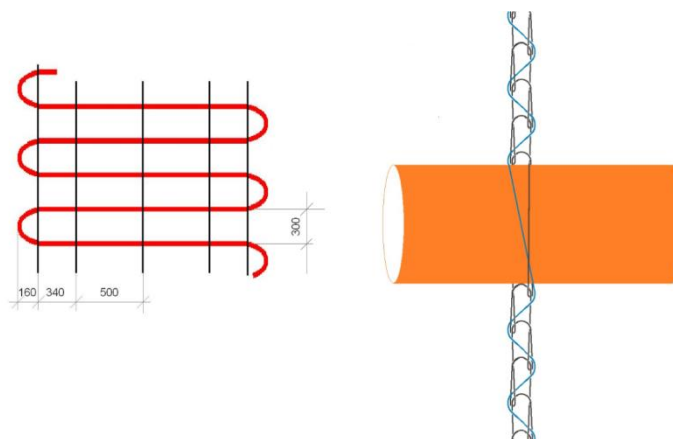


Fot. 2. Skarpa w Nieboczowach: a – prace przygotowawcze przed montażem geotekstyliów; b – zainstalowane sznurzy Kemafil

2.2. Technika przygotowania sznurów Kemafil

Do wzmocnienia testowanych skarp zastosowano sznurzy o średnicy 12 cm, wykonane techniką Kemafil (Helbig i in., 2006). Składały się one z dziewiarskiego ażurowego opłotu z cienkiego sznurka bawełnianego lub polipropylenowego i włóknistego rdzenia stanowiącego główną masę sznurka. Sznurzy Kemafil układano meandrycznie na skarpach w segmentach o szerokości 1,8 m (fot. 2b). Układ ten był stabilizowany pięcioma wzdłużnymi cięgnami wytworzonymi splotem łańcuszka dziewiarskiego ze sznurka polipropylenowego (rys. 1). Zainstalowane sznurzy przysypywano warstwą ziemi.

W eksperymencie wykorzystano dwa warianty sznurów różniące się rodzajem włókien w rdzeniu. Rdzeń pierwszego wariantu wykonano z pasów odpadowej, igłowanej włókniny wełnianej o grubości 5,8 mm i masie powierzchniowej 406 g/m². W drugim wariantcie rdzeń składał się ze zrolowanej wzdłużnie włókniny przesywanej, wykonanej z włókien wtórnych o grubości 3 mm i masie powierzchniowej 406 g/m², pozyskanych w wyniku rozdrobnienia zużytych wyrobów włókienniczych. Mieszanka tych włókien zawierała ponad 60% włókien syntetycznych (Broda i in., 2017a).



Rys. 1. Schemat geometrii geotekstyliów i sposób połączenia sznurów Kemafil ze splotem łańcuszka w cięgnie





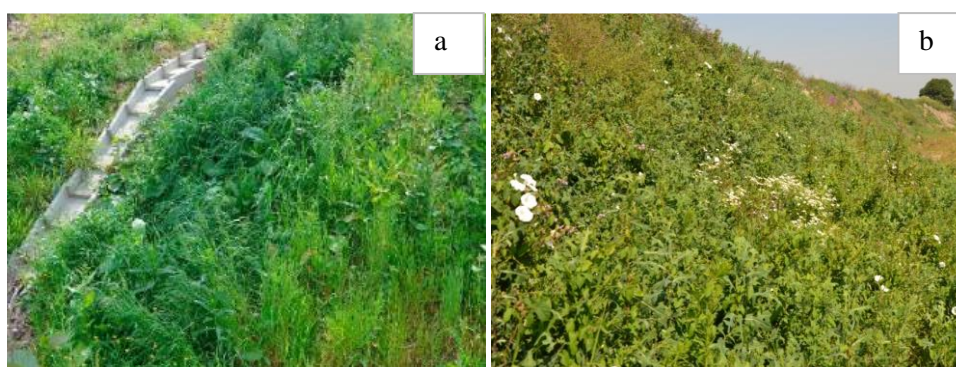
2.3. Badania roślinności

Badania fitosocjologiczne powszechnie zwane metodą Braun-Blanqueta wykonano w sezonie wegetacyjnym 2017 r. Łącznie wykonano 12 zdjęć fitosocjologicznych. Dodatkowo, w obrębie każdego badanego poletka, w trzech losowo wybranych miejscach, zmierzono wysokość warstwy zielnej za pomocą taśmy mierniczej. Dla porównania składu gatunkowego i pokrycia gatunków występujących na poletkach zabezpieczonych za pomocą geowłókniny wełnianej i syntetycznej zastosowano analizę skupień z użyciem odległości miejskiej Manhattan i metody Warda. Nazwy gatunków przyjęto za Mirkiem i in. (2002), a jednostek syntaksonomicznych za Matuszkiewiczem (2008). Analizy numeryczne wykonano w pakiecie R (R Core Team, 2016).

3. WYNIKI BADAŃ

Zastosowanie sznurów Kemafil na badanych skarpach zwiększa retencję wody, zapobiega erozji, a tym samym stwarza dogodne warunki do zasiedlania i rozwoju roślin (Broda i in., 2017b; Nguyen, Grzybowska-Pietras i Broda, 2021).

