

# Najnowsze trendy w gospodarce odpadami komunalnymi i przemysłowymi

Redakcja: Agnieszka Pilarska



Lublin 2023

**Najnowsze trendy w gospodarce  
odpadami komunalnymi  
i przemysłowymi**



# **Najnowsze trendy w gospodarce odpadami komunalnymi i przemysłowymi**

Redakcja:  
Agnieszka Pilarska

Lublin 2023

**Wydawnictwo Naukowe TYGIEL składa serdeczne podziękowania  
zespółowi Recenzentów za zaangażowanie w dokonane recenzje  
oraz merytoryczne wskazówki dla Autorów.**

**Recenzentami niniejszej monografii byli:**

- prof. dr hab. inż. Agnieszka Generowicz
- prof. dr hab. inż. Jerzy S. Zych
- dr hab. inż. Waław Brachaczek, prof. ATH
- dr hab. inż. Agnieszka Makara
- dr hab. Jacek Nowaczyk, prof. UMK
- dr hab. inż. Krzysztof Pilarski, prof. UPP
- dr hab. Agata Rosińska, prof. PCz
- dr inż. Wojciech Michał Chwiałkowski
- dr hab. Barbara Futa
- dr Karolina Furtak
- dr inż. Elżbieta Grygorczuk-Petersons
- dr n. o zdr. Mariola Janiszewska
- dr hab. Agnieszka Królicka
- dr inż. Lucyna Przywara
- dr inż. Adam Masłoń, prof. PRz
- dr inż. Katarzyna Umiejewska
- dr n. med. Justyna Woś

Wszystkie opublikowane rozdziały otrzymały pozytywne recenzje.

Skład i łamanie:

Monika Maciąg

Projekt okładki:

Marcin Szklarczyk

Korekta:

© Copyright by Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. z o.o.

ISBN 978-83-67881-00-5

Wydawca:

Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. z o.o.

ul. Głowackiego 35/341, 20-060 Lublin

[www.wydawnictwo-tygiel.pl](http://www.wydawnictwo-tygiel.pl)

## Spis treści

Piotr Zawadzki Odnowa wody ze ścieków – korzyści, wyzwania, rozwiązania .....	7
Jolanta Agnieszka Latosińska Osady ściekowe – wczoraj, dziś, jutro... ..	26
Dominik Kijek, Justyna Kujawska Ocena możliwości zastosowania biowęgla z osadów ściekowych do usuwania wybranych barwników z roztworów wodnych.....	41
Dorota Porowska Wykorzystanie metod geofizycznych w badaniu składowisk odpadów komunalnych ..	68
Maciej Dziadel, Katarzyna Ignatowicz Zanieczyszczenia ścieków przemysłu garbarskiego.....	83
Katarzyna Chadryś, Michalina Warecka, Julia Michalak, Kacper Pater, Ewa Adamek Fotoliza roztworu enrofloksacyny i analiza powstałych produktów za pomocą techniki UPLC-MS.....	91
Magdalena Olak-Kucharczyk, Natalia Festinger, Iwona Kucińska-Król Gospodarka komunalnymi osadami ściekowymi – stan obecny i perspektywy .....	104
Jacek Połomka, Wojciech Dronia, Andrzej Jędrzak Odzysk frakcji mineralnej ze stabilizatu elementem cyrkularnej gospodarki odpadami .....	120
Ewa Szydłowska-Braszak, Katarzyna Leszczyńska-Sejda, Piotr Dydo Technologia odzysku molibdenu z odpadów w postaci zużytych katalizatorów petrochemicznych .....	130
Wojciech Dronia, Jacek Połomka, Andrzej Jędrzak Analiza ilości i składu morfologicznego bioodpadów powstających w wybranych gminach w zachodniej Polsce.....	145
Katarzyna Kobiela-Mendrek, Jan Broda, Monika Rom, Ingvild Espelien, Maria Kohut Możliwości wykorzystania żywej wełny odpadowej na terenie Polski – przypadek wełny górskiej.....	156
Marta Wiejak, Natalia Łukasik, Magdalena Krakowiecka, Ewa Adamek Modyfikowane fotokatalizatory heterogeniczne do usuwania pozostałości farmaceutyków .....	172

Ilona Gęsikowska, Oliwia Kunicka, Magdalena Krakowiecka, Ewa Adamek Najnowsze metody zaawansowanego utleniania pozostałości farmaceutyków.....	196
Damian Pielorz, Oliwia Kunicka, Natalia Łukasik, Ewa Adamek Identyfikacja produktów powstałych podczas fotokatalitycznej degradacji antybiotyku z grupy fluorochinolonów .....	211
Sonia Kotowicz, Mateusz Korzec, Karina Kocot, Maciej Kapkowski Wpływ stopnia rozdrobnienia i składu mieszaniny polimerów na właściwości termiczne istotnie w aspekcie przetwórczym odpadowego PET .....	226
Mateusz Korzec, Sonia Kotowicz, Maciej Kapkowski Problem zagospodarowania odpadów z poli(tereftalanu etylenu) i aktualne kierunki rozwiązania globalnego problemu.....	236
Waldemar Łasica Wpływ dodatku odpadowego pyłu siarczku polifenylenowego (PPS) na wytrzymałość mechaniczną biokompozytów cementowych .....	252
Agnieszka Dudło, Jolanta Turek-Szytow, Justyna Michalska, Joanna Surmacz-Górska Pozyskiwanie biowęgla z różnych organicznych materiałów odpadowych oraz ich zastosowanie w rekultywacji gleb .....	280
Daniel Malecha, Stanisław Małecki, Piotr Jarosz Alternatywna technologia rafinacji ołowiu pochodzącego z recyklingu .....	300
Natalia Ziemińska, Beata Doczekalska Aktualność problemu recyklingu akumulatorów kwasowo-ołowiowych w kontekście rozwoju rynku aut elektrycznych .....	313
Indeks Autorów .....	326

## Odnowa wody ze ścieków – korzyści, wyzwania, rozwiązania

### 1. Wprowadzenie

Pogłębiający się światowy kryzys wodny skutkuje brakiem wystarczających, naturalnych zasobów wodnych z powodu niekorzystnego wpływu klimatu i zwiększonego zapotrzebowania na wodę, co utrudnia dostęp do czystej i bezpiecznej wody. Do roku 2030 świat może doświadczyć blisko 40% ograniczenia dostępności do wody. Według danych UNICEF (ang. *United Nations Children's Fund*) i WHO (ang. *World Health Organization*), 2,2 mld ludzi nie ma dostępu do wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi w miejscu zamieszkania, a 4,2 mld osób jest pozbawionych odpowiednich warunków sanitarnych [1]. Według szacunków Organizacji Narodów Zjednoczonych (ONZ) w ciągu najbliższej dekady dostępność czystej i bezpiecznej wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi może spaść aż o 40%. Do 2050 roku zapotrzebowanie na wodę wzrośnie dwukrotnie, a ponad połowa światowej populacji będzie zagrożona jej deficytem [2]. Według prognozy Światowego Instytutu Zasobów, do 2040 roku 44 kraje staną w obliczu „wysokiego” lub „niezwykle wysokiego” poziomu niedoboru wody [3, 4]. Prognozuje się, że w 2040 roku Polska zagrożona będzie stresem wodnym na poziomie średnim do wysokiego.

Dodatkowym problemem są stale identyfikowane w wodach i ściekach nowo pojawiające się zanieczyszczenia, w tym, m.in. tzw. mikrozanieczyszczenia, jak na przykład: chlorowcowane kwasy metanosulfonowe (MSA, ang. *methanesulfonic acid*), mikroplastiki (MPs, ang. *microplastics*), związki stosowane w filtrach UV (ang. *ultraviolet blockers*) i kremach do opalania, środki kontrastowe stosowane w tomografii komputerowej, a nawet narkotyki, takie jak kokaina i jej metabolity [5-7].

W ostatnich latach problem z dostępem do czystej wody, jak również światowy kryzys wodny oraz surowe regulacje prawne w gospodarce ściekowej spowodował, że obiekty komunalne mimo dodatkowych nakładów inwestycyjnych i eksploatacyjnych decydują się na implementację trzeciego i czwartego stopnia oczyszczania ścieków [8-10]. Pierwsza grupa procesów polega na usuwaniu z oczyszczonych (najczęściej biologicznie) ścieków substancji nieorganicznych oraz pozostałego azotu i fosforu. Są to między innymi procesy filtracji klasycznej (złoża piaskowe) czy biofiltracji (biologiczne węgle aktywne). Z kolei czwarty stopień oczyszczania ścieków nie jest obecnie powszechnie stosowany, natomiast jest niezwykle istotny z punktu widzenia zapewnienia dostaw wody bezpiecznej dla zdrowia i życia ludzi, pozbawionej zarówno zagrożenia mikrobiologicznego, jak i mikrozanieczyszczeń. Na uwagę zasługują tutaj procesy zaawansowanego utleniania (AOPs, ang. *Advanced Oxidation Processes*) [11-13]. AOPs polegają na generowaniu reaktywnych rodników utleniających, takich jak rodniki hydroksylowe lub siarczanowe. W odpowiednio dobranych warunkach (np. czas reakcji, dawka utleniacza,

---

<sup>1</sup> pzawadzki@gig.eu, Pracownia Technologii Wody i Ścieków, Zakład Ochrony Wód, Główny Instytut Górnictwa w Katowicach, www.gig.eu.



objętość reaktora itp.), AOPs pozwalają na degradację większości nowo pojawiających się zanieczyszczeń, w tym generowanych w trakcie procesów utleniania, produktów ubocznych utleniania [14-16].

Dane literaturowe wykazują, że ścieki komunalne mogą stanowić źródło wody zasilającej elektrolizer [17, 18]. Produkcja wodoru w procesie elektrolizy wymaga stosunkowo dużych ilości wody, ponieważ nawet w idealnych warunkach do wyprodukowania 1 kg wodoru potrzeba około 9 kg wody. Rozpatrując jednak sprawność elektrolizerów oraz potencjalne straty wody na cele utrzymania czystości sprzętu, zużycie wody do produkcji 1 kg wodoru w procesie elektrolizy może wynieść nawet około 22 kg [19].

Woda odzyskana ze ścieków komunalnych, w zależności od parametrów użytkowych, może być wykorzystana do zasilania procesów technologicznych, mycia urządzeń i placów, do podlewania, a także do produkcji wodoru w procesie elektrolizy, a nawet jako źródło wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [20]. Przewagą wody odzyskanej ze ścieków komunalnych jest jej stosunkowo niska twardość w porównaniu do wody pobieranej z sieci wodociągowej (jakość wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi). Aby ograniczyć ryzyko niedoboru wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi należy dążyć do zwiększenia recyklingu wody, czyli szerszego niż np. nawadnianie, wykorzystania odpowiednio oczyszczonych ścieków. Istotnym problemem do rozwiązania jest jednak zmienny w czasie skład ścieków. Skład ścieków komunalnych i przemysłowych jest zróżnicowany w czasie i zależy, m.in. od takich czynników jak: zmieniające się warunki atmosferyczne i klimatyczne (opady atmosferyczne, roztopy, wahania temperatur), charakter i wielkość aglomeracji, dopływ ścieków przemysłowych, zmiany w procesach produkcyjnych, awarie i bieżące prace konserwacyjne. Czynniki te wpływają na skład ścieków, powodując na przykład dopływ dodatkowego ładunku zawiesin i substancji biogennych, co implikuje zmienne warunki wyjściowe końcowy efekt oczyszczania.

## 2. Aspekty prawne wód odzyskanych ze ścieków

Naukowcy zwracają uwagę, iż pod względem bakteriologicznym jakość ścieków oczyszczonych, nawet z zastosowaniem wysokoefektywnych metod, nie spełnia zaleceń WHO (1000 *E. coli*/100 ml) [21] ani zaleceń Unii Europejskiej [22, 23] odnośnie jakości ścieków odprowadzanych do wód przeznaczonych do celów rekreacyjnych (2000 *E. coli*/100 ml).

Chociaż ścieki poddane klasycznym technologiom mechaniczno-biologicznego oczyszczania z pewnością nie będą spełniać wymagań określonych w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 roku w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [24], to już w przypadku wody technologicznej (procesowej) możemy mówić o możliwościach wykorzystania oczyszczonego ścieku na potrzeby technologiczne. Jakość wody technologicznej ściśle uzależniona jest od prowadzonych procesów, potrzeb i wymagań. Niejednokrotnie, aby uzyskać wodę technologiczną, wymagane są znacznie bardziej skomplikowane i rozbudowane procesy oczyszczania (uzdatniania), jak w przypadku, np. wody chłodniczej, kotłowej itp. [25].

Aby zapobiec niedoborom wody w Unii Europejskiej, Parlament Europejski przyjął Rozporządzenie (UE) 2020/741 z dnia 25 maja 2020 r. w sprawie minimalnych wymagań dotyczących ponownego użycia wody [26]. Celem tego Rozporządzenia jest ułatwienie przyjęcia ponownego wykorzystania wody, gdy jest to właściwe i opłacalne, a tym samym stworzenie ram umożliwiających tym państwom członkowskim, które chcą lub

muszą praktykować ponowne wykorzystanie wody. Ponowne wykorzystanie wody odzyskanej ze ścieków, np. na cele nawadniania w rolnictwie może się również przyczynić do propagowania gospodarki o obiegu zamkniętym dzięki odzyskiwaniu składników odżywczych z odzyskanej wody i wykorzystywaniu ich w uprawach z użyciem technik fertygacji (pkt. 11 w [26]). Ponowne wykorzystanie odpowiednio oczyszczonych ścieków, na przykład z komunalnych oczyszczalni ścieków, ma mniejszy negatywny wpływ na środowisko niż inne alternatywne metody zaopatrzenia w wodę, takie jak transfer wody lub odsalanie. Dlatego też konieczność określenia alternatywnych sposobów ponownego wykorzystania wody lub wtórnego oczyszczania ścieków jest uzasadniona. W Rozporządzeniu [26] wyszczególniono także minimalne klasy jakości odzyskanej wody do nawadniania w rolnictwie (łącznie 4 klasy: A, B, C, D) wraz z minimalnymi wymogami w odniesieniu do jakości wody (tab. 1).

Tabela 1. Wymogi dotyczące jakości odzyskanej wody do nawadniania w rolnictwie

Klasa jakości odzyskanej wody	Orientacyjny cel zastosowania technologii	Wymogi dotyczące jakości				
		<i>E. coli</i> (liczba/100 ml)	BZT5 <sup>2</sup> (mg/l)	Zawiesina ogólna (mg/l)	Mętność (NTU <sup>3</sup> )	Inne
A	Oczyszczanie wtórne, filtracja i dezynfekcja	≤10	≤10	≤10	≤5	<i>Legionella</i> spp.: <1 000 cfu/l, jeżeli istnieje ryzyko powstawania (lub wytwarzania) aerozolu
B	Oczyszczanie wtórne i dezynfekcja	≤100	Zgodnie z dyrektywą 91/271/EWG (załącznik I, tabela 1)		-	
C	Oczyszczanie wtórne i dezynfekcja	≤1 000			-	
D	Oczyszczanie wtórne i dezynfekcja	≤10 000			-	Nicień jelitowe (jaja helmintów): ≤1 jajo/l dla nawadniania pastwisk lub upraw roślin pastewnych

Źródło: [26].

Klasa A oznacza wodę o najkorzystniejszych parametrach, przeznaczoną do upraw roślin do spożycia w stanie surowym, których część jadalna ma bezpośredni kontakt z odzyskaną wodą. Klasa B i C oznacza wodę przeznaczoną do nawadniania roślin do spożycia w stanie surowym, których część jadalna jest produkowana powyżej poziomu gruntu i nie ma bezpośredniego kontaktu z odzyskaną wodą, rośliny do spożycia po przetworzeniu i rośliny niespożywcze. Różnica między obiema klasami polega na tym, że woda o klasie czystości B przeznaczona jest do upraw stosowanych jako pasza dla zwierząt wykorzystywanych do produkcji mleka lub mięsa, natomiast woda klasy C dla

<sup>2</sup> Pięciodniowe Biologiczne Zapotrzebowanie na Tlen.

<sup>3</sup> ang. *Nephelometric Turbidity Unit* (nefelometryczna jednostka mętności). Jednostka do określania mętności roztworu.

plodów rolnych przeznaczonych na paszę dla zwierząt wykorzystywanych do produkcji mleka lub mięsa. Woda klasy D przeznaczona jest na uprawy przemysłowe, energetyczne i uprawy, które są sadzone. Zgodnie z [26] (z zastrzeżeniem innych stosownych przepisów prawa Unii w dziedzinie środowiska i zdrowia), państwa członkowskie mogą wykorzystywać odzyskaną wodę do innych celów, takich jak: ponowne wykorzystanie w przemyśle, oraz w usługach komunalnych i do celów dotyczących ochrony środowiska.

### 3. Wyzwania związane z odzyskiem wody ze ścieków

Do głównych wyzwań związanych z odzyskiem wody ze ścieków komunalnych zaliczyć można **zagrożenie mikrobiologiczne** (wirusy, bakterie, grzyby, itp.). Źródłem zanieczyszczeń mikrobiologicznych są przede wszystkim ścieki bytowe (fekalia, mocza), jak również ścieki przemysłowe.

Celem oczyszczania ścieków jest przede wszystkim redukcja ładunku zanieczyszczeń organicznych odprowadzanych od odbiornika. Wraz z kolejnymi stopniami mechaniczno-biologicznego oczyszczania ścieków następuje także w mniejszym stopniu redukcja (lecz nie całkowita eliminacja) zagrożenia mikrobiologicznego, przy czym generalnie im wyższy stopień oczyszczania, tym większa efektywność usuwania drobnoustrojów [27]. Łączna liczba różnorodnych mikroorganizmów o zróżnicowanym czasie przeżycia sięga setek milionów w ml. Przykładowo, na odpływie z komunalnych oczyszczalni ścieków w Gdańsku i Gdyni, średnia dobowo liczba bakterii wskaźnikowych ( $NPL^4/100\text{ cm}^3$ ) wynosiła  $6,3 \cdot 10^{13}$  (*E. coli*) i  $2,1 \cdot 10^{12} \div 1,5 \cdot 10^{13}$  (paciorkowce kałowe) [21]. W publikacji [27] zbadano próbki ścieków pobrane po procesie oczyszczania z zastosowaniem stawów biologicznych. Liczba bakterii *E. coli* na odpływie ze stawu biologicznego kształtowała się na poziomie  $10^4 \div 10^5 NPL/100\text{ cm}^3$ .

Chociaż dane literaturowe wskazują, że na różnych etapach oczyszczania ścieków istnieje możliwość zredukowania liczebności drobnoustrojów od 90 do 99% [28-30], to pomimo wysokiego procentu redukcji w odniesieniu do wszystkich oznaczanych drobnoustrojów, liczba pozostałych w ściekach mikroorganizmów jest nadal wysoka [27] i nie spełnia wymagań Rozporządzenia [24].

**Do innych potencjalnych wyzwań związanych z odzyskiem i odnową wody zaliczyć można:** (1) docelową grupę odbiorców odzyskanej wody, (2) docelową jakość odzyskanej wody, (3) obecność mikrozanieczyszczeń oraz (4) obawy społeczne przed spożywaniem wody odzyskanej ze ścieków.

Dobór technologii odnowy wody ze ścieków winien być poprzedzony co najmniej rozeznaniem rynku potencjalnych odbiorców, np. w formie badań marketingowych, badań potrzeb klientów. Przy wyborze **grupy odbiorców odzyskanej wody** należy się wówczas kierować szczególnie potrzebami poszczególnych odbiorców co do jakości odzyskanej wody. W rejonach o niskim zagęszczeniu ludności, a dużym udziale rolnictwa uzasadniony będzie dobór technologii spełniającej aktualne wymagania odnośnie wody przeznaczonej do nawadniania w rolnictwie. Z kolei w rejonach o istotnym udziale przemysłu, potencjalne grupy odbiorców mogą być zainteresowane zarówno dostawami wody przeznaczonej do spożycia, jak również wody technologicznej.

Jakość wody technologicznej powinna zostać określona i sprecyzowana przez potencjalnych zainteresowanych. **Dobór technologii musi uwzględniać pożądaną przez**

<sup>4</sup> Najbardziej Prawdopodobna Liczba bakterii.

**odbiorców jakość wody** (np. mieszkańcy – woda przeznaczona do spożycia przez ludzi, rolnictwo – woda do nawadniania; przedsiębiorstwa, przemysł – woda technologiczna). Idealna technologia powinna mieć możliwość swobodnego przełączania poszczególnych urządzeń w ciągu technologicznym, aby móc produkować wodę o jakości, na którą w danym momencie jest zapotrzebowanie (np. w okresie zimowym może być to produkcja sztucznego śniegu w obiektach narciarskich, a w okresie letnim produkcja wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi lub do nawadniania upraw). Należałoby także zaznaczyć, iż nie zawsze aby wyprodukować wodę o pożądanej jakości (np. wodę do nawadniania w rolnictwie) konieczne jest włączenie do eksploatacji wszystkich urządzeń technologicznych, które do tej pory służyły, np. do produkcji wody technologicznej na potrzeby chłodzenia lub zasilania kotłów.

Technologia odnowy wody ze ścieków powinna uwzględniać fakt, iż urządzenia technologiczne eksploatowane będą w warunkach ciągłego funkcjonowania danej oczyszczalni ścieków. Jest to istotne z tego względu, że **jakość odzyskanej wody musi być stabilna**. Dobrana technologia musi uwzględniać nierównomierną pracę oczyszczalni ścieków, w tym między innymi ewentualne awarie czy też remonty eksploatowanego obiektu przy jednoczesnym spełnieniu parametrów odpowiadającym wodzie przeznaczonej do spożycia lub wodzie technologicznej. Bardzo ważnym elementem jest również uodpornienie technologii odnowy wody od warunków klimatycznych i zjawisk atmosferycznych, w tym opadów atmosferycznych, które mogą nieść ze sobą dodatkowy ładunek zawieszin.

**Istotnym elementem jakości odzyskanej wody jest jej twardość**, wyrażona jako sumaryczna zawartość jonów wapnia i magnezu. Chociaż w przypadku ścieków twardość nie jest wskaźnikiem normatywnym, to już dla wody przeznaczonej do spożycia lub wód technologicznych jest to kluczowy wskaźnik warunkujący ich zdarność. Zgodnie z [24], twardość wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi powinna wynosić od 60 do 500 mg/dm<sup>3</sup> (w przeliczeniu na węglan wapnia), natomiast optymalna twardość wód chłodniczych zazwyczaj zawiera się w przedziale od około 30 do 70 mg/dm<sup>3</sup> (w przeliczeniu na węglan wapnia) [31, 32]. W zależności od lokalizacji, twardość wody odzyskanej ze ścieków jest zróżnicowana. Z reguły, twardość wód powierzchniowych jest mniejsza niż wód podziemnych, stąd w przypadku, gdzie głównym źródłem ujmowanej wody są wody powierzchniowe, twardość odzyskanej wody może być niska. Z punktu widzenia zdrowotnego, twardość wody to związki wapnia i magnezu, łatwiej przyswajalne z wody niż z pożywienia, niezwykle istotne dla organizmu człowieka. Niedobór wapnia może powodować osteoporozę. Magnez jest istotny w budowie kości oraz komórek, zwłaszcza komórek mięśni. Miękka woda, pozbawiona kationów wapnia i magnezu, może być większym zagrożeniem dla organizmu niż woda twarda. Miękka woda (twardość poniżej 75 mg CaCO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup>) może mieć niekorzystny wpływ na gospodarkę mineralną człowieka ze względu na podwyższoną zachorowalność populacji korzystającej z takich wód [33]. Związek między twardością wody, a zachorowaniami na choroby naczyniowe opisano w publikacji [34], w której zaobserwowano wyższe współczynniki umieralności na choroby naczyń mózgowych w obszarach z miękką wodą, w porównaniu do tych z bardziej twardszą wodą używaną do picia. Z kolei w publikacji [35] wykazano, że twardość wody oraz zawartość wapnia i magnezu w wodzie mogą pełnić rolę ochronną przed wczesnymi stadiami miażdżycy u dzieci i nastolatków.

Z punktu widzenia procesowego wykorzystania odzyskanej wody, w zależności od jej właściwości fizykochemicznych (np. odczyn – pH i zasadowość), woda o twardości

powyżej około 200 mg/l może powodować osadzanie się kamienia w zakładach uzdatniania, systemie dystrybucji oraz rurociągach i zbiornikach w budynkach. Podczas ogrzewania, twarde wody tworzą osady z węglanu wapnia [36]. Z kolei woda bardzo miękka, o twardości bliskiej zeru, może mieć niską zdolność buforowania i właściwości korozyjne względem rur (np. miedzianych) z powodu pozostawionego w niej dwutlenku węgla [36, 37]. W przypadku twardości poniżej 60 mg/dm<sup>3</sup> i zastosowania odzyskanej wody jako źródło wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi należałoby przewidzieć procesy remineralizacji wody o wapń i magnez. Odzysk ze ścieków wód o niskiej twardości może być korzystny pod względem wykorzystania takich wód w procesach technologicznych.

Jak pokazują dane literaturowe [38-43], **w wodzie i ściekach na całym świecie występuje problem obecności mikrozanieczyszczeń**, tj. związków występujących w wodach i ściekach na poziomie ng/dm<sup>3</sup> lub µg/dm<sup>3</sup>. Przykładem takich substancji są substancje farmaceutyczne, pestycydy, związki hormonalne. Mikrozanieczyszczenia charakteryzują się dużą podatnością do migracji w środowisku, a co za tym idzie ulegają bioakumulacji i przemieszają się w łańcuchu troficznym. Są również stosunkowo odporne na rozkład. Emisja mikrozanieczyszczeń do środowiska spowodowana jest przede wszystkim efektem działalności przemysłowej. Związana jest głównie z procesami termicznymi i chemicznymi (np. koksownie, elektrownie, spalarnie odpadów oraz zakłady chemiczne). Bezpośrednim źródłem mikrozanieczyszczeń są koksownie, elektrownie, spalarnie odpadów oraz zakłady chemiczne. Duże znaczenie ma stosowanie nadmiernych ilości pestycydów, substancji farmaceutycznych i antybakteryjnych. Mikrozanieczyszczenia występujące w wodzie i ściekach są tym groźniejsze, im niższe jest ich stężenie, z uwagi na trudności w usuwaniu śladowych ilości zanieczyszczeń. Ponadto o negatywnych efektach względem organizmów żywych decyduje również długi czas narażenia na te związki.

Ważną rolę w przełamaniu **oporu społecznego przed wykorzystaniem wody odzyskanej ze ścieków** są kampanie informacyjne, broszury reklamowe, spotkania. Niewątpliwie za sukcesem ponownego wykorzystania ścieków stać będą demonstratory i instalacje pilotażowe, pokazujące lokalnym społecznościom sposób odnowy wody i uzdatniania ścieków przed ich powtórny wykorzystaniem. Aktualnie stosowane technologie pozwalają oczyszczać ścieki do standardów spełniających kryteria wody bezpiecznej do spożycia przez ludzi, co potwierdzają zarówno wyniki badań, jak również praktyczne zastosowanie tych technologii na całym świecie. Przykładowo, około 20 000 m<sup>3</sup> ścieków komunalnych dziennie przetwarzane jest w zakładzie uzdatniania ścieków miasta Windhoek (Namibia) na wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi. Badania jakości odzyskanej wody wykonywane są co 30 minut [44]. Powstały w 1968 roku zakład uzdatniania ścieków w Namibii był pierwszym obiektem tego typu, w którym zaimplementowano procesy recyklingu ze ścieków komunalnych wody przeznaczonych do spożycia przez ludzi [45]. Z kolei we francuskim mieście turystycznym Sainte-Maxime część wody odzyskanej ze ścieków komunalnych (około 10 000 m<sup>3</sup>/d), po uprzednim podczyszczeniu metodami filtracji, dezynfekcji UV i chlorem, wykorzystywana jest do nawadniania pola golfowego (65 ha) [46]. Należy również przytoczyć rodzime przykłady zastosowania wody odzyskanej ze ścieków, w tym między innymi zastosowanie technologii reaktorów biomembranowych (MBR, ang. *membrane bioreactor*) dla Stacji Narciarskiej Kasina Ski & Bike Park. Technologia MBR zastosowana w kompleksie zakładu zastosowanie filtracji membranowej wraz z powtórny wykorzystaniem ścieków

oczyszczonych po dezynfekcji lampą UV do naśnieżania stoku w okresie zimowym, a w okresie letnim do nawadniania terenów zielonych [47]. Efektywność oczyszczania przedmiotowych ścieków oscyluje w granicach 95-99% dla parametrów takich jak: ChZT (Chemiczne Zapotrzebowanie na Tlen), BZT5, zawiesiny ogólne, azot ogólny i fosfor ogólny. W 2021 roku obiekt uzyskał pozwolenie wodnoprawne na wprowadzanie oczyszczonych ścieków bytowo-gospodarczych, pochodzących z istniejących oraz nowoprojektowanych obiektów wchodzących w skład kompleksu „Kasina-Ski”, do ziemi za pomocą armatek śnieżnych i zraszaczy.

#### 4. Korzyści stosowania wód odzyskanych ze ścieków

Odzysk wody ze ścieków komunalnych zasadniczo nie jest ograniczony położeniem geograficznym, w porównaniu, np. do technologii odsalania wody morskiej, dlatego **wykorzystanie lokalnych zasobów** (ścieków) jest kluczową zaletą procesów odzysku wody. Generalnie w obrębie większości jednostek osadniczych zlokalizowane są mniejsze lub większe obiekty komunalne zajmujące się oczyszczaniem ścieków.

W ostatnich latach częstotliwość występowania ekstremalnych zjawisk meteorologicznych i hydrologicznych (m.in. susze) uległa wyraźnemu nasileniu. Co więcej, sytuacja suszy hydrologicznej powoduje brak możliwości zrealizowania przez użytkowników potrzeb związanych z poborem wód (23,60% powierzchni Polski) [48]. Stąd stosowanie metod odzysku wody ze ścieków bez wątpienia przyczynia się również do **ograniczenia poborów wód z ujęć komunalnych** (powierzchniowych i podziemnych). Implementacja technologii odzysku wody ze ścieków jest ważnym elementem ochrony zasobów wodnych i przeciwdziałania skutkom suszy, ponieważ zapewnia prawidłowe zagospodarowanie i użytkowanie zlewni rzecznej i zbiorników wód podziemnych. Ponadto, odzysk wody ze ścieków nakierowany jest na proaktywne działania zapobiegające oraz zmniejszające prawdopodobieństwo wystąpienia negatywnych skutków suszy, realizowane niezależnie od faktycznego wystąpienia tego zjawiska.

W zależności od wymagań odbiorcy lub potrzeb technologicznych (np. woda przeznaczona do spożycia przez ludzi, woda do nawadniania, woda technologiczna), zakładając odpowiedni dobór technologii odzysku, możliwa jest **produkcja wody o różnych parametrach jakościowych**. Pogarszająca się jakość i wielkość zasobów wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi uzasadnia konieczność poszukiwania nowych możliwości zapewnienia bezpieczeństwa systemów zaopatrzenia w wodę, w tym poprzez, m.in. odzyskiwanie ze ścieków wody jako cennego surowca, w celu zapewnienia odporności na niedobory wody i zrównoważonego wykorzystania zasobów wodnych. Odzysk wody ze ścieków realizuje zatem ideę **gospodarki obiegu zamkniętego**, zamykając jednocześnie obieg wody w obiektach komunalnych.

#### 5. Proponowane metody odnowy wody ze ścieków

Każdy przypadek zastosowania procesów odzysku wody ze ścieków winien być rozpatrywany indywidualnie. Dobór odpowiedniej metody oczyszczania zależy od przeznaczenia takiej wody, jej docelowej jakości i ilości, składu oczyszczanego medium (ścieku), warunków lokalnych. Nie ma potrzeby stosowania skomplikowanych zabiegów podczyszczania, gdy celem jest, np. eliminacja zawiesiny ogólnej i węglowodorów ropopochodnych. Do stosunkowo prostych zabiegów oczyszczania można zaliczyć procesy takie jak: **koagulacja, sedymentacja, filtracja ciśnieniowa lub grawitacyjna**, pozwa-

lające na eliminację zawiesin, barwy, prostych zanieczyszczeń organicznych, substancji rozpuszczonych.

**Koagulacja** polega na destabilizacji układu koloidalnego przez dodatek do wody lub ścieków odpowiednich reagentów (koagulanty, flokulanty). Dodatek reagentów powoduje zubożenie cząstek zawieszonych, wytworzenie kłaczków osadu (flokulacja), a następnie ich usunięcie (oddzielenie od wody lub ścieków) w procesie **sedymencji** i/lub **filtracji**. Koagulację stosuje się przede wszystkim do usuwania koloidów, które ze względu na swój niewielki rozmiar nie sedymentują. Koloidy nadają wodzie barwę oraz mętność [49]. Celem **filtracji ciśnieniowej i grawitacyjnej** jest eliminacja cząstek zawieszonych [33]. Procesy filtracji mają również za zadanie ochronę kolejnych urządzeń technologicznych przed ich mechanicznym uszkodzeniem. Filtracji można poddawać ścieki oczyszczone w głównym ciągu oczyszczalni ścieków, jak również może być to proces filtracji ścieków wstępnie oczyszczonych w innych technologiach (np. koagulacja/sedymentacja). Do filtracji wstępnej mogą być stosowane filtry ciśnieniowe (w przypadku małych wydajności) lub filtry grawitacyjne (otwarte) dla dużych przepływów. W przypadku zawartości dużej ilości zawiesin eliminację cząstek zawieszonych w wodzie wspomaga się procesami koagulacji (dozowanie środków chemicznych wspomagających łączenie mniejszych cząstek w większe), a następnie sedymencji (osiadanie cząstek) i filtracji.

Na rynku obecne są również rozwiązania będące szczególnymi przypadkami konwencjonalnych technologii, jak na przykład **flotacja rozpuszczonym powietrzem**. **Flotacja rozpuszczonym powietrzem** jest szczególnym przypadkiem sedymencji. Flotacja ciśnieniowa wykorzystuje zjawisko tworzenia się trwałego aglomeratu złożonego z fazy rozproszonej (agregaty zawiesin pokoagulacyjnych) oraz pęcherzyków gazu [50]. W procesie flotacji ciśnieniowej powstają bardzo drobne pęcherzyki gazu poprzez zmniejszenie ciśnienia w strumieniu, który został poddany wcześniejszemu nasycaniu pod ciśnieniem większym niż atmosferyczne. Flotacja rozpuszczonym powietrzem jest głównie używana do usuwania zawieszonych i koloidalnych cząstek. W ten sposób oczyszczać można surową wodę, ścieki oraz szlam ciekły. W połączeniu z koagulacją, pozwala flotacja ciśnieniowa na uzyskanie bardzo wysokich efektów usuwania zanieczyszczeń, typowych dla wód powierzchniowych, przy których klasyczne metody koagulacji oparte na procesach sedymencji nie zawsze dają satysfakcjonujące rezultaty [51]. Przewagą flotacji ciśnieniowej nad sedymentacją jest krótszy czas separacji zawiesin (około 5 do 15 minut) oraz wyższe obciążenie hydrauliczne urządzeń (około 5 do 12 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> · h), co przekłada się na urządzenia o mniejszych rozmiarach, ograniczając tym samym koszty inwestycyjne [50].

Do nieco bardziej złożonych technik podczyszczania ścieków, chociaż stosunkowo prostych w eksploatacji, zalicza się **ciśnieniowe procesy separacji membranowej** (mikro- i ultrafiltracja, nanofiltracja, odwrócona osmoza). Do ciśnieniowych procesów membranowych zaliczane są: mikrofiltracja, ultrafiltracja, nanofiltracja i odwrócona osmoza. Zasadniczo procesy separacji membranowej przebiegają bez dodatku środków chemicznych, bowiem o skuteczności separacji decyduje m.in. zastosowane ciśnienie i wielkości porów membran (mikrofiltracja, ultrafiltracja) lub materiał membran (odwrócona osmoza – mechanizm rozpuszczania i dyfuzji). Do niewątpliwych zalet ciśnieniowej separacji membranowej należy zaliczyć brak dozowania chemikaliów, gdyż działanie układu opiera się jedynie na ciśnieniu jako sile napędowej, a separacja odbywa się

w temperaturze pokojowej, bez przemiany fazowej. Ciśnieniowe procesy membranowe mogą nawet funkcjonować jako samodzielny system, np. w porównaniu z destylacją, która obecnie jest nieopłacalna ze względu na wysokie zużycie energii, gdy jest stosowana jako pojedyncza technologia odzysku. Stosowanie ciśnieniowych procesów membranowych ma również pewne ograniczenia. Jest to, m.in. zjawisko foulingu membranowego, które wymusza konieczność częstego płukania membran lub dozowania chemikaliów czyszczących. W procesie odwróconej osmozy powstaje również dodatkowy strumień cieczy odpadowej (koncentrat), który musi zostać wyeliminowany [52-56].

**Mikrofiltrację** (MF, ang. *microfiltration*) stosuje się do zatrzymywania cząstek zawieszonych, niektórych bakterii i substancji rozpuszczonych o rozmiarze większym niż pory membran sitowych, ponieważ mechanizm separacji oparty jest na działaniu sitowym. Usuwane są materiały cząsteczkowe o średnicy powyżej 0,1  $\mu\text{m}$ . Mikrofiltracja jest ciśnieniowym procesem membranowym pracującym pod ciśnieniem poniżej 0,3 MPa (3 bar) [33, 57]. **Ultrafiltracja** (UF, ang. *ultrafiltration*) wykorzystywana jest powszechnie do usuwania mikroorganizmów i mętności (powodowaną obecnością substancji stałych i koloidalnych) oraz w mniejszym stopniu barwy wody. Mechanizm separacji oparty jest na działaniu sitowym. Usuwane są materiały cząsteczkowe o średnicy około 2 nm do 0,1  $\mu\text{m}$ . Ultrafiltracja jest ciśnieniowym procesem membranowym pracującym w zakresie ciśnień 0,1 ÷ 1,0 MPa (1 ÷ 10 bar) [57]. **Nanofiltracja** (NF, ang. *nanofiltration*) stosowana jest głównie do usuwania jonów wielowartościowych, takich jak kationy wapnia i magnezu, odpowiedzialnych za twardość wody. Pod względem zdolności do odrzucania cząsteczek lub jonów, nanofiltracja znajduje się między ultrafiltracją, a odwróconą osmozą. Mechanizm separacji oparty jest na rozpuszczaniu i dyfuzji oraz efekcie Donnana (równowaga między 2 roztworami przedzielonymi membraną półprzepuszczalną) [57]. Usuwane są głównie cząstki o wielkościach ok. 1 nm (stąd nazwa procesu). NF należy do membranowych procesów ciśnieniowych pracującym zazwyczaj w zakresie ciśnień między 0,5 ÷ 2,0 MPa (5 ÷ 20 bar) [58, 59]. Kluczową przewagą membran NF nad membranami do odwróconej osmozy jest to, że przy tym samym ciśnieniu roboczym zapewniają znacznie wyższy przepływ. Mechanizm transportu przez membranę nanofiltracyjną zależy w dużej mierze od jej struktury i interakcji między membraną a cząsteczkami w roztworze. **Odwrócona osmoza** (RO, ang. *reverse osmosis*) to ciśnieniowy proces membranowy, w którym pod wpływem zastosowanego ciśnienia transmembranowego odbywa się selektywny ruch cząsteczek rozpuszczalnika w kierunku przeciwnym do kierunku wynikającego z wartości ciśnienia osmotycznego, tj. od roztworu o wysokim ciśnieniu osmotycznym do roztworu o niskim ciśnieniu osmotycznym (wody). Mechanizm separacji oparty jest na rozpuszczaniu i dyfuzji. Ciśnienie transmembranowe stosowane w RO musi przekraczać wartość ciśnienia osmotycznego nadawy i mieści się na ogół w zakresie 1 ÷ 8 MPa (10 ÷ 80 bar), jednak coraz częściej procesy prowadzone są przy wyższych wartościach ciśnienia, nawet do 12 MPa (120 bar) [60, 61]. Głównym zastosowaniem RO jest odsalanie. W procesie RO zatrzymywane są substancje małowartościowe (m.in. sole jednowartościowe, kwasy niezdysocjowane, związki organiczne). Odwrócona osmoza pracuje przy ciśnieniach wyższych niż NF, co przekłada się na większe zużycie energii. Jednak, w przeciwieństwie do nanofiltracji, z porównywalną efektywnością zatrzymuje zarówno jony wielo-, jak i jednowartościowe [62, 64].

Technologie odzysku wody ze ścieków często wymagają zintegrowania kilku procesów jednocześnie. Przykładem takich rozwiązań jest **biofiltracja** (biodegradacja zanieczyszczeń



organicznych z wykorzystaniem ozonu i filtracji na węglu aktywnym) oraz **bioreaktory membranowe** (połączenie procesu mikro- i/lub ultrafiltracji z osadem czynnym). Głównym celem **biofiltracji** jest biologiczne utlenianie biodegradowalnych związków organicznych oraz azotu amonowego [33, 65, 66]. Moduł biofiltracyjny najczęściej składa się z systemu ozonowania, zbiorników kontaktowych oraz filtra wypełnionego wysoko porowatym węglem aktywnym. Kombinacja procesu utleniania (ozonowanie) i filtracji (węgiel aktywny) pozwala stworzyć mikroorganizmom warunki do rozwoju na złożu węglowym. Zastosowanie ozonu jako jednego z najsilniejszych utleniaczy stosowanych w technologii wody i ścieków pozwala na rozkład mikrozanieczyszczeń organicznych do związków prostych, łatwo dostępnych dla mikroorganizmów i jednocześnie nietoksycznych dla tych organizmów (przy odpowiednio dobranej dawce ozonu). Interesującym połączeniem dwóch technologii są **bioreaktory membranowe**. W bioreaktorze membranowym zachodzi proces jednoczesnej biodegradacji zanieczyszczeń z wykorzystaniem komórek mikroorganizmów i ich zatrzymanie w reaktorze za pomocą membran mikro- lub ultrafiltracyjnych. Membrana w tym układzie pełni rolę przegrody selektywnej i biernej, umożliwiając separację oczyszczonego ścieku (odzyskanej wody) od osadu czynnego [67-69]. Bioreaktor membranowy jest zatem przykładem procesu zintegrowanego, w którym zachodzi klasyczne biologiczne oczyszczanie ścieków z wykorzystaniem komórek osadu czynnego i separacja membranowa, dzięki czemu w połączeniu z metodami dezynfekcji, np. promieniowanie UV lub chlorowanie, uzyskuje się maksymalny efekt oczyszczania (w tym eliminacja zagrożenia mikrobiologicznego, mikrozanieczyszczeń, prekursorów produktów utleniania).