Przeprowadzone badania roślinności wykazały, że fitocenoza rozwijająca się na skarpie w Międzyrzeczu reprezentuje półnaturalne zbiorowiska łąkowe z klasy *Molinio-Arrhenatheretea*. Ze względu na udział takich gatunków, jak perz właściwy *Agropyron repens*, mietlica rozłogowa *Agrostis stolonifera*, tojeść rozesłana *Lysimachia nummularia*, jaskier rozłogowy *Ranunculus repens* i szczaw kędzierzawy *Rumex crispus*, badane płaty nawiązują do muraw zalewowych ze związku *Agropyro-Rumicion crispi* (tab. 1, fot. 3a).



Fot. 3. Zbiorowiska roślinne rozwijające się na skarpach rok po montażu sznurów Kemafil: a – w Międzyrzeczu; b – w Nieboczowach

Fitocenoza wykształcająca się na skarpie wyrobiska w Nieboczowach należy do zbiorowisk jednorocznych i dwuletnich chwastów występujących na terenach ruderalnych z klasy *Stellarietea mediae* (tab. 1, fot. 3b). Gatunki występujące w tych płatach, tj. salata kompasowa *Lactuca serriola*,



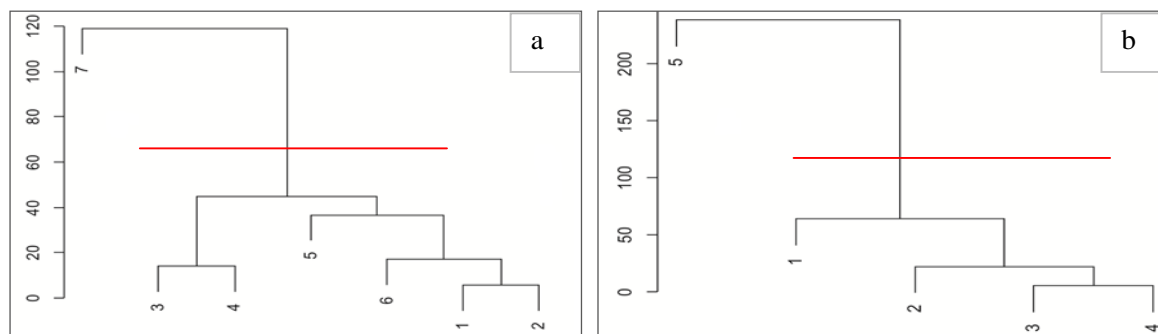
bylica pospolita *Artemisia vulgaris*, ostrożeń polny *Cirsium arvense*, marchew zwyczajna *Daucus carota*, nawłóć kanadyjska *Solidago canadensis*, podbiał pospolity *Tussilago farfara*, są uznawane za typowe dla pierwszego etapu spontanicznej sukcesji naturalnej na terenach przemysłowych (Rostański, 2006; Woźniak, 2010).

Tabela 1. Tabela synoptyczna badanych zbiorowisk roślinnych; dla każdego gatunku podano frekwencję w procentach

Stanowisko	Międzyrzecze	Niebochowy
Liczba zdjęć	7	5
Średnie pokrycie warstwy zielnej (%)	73	72
Ch. Cl. <i>Molinio-Arrhenatheretea</i> + Ch. O. <i>Arrhenatheretalia</i>		
<i>Crepis biennis</i>	.	20
<i>Dactylis glomerata</i>	43	
<i>Daucus carota</i>	.	40
<i>Festuca rubra</i>	29	.
<i>Holcus lanatus</i>	86	.
<i>Lotus corniculatus</i>	14	40
<i>Poa pratensis</i>	43	.
<i>Prunella vulgaris</i>	.	20
<i>Rumex acetosa</i>	14	.
<i>Taraxacum officinale</i>	29	.
Ch. All. <i>Agropyro-Rumicion crispi</i>		
<i>Agropyron repens</i>	86	.
<i>Agrostis stolonifera</i>	43	.
<i>Lysimachia nummularia</i>	29	.
<i>Ranunculus repens</i>	43	.
<i>Rumex crispus</i>	29	.
Ch. Cl. <i>Stellarietea mediae</i> + Ch. All. <i>Sisymbrium</i>		
<i>Lactuca serriola</i>	.	80
<i>Lapsana communis</i>	.	80
<i>Matricaria maritima ssp.inodora</i>	.	40
<i>Sinapis arvensis</i>	.	80
<i>Thlaspi arvense</i>	.	60
Ch. Cl. <i>Artemisetea</i>		
<i>Artemisia vulgaris</i>	.	60
<i>Cirsium arvense</i>	57	80
<i>Rumex obtusifolius</i>	.	80
<i>Urtica dioica</i>	57	.
Other species		
<i>Alnus glutinosa</i>	14	.
<i>Bidens frondosa</i>	.	40
<i>Calystegia sepium</i>	.	100
<i>Capsella bursa-pastoris</i>	.	40
<i>Carex nigra</i>	14	.
<i>Carex ovalis</i>	29	.
<i>Carex rostrata</i>	14	.
<i>Chamaenerion angustifolium</i>	.	60

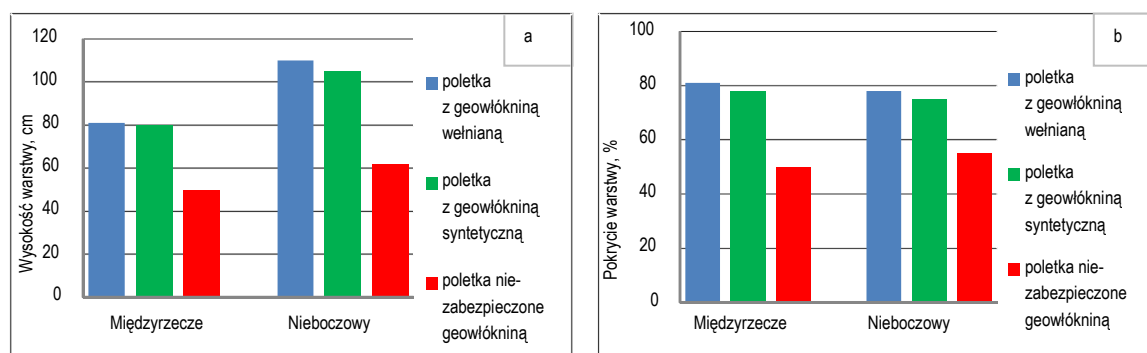
Stanowisko	Międzyrzecze	Nieboczowy
Liczba zdjęć	7	5
Średnie pokrycie warstwy zielonej (%)	73	72
Ch. Cl. <i>Molinio-Arrhenatheretea</i> + Ch. O. <i>Arrhenatheretalia</i>		
<i>Crepis biennis</i>	.	20
<i>Equisetum arvense</i>	57	.
<i>Festuca ovina</i>	14	.
<i>Galium aparine</i>	14	.
<i>Galium mollugo</i>	.	40
<i>Glechoma hederacea</i>	.	40
<i>Humulus lupulus</i>	43	.
<i>Hypericum maculatum</i>	29	.
<i>Impatiens parviflora</i>	29	.
<i>Juncus conglomeratus</i>	14	.
<i>Lolium multiflorum</i>	.	40
<i>Lolium perenne</i>	14	40
<i>Luzula campestris</i>	14	.
<i>Lythrum salicaria</i>	14	60
<i>Mentha arvensis</i>	.	40
<i>Oxalis fontana</i>	14	80
<i>Quercus robur</i>	29	.
<i>Phalaris arundinacea</i>	.	20
<i>Plantago major</i>	.	40
<i>Rubus caesius</i>	57	.
<i>Scrophularia nodosa</i>	14	20
<i>Solidago canadensis</i>	.	60
<i>Symphytum officinale</i>	.	80
<i>Tanacetum vulgare</i>	14	.
<i>Trifolium pratense</i>	.	20
<i>Tussilago farfara</i>	29	80
<i>Vicia hirsuta</i>	14	.
<i>Vicia tetrasperma</i>	29	.

Wyniki analizy skupień wykazały różnice w składzie gatunkowym i pokryciu gatunków między płatami zbiorowisk rozwijających się na poletkach stabilizowanych za pomocą sznurów Kemafil, a płatami na poletkach kontrolnych (bez sznurów) (rys. 2).



Rys. 2. Diagram wiązki podobieństwa badanych płatów roślinnych (metodą Warda, za pomocą odległości miejsciskiej): a. Międzyrzecze (1, 4, 5, 6 – poletka z geowłókniną wełnianą, 2, 3 – poletka z geowłókniną syntetyczną, 7 – poletko kontrolne); b. Nieboczowy (1, 3 – poletka z geowłókniną wełnianą, 2, 4 – poletka z geowłókniną syntetyczną, 5 – poletko kontrolne)

Ponadto zaobserwowano różnice między tymi płatami w średniej wysokości roślinach, wynoszące do 45 cm i w pokryciu całej warstwy do 30% (rys. 3). Rodzaj geowłókniny użytej do produkcji sznurów Kemafil (wełniana, syntetyczna) nie wpływa znacząco na bioróżnorodność badanych płatów roślinnych (rys. 2a, b).



Rys. 3. Obfitość warstwy zielonej na poletkach stabilizowanych za pomocą różnych wariantów geowłóknin: a. średnia wysokość; b. średnie pokrycie

4. PODSUMOWANIE

W dzisiejszych czasach wzrost liczby ludności na świecie, w połączeniu z ogólną poprawą poziomu życia, przyczynia się do globalnego popytu na produkty tekstylne, co skutkuje znacznym zużyciem zasobów i emisją zanieczyszczeń przez ten sektor. Przedstawiony w pracy sposób wykorzystania odpadów włókienniczych do produkcji sznurów Kemafil, stosowanych do stabilizacji stromych skarp, wpisuje się w założenia gospodarki o obiegu zamkniętym Unii Europejskiej. Recykling pokonsumenckich odpadów tekstylnych jest jedną ze strategii zmniejszania śladu węglowego w sektorze włókienniczym.

Przeprowadzona analiza kształtowania się pokrywy roślinnej wykazała, że zastosowanie sznurów Kemafil w miejscach o dużym nachyleniu, przyspiesza proces naturalnej sukcesji ekologicz-

nej, głównie przez retencję wody i zmniejszenie erozji. Ułatwia to zasiedlanie skarp przez rośliny i stwarza dogodne warunki do ich dalszego rozwoju, co zwiększa różnorodność gatunkową i obfitość warstwy zielnej kształtujących się zbiorowisk roślinnych.