Ze względu na cechy antropogenicznych zanieczyszczeń chemicznych, konwencjonalne technologie uzdatniania wody i oczyszczania ścieków są niewystarczające. W przypadku konieczności eliminacji ze ścieków specyficznych zanieczyszczeń, takich jak mikrozanieczyszczenia, do pionierskich technologii zaliczane są **zaawansowane procesy utleniania** [70-72]. Zaawansowane procesy utleniania mogą być stosowane wszędzie tam, gdzie konwencjonalne procesy oczyszczania (fizyczne i biologiczne) nie pozwalają obniżyć stężenia zanieczyszczeń do wymaganego przepisami prawa poziomu dopuszczalnego. Ponadto podczas oczyszczania konwencjonalnymi procesami chemicznymi istnieje ryzyko generowania produktów ubocznych, o toksyczności często wyższej niż związki wyjściowe. Z kolei w obiektach przemysłowych, gdzie mimo stosowania skutecznych technologii oczyszczania ścieków przemysłowych, istnieje ryzyko odprowadzania do środowiska zanieczyszczeń typowych dla procesu produkcyjnego (np. substancje farmaceutyczne, pestycydy i środki ochrony roślin, mikroplastiki). Oczyszczalnie przemysłowe są ponadto bardziej narażone na obecność toksycznych zanieczyszczeń, co uniemożliwia stosowanie metod biologicznych ze względu na wrażliwość mikroorganizmów osadu czynnego. Do zaawansowanego utleniania ścieków można zastosować kombinację różnych procesów fizyko-chemicznych (np. ozonowanie, dozowanie nadtlenu wodoru, dozowanie katalizatorów, promieniowanie UV, ultradźwięki). Reakcja rozkładu zanieczyszczeń przybiera natomiast postać chemiczną, gdyż efektem jest wygenerowanie silnie utleniających rodników: hydroksylowych  $\cdot\text{OH}$ , siarczanowych  $\text{SO}_4\cdot^-$  lub obu jednocześnie [73-75]. Rodniki utleniające są nieselektywne i odznaczają się wysokim potencjałem utleniającym ( $E^0 = 2,50 \div 3,1 \text{ V}$ ). Jest to istotna zaleta omawianych metod ze względu na obecność w strumieniach wodnych zanieczyszczeń opornych na rozkład i występujących w postaci złożonych mieszanin [76, 77]. W trakcie

prowadzenia AOPs, rodnik hydroksylowy wchodzi w reakcję z substancjami organicznymi umożliwiając ich rozkład do związków obojętnych dla środowiska. AOPs prowadzą zatem do przekształcenia związków wysokocząsteczkowych w substancje o mniejszej masie cząsteczkowej z produkcją wody i dwutlenku węgla jako produktami końcowymi reakcji. Kluczowym kryterium pozwalającym na ocenę użyteczności technik pogłębionego utleniania w praktyce, tj. do wstępnego oczyszczania ścieków, eliminacji związków niepodatnych na rozkład biologiczny opuszczających oczyszczalnię lub do degradacji mikrozanieczyszczeń na stacjach uzdatniania wody jest stężenie zanieczyszczeń w oczyszczanym strumieniu. Jednak ze względu na wysokie koszty aplikacji AOPs do oczyszczania ścieków (m.in. ze względu na zakup reagentów lub drogich urządzeń), zastosowanie tych metod nie powinno zastępować, lecz uzupełniać klasyczne i ekonomiczne metody oczyszczania takie jak metody biologiczne lub fizyczne [78-80].

## **6. Badania prowadzone w Głównym Instytucie Górnictwa**

W Głównym Instytucie Górnictwa w Katowicach badano zastosowanie zaawansowanych procesów utleniania do oczyszczania roztworów zawierających barwniki, m.in. rodaminę B i błękit metylenowy [81-85] oraz pestycyd (chlorfenwinfos) [12, 86, 87].

**Nowością prowadzonych badań jest możliwość generowania reaktywnych rodników utleniających (hydroksylowe, siarczanowe) z wykorzystaniem nietoksycznych, prośrodowiskowych reagentów (cukry, kwasy) oraz odnawialnego źródła energii z wyższą wydajnością procesu w porównaniu do konwencjonalnych procesów zaawansowanego utleniania.**

Do zaawansowanego oczyszczania wody i ścieków stosowano proces **fotokatalizy** oraz **utlenianie rodnikami siarczanowymi**. Fotokatalizę prowadzono z udziałem fotokatalizatora – tlenku tytanu (IV) modyfikowanego kwasami organicznymi (pirogronowy, bursztynowy). Aktywację katalizatora prowadzono za pomocą światła widzialnego. Źródłem rodników siarczanowych był nadsiarczan sodu aktywowany promotorami organicznymi (glukoza, sacharoza) oraz światłem widzialnym. Źródłem światła widzialnego jest lampa tungstenowa emitująca promieniowanie powyżej 400 nm (pasma widzialne). Ma to na celu symulowanie promieniowania słonecznego emitowanego przez słońce (odnawialne źródło energii).

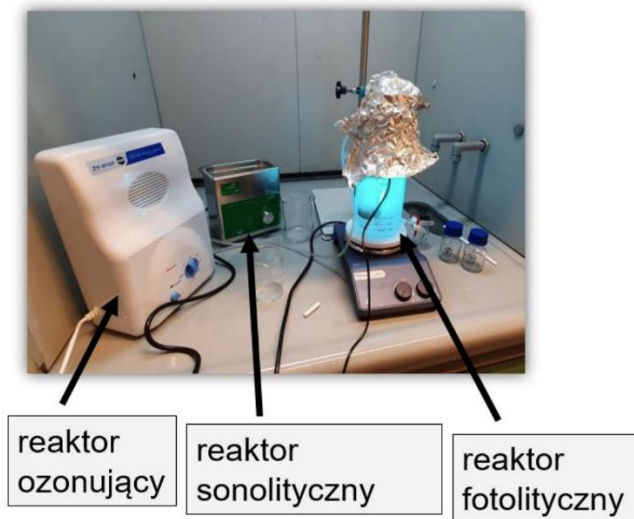
Celem modyfikacji fotokatalizatorów, jak i stosowania promotorów organicznych jest przesunięcie absorpcji światła w kierunku światła widzialnego (fotokataliza) oraz aktywacja opłacalnymi ekonomicznie i nietoksycznymi substancjami organicznymi (utlenianie rodnikami siarczanowymi). Niekonwencjonalne metody aktywacji powinny być równie wydajne i opłacalne w porównaniu z metodami konwencjonalnymi. Nowoczesnymi materiałami umożliwiającymi aktywację nadsiarczanów mogą być, np. kwasy i cukry. Ceny cukrów mogą być nawet dwukrotnie niższe w porównaniu z  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ , związkiem powszechnie stosowanym do konwencjonalnej aktywacji nadsiarczanów. Cukry są promotorami organicznymi aktywacji nadsiarczanów ponieważ mechanizm aktywacji polega generalnie na przeniesieniu z cukru elektronu w kierunku nadsiarczanu. W przypadku sacharozy, mechanizm ten zachodzi dodatkowo w wyniku rozpadu cukru na związki cyklu Krebsa, szczególnie na związki z grupy kwasów ketonowych, które w największym stopniu mogą aktywować nadsiarczany. W odniesieniu do kwasów organicznych stosowanych do modyfikacji fotokatalizatorów, grupy karboksylowe i ketonowe kwasów mogą tworzyć wiązania z nanocząstkami fotokatalizatora i odgrywać pozytywną

rolę w rozszerzaniu zakresu absorpcji światła. Kwasy organiczne, np. kwas pirogronowy i bursztynowy są naturalnie dostępnymi kwasami (związki cyklu Krebsa) i charakteryzują się one niską toksycznością wobec organizmów żywych.

Stanowisko badawcze do zaawansowanego oczyszczania wody i ścieków (rys. 1) stosowane w Głównym Instytucie Górnictwa w Katowicach składa się z następujących komponentów:

- lampa tungstenowa emitującej promieniowanie widzialne ( $\lambda > 400$  nm);
- lampa UV emitująca promieniowanie ultrafioletowe ( $\lambda < 400$  nm);
- ozonator;
- aerator;
- generator ultradźwięków;
- reaktor fotolityczny;

Modułowa budowa stanowiska badawczego pozwala na dowolną konfigurację procesu oczyszczania wód i ścieków, w zależności od początkowej jakości wód i ścieków oraz pożądaných końcowych parametrów użytkowych. Możliwa jest praca na jednym module (urządzeniu) lub kilku urządzeniach zespolonych w jeden ciąg oczyszczania. W trakcie procesu oczyszczania istnieje możliwość wprowadzania dodatkowych odczynników chemicznych, np. katalizatory, które mają na celu wspomaganie rozkładu zanieczyszczeń.



Rysunek 1. Stanowisko badawcze do zaawansowanego oczyszczania wody i ścieków [opracowanie własne]

W trakcie prac badawczych określano parametry procesowe takie jak: czas reakcji, dawka fotokatalizatora, dawka utleniaczy, dawka promotorów organicznych, całkowity węgiel organiczny, chemiczne zapotrzebowanie na tlen. W ramach badań monitorowano również toksyczność roztworów poprocesowych (roztworów po procesie oczyszczania). Analiza toksyczności roztworów poprocesowych jest niezwykle istotna z powodu generowanych w trakcie reakcji produktów ubocznych. Ich wytwarzanie często wiąże się z wyższym efektem toksycznym w porównaniu do roztworów wyjściowych.

Wyniki prac eksperymentalnych wykazały, że dodatek cukrów może pełnić pozytywną rolę w oczyszczaniu mieszanin barwnych i ścieków zawierających pestycyd (chlorfen-

winfos) o zmiennym stężeniu zanieczyszczeń. Roztwory poddane działaniu nadsiarczanów aktywowanych cukrami i światłem widzialnym wykazywały również mniejszą toksyczność względem bakterii *Aliivibrio fischeri* oraz rzeżuchy ogrodowej w porównaniu do roztworów pierwotnie oczyszczanych. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że uzyskane wyniki wykazują możliwości praktycznego zastosowania zaproponowanego rozwiązania w oczyszczalniach ścieków. Zaletą zaproponowanej metody oczyszczania wód i ścieków są niskie koszty eksploatacyjne, wynikające przede wszystkim z wykorzystania energii promieniowania słonecznego jako odnawialnego źródła energii, co stwierdzono w oparciu o analizę wskaźników zużycia energii. Proces z wykorzystaniem nadsiarczanu sodu aktywowanego glukozą i światłem widzialnym charakteryzuje się zużyciem energii elektrycznej na poziomie około 70,2 kWh/kg TOC, co było wartością około 2-krotnie niższą w porównaniu do procesów fotokatalizy ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) i ozonowania wspomaganego promieniowaniem UV ( $\text{O}_3/\text{UV}$ ).

## 7. Podsumowanie

Wdrożenie technologii odzysku wody ze ścieków jest ważnym elementem gospodarki obiegu zamkniętego. Odzysk wody ze ścieków powinien pozwolić ograniczyć zużycie wody na świecie, jak również zmniejszyć ilość zanieczyszczeń odprowadzanych do środowiska. Stosowane na świecie technologie zapewniają odzysk wody spełniającej standardy bezpieczeństwa fizykochemicznego i mikrobiologicznego systemów zaopatrzenia w wodę. Obecnie istotny nacisk należy kłaść na edukację społeczną w zakresie ponownego wykorzystania wody, w tym szczególnie realizację projektów demonstracyjnych i pilotażowych pokazujące lokalnym społecznościom sposób odnowy wody i uzdatniania ścieków przed ich powtórny wykorzystaniem.

Analiza danych literaturowych wskazuje, że odzysk wody ze ścieków i ponowne wykorzystanie tej wody staje się wysoce zalecane na całym świecie z powodów strategicznych, środowiskowych, technologicznych i ekonomicznych. Jednak wśród powodów rzadkiego stosowania ponownego wykorzystania wody w Unii Europejskiej wymienia się wysoki poziom inwestycji koniecznych do modernizacji oczyszczalni ścieków komunalnych i brak zachęt finansowych dla takich projektów. Przedstawione przykłady wskazują na ogromny potencjał aplikacyjny procesów doczyszczania ścieków. Jednakże technologie te wymagają nieustannych badań, szczególnie w kontekście wdrożenia procesów zaawansowanego utleniania jako IV lub V stopnia oczyszczania ścieków w obiektach komunalnych.

Badania w zakresie zaawansowanych procesów oczyszczania prowadzonych w Głównym Instytucie Górnictwa w Katowicach wpisują się w koncepcję gospodarki obiegu zamkniętego oraz zostały uwzględnione w obszarach wspieranych w ramach Krajowych Inteligentnych Specjalizacji (np. zamykanie obiegów wodno-ściekowych z wykorzystaniem wstępnie oczyszczonych ścieków, oczyszczanie wody poprocesowej na potrzeby komunalne i w sferze przemysłowej). Wyniki prowadzonych prac badawczych mogą w przyszłości określić dalszy kierunek postępowania ze ściekami, w tym w obszarze metod pozyskiwania i przetwarzania wody na potrzeby elektrolizy i wdrażania opracowanych rozwiązań i technologii wykorzystania wodoru w energetyce, transporcie i przemyśle.

## Podziękowania

Prezentowane wyniki zostały opracowane w ramach projektu Sieć Regionalnych Obserwatoriów Specjalistycznych w Procesie Przedsiębiorczego Odkrywania w województwie śląskim (SO RIS w PPO – II) realizowanego w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Śląskiego na lata 2014-2020 (UDA-RPSL.01.04.01-24-06C8/19-00).

## Literatura

1. www.who.int/news/item/18-06-2019-1-in-3-people-globally-do-not-have-access-to-safe-drinking-water-unicef-who [data dostępu: 03.05.2023].
2. www.unic.un.org.pl/dekada-wody/index/3219 [data dostępu: 03.05.2023].
3. www.statista.com/chart/26140/water-stress-projections-global/ [data dostępu: 03.05.2023].
4. Lou T., Young R., Reig P., *Aqueduct Projected Water Stress Country Rankings. Technical Note*, Washington D.C., World Resources Institute, 2015, s. 1-16.
5. Kim M.K., Zoh K.D., *Occurrence and removals of micropollutants in water environment*, Environmental Engineering Research, 21, 4, 2016, s. 319-332.
6. Lempart A., Kudlek E., Dudziak M., *The potential of the organic micropollutants emission from swimming accessories into pool water*, Environment International, 136, 2020, 105442.
7. Verosek T., Sustaric A., Laimou-Geraniou M., Krizman-Matasic I., Prosen H., Elerssek T., Zidar V.K., Mislej V., Mismas B., Strazar M., Levstek M., Cimramancic B., Luksic S., Uranjek N., Kozlovic-Bobic T., Kosjek T., Kocman D., Heath D., Heath E., *Removal of residues of psychoactive substances during wastewater treatment, their occurrence in receiving river waters and environmental risk assessment*, Science of The Total Environment, 866, 161257, 2023.
8. Makanda K., Nzama S., Kanyerere T., *Assessing the Role of Water Resources Protection Practice for Sustainable Water Resources Management: A Review*, Water, 14, 19, 3153, 2022.
9. Karimidastenaeci Z., Avellán T., Sadegh M., Kløve B., Haghghi A.T., *Unconventional Water Resources: Global Opportunities and Challenges*, Science of The Total Environment, 827, 2022, 154429.
10. Lahlou F.Z., Mackey H.R., Al-Ansari T., *Role of Wastewater in Achieving Carbon and Water Neutral Agricultural Production*, Journal of Cleaner Production, 339, 2022, 130706.
11. Ahmed N., Vione D., Rivoira L., Carena L., Castiglioni M., Bruzzoniti M.C., *A review on the degradation of pollutants by fenton-like systems based on zero-valent iron and persulfate: effects of reduction potentials, pH, and anions occurring in waste waters*, Molecules, 26, 2021, 4584.
12. Zawadzki P., *Evaluation of TiO<sub>2</sub>/UV; O<sub>3</sub>/UV, and PDS/Vis for improving chlorfenvinphos removal from real municipal treated wastewater effluent*, International Journal of Environmental Science and Technology, 19(8), 2022, s. 1-12.
13. Rayaroth M.P., Marchel M., Boczka G., *Advanced oxidation processes for the removal of mono and polycyclic aromatic hydrocarbons – A review*, Science of The Total Environment, 857(2), 159043, 2023.
14. Cuerda-Correa E.M., Alexandre-Franco M.F., Fernandez-Gonzalez C., *Advanced Oxidation Processes for the removal of antibiotics from water. An Overview*, Water, 12, 2020, 102.
15. Priyadarshini M., Das I., Ghangrekar M.M., Blaney L., *Advanced oxidation processes: Performance, advantages, and scale-up of emerging technologies*, Journal of Environmental Management, 316, 2022, 115295.
16. Zawadzki P., *Trendy w gospodarce wodno-ściekowej w zakresie zaawansowanego odzysku wody ze ścieków*, Ekologia, 101(1), 2022, s. 35-37.

17. Winter L.R., Cooper N.J., Lee B., Patel S.K., Wang L., Elimelech M., *Mining Nontraditional Water Sources for a Distributed Hydrogen Economy*, Environmental Science & Technology, 56(15), 2022, 10577.
18. Zawadzki P., Kończak B., Smoliński A., *Municipal wastewater reclamation: reclaimed water for hydrogen production by electrolysis – a case study*, Measurement, 2023, 112928.
19. Schmidt O., Gambhir A., Staffell I., Hawkes A., Nelson J., Few S., *Future Cost and Performance of Water Electrolysis: An Expert Elicitation Study*, International Journal of Hydrogen Energy, 42(52), 2017, s. 30470-30492.
20. [www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/potable-water-reuse-and-drinking-water](http://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/potable-water-reuse-and-drinking-water) [data dostępu: 03.05.2023].
21. Olańczuk-Neyman K., Bray R., Fudala-Książek S., Jankowska K., Kulbat E., Łuczkiwicz A., Quant B., Sokołowska A., *Wybrane, mikrobiologiczne aspekty dezynfekcji ścieków oczyszczonych*, Forum Eksploatatora, 1(58), 2012, s. 46-53.
22. Gunnerson Ch., Frencz J.A., *Wastewater Management for Coastal Cities*, Springer, Berlin 1996.
23. Hunter C., Perkins J., Tranter J., Gunn J., *Agricultural land-use effects on the indicator bacterial quality of an upland stream in the Derbyshire Peak district in the U.K.*, Water Res., 33, 1999, s. 3577-3586.
24. Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. 2017 poz. 2294).
25. Łukomski A., *Woda przemysłowa, technologiczna, procesowa*, Projektowanie i Konstrukcje Inżynierskie, 4/5, 151/152, 2020, s. 66-71.
26. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2020/741 z dnia 25 maja 2020 r. w sprawie minimalnych wymogów dotyczących ponownego wykorzystania wody.
27. Budzińska K., Jurek A., Szejniuk B., Wroński G., *Skuteczność usuwania zanieczyszczeń bakteriologicznych w procesach oczyszczania ścieków z zastosowaniem stawów biologicznych*, Rocznik Ochrona Środowiska, 13, 2011, s. 1519-1530.
28. Michałkiewicz M., *Mikrobiologia ścieków*, Technologia Wody, 6(62), 2018, s. 58-62.
29. Brown N.J., *Health Hazard Manual: Wastewater Treatment Plant and Sewer Workers – Exposure to chemical hazards and biohazards*, Cornell University Chemical Hazard Information Program, Ithaca, NY 1997.
30. Dymaczewski Z., (red.). *Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków*, PZITS, Poznań 2011.
31. [www.ecoflow.pl/wymagana\\_jakosc\\_wody,pl,pc-30.html](http://www.ecoflow.pl/wymagana_jakosc_wody,pl,pc-30.html) [data dostępu: 03.05.2023].
32. [www.chlodnictwoiklimatyzacja.pl/artykuly/139-wydanie-52009/1104-jakosc-wody-w-ukladach-chlodzenia-cz-1.html](http://www.chlodnictwoiklimatyzacja.pl/artykuly/139-wydanie-52009/1104-jakosc-wody-w-ukladach-chlodzenia-cz-1.html) [data dostępu: 03.05.2023].
33. Kowal A.L., Świdorska-Bróz M., *Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia*, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2007.
34. Kobayashi J., *On geographical relationship between the chemical nature of river water and death rate from apoplexy*, Berichte des Ohara Instituts für landwirtschaftliche Biologie, Okayama Universität, 11, 1957, s. 12-21.
35. Poursafa P., Kelishadi R., Amin M.M., Hashemi M., Amin M., *First report on the association of drinking water hardness and endothelial function in children and adolescents*, Archives of Medical Science, 10(4), 2013, s. 746-751.
36. World Health Organization, *Guidelines for drinking-water quality*, Fourth edition incorporating the first and second addenda, 2022.
37. [www.kotly.pl/zmiekczenie-wody-powoduje-korozje-rur-miedzianych/](http://www.kotly.pl/zmiekczenie-wody-powoduje-korozje-rur-miedzianych/) [data dostępu: 03.05.2023].
38. El Hammoudani Y., Dimane F., *Occurrence and fate of micropollutants during sludge treatment: Case of Al-Hoceima WWTP, Morocco*, Environmental Challenges, 5, 2021, 100321.

39. Komolafe O., Mroziak W., Dolfin J., Acharya K., Vassalle L., Mota C.R., Davenport R., *Occurrence and removal of micropollutants in full-scale aerobic, anaerobic and facultative wastewater treatment plants in Brazil*, Journal of Environmental Management, 287, 2021, 112286.
40. Furen R., Flanagan K., Winston R.J., Tirpak R.A., Dorsey J.D., Viklander M., Blecken G.T., *Occurrence, concentration, and distribution of 38 organic micropollutants in the filter material of 12 stormwater bioretention facilities*, Science of The Total Environment, 846, 2022, 157372.
41. Bhatt P., Bhandari G., Bilal M., *Occurrence, toxicity impacts and mitigation of emerging micropollutants in the aquatic environments: Recent tendencies and perspectives*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 10, 3, 2022, 107598.
42. Itzhari D., Ronen Z., *The Emergence of Antibiotics Resistance Genes, Bacteria, and Micropollutants in Grey Wastewater*, Applied Sciences, 13, 2023, 2322.
43. Graca C.A.L., *Research on Micropollutants in Urban Water*, Water, 15(4), 644, 2023.
44. [www.planet.veolia.com/en/wastewater-recycling-drinking-water-windhoek-namibia](http://www.planet.veolia.com/en/wastewater-recycling-drinking-water-windhoek-namibia) [data dostępu: 03.05.2023].
45. Haarhoff J., Van der Merwe B., *Twenty-five years of wastewater reclamation in Windhoek, Namibia*, Water Science and Technology, 33(10-11), 1996, s. 25-35.
46. [www.environment.ec.europa.eu/topics/water/urban-wastewater\\_en](http://www.environment.ec.europa.eu/topics/water/urban-wastewater_en) [data dostępu: 03.05.2023].
47. [www.schwander.pl/pl/nws/w-tym-roku-ue-wdrozy-rozporzadzenie-umozliwiajace-odzyskanie-wody-ze-sciekow-oczyszczonych-polska-firma-technologiczna-od-lat-opracowuje-takie-rozwiazania](http://www.schwander.pl/pl/nws/w-tym-roku-ue-wdrozy-rozporzadzenie-umozliwiajace-odzyskanie-wody-ze-sciekow-oczyszczonych-polska-firma-technologiczna-od-lat-opracowuje-takie-rozwiazania) [data dostępu: 03.05.2023].
48. Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 15 lipca 2021 r. w sprawie przyjęcia Planu przeciwdziałania skutkom suszy (Dz.U. 2021 poz. 1615).
49. Apolinarski M., Perchuc M., Wąsowski J., *Procesy jednostkowe w technologii wody. Laboratorium*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2008.
50. Kłos M., Tokarczyk J., *Rozwiązania techniczne procesu flotacji ciśnieniowej w uzdatnianiu wód powierzchniowych*, Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód, 2010, s. 397-405.
51. Gumińska J., Kłos M., Markowicz P., *Innowacyjne systemy uzdatniania wody z zastosowaniem procesu flotacji ciśnieniowej – DAF*, Instal, 12, 2015, s. 69-71.
52. Deshmukh A., Boo C., Karanikola V., Lin S., Straub A.P., Tong T., Warsinger D.M., Elimelech M., *Membrane Distillation at the Water-Energy Nexus: Limits, Opportunities, and Challenges*, Energy & Environmental Science, 11(5), 2018, s. 1177-1196.
53. Macedonio F., Curcio E., Drioli E., *Integrated Membrane Systems for Seawater Desalination: Energetic and Exergetic Analysis*, Economic Evaluation Experimental Study. Desalination, 203(1), 2007, s. 260-276.
54. Ghalavand Y., Hatamipour M.S., Rahimi A., *A Review on Energy Consumption of Desalination Processes*, Desalination and Water Treatment, 54(6), 2015, s. 1526-1541.
55. Obotey Ezugbe E., Rathilal S., *Membrane Technologies in Wastewater Treatment: A Review*, Membranes, 10(5), 2020, s. 1-28.
56. Moradihamedani P., *Recent Advances in Dye Removal from Wastewater by Membrane Technology: A Review*, Polymer Bulletin, 79(4), 2022, s. 2603-2631.
57. Nawrocki J., *Uzdatnianie wody. Procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne*, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2010.
58. Deepti, Sinha A., Biswas P., Sarkar S., Bora U., Purkait M.K., *Separation of chloride and sulphate ions from nanofiltration rejected wastewater of steel industry*, Journal of Water Process Engineering, 33, 2020, s. 101-108.
59. Bargeman G., Steensma M., ten Kate A., Westerink J.B., Demmer R.L.M., Bakkenes H., Manuhutu C.F.H., *Nanofiltration as energy-efficient solution for sulfate waste in vacuum salt production*, Desalination, 245(1-3), 2009, s. 460-468.

60. Semiat R., *Water Purification: Materials and Technologies*, [w:] Mahajan S. (red.), *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Oxford: Pergamon Press, Elsevier, 2010, s. 1-4.
61. Demeuse M.T., *Production and applications of hollow fibers*, [w:] Eichhorn S.J. (red.), *Handbook of Textile Fibre Structure*, Woodhead Publishing, 2009, s. 485-499.
62. Bódalo A., Gomez J.L., Gomez E., Leon G., Tejera M., *Reduction of sulphate content in aqueous solutions by reverse osmosis using cellulose acetate membranes*, *Desalination*, 162, 2004, s. 55-60.
63. Kim I.S., Hwang M., Choi C., *Membrane-Based Desalination Technology for Energy Efficiency and Cost Reduction*, [w:] Arafat H. (red.), *Desalination Sustainability*, Elsevier, 2017, s. 31-74.
64. Li F., Wichmann K., Heine W., *Treatment of methanogenic landfill leachate with thin open channel reverse osmosis membrane modules*, *Waste Management*, 29, 2009.
65. Holc D., Pruss A., Michalkiewicz M., Cybulski Z., *Efektywność usuwania związków organicznych podczas oczyszczania wody w procesie filtracji przez biologicznie aktywny filtr węglowy z identyfikacją mikroorganizmów*, *Rocznik Ochrona Środowiska*, 18, 2016, s. 235-246.
66. Lasocka-Gomuła I., Michalkiewicz M., Cybulski Z., Kołaski P., Wysocka A., *Usuwanie związków organicznych podczas filtracji wody przez złoża biologicznie aktywnych filtrów węglowych – badania w skali technicznej*, *Technologia Wody*, 5(61), 2018, s. 8-15.
67. Szewczyk K.W., *Bioreaktory membranowe w ochronie środowiska*, *Wodociągi – Kanalizacja*, 5, 2007, s. 61-63.
68. Bodzek M., *Przegląd możliwości wykorzystania technik membranowych w usuwaniu mikroorganizmów i zanieczyszczeń organicznych ze środowiska wodnego*, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 16, 1, 2013, s. 5-37.
69. Piaskowski K., *Efektywność membranowej oczyszczalni ścieków komunalnych w zmiennych warunkach eksploatacji*, *Ekologia i Technika*, 23(2), 2015, s. 84-91.
70. Duan X., Niu X., Gao J., Waclawek S., Tang L., Dionysiou D.D., *Comparison of sulfate radical with other reactive species*, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 38, 2022, 100867.
71. Rekhate C.V., Srivastava J.K., *Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater – A review*, *Chemical Engineering Journal Advances*, 3, 100031, 2020.
72. Wang J., Zhuan R., *Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview*, *Science of The Total Environment*, 701, 135023, 2020.
73. Wang J., Wans S., *Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism*, *Chemical Engineering Journal*, 401, 126158, 2020.
74. Zawadzki P., *Visible Light-Driven Advanced Oxidation Processes to Remove Emerging Contaminants from Water and Wastewater: a Review*, *Water, Air, & Soil Pollution*, 233, 2022, 374.
75. Zawadzki P., *Persulfate activation by organic compounds: advancements and challenges*, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 37, 2022, 100837.
76. Ma D., Yi H., Lai C., Liu X., Huo X., An Z., Li L., Fu Y., Li B., Zhang M., Qin L., Liu S., Yang L., *Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment*, *Chemosphere*, 275, 2021, 130104.
77. Manna M., Sen S., *Advanced oxidation process: a sustainable technology for treating refractory organic compounds present in industrial wastewater*, *Environmental Science and Pollution Research*, 30, 2023, s. 25477-25505.
78. Ganiyu S.O., Huitle C.A.M., Oturan M.A., *Electrochemical advanced oxidation processes for wastewater treatment: Advances in formation and detection of reactive species and mechanisms*, *Current Opinion in Electrochemistry*, 27, 2021, 100678.



79. Ren Y., Chu Y., Li N., Lai B., Zhang W., Liu C., Li J., *A critical review of environmental remediation via iron-mediated sulfite advanced oxidation processes*, Chemical Engineering Journal, 455(2), 2023, 140859.
80. Sangeetha A., Gandhimathi R., Nidheesh P.V., *Treatment of stabilized landfill leachate using pyrite-activated persulfate oxidation process*, Process Safety and Environmental Protection, 171, 2023, s. 413-422.
81. Zawadzki P., *Decolorisation of Methylene Blue with Sodium Persulfate Activated with Visible Light in the Presence of Glucose and Sucrose*, Water, Air and Soil Pollution, 230, 12, 2019.
82. Zawadzki P., Deska M., *Degradation Efficiency and Kinetics Analysis of an Advanced Oxidation Process Utilizing Ozone, Hydrogen Peroxide and Persulfate to Degrade the Dye Rhodamine B*, Catalysts, 974, 11, 8, 2021.
83. Zawadzki P., Deska M., *Decolorization of methylene blue in the advanced oxidation processes with sulfate and hydroxyl radicals*, Przemysł Chemiczny, 100(3), 2021, s. 286-288.
84. Zawadzki P., *Comparative Studies of Rhodamine B Decolorization in the Combined Process Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Visible Light/Ultrasound*, Desalination and Water Treatment, 213, 2021, s. 269-278.
85. Zawadzki P., *Persulfates to degrade a mixture of dyes (rhodamine B, methylene blue) in the presence of glucose and visible light*, Desalination and Water Treatment, 284, 2023, s. 278-287.
86. Zawadzki P., *TiO<sub>2</sub> Modified with Organic Acids for the Decomposition of Chlorfenvinphos under the Influence of Visible Light: Activity, Performance, Adsorption, and Kinetics*, Materials, 13(2), 289, 2020.
87. Zawadzki P., *Elimination of chlorfenvinphos from treated municipal wastewater in advanced oxidation processes*, Przemysł Chemiczny, 100(3), 2021, s. 275-277.

## Odnowa wody ze ścieków – korzyści, wyzwania, rozwiązania

### Streszczenie

W obliczu światowego wyzwania jakim jest pogłębiający się światowy kryzys wodny, uzasadnione jest poszukiwanie nowych źródeł wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Do niezagospodarowanych źródeł wody należą, m.in. ścieki, które mogą stanowić interesujące źródło wody przeznaczonej do spożycia, jak również źródło wody o jakości wód do celów procesowych (woda technologiczna). W ostatnich latach problem z dostępem do czystej wody, jak również surowe regulacje prawne w gospodarce ściekowej spowodował, że obiekty komunalne i przemysłowe w Polsce i na świecie coraz częściej decydują się na implementację dodatkowych metod podczyszczania ścieków – trzeciego i czwartego stopnia oczyszczania. Procesy odzysku wody ze ścieków mają na celu eliminację zawiesiny, ładunku zanieczyszczeń organicznych oraz eliminację zagrożenia mikrobiologicznego. Z uwagi na stale pojawiające się w środowisku nowe grupy zanieczyszczeń, w tym m.in. tzw. mikrozanieczyszczenia, jak na przykład np. mikroplastiki, substancje hormonalne, narkotyki, mogące przedostawać się wraz z niedokładnie oczyszczonymi ściekami do wód będących źródłem zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi, jedną z proponowanych metod odzysku wody są procesy zaawansowanego utleniania. W niniejszej pracy zaprezentowano, z jakimi wyzwaniami prawdopodobnie będą musiały zmierzyć się przedsiębiorstwa wodociągowe, które w przyszłości zechcą wdrożyć w swoich obiektach procesy odnowy ścieków. Omówiono również spodziewane korzyści związane z implementacją procesów doczyszczania ścieków, a także zaproponowano metody odnowy wody ze ścieków, z uwzględnieniem procesów zaawansowanego utleniania. Przedstawiono wyniki badań prowadzone w Głównym Instytucie Górnictwa w kierunku doczyszczania ścieków komunalnych i ścieków barwnych w procesach zaawansowanego utleniania prowadzonych w obecności promieniowania widzialnego jako odnawialnego źródła energii.

Słowa kluczowe: odnowa wody, oczyszczalnia ścieków, zaawansowane utlenianie, mikrozanieczyszczenia

## **Wastewater reclamation – benefits, challenges, solutions**

### Abstract

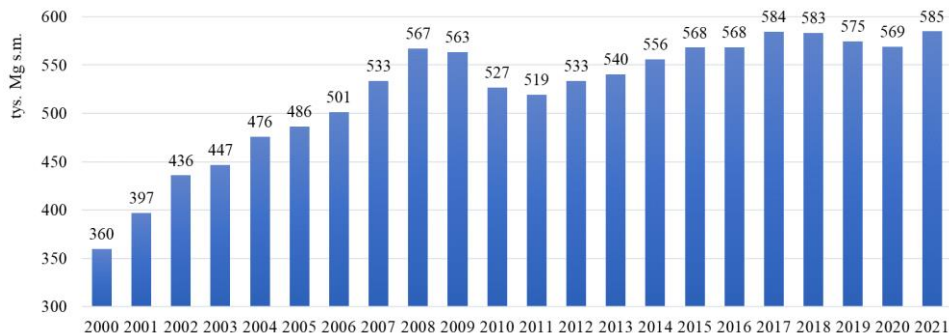
With the global challenge of a widening global water crisis, the search for new sources of drinking water is justified. Undeveloped water sources include, among others, wastewater, which can be an attractive source of drinking water as well as a source of water with a high quality for industrial processes (technological water). In recent years, the problem with access to clean water, as well as strict legal regulations in wastewater management has led municipal and industrial facilities in Poland and around the world increasingly decided to implement additional methods of wastewater pretreatment – tertiary and quaternary treatment. Wastewater recovery processes aim to remove suspended solids, organic pollutant loads and eliminate microbiological hazards. Due to new groups of pollutants constantly appearing in the environment, in particular so-called micropollutants, e.g. microplastics, hormonal substances, drugs, which can enter with inadequately treated wastewater into the public drinking water supply, one of the proposed water recovery methods is advanced oxidation processes. This paper presents what challenges are likely to be faced by water supply companies that would like to implement wastewater recovery processes at their plants. The expected benefits associated with the implementation of wastewater treatment processes are also discussed, and methods for wastewater renewal, including advanced oxidation processes, are proposed. The results of research conducted at the Central Mining Institute towards the treatment of municipal wastewater and colored wastewater by advanced oxidation processes carried out in the presence of visible radiation as a renewable energy source are reported. Keywords: water reclamation, wastewater treatment plant, advanced oxidation, micropollutants

## Osady ściekowe – wczoraj, dziś, jutro...

### 1. Wprowadzenie

Do nieuniknionych efektów eksploatacji komunalnych oczyszczalni ścieków należą osady ściekowe, które powstają na różnych etapach oczyszczania. Stosownie do technologii oczyszczania wyróżnia się osady wstępne, osady wtórne (osady recykulowane, osady nadmierne), osady zmieszane i osady chemiczne. Osady ściekowe z przydomowych oczyszczalni zaliczone są do nieczystości ciekłych [1, 2]. Pomimo, że objętość powstających osadów ściekowych stanowi zaledwie 1% objętości oczyszczanych ścieków, to przeróbka i ostateczne ich zagospodarowanie tworzą do 50% ogólnych kosztów oczyszczalni [3].

Ilość komunalnych osadów ściekowych wymagających unieszkodliwienia i zagospodarowania w ciągu dwóch dekad XXI wieku wzrosła w kraju o ponad 60%. Największy wzrost w latach 2001-2008 (rys. 1) był konsekwencją rozwoju sieci wodociągowych i kanalizacyjnych oraz zwiększenia przepustowości oczyszczalni ścieków [4]. Prognozowane wówczas według [5] dla 2015 roku wytworzenie 642 tys. Mg s.m. osadów ściekowych może być uznane za przeszacowaną wartość, ale jest to spowodowane brakiem spójności danych o wytwarzaniu i zagospodarowaniu osadów ściekowych według Głównego Urzędu Statystycznego i sprawozdań z wykonania Krajowego Programu Oczyszczania Ścieków Komunalnych [6].



Rysunek 1. Ilości osadów ściekowych wytworzonych w Polsce, opracowanie własne na podstawie [5, 6]

Prognozuje się, że z powodu budowy nowych oczyszczalni ścieków, rozbudowy i modernizacji istniejących, w tym stosowania pogłębionego usuwania biogenów, a także rozwoju społeczno-gospodarczego Polski ilość osadów ściekowych będzie nadal wzrastała [7]. W Krajowym Planie Gospodarki Odpadami 2028 [6] założono utrzymanie trendu wzrostu (ok. 3,5%-2,8% rocznie) i przyjęto, że w 2028 roku ilość osadów ściekowych wyniesie 888 tys. Mg s.m., a po uwzględnieniu zawartości suchej masy na poziomie 20% będzie ich około 4 440 tys. Mg.

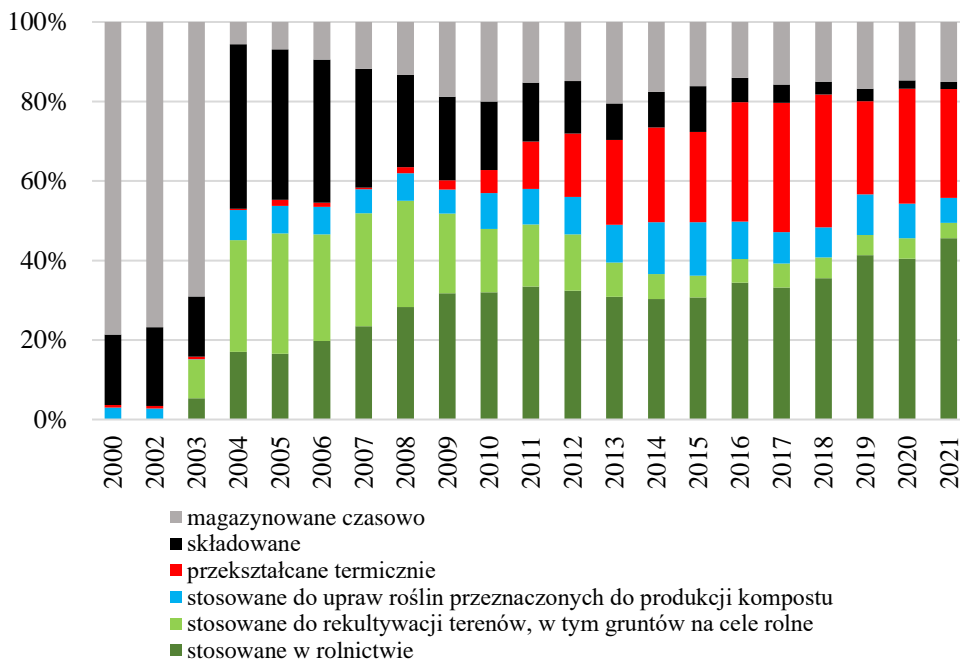
<sup>1</sup> jlatosin@tu.kielce.pl, Katedra Geotechniki i Gospodarki Odpadami, Wydział Inżynierii Środowiska, Geodezji i Energetyki Odnawialnej, Politechnika Świętokrzyska, www.wiśgie.pl.