LITERATURA

- Broda J., Gawłowski A., Laszczak R., Mitka A., Przybyło S., Grzybowska-Pietras J., Rom M. (2017a): Application of innovative meandrically arranged geotextiles for the protection of drainage ditches in the clay ground. *Geotextiles and Geomembranes*, Vol. 45, 45-53.
- Broda J., Gawłowski A., Grzybowska-Pietras J., Rom M., Przybyło S., Laszczak R. (2017b): Zastosowanie geotekstyliów do stabilizacji stromych skarp w kopalniach żwirowych. *Ecological Engineering Environmental Technology*, Vol. 18(1), 71-77.
- Ellen MacArthur Foundation (2017): A New Textiles Economy: Redesigning Fashion's Future. <http://www.ellenmacarthurfoundation.org/publications> (dostęp: 28.01.2021).
- Gonda-Soroczyńska E., Kubicka H. (2016): Znaczenie rekultywacji i zagospodarowania gruntów w Polsce w kontekście ochrony środowiska. W: *Infrastruktura i ekologia terenów wiejskich* Nr I/1/2016 (s. 163–175). Kraków, Polska Akademia Nauk, Oddział w Krakowie.
- GUS (2018): Ochrona środowiska. Informacje i opracowania statystyczne. <https://stat.gov.pl/obszary tematyczne/srodowisko-energia/srodowisko/ochrona-srodowiska-w-2018-roku,12,1.html> (dostęp: 28.06.2019).
- Helbig R., Arnold R., Erth H., Roess T., Hevert W., Lischkowitz H. (2006): New technologies for manufacturing extra coarse rope-like biodegradable geotextiles. *Technische Textilien*, Vol. 49(4), 244-247.
- Herva M., Franco A., Ferreira S., Alvarez A., Roca E. (2008): An approach for the application of the Ecological Footprint as environmental indicator in the textile sector. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 156, 478-487.
- KE (2020): Changing how we produce and consume: New Circular Economy Action Plan shows the way to a climate-neutral, competitive economy of empowered consumers. Brussels, European Commission. https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/ip_20_420 (dostęp: 11.03.2020).
- Lu J. J., Hamouda H. (2014): Current Status of Fibre Waste Recycling and its Future. *Advanced Materials Research*, Vol. 878, 122-131.
- Matuszkiewicz W. (2008): Przewodnik do oznaczania zbiorowisk roślinnych Polski. Warszawa, PWN.
- Mirek Z., Piękoś-Mirkowa H., Zając A., Zając M. (2002): Flowering plants and pteridophytes in Poland. A checklist. *Biodiversity of Poland*. Vol. 1. Kraków, Wydawnictwa Instytutu Botaniki PAN im. W. Szafera.
- Muthu S. S., Li Y., Hu J. Y., Ze L. (2012): Carbon Footprint Reduction in the Textile Process Chain: Recycling of Textile Materials. *Fibres and Polymers*, Vol. 13(8), 1065-1070.
- Nguyen G., Grzybowska-Pietras J., Broda J. (2021): Application of Innovative Ropes from Textile Waste as an Anti-Erosion Measure. *Materials*, Vol. 14, 1179.
- R Core Team (2016): R. A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. <http://www.R-project.org/> (dostęp 28.01.2021).
- Rostański A. (2006): Spontaniczne kształtowanie się pokrywy roślinnej na zwalówiskach po górnictwie węgla kamiennego na Górnym Śląsku. Katowice, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego.
- Seeger M. (2009): Preventing erosion. *Knitting International*, Vol. 115, 28-33.
- Ustawa (1995): Ustawa z dnia 3 lutego 1995 r. o ochronie gruntów rolnych i leśnych. Dz. U. 1995 nr 16, poz. 78.
- Woźniak G. (2010): Zróżnicowanie roślinności na zwalach pogórnicznych Górnego Śląska. Kraków, Wydawnictwa Instytutu Botaniki PAN im. W. Szafera.

Bartłomiej Bezak, Łukasz Pierzchała

Realizacja założeń gospodarki o obiegu zamkniętym w
górnictwie węgla kamiennego na przykładzie Polskiej
Grupy Górniczej SA





Bartłomiej Bezak¹, Łukasz Pierzchała²

¹ Polska Grupa Górnicza SA – Zespół Innowacji i Nowych Technologii

² Główny Instytut Górnictwa – Zakład Ochrony Wód

Realizacja założeń gospodarki o obiegu zamkniętym w górnictwie węgla kamiennego na przykładzie Polskiej Grupy Górniczej SA

1. WPROWADZENIE

Gospodarka o obiegu zamkniętym wyznacza kierunki rozwiązywania problemów środowiskowych, czyli podejmowanie działań zmierzających do redukcji, ponownego wykorzystania i recyklingu wytworzonych odpadów (Sauvé, Bernard i Sloan, 2016; Kirchherr, Reike i Hekkel, 2017). Kluczowym elementem efektywnego wdrażania zamkniętego obiegu produkcyjnego jest zatem ocena wpływu na środowisko zarówno procesu produkcji, jak i przetwarzania oraz zagospodarowywania powstających odpadów. Pozwala to na identyfikację obszarów, w których wdrożenie zasad gospodarki cyrkularnej będzie prowadzić do znacznej redukcji negatywnego oddziaływania prowadzonej działalności przemysłowej na poszczególne elementy środowiska (Prendeville i in., 2014).