Jednak dyskusyjne pozostaje prognozowanie tempa wzrostu ilości osadów ściekowych wymagających zagospodarowania. Szczególnie, że prowadzone badania nad zmianami technologii oczyszczania ścieków i przeróbki osadów ściekowych, mają na celu minimalizowanie ilości osadów wraz z redukcją zapotrzebowania na energię [7-11]. Jednocześnie według [12] 675 aglomeracji nie spełnia standardów dyrektywy 91/271/EWG dotyczącej oczyszczania ścieków komunalnych [13], której nowelizacja zakłada objęcie wymogami aglomeracje poniżej 2000 RLM [14]. Trend wzrastającej ilości powstających komunalnych osadów ściekowych jest również łatwo zauważalny w Unii Europejskiej [15].

Celem pracy jest przedstawienie zmian występujących w pierwszych dwóch dekadach XXI wieku w zagospodarowaniu komunalnych osadów ściekowych oraz przykładów ich innowacyjnego wykorzystania.

## 2. Regulacje prawne o zagospodarowaniu osadów ściekowych

W ostatnim dwudziestolecu procentowy udział masowy poszczególnych metod unieszkodliwiania i zagospodarowania osadów ściekowych ewoluował od dominującego składowania do jego ograniczenia na rzecz przekształcania termicznego oraz stosowania ich w rolnictwie (rys. 2). Do kluczowych czynników będących motorem zmian w gospodarce osadami ściekowymi należą przepisy. Normatywy prawne podążają za zmianami stanu wiedzy, rozwojem technicznym, technologicznym oraz analitycznym, w tym badania próbek środowiskowych.



Rysunek 2. Unieszkodliwianie i zagospodarowanie osadów ściekowych w Polsce w latach 2000-2021, opracowanie własne na podstawie [16, 17]

Określona w ustawie o odpadach [18], zgodna z tzw. ramową dyrektywą w sprawie odpadów [19], hierarchia postępowania z odpadami obejmuje również działania dotyczące komunalnych osadów ściekowych:

- zapobiegnie powstawaniu osadów – poddawanie osadów procesom przeróbki pierwotnej, tj. dezintegracja, stabilizacja, higienizacja i odwodnienie lub działania zmierzające do utraty statusu odpadu, tak aby osady były wykorzystane jako nawozy organiczne;
- recykling osadów – recykling organiczny, w tym kompostowanie osadów z innymi odpadami w celu uzyskania materiału po procesie kompostowania stosowanego w celach nawozowych oraz recykling mineralny z odzyskiem fosforu;
- odzysk osadów – bezpośrednio na powierzchni ziemi, odzysk w kompostowniach, biogazowniach lub cementowniach, w tym odzysk energii przez spalanie;
- unieszkodliwianie osadów – termicznie przekształcanie w spalarniach lub współspalarniach bez odzysku energetycznego lub składowanie pod warunkiem, że osady ściekowe zostały poddane przetworzeniu oraz spełniają wymogi określone w rozporządzeniu Ministra Gospodarki w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach (tab. 1) [20].

Tabela 1. Kryteria dopuszczania odpadu o kodzie 19 08 05 (tj. ustabilizowane komunalne osady ściekowe) do składowania na składowisku odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne

Parametr	Wartość graniczna
Ogólny węgiel organiczny (TOC)	5% suchej masy
Strata przy prażeniu (LOI)	8% suchej masy
Ciepło spalania	Maksimum 6 MJ/kg suchej masy

Źródło: [20].

Ustawa o odpadach określa również warunki odzysku komunalnych osadów ściekowych podczas ich stosowania [18]:

- w rolnictwie obejmującym uprawę wszystkich płodów rolnych wprowadzanych do obrotu handlowego oraz uprawy przeznaczone do produkcji pasz;
- do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu;
- do uprawy roślin nieprzeznaczonych do spożycia i do produkcji pasz;
- do rekultywacji terenów, w tym gruntów na cele rolne;
- przy dostosowaniu gruntów do określonych potrzeb wynikających z planów gospodarki odpadami, planów zagospodarowania przestrzennego lub decyzji o warunkach zabudowy i zagospodarowania terenu.

Zgodnie z ustawą [18] stosowanie komunalnych osadów ściekowych jest możliwe, jeśli są ustabilizowane oraz odpowiednio przygotowane do celu i sposobu ich stosowania. Odpowiednie przygotowanie może być realizowane przez poddanie osadów ściekowych obróbce biologicznej, chemicznej, termicznej lub procesowi, który spowoduje obniżenie podatności osadów ściekowych na zagniwanie i eliminuje zagrożenie dla środowiska lub życia i zdrowia ludzi.

Na poziomie unijnym gospodarkę osadami ściekowymi w zakresie rolniczego i przyrodniczego wykorzystania reguluje Dyrektywa Rady 86/278/EWG w sprawie ochrony środowiska w szczególności gleby, w przypadku wykorzystania osadów ściekowych w rolnictwie [21]. Natomiast na poziomie krajowym ten aspekt określa rozporządzenie

Ministra Środowiska w sprawie komunalnych osadów ściekowych [22]. Warunkiem stosowania komunalnych osadów ściekowych jest przestrzeganie [22]:

- dopuszczalnych zawartości metali ciężkich oraz bakterii z rodzaju *Salmonella* i żywych jaj pasożytów jelitowych *Ascaris* sp., *Trichuris* sp., *Toxocara* sp. w osadach;
- dopuszczalnych ilości metali ciężkich w wierzchniej warstwie gruntu, na którym osady mają być stosowane;
- minimalnej wartości pH gleby na terenach użytkowanych rolniczo, na których osady mają być stosowane;
- dopuszczalnej dawki osadów w ciągu roku na jednostkę powierzchni gruntu.

Odnutowania wymaga fakt, że od 15 stycznia 2026 r. przed stosowaniem osadów ściekowych na gruntach konieczne będzie poddanie osadów jednemu z procesów [22]:

- beztlenowego, jeżeli w jego wyniku zawartość substancji organicznej w osadach zostanie zredukowana o co najmniej 38% lub był prowadzony w temperaturze powyżej 34°C przez co najmniej 12 dni;
- tlenowego, jeżeli był prowadzony przez co najmniej 25 dni, przy czym do tego okresu wlicza się czas, w jakim zachodziły procesy w części tlenowej reaktora biologicznego;
- tlenowego, jeżeli był prowadzony przez co najmniej 10 dni w temperaturze powyżej 40°C;
- chemicznego, z wykorzystaniem wapna w dawce co najmniej 0,25 kg wapna na 1 kg s.m. osadów ściekowych;
- humifikacji, przez leżakowanie osadu co najmniej 90 dni lub suszenie powodujące dezaktywację biologiczną przy wilgotności osadu poniżej 30%.

Ponadto kwestie prawne zagospodarowania komunalnych osadów ściekowych reguluje m.in.:

- rozporządzenie Ministra Rozwoju z dnia 21 stycznia 2016 roku w sprawie wymagań dotyczących prowadzenia procesu termicznego przekształcania odpadów oraz sposobów postępowania z odpadami powstałymi w wyniku tego procesu [23];
- rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 20 stycznia 2015 roku w sprawie procesu odzysku R10 [24];
- rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 30 kwietnia 2013 roku w sprawie składowisk odpadów [25];
- ustawa z dnia 10 lipca 2007 r. o nawozach i nawożeniu [26].

### 3. Właściwości komunalnych osadów ściekowych

Osady ściekowe charakteryzuje duża zmienność właściwości nawet w obrębie tej samej oczyszczalni w różnym czasie. Jest to konsekwencją składu ścieków, ciągu technologicznego oczyszczania ścieków, pory roku i sposobu przeróbki osadów.

Zawartość suchej masy w osadach ściekowych może wahać się od 9 do 79%, a wartość odczynu pH od 6,4 do 12,5 [27]. Przyjmuje się, że zawartość substancji organicznych w osadach źle ustabilizowanych mieści się w przedziale 75-85% s.m., natomiast w osadach właściwie ustabilizowanych 30-50% s.m. [28].

Osady ściekowe mogą być źródłem mikroorganizmów chorobotwórczych i pasożytów. Współcześnie znane i poprawnie stosowane metody higienizacji osadów pozwalają na skuteczne rozwiązanie kwestii bezpieczeństwa sanitarnego, tym samym nie ograniczają metod ostatecznego ich zagospodarowania.

Osady ściekowe zawierają cenne składniki nawozowe niezbędne do prawidłowego wzrostu roślin (tab. 2). Jednocześnie stanowią potencjalne źródło substancji niepożądanych, tj.: metale ciężkie, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), polichlorowane bifenyle (PCB), dioksyny i furany (PCDDs/PCDFs) (tab. 3 i 4).

Tabela 2. Właściwości nawozowe osadów ściekowych

	Rodzaj osadu		
	Wstępny	Wtórny	Przefermentowany
Azot ogólny, % N s.m.	2,0-70	1,5-50	0,5-3,5
Fosfor ogólny, % P s.m.	0,4-3,0	0,9-1,5	0,8-2,6
Potas, % K s.m.	0,1-0,7	0,1-0,8	0,1-0,3

Źródło: [29].

Tabela 3. Stężenia metali ciężkich w osadach ściekowych

Metal	Stężenie metalu [mg/kg s.m.]
Zn	249,9-5351,0
Cu	7,5-583,3
Pb	16,2-427,1
Cd	0,4-16,7
Ni	1,3-83,5
Cr	12,3-2759,8

Źródło: [30].

Tabela 4. Wybrane zanieczyszczenia organiczne w osadach ściekowych

Zanieczyszczenia organiczne	Jednostka	Wartość	Źródło
Benzo(a)piren	ng/g	17,9-1475,5	31
PCDDs/PCDFs	ng I-TEQ/kg	2,26-1 270	32
ΣWWA	μg/kg	261,6-1 1236,3	33
PCB	ngTEQ/g	4,1-18,0	34

Sumaryczne stężenia metali ciężkich w osadach ściekowych nie są miarą ich negatywnego wpływu na środowisko gruntowo-wodne. Forma chemiczna metali ciężkich determinuje ich mobilność do wód i roślin. Metale ciężkie obecne w osadach ściekowych występują w formie: metali przyswajalnych i związanych z węglanami, metali związanych z amorficznymi tlenkami żelaza i manganu (tj. frakcje mobilne), metaloorganicznej i siarczkowej oraz metali związanych z krzemianami (tj. frakcje niemobilne) [30]. Według [30] udział frakcji mobilnych metali ciężkich w osadach ściekowych jest niewielki. Uwzględnienie frakcji metali ciężkich powinno wejść do kanonu normatywów regulujących przyrodnicze i rolnicze wykorzystanie osadów ściekowych. Wówczas osady ściekowe mogłyby być efektywniej wykorzystane w aspekcie bezpieczeństwa środowiskowego oraz gospodarki surowcowej zgodnej z ideą gospodarki o obiegu zamkniętym.

W osadach ściekowych stwierdzano także farmaceutyki, szczególnie leki przeciwbólowe, przeciwgorączkowe oraz antybiotyki [31, 35]. Według Gawlika i in. [31] stężenia

w osadach ściekowych były notowane odpowiednio: ibuprofen 0,2-108,2 ng/g s.m., naproksen 0,2-9,0 ng/g s.m., diklofenak 1,3-429,1 ng/g s.m. i ketoprofen 0,3-8,6 ng/g s.m. Najbardziej zanieczyszczone farmaceutykami są osady wtórne, a mniej osady wstępne, stabilizowane tlenowo, składowane, kompostowane i stabilizowane beztlenowo [35].

W ostatniej dekadzie uwaga badaczy zwrócona jest na mikroplastiki, to jest trwałe tworzywa syntetyczne o wielkości poniżej 5 mm. Mikroplastiki występują w różnych formach morfologicznych, np. w postaci kulek, fragmentów folii lub włókien [36]. Wyróżnia się dwa źródła pochodzenia mikroplastiku [37]. Do pierwszego należy celowa produkcja tzw. mikroplastików pierwotnych, które stosowane są w kosmetykach i produktach higieny osobistej [38]. Drugie źródło, tzw. mikroplastiki wtórne, powstają w efekcie degradacji tworzyw syntetycznych o większych wymiarach narażonych na działanie wody, wiatru i światła słonecznego [39]. Zarówno pierwotne, jak i wtórne mikroplastiki, przedostają się do środowiska z gospodarstw domowych, działalności przemysłowej i rolniczej, transportu oraz oczyszczalni ścieków [40]. Mikroplastiki mogą być pobierane przez organizmy żywe, a przenoszone przez łańcuch pokarmowy mogą stwarzać potencjalne ryzyko dla zdrowia człowieka [41], min. są odpowiedzialne za wzrost chorób immunologicznych lub neurodegeneracyjnych [42]. Mikroplastiki mogą być wektorami hydrofobowych zanieczyszczeń organicznych, tj. PCBs, WWA, a także metali: nikiel, cynk, kadm i ołów [43-45]. Pomimo, że oczyszczanie ścieków powoduje usunięcie do 99,9% mikroplastiku to jednocześnie przyczynia się do koncentracji tego zanieczyszczenia w osadach ściekowych [39-40, 46, tabela 5]. W osadach ściekowych najczęściej występują: polietylen, polipropylen, polichlorek winylu i polistyren [47].

Tabela. 5. Stężenia mikroplastików (MP) w osadach ściekowych, opracowanie własne na podstawie 48-52; <sup>a</sup> – MP/L; <sup>b</sup> – MP/kg s.m.; <sup>c</sup> – MP/kg

Wielkość oczyszczalni, RLM	Rodzaj oczyszczanych ścieków	Stężenie MP w ściekach dopływających	Rodzaj osadów	Przeróbka osadów	Stężenie MP w osadach ściekowych
2 000 000	SK	73,1 <sup>a</sup>	W	Sur.	203 <sup>a</sup>
200 000	SK	85,9 <sup>a</sup>	W	P+Od.+Susz.	32 000 <sup>b</sup>
10 000	SB	57,6+/-12,4 <sup>a</sup>	W	Sur.	23 000+/-4200 <sup>b</sup>
			Z	P	170 900+/-28700 <sup>b</sup>
1 300 000	SB	31,1+/-6,7 <sup>a</sup>	W	Sur.	14 900+/-6300 <sup>c</sup>
			W	Sur.	4 400+/-2800 <sup>c</sup>
67 700	SK	29,85 <sup>a</sup>	W	Zg.+ Od.	14 895 <sup>c</sup>
235 711	SK	16,45 <sup>a</sup>	W	Zg.+Od.	9 655 <sup>c</sup>
245 200	SK	13,87 <sup>a</sup>	Z	Zg+ P + Od.	13 200 <sup>c</sup>
410 000	SB	210,16 <sup>a</sup>	Z	Sur.	1 979 740 <sup>b</sup>

SK – Ścieki komunalne; SB – Ścieki bytowe; Sur. – surowe; P – przefermentowane; Z – zmieszane; W – wtórne; Zg. – zagęszczone; Od. – odwodnione; Susz. – suszone

Mikroplastiki wpływają na właściwości osadów ściekowych. Li i inni [53] wykazali, że efektywność adsorpcji metali ciężkich przez mikroplastiki obecne w osadach ściekowych jest w następująca: Pb > Cd > Zn > Cu > Co > Ni. Należy podkreślić, że kadm to jeden z najbardziej toksycznych metali. W środowisku alkalicznym ulega wytrąceniu do form słabo rozpuszczalnych węglanów i fosforanów, a w glebach kwaśnych występuje w formie łatwo przyswajalnej przez rośliny. W organizmie ludzkim kadm ulega biokumulacji przez okres nawet 20-30 lat [30].



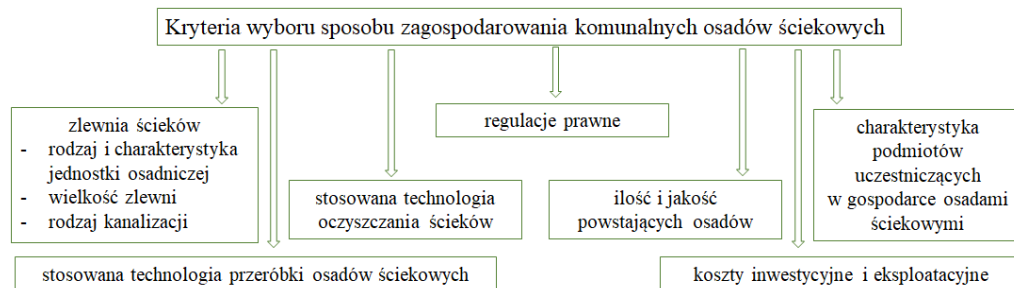
Mikroplastiki w zależności od stężenia i rodzaju wpływają również na produkcję metanu i wodoru podczas fermentacji osadów ściekowych [54-55]. Według Zhang i in. [56] produkcja metanu nie uległa zmianie w przypadku niskiego stężenia (0,2 g/L) polistyrenu, podczas gdy wyższe stężenie (0,25 g/L) może zmniejszyć jego produkcję ok. o 20%. Obecności politereftalan etylenu (PET) hamuje hydrolizę, kwasogenezę i aceto-genezę [57].

Uoginte i inni [58] wykazali sezonową zmienność stężenia mikroplastiku: wiosną – 91,1 ±8 MP/g, latem – 68,2 ±6 MP/g, jesienią – 61,9 ±5 MP/g, zimą – 76,8 ±7 MP/g. W kontekście rolniczego wykorzystania osadów ściekowych nie jest obojętne, że najwyższe stężenie przypada na okres wiosenny związany z intensyfikacją prac polowych.

Przeprowadzone w 2017 roku przez Norwegian Institute for Water Research badanie mikroplastików w środowisku europejskim wykazało powszechne ich występowanie w osadach ściekowych. Jednocześnie oszacowano, że rocznie około 63 000-430 000 ton mikroplastiku trafia na europejskie grunty rolne w wyniku recyklingu przetworzonych osadów ściekowych [59].

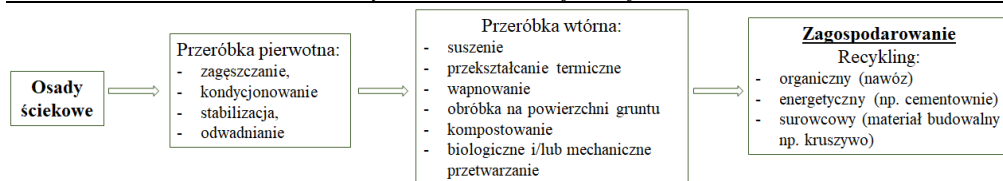
#### 4. Zagospodarowanie osadów ściekowych

Wybór metody zagospodarowania komunalnych osadów ściekowych nie jest łatwym zadaniem, ponieważ zależy od licznych kryteriów (rysunek 3) i wymaga każdorazowo indywidualnej analizy techniczno-ekonomicznej.



Rysunek 3. Wybór sposobu zagospodarowania osadów ściekowych – kryteria, opracowanie własne na podstawie [5, 6, 12, 30]

Końcowe zagospodarowanie osadów ściekowych ogranicza się do recyklingu (rys. 4). Recykling energetyczny związany jest ze spalaniem osadów w spalarniach (monospalarniach, współspalarniach) oraz pozyskiwaniem biogazu, podczas stabilizacji osadów w wydzielonych komorach fermentacyjnych. W Polsce rozwój monospalarni był największy w latach 2005-2012, czego efektem jest 11 instalacji zlokalizowanych głównie w oczyszczalniach ścieków obsługujących duże aglomeracje miejskie (np. Kraków, Łódź, Szczecin, Warszawa). Do oczyszczalni ścieków oczyszczających ścieki z aglomeracji wysoko uprzemysłowionych wraz ze ściekami bytowymi dopływają ścieki przemysłowe, które są źródłem wysokich ładunków metali ciężkich negatywnie wpływających na jakość osadów ściekowych [4, 6, 60].



Rysunek 4. Etapy przeróbki oraz kierunki końcowego zagospodarowania komunalnych osadów ściekowych, opracowanie własne na podstawie [7, 61]

Odmienna sytuacja jest w przypadku małych i średnich oczyszczalni ścieków, gdzie preferowaną metodą zagospodarowania jest recykling organiczny. Recykling organiczny ma na celu odzysk związków biogenych. Ze względu na ilości wytwarzanych osadów oraz ich właściwości jest wykluczony w dużych oczyszczalniach ścieków.

Niezbędnym i niezastępowalnym składnikiem biogenym gwarantującym wzrost i rozwój wszystkich żywych organizmów jest fosfor. Od 2017 roku został uznany przez Komisję Europejską za surowiec krytyczny, ponieważ jego dostępność w Unii Europejskiej jest deficytowa, a światowa produkcja jest ograniczona do kilku krajów. Fosfor wykorzystywany jest głównie do produkcji nawozów, która opiera się na wydobyciu fosforytów. Większość światowych zasobów fosforytów jest w Maroku, a w Unii Europejskiej nie znajdują się znaczące złoża tego surowca [62-63].

Fosfor w ściekach komunalnych pochodzi z funkcji fizjologicznych człowieka (30-50%), proszków i detergentów (50-70%) oraz przemysłu (2-20%). W ściekach występuje w postaci rozpuszczonej i w formie zawiesin organicznych [63]. Fosfor może być odzyskiwany za równo ze ścieków, osadów ściekowych, jak i popiołów po spaleniu osadów (tab. 7). Efektem badań nad odzyskiem fosforu, prowadzonych od przełomu XX i XXI w., jest szeroki wachlarz metod o zróżnicowanej efektywności (tab. 8).

Tabela 7. Potencjał odzysku fosforu z oczyszczalni ścieków

Miejsce	Stężenie fosforu	Forma fosforu	Potencjał odzysku
Ścieki – odpływ z oczyszczalni	< 0,5 mg/L	Rozpuszczony	45-55%
Ciecz osadowa	20 – 100 mg/L	Rozpuszczony	45-50%
Odwodnione osady ściekowe	10 g/kg s.m.	Biologicznie/chemicznie związany	50-60%
Popiół z osadów ściekowych	64 g/kg s.m.	Chemicznie związany	ok. 90%

Źródło: [62].

Zawartość fosforu w europejskich osadach ściekowych mogłaby obecnie zastąpić około 15% fosforanów importowanych do Unii Europejskiej. Według szacunków, UE-27 mogłaby potencjalnie odzyskiwać rocznie od 6 900 do 63 000 ton fosforu z osadów ściekowych. Jest to równowartość 0,6-6% całkowitej ilości nawozów fosforowych zużytych przez rolnictwo Unii Europejskiej w 2018 roku [64].

Dotychczasowy brak w Polsce przykładów odzysku fosforu w pełnej skali technicznej odchodzi do przeszłości. Powyższe zmiany związane są z oczyszczalnią ścieków w Cielczy, gdzie w wyniku modernizacji powstaje instalacja do odzysku fosforu z odcieków z przefermentowanych osadów [65].

Tabela 8. Przykładowe metody odzysku fosforu z osadów ściekowych

Proces/Technologia	Odzysk	Uwagi	Źródło
Heatphos	87%	Ogrzewanie w 70°C przez 1 godzinę; uwalnianie i wytrącanie polifosforanów po dodaniu CaCl <sub>2</sub>	66
Proces termochemiczny	>95%	Źródłem chloru jest MgCl <sub>2</sub> lub CaCl <sub>2</sub> ; usuwanie metali ciężkich	67
Niskociśnieniowe mokre utlenienie i nanofiltracja	54%	Redukcja emisji gazów cieplarnianych	68
Proces biologiczny ( <i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> )	57%	Długi czas procesu – 27 dni; dawkowanie siarki zwiększa wydajność	69
Sorpcja na modyfikowanej ziemi okrzemkowej	86%	Efekt zależy od odczynu pH i czasu kontaktu; możliwa regeneracja sorbentu	70

W wielu przypadkach, zarówno w przeszłości, jak i aktualnie, brak społecznej akceptacji dla przyrodniczego wykorzystania osadów ściekowych jest podyktowany ich zapachem. Odpowiedzią na uciążliwość odorową osadów i ich pylenie, które stanowi zagrożenie związane z powstawaniem bioaerozoli, może być kapsulacja. Kapsulacja osadów ściekowych w nośniku hydrożelowym zabezpiecza kapsułki przed uszkodzeniami mechanicznymi, a otrzymany granulaty o jednorodnej strukturze i średnicy 1,3÷2 mm może być także łatwo transportowany i magazynowany [71].

Intensywne rolnictwo konwencjonalne wymaga stosowania na szeroką skalę pestycydów, których główną wadą jest toksyczny wpływ na organizm człowieka oraz możliwość kumulacji w glebie. Alternatywą dla pestycydów są preparaty przygotowane na bazie mikroorganizmów, które nie kumulują się w środowisku i nie wykazują antagonistycznego oddziaływania w stosunku do mikrobioty glebowej oraz organizmów ludzi i zwierząt. Dużym zainteresowaniem cieszą się preparaty zawierające szczepy bakterii *Bacillus thuringiensis*. Działanie bakterii opiera się na produkcji toksycznych białek, które selektywnie zwalczają owady, a nie działają negatywnie na inne organizmy [72]. Biopreparaty zawierające spory *Bacillus thuringiensis* już w 2006 roku stanowiły 75% światowego rynku biologicznych środków ochrony roślin [73]. Zhuang i inni [74] potwierdzili możliwość wykorzystania osadów ściekowych jako podłoża do namnażania bakterii. Stosowanie osadów pozwala na zmniejszenie kosztów produkcji bioinsektycydów. Jednak głównym ograniczeniem wykorzystania osadów ściekowych w produkcji mikrobiologicznych środków ochrony roślin jest obecność w nich metali ciężkich, gdyż nieodpowiednie stężenie może hamować wzrost i rozwój pożądaných bakterii [72].

Metodą zagospodarowania osadów ściekowych, której zastosowanie nie jest ograniczone ich charakterystyką chemiczną, np. stężeniami metali ciężkich, czy mikroplastiku jest produkcja materiałów budowlanych. Literatura przedmiotu dostarcza licznych przykładów otrzymywania cegieł, kruszyw, bloczków betonowych, dachówek z dodatkiem komunalnych osadów ściekowych (tab. 9) [75-83].

Tabela 9. Przykłady wykorzystania osadów ściekowych do zestawu surowcowego materiałów budowlanych

Rodzaj materiału budowlanego	Charakterystyka osadów ściekowych	Udział osadów ściekowych w produkcie, % s.m.	Spoiva i dodatki	Udział spoiva w produkcie, % s.m.	Wytrzymałość, MPa
Bloczki betonowe	Osady odwodnione	5,0	Popiół lotny	28,6/26,4/26,	23,7
		6,5	Żużel	43/39,4/34,0	36,9
		7,8	Cement	6,0/6,0/6,0	14,8

Zaprawa cementowa	Osady ściekowe o wilgotności 97,5%	0,32	Popiół lotny ze spalania węgla	10	1-14
Cegła	Osady ściekowe wysuszone	10,0 20,0 30,0 40,0	-	-	8,9 5,4 3,1 2,0

Źródło: opracowanie własne na podstawie 79-81.

Jednak materia organiczna wprowadzona z osadami ściekowymi do zestawu surowcowego negatywnie wpływa na skurczliwość, spęcznienie oraz porowatość cegieł. Według [81] w zestawie surowcowym możliwy jest dodatek osadów ściekowych do 20% udziału masowego w przeliczeniu na suchą masę bez istotnych zmian cech użytkowych cegły. Udziału osadów ściekowych powyżej 30% s.m. autorzy nie zalecają, z powodu pogorszenia jakości powierzchni cegieł i zwiększonej ich kruchości [81].

Badania Jordana z zespołem [82] wykazały, że dodatek osadu ściekowego do 10% suchej masy do gliny w produkcji dachówki wpływa istotnie na nasiąkliwość spieku ceramicznego, która wzrasta ze wzrostem udziału osadów. Wzrost udziału osadów ściekowych w mieszance surowcowej spowodował także spadek wytrzymałości na zgniatanie. Tym samym dodatek osadów pogorszył cechy użytkowe dachówki.

Balgaranova i inni [83] badając cegły z dodatkiem komunalnych osadów ściekowych stwierdzili, że wprowadzenie osadów w ilości powyżej 10% masy powoduje słabe spieczenie spieku. Wobec tego do mieszanki surowcowej dodano dodatkowo odpady z koksowni: kwaśną smołę – zebraną z różnych części koksowni, osady koksownicze – osady z wodnej kondensacji bezpośredniego chłodzenia gazów koksowniczych, odpadowe polimery. W tym przypadku masa każdego z dodatków nie powinna przekraczać 10%, ponieważ zwiększa się wilgotność i skurczliwość suszenia cegły. Autorzy [83] stwierdzili, że osady ściekowe wraz z odpadami z koksowni w łącznej ilości do 10% stanowią korzystny dodatek do gliny ze złoża o niskiej wilgotności.

Przykładem sposobu wykorzystania osadów ściekowych w produkcji materiałów budowlanych, gdzie wszystkie ww. ograniczenia nie występują to produkcja kruszywa lekkiego typu keramzytu. Wyniki badań potwierdziły, że dodatek osadów ściekowych korzystnie wpływa na właściwości kruszywa. Odgazowanie substancji organicznej wprowadzonej z osadami ściekowymi do zestawu surowcowego spowodowało pożądany wzrost porowatości całkowitej przy jednoczesnym spadku gęstości pozornej kruszywa [84].

## 5. Podsumowanie

Gospodarka osadami ściekowymi, w tym ich zagospodarowanie są złożonym zagadnieniem, które jest determinowane nie tylko czynnikami ekonomicznymi lecz także technologicznymi. Metody zagospodarowania komunalnych osadów ściekowych ewoluują. Jednocześnie nie funkcjonuje jeden idealny sposób zagospodarowania komunalnych osadów ściekowych. W przyszłości powinny nastąpić zmiany w przepisach dotyczących osadów ściekowych, tak aby obowiązywał wymóg monitorowania obecności mikroplastiku oraz form metali ciężkich. Gospodarka o obiegu zamkniętym wymaga działań wielokierunkowych, opierających się na wykorzystaniu miejsc stycznych w różnych obszarach gospodarki, tym samym stanowi potencjał dla innowacyjnego wykorzystania osadów ściekowych.

## Literatura

1. Prawo wodne z dnia 20 lipca 2017r., Dz. U. poz 1566, z późn. zm.
2. Ustawa z dnia 13 września 1996r o utrzymaniu czystości i porządku w gminach, Dz. U. Nr 132 poz. 622 z późn. zm.
3. Turunen V., Sorvari J., Mikoła A., *A decision support tool for selecting the optimal sewage sludge treatment*, Chemosphere, 193, 2018, s. 521-529.
4. Krajowy Plan Gospodarki Odpadami 2022. M.P.16.88.784. z dnia 1.07.2016, Warszawa.
5. Krajowy Plan Gospodarki Odpadami, M.P.03.11.159 z dnia 28.02.2003, Warszawa.
6. Krajowy Plan Gospodarki Odpadami 2028, M.P.702. 96 z dnia 12.06.2023, Warszawa.
7. Strategia postępowania z komunalnymi osadami ściekowymi na lata 2019-2022, Ministerstwo Środowiska, 18 listopada 2018.
8. Ferrentino R., Langone M., Fiori L., Andreottola G., *Full-scale sewage sludge reduction technologies: a review with a focus on energy consumption*, Water, 15, 615, 2023, s. 1-20.
9. Ferrentino R., Langone M., Andreottola G., *Sludge reduction by an anaerobic sidestream reactor process: A full scale application*, Environmental Challenges, 2, 100016, 2021, s. 1-8.
10. Velho V.F., Foladori P., Andreottola G., Costa R.H.R., *Anaerobic side-stream reactor for excess sludge reduction: 5-year management of a full-scale plant*, Journal of Environmental Management, 177, 2016, s. 223-230.
11. Corsino S.F., Carabillò M., Cosenza A., De Marines F. Di Trapani D., Traina F., Torregrossa M., Viviani G., *Insights on mechanisms of excess sludge minimization in an oxic-settling-anaerobic process under different operating conditions and plant configurations*, Chemosphere, 312, 2023, 137090.
12. VI Aktualizacja Krajowego Programu Oczyszczania Ścieków Komunalnych, Ministerstwo Infrastruktury, Państwowe Gospodarstwo Wodne, Wody Polskie, Warszawa, marzec 2022.
13. Dyrektywa Rady 91/271/EWG z dnia 21 maja 1991 r. dotycząca oczyszczania ścieków komunalnych.
14. Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council concerning urban wastewater treatment, European Commission, 2022/0345.
15. <https://ec.europa.eu/eurostat> [data dostępu: 26.05.2023].
16. *Ochrona Środowiska 2005*, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2005, Zakład Wydawnictw Statystycznych.
17. <https://bdl.stat.gov.pl/bdl/dane/podgrup/wymiary> [data dostępu: 22.05.2023]
18. Ustawa o odpadach z dnia 14 grudnia 2012r., Dz. U. poz. 21, z późn. zm.
19. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE z dnia 19 listopada 2008 r. w sprawie odpadów.
20. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach, Dz.U. poz.1277.
21. Dyrektywa Rady 86/278/EWG z dnia 12 czerwca 1986 r. w sprawie ochrony środowiska w szczególności gleby, w przypadku wykorzystania osadów ściekowych w rolnictwie. Dz. Urz. WE L 181 z 4 lipca 1986 r.
22. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie stosowania komunalnych osadów ściekowych, Dz.U. poz. 257, z późn. zm.
23. Rozporządzenie Ministra Rozwoju z dnia 21 stycznia 2016 r. w sprawie wymagań dotyczących prowadzenia procesu termicznego przekształcania odpadów oraz sposobów postępowania z odpadami powstałymi w wyniku tego procesu, Dz. U. poz. 108.
24. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 20 stycznia 2015 r. w sprawie procesu odzysku R10, Dz. U. poz. 132.
25. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 30 kwietnia 2013 r. w sprawie składowisk odpadów, Dz. U. poz. 1902.

26. Ustawa z dnia 10 lipca 2007 r. o nawozach i nawożeniu, Dz. U. z 2021 r. poz. 76 oraz z 2022 r. poz. 1370 i 2364.
27. Sosulski T., *Osady ściekowe – właściwości i przyrodnicze wykorzystanie*, [w:] Łabętowicz J., Stępień W. (red.), *Nawozy z odpadów jako źródło składników pokarmowych w nawożeniu roślin uprawnych. Rolnicze wykorzystanie odpadów i produktów ubocznych jako ogniwo gospodarki obiegu zamkniętego*, Wydawnictwo SGGW & Fundacja „Pro Civis”, Warszawa–Kielce 2020, s. 97-116.
28. Suchy M., *Ograniczenia w stosowaniu osadów ściekowych*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 3(1-2), 2000, s. 119-129.
29. Środa K., Kijo-Kleczkowska A., Otwinowski H., *Termiczne unieszkodliwianie osadów ściekowych*, Inżynieria Ekologiczna, 28, 2012, s. 67-81.
30. Gawdzik J., *Mobilność wybranych metali ciężkich w osadach ściekowych*, Politechnika Świętokrzyska, M 44, 2013.
31. Gawlik B., Tavazzi S., Gans O., Loos R., Umlauf G., Comero S., Locoro G., Cristache C., *Results of a Pan-European Snapshot of randomly taken sewage sludge sample*, Proceedings of workshop DG ENV DG JRC, 12.06.2012.
32. Rappe C., Bergék S., Fiedler H., Cooper K., *PCDD and PCDF contamination in catfish feed from Arkansas, USA*, Chemosphere, 36, 1998, s. 2705-2720.
33. Oleszczuk P., *Changes of polycyclic aromatic hydrocarbons during composting of sewage sludges with chosen physico-chemical properties and PAHs content*, Chemosphere, 67, 2007, s. 582-591.
34. Urbaniak M., Serwecińska L., Baran A., Giebułtowicz J., *Pozostałości zanieczyszczeń w komunalnych osadach ściekowych: stężenia, ekotoksyczność i ocena ryzyka dla środowiska glebowego*, Znaczenie ekotoksykologii, bioindykacji, biodegradacji w identyfikacji i rozwiązywaniu problemów środowiskowych w dobie antropocenu i zmiany klimatu od skali molekularnej obrazowej, Krajowa Konferencja EkoBio Tox, Księga abstraktów, Wydawnictwo UŁ, Łódź 19-21.04.2023, s. 191-192.
35. Martin J., Santos L., Aparicio I., Alonso E., *Pharmaceutically active compounds in sludge stabilization treatment: anaerobic, and aerobic digestion, wastewater stabilization ponds and composting*, Science of the Total Environment, 503-504, 2015, s. 97-104.
36. Klimkowicz-Pawlas A., *Środowiskowe i zdrowotne skutki zanieczyszczenia gleb oraz metody przeciwdziałania*, Studia i raporty IUNG-PIB, 66(20), 2021, s. 91-116.
37. Gatidou G., Arvaniti O.S., Stasinakis A.S., *Review on the occurrence and fate of microplastics in sewage treatment plants*, Journal of Hazardous Materials, 367, 2019, s. 504-512.
38. Lv X., Dong Q., Zuo Z., Liu Y., Huang X., Wu W.-M., *Microplastics in a municipal wastewater treatment plant: Fate, dynamic distribution, removal efficiencies, and control strategies*, Journal of Cleaner Production, 225, 2019, s. 579-586.
39. Ngo P.L., Pramanik B.K., Shah K., Rajeev R., *Pathway, classification and removal efficiency of microplastics in wastewater treatment plants*, Environmental Pollution, 255(2), 2019, 113326.
40. Hatinoğlu M.D., Sanin F.D., *Sewage sludge as a source of microplastics in the environment: A review of occurrence and fate during sludge treatment*, Journal of Environmental Management, 295, 2021, 113028.
41. He D., Luo Y., Lu S., Liu M., Song Y., Lei L., *Microplastics in soils: analytical methods, pollution characteristics and ecological risk*, Trends in Analytical Chemistry, 109, 2018, s. 163-172.
42. Kirstein I.V., Kirmizi S., Wichels A., Garin-Fernandez A., Erler R., Löder M., Gerdt G., *Dangerous hitchhikers? Evidence for potentially pathogenic Vibrio spp. on microplastic particles*, Marine Environmental Research, 120, 2016, s. 1-8.

43. Guo J.J., Huang X.P., Xiang L., Wang Y.Z., Li Y.W., Li H., Cai Q.Y., mo C.H., Wong M.H., *Source, migration and toxicology of microplastics in soil*, Environmental International, 137, 2020, 105263.
44. De-la-Torre G.E., *Microplastics: an emerging threat to food security and human health*, Journal of Science Technology, 57(5), 2020, s. 1601-1608.
45. He A., Li X., Ai Y., Li X., Li X., Zhang Y., Gao Y., Liu B., Zhang X., Zhang M., Peng L., Zhou M., Yu H., *Potentially toxic metals and risk to children's health in a coal mining city: an investigation of soil and dust levels, bioaccessibility and blood lead levels*, Environmental International, 141, 2020, 15788.
46. Carr S.A., Liu J., Tesoro A.G., *Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants*, Water Research, 91, 2016, s. 174-182.
47. Zhang B., Yang X., Chen L., Chao J., Teng J., Wang Q., *Microplastics in soils: a review of possible sources, analytical methods and ecological impacts*, Journal of Chemistry Technology and Biotechnology, 95, 2020, s. 2052-2068.
48. Vardar S., Onay T. T., Demirel B., Kideys A. E., *Evaluation of microplastics removal efficiency at a wastewater treatment plant discharging to the Sea of Marmara*, Environmental Pollution, 289, 2021, 117862.
49. Lares M, Ncibi M.C., Sillanpää M., Sillanpää M., *Occurrence, identification and removal of microplastic particles and fibers in conventional activated sludge process and advanced MBR technology*, Water Research, 133, 2018, s. 236-246.
50. Gies E.A., LeNoble J.L, Noël M., Etemadifar A., Bishay F., Hall E.R., Ross P.S., *Retention of microplastics in a major secondary wastewater treatment plant in Vancouver, Canada*, Marine Pollution Bulletin, 133, 2018, s. 553-561.
51. Lee H., Kim Y., *Treatment characteristics of microplastics at biological sewage treatment facilities in Korea*, Marine Pollution Bulletin, 137, 2018, s. 1-8.
52. Cunsolo S., Williams J., Hale M., Read D.S., Couceiro F., *Optimising sample preparation for FTIR-based microplastic analysis in wastewater and sludge samples: multiple digestions*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 413, 2021, s. 3789-3799.
53. Li X., Mei Q., Chen L., Zhang H., Dong B., Dai X., He C., Zhou J., *Enhancement in adsorption potential of microplastics in sewage sludge for metal pollutants after the wastewater treatment process*, Water Research, 157, 2019, s. 228-237.
54. Wei W., Huang Q.S., Sun J., Wang J.Y., Wu S.L., Ni B.J., *Polyvinyl Chloride Microplastics Affect Methane Production from the Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge through Leaching Toxic Bisphenol-A*, Environmental Science and Technology, 53, 2019, s. 2509-2517.
55. Wei W., Hao Q., Chen Z., Bao T., Ni B.J., *Polystyrene nanoplastics reshape the anaerobic granular sludge for recovering methane from wastewater*, Water Research, 182, 2020, 116041.
56. Zhang J., Zhao M., Li C., Miao H., Huang Z., Dai X., Ruan W., *Evaluation the impact of polystyrene micro and nanoplastics on the methane generation by anaerobic digestion*, Ecotoxicology and Environmental Safety, 205, 2020, 111095.
57. Wei W., Zhang Y.T., Huang Q.S., Ni B.J., *Polyethylene terephthalate microplastics affect hydrogen production from alkaline anaerobic fermentation of waste activated sludge through altering viability and activity of anaerobic microorganisms*, Water Research, 163, 2019, 114881.
58. Uogintė I., Pleskytė S., Pauraitė J., Lujanienė G., *Seasonal variation and complex analysis of microplastic distribution in different WWTP treatment stages in Lithuania*, Environmental Monitoring and Assessment, 194, 2022, 829.
59. Norwegian Institute for Water Research, *Impacts of Microplastic in agrosystems and Stream Environments*, <https://www.niva.no/en>, [data dostępu: 22.05.2023].