Przy prowadzeniu podziemnej eksploatacji węgla kamiennego powstają znaczne ilości odpadów (Pach, Różański i Wrona, 2015). Głównymi produktami ubocznymi działalności górniczej są skała płonna i wody kopalniane. Odpady w formie kamienia kopalnianego powstają w wyniku udostępniania złoża i prowadzenia procesów przeróbczych pozyskanego urobku. Przez dziesięciolecia odpady te były lokowane na powierzchni terenu w formie zwałowisk. Ocenia się, że w Górnos Śląskim Zagłębiu Węglowym znajduje się obecnie 220 zwałowisk o powierzchni ponad 4000 ha, na których zdeponowanych jest ponad 760 mln Mg odpadów wydobywczych (Gawor, 2014). Zarówno nowo powstałe, jak i już istniejące zwałowiska kamienia kopalnianego, oddziałują negatywnie na środowisko. Miejsca te przez wiele dziesiątków lat były poddawane procesom erozji wodnej i wietrznej, a także narażone na powstanie samozapłonu, są one też źródłem zanieczyszczeń wód powierzchniowych i podziemnych (Strzyszczyk, Magiera i Łukasik, 2009).

Wody kopalniane powstają w wyniku odwadniania zakładów górniczych. Stopień zanieczyszczenia tych wód zależy od lokalnych warunków geologicznych i sposobu prowadzenia eksploatacji. Najczęściej są to ścieki przemysłowe o wysokim zasoleniu i zawierające zawiesinę mineralną (Lewkiewicz-Małysa i Winid, 2005; Gombert i in., 2019). Większość wód kopalnianych po procesie oczyszczenia z zawiesiny jest odprowadzana do wód powierzchniowych. Zasolenie jednolitych części wód powierzchniowych jest jedną z głównych przyczyn nieosiągnięcia dobrego stanu/potencjału





ekologicznego wód w obrębie województwa śląskiego (Ocena, 2019). Suma odwodnień górniczych w 2020 r. w województwie śląskim wyniosła 209 907,9 tys. m³ (Program, 2020).

Polska Grupa Górnicza SA (PGG SA) realizuje zadania mające na celu zmniejszenie negatywnych efektów jej działalności w środowisku. Są to m.in. planowanie eksploatacji złóż, inwestycje w rozwiązania proekologiczne czy działalność odszkodowawcza dla osób, których mienie ucierpiało w wyniku działalności przedsiębiorstwa. Działania te są realizowane od wielu lat i wychodzą naprzeciw oczekiwaniom zawartym w dokumentach programowych dotyczących transformacji gospodarczej, umożliwiają też przejście do gospodarki o obiegu zamkniętym.

W rozdziale zaprezentowano dobre praktyki gospodarki o obiegu zamkniętym w odniesieniu do głównych odpadów powstających w procesie wydobywania węgla kamiennego prowadzonym przez zakłady należące do PGG SA.

2. ODPADY WYDOBYWCZE

W zakładach Polskiej Grupy Górniczej SA powstaje średniorocznie około 7,8 mln Mg kamienia będącego produktem ubocznym eksploatacji węgla kamiennego. PGG SA prowadzi działania mające na celu ograniczenie ilości wytwarzanych odpadów wydobywczych na etapie projektowania i przez optymalizację zastosowanych technik eksploatacji wyrobisk górniczych. Odzwierciedleniem tej zasady jest stosowanie w PGG SA takich sposobów poszukiwania, rozpoznawania, wydobywania, przeróbki mechanicznej węgla, które zapobiegają powstawaniu odpadów wydobywczych lub pozwolą utrzymać ich ilość na możliwie najniższym poziomie, jak również ograniczyć ich negatywne oddziaływanie na środowisko. Są to tzw. działania u źródła.

W stosunku do odpadów wydobywczych, których wytworzeniu nie udało się zapobiec PGG SA podejmuje działania mające na celu w jak największym stopniu poddanie ich odzyskowi w instalacjach do produkcji kruszyw lub poza instalacjami przez wykorzystanie gospodarcze. W różnych procesach odzysku i pod ziemią w kopalniach PGG SA wykorzystuje około 99% wytwarzanych odpadów wydobywczych. Odpady, których nie udało się odzyskać, są bezpiecznie unieszkodliwiane na Centralnym Składowisku Odpadów Górniczych w Knurowie.

Wytworzone przez kopalnie odpady wydobywcze i kruszywa są wykorzystywane do celów własnych przez PGG SA i firmy zewnętrzne do:

- wypełniania i rekultywacji terenów niekorzystnie przekształconych,
- budowy brył krajobrazowych i obiektów rekreacyjno-sportowych,
- budowy nasypów kolejowych i drogowych, podbudowy dróg i autostrad (poniżej strefy przemarzania gruntu),





- budowy obwałowań rzek i potoków,
- produkcji cementu,
- wypełniania podziemnych wyrobisk i starych zrobów,
- utwardzania powierzchni terenów,
- prac związanych z profilaktyką przeciwpożarową prowadzoną pod ziemią,
- wypełniania podziemnych wyrobisk górniczych i starych zrobów.