60. Latosińska J., *Modyfikacja popiołu z komunalnych osadów ściekowych poprzez zeolityzację*. Wybrane zagadnienia, M110, Politechnika Świętokrzyska, Kielce 2019.
61. Wójtowicz W., Jędrzejewski C., Bieniowski M., Darul H., *Modelowe rozwiązania w gospodarce osadowej*, Izba Gospodarcza-Wodociągi Polskie, 2013, s. 498.
62. Kasprzyk M., Gajewska M., Molendowska S., *Możliwości odzysku fosforu z odcieków, osadów ściekowych i popiołów po termicznym przekształceniu osadów ściekowych*, Inżynieria Ekologiczna, 18, 2017, s. 65-78.
63. Klaczyński E., *Fosfor w środowisku, jego znaczenie i możliwości odzysku z osadów ściekowych*, Forum Eksploatatora, 2015, s. 35-41.
64. Study to support the Impact Assessment of the Urban Waste water Treatment Directive, final report, 2022, EU.
65. <https://samorzad.pap.pl/klub-samorzadowy/jarocin/kategoria/aktualnosci/jarocin-pionierska-inwestycja-na-oczyszczalni> [data dostępu: 22.05.2023].
66. Kuroda A, Takiguchi N, Gotanda T, Nomura K., Kato J., Ikeda T., Ohtake H., *A simple method to release polyphosphate from activated sludge for phosphorus reuse and recycling*, Biotechnology and Bioengineering, 78, 2002, s. 333-338.
67. Adam C., Peplinski B., Michaelis M., Kley G., Simon F.-G., *Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery*, Waste Management, 29, 3, 2009, s. 1122-1128.
68. Blöcher C., Niewersch C., Melin T., *Phosphorus recovery from sewage sludge with a hybrid process of low pressure wet oxidation and nanofiltration*, Water Research, 46, 2012, s. 6101-6610.
69. Lee Y., Sethurajan M., van de Vossenberg J., Meers E., van Hullebusch ED., *Recovery of phosphorus from municipal wastewater treatment sludge through bioleaching using Acidithiobacillus thiooxidans*, Journal of Environmental Management, 270, 2020, 110818.
70. Li S., Zeng W., Ren Z., Jia Z., Wu G., Peng Y., *Performance difference of hydrated phosphophilic metal oxides in modifying diatomite and recovering phosphorus from wastewater*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 623, 2021, 126763.
71. Kończak B., *Optymalizacja procesu kapsulkowania osadów ściekowych*, Inżynieria Ekologiczna, 18, 2017, s. 168-174.
72. Gęsička A., Henschke A., Barańska Z., Wolna-Maruwka A., *Bacillus Thuringiensis – Nowy potencjał aplikacyjny*, Postępy Mikrobiologii, 59, 2021, s. 357-366.
73. Konecka E., Kaznowski A., Baranek J., *Wykorzystanie bakterii Bacillus thuringiensis*, Postępy Mikrobiologii, 50, 2021, s. 303-311.
74. Zhuang L., Zhou S., Wang Y., Liu Z., Xu R., *Cost-effective production of Bacillus thuringiensis biopesticides by solid-state fermentation using wastewater sludge: Effects of heavy metals*, Bioresource Technology, 102, 2011, s. 4820-4826.
75. Mao H., Zhang Y., Wang H., Ciu K., Yu L., Tan T., *Recycling sewage sludge into ceramic materials: A review*, Environmental Chemistry Letters, 21, 2023, s. 1669-1672.
76. Feitosa M.C.A., Ferreira S.R.M., Delgado J.M.P.Q., Silva F.A.N., Oliveira J.T.R., Oliveira P.E.S., Azevedo A., *Use of sewage sludge for the substitution of fine aggregates for concrete*, Journal of Composites Science, 7, 2023, s. 1-11.
77. Souza M.M., Anjos M.A.S., Sá M.V.V.A., Souza N.S.L., *Developing and classifying lightweight aggregates from sewage sludge and rice husk ash*, Case Studies in Construction Materials, 12, 2020, s. 1-13.
78. Zho W., Yang F., Zhu R., Dai G., Wang W., Wang W., Guo X., Jian J., Wang Z., *Mechanism analysis of pore structure and crystalline phase of thermal insulation brick with high municipal sewage sludge content*, Construction and Building Materials, 263, 2020, s. 1-13.



79. Yang J., Shi Y., Yang X., Liang M., Li Y., Li Y., Ye N., *Durability of autoclaved construction materials of sewage sludge–cement–fly ash–furnace slag*, Construction and Building Materials, 48, 2013, s. 398-405.
80. Hamood, A., Khatib, J.M., Williams C., *The effectiveness of using raw sewage sludge (RSS) as a water replacement in cement mortar mixes containing unprocessed fly ash (u-FA)*, Construction and Building Materials, 147, 2017, s. 27-34.
81. Liew A.G., Idris A., Wong C.H.K., Samad A.A., Noor M.J.M.M., Baki A.M., *Incorporation of sewage sludge in clay brick and its characterization*, Waste Management and Research, 22, 2004, s. 226-233.
82. Jordán M. M., Almendro-Candel M.B., Romero M., Rincón J. M., *Application of sewage sludge in the manufacturing of ceramic tile bodies*, Applied Clay Science, 30, 2005, s. 219-224.
83. Balgaranova J., Petkov A., Pavlova L. Alexandrova E., *Utilisation of waste from the coke-chemical production and sewage sludge as additives in the brick-clay*, Water, Air and Soil Pollution, 150, 2003, s. 103-110.
84. Latosińska J., Żygadło M., Czapik P., *The Influence of Sewage Sludge Content and Sintering Temperature on Selected Properties of Lightweight Expanded Clay Aggregate*, Materials, 14(12), 2021, 3363.

## Osady ściekowe – wczoraj, dziś, jutro...

### Streszczenie

Postępowanie z osadami jest globalnym problemem, szczególnie że zwiększającej się przepustowości oczyszczalni ścieków oraz stosowaniu zawansowanych technologii oczyszczania towarzyszy wzrost ilości wytwarzanych osadów. W ostatnich dwóch dekadach XXI wieku postępowanie z osadami znacząco ewoluowało. W 2021 roku najczęstszymi sposobami postępowania z osadami było zastosowanie w rolnictwie do uprawy roślin nieprzeznaczonych do spożycia i pasz, zastosowanie do produkcji kompostu oraz poddanie termicznemu przekształceniu. Podczas gdy w 2002 roku do kluczowych sposobów unieszkodliwiania osadów należało deponowanie ich na składowiskach, a termicznie przekształcanych osadów było poniżej 1% s.m. wytworzonej ogólnej ilości. Motorem zmian, zgodnych z zasadami gospodarki o obiegu zamkniętym, było dążenie do wyeliminowania marnotrawstwa substancji odżywczych i energii zawartej w odpadach. Pokłosiem powyższego było wydanie Rozporządzenia Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 roku w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach. Objęcie składowania osadów restrykcjami było konsekwencją ich właściwości. W pracy przedstawiono metody mające na celu wykorzystanie osadów ściekowych, m.in. do odzysku fosforu, produkcji materiałów budowlanych.

Słowa kluczowe: osady ściekowe, fosfor, kruszywo, cegła, odzysk

## Sewage sludge – yesterday, today, tomorrow...

### Abstract

The utilization of sewage sludge is a global problem, mainly because the growth of the throughput of wastewater treatment plants and the use of advanced technologies of treatment are accompanied by the increase of the sludge produced. In the last two decades of the 21<sup>st</sup> Century, the management of sludge significantly evolved. In 2021 the most common methods of sewage utilization were the usage in agriculture for growing fodder and plants not intended for consumption, the production of compost as well as the thermal treatment. In 2002 the most popular method of the naturalization of sludge was the deposit in landfills, while the thermal treatment of sludge was below 1% d.m. of the total amount produced. The motive force of the changes, consistent with the rules of the circular economy, was the pursuit of the elimination of the wastage of nutrients and energy contained in wastes. The aftermath of the above mentioned was the publication of the Regulation of the Minister of Economy of the 16th July 2015 on the admission of wastes for landfilling. The restrictions concerning landfilling of sludge were the consequence of its properties. The paper presents the methods, which aim to utilize raw sewage sludge, among others to produce phosphorus and building materials.

Keywords: sewage sludge, phosphorus, aggregate, brick, recycling

# Ocena możliwości zastosowania biowęgla z osadów ściekowych do usuwania wybranych barwników z roztworów wodnych

## 1. Wstęp

Rozwój cywilizacyjny, ekstensywna urbanizacja i postępująca industrializacja przyczyniły się w ostatnich latach do znacznego wzrostu ilości odpadów przemysłowych, w tym toksycznych zanieczyszczeń przemysłu farbiarskiego. W 2021 roku, globalny rynek barwników i pigmentów oszacowano na kwotę 33,2 miliarda dolarów. W kontekście polskim, rynek ten jest wart szacunkowo 200-250 milionów złotych rocznie. Zgodnie z raportem firmy Ceresana, rynek pigmentów w Europie wynosił około 2,5 miliarda euro [1].

Polska gospodarka wykorzystuje ponad 100 tysięcy różnych barwników, a roczna produkcja przekracza 70 tysięcy ton. Niestety, około 15% tych barwników trafia do ścieków [2].

Ścieki zawierające barwniki charakteryzują się mocnym zabarwieniem, zawierają różnorodnie trwałe zanieczyszczenia [3]. Te cechy sprawiają, że trudno usunąć barwniki ze ścieków za pomocą standardowych metod oczyszczania ścieków. Barwniki są chemicznie stabilne i odporne na biodegradację, co oznacza, że nie rozkładają się łatwo pod wpływem bakterii i innych mikroorganizmów używanych w oczyszczalniach ścieków do rozkładu zanieczyszczeń [4].

## 2. Barwniki

Barwniki to związki chemiczne wybiórczo absorbujące promieniowanie elektromagnetyczne w zakresie widzialnym. Barwa tych związków wynika z obecności w ich cząsteczkach podstawników zwanych chromoforami (grupy karbonylowe, nitrozowe, nitrowe, azowe), które selektywnie absorbują promieniowanie elektromagnetyczne w zakresie widzialnym oraz podstawników zwanych auksochromami (grupy aminowe, hydroksylowe, sulfonowe, karboksylowe), nadających barwnikom powinowactwo do materiałów barwionych [5, 6]. Barwniki, z powodu swej szerokiej różnorodności możemy sklasyfikować na dwa sposoby. Na podstawie struktury chemicznej, barwniki można podzielić na:

- barwniki karbocykliczne: barwniki azowe, nitrowe, antrachinonowe;
- barwniki heterocykliczne: barwniki ksantenowe, akrydynowe, indygooidowe [7].

Ta klasyfikacja chemiczna barwników jest stosowana przy przedstawianiu, porównywaniu ich budowy i właściwości [5]. Drugą częściej stosowaną jest klasyfikacja techniczna barwników. Zgodnie z tą klasyfikacją wyróżnić można następujące klasy barwników:

- barwniki kwasowe – sole kwasów organicznych lub fenole, w roztworach wodnych ulegają dysocjacji tworząc barwne aniony;

---

<sup>1</sup> dominikkijek@gmail.com, Studenckie Koło Naukowe Wodociągów i Kanalizacji „Hydros”, Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska.

<sup>2</sup> j.kujawska@pollub.pl, Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska.

- barwniki zasadowe – sole zasad organicznych, w roztworach wodnych dysocjują tworząc barwne kationy;
- barwniki reaktywne – są to sole organicznych kwasów i zasad rozpuszczalne w wodzie. Posiadają one w swojej budowie łatwo rozrywające się aktywne wiązania lub aktywne atomy/grupy odrywające się podczas barwienia;
- barwniki bezpośrednie – będące solami organicznych kwasów sulfonowych w roztworach wodnych dysocjują tworząc barwne aniony posiadające zdolność asocjacji [5].

### 3. Źródła barwników w ściekach przemysłowych i charakterystyka ścieków zawierających barwniki

Barwniki są kluczowymi źródłami przemysłowych zanieczyszczeń, wśród których znaleźć możemy błękit metylenowy (MB – *methylene blue*), rodaminę B (RhB – *rhodamine B*), oranż metylowy (MO – *methyl orange*), czerwień Kongo (CR – *Congo red*), fiolet dyspersyjny (DV – *disp violet*), czerwień metylową (MR – *methyl red*), czy fiolet krystaliczny (CV – *crystal violet*). Wywodzą się one z różnorodnych sektorów przemysłu, jak przemysł tekstylny, kosmetyczny, skórzaný, spożywczy, farmaceutyczny, produkcji farb i lakierów, branży celulozowo-papierniczej [3].

W farbiarstwie, barwniki uwalniają się z kąpeli barwiącej, nazywanej jednostką farbiarską. To, co po nich zostaje, to ogromne ilości zanieczyszczeń – każdego roku do ścieków trafia od 200 tysięcy do 250 tysięcy ton soli. Nie wszystkie barwniki są w pełni wykorzystywane – wyczerpanie z kąpeli barwiącej wynosi od 10 do 60 procent. Wśród nich znajdują się barwniki reaktywne, takie jak na przykład Reactive Red 120, które są wykorzystywane w 10 do 50 procent. Barwniki kadziowe, takie jak barwniki indygooidowe czy antrachinonowe, są wykorzystywane w 5 do 20 procent. Z kolei barwniki siarkowe są wykorzystywane w 10 do 40 procent [8].

Z racji swojej fotochemicznej stabilności w temperaturze pokojowej, barwniki mogą stanowić wyzwanie dla standardowych systemów oczyszczania ścieków przemysłowych. Są związkami polarnymi, które nie ulegają biodegradacji przy zmiennym pH czy zróżnicowanych warunkach redoks. Na przykład anilina, która jest pierwszym znanym syntetycznym barwnikiem, łatwo rozkłada się w warunkach tlenowych, ale jest wyjątkowo stabilna w środowisku beztlenowym.

Składające się głównie z grup benzenowych, barwniki cechują się odpornością, charakterem ksenobiotycznym, toksycznym i mutagennym [9]. Mogą one być źródłem prekursorów dla toksycznych związków, na przykład dioksyn, które powstają jako produkty uboczne syntezy różnych substancji, w tym chlorobenzenów, chlorofenoli, polichloru winylu, chlorobifenyli, pigmentów, barwników oraz farb drukarskich. Niektóre grupy funkcyjne, takie jak chlorki (halogeny), amidy, aminy, siarczki i metale, mogą nasilać ich toksyczność i mutagenność na różnych poziomach troficznych [10].

Trwałość barwników jest ściśle związana z ich reaktywnością. Zwiększa się ona wraz z liczbą i rodzajami podstawników, zwykle halogenów, grup nitrowych, sulfonowych i alkilowych [11]. Podstawniki w pozycjach orto i para dodatkowo zwiększają potencjał rakotwórczy. W skrajnych sytuacjach barwniki azowe mogą prowadzić do uszkodzenia DNA, które może skutkować mutacjami i nowotworem, a czasami nawet śmiertelnymi skutkami [12]. Znane barwniki azowe tj. azodisalicylan, prekursor 4-fenylenodiaminy; Direct Black 38, prekursor benzydyny, benzydyna i jej pochodne, a także większość anilin tj. 4-chloroanilina, 2-nitroanilina, 4-fenylenodiamina, 4,4-dimetylenodianilina,

dimetyloaminy, nitrozoaminy itp. powodują nowotwory u ludzi i zwierząt [8]. W tabeli 1 opisano ekotoksykologiczne skutki wybranych barwników na organizmy żywe.

Tabela 1. Klasyfikacja, przykłady, zastosowania, rozpuszczalność w wodzie i działanie ekotoksykologiczne barwników

Typ barwników	Przykład barwników	Zastosowanie barwników	Efekt ekotoksykologiczny
Barwniki kwasowe	Acid yellow 36, Acid orange 7, Acid blue 83, Acid blue 7	Przemysł tekstylny, skórzany, farmaceutyczny; nylon, wełna, jedwab i modyfikowane akryle	Wymioty, nudności, biegunka, rakotwórcze i mutagenne działanie
Barwniki zasadowe	Błękit metylenowy, Basic red, rodamina, basic yellow	Papier, poliakrylonitryl modyfikowany nylonem, modyfikowane poliestry	Szkodliwy wpływ na florę i faunę
Barwniki bezpośrednie	Kongo red, Direct red 28, Direct black 38	Produkty kolorowania papieru	Działa toksycznie na organizmy wodne zwierzęta i rośliny; rakotwórczy; mutageny, powoduje zapalenie skóry

Źródło : [13]

## 4. Metody oczyszczania barwników

Na rysunku 1 zaprezentowano rozmaite technologie stosowane do oczyszczania ścieków z barwników. W technologii oczyszczania ścieków stosuje się różne metody, które mogą obejmować procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne. Celem tych technologii jest usunięcie barwników i innych zanieczyszczeń ze ścieków, co może przyczynić się do poprawy jakości wody i zminimalizowania wpływu zanieczyszczeń na środowisko naturalne. Te metody mogą obejmować koagulację, flokulację, adsorpcję, utlenianie chemiczne, redukcję chemiczną, fotokatalizę, biodegradację i inne procesy, które mogą być efektywne w usuwaniu barwników z ścieków. Część z tych metod można stosować samodzielnie, ale często są one stosowane razem, aby osiągnąć optymalne rezultaty.

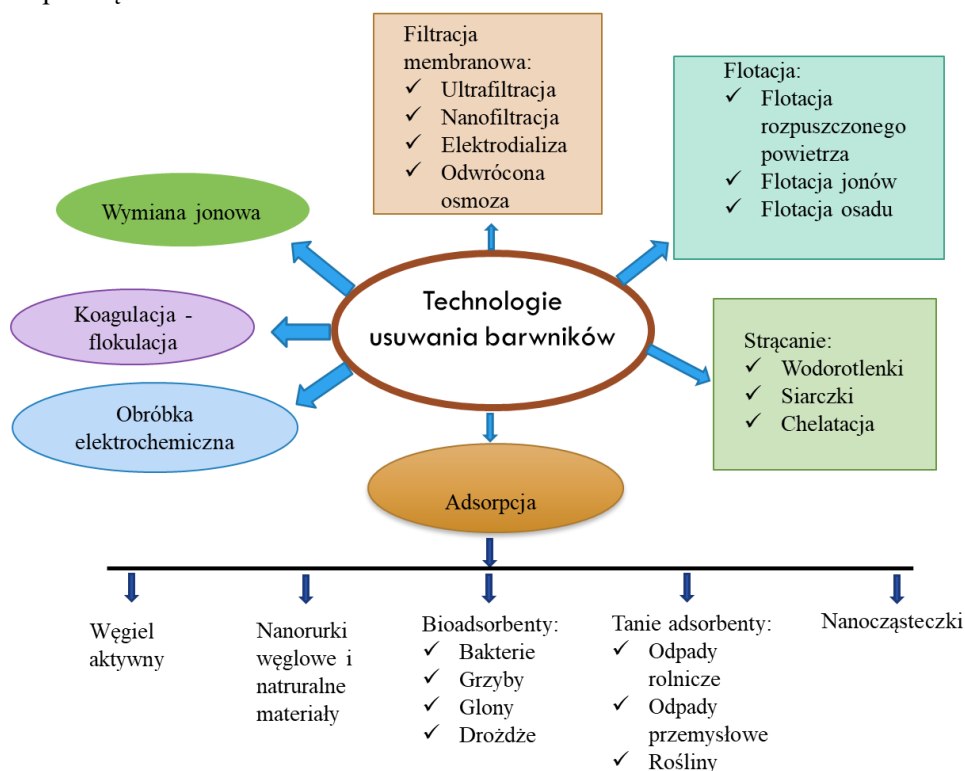
### 4.1. Chemiczne strącanie

To metoda oczyszczania ścieków, która polega na dodawaniu związków chemicznych takich jak: wodorotlenki, węglany i siarczki, które reagują z zanieczyszczeniami obecnymi w ściekach, tworząc łatwopadające osady [15]. Proces strącania obejmuje następujące etapy:

- dodanie odpowiednich związków chemicznych do roztworów zawierających zanieczyszczenia;
- powstanie osadu po oddziaływaniu cząsteczki barwnika;
- osadzanie zawiesiny;
- oddzielenie osadów.

Najczęściej stosowaną metodą strącania chemicznego do usuwania barwników jest strącanie wodorotlenków [16]. Vimonses i wsp. (2010) usuwał barwniki Kongo ze ścieków przez połączenie reakcji fizykochemicznej adsorpcji z wymianą jonową i strącaniem. Po samym procesie strącania odnotowano 70% całkowitego usunięcia barwnika [17]. Tan i wsp. (2020) użyli koagulantów: wodorotlenku glinu, chlorku magnezu do oczyszczania ścieków zawierających barwniki. Wykazali, że chlorek magnezu usuwa 90% barwnika ze ścieków przy pH 11 i dawce 4 g  $MgCl_2/l$ . Chlorek magnezu okazał się bardziej skuteczny w usuwaniu reaktywnego barwnika niż wodorotlenek glinu (III). Przy stosowaniu

wodorotlenku glinu usunięto 80% barwnika ze ścieków [18]. Zaletą tej metody jest dostosowanie rodzaju używanych związków chemicznych i warunków procesu do rodzaju oczyszczanych ścieków. Wadą tej metody jest konieczność zagospodarowania powstających osadów oraz wysokie koszty konserwacji urządzeń, w których prowadzone jest współstrącanie.



Rysunek 1. Ogólny schemat procesów odbarwiania różnymi metodami obróbki, opracowanie własne na podstawie [14]

## 4.2. Kompleksowanie

Kompleksowanie to skuteczna metoda oczyszczania ścieków zawierających barwniki, ponieważ pozwala na wiązanie cząsteczek barwników z innymi cząsteczkami, tworząc stabilne struktury, które można łatwo usunąć z roztworu. Związki kompleksowe powstają pomiędzy barwnikami a specyficznymi jonami (Cu, Fe), które mogą tworzyć stabilne struktury z barwnikami. Przykładem może być użycie chelatów do tworzenia kompleksów z barwnikami metalicznymi. Kompleksy te są na tyle duże, że mogą być łatwo oddzielone od reszty roztworu, na przykład przez sedymentację, filtrację lub inną technikę oddzielania. Istnieją doniesienia, że barwnik hydrofobowy można usunąć z wody poprzez reakcję tworzenia kompleksu inkluzyjnego [19]. Hisada i wsp. (2019) opisał mechanizm usuwania barwnika Basic Orange 2 (BO2) przez reakcję kompleksowania z kwasem poli- $\gamma$ -glutaminowym (PGA) w różnych zakresach pH. Adsorpcja i kompleksacja/wytrącanie występowało w zakresie pH 4-5 i powstały organiczne kompleksy soli karboksylanu amonu [20]. Gdy pH było większe niż 6, kompleksacja/strącanie było znacznie tłumione ze względu na neutralny charakter barwnika i dominację adsorpcji van der

Waalsa i oddziaływania hydrofobowego. Usunięto 99,5% barwnika z badanego roztworu, przy pH = 5. Wadą tej metody są koszty odczynników oraz fakt, że metoda ma zastosowanie głównie laboratoryjne.

### **4.3. Wymiana jonowa**

Wymiana jonowa to proces oparty na wykorzystaniu żywic jonowymiennych, które silnie oddziałują z grupami funkcyjnymi obecnymi w barwnikach, dzięki czemu można skutecznie usunąć różne barwniki z roztworów wodnych. Żywice jonowymiennie mogą być wymiennicami anionowymi lub wymiennicami kationowymi [16]. W procesie wymiany jonowej powstają silne wiązania pomiędzy substancjami rozpuszczonymi (cząsteczkami barwnika) i żywicami poprzez wymianę jonów dodatnich i ujemnych. Wśród różnych żywic, to celuloza wykazała zdolność do wiązania hydrolizowanych reaktywnych barwników [21]. Na przykład, Amberlite IRA 400, żywica anionowymienna, została wykorzystana do usunięcia Acid Orange 10 ze ścieków. Badania wskazały, że skuteczność tego procesu osiągnęła aż 96,8% [22]. Wymiana jonowa dominuje również w usuwaniu barwnika Kongo na magnetycznej żywicy jonowymiennej (MIEX) [23]. W procesach wymiany jonowej nie ma strat adsorbentu podczas regeneracji, możliwe jest odzyskiwanie rozpuszczalnika po użyciu, ale technologia i rozpuszczalnik organiczny są drogie [24]. Zaletą procesu wymiany jonowej jest odzyskiwanie barwników z zanieczyszczonych roztworów. Zwłaszcza w przypadku drogich barwników, ma to znaczenie ekonomiczne. Nie wszystkie barwniki mogą być skutecznie usuwane za pomocą procesu wymiany jonowej, co stanowi wadę. Na przykład barwniki reaktywne, tworzące silne wiązania kowalencyjne z włóknem i charakteryzujące się odpornością na procesy rozpuszczania i wymiany jonów, mogą być trudne do usunięcia. Obecność jonów soli w ściekach stanowi ograniczenie dla procesu wymiany jonowej, ponieważ może wpływać na skuteczność procesu. Jony soli mogą konkurować z barwnikami o miejsca wiążące na żywicach jonowymiennych.

### **4.4. Technologie membranowe**

Filtracja membranowa jest procesem separacji, w którym stosuje się membrany o odpowiednio dobranej strukturze i porowatości do oddzielenia zanieczyszczeń ze ścieków. Podstawowym mechanizmem filtracji membranowej jest zjawisko odrzutu, w którym cząstki większe od porów membrany są zatrzymywane, podczas gdy mniejsze cząstki i czysta ciecz przechodzą przez membranę. Filtracja membranowa może być używana do usuwania barwników ze ścieków. Ma to pewne zalety, takie jak znaczna odporność na temperaturę, dobra odporność na niekorzystne warunki chemiczne środowiska i doskonała wydajność usuwania barwników [25]. Ale ma też wady, wśród których jedna związana jest z wysokimi kosztami usuwania stężonych pozostałości po filtracji. Inne wady to problemy z dopasowaniem natężenia przepływu oraz częstym zatykaniem porów membranowych przez cząsteczki barwnika [26]. Systemy membran odwrotnej osmozy i nanofiltracji skutecznie usuwały barwniki, takie jak Acid Red, Reactive Black, and Reactive Blue jako alternatywna metoda oczyszczania ścieków z Irackich zakładów włókienniczych [27]. Jednak Zhou i wsp. (2019) wskazał na ograniczenie stosowania technologii membranowych do oczyszczania ścieków zawierających barwniki ze względu na krótką żywotność membrany i łatwość zanieczyszczenia [28].

## **4.5. Techniki flotacji**

Flotacja jest procesem separacji ciała stałego i cieczy, mającym zastosowanie do cząstek o mniejszej gęstości niż roztwór. Zanieczyszczenia unoszące się na górze są usuwane przez kolektory. Polega na wprowadzeniu medium transportowego (pęcherzyków gazu). Technika flotacji była pierwotnie stosowana w praktykach przetwarzania minerałów do ekstrakcji minerałów i cząstek stałych z wody. Obecnie stosowana jest głównie do usuwania metali ciężkich i barwników z wody i ścieków [29, 30]. Wydajność flotacji zależy od właściwości powierzchniowych różnych cząstek, wartości pH, temperatury, gęstości prądu, początkowego stężenia barwnika, siły jonowej i prędkości mieszania [31]. Flotacja może być łączona z innymi technikami separacyjnymi, takimi jak adsorpcja, koagulacja, aby zwiększyć jej skuteczność i wydajność w usuwaniu barwników ze ścieków. Kombinacja tych procesów może prowadzić do uzyskania lepszych rezultatów. [32-34]. Proces flotacji wymaga zastosowania siły do wprowadzenia pęcherzyków powietrza lub innych gazów do ścieków w celu tworzenia flotujących cząstek. Jednakże, jest to proces, który może wymagać znacznego zużycia energii, szczególnie w przypadku dużych strumieni ścieków, co stanowi jego wadę. Kolejną wadą flotacji jest jej wrażliwość na zmiany pH ścieków, co może wpływać na skuteczność usuwania barwników. W niektórych przypadkach konieczne jest dostosowanie i utrzymanie optymalnego pH, co może wymagać dodatkowych procesów regulacji pH. Zaletą flotacji jest jej wszechstronność, umożliwiającą zastosowanie do różnych rodzajów barwników, zarówno organicznych, jak i nieorganicznych. Należy zauważyć, że flotacja ma ograniczenie związaną z koniecznością kontroli innych zanieczyszczeń. Obecność substancji takich jak tłuszcze, oleje czy substancje organiczne może wpływać na skuteczność flotacji. W takich przypadkach może być konieczne zastosowanie dodatkowych procesów lub metod w celu skutecznego usunięcia tych zanieczyszczeń.

## **4.6. Zaawansowane procesy utleniania**

Zaawansowane procesy utleniania obejmują wytwarzanie utleniających cząstek, takich jak rodniki hydroksylowe i rodniki siarczanowe, w wystarczającej ilości, aby oddziaływać ze związkami organicznymi obecnymi w zanieczyszczeniach [35, 36]. Do technik zaawansowanych procesów utleniania należy zaliczyć ozonolizę, fotoutlenianie i metody wykorzystujące wodę utlenioną. Do oczyszczania ścieków tekstylnych wykorzystano zaawansowane procesy utleniania oparte na aluminium. Osiągnięto skuteczność usuwania barwnika na poziomie 94,4% [37]. Inne badania obejmowały zastosowanie procesów: Fentona i foto-Fentona do degradacji błękitu metylenowego, osiągając wydajność odpowiednio 65% i 83% przy pH 3 i czasie kontaktu wynoszącym 30 minut [38]. Natomiast w połączonym procesie sono-photo-electro-Fentona (SPEF) do usuwania Acid Black 172 i Disperse Blue 56 uzyskano skuteczność na poziomie odpowiednio 97,4% i 95,5% [39]. W warunkach procesu ciemnego Fentona zastosowanego do usuwania błękitu metylenowego i kwasowego uzyskano skuteczność odpowiednio 82% i 95% [40], a w procesie elektro-Fentona (EF) i utleniania ozonu zastosowanego w celu usunięcia barwnika Basic Blue 9 (BB9) uzyskano skuteczność na poziomie 97% [41]. Temperatura, pH, stężenie utleniacza, początkowe stężenie barwników, gęstość prądu, czas napromieniowania i czas reakcji wpływają na katalityczny rozkład barwników [39, 42, 43]. Produkcja osadów w przypadku odczynnika Fentona, tworzenie toksycznego produktu ubocznego w przypadku fotokatalizatora oraz wysokie koszty wynikające z zastosowania drogich

odczynników (na przykład  $H_2O_2$ ) i zużycie energii (wytwarzanie promieniowania  $O_3$  lub UV) są głównymi wadami zaawansowanych procesów utleniania w usuwania barwników [44, 45].

#### **4.7. Koagulacja-flokulacja**

Koagulacja-flokulacja jest jednym z najczęściej stosowanych procesów fizykochemicznych do usuwania barwników w ściekach [46]. Skuteczność usuwania barwników za pomocą koagulacji zależy od struktury cząsteczek barwnika, takich jak chromofory i auksochromy, dlatego właśnie struktura barwnika decyduje o wyborze najbardziej odpowiedniego koagulantu do jego usuwania [47]. Collivignarelli i wsp. (2019) osiągnęła skuteczność usuwania barwnika do 99% w przypadku uzdatniania syntetycznych roztworów zawierających zieleń brylantową i czerwień Kongo [26]. Ponadto dostępnych jest wiele badań dotyczących usuwania barwnika przez koagulację i flokulację z syntetycznych i rzeczywistych ścieków [47-49]. Chlorek magnezu, wapno, alun są szeroko stosowanymi koagulantami w tym procesie [25].

#### **4.8. Adsorpcja**

Adsorpcja jest skuteczną, tanią i powszechnie stosowaną metodą usuwania barwników [50]. Polega na zmianie stężenia substancji na powierzchni, na styku graniczących ze sobą faz. Adsorpcja zachodzić może na granicach faz: ciecz–ciecz, ciecz–gaz, ciało stałe–ciecz lub ciało stałe–gaz. Metoda ta wykorzystuje zdolność niektórych ciał stałych do koncentracji określonych substancji z płynu na powierzchni. Zaadsorbowana substancja nazywana jest adsorbatem, a substancja, na której zachodzi proces adsorpcji nazywana jest adsorbentem [51]. Proces adsorpcji zachodzi na tzw. centrach aktywnych, a nie na całej powierzchni adsorbentu.

Adsorpcja może być procesem fizycznym (tzw. adsorpcja fizyczna), w którym biorą udział siły van der Waalsa, wiązania wodorowe lub procesem polegającym na tworzeniu związków chemicznych z atomami/grupami atomów (centra adsorpcyjne) na powierzchni (tzw. chemisorpcja lub adsorpcja chemiczna) [52]. Fizysoadsorpcja jest procesem egzotermicznym, odwracalnym w podwyższonej temperaturze, którego szybkość jest ograniczona głównie szybkością dyfuzji adsorbentu do powierzchni adsorbentu. Chemisorpcja jest procesem często nieodwracalnym. Pomiar adsorpcji polega na określeniu, na podstawie analizy zmian stężenia lub ciśnienia w fazie gazowej lub ciekłej, jaka ilość adsorbentu przemieściła się do lub z adsorbentu [53]. W stałej temperaturze wielkość i szybkość adsorpcji zależą od:

- rodzaju i stanu powierzchni adsorbentu;
- ilości składników w roztworze;
- rodzaju, wielkości i struktury cząsteczek rozpuszczalnika.

Z większą siłą adsorbują się cząsteczki większe oraz substancje słabiej rozpuszczające się w danym roztworze. Jeśli substancja adsorbowana posiada charakterystyczne grupy funkcyjne, to może wykazywać duże powinowactwo w stosunku do określonej fazy stałej. Mieszanie lub wytrząsanie roztworu z adsorbentem przyspiesza proces [54].

Adsorbenty są to porowate ciała stałe, o bardzo rozwiniętej powierzchni, nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach polarnych i niepolarnych. Substancje wykorzystywane, jako adsorbenty w procesach adsorpcji powinny wykazywać odpowiednie właściwości fizyczne i chemiczne, do których należą:



- duża pojemność adsorpcyjna – wpływa na nią duża powierzchnia właściwa i wielkość porów;
- duża selektywność – uzależniona jest od rozmiaru, kształtu i rozmieszczenia porów, co jest szczególnie ważne w procesach adsorpcji wieloskładnikowych roztworów;
- wytrzymałość mechaniczna i stabilność chemiczna [55].

Adsorbenty powinny nie tylko być ekonomiczne, ale także wykazywać efektywną kinetykę adsorpcji – innymi słowy, proces ten musi przebiegać z odpowiednią prędkością, aby miał praktyczne zastosowanie.

#### **4.8.1. Węgle aktywne**

Najczęściej stosowanymi adsorbentami są węgle aktywne. Są one adsorbentami z niejednorodną strukturą wewnętrzną. Adsorbenty węglowe otrzymuje się z różnego rodzaju surowców pochodzenia organicznego, takich jak drewno, torf, węgiel brunatny i kamienny, polimery organiczne, pestki i łupiny niektórych owoców oraz różnego typu odpadów organicznych. Tradycyjnie węgiel aktywny uzyskuje się przez utlenianie w fazie gazowej w dwuetapowym procesie pirolizy i aktywacji.

Pierwszy proces to karbonizacja, polega ona na usunięciu związków lotnych zawartych w substracie. Drugi etap aktywacji – zgazowanie czynnikami utleniającymi, takimi jak CO<sub>2</sub>, para wodna. Etap ten wymaga długiego czasu, by wytworzyć dobrze rozwiniętą strukturę porowatą, co oczywiście pociąga za sobą wzrost kosztów procesowych.

Otrzymywane węgle aktywne charakteryzują się różną łączną objętością porów. Zależnie od dominującej średnicy porów otrzymujemy:

- węgiel gruboporowaty;
- węgiel drobnoporowaty;
- koks aktywny;
- węgle sitowe molekularne.

Adsorbenty węglowe wykazują wysoką zdolność wiązania barwnika [56]. Giannakoudakis i wsp. (2016) ocenili wydajność komercyjnych węgli aktywnych do usuwania barwnika Reactive Black ze ścieków syntetycznych, uzyskując procent usunięcia w zakresie od 96% do 99%. Ponadto usuwali barwniki Norit Darco, Norit R008, Norit PK 1-3 w procesie adsorpcji na węglu aktywnym, uzyskując maksymalne zdolności adsorpcyjne odpowiednio: 348, 527, 394 mg/g w temperaturze 25°C [57]. Powszechnie wiadomo, że węgiel aktywny efektywnie usuwa barwniki ze ścieków przemysłowych, metoda ta niesie ze sobą pewne wyzwania. Wśród nich są koszt adsorbentu, konieczność zużywania energii oraz degradacja zdolności adsorpcyjnych adsorbentu po kolejnych cyklach sorpcji i desorpcji [14].

#### **4.8.2. Adsorbenty niekonwencjonalne**

Niekiedy wykorzystanie niektórych adsorbentów w przemyśle jest ograniczone, głównie ze względu na wysokie koszty materiałów, z których są one produkowane. Z tego powodu, naukowcy zaczęli badać tzw. „adsorbenty niekonwencjonalne” – głównie pochodzenia biologicznego [58]. Są to materiały, które nie są typowo używane jako adsorbenty, lecz wykazują zdolności adsorpcyjne. Przykłady obejmują różne rodzaje biomasy, odpady przemysłowe, a nawet nanomateriały.

„Adsorbenty niekonwencjonalne” to szeroki termin, obejmujący różnorodność materiałów, takich jak algi, bakterie, grzyby, drożdże, kora, trociny, torf, naturalne produkty (np. bawełna, len, konopie), polisacharydy (np. skrobia, celuloza, chitozan, alginiany), produkty uboczne przemysłu (np. osad), rośliny i nanomateriały.

W oparciu o taką różnorodność, można zaproponować następującą klasyfikację:

- Adsorbenty organiczne: naturalne lub zmodyfikowane organiczne odpady i produkty uboczne, takie jak odpady rolnicze (np. łuski ryżu, skorupy orzechów kokosowych, słoma), odpady przemysłowe (np. drewno, papier, tworzywa sztuczne), czy biomasa (np. wodorosty, grzyby, bakterie).
- Adsorbenty nieorganiczne: naturalne lub zmodyfikowane nieorganiczne materiały, takie jak odpady przemysłowe (np. popiół lotny, żużel metalurgiczny), odpady górnicze (np. odpady po procesach wydobywczych), czy naturalne minerały (np. zeolity).
- Adsorbenty na bazie nanomateriałów: różne typy nanocząstek lub nanokompozytów wykazujących właściwości adsorpcyjne, np. nanocząstki metaliczne, nanorurki węglowe, czy grafen.

Wszystkie te niekonwencjonalne materiały są interesujące ze względu na fakt, że są dostępne w dużych ilościach, niedrogie i mogą mieć potencjał jako materiały kompleksujące ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne i szczególną strukturę.

Niektóre badania wykazały, że zdolności adsorpcyjne niektórych węgla aktywnych na bazie biomasy przygotowanych w skali laboratoryjnej wykazały lepszą zdolność adsorpcji niż komercyjne węgle aktywne. Dostępne są jednak ograniczone informacje na temat stosowania węgla aktywnego opartego na biomase na poziomie przemysłowym. Doniesienia literaturowe wskazują, że węgiel aktywny pochodzący z węgla jest najbardziej wydajnym rodzajem węgla aktywnego w adsorpcji barwników. Osiąga skuteczność usuwania barwników na poziomie 99,8% [59]. W badaniu przeprowadzonym przez Cardoso i współpracowników (2012), porównano zdolność usuwania barwnika czerwieni reaktywnej przez *Spirulina platensis* (rodzaj mikroalg) i komercyjne węgle aktywne. Wyniki badań wykazały, że maksymalna zdolność adsorpcyjna mikroalg i komercyjnych węgla aktywnych wynosiła odpowiednio 482,2 mg/g i 267,2 mg/g w pH 2 i temperaturze 25°C [60]. Co więcej, procentowe usuwanie barwnika przy użyciu węgla aktywnego wynosiło od 93,6% do 97,7%, podczas gdy przy użyciu mikroalg odsetek ten wynosił od 94,4% do 99,0%. Te wyniki sugerują, że mikroalgi mogą być skutecznym, alternatywnym adsorbentem do usuwania barwników ze ścieków. W innym badaniu oceniono zdolność adsorpcji czerwieni Remazol na węglu aktywnym i węglu z pestek oliwnych. Uzyskano zdolność adsorpcji na komercyjnym węglu aktywnym wyższą niż na węglu aktywnym przygotowanym z pestek oliwnych [61]. Zastąpienie komercyjnych węgla aktywnych przez pojawiające się alternatywne adsorbenty wymaga szczegółowych badań właściwości adsorbentów. Pomimo niewątpliwego postępu na rynku adsorbentów niekonwencjonalnych, należy zaznaczyć, że procesy adsorpcji z wykorzystaniem niekonwencjonalnych materiałów są w zasadzie na etapie badań laboratoryjnych [62]. Ciągłe prowadzone są prace badawcze nad poszukiwaniem nowych adsorbentów, które będą z wysoką wydajnością usuwały jony metali z wody. W przedstawionej pracy wybrano do oceny możliwości zastosowania jako adsorbentów biowęgle.

### 4.8.3. Biowęgle

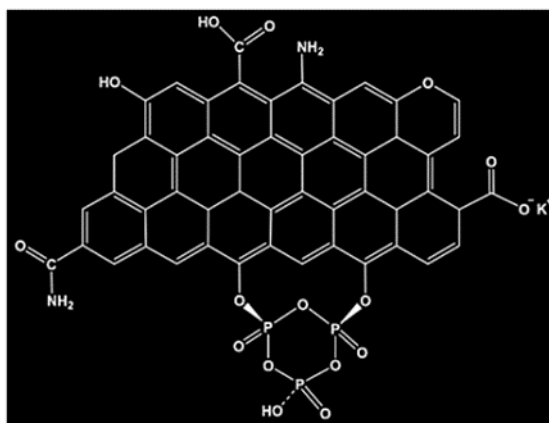
Biowęgiel nie jest nowością – jego użycie datuje się na około 2000-2500 lat temu, kiedy to rdzenni mieszkańcy regionu Amazonii stosowali węgiel drzewny do zwiększania żyzności gleby [63]. Biowęgiel, który swoim wyglądem przypomina węgiel drzewny, jest drobnoziarnistym, stałym materiałem o dużej zawartości stabilnej formy węgla. Powstaje w procesie pirolizy różnego rodzaju biomasy, w tym roślin energetycznych, takich jak wierzba czy miskant, w temperaturach od 100 do 900 stopni Celsjusza. Biowęgiel o większej porowatości i powierzchni, większej zawartości minerałów i wyższym pH, (niestety o znacznie mniejszej liczbie grup funkcyjnych) otrzymuje się w wyższej temperaturze pirolizy. Do wytworzenia biowęgla (potocznie zwanych bioczarem lub biokarbonem) mogą posłużyć odpady leśne, biomasa rolnicza (głównie rzepak, kukurydza), odchody krowie, odpady spożywcze i z przetwórstwa rolnego [64]. Przykładowe właściwości biowęgla powstałych z różnych substratów w różnych warunkach pirolizy przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Właściwości biowęgla wytwarzanych z różnych substratów, w różnych warunkach pirolizy

Surowiec do produkcji biowęgla	Temperatura [°C]	Powierzchnia [m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	Porowatość [m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	pH	Stosunek atomowy			Zawartość składników mineralnych [%]			
					H/C	O/C	N/C	K	Ca	Mg	P
Kurzeniec	400	5,4	0,003	9,50	-	-	-	3,88	2,83	1,73	1,22
Obornik z hodowli trzody		5,8	0,008	10	-	-	-	1,62	2,03	1,57	0,97
Osad ściekowy		-	-	4,87	0,76	0,17	0,102	0,11	4,17	0,43	2,80
Drzewo dębowe		-	-	6,90	-	-	0,021	0,38	1,18	0,15	0,06
Organiczne odpady stałe	500	25,4	0,056	8,81	0,48	0,45	0,075	0,85	5,93	1,47	1,82
Osad ściekowy		-	-	7,27	0,52	0,02	0,090	0,18	4,62	0,46	3,30
Organiczne odpady stałe	600	20,3	0,053	9,54	0,22	0,30	0,064	0,85	6,27	1,55	1,88
Kurzeniec		6,3	0,003	10,40	-	-	-	5,88	3,59	2,40	1,54
Obornik z hodowli trzody		10,6	0,011	10,40	-	-	-	3,53	2,89	2,13	1,55
Drzewo dębowe		-	-	9,50	-	-	0,029	0,44	1,39	0,18	0,06
Organiczne odpady stałe	700	32,2	0,068	11,10	0,15	0,30	0,048	0,99	6,44	1,64	2,04
Osad ściekowy		-	-	12,00	0,30	0,00	0,090	0,20	5,35	0,54	3,60

Źródło: [64-67].

Szerokie zastosowanie biowęgla jako adsorbentów wynika z ich właściwości fizykochemicznych oraz powierzchniowych. Główny wpływ na właściwości powierzchniowe i fizykochemiczne oraz strukturę biowęgla ma rodzaj wykorzystywanej biomasy i temperatura pirolizy [68]. Najistotniejsze fizyczne właściwości to rozbudowana powierzchnia właściwa umożliwiająca intensywną adsorpcję (w zakresie od 1 m<sup>2</sup>/g aż do kilkuset m<sup>2</sup>/g), zawartość minerałów oraz struktura o charakterze porowatym (o rozmiarach od nanometrów do mikrometrów). Struktura molekularna biowęgla wykazuje w dużym stopniu stabilność chemiczną i mikrobiologiczną (rys. 2).



Rysunek 2. Typowa struktura aktywności biochemicznej dla biowęgli [69]

Biowęgiel, z uwagi na swoją przyjazność dla środowiska i niezwykłą wszechstronność, zyskuje na popularności jako nowoczesny materiał do oczyszczania ścieków. Jego zdolność do adsorpcji sprawia, że jest ekonomicznie efektywnym rozwiązaniem do usuwania barwników, które mogą być toksyczne i niekorzystne dla środowiska [70].

Biowęgiel jako adsorbent działa w bardzo specyficznych warunkach. Czynniki takie jak: stężenie barwnika, dawka biowęgla, temperatura i odczyn roztworu odgrywają ważną rolę w określaniu wydajności procesu adsorpcji [71]. Yao i wsp. (2020) wykorzystali biowęgiel modyfikowany niklem do adsorpcji błękitu metylenowego ze ścieków, uzyskali zdolność adsorpcji równą 479,49 mg/g przy 20°C. Początkowo, gdy stężenie błękitu metylenowego było niskie, adsorpcja przez biowęgiel była wysoka ze względu na dużą liczbę miejsc aktywnych. Stwierdzono, że konkurencyjna adsorpcja utrudnia efektywność adsorpcji błękitu metylenowego przez biowęgiel [72]. Rubeena i wsp. (2018) badali adsorpcję i desorpcję kwaśnej czerwieni na biowęglu wykazując, że wzrost temperatury roztworu zwiększał szybkość odbarwiania. W tym konkretnym badaniu temperaturę utrzymywano między 30 a 50°C i zaobserwowano, że wzrost temperatury zwiększa szybkość reakcji skutkując gwałtownym wzrostem adsorpcji i odbarwieniem roztworu [73].

Aby dokładnie ocenić zdolność adsorpcji biowęgli do usuwania barwników podczas rzeczywistego procesu oczyszczania konieczne jest utworzenie bazy danych adsorbentów wyszczególniające właściwości biowęgla uzyskanego z różnych źródeł i powstałego w różnych warunkach. Baza stanowiłaby cenne wsparcie teoretyczne dla rozwoju i powszechnego zastosowanie biowęgli do uzdatniania wody i ścieków [74].

## 5. Cel pracy

Celem artykułu jest ocena możliwości zastosowania biowęgli wytworzonych z osadów ściekowych jako skutecznego sorbentu do usuwania barwników z roztworów wodnych. Badania te mają na celu wybór optymalnych parametrów do prowadzenia procesu adsorpcji barwników z roztworów wodnych na biowęglach z osadów ściekowych, tak aby osiągnąć maksymalną efektywność adsorpcji.

Określono wpływ różnych parametrów, takich jak pH, czas kontaktu, temperatura, stężenie barwnika i ilość biowęgla, na efektywność procesu adsorpcji.

Mimo że w ostatnich latach przeprowadzono wiele badań na temat biowęgli i ich potencjalnych zastosowań, to wiedza na temat wykorzystania biowęgli z osadów ściekowych do usuwania barwników z roztworów wodnych jest nadal ograniczona. Większość badań dotyczących biowęgli koncentruje się na produktach pochodzących z roślin lub drewna. W tym badaniu skupiono się na biowęglach wytworzonych z osadów ściekowych, co stanowi innowacyjne podejście do zagospodarowania tego powszechnego odpadu, który często stanowi problem w zarządzaniu odpadami. Wiele badań skupia się na zdolności biowęgli do usuwania metali ciężkich lub innych zanieczyszczeń. Badanie usuwania barwników z roztworów wodnych jest mniej powszechne, a w kontekście biowęgli z osadów ściekowych, to jest prawdziwa nowość.

## 6. Materiały i metody

### 6.1. Materiały

#### 6.1.1. Adsorbenty

Do badań wybrano biowęgle z osadów ściekowych, wyprodukowane przez Brytyjskie Centrum Badań nad Biowęglem Uniwersytetu w Edynburgu (UK Biochar Research Centre). W Polsce nie jest prowadzona komercyjna produkcja biowęglu. Biowęgle wytworzono z osadów ściekowych w różnych temperaturach pirolizy: 550°C (SS 550) oraz 700°C (SS 700). Charakterystykę biowęgli podano w tabeli 3. W ramach oznaczeń adsorpcji wykorzystano także węgiel aktywny (Merck) jako przykład powszechnie stosowanego sorbentu w technologiach oczyszczania wody z rozpuszczalnych związków organicznych. Zastosowany węgiel charakteryzował się uziarnieniem wielkości 0,3-0,5 mm oraz powierzchnią na poziomie 765 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

Tabela 3. Podstawowe właściwości biowęgli SS550 oraz SS700

Parametr	SS 550	SS 700
Wilgotność [%]	2,48	1,69
Węgiel ogólny [%]	29,53	29,55
Wodór [%]	1,33	0,83
Azot ogólny [%]	3,75	3,79
pH	8,17	9,60
EC [dS/m]	280,80	133,40
H/C	0,54	0,34
O/C	0,14	0,07
K	0,34	0,42
P	2,29	2,50
Cd [mg/kg]	11,69	12,36
Cr	275,69	292,72
Cu	255,12	296,63
Ni	57,19	66,25
Pb	201,19	195,93
Zn	835,69	896,21

Źródło: [75].

#### 6.1.2. Adsorbat

Do badań wybrano barwniki syntetyczne, które mają szerokie zastosowanie w przemyśle włókienniczym. W badaniach użyto:

- barwnik kationowy – błękit metylenowy (C.I.No – 52015; C.I.Name – Basic blue 9, wzór chemiczny – C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S; masa cząsteczkowa – 319,86 g/mol) firmy Warchem Sp. z o.o.;

- barwnik anionowy – czern erichromowa (C.I.No – 14645; C.I.Name – Mordant black 11, wzór chemiczny –  $C_{20}H_{12}N_3NaO_7S$ ; masa cząsteczkowa – 461,38 g/mol) firmy POCH S.A..

Przygotowano roztwory barwników o stężeniu 1 g/l. Roztwory robocze otrzymano przez rozcieńczenie roztworu podstawowego barwnika do pożądanych stężeń początkowych (5-250 mg/l).

### 6.1.3. Aparatura

- Badania przeprowadzono w lutym 2023 roku na Wydziale Inżynierii Środowiska Politechniki Lubelskiej, przy użyciu następującej aparatury: pehametr CPC – 501 firmy Elmetron;
- spektrometr Z-8200 firmy Hitachi (Japonia).

Absorbancję mierzono przy długości fali 665 nm dla błękitu metylenowego oraz 508 nm dla czerni erichromowej.

## 6.2. Metody

### 6.2.1. Dobór optymalnych parametrów prowadzenia procesu adsorpcji

W celu określenia zdolności sorpcyjnych przygotowanych adsorbentów przeprowadzono serię testów adsorpcji. Zbadano wpływ czasu kontaktu adsorbentu z adsorbentem, pH, dawki adsorbentu, stężenia barwników oraz temperatury. Warunki realizacji testów adsorpcji przedstawiono w tabeli 4. Doświadczenia przeprowadzono w zamkniętych pojemnikach o pojemności 100 ml, w trzech powtórzeniach. Objętość roztworu reakcyjnego wynosiła 50 ml.

Tabela 4. Parametry procesu adsorpcji

Analizowany parametr	Wartości analizowane	Warunki przeprowadzenia procesu
Stężenie barwników	5, 10, 20, 40, 70, 100, 120, 150, 175, 200 i 250 mg/l	24 h, T = 20°C, wstrząsano na przy 120 obr/min
Dawka adsorbentu	0,1; 0,5; 1; 1,5; 2; 5 g	stężenie błękitu metylenowego 10 mg/l; stężenie czerni erichromowej 20 mg/l; 24 h, T = 20°C, wstrząsano na przy 120 obr/min
Czas kontaktu	15, 30, 45, 60, 90, 120 min. oraz 24 godz.	stężenie błękitu metylenowego 10 mg/l; 1 g adsorbentów stężenie czerni erichromowej 20 mg/l; 1,5 g adsorbentów T = 20°C, wstrząsano na przy 120 obr/min
pH	2, 6, 12	stężenie błękitu metylenowego 10 mg/l; 1 g adsorbentów stężenie czerni erichromowej 20 mg/l; 1,5 g adsorbentów 24 h, T = 20°C, wstrząsano na przy 120 obr/min
Temperatura	10; 20; 40°C	stężenie błękitu metylenowego 10 mg/l; 1 g adsorbentów, pH 12 stężenie czerni erichromowej 20 mg/l; 1,5 g adsorbentów, pH 2 24 h, wstrząsano na przy 120 obr/min

Źródło: [opracowanie własne].

## 6.2.2. Ocena efektywności procesu adsorpcji

- Procent usunięcia barwników na biowęglach/węgłu aktywnym obliczono ze wzoru:

$$\%R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie:

$C_0$  – początkowe stężenie barwnika [mg/l];

$C_e$  – równowagowe stężenie barwnika [mg/l].

- Pojemność sorpcyjną wyliczono korzystając ze wzoru:

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m_c} \quad (2)$$

gdzie:

$C_0$  – początkowe stężenie barwnika [mg/l];

$C_e$  – równowagowe stężenie barwnika [mg/l];

$V$  – objętość roztworu;

$m_c$  – masa adsorbentu.

## 6.2.3. Równania izoterm sorpcji

Do interpretacji danych doświadczalnych wykorzystano dwie nieliniowe izoterm sorpcji, tj. Freundlicha oraz Langmuira.

- Izoterma Freundlicha

$$\log q = \frac{1}{n} \log c_{eq} + \log K_F \quad (3)$$

gdzie:

$q$  – ilość barwnika zaadsorbowana przez jednostkową masę adsorbentu [mg/l];

$C_{eq}$  – stężenie równowagowe substancji [mg/dm<sup>3</sup>];

$K_F$  – stała związana z pojemnością adsorpcyjną [mg/g(dm<sup>3</sup>/mg)<sup>1/n</sup>];

$1/n$  – stała – miara heterogeniczności powierzchni.

- Izoterma Langumira

$$\frac{c_{eq}}{q} = \frac{c_{eq}}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad (4)$$

gdzie:

$q$  – ilość barwnika zaadsorbowana przez jednostkową masę adsorbentu [mg/l];

$q_{max}$  – maksymalna pojemność sorpcyjna adsorbentu [mg/g];

$K_L$  – stała równowagi adsorpcji [dm<sup>3</sup>/mg];

$C_{eq}$  – stężenie równowagowe substancji [mg/dm<sup>3</sup>].

Wartości parametrów  $1/n$  i  $K_F$  w równaniu izoterm Freundlicha oszacowano z zależności:

$$\log (q) = f (\log C_{eq}) \quad (5)$$

gdzie:

$q$  – ilość barwnika zaadsorbowana przez jednostkową masę adsorbentu [mg/l];

$C_{eq}$  – stężenie równowagowe substancji [mg/dm<sup>3</sup>].

Wartości parametrów  $q_{max}$  i  $K_L$  w równaniu Langmuira wyznaczono z zależności:

$$\frac{C_{eq}}{q} = f(C_{eq}) \quad [84]. \quad (6)$$

gdzie:

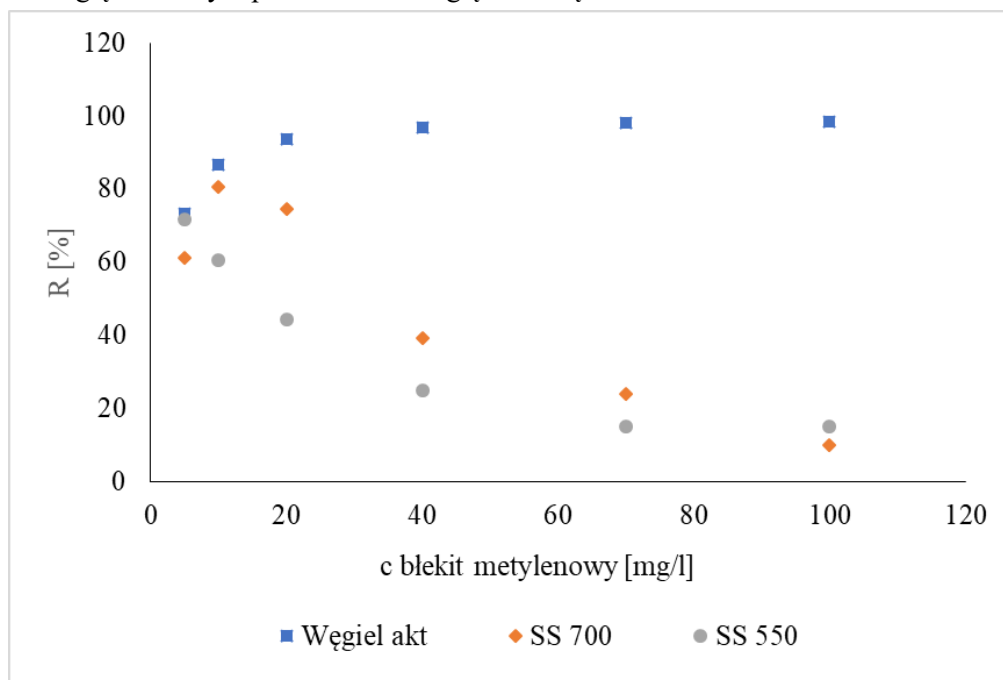
q – ilość barwnika zaadsorbowana przez jednostkową masę adsorbentu [mg/l];

C<sub>eq</sub> – stężenie równowagowe substancji [mg/dm<sup>3</sup>] [76].

## 7. Wyniki

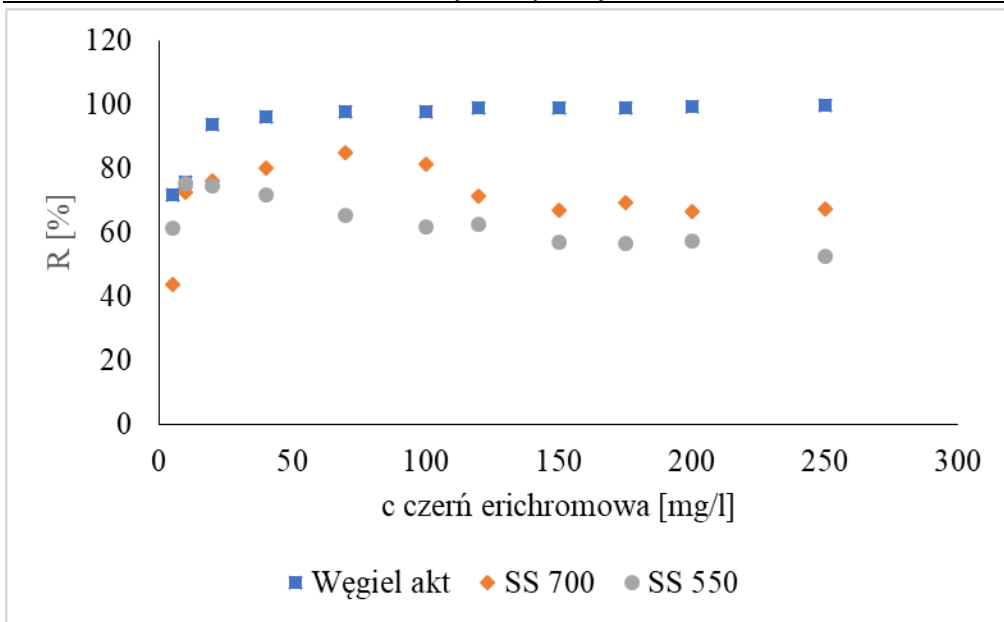
### 7.1. Wpływ początkowego stężenia adsorbentu na adsorpcję

Ilość zaadsorbowanych barwników na obu wykorzystywanych biowęglach wzrasta do pewnego momentu, w którym biowęgiel ulega nasyceniu barwnikiem. W tym momencie wszystkie jego centra aktywne i mikropory są zapełnione. Dzieje się tak już przy stężeniu 10 mg/l dla błękitu metylenowego (rys. 3) oraz 20 mg/l dla czerni erichromowej (rys. 4), wykorzystując dawkę adsorbentu równą 1,0 g. Przy wyższych stężeniach procent usunięcia barwnika przez biowęgla maleje. Największy procent usunięcia błękitu metylenowego (R = 81%) oraz czerni erichromowej (R = 76%) uzyskano na biowęgla SS 700. Natomiast stopień adsorpcji barwników przez węgiel aktywny utrzymywał się na względnie stałym poziomie bez względu na stężenie adsorbentu.



Rysunek 3. Wpływ stężenia roztworu błękitu metylenowego na stopień adsorpcji błękitu metylenowego na biowęglach i węgla aktywnym przy dawce adsorbentu 1,0 g; temperaturze pokojowej oraz czasie kontaktu 24 h [opracowanie własne]

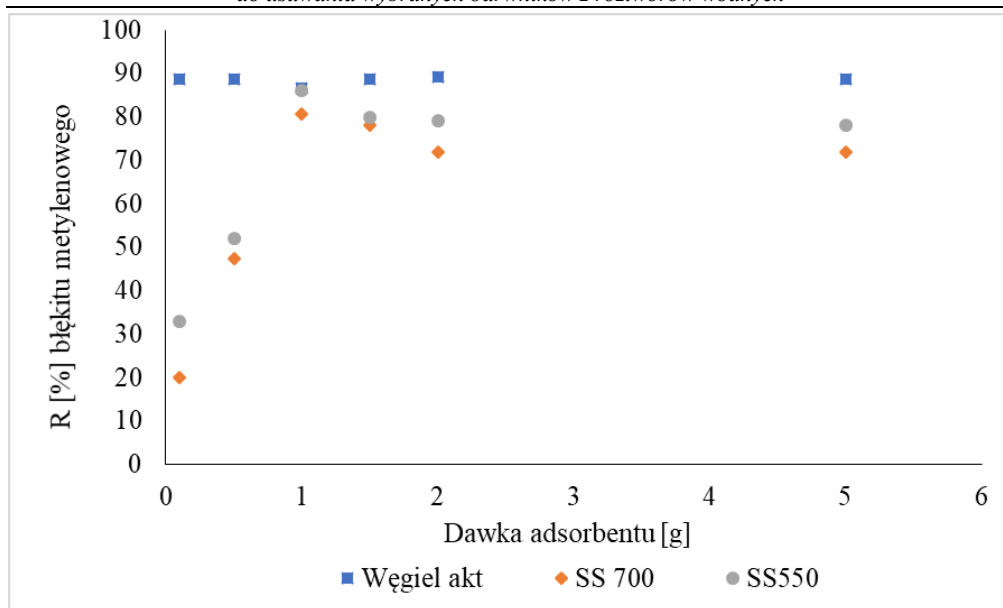




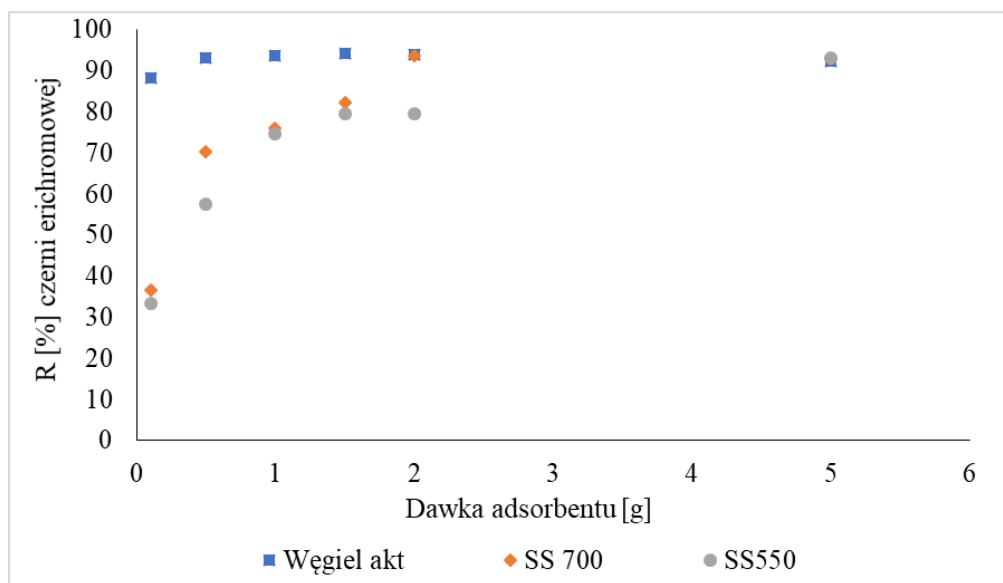
Rysunek 4. Wpływ stężenia roztworu czerni erichromowej na stopień adsorpcji czerni erichromowej na biowęglach i węgla aktywnym przy dawce adsorbentu 1,0 g; temperaturze pokojowej oraz czasie kontaktu 24 h [opracowanie własne]

## 7.2. Wpływ dawki adsorbentu na adsorpcję

Efektywność adsorpcji w zależności od dawki adsorbentu (0,1-5 g) przedstawiono na rysunkach 5 i 6. Wykazano, że wraz ze wzrostem dawki biowęgla procent usunięcia barwnika również wzrasta do pewnego momentu, natomiast dawka węgla aktywnego nie wpływa istotnie na procent usunięcia barwników, mieścił się on w granicach 88,3-93,96%. Największy stopień usunięcia czerni erichromowej uzyskano przy dawce 1,5 g dla obu biowęgla i wynosił on dla adsorbentu SS 700  $R=80,6\%$ , zaś dla adsorbentu SS 550  $R = 86\%$ . Dla błękitu metylenowego optymalną dawką adsorbentów był 1 g, uzyskano wówczas następujące procenty usunięcia: dla biowęgla SS 700  $R = 82,3\%$ , dla SS 550  $R = 79,63\%$ . Spadek zdolności adsorpcyjnych wraz ze wzrostem dawki biowęgla widoczny głównie przy zastosowaniu jako adsorbentu błękitu metylenowego może wynikać głównie z efektu rozszczepiania strumienia (gradientu stężeń) pomiędzy adsorbentami a biowęgłem, w wyniku czego nastąpił spadek ilości barwnika adsorbowanego na masę biowęgla [77]. Innym prawdopodobnym powodem spadku zdolności adsorpcyjnej wraz ze wzrostem dawki adsorbentu mogą być interakcje cząstek, na przykład agregacja. Agregacja może prowadzić do zmniejszenia całkowitej powierzchni adsorbentu i zwiększenia długości drogi dyfuzyjnej [78].



Rysunek 5. Wpływ dawki adsorbentu na stopień usunięcia błękitu metylenowego o stężeniu 10 mg/l w temperaturze pokojowej oraz czasie kontaktu 24 h [opracowanie własne]

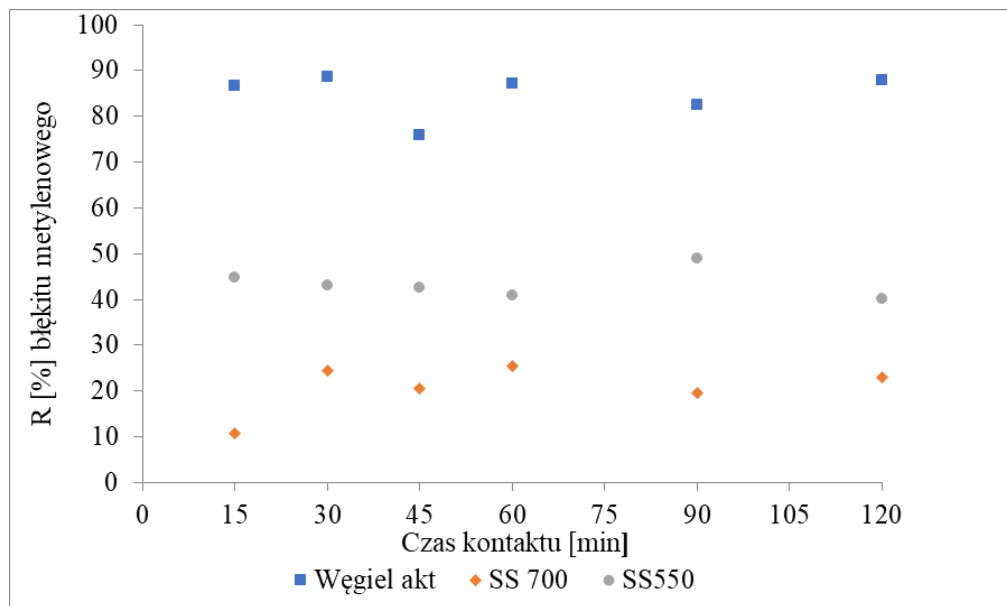


Rysunek 6. Wpływ dawki adsorbentu na stopień usunięcia czerni erichromowej o stężeniu 20 mg/l w temperaturze pokojowej oraz czasie kontaktu 24 h [opracowanie własne]

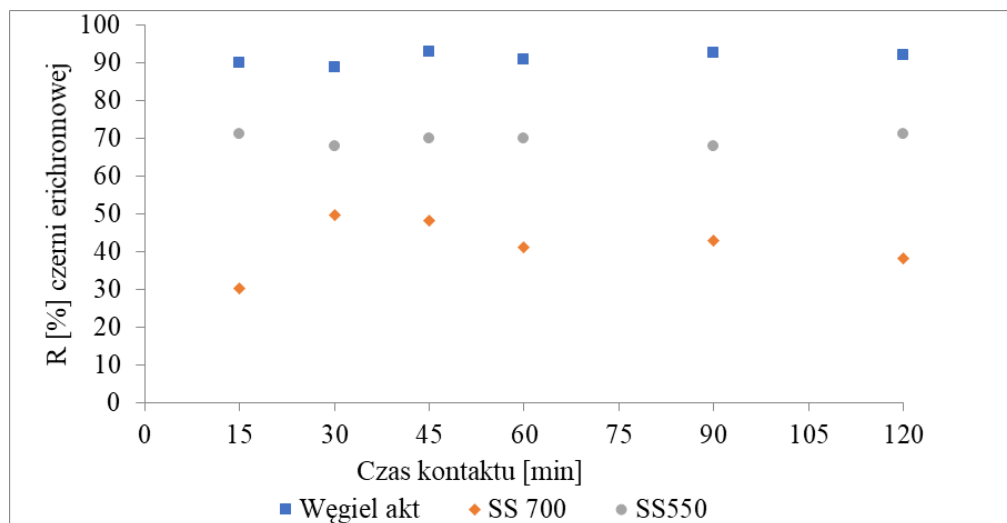
### 7.3. Wpływ czasu kontaktu na adsorpcję

Po przeprowadzeniu szeregu doświadczeń w zakresie czasu kontaktu od 15 min do 24 h stwierdzono, że największy procent usunięcia barwnika na biowęglach otrzymano po 24 h. Wyniki przedstawiono na rysunkach 7 i 8. Procent usunięcia błękitu metylenowego na biowęglu SS 700 po godzinie wynosił tylko 25%, po dwóch godzinach 23%,

zaś po 24 godzinach 80,6%, zaś na biowęglu SS 550 po tym samym czasie wyniósł odpowiednio: 40,8%, 40,1%, 86,6%. W przypadku czerni erichromowej na biowęglu SS 550 badany czas kontaktu nie wpłynął znacząco na procent usunięcia, który wyniósł około 69%, zaś na biowęglu SS 700 procent usunięcia wyniósł około 45%. Po 24 godzinach procent usunięcia czerni erichromowej na biowęglu SS 700 wyniósł 82,3%, zaś na biowęglu SS 500 osiągnął wartość 79,6%. Węgiel aktywny nie potrzebuje tak długiego czasu kontaktu z adsorbentem, już po 15 minutach osiągał procent usunięcia powyżej 88% dla obu barwników.



Rysunek 7. Wpływ czasu kontaktu na stopień usunięcia błękitu metylenowego o stężeniu 10 mg/l, dawce adsorbentu 1,0 g w temperaturze pokojowej [opracowanie własne]



Rysunek 8. Wpływ czasu kontaktu na stopień usunięcia czerni erichromowej o stężeniu 20 mg/l, dawce adsorbentu 1,5 g w temperaturze pokojowej [opracowanie własne]

## 7.4. Wpływ pH na adsorpcję

Z badań nad wpływem pH (tab. 5) wynika, że błękit metylenowy będący barwnikiem kationowym największy procent usunięcia uzyskał przy odczynie roztworu wynoszącym 12, dla obu badanych biowęgla.

Tabela 5. Wpływ pH roztworu barwników na adsorpcję na biowęglach

Błękit metylenowy (c = 10 mg/l)	SS 550 (dawka = 1,0 g)	SS 700 (dawka = 1,0 g)	Węgiel aktywny (dawka = 1,0 g)
	R [%]		
pH = 2	51,9	70,6	82,6
pH = 6	59,2	85,93	87,26
pH = 12	76,96	83,26	87,26
Czerń erichromowa (c = 20 mg/l)	SS 550 (dawka = 1,5 g)	SS 700 (dawka = 1,5 g)	Węgiel aktywny (dawka = 1,5 g)
	R [%]		
pH = 2	94,2	93,96	92,3
pH = 6	92,63	94,3	93,36
pH = 12	82,6	93,63	93,63

Źródło: [opracowanie własne].

Natomiast czerń erichromowa, która jest barwnikiem anionowym największy procent usunięcia uzyskała przy pH równym 2, dla obu biowęgla. Węgiel aktywny uzyskuje zbliżone wysokie stopnie usunięcia w całym badanym zakresie pH.

## 7.5. Wpływ temperatury na adsorpcję

Procent usunięcia barwników na biowęglach osiąga niskie wartości w niskich temperaturach (tab. 6). Najwyższą wartość procentu usunięcia czerni erichromowej z roztworu uzyskano w temperaturze 20°C, zaś błękitu metylenowego w temperaturze 40°C.

Tabela 6. Wpływ temperatury roztworu barwników na adsorpcję na biowęglach

Błękit metylenowy (c = 10 mg/l)	SS 550 (dawka = 1,0 g)	SS 700 (dawka = 1,0 g)	Węgiel aktywny (dawka = 1,0 g)
	R [%]		
T = 10°C	78,6	51,9	73,26
T = 20°C	82,6	84,6	87,26
T = 40°C	85,26	83,26	87,26
Czerń erichromowa (c = 20 mg/l)	SS 550 (dawka = 1,5 g)	SS 700 (dawka = 1,5 g)	Węgiel aktywny (dawka = 1,5 g)
	R [%]		
T = 10°C	91,6	90,96	92,63
T = 20°C	92,96	93,96	92,3
T = 40°C	92,63	92,3	91,63

Źródło: [opracowanie własne].

## 7.6. Parametry równowagowe procesu adsorpcji

Kolejną częścią badań w ocenie zdolności sorpcyjnych biowęgla względem barwników była analiza parametrów równowagowych. W tabeli 7 zestawiono parametry równowagowe adsorpcji analizowanych barwników. Wyznaczone współczynniki dopasowania

do modelu Langmuira i Freundlicha w przypadku adsorpcji czerni erichromowej były zbliżone do siebie. Współczynnik korelacji danych doświadczalnych do modelu Langmuira dla biowęgla SS 550 wyniósł  $R^2 = 94$ , dla biowęgla SS 700 uzyskano  $R^2 = 95,9$ . Izoterm adsorpcji błękitu metylenowego przez oba biowęgla zostały lepiej opisane przez model Langmuira ( $R^2 = 95,9-99,9$ ) niż przez model Freundlicha ( $R^2 = 57,7-60$ ). Wyniki te sugerują, że adsorpcja tych barwników jest zdominowana przez jednowarstwowe pokrycie powierzchni (powierzchnia jednorodna), w tym adsorpcję chemiczną i fizyczną.

Ta obserwacja jest zgodna z wcześniejszymi badaniami Sun i wsp. (2013) dotyczącymi adsorpcji błękitu metylenowego na biowęgłu pochodzącym z kory palmy i eukaliptusa oraz Park'a i wsp. (2019) na biowęgłu z prosa różgowatego [71, 79] a także Fan'a i wsp. (2017) na biowęglach z osadów ściekowych [80].

Tabela 7. Parametry modeli izoterm dla adsorpcji barwników

Adsorbent	Parametry Langmuira			Parametry Freundlicha		
	$R^2$	$q_m$ [mg/g]	$K_L$	$R^2$	$K_F$	n
Dla błękitu metylenowego						
SS 550	99,9	0,57	0,31	60	1,49	0,80
SS 700	95,9	0,53	0,66	57,7	1,15	0,70
Dla czerni erichromowej						
SS 550	94,25	9,96	0,72	90,6	2,26	1,21
SS 700	99,34	1,95	1,15	91,47	1,83	1,12

Źródło: [opracowanie własne].

Maksymalne zdolności adsorpcyjne błękitu metylenowego wyprowadzone z modelu Langmuira wynosiły 0,57 mg/g dla biowęgla SS 550 oraz odpowiednio 0,53 mg/g dla biowęgla SS 700. Zdolności adsorpcyjne czerni erichromowej były znacznie wyższe, i osiągnęły wartości 9,96 mg/g dla biowęgla SS 550 oraz 1,95 mg/g dla biowęgla SS 700. Ogólnie zdolność adsorbcyjna czerni erichromowej na biowęgłu SS 550 była 5,1 razy wyższa niż na biowęgłu SS 700, a maksymalna ilość czerni erichromowej adsorbowana przez biowęgiel SS 550 była 17 razy wyższa niż błękitu metylenowego, w przypadku biowęgla SS 700.

Większa adsorpcja czerni erichromowej przez biowęgiel SS 700 niż biowęgiel SS 550 może być ściśle powiązana z wielkością struktury molekularnej barwnika oraz objętości i wielkości porów biowęgla SS700 w porównaniu z biowęgla SS 550 (tab. 8).

Oprócz objętości i wielkości porów oraz molekularnej wielkości barwników to kationowy charakter błękitu metylenowego i anionowy charakter czerni erichromowej, a także różnica elektrostatyczna pomiędzy biowęglami a barwnikami były prawdopodobnie czynnikami wpływającymi na znacznie wyższą zdolność adsorpcji czerni erichromowej na biowęgłu SS 700 [71].

W tabeli 8 porównano zdolności adsorpcyjnych użytych biowęgli w tym eksperymencie z innymi adsorbentami biowęglowymi do adsorpcji barwników opisanych w najnowszej literaturze. Chociaż trudno jest bezpośrednio porównać zdolność adsorpcji każdego adsorbentu, ponieważ stopień adsorpcji zależy od warunków eksperymentalnych, takich jak pH, początkowego stężenie barwnika, dawka adsorbentu i temperatura, uzyskane dane wykazały kilka ciekawych wyników.

Badane biowęgla wykazały niższe zdolności adsorpcji niż w przypadku przedstawionych biowęgli (tabela 8), co sugeruje podjęcie dalszych badań nad aktywacją biowęgli

z osadów ściekowych. Jak wykazały badania Zhang i wsp. (2012) aktywacja biowęgla z drewna bawełnianego zwiększyła zdolność adsorpcyjną 20-krotnie w porównaniu do biowęgla nieaktywowanego [81].

Tabela 8. Porównanie maksymalnych pojemności sorpcyjnych wybranych biowęgla

Biowęgiel	Temperatura pirolizy	Aktywacja	Warunki	$q_{\max}$ [mg/g]	Literatura
<b>Błękit metylenowy</b>					
Słoma pszenna	550	-	Dawka 6g/l, stężenie barwnika: 10-150 mg/l, pH: 8-9	16,9	[82]
Drewno sosnowe	525	-	Dawka 10g/l, stężenie barwnika: 10-500 mg/l, pH: 6,5	4	[83]
Papier	500	-	Dawka 10g/l, stężenie barwnika: 10-500 mg/l, pH: 6,5	1,7	[81]
Drewno bawełniane	600	-	Dawka 2g/l, stężenie barwnika: 5-1000 mg/l	8	[81]
		Grafen		174	
Osad ściekowy	550	-	Dawka 6g/l, stężenie barwnika: 50-500 mg/l, T = 25K, pH = 11	16,21	[80]
<b>Czerń erichromowa</b>					
Wermikompost	700	-	Dawka 1,5 g/l, stężenie barwnika: 5-200 mg/l, pH = 7	31,3	[84]
Proso różgowate	600	-	Dawka 2 g/l, stężenie barwnika: 2,5-320 mg/l, pH = 6	8	[71]
	900	-		22,6	
Skórka z owoców duriana	800	-	Dawka 10 g/l, stężenie barwnika: 100 mg/l	87,3	[85]
Osad ściekowy	600	Proces Fentona	Dawka 3 g/l, stężenie barwnika: 100-1200 mg/l, pH = 6, T = 318K	178,8	[86].

Źródło: opracowanie własne na podstawie [71, 81-86].

## 8. Wnioski

Przeprowadzone doświadczenia pozwalają stwierdzić, że biowęgla wyprodukowane z osadów ściekowych są dobrymi adsorbentami, ponieważ adsorbują zarówno barwniki kationowe (błękit metylenowy), jak i anionowe (czerń erichromowa).

- Największy stopień usunięcia czerni erichromowej ( $R = 93,96\%$ ) uzyskano na biowęgla SS 700 przy stężeniu adsorbentu 20 mg/l, dawce adsorbentu 1,5 g, pH 2, temperatura 20°C i czas kontaktu 24 h.
- Największy stopień usunięcia błękitu metylenowego ( $R = 85,26\%$ ) uzyskano na biowęgla SS 550 przy stężeniu adsorbentu 10 mg/l, dawce adsorbentu 1,0 g, pH 12, temperaturze 40°C oraz czasie kontaktu 24 h.