PGG SA stale poszukuje nowych miejsc i sposobów zagospodarowania odpadów wydobywczych, korzystnych dla środowiska i opłacalnych dla Spółki, która:

- oferuje włodarzom miast i gmin oraz właścicielom biur projektowych i firm nawiązanie współpracy w zakresie zagospodarowania odpadów i wytworzonych na ich bazie kruszyw,
- prowadzi sprzedaż odpadów wydobywczych i kruszyw,
- składa podmiotom zewnętrznym oferty w zakresie sprzedaży odpadów wydobywczych i kruszyw,
- oferuje możliwość pozyskania odpadów wydobywczych i kruszyw wykonawcom składającym oferty w postępowaniach przetargowych organizowanych przez podmioty trzecie,
- oferuje możliwość zagospodarowania odpadów wydobywczych w organizowanych przez Spółkę postępowaniach przetargowych.

Urobek węglowy jest mieszaniną węgla zdatnego do wykorzystania jako paliwo i kamień. Jest on wydobywany na powierzchnię szybami lub pochylniami. Cały układ technologiczno-maszynowy wydzielania kamienia z urobku węglowego mieści się w tzw. zakładzie przeróbczym. Dzieli się on na węzły technologiczne, procesy i pojedyncze operacje.

Kamień kopalniany w układzie technologiczno-maszynowym powstaje:

- w przygotowalni, jako niepokruszony produkt z kruszarki Bredford,
- w płuczce z cieczą ciężką, jako produkt ciężki (200–20),
- w płuczce osadzarkowej, jako warstwa najbliższa pokładowi roboczemu osadzarki (20–0),
- we flotowniku, jako wylew z flotownika (1–0),
- w węźle gospodarki wodno-mułowej, jako niskokaloryczny muł (1–0).

Biorąc pod uwagę ilość posiadanego surowca, jakim jest kamień powstający w ww. procesie technologicznym, wspólnie z Głównym Instytutem Górnictwa PGG SA rozpoczęła badania nad możliwością stworzenia produktu na bazie odpadu. Pobrane próbki odpadów wydobywczych stanowią mieszaninę skał płonnych pochodzących z warstw przywęglowych obecnie eksploatowanych pokładów węgla karbonu produktywnego (górnego karbonu) Górnos Śląskiego Zagłębia Węglowego. Utwory te, zbudowane z zalegających na przemian piaskowców, mułowców i ilow-





ców, są przewarstwione pokładami węgla kamiennego. Dla utworów karbonu produktywnego Górnośląskiego Zagłębia Węglowego charakterystyczne są dwie formacje: paraliczna, obejmująca najniższe warstwy w profilu, tzw. warstwy brzeżne i zalegająca na tych utworach formacja limniczna, obejmująca (od dołu profilu): górnośląską serię piaskowcową, podzieloną na dwa węższe ogniwa litostratygraficzne – warstwy siodłowe i rudzkie, serię mułowcową, składającą się z warstw załęskich i orzeskich oraz krakowską serię piaskowcową, z wydzielonymi warstwami łaziskimi i libiąskimi (Dembowski, 1972). W rejonie prowadzonej działalności wydobywczej Kopalni Węgla Kamiennego „Piast”, w obrębie serii limnicznej górnego karbonu, występują utwory stratygraficznie składające się z (od dołu profilu): górnośląskiej serii piaskowcowej, serii mułowcowej oraz krakowskiej serii piaskowcowej. Pokłady węgla kamiennego oznaczone numerami od 205/1 do 211, występujące w skałach osadowych warstw łaziskich krakowskiej serii piaskowcowej, są podstawą eksploatacji w tej kopalni. Odpady wydobywcze obecnie wytwarzane przez Kopalnię Węgla Kamiennego „Piast” to ilowce, mułowce i piaskowce, stanowiące materiał stropowy i spagowy wymienionych pokładów węgla kamiennego, występujące w przerostach tych pokładów oraz pochodzące z prowadzonych prac przygotowawczych dla eksploatacji kolejnych pokładów. Ponadto w pokładach węgla kamiennego warstw łaziskich krakowskiej serii piaskowcowej udokumentowano dotychczas największą liczbę horyzontów tonsteinowych w górnośląskiej formacji węglonośnej (Łapot, 1992). Są to skały o charakterze ilasto-kwarcowym, często urabiane wraz z węglem kamiennym i stanowiące część odpadów powstających w czasie wzbogacania węgla.

Jednym z podstawowych założeń prac badawczych było określenie docelowej formy oczekiwanego produktu przekształcania odpadów powydobywczych. W celu nadania produktowi atrakcyjnej postaci rynkowej ustalono, że powinien on mieć postać trwałych niepylących granulatów, łatwych do konfekcjonowania, transportowania oraz stosowania w zabiegach agrotechnicznych (również z zastosowaniem standardowych narzędzi agrotechnicznych). Obecnie na polskim rynku trudno wskazać przykład tak przetworzonego produktu na bazie kamienia powydobywczego i osadów ściekowych. Dostępne podobne produkty, posiadające dopuszczenie do obrotu, są zazwyczaj produkowane bezpośrednio z kompostu. Na świecie można znaleźć natomiast kilka przykładów granulowanego nawozu biologicznego z osadów ściekowych, z których najbardziej znany jest nawóz Milorganite produkowany w Stanach Zjednoczonych.

Przyjęto założenie, że sprawdzony i ceniony produkt musi się charakteryzować składem pożądanym przez potencjalnych odbiorców. Poniżej przedstawiono uśredniony skład nawozu podawany przez producenta Milorganite:

- 5,0% azot ogólny (N) = 3,5% (wolne uwalnianie) N + 1,5% wymywalny N,
- 2,0% dostępny fosfor (P_2O_5),





- 0,0% potas (K) (K-typowo 0,5%),
- 1,2% dostępny wapń (Ca),
- 4,0% zawartość żelaza (Fe).

Efektym końcowym jest typowy ustabilizowany termicznie granulata o kalibrze ziarna 3–5 mm. Produkt jest wysuszony i zawiera 10–30% wilgoci, struktura ścianek granul jest gładka, lekko porowata, przez co ograniczone jest wtórne powstawanie niepożądanego frakcji pylistej. Opracowany granulata spełnia również wszystkie parametry zawarte w obecnie obowiązujących przepisach.

Schemat ideowy pozyskiwania produktu na bazie odpadu z PGG SA przedstawia rysunek 1.



Rys. 1. Schemat procesu powstawania trwałego niepyłającego granulatu na bazie substratu z PGG SA

Spółka rozpoczęła również realizację projektu „Od odpadów pogórnictwa do wartościowych zasobów – nowa koncepcja gospodarki obiegu zamkniętego” o akronimie MINERESCUE. Projekt jest współfinansowany ze środków Funduszu Badawczego Węgla i Stali Komisji Europejskiej. Celem projektu jest opracowanie nowych sposobów zagospodarowania odpadów wydobywczych. Wymiernym efektem projektu będzie też opracowanie katalogu odpadów wydobywczych dla PGG SA wraz ze wskazaniem innowacyjnych sposobów ich wykorzystania w produkcji materiałów dla górnictwa i inżynierii lądowej.

3. WODY DOŁOWE

PGG SA w celu ograniczenia negatywnego oddziaływania sektora górnictwa węgla kamiennego na środowisko prowadzi również racjonalną gospodarkę wodami dla zmniejszenia wpływu wód zasolonych na wody cieków powierzchniowych, do których wody te są wprowadzane. W ramach tych działań:

- zasolone wody dołowe z kopalni ROW – Ruchu Chwałowice, Ruchu Jankowice i Ruchu Marcel są odprowadzane w sposób kontrolowany, z wykorzystaniem systemu hydrotechnicznego Olza,





- najbardziej zasolone wody z poz. 650 m kopalni Piast-Ziemowit są odprowadzane w sposób kontrolowany (system hydrotechniczny), z wykorzystaniem dawnej kopalni Czeczott jako zbiornika retencyjno-dozującego Wola.

Wody dołowe ujmowane są w sposób selektywny, co umożliwia wykorzystanie przez zakłady górnicze wód dołowych słodkich i wód o mniejszej mineralizacji.

Realizacja ww. działań skutkuje uzyskiwaniem pozwoleń wodnoprawnych na wprowadzanie wód z odwodnienia (ścieków przemysłowych) do cieków powierzchniowych i dotrzymywaniem warunków określonych w pozwoleniach. Tym samym kopalnie zgrupowane w PGG SA nie mają naliczanych podwyższonych opłat z tytułu przekraczania warunków pozwoleń wodnoprawnych.

Wykorzystywanie własnych wód dołowych wpływa na ograniczenie pozyskiwania z innych źródeł wód o parametrach wód pitnych i przemysłowych.

W ramach wdrażania Ramowej Dyrektywy Wodnej (RDW) PGG SA przystąpiła do międzynarodowego konsorcjum realizującego projekt współfinansowany przez UE w ramach działań na rzecz środowiska i klimatu – LIFE BRINE-MINING „Demonstracyjne wdrożenie zaawansowanej metody redukcji ładunku soli i odzyskiwania zasobów z zasolonych wód kopalnianych”. Projekt ten sektorowi górnictwa węgla kamiennego da możliwość poprawy zagospodarowania wód kopalnianych. Opracowany innowacyjny system umożliwi bowiem eliminację zanieczyszczeń wprowadzanych do wód i pełny odzysk zasobów ujętych u źródła (wody i soli). System będzie odzyskiwać produkty końcowe o wysokiej jakości i czystości. Aby produkty końcowe spełniały wymagania rynku, w ramach projektu przewiduje się przeprowadzenie konsultacji z docelowymi kontrahentami. Efektem projektu powinna więc być zarówno redukcja zrzutu słonych wód pochodzących z kopalń do wód powierzchniowych, jak i ustanowienie łańcucha wartości dla minerałów pochodzących z tego typu ścieków przemysłowych.