- Największy stopień usunięcia błękitu metylenowego ( $R = 89,2\%$ ) uzyskano na węglu aktywnym przy stężeniu adsorbentu 10 mg/l, dawce adsorbentu 2 g, pH 6, temperatura 20°C i czas kontaktu 0,5 h.
- Największy stopień usunięcia czerni erichromowej ( $R = 94,3\%$ ) uzyskano na węglu aktywnym przy stężeniu adsorbentu 20 mg/l, dawce adsorbentu 1,5 g, pH 6, temperatura 20°C i czas kontaktu 0,5 h.
- Znacznie szybciej osiągnięto maksymalny stopień usunięcia barwników (0,5 h) na powierzchni węgla aktywnego niż na biowęglach z osadów ściekowych (24 h). Adsorpcja barwników na biowęglach została lepiej opisana przez modele Langmuira niż modele Freundlicha.
- Maksymalna pojemność sorpcyjna biowęgla SS 550 dla barwnika czerni erichromowa wyniosła 9,96 mg/g i była znacznie wyższa w porównaniu z biowęgłem SS700, dla którego osiągnęła wartość 1,95 mg/g.
- Maksymalna pojemność sorpcyjna biowęgla SS 550 oraz SS 700 dla barwnika błękit metylenowy nie różniła się istotnie, wyniosła odpowiednio: 0,57 i 0,53 mg/g.

## Literatura

1. <https://www.fortunebusinessinsights.com/dyes-pigments-market-102333> [data dostępu: 23.03.2023].
2. Benkhaya S., M'rabet S., El Harf A., *A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes*, Inorg. Chem. Commun., 115, 2020.
3. Al-Tohamy R., Ali S.S., Li F., Okasha K.M., Mahmoud Y.A.G., Elsamahy T., Jiao H., Fu Y., Sun J., *A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety*, Ecotoxicology and Environmental Safety, 231, 2022.
4. Forgacs E., Cserháti T., Oros G., *Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review*, Environment international, 30(7), 2004, s. 953-971.
5. Stiepanow B.I., *Podstawy chemii i technologii barwników organicznych*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1980.
6. Hunger K., *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*, Wiley-VCH, 2003.
7. Wawrzekiewicz M., *Badania procesu sorpcji barwników na jonitach różnego typu oraz sorbentach z roztworów wodnych i ścieków*, UMCS, 2015.
8. Razaqat S., Ali N., Torres C., Rittmann B., *Recent progress in treatment of dyes wastewater using microbial-electro-Fenton technology*, RSC Advances, 12, 2022.
9. Khatri J., Nidheesh P., Singh T.A., Kumar M.S., *Advanced oxidation processes based on zero-valent aluminium for treating textile wastewater*, Chem. Eng. J., 348, 2018, s. 67-73.
10. Sharma B., Dangi A.K., Shukla P., *Contemporary enzyme based technologies for bioremediation: a review*, J. Environ. Manag., 348, 2018, s. 10-22.
11. Lim S.L., Chu W.L., Phang S.M., *Use of Chlorella vulgaris for bioremediation of textile wastewater*, Bioresour. Technol., 101, 2010.
12. Christie R., *Environmental aspects of textile dyeing*, Elsevier, 2007.
13. Dutta S., Gupta B., Srivastava S.K., Gupta A.K., *Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: a critical review*, Materials Advances 14, 2021.
14. Aragaw T.A., Bogale F.M., *Biomass-Based Adsorbents for Removal of Dyes From Wastewater: A Review*, Front. Environ. Sci., 9, 2021.
15. Mohan, S.V., Bhaskar, Y.V., and Karthikeyan, J., *Biological Decolourisation of Simulated Azo Dye in Aqueous Phase by Algae Spirogyra Species*, Ijep, 21, 2004, s. 211-222.

16. Ahmad A., Mohd-Setapar S.H., Chuong C.S., Khatoon A., Wani W.A., Kumar R., Rafatullah M., *Recent Advances in New Generation Dye Removal Technologies: Novel Search for Approaches to Reprocess Wastewater*, RSC Adv., 5, 2015.
17. Vimonses V., Jin B., Chow C.W.K., *Insight into Removal Kinetic and Mechanisms of Anionic Dye by Calcined clay Materials and Lime*, Journal of Hazardous Materials, 177, 2010, s. 420-427.
18. Tan B.H., Teng T.W., Omar K.M., *Removal of dyes and industrial dye wastes by magnesium chloride*, Water Research, 34(2), 2020, s. 597-601.
19. Saifi A., Joseph J.P., Singh A.P., Pal A., Kumar K., *Complexation of an Azo Dye by Cyclodextrins: A Potential Strategy for Water Purification*, ACS Omega, 6, 2021.
20. Hisada M., Tomizawa Y., Kawase Y., *Removal Kinetics of Cationic Azo-Dye from Aqueous Solution by Poly- $\gamma$ -Glutamic Acid Biosorbent: Contributions of Adsorption and Complexation/precipitation to Basic Orange 2 Removal*, J. Environ. Chem. Eng., 7, 2019.
21. Singh K., Arora S., *Removal of Synthetic Textile Dyes from Wastewaters: A Critical Review on Present Treatment Technologies*, Crit. Rev. Environ. Sci. Tech., 41, 2011, s. 807-878.
22. Marin N.M., Pascu L.F., Demba A., Nita-Lazar M., Badea I.A., Aboul-Enein H.Y., *Removal of the Acid Orange 10 by Ion Exchange and Microbiological Methods*, Int. J. Environ. Sci. Technol., 16, 2019.
23. Jia Y., Ding L., Ren P., Zhong M., Ma J., Fan X., *Performances and Mechanism of Methyl Orange and Congo Red Adsorbed on the Magnetic Ion-Exchange Resin*, J. Chem. Eng., 65, 2020, s. 725-736.
24. Gnanadoss J.J., Jebapriya R., *Bioremediation of Textile Dye Using White Rot Fungi: a Review*, Rev. Int. J. Cur Res., 5, 2013, s. 1-13.
25. Roy U., Manna S., Sengupta S., Das P., Datta S., Mukhopadhyay A., Bhowal A., *Dye Removal Using Microbial Biosorbents: Innovative materials*, Environ. Chem. A Sustain. World, 2018.
26. Collivignarelli M.C., Abbà A., Carnevale Miino M., Damiani S., *Treatments for Color Removal from Wastewater: State of the Art*, J. Environ. Manage., 236, 2019, s. 727-745.
27. Abid M.F., Zablouk M.A., Abid-Alameer A.M., *Experimental Study of Dye Removal from Industrial Wastewater by Membrane Technologies of Reverse Osmosis and Nanofiltration*, J. Environ. Health Sci. Engineer., 9, 2012
28. Zhou Y., Lu J., Zhou Y., Liu Y., *Recent Advances for Dyes Removal Using Novel Adsorbents: A Review*, Environ. Pollut., 252, 2019, s. 352-365.
29. Deliyanni E.A., Kyzas G.Z., Matis K.A., *Various Flotation Techniques for Metal Ions Removal*, J. Mol. Liquids, 225, 2017, s. 260-264.
30. Groß M., Tupinamba Lima M., Uhlig M., Ebraheme A., Roeber, O., Olschewski, B., von Klitzing R., Schomäcker R., Schwarze M., *Biopolymers for Dye Removal via Foam Separation*, Sep. Purif. Tech., 188, 2017, s. 451-457.
31. El-Hosiny F., AbdelKhalek M.A., Selim K., Osama I., *A Designed Electro-Flotation Cell for Dye Removal from Wastewater*, J. Appl. Res. Ind. Eng., 4, 2017, s. 133-147.
32. El-Hosiny F.I., Abdel-Khalek M.A., Selim K.A., Osama, I., *Physicochemical Study of Dye Removal Using Electro-Coagulation-Flotation Process*, Physicochem. Probl. Miner. Process., 54, 2018, s. 321-333.
33. Hu N., Zhang K., Zhao Y., Zhang Z., Li H., *Flotation-based Dye Removal System: Sweet Potato Protein Fabricated from Agro-Industrial Waste as a Collector and Frother*, J. Clean. Prod., 269, 2020.
34. Tara N., Iqbal M., Mahmood Khan Q., Afzal M., *Bioaugmentation of Floating Treatment Wetlands for the Remediation of Textile Effluent*, Water Environ. J., 33, 2019, s. 124-134.
35. Wang J., Wang S., *Reactive Species in Advanced Oxidation Processes: Formation, Identification and Reaction Mechanism*, Chem. Eng. J., 401, 2020.



36. Duan X., Yang S., Waclawek S., Fang G., Xiao R., Dionysiou D.D., *Limitations and Prospects of Sulfate-Radical Based Advanced Oxidation Processes*, J. Environ. Chem. Eng., 8, 2020.
37. Khatri J., Nidheesh P.V., Anantha Singh T.S., Suresh Kumar M., *Advanced Oxidation Processes Based on Zero-Valent Aluminium for Treating Textile Wastewater*, Chem. Eng. J., 348, 2018, s. 67-73.
38. Gowtham B., Pauline S., *Experimental Study on Performance Assessment of Fenton and Photo-Fenton Oxidation Process for Methylene Blue*, Proc. Int. Acad. Ecol. Environ. Sci., 11, 2021, s. 43-51.
39. Mahmoudi N., Farhadian M., Solaimany Nazar A.R., Eskandari P., Esfahani K.N., *Investigation and Optimization of the Performance of Sono-Photo-Electro-Fenton Process for Removal of Acid Black 172 and Disperse Blue 56 from Polluted Water: Comparison of the Degradation Activity with electro-Fenton-based Processes*, Int. J. Environ. Sci. Technol., 1-12, 2021.
40. Nasuha N., Hameed B.H., Okoye P.U., *Dark-Fenton Oxidative Degradation of Methylene Blue and Acid Blue 29 Dyes Using Sulfuric Acid-Activated Slag of the Steel-Making Process*, J. Environ. Chem. Eng., 9, 2021.
41. Bustos-Terrones Y.A., Hermosillo-Nevárez J.J., Ramírez-Pereda B., Vaca M., Rangel-Peraza J.G., Bustos-Terrones V., Rojas-Valencia M.N., *Removal of BB9 Textile Dye by Biological, Physical, Chemical, and Electrochemical Treatments*, J. Taiwan Inst. Chem. Eng., 121, 2021, s. 29-37.
42. Javaid R., Qazi U.Y., *Catalytic Oxidation Process for the Degradation of Synthetic Dyes: An Overview*, Int. J. Environ. Res. Public Health, 16, 2019.
43. Titchou F.E., Zazou H., Afanga H., El Gaayda J., Ait Akbour R., Hamdani M., Oturan M.A., *Electro-Fenton Process for the Removal of Direct Red 23 Using BDD Anode in Chloride and Sulfate media*, J. Electroanalytical Chem., 897, 2021.
44. Cuerda-Correa E.M., Alexandre-Franco M.F., Fernández-González C., *Advanced Oxidation Processes for the Removal of Antibiotics from Water. An Overview*, Water, 12, 2020, s. 102-157.
45. Moosavi S., Lai C.W., Gan S., Zamiri G., Akbarzadeh Pivehzhani O., Johan M.R., *Application of Efficient Magnetic Particles and Activated Carbon for Dye Removal from Wastewater*, ACS Omega, 5, 2020.
46. Januário E.F.D., Vidovix T.B., Bergamasco R., Vieira A.M.S., *Performance of a hybrid coagulation/flocculation process followed by modified microfiltration membranes for the removal of solophenyl blue dye*, Chemical Engineering and Processing – Process Intensification, 168, 2021.
47. Mcyotto F., Wei Q., Macharia D.K., Huang M., Shen C., Chow C.W.K., *Effect of Dye Structure on Color Removal Efficiency by Coagulation*, Chem. Eng. J., 405, 2021.
48. Mohd-Salleh S.N.A., Mohd-Zin N.S., Othman N., *A review of wastewater treatment using natural material and its potential as aid and composite coagulant*, Sains Malaysiana, 2019.
49. Beluci N.C.L., Mateus G.A.P., Miyashiro C.S., Homem N.C., Gomes R.G., Fagundes-Klen M.R., Bergamasco R., Vieria A.M.S., *Hybrid treatment of coagulation/flocculation process followed by ultrafiltration in TiO<sub>2</sub>-modified membranes to improve the removal of reactive black 5 dye*, Sci. Total Env, 2019.
50. Kandisa R. V., Saibaba Kv N., Shaik K.B., Gopinath R., *Dye Removal by Adsorption: A Review*, J. Bioremediation & Biodegradation, 7, 2016.
51. Artioli Y., *Adsorption*, Jørgensen S.E., Fath B.D. (red.), *Encyclopedia of Ecology*, Academic Press, 2008, s. 60-65.
52. Dabrowski A., *Adsorption-From Theory to Practice*, Advances in Colloid and Interface Science, 2001.
53. Natkanski P., *Adsorpcja i jej rodzaje*, Skrypt do ćwiczeń, Kraków 2010.

54. Pigoń K., Ruziewicz Z., *Chemia fizyczna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1980.
55. Oszust M., Barczak M., Dąbrowski A., *Mezoporowate materiały krzemionkowe – charakterystyka i zastosowanie*, Ryszkowski J. (red.), *Nauka Dla Gospodarki Wybrane Technologie A Środowisko*, 2012.
56. Hassan M.M., Carr C.M., *Biomass-derived Porous Carbonaceous Materials and Their Composites as Adsorbents for Cationic and Anionic Dyes: A Review*, *Chemosphere*, 265, 2021.
57. Giannakoudakis D.A., Kyzas G.Z., Avranas A., Lazaridis N.K., *Multi-parametric Adsorption Effects of the Reactive Dye Removal with Commercial Activated Carbons*, *J. Mol. Liquids*, 213, 2016, s. 381-389.
58. Srivastava S., Goyal P., *Novel biomaterials. Decontamination of toxic metals from wastewater*, Springer, New York 2010.
59. Yeow P.K., Wong S.W., Hadibarata T., *Removal of Azo and Anthraquinone Dye by Plant Biomass as Adsorbent – A Review*, *Biointerface Res. Appl. Chem.*, 11, 2021.
60. Cardoso N.F., Lima E.C., Royer B., Bach M.V., Dotto G.L., Pinto L.A.A., Calvete T., *Comparison of Spirulina Platensis Microalgae and Commercial Activated Carbon as Adsorbents for the Removal of Reactive Red 120 Dye from Aqueous Effluents*, *J. Hazard. Mater.*, 2012.
61. Uğurlu M., Gürses A., Açıkyıldız M., *Comparison of Textile Dyeing Effluent Adsorption on Commercial Activated Carbon and Activated Carbon Prepared from Olive Stone by ZnCl<sub>2</sub> Activation*, *Microporous Mesoporous Mater.*, 111, 2008, s. 228-235.
62. Gadd G. M., *Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment*, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 84, 2009, s. 13-28.
63. Medyńska-Juraszek A., *Biowęgiel jako dodatek do gleb*, *Soil Science Annual* 67, 2016, s. 151-157.
64. Li H., Dong X., da Silva E.B., de Oliveira L.M., Chen Y., Ma L.Q., *Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications*, *Chemosphere* 178, 2017, s. 466-478.
65. Ahmad I., Maqsood S., Wahid A., *Exogenous Application of Ascorbic acid, Salicylic acid and Hydrogen peroxide Improves the Productivity of Hybrid Maize at Low Temperature Stress*, *International Journal Of Agriculture & Biology*, 2014.
66. Mohan D., Sarswat A., Ok Y.S., Pittman Jr. C.U., *Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – A critical review*, *Bioresource Technology*, 2014.
67. Nartey O.D., Zhao B., *Biochar Preparation, Characterization, and Adsorptive Capacity and Its Effect on Bioavailability of Contaminants: An Overview*, School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, 2014.
68. Jindo K., Mizumoto H., Sawanda Y., Sanchez-Monedero M.A., Sonoki T., *Physical and chemical characterization of biochars derived from different agricultural residues*, *Biogeosciences*, 11, 2014.
69. Wiedner K., Fischer D., Walther S., Criscuoli I., Favilli F., Nelle O., Glaser B., *Acceleration of biochar surface oxidation during composting?*, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63, 2015.
70. Srivatsav P., Bhargav B.S., Shanmugasundaram V., Arun J., Gopinath K.P., Bhatnagar A., *Biochar as an Eco-Friendly and Economical Adsorbent for the Removal of Colorants (Dyes) from Aqueous Environment: A Review*, *Water*, 12, 2020.
71. Park J.H., Wang J.J., Meng Y., Wei Z., DeLaune R.D., Seo D.C., *Adsorption/desorption behavior of cationic and anionic dyes by biochars prepared at normal and high pyrolysis temperatures*, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 572, 2019, s. 274-282.

72. Yao X., Ji L., Guo J., Ge S., Lu W., Chen Y., Cai L., Wang Y., Song W., *An abundant porous biochar material derived from wakame (Undaria pinnatifida) with high adsorption performance for three organic dyes*, *Bioresour. Technol.*, 318, 2020.
73. Rubeena K.K., Prasad P.H., Laiju A.R., Nidheesh P.V., *Iron impregnated biochars as heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of acid red 1 dye*, *J. Environ. Manag.*, 226, 2018, s. 320-328.
74. Zhao S., Ta N., Wang X., *Absorption of Cu(II) and Zn(II) from aqueous solutions onto biochars derived from apple tree branches*, *Energies*, 13, 2020.
75. [https://www.biochar.ac.uk/standard\\_materials.php](https://www.biochar.ac.uk/standard_materials.php) [data dostępu: 23.03.2023].
76. Dzieniszewska A., Kyzioł-Komosińska J., *Zdolności sorpcyjne substancji bogatych w materię organiczną w stosunku do barwników*, Monografia Nr 142, Polska Akademia Nauk Komitet Inżynierii Środowiska, Zabrze 2018.
77. Liu S., Ding Y., Li P., Diao K., Tan X., Lei F., Zhan Y., Li Q., Huang B., Huang Z., *Adsorption of the anionic dye congo red from aqueous solution onto natural zeolites modified with N,N-dimethyl dehydroabietylamine oxide*, *Chem Eng J.*, 248, 2014, s. 135-144
78. Hui D., Lu J., Li G., Zhang G., Wang X., *Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk*, *Chem Eng J.*, 172, 2011, s. 326-334
79. Sun L., Wan S., Luo W., *Biochars prepared from anaerobic digestion residue, palmbark, and eucalyptus for adsorption of cationic methylene blue dye: characterization, equilibrium, and kinetic studies*, *Bioresour. Technol.*, 140, 2013, s. 406-413.
80. Fan S., Wang Y., Wang Z., Tang J., Tang J., Li X., *Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: Adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism*, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(1), 2017.
81. Liu Y., Zhao X., Li J., Ma D., Han R., *Characterization of bio-char from pyrolysis of wheat straw and its evaluation on methylene blue adsorption*, *Desalin. Water Treat.*, 46, 2012, s. 115-123.
82. Lonappan L., Rouissi T., Das R.K., Brar S.K., Ramirez A.A., Verma M., Surampalli R.Y., Balero J.R., *Adsorption of methylene blue on biochar microparticles derived from different waste materials*, *Waste Manage.*, 49, 2016, s. 537-544.
83. Zhang M., Gao B., Yao Y., Xue Y., Inyang M., *Synthesis, characterization, and environmental implication of graphene-coated biochar*, *Sci. Total Environ.*, 435-436, 2012, s. 567-572.
84. Yang G., Wu L., Xian Q., Shen F., Wu J., Zhang Y., *Removal of Congo Red and Methylene Blue from Aqueous Solutions by Vermicompost-Derived Biochars*, *PLOS ONE*, 11, 2016.
85. Thines K.R., Abdullah E.C., Mubarak N.M., *Effect of process parameters for production of microporous magnetic biochar derived from agriculture waste biomass*, *Microporous Mesoporous Mater.*, 253, 2017, s. 29-39.
86. Wen H., Zhang D., Gu L., Yu H., Pan M., Huang Y., *Preparation of Sludge-Derived Activated Carbon by Fenton Activation and the Adsorption of Eriochrome Black T*, *Materials (Basel)*, 2019.

## Ocena możliwości zastosowania biowęgli z osadów ściekowych do usuwania wybranych barwników z roztworów wodnych

### Streszczenie

Rozwój cywilizacyjny, ekstensywna urbanizacja i postępująca industrializacja przyczyniły się w ostatnich latach do znacznego wzrostu ilości odpadów przemysłowych, w tym toksycznych zanieczyszczeń przemysłu farbiarskiego. W 2019 roku światowy rynek barwników i pigmentów został wyceniony na 33,2 mld USD. Szacuje się, że około 15% z 70 mln ton produkowanych barwników syntetycznych trafia do ścieków przemysłowych. Ścieki zawierające barwniki charakteryzują się mocnym zabarwieniem, zawierają różnorodne trwałe zanieczyszczenia. Te cechy powodują, że sprawiają one nadal duże kłopoty w procesach oczyszczania i ciągle poszukiwane są efektywne metody ich oczyszczania. Jedną z bardziej efektywnych i przyjaznych dla

środowiska metod usuwania barwników ze ścieków jest proces sorpcji. Najczęściej stosowanym sorbentem przy dekoloryzacji ścieków jest węgiel aktywny. Powszechnie stosowane sorbenty na bazie węgla aktywnego są jednak stosunkowo drogie, dlatego poszukuje się tańszych zamienników. Alternatywą mogą być sorbenty pochodzące z odpadów pochodzących z przemysłu i rolnictwa.

Głównym celem pracy była ocena efektywności sorpcji dla barwnika anionowego (czerni erichromowa) i kationowego (błękitu metylenowego) na biowęglach z osadów ściekowych (wytworzonych w różnych temperaturach pirolizy: SS 550, SS 700) i porównanie z powszechnie stosowanym adsorbentem – węglem aktywnym. Przeprowadzono eksperymenty statyczne mające na celu ocenę potencjału biowęgli z osadów ściekowych do usuwania barwników przy różnych: dawkach biowęgli/węgla aktywnego (0,1-5 g), początkowych stężeniach barwników (5-250 mg/L), pH roztworu (2-12), temperaturze (10-40°C) i czasie kontaktu (15 min-24 godz.).

Wyniki pokazały, że optymalna dawka dla maksymalnego (81%) usunięcia błękitu metylenowego z roztworu wynosiła 1 g/l dla obu badanych biowęgli, gdy początkowe stężenie błękitu metylenowego wynosiło 10 mg/l, temperatura była równa 40°C, a odczyn roztworu 12. Natomiast dla czerni erichromowej maksymalny procent usunięcia (87%) uzyskano dla dawek biowęgli wynoszących 1,5 g, przy wyjściowym stężeniu czerni erichromowej równym 20 mg/l, temperaturze 20°C, odczynie roztworu 6. Stwierdzono, że izoterma Freundlicha najlepiej pasuje do danych równowagi, wskazując na jednorodną adsorpcję na powierzchni biowęgla.

Słowa kluczowe: biowęgiel, barwniki, adsorpcja, oczyszczanie

## **Assessment of the possibility of using sewage sludge biochar for the removal of selected dyes from aqueous solutions**

### **Abstract**

Civilization development, extensive urbanization and progressive industrialization have contributed in recent years to a significant increase in the amount of industrial waste, including toxic pollution from the dyeing industry. In 2019, the global dyes and pigments market was valued at USD 33.2 billion. It is estimated that around 15% of the 70 million tonnes of synthetic dyes produced ends up in industrial wastewater. Wastewater containing dyes is characterized by a strong color and contains a variety of persistent impurities. These features make, that they still cause huge problems in the purification processes and effective methods of their purification are still sought. One of the more effective and environmentally friendly methods of removing dyes from wastewater is the sorption process. Activated carbon is the most commonly used sorbent for wastewater decolorization. However, the commonly used activated carbon-based sorbents are relatively expensive, which is why cheaper substitutes are sought. An alternative may be sorbents made of waste from industry and agriculture.

The main objective of the work was to assess the sorption efficiency for anionic (erichrome black) and cationic (methylene blue) dyes on biocarbons from sewage sludge (produced at different pyrolysis temperatures: SS 550, SS 700) and comparison with the commonly used adsorbent – activated carbon. Static experiments were conducted to assess the potential of biochars from sewage sludge to remove dyes at different: doses of biochars/activated carbon (0,1-5 g), initial concentrations of dyes (5-250 mg/l), pH of the solution (2-12), temperature (10-40°C) and contact time (15 min-24 hours).

The results showed, that the optimal dose for the maximum (81%) removal of methylene blue from the solution was 1 g/l for both tested biochars, when the initial concentration of methylene blue was 10 mg/l, the temperature was 40°C, and the pH of the solution was 12. Of erichrome black, the maximum percentage of removal (87%) was obtained for doses of biochars of 1,5 g, at the initial concentration of erichrome black equal to 20 mg/l, temperature 20°C, solution pH 6. It was found that the Freundlich isotherm best fits the equilibrium data, indicating homogeneous adsorption on the surface of biochar.

Keywords: biochar, dyes, adsorption, purification

# Wykorzystanie metod geofizycznych w badaniu składowisk odpadów komunalnych

## 1. Wprowadzenie

Składowiska odpadów stanowią szereg złożonych problemów badawczych, często wymagających indywidualnych, interdyscyplinarnych rozwiązań. Pomimo tego, że liczba czynnych składowisk w Polsce stopniowo zmniejsza się [1], to jednak pozostają one w środowisku. Stare, zrehabilitowane obiekty wizualnie wkomponowane są w otoczenie, jednak ich oddziaływanie na środowisko gruntowo-wodne trwa nadal, co stwarza konieczność prowadzenia badań. Interpretację wyników utrudnia częsty brak znajomości rozmiarów obiektu, ilości i rodzaju złożonych odpadów (niepełna ewidencja lub jej brak). W przypadku nowych obiektów, powstałych zgodnie z obowiązującymi zasadami [2-5] zachodzi potrzeba monitoringu szczelności podłoża i oceny skuteczności geomembran w ograniczeniu migracji zanieczyszczeń poza obiekt składowiska w czasie jego funkcjonowania. W przypadku obiektów, które oddziałują na wody podziemne jest potrzeba prowadzenia monitoringu migracji zanieczyszczeń w ośrodku gruntowo-wodnym. Różnorodność zanieczyszczeń występujących w odciekach ze składowisk odpadów, począwszy od drobnoustrojów chorobotwórczych, pestycydów, mikroplastiku, farmaceutyków i innych szkodliwych dla zdrowia związków chemicznych, wymaga szczególnej uwagi i ciągłego ulepszania metod stosowanych do ich monitoringu, ograniczenia rozprzestrzeniania się, oczyszczania i usuwania.

Metody geofizyczne są również odpowiednim narzędziem do rozpoznawania lokalizacji i rozmiarów nielegalnych składowisk odpadów. Dzięki temu, że są metodami nieniszczącymi, często są wykorzystywane do badań w obszarach chronionych przyrodniczo (rezerваты, parki narodowe) oraz historycznie (obiekty zabytkowe).

Metody geofizyczne są stosowane w badaniach składowisk odpadów komunalnych od lat 90. XX wieku, a w ostatnich latach wykorzystuje się je coraz częściej, zarówno do określenia geometrii obiektu, jak i w bardziej skomplikowanych zagadnieniach związanych z migracją odcieków i zanieczyszczonych wód podziemnych. Metody geofizyczne, często łączone wraz z hydrogeochemicznymi, były wykorzystywane do oceny zasięgu zanieczyszczeń wód podziemnych pochodzących z różnych ognisk zanieczyszczeń [6]. Metody: georadarowa, profilowanie elektromagnetyczne i obrazowanie elektrooporowe zostały wykorzystane do oceny wpływu składowisk odpadów górniczych na środowisko wodne [7, 8]. Metodę tomografii elektrooporowej w ocenie zanieczyszczenia wód podziemnych w okolicy osadnika odpadów chemicznych oraz do oceny ingresji słonych wód morskich w strefie przybrzeżnej stosowali M. Rudzki i A. Krawiec [9]. R. Guérin wraz z zespołem [10] zastosowali tomografię elektrooporową do weryfikacji ognisk zanieczyszczeń związanych z produkcją kwasu siarkowego w rejonie występowania dawnych hut cynku i ołowiu (Mortagne-du-Nord, Francja) oraz zlokalizowania poziomu

---

<sup>1</sup> dorotap@uw.edu.pl, Katedra Hydrogeologii i Geofizyki, Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski.

wód gruntowych (i rozpoznania sezonowych wahań zwierciadła wody) a także do oceny mineralizacji wody (i jej przestrzennej zmienności).

Wiele przykładów z literatury wskazuje, że metody geofizyczne są również odpowiednim narzędziem do oceny zasięgu oddziaływania składowiska odpadów komunalnych na wody podziemne [11]. Metody geofizyczne mogą być także wykorzystywane do wyznaczania granic zrehabilitowanych składowisk i głębokości zdeponowania odpadów oraz charakterystyki odpadów [12]. Dają one szczególnie dobre rezultaty w przypadku dawnych składowisk, powstałych w wyrobiskach po piasku użytym do celów budowlanych (żwirownie, piaskownie), w naturalnych obniżeniach terenu, gdzie w ubiegłym stuleciu zdeponowano nie do końca znaną ilość odpadów, przekładającą się również na brak wiedzy co do wielkości i miąższości strefy zajętej pod powierzchnią [13].

Celem artykułu jest prezentacja metod geofizycznych oraz wskazanie ich predyspozycji do badań składowisk odpadów, zarówno dawnych, zrehabilitowanych, jak i nowych, funkcjonujących. W przypadku starych składowisk jest to: rozpoznanie wielkości składowiska i struktury odpadów, ocena szczelności nieprzepuszczalnej pokrywy składowiska, ocena zasięgu oddziaływania składowiska na środowisko gruntowo-wodne, prognozowanie aktywności składowiska oraz stref powstawania biogazu. W przypadku funkcjonujących składowisk analizowane są metody służące do monitoringu szczelności podłoża składowiska.

## 2. Przegląd i teoretyczne podstawy wyboru metod geofizycznych do badania składowisk odpadów komunalnych

Wybrane metody geofizyczne są odpowiednim narzędziem do badań składowisk odpadów komunalnych z tego względu, że właściwości geofizyczne odpadów (opór właściwy, właściwości magnetyczne, gęstość i moduły sprężystości) wyraźnie kontrastują z otaczającym środowiskiem [14].

Spośród znanych metod geofizycznych stosowanych w rozwiązywaniu problemów związanych ze składowiskami odpadów są:

1. Metody elektrooporowe (geoelektryczne):
  - a. pionowe sondowania elektrooporowe (VES – *Vertical Electrical Sounding*),
  - b. profilowania elektrooporowe (EP – *Electrical Profiling*),
  - c. tomografia elektrooporowa (ERT – *Electrical Resistivity Tomography*),
  - d. metoda potencjałów samoistnych (SP – *Spontaneous Potential*),
  - e. metoda polaryzacji wzbudzonej (IP – *Induced Polarization*),
  - f. metoda wzbudzenia masy (MALM – *mise-a-la-mase*) i jej modyfikacja (MALM-IP – *mise-a-la-masse-based induced polarization*),
2. Metody magnetyczne i elektromagnetyczne:
  - a. badania przewodności elektromagnetycznej EM (*Electromagnetic Conductivity*),
  - b. technika wykorzystująca fale elektromagnetyczne w zakresie bardzo niskich częstotliwości (VLF-EM – *Very Low Frequency Band*),
  - c. metoda georadarowa (GPR – *Ground Penetrating Radar*),
3. Metody sejsmiczne:
  - a. sejsmika refrakcyjna (SR – *Seismic Refraction*),
  - b. fale powierzchniowych (Surface Waves, MASW – *Multichannel Analysis of Surface Waves* wielokanałowa analiza fal powierzchniowych),
  - c. pomiary hałasu otoczenia (HVSR) (*Ambient Noise – Horizontal-to-Vertical Spectral Ratio HVSR*).

Metody geofizyczne wykorzystują różne pola fizyczne w ośrodku geologicznym. W związku z tym możliwe jest zobrazowanie ośrodka w różny sposób, z wzajemnym uzupełnieniem informacji z wykorzystaniem innych metod. Najczęściej wykorzystywane są metody geoelektryczne i elektromagnetyczne (ze względu na silny kontrast przewodnictwa elektrycznego powodowanego przez odcieki). Powszechne zastosowanie mają również badania sejsmiczne.

Spośród różnych rodzajów metod elektrooporowych (pionowe sondowania elektrooporowe, profilowania elektrooporowe, tomografia elektrooporowa, metoda potencjałów samoistnych, metoda polaryzacji wzbudzonej, metoda wzbudzenia masy (MALM – *mise-a-la-mase* i jej modyfikacja MALM-IP – *mise-a-la-masse-based induced polarization*) najczęściej stosowana jest tomografia elektrooporowa. Spośród różnych rodzajów metod elektromagnetycznych (badania przewodności elektromagnetycznej, technika wykorzystująca fale elektromagnetyczne w zakresie bardzo niskich częstotliwości, georadarowa) coraz częściej stosowana jest metoda wykorzystująca fale elektromagnetyczne w zakresie bardzo niskich częstotliwości. Spośród różnych rodzajów metod sejsmicznych (sejsmika refrakcyjna, metoda fal powierzchniowych oraz wielokanałowa analiza fal powierzchniowych, pomiary hałasu otoczenia) w badaniach składowisk odpadów najczęściej stosowana jest sejsmika refrakcyjna.

Metodyczne podstawy zastosowania metod geofizycznych w badaniach środowiskowych oraz zasady wykonania pomiaru w terenie są przedstawione w wielu publikacjach: Fajkiewicz Z. (red.) [15], Kirsch R. (red.) [16], Ali Ismet Kanlı (red.) [17], Loke M.H. [18]. Metody elektrooporowe (geoelektryczne) bazują na tym, że skały wykazują różną oporność (w zależności od porowatości, składu mineralnego szkieletu gruntowego, temperatury, wielkości i kształtu ziaren oraz wzajemnego ich ułożenia względem siebie), co dodatkowo zmienia obecność wody (metoda jest wrażliwa na wilgotność i stan nasycenia wodą ośrodka gruntowego). Znaczenie ma również przewodność wody (i mineralizacja), która zmienia się wraz z ilością rozpuszczonych w niej składników. Odcieki ze składowiska wykazują na ogół wysoką mineralizację, są bogate w materię organiczną i przewodzą prąd elektryczny. Są to cechy, które predysponują metody elektrooporowe, zarówno pionowe sondowania elektrooporowe, profilowanie elektrooporowe, jak i tomografię elektrooporową do badań składowisk odpadów komunalnych pod kątem wymiarowania zanieczyszczonych stref oraz monitorowania rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń. Należy spodziewać się różnic oporności w gruntach, które będą zanieczyszczone odciekami migrującymi ze składowisk odpadów. Ponadto stosowanie metod elektrooporowych do charakteryzowania składowisk odpadów komunalnych stało się popularne również dlatego, że oporność odpadów znacznie zmienia się w czasie z powodu ich rozkładu i powstawania odcieków, co daje możliwość oszacowania stanu odpadów i aktywności składowiska pod względem powstawania biogazu. W celu prześledzenia zmian zachodzących w czasie (np. proces migracji zanieczyszczeń ze składowiska, zmiany i wahania zwierciadła wody) zalecany jest monitoring geoelektryczny tzn. powtarzanie pomiarów w tych samych punktach pomiarowych, prowadzone z określonym interwałem czasowym. Poza badaniami składowisk odpadów, metody elektrooporowe najczęściej są wykorzystywane na potrzeby wstępnego rozpoznania budowy geologicznej, szczególnie do określenia głębokości i miąższości warstw wodonośnych, wyznaczenia uprzywilejowanych stref przepływu wód podziemnych [15]. Białostocki R., Farbisz J. [19] wykazali, że w przypadku najczęściej stosowanej metody tomografii komputerowej doskonałe

rozpoznanie uzyskuje się nawet w przypadku skomplikowanych struktur geologicznych, ale ograniczonych do niezbyt dużych głębokości, zasadniczo nie przekraczających 30-50 m.

Metody elektromagnetyczne polegają na sprawdzaniu przewodności ośrodka poprzez wzbudzenie (wyindukowanie) w nim pola elektromagnetycznego przez nadajnik pierwotnego pola elektromagnetycznego. W odpowiedzi badany ośrodek generuje wtórne pole elektromagnetyczne, które jest proporcjonalne do przewodnictwa ośrodka i reaguje na zmiany litologii, obecność wody podziemnej czy zanieczyszczenia. Odcieki ze składowisk odpadów wykazują wysoką przewodność elektryczną, co sprawia, że metoda ta jest doskonałym narzędziem do wyznaczania zanieczyszczonych stref wokół składowiska odpadów oraz do monitorowania migracji odcieków i zanieczyszczonych wód podziemnych [15-18].

Badania geofizyczne metodą sejsmiczną oparte są na pomiarze i analizie sztucznie wygenerowanych fal sejsmicznych w ośrodku skalnym. Fale sejsmiczne są falami sprężystymi przenoszącymi drgania poprzez badany ośrodek geologiczny. Za pomocą takich badań można określać budowę i właściwości ośrodka. Każda zmiana w budowie ośrodka oraz jego właściwościach (np. spękania, zmiana gęstości) wpływa na zmianę parametrów fal sejsmicznych. Struktura odpadów znacznie różni się od otaczającego ośrodka skalnego pod względem wielu parametrów, dlatego metoda sejsmiczna jest odpowiednim narzędziem do wyznaczania granic składowisk i głębokości zalegania odpadów.

### 3. Zalety i ograniczenia badań geofizycznych

Charakteryzowane metody geofizyczne należą do grupy badań nieniszczących, których dodatkową zaletą jest mobilność i ciągłe rozpoznanie w przekrojach badawczych lub w układzie przestrzennym już na etapie prac terenowych (tab. 1). Dodatkowym atutem jest szybkie tempo realizacji prac oraz brak ograniczeń wynikających z warunków pogodowych oraz pór roku. Ograniczeniem metod geofizycznych jest brak możliwości identyfikacji zanieczyszczenia, co sprawia, że zachodzi potrzeba wykonania badań wody pobranej z piezometru, czyli zastosowanie zintegrowanego monitoringu geofizyczny i hydrogeologiczny.

Tabela 1. Porównanie metod geofizycznych z hydrogeologicznymi (badania wód z piezometrów)

Badania geofizyczne	Badania hydrogeologiczne
badania nieniszczące, bez konieczności wprowadzania ciężkiego sprzętu na badany teren	badania nieznacznie niszczące (wykonanie piezometru narusza strukturę)
pomiary mobilne, ciągłe rozpoznanie w przekrojach badawczych lub w układzie przestrzennym, zagęszczenie profili pomiarowych pozwala na dokładniejsze rozpoznanie ośrodka	punktowe rozpoznanie w piezometrach
szybkość wykonywania pomiarów	długi czas trwania badań laboratoryjnych
wstępna ocena badanego ośrodka już w terenie	podstawowe, ogólne wyniki badań w terenie, szczegółowe w laboratorium
możliwość wykonywania prac geofizycznych o każdej porze roku, niezależnie od warunków atmosferycznych	ograniczeniem są ujemne temperatury (zamrażanie wody podczas poboru)
możliwość monitoringu geofizycznego i rejestracja zmian (niekorzystnych zjawisk) w czasie	możliwość monitoringu fizykochemicznego wody i rejestracja zmian (niekorzystnych zjawisk) w czasie



niski koszt badań (gdy dysponuje się sprzętem)	wysoki koszt badań (w zależności od zakresu badań)
brak dokładnej informacji na temat zanieczyszczenia (brak identyfikacji zanieczyszczenia)	dokładna informacja na temat zanieczyszczenia (identyfikacja składu chemicznego zanieczyszczenia)
zalecany zintegrowany monitoring geofizyczny i hydrogeologiczny	

Źródło: opracowanie własne.

Należy również mieć na uwadze, że oprócz wymienionych zalet, metody geofizyczne (np. tomografia elektrooporowa) mają również ograniczenia. Jednym z nich jest zbyt duża miąższość odpadów i głębokość ich zalegania [20]. Największa skuteczność tej metody została potwierdzona, gdy głębokość składowiska nie przekracza 30 m, chociaż znane są przypadki wykorzystania jej do rozpoznania głębszych obiektów [19]. Ważnym aspektem w badaniach elektrooporowych jest również wystarczający kontrast oporności elektrycznej między odpadami a skałami (osadami) macierzystymi [21]. Nakładanie się rezystywności podłoża skalnego i materiałów odpadowych może prowadzić do błędnej interpretacji granic składowiska [22]. Aby wykluczyć problemy związane z ograniczeniami metody (np. niska rozdzielczość utrudniająca interpretację danych geofizycznych) dobrym rozwiązaniem jest jednocześnie stosowanie kilku metod wykorzystujących różne pola fizyczne w ośrodku geologicznym.

#### 4. Przykłady wykorzystania metod geofizycznych w badaniach składowisk odpadów komunalnych

Metody geofizyczne znajdują wiele zastosowań w przypadku starych, zrehabilitowanych, jak i nowych, funkcjonujących składowisk odpadów komunalnych (rys. 1). W przypadku starych składowisk jest to: rozpoznanie wielkości składowiska i struktury odpadów, ocena zasięgu oddziaływania składowiska na środowisko gruntowo-wodne, ocena szczelności nieprzepuszczalnej pokrywy składowiska, prognozowanie aktywności składowiska oraz lokalizacja stref powstawania biogazu. W przypadku funkcjonujących składowisk metody geofizyczne mogą służyć do monitoringu szczelności podłoża składowiska.