4. PODSUMOWANIE

Zaprezentowane przykłady działań i rozwiązań technologicznych stanowią katalog dobrych praktyk w zakresie racjonalnego zagospodarowania głównych produktów ubocznych procesu wydobywania i przetwórstwa węgla kamiennego. Celem wdrożenia tego typu rozwiązań jest ograniczenie negatywnego wpływu na środowisko przez efektywne kosztowo przekształcanie powstających odpadów. Doświadczenia PGG SA dotyczące odpadów wydobywczych wskazują, że podstawowym czynnikiem zapewniającym skuteczność wdrożenia technologii realizującej założenia gospodarki cyrkularnej, jest określenie pożądanego na rynku cech produktu końcowego, już na początkowych etapach przetwarzania odpadu. Zwiększa to sukces nowego produktu na rynku





i zapewnia maksymalizację zysków z jego sprzedaży. Niezbędnym elementem jego wdrożenia jest także identyfikacja kluczowych odbiorców i prowadzenie działań marketingowych. Realizowane obecnie prace badawczo-rozwojowe w zakresie przetwarzania kamienia kopalnianego, mają na celu opracowanie produktu o szerokim zakresie stosowania w rekultywacji terenów przekształconych i w zabiegach agrotechnicznych.

PGG SA ma bogate doświadczenia w ograniczaniu negatywnego wpływu zrzutu wód dołowych na stan wód powierzchniowych. Rozwój nowych technologii w zakresie oczyszczania wód kopalnianych stanowi natomiast kolejny etap wdrażania założeń gospodarki o obiegu zamkniętym, będący jednocześnie ważnym elementem rozwoju bezodpadowej technologii wydobywania i przetwarzania węgla kamiennego.

Realizacja działań mających na celu zmniejszenie negatywnego wpływu na środowisko przez wdrażanie założeń gospodarki o obiegu zamkniętym jest ważnym elementem działalności PGG SA. Zaprezentowano przykłady dobrych praktyk w zakresie wdrażania technologii pozwalających na przekształcenie głównych odpadów górniczych. Działania te mogą przyczynić się zarówno do ograniczenia negatywnego wpływu działalności górniczej na środowisko, jak i być efektywne kosztowo. Doświadczenia PGG SA wskazują, że określenie rynkowego potencjału produktu na bazie odpadów, na wczesnym etapie rozwoju technologii, znacząco wpływa na sukces jej wdrożenia. Prace badawczo-rozwojowe prowadzone obecnie są ukierunkowane na opracowanie bezodpadowej technologii wydobywania i przeróbki węgla kamiennego.

LITERATURA

- Dembowski Z. (1972): Krakowska seria piaskowcowa Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Prace Państwowego Instytutu Geologicznego, nr 61, 510-531.
- Gawor Ł. (2014): Coal mining waste dumps as secondary deposits – examples from the Upper Silesian Coal Basin and the Lublin Coal Basin. *Geology, Geophysics & Environment*, Vol. 40, 285.
- Gombert P., Sracek O., Koukouzas N., Gzyl G., Valladares S. T., Frączek R., ... Pierzchała Ł. (2019): An overview of priority pollutants in selected coal mine discharges in Europe. *Mine Water and the Environment*, Vol. 38(1), 16-23.
- Kirchherr J., Reike D., Hekkert M. (2017): Conceptualizing the circular economy: An analysis of 114 definitions. *Resources, Conservation & Recycling*, Vol. 127, 221-232.
- Lewkiewicz-Malysa A., Winid B. (2005): Wybrane problemy związane z zagospodarowaniem wód kopalnianych. *Wiertnictwo, Nafta, Gaz*, T. 22(1), 217-224.
- Łapot W. (1992): Zróżnicowanie petrograficzne tonsteińców Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Katowice, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego.
- Ocena (2019): Ocena stanu środowiska w województwie śląskim w 2018 roku. Katowice, Główny Inspektorat Ochrony Środowiska.
- Pach G., Różański Z., Wrona P. (2015): Odpady z górnictwa węgla kamiennego – wytwarzanie, zagospodarowanie i wpływ na środowisko. *Inżynieria Górnicza*, nr 2-3, 34-40.
- Prendeville S., Sanders C., Sherry J., Costa F. (2014): Circular economy: is it enough. EcoDesign Centre, Wales. <http://www.edcw.org/en/resources/circulareconomy-it-enough> (dostęp: 21.07.2014).



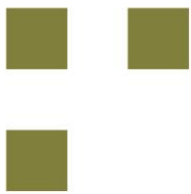


Program (2020): Program Badań Statystyki Publicznej 2020. Warszawa, Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy. <https://www.pgi.gov.pl/psh/materialy-informacyjne-psh/sprawozdawczosc-gus-odwodnienia-gornicze-1.html> (dostęp: 15.05.2021).

Sauvé S., Bernard S., Sloan P. (2016): Environmental sciences, sustainable development and circular economy: Alternative concepts for trans-disciplinary research. *Environmental Development*, Vol. 17, 48-56.

Strzyszczyński Z., Magiera T., Łukasik A. (2009): Prewencja i ograniczenie zanieczyszczeń powodowanych przez odpady w przemyśle górniczym. W: J. Ozonек, M. Pawłowska (red.), *Inżynieria środowiska pięć lat po wstąpieniu do Unii Europejskiej* (s. 305-312). Lublin, Polska Akademia Nauk – Komitet Inżynierii Środowiska.





Dane adresowe

Główny Instytut Górnictwa
Obserwatorium Technologie dla Ochrony Środowiska
Plac Gwarków 1
40-166 Katowice

www.gig.eu