Rysunek 1. Wykaz zagadnień dotyczących starych i nowych, funkcjonujących składowisk odpadów [opracowanie własne]

## 4.1. Zastosowanie metod geofizycznych w rozpoznaniu wielkości składowiska i struktury odpadów

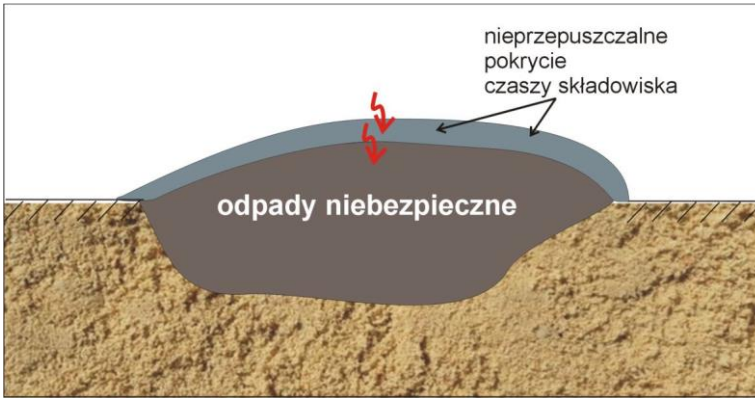
Zastosowanie metod geofizycznych w rozpoznaniu wielkości składowiska i struktury odpadów ma szczególne znaczenie w przypadku obiektów, które powstały w okresie, gdy ewidencja odpadów nie była prowadzona i nie posiadają odpowiedniej dokumentacji dotyczącej rodzaju i ilości złożonych odpadów oraz zajętej przez nie przestrzeni [23]. Wyznaczenie dokładnych granic składowiska jest trudne zwłaszcza w takich przypadkach, gdy odpady składowano w wyrobiskach po kruszywie (piasek, żwir), a w ramach rekultywacji zrównano odpady z powierzchnią terenu. W przypadku składowiska nadpoziomowego granice są zasadniczo znane, jednak kwestią trudną do ustalenia pozostaje miąższość zalegających odpadów. Pomocnym rozwiązaniem jest zastosowanie metod geofizycznych, których szerokie spektrum daje duże możliwości poznawcze. Jednym z licznych przykładów opisywanych w literaturze jest składowisko w Niemczech, położone na północny-zachód od Kolonii, gdzie po 1950 roku wyrobisko po eksploatacji piasku i żwiru stopniowo wypełniono odpadami komunalnymi i przemysłowymi, a w 80. ubiegłego wieku zakończono działalność i poddano je rekultywacji polegającej na zrównaniu odpadów z terenem i pokryciu warstwą gruntu [13]. Stosując metodę magnetyczną oraz tomografię elektrooporową wyznaczono powierzchnię składowiska oraz dokładne granice (powierzchnia ok. 19000 m<sup>2</sup>, tj. długość ok. 190 m i średnia szerokość ok. 100 m), określono jego głębokość (od kilku do ok. 8 m) oraz wykryto strefy migracji odcieków zanieczyszczających wody podziemne (tab. 2).

Doświadczenia wielu badaczy analizujących składowiska odpadów np. na Krecie, we Włoszech, w Belgii, w Australii i w Polsce dowodzą, że w rozpoznaniu geometrii składowiska i miąższości odpadów najpowszechniej stosowaną metodą jest tomografia elektrooporowa, stosowana jednocześnie z innymi metodami, np. elektromagnetyczną o bardzo niskiej częstotliwości (VLF – *Very Low Frequency Band*), badaniem przewodności elektromagnetycznej EM (*Electromagnetic Conductivity*), wielokanałową analizą fal powierzchniowych MASW (*Multichannel Analysis of Surface Waves*), sejsmiką refrakcyjną, pomiarami hałasu otoczenia (HVSF – *Horizontal-to-Vertical Spectral Ratio*), metodą georadarową [13, 20-22, 24-25].

## 4.2. Ocena szczelności nieprzepuszczalnej pokrywy składowiska

Metody geofizyczne są również stosowane do oceny szczelności nieprzepuszczalnej pokrywy składowiska odpadów niebezpiecznych wykonanej w ramach rekultywacji w celu uniemożliwienia infiltracji wód opadowych i eliminacji powstawania odcieków (rys. 2).

W ramach prac rekultywacyjnych na zamkniętych składowiskach odpadów niebezpiecznych wykonywane są nieprzepuszczalne pokrywy warstwowe, składające się głównie z gliny, geosyntetycznej wykładziny lub geomembrany. Zgodnie z obowiązującymi zasadami uszczelniająca powierzchnia składowiska wykonywana jest z trzech warstw, które w sekwencji od najniższej prezentują się następująco: 1) warstwa ekranująca (co najmniej 0,5 m) złożona z warstwy mineralnej o współczynniku filtracji nie większym niż  $1 \times 10^{-9}$  m/s i izolacji syntetycznej; 2) warstwa drenażowa, żwirowo-piaszczysta o współczynniku filtracji większym niż  $1 \times 10^{-4}$  m/s, z systemem drenów, o miąższości nie mniejszej niż 0,5 m; 3) wierzchnia warstwa ziemna o miąższości co najmniej 1,0 m, z warstwą gleby sprzyjającej wegetacji roślin [2-5].

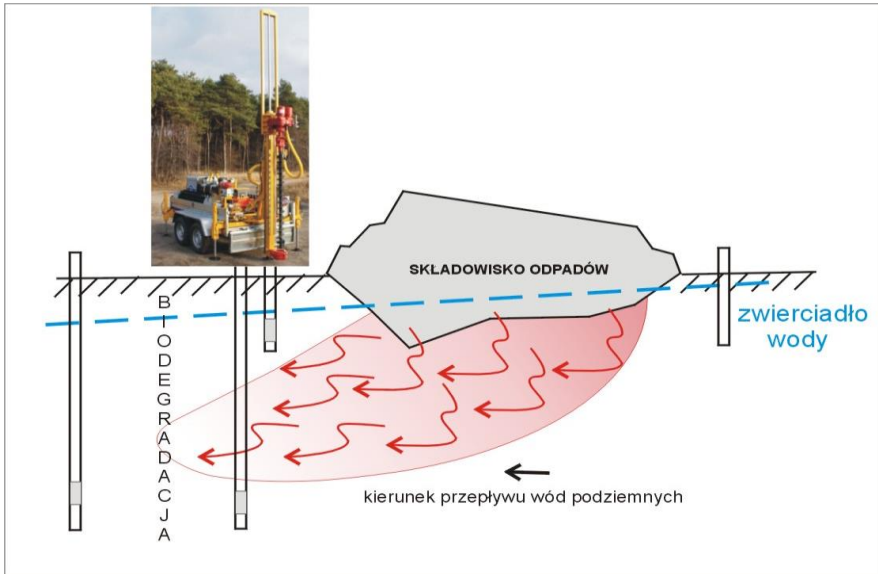


Rysunek 2. Schemat składowiska odpadów niebezpiecznych [opracowanie własne]

Badania geofizyczne wykonywane metodą tomografii elektrooporowej na zrehabilitowanym składowisku we Francji, potwierdzone badaniami geotechnicznymi wykazały, że oporność elektryczna geosyntetycznej wykładziny pokrywającej składowisko zmieniła się po 22 miesiącach od instalacji, a ponadto wykryto defekty, powstałe na etapie realizacyjnym [26]. Wskazuje to wyraźnie na zmiany właściwości wewnętrznych materiału nieprzepuszczalnej pokrywy, mogące z czasem doprowadzić do rozszczelnienia powierzchni ochronnej i zapoczątkować powstawanie odcieków. Przykład ten wskazuje, że tomografia elektrooporowa może być rekomendowana do badań szczelności nieprzepuszczalnej pokrywy składowiska.

#### 4.3. Ocena zasięgu oddziaływania składowiska na środowisko gruntowo-wodne

Określenie wymiaru zanieczyszczonej odciekami strefy wokół składowiska oraz monitoring migracji zanieczyszczenia jest kluczowym zadaniem w przypadku stwierdzenia zanieczyszczenia. Wykonanie piezometrów bez wcześniejszego rozpoznania budowy geologicznej i warunków hydrogeologicznych mogłoby nie przynieść oczekiwanych rezultatów, zważywszy na fakt, że zanieczyszczenia przemieszczając się w warstwie wodonośnej podlegają licznym procesom hydrogeochemicznym (biodegradacja, rozcieńczenie, sorpcja), które sprawiają, że na kierunku przepływu wód podziemnych powstają strefy wykazujące różny stopień zanieczyszczenia (rys. 3). W tej sytuacji istnieje prawdopodobieństwo pominięcia miejsc ważnych w ocenie zasięgu oddziaływania składowiska na środowisko gruntowo-wodne. Wykonanie badań geofizycznych pozwoli na trafny wybór lokalizacji piezometrów, natomiast systematycznie ich powtarzanie może stać się elementem monitoringu migracji zanieczyszczenia i określenia czasowych trendów zmian.



Rysunek 3. Schemat migracji zanieczyszczeń w środowisku gruntowo-wodnym w okolicy składowiska [opracowanie własne]

Tomografia elektrooporowa, często wraz z innymi metodami geofizycznymi wykorzystywana była do identyfikacji zanieczyszczonej strefy wokół składowisk odpadów np. w Portugalii, Nigerii, Brazylii, Wietnamie, Indonezji, Polsce [20, 27-36] (tab. 2). Metodą często wykorzystywaną do analizy migracji zanieczyszczeń jest metoda wzbudzenia masy [37-40].

#### 4.4. Prognozowanie aktywności składowiska oraz stref powstawania biogazu

Oszacowanie aktywności składowiska ma zasadnicze znaczenie w ekonomicznym rozważaniu wykorzystania biogazu w celach gospodarczych, a także w przypadku konieczności odgazowania bryły składowiska jako działania zabezpieczające przed niekontrolowanym wybuchem lub samozapłonem. Posługując się metodami geofizycznymi można bezpośrednio wskazać lokalizację stref powstawania biogazu [22] oraz wytypować miejsca do tego predysponowane (tab. 2). Metody geofizyczne (tomografia elektrooporowa i sejsmika refrakcyjna) można wykorzystać pośrednio do oceny aktywności składowiska poprzez ocenę wilgotności [10, 41-43], na podstawie której można określić przebieg procesów hydrochemicznych prowadzących do produkcji biogazu świadczącej o aktywności składowiska [23, 44-47].

Badania wykonywane metodą tomografii elektrooporowej i sejsmiki refrakcyjnej na składowisku Heferlbach w okolicy Wiednia wykazały pełną zgodność z pomiarami wilgotności, co potwierdza przydatność metod geofizycznych do oceny wilgotności w aspekcie powstawania biogazu [43].

#### 4.5. Monitoring szczelności podłoża składowiska

W przypadku nowo powstających składowisk odpadów podłoże składowiska jest odpowiednio przygotowane przed potencjalną migracją odcieków do warstwy wodonośnej [2-5]. Badania wykazują, że wraz z upływem czasu szczelność geomembran zabezpieczających podłoże składowiska może zostać obniżona [11, 29-30, 33-34].

W takiej sytuacji konieczny jest monitoring wokół składowiska umożliwiający kontrolę nad migracją zanieczyszczeń i podjęcie środków zaradczych. Oprócz tomografii elektrooporowej, metodą przydatną do monitoringu szczelności podłoża składowiska jest metoda potencjałów samoistnych (tab. 2).

Tab. 2. Wykaz metod geofizycznych zastosowanych w badaniach składowisk odpadów komunalnych

Metoda	Lokalizacja	Uzyskane efekty, osiągnięcia	Autor
1. magnetyczna, 2.tomografia elektrooporowa	Niemcy, pn-zach. od Kolonii	Określono granice składowiska (powierzchnia ok. 19 000 m <sup>2</sup> , tj. długość ok. 190 m i średniej szerokość ok. 100 m, głębokość zróżnicowana od kilku do ok. 8 m). Wykryto strefy migracji odcieków zanieczyszczających wody podziemne.	[13]
1. tomografia elektrooporowa 2. elektromagnetyczna, bardzo niskie częstotliwości (VLF – <i>Very Low Frequency</i> ) 3. badania przewodności elektromagnetycznej EM ( <i>Electromagnetic Conductivity</i> ) 4. sejsmika refrakcyjna 5. pomiary hałasu otoczenia (HVSr – <i>Horizontal-to-Vertical Spectral Ratio</i> )	składowisko Pera Galinous, okolice Fodele, Kreta	Określono geometrię składowiska, wraz ze szczegółowym rozpoznaniem głębokości zdeponowania odpadów (maksymalnie do ok. 35 m). Zidentyfikowano strefy występowania odpadów nieorganicznych i organicznych oraz ich nasylenia odciekami.	[24]
1.tomografia elektrooporowa 2. metoda wzbudzenia masy (MALM – <i>mise-a-la-mase</i> )	Corigliano d'Otranto, region Apulia pd Włochy	Stwierdzono zanieczyszczenia na głębokości 40 m (pomimo spodziewanej 20 m miąższości warstwy odpadów).	[20]
1. tomografia elektrooporowa 2. magnetyczna i elektromagnetyczna (przewodności elektromagnetycznej EM – <i>Electromagnetic Conductivity</i> ) 3. wielokanałowa analiza fal powierzchniowych MASW ( <i>Multichannel Analysis of Surface Waves</i> ) oraz HVSr ( <i>Horizontal-to-Vertical Spectral Ratio</i> )	Mont-Saint-Guibert, Belgia	Wyznaczono granice składowiska, oceniono głębokość występowania odpadów (lokalnie 50-60 m), stwierdzono niejednorodność odpadów, wyznaczono strefy, w których odpady znacznie się od siebie różnią, oceniono wilgotność i obecność wód tworzących poziomy zawieszony	[21]
1. tomografia elektrooporowa 2. sejsmika refrakcyjna 3. wielokanałowa analiza fal powierzchniowych MASW ( <i>Multichannel Analysis of Surface Waves</i> ) 4. metoda georadarowa	Dąbrowa Gómicza, pd Polska	Określono: geometrię i strukturę składowiska, rodzaj odpadów, grubość nawiezioną pokrywy glebowej, rozpoznano budowę geologiczną pod składowiskiem	[25]
1. tomografia elektrooporowa	Bendigo, Ballarat, Wiktoria, Australia	Wyznaczono granice dwóch składowisk, rozpoznano położenie zwierciadła wody oraz strefy powstawania biogazu	[22]

Wykorzystanie metod geofizycznych w badaniu składowisk odpadów komunalnych

1. tomografia elektrooporowa	Francja	Na podstawie monitoringu wykazano, że oporność elektryczna geosyntetycznej wykładziny pokrywającej składowisko zmieniła się po 22 miesiącach od instalacji, ponadto wykryto defekty, powstałe na etapie realizacyjnym.	[26]
1. elektromagnetyczna, bardzo niskie częstotliwości VLF-EM ( <i>Very Low Frequency Band</i> )	Portugalia	Wykazano silne spękania masywu granitowego, który stanowi podłoże składowiska oraz oceniono aktualny zasięg oddziaływania składowiska po 6 latach eksploatacji (1998-2004) podając rozprzestrzenienie odcieków w strumieniu wód podziemnych oraz przewidując dalsze kierunki rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń.	[27]
1. pionowe sondowania elektrooporowe 2. elektromagnetyczna, bardzo niskie częstotliwości VLF-EM ( <i>Very Low Frequency Band</i> )	Aarada, Ogbomoso, pd-zach. Nigeria	Wykazano, że strefa zanieczyszczenia odciekami ma miąższość w przedziale od 1,4 m do 3,8 m i maksymalną głębokość 5,4 m.	[28]
1. metoda elektrooporowa	centralna Polska	Rozpoznanie nieszczelności izolacji podłoża składowisk oraz rozpoznanie stref zanieczyszczenia środowiska gruntowo-wodnego.	[29-30]
1. tomografia elektrooporowa 2. metoda polaryzacji wzbudzonej	funkcjonujące składowisko i nieczynne składowisko	Ocena wielkości strefy zanieczyszczonej odciekami ze składowiska	[31]
1. tomografia elektrooporowa 2. metoda potencjałów samoistnych 3. elektromagnetyczna, bardzo niskie częstotliwości VLF ( <i>Very Low Frequency</i> )	NamSon, Hanoi, Vietnam	Rozpoznano budowę geologiczną w pobliżu składowiska oraz zidentyfikowano strefę zanieczyszczonych wód na skutek dopływu odcieków ze składowiska oraz silnie zanieczyszczonych wód z kanału, który okresowo wykazuje charakter infiltracyjny. Integralną częścią były badania hydrochemiczne wody	[32]
1. tomografia elektrooporowa	Okolice Vila Nova do Sul, pd Brazylia	Ocena szczelności geomembran podścielających składowane odpady, zidentyfikowano dwa miejsca, w których odcieki migrowały do wód podziemnych zanieczyszczając warstwę wodonośną	[11, 33]
1. tomografia elektrooporowa 2. metoda potencjałów samoistnych		Ocena dynamiki biodegradacji związków organicznych w składowisku i stref powstawania odcieków	[34]
1. tomografia elektrooporowa	Pekanbaru, Sumatra, Indonesia	Zidentyfikowano zanieczyszczenie w pobliżu składowiska oraz jego przemieszczanie w kierunku południowo-wschodnim.	[35]
1. tomografia elektrooporowa 2. pionowe sondowania elektrooporowe	Calabar południowa Nigeria	Zidentyfikowano strefy zanieczyszczenia i głębokość ich występowania.	[36]
1. tomografia elektrooporowa 2. sejsmika refrakcyjna	-	Oceniono wilgotność odpadów	[41-43, 48]

Źródło: opracowanie własne na podstawie [11, 13, 20-22, 24-36, 41-43, 48].

## 5. Wnioski

Metody geofizyczne znajdują powszechne zastosowanie w badaniach składowisk odpadów komunalnych. Największe znaczenie mają metody: elektrooporowa (tomografia elektrooporowa), sejsmiczna (sejsmika refrakcyjna). W mniejszym stopniu wykorzystywane są inne metody: pionowe sondowania elektrooporowe, profilowania elektrooporowe, m. potencjałów samoistnych, m. polaryzacji wzbudzonej, m. wzbudzenia masy, m. fal powierzchniowych, m. przewodności elektromagnetycznej, m. wykorzystująca fale elektromagnetyczne w zakresie bardzo niskich częstotliwości oraz m. georadarowa.

Zaletą metod geofizycznych jest ich bezinwazyjność (lub minimalna inwazyjność), stosunkowo niskie koszty i szybkie tempo pracy, ogólny pogląd na badany obiekt już w terenie.

Prezentowane metody geofizyczne wykorzystują różne pola fizyczne w ośrodku geologicznym, więc stanowią wzajemne uzupełnienie, pozwalające na kompleksowe rozpatrywanie wielu zagadnień dotyczących zarówno starych, zrehabilitowanych, jak i funkcjonujących składowisk odpadów komunalnych.

W przypadku dawnych, zrehabilitowanych obiektów badania geofizyczne umożliwiają: wyznaczenie granic zrehabilitowanych składowisk i głębokości zdeponowania odpadów (oszacowanie ilości i struktury odpadów), rozpoznanie aktualnego zasięgu zanieczyszczenia wód podziemnych odciekami, ocenę aktywności składowiska (rozpoznanie wilgotności) oraz lokalizację stref powstawania i występowania biogazu. W przypadku funkcjonujących składowisk umożliwiają ocenę szczelności podłoża składowiska i lokalizację potencjalnych przecieków.

Metody geofizyczne są szczególnie przydatne, gdy bezpośrednie badania są niewykonalne lub wiążą się z ryzykiem uszkodzenia uszczelnień i utworzeniem nowych dróg migracji zanieczyszczeń (pokrywa zrehabilitowanego składowiska odpadów niebezpiecznych, uszczelnienia podłoża w funkcjonujących składowiskach).

Metody geofizyczne nie dają możliwości identyfikacji rodzaju zanieczyszczenia, ale poznając geometrię składowiska i przestrzenny rozkład zanieczyszczenia umożliwiają racjonalne i optymalne zaplanowanie badań. W najbardziej złożonych przypadkach warto zastosować zintegrowany monitoring geofizyczny i hydrogeologiczny, który umożliwi wiarygodne i pełne rozpoznanie stanu obiektu oraz jego najbliższego otoczenia.

## Literatura

1. <https://bdl.stat.gov.pl/bdl/start> [data dostępu: 20.06.2023].
2. Klimek A., Wysokiński L., Zawadzka-Kos M., Osęka M., Chrzęszcz J., *Poradnik metodyczny w zakresie PRTR dla składowisk odpadów komunalnych – synteza*, NFOŚiGW, Warszawa 2010.
3. Oleszkiewicz J., *Eksploatacja składowiska odpadów – Poradnik decydenta*, Wyd. Lem Projekt s.c., Kraków 1999.
4. Zadroga B., *Systemy zabezpieczeń podłoża gruntowego przed zanieczyszczeniem*, Seminarium: Geoinżynieria środowiska – transfer doświadczeń i dyrektyw UE do nowo przyjętych państw, Gdańsk 2004.
5. Wysokiński L., *Zasady budowy składowisk odpadów*, ITB, Warszawa 2009.
6. Senos Matias M., Marques da Silva M., Ferreira P., Ramalho E., *A geophysical and hydrogeological study of aquifers contamination by a landfill*, Journal of Applied Geophysics, 32(2-3), 1994, s. 155-162.

7. Zdechlik R., Gołębiowski T., Tomecka-Suchoń S., Żogała B., *Wykorzystanie metod hydrogeochemicznych i geofizycznych do oceny wpływu składowisk odpadów górniczych na środowisko wodne*, Biuletyn PIG, 445(12/2), 2011, s. 725-735.
8. Marcak H., Tomecka-Suchoń S., Zdechlik R. (red.), *Geofizyczne i hydrogeologiczne badania zanieczyszczeń środowiska wodno-gruntowego w otoczeniu składowisk odpadów górniczych*, Oficyna Drukarska – Chmielewski, Warszawa 2011.
9. Rudzki M., Krawiec A., *Ocena zanieczyszczenia wód podziemnych z wykorzystaniem metody tomografii elektrooporowej*, Współczesne Problemy Hydrogeologii, 13(2), 2007, s. 335-343.
10. Guérin R., Bégassat P., Benderitter Y., David J., Tabbagh A., Thiry M., *Geophysical study of the industrial waste land in Mortagne-du-Nord (France) using electrical resistivity*, Near Surface Geophysics, 2, 2004, s. 137-143.
11. Helene L.P.I., Moreira C.A., Bovi R.C., *Identification of leachate infiltration and its flow pathway in landfill by means of electrical resistivity tomography (ERT)*, Environmental Monitoring and Assessment, 192, 249, 2020.
12. Hu S., Zhao Y., Ma Z., Zhu L., Ge S., Zhang W., Wu F., *Combined analysis of active and passive surface waves for 2D characterization of a landfill*, Journal of Applied Geophysics, 206, 2022.
13. Ibraheem I.M., Tezkan B., Bergers R., *Integrated Interpretation of Magnetic and ERT Data to Characterize a Landfill in the North-West of Cologne, Germany*, Pure and Applied Geophysics, 178, 2021, s. 2127-2148.
14. <https://vb.nweurope.eu/media/4329/presentation-owd-2404.pdf> [data dostępu: 20.06.2023].
15. Fajkiewicz Z. (red.), *Zarys geofizyki stosowanej*, Wydawnictwa Geologiczne, 1972.
16. Kirsch R. (red.), *Groundwater Geophysics. A Tool for Hydrogeology*, 2nd edn, Springer, Heidelberg, 2009.
17. Ali Ismet Kanlı (red.), *Applied Geophysics with Case Studies on Environmental, Exploration and Engineering Geophysics*, Intechopen, 2019.
18. Loke M.H., *Electrical imaging surveys for environmental and engineering studies. A Practical Guide to 2-D and 3-D Surveys: Manual*, 2001, s. 1-65.
19. Białostocki R., Farbisz J., *Badania geoelektryczne-elektrooporowe. Stan aktualny i możliwości wykorzystania wyników*, Geofizyka, Biuletyn Informacyjny, 5, 2007, s. 28-41.
20. De Carlo L., Perri M.T., Caputo M.C., Deiana R., Vurro M., Cassiani G., *Characterization of a dismissed landfill via electrical resistivity tomography and mise-à-la-masse metod*, Journal of Applied Geophysics, 98, 2013, s. 1-10.
21. Dumont G., Robert T., Nguyen F., *Assessment of multiple geophysical techniques for the characterization of municipal waste deposit sites*, Journal of Applied Geophysics, 145, 2017, s. 74-83.
22. Guinea A., Bicknell J., Cox N., Swan H., Simmons N., *Characterization of legacy landfills with electrical resistivity tomography; a comparative study*, Journal of Applied Geophysics, 203, 2022.
23. Porowska D., *Review of Research Methods for Assessing the Activity of a Municipal Landfill Based on the Landfill Gas Analysis*, Periodica Polytechnica Chemical Engineering, 65(2), 2021, s. 167-176.
24. Soupios P., Papadopoulos N., Papadopoulos I., Kouli M., Vallianatos F., Sarris A., Manios T., *Application of integrated methods in mapping waste disposal areas*, Environmental Geology, 53, 2007, s. 661-675.
25. Kondracka M., Stan-Kłęczek I., Sitek S., Ignatiuk D., *Evaluation of geophysical methods for characterizing industrial and municipal waste dumps*, Waste Management 125, 2021, s. 27-39.



26. Sirieix C., Genelle F., Barral C., Touze-Foltz N., Riss J., Bégassat B., *Characterizing the ageing of a geosynthetic clay liner through electrical resistivity*, Canadian Geotechnical Journal, 53, 2016, s. 423-430.
27. Santos F.A.M., Mateus A., Figueiras J., Gonçalves M.A., *Mapping groundwater contamination around a landfill facility using the VLF-EM method – A case study*, Journal of Applied Geophysics, 60(2), 2006, s. 115-125.
28. Sunmonu L.A., Olafisoye E.R., Adagunodo T.A., Ojoawo I.A., Oladejo O.P., *Integrated Geophysical Survey In A Refuse Dumpsite of Aarada, Ogbomoso, Southwestern Nigeria*, Journal of Applied Physics (IOSR-JAP), 2(5), 2012, s. 11-20.
29. Koda E., Lech M., Osinski P., *Wykorzystanie metody elektrooporowej do rozpoznania nieuszczelnności izolacji składowisk odpadów*, [w:] *Remediacja, Rekultywacja i Rewitalizacja*, Wyd. PZITS, Oddział Wielkopolski, Poznań 2015.
30. Lech M., Koda E., Osiński P., *Rozpoznanie stref zanieczyszczeń środowiska gruntowo-wodnego w rejonie składowisk odpadów z wykorzystaniem metod geofizycznych*, [w:] *Remediacja, Rekultywacja i Rewitalizacja*, Wyd. PZITS, Oddział Wielkopolski, Poznań 2015.
31. Abdulrahman A., Nawawi M., Saad R., Abu-Rizaiza A.S., Yusoff M.S., Khalil A.E., Ishola K.S., *Characterization of active and closed landfill sites using 2D resistivity/IP imaging: case studies in Penang, Malaysia*, Environmental Earth Sciences, 75, 347, 2016.
32. Giang N.V., Kochanek K., Vu N.T., Duan N. B., *Landfill leachate assessment by hydrological and geophysical data: case study NamSon, Hanoi, Vietnam*, Journal of Material Cycles and Waste Management, 20, 2018, s. 1648-1662.
33. Moreira C.A., Helene L.P.I., Nogara P., Ilha L.M., *Analysis of leaks from geomembrane in a sanitary landfill through models of electrical resistivity tomography in South Brazil*, Environmental Earth Sciences, 77(7), 2018.
34. Helene L.P.I., Moreira C.A., *Analysis of Leachate Generation Dynamics in a Closed Municipal Solid Waste Landfill by Means of Geophysical Data (DC Resistivity and Self-Potential Methods)*, Pure and Applied Geophysics, 178, 2021, s. 1355-1367.
35. Islami N., Irianti M., Fakhruddin F., Azhar A., Nor M., *Application of geoelectrical resistivity method for the assessment of shallow aquifer quality in landfill areas*, Environmental Monitoring and Assessment, 192, 606, 2020.
36. Akiang F.B., Emujakporue G.O., Nwosu L.I., *Leachate delineation and aquifer vulnerability assessment using geo-electric imaging in a major dumpsite around Calabar Flank, Southern Nigeria*, Environmental Monitoring and Assessment, 195, 123, 2023.
37. Perri M.T., De Vita P., Masciale R., Portoghese I., Chirico G.B., Cassiani G., *Time-lapse Mise-à-la-Masse measurements and modeling for tracer test monitoring in a shallow aquifer*, Journal of Hydrology, 561, 2018, s. 461-477.
38. Ling C., Revil A., Qi Y., Abdulsamad F., Shi P., Nicaise S., Peyras L., *Application of the Mise-à-la-Masse method to detect the bottom leakage of water reservoirs*, Engineering Geology, 261, 2019.
39. Ling C., Revil F., Abdulsamad Y., Qi, A., Ahmed S., Shi P., Nicaise S., Peyras L., *Leakage detection of water reservoirs using a Mise-à-la-Masse approach*, Journal of Hydrology, 572, 2019, s. 51-65, doi: 10.1016/j.jhydrol.2019.02.046.
40. Li J., He Z., Wu X., Zhang Z., *Mise-a-la-masse-based induced-polarization method for heavy-metal pollution leakage monitoring. Methodology and modeling results*, Geophysics, 87(5), 2022.
41. Ling C., Zhou Q., Xue Y., Zhang Y., Li R., Liu J., *Application of electrical resistivity tomography to evaluate the variation in moisture content of waste during 2months of degradation*, Environmental Earth Sciences, 68, 2013, s. 57-67.
42. Neyamadpour A., *3D monitoring of volumetric water content using electrical resistivity tomography in municipal solid waste landfill*, Environmental Earth Sciences, 78, 426, 2019.

43. Steiner M., Katona T., Fellner J., Flores Orozco A., *Quantitative water content estimation in landfills through joint inversion of seismic refraction and electrical resistivity data considering surface conduction*, Waste Management, 149, 2022, s. 21-32.
44. Christensen T.H., Kjeldsen P., *Basic Biochemical Processes in Landfills*, [w:] *Sanitary Landfilling: Process, Technology and Environmental Impact*, Academic Press, San Diego, CA, USA, 1989, s. 29-49.
45. Christensen T.H., Kjeldsen P., Bjerg P.L., Jensen D.L., Christensen J.B., Baun A., Albrechtsen H.-J., Heron G., *Biogeochemistry of landfill leachate plumes*, Applied Geochemistry, 16(7-8), 2001, s. 659-718.
46. Porowska D., *Assessment of a degree of geochemical maturation and activity of a closed landfill site in Poland*, Environmental Earth Sciences, 75, 331, 2016.
47. Porowska D., Gruszczyński T., *Czynniki warunkujące zmienność składu fazy gazowej składowiska odpadów komunalnych w Otwocku*, Biuletyn PIG, 456, 2013, s. 457-464.
48. Guerin R., Munoz M.L., Aran C., Laperrelle C., Hidra M., Drouart E., Grellier S. *Leachate recirculation: moisture content assessment by means of a geophysical technique*, Waste Management, 24(8), 2004, s. 785-794

## Wykorzystanie metod geofizycznych w badaniu składowisk odpadów komunalnych

### Streszczenie

Składowiska odpadów komunalnych, ze względu na dużą różnorodność wynikającą z jednej strony z naturalnych uwarunkowań podłoża, na którym zostały posadowione (budowa geologiczna i warunki hydrogeologiczne) a z drugiej strony ze względu na specyfikę składowiska (ilość i rodzaj odpadów, wiek i wielkość składowiska) wymagają często indywidualnych rozwiązań. Zgodnie z obowiązującym systemem prawnym, zarówno obiekty funkcjonujące, jak i zrehabilitowane podlegają badaniom monitoringowym. Są to jednak punktowe badania odcieków i wód podziemnych, które pomimo zaawansowanych metod analitycznych (badania fizykochemiczne i izotopowe) czasem wymagają doprecyzowania. Celem artykułu jest wykazanie przydatności wybranych metod geofizycznych dokumentujących przestrzennie rozpoznanie struktury obiektu oraz stanu środowiska gruntowo-wodnego wokół składowiska oraz wytypowanie metod dedykowanych do badań starych, zrehabilitowanych obiektów oraz nowych, funkcjonujących. Przedstawione zostaną metody, które mogą być wykorzystane do: 1) rozpoznania wielkości składowiska i struktury odpadów (co jest szczególnie istotne w przypadku starych obiektów, które powstały w okresie, gdy ewidencja odpadów nie była odpowiednio prowadzona i nie posiadają dokumentacji) 2) oceny szczelności nieprzepuszczalnej pokrywy składowiska jako elementu rekultywacji zapobiegającej infiltracji wód opadowych i powstawaniu odcieków 3) zasięgu oddziaływania składowiska na środowisko gruntowo-wodne w celu określenia wymiaru zanieczyszczonej odciekami strefy wokół składowiska lub monitoringu migracji zanieczyszczenia, 4) prognozowanie aktywności składowiska oraz lokalizacja stref powstawania biogazu 5) oceny szczelności podłoża składowiska nowych obiektów.

Przedstawione zostały metody geofizyczne powszechnie stosowane w badaniach składowisk odpadów komunalnych: elektrooporowa (tomografia elektrooporowa) i sejsmiczna (sejsmika refrakcyjna). Wspomniane zostały również metody geofizyczne, które w mniejszym zakresie są stosowane w problematyce dotyczącej składowisk odpadów komunalnych.

Słowa kluczowe: składowisko odpadów komunalnych, metody geofizyczne, tomografia elektrooporowa, sejsmika refrakcyjna

## The use of geophysical methods in the study of municipal landfills

### Abstract

Municipal landfills, due to the great diversity resulting from the natural conditions of the ground on which they are located (geological structure and hydrogeological conditions) on the one hand, and the specificity of the landfill (quantity and type of waste, age and size of the landfill) on the other hand, often require individual solutions. In accordance with the applicable legal system, both functioning and rehabilitated facilities are subject to monitoring tests. However, these are spot tests of leachates and groundwater, which, despite advanced analytical methods (physicochemical and isotopic tests), sometimes require clarification.

The aim of the article is to demonstrate the usefulness of selected geophysical methods documenting spatial recognition of the structure of the object and the state of the soil and water environment around the landfill, and to select methods dedicated to the study of old, reclaimed objects and new, functioning ones. Methods will be presented that can be used to: 1) identify the size of the landfill and the structure of waste (which is particularly important in the case of old facilities that were built in the period when the waste records were not properly kept and do not have documentation) 2) assess the tightness of the impermeable the landfill cover as an element of reclamation preventing the infiltration of rainwater and the formation of leachates, 3) the extent of the landfill's impact on the soil and water environment in order to determine the size of the leachate-contaminated zone around the landfill or monitoring the migration of pollutants, 4) forecasting the activity of the landfill and the location of biogas generation zones, 5) assessing the tightness landfill base for new facilities. Geophysical methods commonly used in the study of municipal waste landfills are presented: electroresistance (Electrical Resistivity Tomography) and seismic (Seismic Refraction). Geophysical methods, which are used to a lesser extent in the area of municipal waste landfills, are also mentioned.

Keywords: municipal landfill, geophysical methods, Electrical Resistivity Tomography, Seismic Refraction

## Zanieczyszczenia ścieków przemysłu garbarskiego

### 1. Wprowadzenie

W przeciwieństwie do przetworzonej w zakładach garbarskich skóry, która jest powszechnie stosowana w wielu produktach zarówno codziennego użytku, jak i dobrach luksusowych, przemysł ten, który należy do najstarszych na świecie, nie jest tak dobrze znany. Celem przetwarzanej skóry surowej jest nadanie jej odpowiednich właściwości i wytrzymałości, a przede wszystkim zabezpieczenie jej przed negatywnym wpływem rozkładu biologicznego, który doprowadziłby do całkowitej degradacji skóry. Doprowadzenie do takiego stanu skóry surowej wymaga przeprowadzenia wielu, niekiedy skomplikowanych procesów, z wykorzystaniem różnego rodzaju środków chemicznych, wpływających na jej właściwości i przygotowującej ją do kolejnych procesów. Najważniejszym z nich jest garbowanie, które ostatecznie nadaje skórze właściwości zabezpieczających ją przed degradacją. Od procesu garbowania, chociaż nie jest on jedynym, powstała nazwa przemysłu garbarskiego. W artykule przedstawiono proces produkcji zakładu garbarskiego oraz porównano ilość pobieranej wody i jakość zrzucanych ścieków z przeprowadzanych procesów, według wybranej literatury.

### 2. Metodyka produkcji

Najogólniej ciąg produkcyjny w zakładach garbarskich można podzielić na obróbki w działach suchym i mokrym. Pierwsze procesy odbywają się z wykorzystaniem operacji mokrych, polegających na zastosowaniu kąpielii wodnych o właściwościach wpływających na skóry zgodnie z założeniem danego etapu. Operacje mokre miejscami przeplatają się z działem suchym. Polega on na przeróbce mechanicznej surowca, nadając skórom odpowiedni kształt i grubość, ułatwiając jej dalszą obróbkę [1-3].

Do pierwszych operacji mokrych, zalicza się moczenie. Przeprowadzane nawet dwukrotnie, zależnie od kondycji surowca wejściowego, ma na celu oczyszczenie powierzchni skór z soli, krwi i brudu, a także przywrócenie jej pierwotnej zawartości wody. Po ich obmyciu i rozmięknieniu, następuje odmięśnianie. Pierwszy z procesów mechanicznych, który powoduje, że od wewnętrznej – mizdrowej strony skóry, usunięta zostaje nadmiarowa grubość tkanki podskórnej, razem z pozostałymi resztkami mięsa czy tłuszczu [4]. Zmniejszenie grubości skóry ułatwia jej obróbkę, przenoszenie, a przede wszystkim zmniejsza jej masę co przekłada się bezpośrednio na ilość stosowanych związków chemicznych, które wykorzystuje się w odniesieniu do wagi wyprawianej skóry. Dalsze procesy, ponownie w kąpielach wodnych, rozpoczyna się od wapnienia. Ma ono na celu zwiększenie objętości skóry, której wynikiem jest łatwiejsze usunięcie sierści z lica. Napęczniałe skóry otwierają mieszki włosowe, a sierść poprzez wzajemne ocieranie się zgromadzonych w bębnoch skór wydostaje się i jest usuwana. Zwiększona

---

<sup>1</sup> macieidx@gmail.com, Szkoła Doktorska Politechniki Białostockiej, Wydział Budownictwa i Nauk o Środowisku, Politechnika Białostocka, <https://pb.edu.pl>.

<sup>2</sup> k.ignatowicz@pb.edu.pl, Katedra Technologii w Inżynierii Środowiska, Wydział budownictwa i Nauk o Środowisku, Politechnika Białostocka, <https://pb.edu.pl>.

grubość po tym procesie nie jest pożądana. Dalszy etap powoduje przywrócenie pierwotnej grubości skóry, a określany jest mianem odwapniania. Jest procesem odwrotnym. Kąpiel odwapniająca ma mniejsze pH niż poprzednia. Wyplukuje związki zasadowe ze skór i zmniejsza ich pH, przygotowuje je do dalszych etapów wyprawy. Po odwapnieniu następuje krótki proces wytrawiania, który uzupełnia odwapnianie i zmiękcza skórę [5]. Wprowadzenie kolejnej kwaśnej kąpieli w postaci etapu piklowania, obniża pH skóry i razem z procesami wcześniejszymi, przygotowuje je do najważniejszego z nich, którym jest garbowanie. Garbowanie właściwe wykorzystuje garbniki, a podstawowym z nich, stosowanym w ponad 90% wszystkich zakładów garbarskich na świecie są garbniki chromowe w postaci zasadowych soli siarczanu chromu. Metoda ich syntezy została opracowana w XIX w., co rozpoczęło ich powszechne wykorzystanie [6]. Ich podstawową zaletą jest łatwość stosowania i szybkość przeprowadzanego etapu, w porównaniu do garbników roślinnych. Garbniki wiążą się z włóknami kolagenowymi skóry za pomocą wiązań poprzecznych i stabilizują je [1]. Powoduje to, że skóra uzyskuje nowe właściwości, staje się bardziej odporna na działanie enzymów, rozcieńczonych zasad i kwasów. Jest odporna na wielokrotne nawilżanie i suszenie, a przede wszystkim, na mikrobiologiczną degradację [7]. Wygarbowana skóra poddawana jest w dalszej kolejności procesom mechanicznym. Odchodzi się od operacji mokrych, a następują procesy związane z wyżymaniem, w celu odcisnięcia zgromadzonej w skórze znacznej ilości wody. Dalej poddawana jest ona dwojeniu, dzięki czemu uzyskuje się dwie jej warstwy: licową i mizdrową. Każdą z nich można poddać odrębnym procesom wykończającym uzyskując zupełnie różne, równie wartościowe produkty. Dwojenie zmniejsza grubość pojedynczej sztuki, jednak w celu dokładnego wyrównania grubości, przeprowadza się struganie. Polega ono na zrywaniu minimalnych warstw skóry od jej strony mizdrowej, wyrównując jej powierzchnię. Po tych operacjach, skóra o określonych wymiarach i parametrach, poddawana jest wykończeniu. Do procesów wykończenia spośród etapów mokrych można zaliczyć płukanie, zubożnianie, dogarbowanie, farbowanie i natłuszczanie. Farbowanie skór ma duże znaczenie w kontekście finalnego produktu, ponieważ może nadać jej ostateczną, bądź wstępną barwę, będącą jedynie podkładem do pracy na etapach ostatecznego wykończenia. Po wysuszeniu, uzyskuje się półprodukt określany jako „crust”. Jest to wówczas skóra wyfarbowana i wygarbowana, ma już swoją wartość rynkową. Po wysuszeniu, nie następuje już powrót do kąpieli wodnych. Procesy wykończeniowe takie jak zmiękczenie czy prasowanie nie wymagają stosowania wody, a w trakcie natryskowego nakładania warstw barwnika, ilości wody są nieznaczne. Po tak przeprowadzonym ciągu procesów mokrych i suchych, które wzajemnie się przeplatają, uzyskuje się skóry gotowe, wykończone, o określonych zadanych parametrach grubości, barwy, miękkości. Są one finalnym produktem zakładu garbarskiego, ale od tej pory, stanowią wstępny element produkcji wielu innych dziedzin jak na przykład zakładów obuwniczych, galanteryjnych, odzieżowych.

Wszystkie przeprowadzane czynności, zwłaszcza z operacjami wykorzystującymi kąpiele wodne, wymagają stosowania wody. Wpływa ona na zmiękczenie skór i stanowi rozpuszczalnik dla wielu środków chemicznych wprowadzanych m.in. w postaci proszków. Ilości wykorzystywanej wody są znaczne. Każdy z procesów wymaga odrębnej kąpieli, a dodatkowo, niemal po każdym z procesów przeprowadza się płukanie jedno lub dwukrotne. Ładunek zanieczyszczeń w każdym kolejnym płukaniu jest coraz mniejszy, ale ich większa ilość wpływa na znaczną sumaryczną objętość ścieków, które należy

zagospodarować i w odpowiedni sposób zutilizować. Ścieki garbarskie jako ścieki przemysłowe mogą być niechętnie przyjmowane przez mniejsze miejskie oczyszczalnie, skutkiem czego wzrastają koszty ich zagospodarowania. Poza dużym ładunkiem zanieczyszczeń, powodem tej sytuacji jest również zawartość chromu w ściekach. W dużych oczyszczalniach, wyspecjalizowanych w oczyszczaniu ścieków takiego rodzaju, przeprowadza się operacje oczyszczania ścieków chromowych, w instalacjach odzysku chromu. Umożliwia to jego ponowne wykorzystanie. Duże ilości chromu w ściekach są skutkiem stosowania jego w nadmiarze. Nadmiarowa ilość garbnika w kąpeli daje znacznie większą pewność poprawnego i całkowitego przeprowadzenia procesu garbowania – który jest najważniejszym procesem. Takie ilości stosowanych związków chromu powodują też, że przemysł garbarski zalicza się do największych jednostek zanieczyszczających środowisko chromem.

W tabeli 1 przedstawione zostały kolejno wykonywane czynności warsztatu mokrego i suchego występujące w trakcie wyprawy skór w zakładzie garbarskim. Wskazane zostały również główne związki chemiczne biorące udział w danych procesie i zanieczyszczenia, które w jego wyniku powstają, i są kierowane do ogólnego zbiornika na ścieki, gdzie ulegają uśrednieniu z pozostałymi.

Tabela 1. Ogólne zestawienie czynności, środków i zanieczyszczeń powstających w trakcie wyprawy skór w zakładzie garbarskim

Zastosowana chemia	Etap	Wprowadzone zanieczyszczenia
<b>Zarządzanie surowcem</b>		
Sól	Sortowanie, cyplowanie, solenie, przechowywanie	Sól
<b>Procesy przed garbowaniem</b>		
Woda, enzymy, surfaktanty, środki czyszczące	Moczenie	Sól, krew zanieczyszczenia, BZT, ChZT, azot organiczny
	Odmieśnianie	
Woda, siarczek sodu, wodorotlenek wapna	Wapnowanie – odwłasczanie	BZT, ChZT, alkalia, siarczki, związki organiczne
Sole amonu, woda	Odwapnianie	BZT, ChZT, amoniak, związki organiczne
Woda, enzymy proteolityczne	Wytrawianie	Związki organiczne
<b>Garbowanie</b>		
Sól, kwas siarkowy	Piklowanie	BZT, ChZT, sól, kwasowość, niewykorzystane sole chromu,
Woda, wodorowęglan sodu, zasadowy siarczan chromu (III)	Garbowanie	
	Wyżymanie	
	Dwojenie	
	Struganie	
<b>Procesy po garbowaniu</b>		
Lakiery, barwniki, tłuszcze	Dogarbowanie	Tłuszcze, barwniki, i inne
	Barwienie	
	Natłuszczanie	
	Suszenie	
<b>Procesy wykańczania</b>		
Środki zależne od metodyki wykańczania	Zmiękczenie	Wodne roztwory barwników
	Prasowanie	
	Malowanie	
	Szlifowanie i odpylanie	
<b>Skóra wykończona</b>		

Źródło: opracowanie własne na podstawie [3, 6, 8].

## 2.1. Objętość ścieków

Jak już wspomniano, generowana w trakcie procesów ilość ścieków jest znacząca. Kolejność przeprowadzanych etapów całej produkcji różni się również wzajemnie pomiędzy zakładami. Każdy może mieć własną technologię i metodykę produkcji, a procesy mogą występować w konfiguracji najbardziej im sprzyjającej [3,9]. Dodatkowo częstotliwość cykli produkcji może ulegać wahaniom, zależnie od sezonu, czy planowych ilości wyprodukowanej skóry, a to również przekłada się na wahania stężeń i objętości ścieków [7,8]. Zakłady bardziej rozwinięte na skutek przeprowadzanych inwestycji mogą ograniczyć ilość powstających ścieków ograniczając zużycie wody i zamykając gospodarkę wodną poprzez stosowanie rozwiązań proekologicznych [10]. Większa kontrola nad ilością zużywanej wody, ograniczanie awarii i wycieków, a także momentów, w których wykorzystanie wody może być całkowicie wyeliminowane sprzyja jej oszczędzaniu, a w konsekwencji nie jest gromadzona w zbiornikach na ścieki i nie wpływa na wzrost ich całościowej objętości [1]. Na takie ograniczenia nie zawsze jednak mogą mieć wpływ mniejsze firmy. Każda inwestycja stanowi koszt, który zwraca się dopiero w perspektywie lat, a przy mniejszej opłacalności produkcji, wymagają dużego zastanowienia.

Niezależnie od zakładu i zasobności kapitałowej, zużycie wody jest nieuniknione. Pobór wody następuje na potrzeby przygotowania kąpeli wodnych, a niemal każdy proces jest przygotowywany w świeżym roztworze wody i wymaganych związków chemicznych. Między nimi występują płukania, oczyszczające skóry i bębny garbarskie, a ilości wody w trakcie płukania są równe, a sumarycznie nawet większe niż jej ilość pobrana i wprowadzona do bębnow na potrzeby procesów. Woda jest również wykorzystywana w sposób niebezpośrednio związany z operacjami mokrymi. Stosuje się ją m.in. do splukiwania posadzek, oczyszczania maszyn, pojazdów czy pojemników, w których skóry są transportowane. Wszelkie odcieki gromadzone są w tych samych zbiornikach i zwiększają ich sumaryczną objętość.

Spośród wszystkich odpływów z procesów, zrzut ścieków po procesie garbowania jest gromadzony w odrębnym zbiorniku. Jest to spowodowane dużą zawartością chromu w tych ściekach i możliwością innego zagospodarowania ich np. na cele odzysku chromu. Odprowadzenie ścieków ogólnych nie zawierających chromu tam gdzie to możliwe do kanalizacji miejskiej, bądź wywożenie do oczyszczalni specjalistycznych, ogranicza koszty ich oczyszczania. Ścieki chromowe z kolei mogą być poddawane procesom odzyskania chromu, w specjalistycznych oczyszczalniach, a następnie powtórnie wykorzystane. Ponowne wykorzystanie zużytej brzezki chromowej może odbywać się również w zakładach poprzez zawrócenie jej po zlanie z poprzedniego procesu do następnej partii skór do wygarbowania, z dodaniem znacznie mniejszej ilości świeżego chromu, dzięki czemu ogranicza się jego zużycie, a wykorzystuje się ten, który pozostał w odcieku z poprzedniego garbowania.

Ilość ścieków które generowane są w trakcie procesów wyprawy może być określona w metrach sześciennych na tonę przerabianej skóry surowej.

Jak podają Mendrycka i in. (2012), w zależności od wielkości zakładu, zużycie wody oscyluje od 40 do 60 m<sup>3</sup> na tonę skór surowych [11]. Według Chmielowskiego (2019) jest to ok 22m<sup>3</sup>/t, a w przypadku metod garbowania roślinnego, zużycie wody wzrasta do 40m<sup>3</sup>/t [1]. Z kolei Bartkiewicz i in. (2010) podają, że średnia ilość zużywanej w zakładach garbarskich i futrzarskich wody wynosi 33m<sup>3</sup>/t [5]. Szalińska (2002),

podobnie podaje całkowitą ilość powstających ścieków w zakresie od 30 do 60 m<sup>3</sup>/t, a według Ferdous i in. (2023) jest to od 35 do 56 m<sup>3</sup>/t [12, 13].

Wartości te nie są dokładnie zbieżne, ale widać wśród nich podobieństwo, mimo różnych dat publikacji, oraz autorów. Zmiany te wynikają najprawdopodobniej bezpośrednio z zasad funkcjonowania zakładów, technologii produkcji i czasu pozyskania wyników, w kontekście możliwości okresowych rozwoju zakładu. Są to dane ogólne, natomiast jak podają Dziadel i in. (2022), na podstawie jednego z zakładów w województwie Podlaskim, wyprawienie skóry do postaci wygarbowanej, pochłania około 22 m<sup>3</sup>/t, włączając w to wykorzystanie wody na zadania okołoprocessowe [14].

## 2.2. Zanieczyszczenia ścieków

W tabeli 2 zestawione zostały parametry zanieczyszczeń w ściekach garbarskich zmieszanych, uśrednionych na skutek wspólnego gromadzenia. Pomimo dużej rozbieżności czasowej, pod względem pochodzenia tych wartości, charakteryzują się one wyższym parametrem ChZT względem BZT<sub>5</sub>, przy czym można zauważyć, że im mniejsza wartość ChZT, tym niższe jest również wskazanie BZT<sub>5</sub>.

Tabela 2. Porównanie średnich wartości parametrów zanieczyszczeń w zmieszanych ściekach garbarskich

Parametr	Jednostka	Wartość	
		Źródło	
		Vymazal J., 2014 – [15]	Dziadel i in., 2022 – [14]
pH	-	-	3,56-9,09
ChZT	[mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	2000-23000	6620-14500
BZT <sub>5</sub>	[mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	800-4000	1200-2400
TSS – zawiesina całkowita	[mg/dm <sup>3</sup> ]	1500-42000	1090-3300
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	[mg N-NH <sub>4</sub> /dm <sup>3</sup> ]	100-400	15-280
Chlorki	[mg Cl/dm <sup>3</sup> ]	-	1800-27300

Źródło: opracowanie własne na podstawie [14,15]

Tabela 3. Porównanie średnich wartości parametrów zanieczyszczeń w ściekach garbarskich w odpływach z poszczególnych procesów

Parametr	Jednostka	Wartość				
		Źródło				
		Dziadel i in., 2022 – [14]	Lofrano i in., 2013 – [16]			Chowdhury i in., 2014 – [17]
<b>Moczenie</b>						
pH	-	6,5 – 6,83	6	7,7		8,18
ChZT	[mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	14500	5000	31000	3000	10560
BZT <sub>5</sub>	[mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	2000	2000	-	-	1200
Zawiesina	[g/dm <sup>3</sup> ]	3,23	2,3	-	25	6,08
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	[mg N-NH <sub>4</sub> /dm <sup>3</sup> ]	109	-	850	-	-
Chlorki	[mg Cl/dm <sup>3</sup> ]	27300	17000	-	15000	-
<b>Wapnowanie</b>						
pH		-	12,5	11,9	-	12,5
ChZT	[mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	-	20000	58000	-	4800
BZT <sub>5</sub>	[mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	-	5000	-	-	700
Zawiesina	[g/dm <sup>3</sup> ]	-	6,7	-	-	11



NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	[mg N-NH <sub>4</sub> /dm <sup>3</sup> ]	-	-	380	-	-
Chlorki	[mg Cl/dm <sup>3</sup> ]	-	3300	-	-	-
<b>Odwapnianie</b>						
pH		8,64	6	8,6	-	6,5
ChZT	[mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	6620	2500	5325	-	4200
BZT <sub>5</sub>	[mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	1200	1000	-	-	700
Zawiesina	[g/dm <sup>3</sup> ]	1,49	2,5	-	-	11
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	[mg N-NH <sub>4</sub> /dm <sup>3</sup> ]	33,20	-	3800	-	-
Chlorki	[mg Cl/dm <sup>3</sup> ]	1200	2500	-	-	-
<b>Garbowanie</b>						
pH		3,17	3,2	3,6		3,8
ChZT	[mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	8290	800	2900	3000	49000
BZT <sub>5</sub>	[mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	-	250	-	-	2000
Zawiesina	[g/dm <sup>3</sup> ]	1,6	-	-	70	1
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	[mg N-NH <sub>4</sub> /dm <sup>3</sup> ]	-	-	670	-	-
Cr	[mg Cr/dm <sup>3</sup> ]	2200	4100	-	-	-
Chlorki	[mg Cl/dm <sup>3</sup> ]	17700	8950	-	20000	-

Źródło: opracowanie własne na podstawie [14, 16, 17].

W tabeli 3, podobnie jak w poprzedniej, przedstawione i porównane zostały parametry zanieczyszczeń w ściekach garbarskich, tym razem z podziałem na poszczególne procesy. Pomimo, że wskazania nie zawsze się pokrywają, zauważyć można cechy wspólne ścieków, które świadczą o zbliżonym sposobie produkcji, wykorzystanego surowca i procesów.

Odczyn ścieków zmienia się zgodnie z kolejnością produkcji, następuję jego wzrost w procesie wapnowania, a następnie spadek podczas odwapniania, przygotowując skóry do garbowania, które przeprowadzane jest w środowisku kwaśnym o pH nieco większym od 3. Parametr ChZT w każdym z przypadków był znacznie większy od BZT<sub>5</sub>. Najwyższe wartości generowane są po procesach moczenia i wapnowania. Zawartość zawiesiny w ściekach jest zróżnicowana, jest to jednak parametr, którego wartości mogą bardzo się zmieniać i nie pokrywać się, ponieważ zawiesina utrzymująca się w ściekach nie jest równomiernie rozłożona, skutkiem czego nie każda próbka jest sobie równa, a wartości należy traktować bardziej orientacyjnie. Największą wartość azotu amonowego wystąpiła w przypadku procesu odwapniania. Jest ona wynikiem stosowania soli amonowych wspomagających proces odwłaszczania. Stężenie chlorków w ściekach jest bezpośrednio związane ze stosowaną w procesach solą. Największe jej wartości występują po procesach moczenia, gdzie ulegają zmywaniu z powierzchni skór, które mogą być w ten sposób konserwowane i zabezpieczenia przed gniciem na czas magazynowania, do momentu wprowadzenia ich do ciągu procesów wyprawy. Drugim z procesów, w trakcie których wykorzystywana jest sól jest garbowanie. Ilość chromu w ściekach z garbowania została oznaczona w ilości od 2 do 4 g/dm<sup>3</sup>. Dzięki oddzielnemu gromadzeniu odcieków z garbowania możliwe jest uzyskanie jego wyższych stężeń, a przez to podjęcie prób jego odzyskania i powtórnego wykorzystania.

### 3. Wnioski/Podsumowanie

Przemysł garbarski mimo odległej historii powstania, ulegał ulepszeniom pod względem stosowanych środków chemicznych, udoskonalano procesy warsztatów mokrych i technologii procesów mechanicznych. Mimo to, nadal wymaga przeprowadzania skomplikowanych operacji, odpowiednich związków chemicznych i znacznych objętości wody, aby przeprowadzić skóry ze stanu surowego, do użytkowego produktu, z którego powstać może wiele kolejnych dóbr.

Gospodarowanie wodą i ściekami stanowi trudność dla takich zakładów, przede wszystkim poprzez dużą wodochłonność procesów, konieczność rozdziału strumieni ścieków ze względu na zawartość chromu i kłopoty związane z ich oczyszczaniem. Wprowadzanie jednak nowych rozwiązań, powtórne wykorzystanie brzeczek chromowych, bądź odzysk chromu sprawia, że podejmowane działania mają odniesienie proekologiczne względem środowiska, a w perspektywie lat, negatywny wpływ tego przemysłu na środowisko, będzie ograniczany, bez utraty jakości przetwarzanej skóry.

### Literatura

1. Chmielowski K., *Woda i ścieki z przemysłu garbarskiego*, Przegląd Komunalny, 1, 2019, s. 28-31.
2. Lenort R., Stas D., Wicher P., Holman D., Ignatowicz K., *Comparative Study of Sustainable Key Performance Indicators in Metallurgic Industry*, Rocznik Ochrona Środowiska, 19, 2017, s. 36-51.
3. Rydin S., Black M., Scalet B.M., Canova M., *Dokument referencyjny dotyczący najlepszych dostępnych technik (BAT) dla: Garbowanie skór*, Dyrektywa 2010/75/UE w sprawie emisji przemysłowych, (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola), 2013.
4. Śmiechowski K., Werpachowski W., Żarłok J., *Zarządzanie współczesnym przedsiębiorstwem w przemyśle lekkim na przykładzie garbarni*, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2009.
5. Bartkiewicz B., Umiejewska K., *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010.
6. Famielec S., *Proces spalania odpadów garbarskich w piecu tunelowym jako metoda ich unieszkodliwiania*, Rozprawa doktorska, Kraków 2014.
7. Wieczorek-Ciurowa K., Famielec S., Fela K., Woźny Z., *Proces spalania odpadów przemysłu garbarskiego*, CHEMIK 65(10), 2011, s. 917-922.
8. Karamus Ł., *Oczyszczalnie ścieków i ich eksploatacja*, Wydawnictwo KaBe, Krosno 2017.
9. Malovany M., Palamarchuk O., Trach I., Petruk H., Sakalova H., Soloviy K., Vasylynych T., Tymchuk I., Vronska N., *Adsorption Extraction of Chromium Ions (III) with the Help of Bentonite Clays*, Journal of Ecological Engineering, 21(7), 2020, s. 178-185.
10. Ruffer H., Rosenwinkel K.H., *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*, Oficyna Wydawnicza Projprzem-EKO, Bydgoszcz 1998.
11. Mendrycka M., Stawarz M., *Zastosowanie biopreparatu wspomagającego oczyszczanie ścieków garbarskich osadem czynnym*, Inżynieria Ekologiczna, 28, 2012, s. 43-56.
12. Szalińska E., *Przemiany chromu w środowisku wodnym zanieczyszczonym ściekami garbarskimi*, Politechnika Krakowska, Kraków 2002.
13. Ferdous S., Motalib A., Goni A., Mamun A.-A., Sheikh A.A., *Reduction of Water Consumption in Leather Processing and an Investigation of the Leather Quality*, Textile & Leather Review, 6, 2023, s. 132-150.
14. Dziadel M., Ignatowicz K., *Assessment of the Quality of Wastewater Generated During Production at a Tannery Plant*, Journal of Ecological Engineering, 23(5), 2022, s. 109-115.

15. Vymazal J., *Constructed wetlands for treatment of industrial wastewaters: A review*, Ecological Engineering, 73, 2014, s. 724-751.
16. Lofrano G., Meriç S., Zengin G.E., Orhon D., *Chemical and biological treatment for leather tannery chemicals and wastewaters: A review*, Science of the Total Environment, 461-462, 2013, s. 265-281.
17. Chowdhury M., Mostafa M.G., Biswas T.K., Mandal A., Saha A.K., *Characterization of the Effluents from Leather Processing Industries*, Environ. Process., 2, 2015, s. 173-187.

## Zanieczyszczenia ścieków przemysłu garbarskiego

### Streszczenie

Przemysł garbarski zalicza się do najstarszych na świecie. Z biegiem lat, ulepszeniu ulegał sposób produkcji, gospodarowanie wodą i ściekami. Zestawienie parametrów ścieków z różnych zakładów, również ze świata oraz znaczny odstęp w czasie uzyskanych wyników, pozwala zauważyć podobieństwa i różnice w jakości i ilości powstających ścieków. Przeprowadzane operacje należą do wodochłonnych, a ścieki nie są wolne od uciążliwych zanieczyszczeń, co wymaga dopasowania funkcjonowania zakładu, do takich wymagań jak oddzielne gromadzenie ścieków ogólnych i chromowych. Dzięki takim rozdziałom możliwe jest bardziej ekologiczne podejście do ich oczyszczania, ale również ograniczenie związków chemicznych stosowanych w procesach. Dążenie do ograniczenia wykorzystania wody wpłynie na zmniejszenie ilości powstających ścieków, chociaż jest to uciążliwe pod względem finansowym i dla wielu zwłaszcza mniejszych zakładów, trudne do zrealizowania.

Słowa kluczowe: garbarnia, chrom, ścieki przemysłowe

## Wastewater pollution of the tanning industry

### Abstract

The tanning industry is one of the oldest in the world. Over the years, production, water and wastewater management have improved. Comparing the parameters of wastewater from different plants, including those around the world, and the significant difference in the time of the results obtained, one can see similarities and differences in the quality and quantity of wastewater generated. The operations carried out are among the water-intensive ones, and the wastewater is not free of nuisance pollutants, which requires adjusting the operation of the treatment plant to such requirements as separate collection of general and chromium wastewater. Such separation allows a more environmentally friendly approach to their treatment, but also reduces the amount of chemicals used in the processes. Aiming to reduce water consumption will reduce the amount of wastewater generated, although this is financially burdensome and for many, especially smaller plants, difficult to implement.

Keywords: tannery, chrome, industrial wastewater

## Fotoliza roztworu enrofloksacyny i analiza powstałych produktów za pomocą techniki UPLC-MS

### 1. Wprowadzenie

Aktywne składniki farmaceutyczne (API, ang. *Active Pharmaceutical Ingredients*), zawarte w lekach, stanowią powszechne składowe zanieczyszczeń wód powierzchniowych na całym świecie [1]. Jest to obszerna grupa związków organicznych, różniących się między sobą przede wszystkim właściwościami fizykochemicznymi i mechanizmem działania [2]. Wśród API, które są wykrywane w wodach powierzchniowych można wyróżnić m.in. substancje obecne w powszechnie stosowanych farmaceutykach dostępnych bez recepty i/lub na receptę. Zalicza się do nich leki przeciwpadaczkowe, analgetyki, antydepresanty, niesteroidowe leki przeciwzapalne, leki przeciwhistaminowe, leki przeciwbakteryjne i inne [1].

Obecność API w środowisku, nawet w niewielkich stężeniach, niesie za sobą szkodliwe konsekwencje dla zdrowia zarówno ekosystemów, jak i człowieka. Przykładowo, związki endokrynnie czynne (17 $\beta$ -estradiol, 17 $\alpha$ -etylenoestradiol) i benzodiazepiny, wprowadzane z oczyszczonymi ściekami do wód powierzchniowych i występujące tam nawet w niskim stężeniu, wywoływały odpowiednio feminizację wśród samców ryb i zmiany w zachowaniu ryb (m.in. wmożenie ich podatności na ataki zwierząt drapieżnych) [3, 4]. Naukowcy zwracają szczególną uwagę na farmaceutyki przeciwbakteryjne ze względu na globalny problem, jakim jest antybiotykooporność. Od końca XX wieku notuje się wzrost odsetka bakterii opornych i wieloopornych na działanie antybiotyków wśród powszechnie występujących gatunków bakteryjnych, a zakażenia wywołane zwłaszcza wieloopornymi drobnoustrojami stanowią bezpośrednie zagrożenie dla zdrowia ludzi [5]. System monitorowania obecności antybiotyków i innych substancji niedozwolonych np. w żywności jest często nieefektywny, ponieważ hodowcy są niekiedy wcześniej uprzedzani o kontrolach, co wpływa na ich niższą skuteczność. W ocenie NIK *aktualnie obowiązujący model nadzoru nad wykorzystaniem antybiotyków w produkcji*

---

<sup>1</sup> s78750@365.sum.edu.pl, Studenckie Koło Naukowe przy Zakładzie Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Wydział Nauk Farmaceutycznych w Sosnowcu, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach, <http://www.chemiaogolna.sum.edu.pl/>.

<sup>2</sup> s80119@365.sum.edu.pl, Studenckie Koło Naukowe przy Zakładzie Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Wydział Nauk Farmaceutycznych w Sosnowcu, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach, <http://www.chemiaogolna.sum.edu.pl/>.

<sup>3</sup> s79770@365.sum.edu.pl, Studenckie Koło Naukowe przy Zakładzie Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Wydział Nauk Farmaceutycznych w Sosnowcu, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach, <http://www.chemiaogolna.sum.edu.pl/>.

<sup>4</sup> s87015@365.sum.edu.pl, Studenckie Koło Naukowe przy Zakładzie Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Wydział Nauk Farmaceutycznych w Sosnowcu, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach, <http://www.chemiaogolna.sum.edu.pl/>.

<sup>5</sup> eadamek@sum.edu.pl, Zakład Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Wydział Nauk Farmaceutycznych w Sosnowcu, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach, <http://www.chemiaogolna.sum.edu.pl/>.

zwierzęcej w Polsce jest nieskuteczny i nieefektywny a **urzędowy obraz wykorzystywania antybiotyków w hodowlach zwierząt może nie oddawać rzeczywistości** [6]. Sprzedaż produktów pochodzenia zwierzęcego bez dopełnienia obowiązków rejestracyjnych, a które mogą zawierać małe ilości antybiotyków, stwarza również ryzyko występowania np. reakcji alergicznych czy zaburzeń składu mikrobioty jelitowej. U niektórych osób odnotowano także stany zapalne i nowotwory jelita grubego [7].

Wszystkie API, w tym także antybiotyki, przedostają się do ścieków na etapie produkcji, użytkowania i niepoprawnej utylizacji. Ich głównymi źródłami w środowisku są ścieki, odcieki z części gospodarstw rolnych trafiające bezpośrednio do wód gruntowych oraz składowiska odpadów [1, 8].

Istotny wpływ na emisję omawianych zanieczyszczeń mają ścieki przemysłowe pochodzące z zakładów farmaceutycznych odpowiedzialnych za ich produkcję [7]. W krajach rozwiniętych ścieki pochodzące z gospodarstw domowych stanowią około 90% ścieków komunalnych. Reszta (10%) to ścieki szpitalne, w których stężenie antybiotyków może być nawet 10 razy większe w porównaniu ich stężenia w ściekach komunalnych [8, 9].

W ściekach komunalnych obecne są pozostałości API wydalonych z organizmu w formie niezmienionej lub w postaci metabolitów. Szacuje się, że antybiotyki stosowane w medycynie i weterynarii są wydalane z organizmów w postaci niezmienionej i/lub aktywnych biologicznie związków na poziomie 50-80% [10]. W przypadku fluorochinolonów, nawet 70% dawki przyjętego leku jest wydalane z wydaliniami (z kałem lub moczem) w postaci niezmetabolizowanej [11]. Oznacza to, że nie tylko API o nienaruszonej strukturze, ale także ich pozostałości i/lub metabolity – w przypadku ich wprowadzenia do środowiska – mogą negatywnie oddziaływać na bytujące w nim drobnoustroje [7].

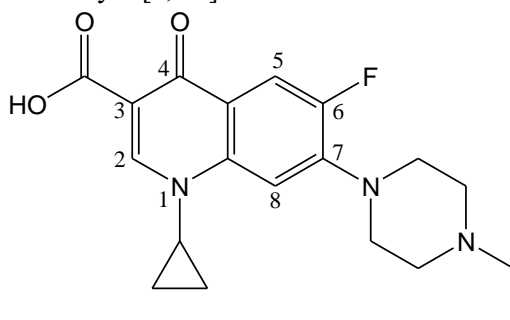
Leki przeciwbakteryjne trafiają do środowiska także z gospodarstw zajmujących się hodowlą zwierząt. Ich odchody – zawierające pozostałości API – są często wykorzystywane jako naturalny nawóz (obornik) i rozprowadzane na polach uprawnych. Wraz z opadami atmosferycznymi, związki te są wymywane i trafiają do gleby i/lub wód gruntowych, skąd są rozprowadzane na znaczne odległości. Innym źródłem API w środowisku są gospodarstwa akwakultury ryb [7].

Do obecności API w ściekach przyczynia się również niewłaściwa utylizacja niezużytych farmaceutyków, wynikająca najprawdopodobniej z niewystarczającej edukacji społeczeństw. Przykładem takiego działania może być wyrzucanie antybiotyków – wraz z innymi odpadami stałymi – do śmieci, wrzucanie ich do umywalki lub splukiwanie w toalecie. Właściwym postępowaniem jest oddanie niewykorzystanego lub przeterminowanego leku do apteki posiadającej specjalne pojemniki na tego rodzaju preparaty [12].

Elementem łączącym różne drogi wprowadzania antybiotyków do środowiska są oczyszczalnie ścieków. W przypadku konwencjonalnych (mechaniczno-biologicznych) procesów oczyszczania ścieków efektywność usuwania pozostałości API mieści się w granicach 10-99%, w zależności od rodzaju związku [13]. Przyczyną tego jest fakt, że tego typu oczyszczalnie nie są projektowane w celu usuwania farmaceutyków a stosowane w nich metody degradacji, np. metoda osadu czynnego, są tylko częściowo skuteczne. Konsekwencją tego jest przedostawanie się pozostałości API – wraz ze ściekami oczyszczonymi – do wód powierzchniowych [7]. Ich dalsze losy determinuje podatność na degradację, wynikająca z właściwości fizykochemicznych.

W środowisku naturalnym, w tym w wodach powierzchniowych i glebach, najczęściej występują dwa typy degradacji związków organicznych: degradacja biotyczna i abiotyczna. Pierwsza z wymienionych związana jest z aktywnością mikroorganizmów wykorzystujących produkty rozkładu API jako składniki odżywcze. Degradacja abiotyczna to z kolei procesy utleniania/redukcji, hydrolizy i fotolizy (fotodegradacji) [7]. Częstotki API posiadające w strukturze sprzężone pierścienie aromatyczne, grupy funkcyjne i heteroatomy (tzw. chromofory) mogą być łatwo wzbudzone za pomocą promieniowania słonecznego a następnie ulegać transformacji [2]. Przykładem mogą być antybiotyki tetracyklinowe, które są często stosowane w medycynie i weterynarii. Z uwagi na obecność układu tetracenu łatwo ulegają fotolizie w środowisku wodnym. Według Xuan i in. może być ona dominującym procesem degradacji oksytetracykliny tym bardziej, że szybkość fotodegradacji była porównywalna z szybkością procesu hydrolizy właściwej w temperaturze 60°C. Na zwiększenie wrażliwości oksytetracykliny na promieniowanie słoneczne może wpłynąć obecność jonów wapnia w wodach powierzchniowych [11, 14]. Inne farmaceutyki z grupy API łatwo ulegają degradacji w środowisku (na drodze hydrolizy) z uwagi na obecność m.in. grup estrowych i/lub amidowych. Przykładem może być ampicylina, przedstawiciel grupy antybiotyków  $\beta$ -laktamowych, posiadająca w swojej strukturze wiązanie amidowe. Hydrolizie znacznie intensywniej ulegają jednak związki z ugrupowaniem estrowym, np. cefalotyna. Mitchell i in. zaobserwowali, że jej czas półtrwania był około 5 razy krótszy od czasu półtrwania ampicyliny. Produkty hydrolizy, z uwagi na ich wyższą polarność, mogą być lepiej rozpuszczalne w wodzie niż wyjściowe związki i charakteryzować się mniejszą akumulacją w środowisku [11, 15]. Część API obecnych w środowisku naturalnym nie ulega jednak rozkładowi na drodze transformacji abiotycznej oraz biotycznej i pozostaje w nim w niezmienionej postaci przez długi czas [16].

Przykładem antybiotyku opornego na hydrolizę jest enrofloksacyna (ENF), czyli kwas 1-cyklopropylo-7-(4-etylopiperazyn-1-ylo)-6-fluoro-4-oksochinolino-3-karboxylowy (rys. 1). Należy ona do grupy fluorochinolonów (syntetycznych leków przeciwbakteryjnych) i znajduje powszechne zastosowanie w weterynarii. Jest lekiem o szerokim spektrum działania przeciwbakteryjnego, a jej mechanizm polega na hamowaniu syntezy bakteryjnego DNA poprzez zahamowanie aktywności białek enzymatycznych z grupy topoiizomeraz (topoiizomerazy II i topoiizomerazy IV) [11, 17]. Rozpuszczalność ENF w wodzie jest wysoka i wynosi 130 g/l (przyjmuje się, że rozpuszczalność przekraczająca 1 g/l świadczy o hydrofilowości API i oporności na hydrolizę) [18]. W związku z tym, z uwagi na obecność grup chromoforowych, to fotodegradacja stanowi główną drogę jej rozkładu w środowisku wodnym [2, 11].



Rysunek 1. Wzór strukturalny ENF [opracowanie własne]

Fluorochinolony dość łatwo adsorbują się na cząstkach osadów, co może wpływać na wydłużenie czasu przebywania w środowisku wodnym [19]. Skutkiem tego są jednymi z najczęściej wykrywanych antybiotyków w osadach dennych. Przykładowo, w osadach z rzeki Charmoise (Francja, Fontenay-lès-Briis) wykryto cyprofloksacynę (CPF), ofloksacynę, norfloksacynę, ENF, enoksacynę i lomefloksacynę, a ich stężenie wynosiło odpowiednio 569, 498, 225, 11, 31 i 5 ng/g suchej masy [11, 20].

Stężenia fluorochinolonów w ściekach z oczyszczalni i w wodach powierzchniowych są zazwyczaj wyższe niż w osadach. Na przykład, stężenie ENF w ściekach oczyszczonych osiągało nawet 636 ng/l (Francja, Fontenay-lès-Briis), a w rzece Tongshun do 136 ng/l (Chiny, Jiangnan Plain) [11, 20, 21]. Przyczyną tego jest najpewniej fakt, że fluorochinolony – dzięki właściwościom hydrofilowym – zdolne są do szybkiego rozprzestrzeniania się w środowisku wodnym [7]. Stężenie ENF w ściekach i wodach powierzchniowych ulega jednak sezonowym zmianom; będzie wyższe jesienią i zimą ze względu na zwiększone stosowanie API w okresie powyższej zachorowalności. W lecie, ze względu na większą intensywność promieniowania słonecznego oraz przy wyższej temperaturze, stopień fotolizy ENF może być większy a jej stężenie w matrycach środowiskowych – niższe [8].

Głównym aktywnym metabolitem/produktem fotodegradacji ENF jest CPF. Analiza matryc środowiskowych wskazuje, że występuje w nich zwykle w wyższym stężeniu niż ENF. W ściekach oczyszczonych stężenie CPF sięgało 3400 ng/l (Francja, Fontenay-lès-Briis), a w rzece Charmoise przekraczało ono 1500 ng/l [11, 20]. Ta wysoka zawartość CPF wynika nie tylko z faktu, że jest to produkt fotodegradacji ENF, ale głównie dlatego, że CPF jest powszechnie stosowana w także medycynie. Głównym źródłem tego API w próbkach środowiskowych są zatem najprawdopodobniej leki stosowane w terapii chorych [18]. W dostępnej literaturze można znaleźć więcej opisanych produktów fotodegradacji ENF. Niektóre z nich mają zachowany układ 4-chinolonu oraz grupę karboksylową w pozycji C3, co oznacza, że mogą – podobnie jak CPF – mieć zachowaną aktywność biologiczną [22]. Może to wskazywać, że obecność w środowisku wodnym ENF i produktów jej fotodegradacji będzie skutkowała negatywnym oddziaływaniem na ekosystem.

Fluorochinolony wykazują ponadto zdolność do kumulacji w glebie [7]. Czas półtrwania dla ENF i CPF zależy od wielu czynników, m.in. pH gleby, i mieści się w przedziale od 1155 do nawet 3466 dni [17].

Celem niniejszego badania była ocena podatności wodnych roztworów ENF na rozkład pod wpływem promieniowania UVa oraz identyfikacja powstałych fotoproduktów i ustalenie prawdopodobnego szlaku degradacji.

## **2. Materiał i metody**

W badaniu wykorzystano ENF firmy Sigma-Aldrich (czystość  $\geq 99,0\%$ ). Na potrzeby eksperymentu przygotowano roztwór badanego antybiotyku (0,1 mmol/l) w wodzie redetylowanej. Badania prowadzono w środowisku kwaśnym (pH = 3), obojętnym (pH = 7) i zasadowym (pH = 9). Do szklanych krystalizatorów wprowadzano po 100 ml roztworu ENF i ustalano założone pH za pomocą roztworów NaOH i HCl o stężeniu 0,1 mol/l. Krystalizatory z roztworami umieszczono na mieszadłach magnetycznych i pobierano próbki o objętości 1,0-1,5 ml. Roztwory naświetlano przez 120 minut za pomocą lamp UV (TL40W/05, ACTINIC BL, PHILIPS, Polska) o natężeniu promie-

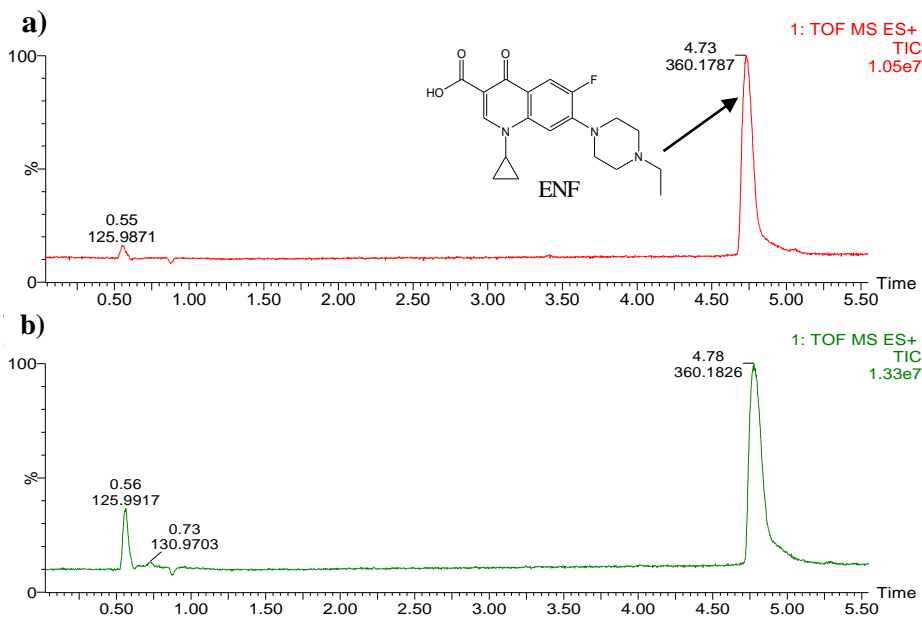
niowania  $13,6 \text{ W/m}^2$ . W trakcie naświetlania po 30, 60, 90 i 120 minutach pobierano kolejne próbki do analizy. Przez cały czas naświetlania roztwory miały swobodny dostęp do powietrza i były stale mieszane. Pobrane próbki umieszczano w szklanych fiolkach i w ciągu 10 min od pobrania poddawano analizie. Podczas badań stosowano zestaw do ultrawysokosprawnej chromatografii cieczowej (ACQUITY UPLC I-Class, Waters) sprzężony ze spektrometrem masowym (XEVO G2-XS QToF, Waters). Rozdziału produktów fotolizy dokonano na kolumnie Acquity (UPLC BEH C18,  $100 \times 2,1 \text{ mm}$ , Waters), przy przepływie  $0,35 \text{ ml/min}$  w temp  $35^\circ\text{C}$ , stosując gradient fazy ruchomej ( $\text{H}_2\text{O}$  z  $0,01\% \text{ HCOOH}$ :acetonitryl z  $0,01\% \text{ HCOOH}$ , 95:5). Produkty, dla których ustalono prawdopodobny wzór sumaryczny (program MassLynx®), poddano fragmentacji w trybie jonów dodatnich (ESI+) stosując energię kolizji 13-19 V. Na podstawie widm fragmentacyjnych i programu ChemDraw®, za pomocą którego rysowano wzory strukturalne jonów pseudomolekularnych i powstałych z nich jonów fragmentacyjnych, ustalono prawdopodobne wzory strukturalne produktów fotolizy ENF.

Fiolki z badanymi roztworami zachowano i po 30 dniach ponownie poddano analizie.

### 3. Wyniki

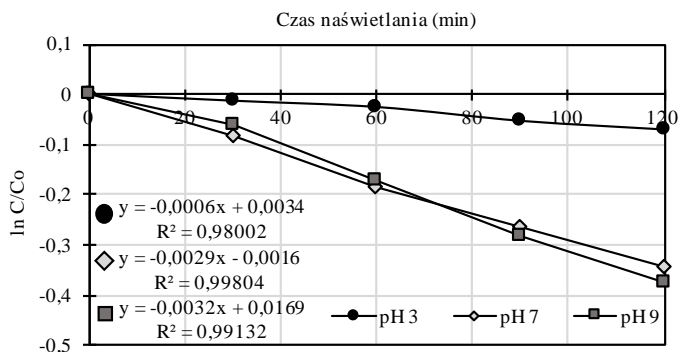
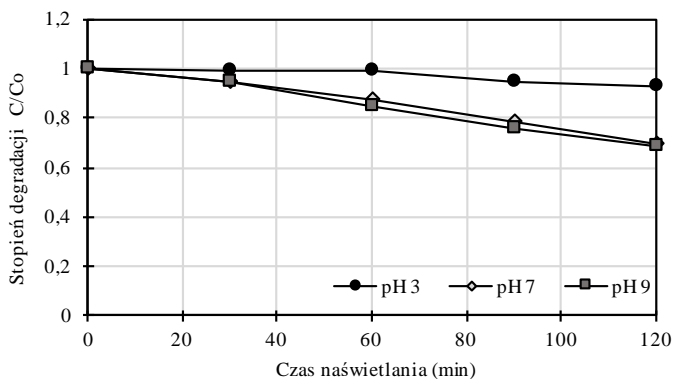
Na rysunku 2 przedstawiono chromatogramy roztworu ENF o  $\text{pH} = 7$  po 0 i 30 dniach przechowywania.

Roztwór ENF ulegał fotolizie pod wpływem promieniowania UV, ale stopień rozkładu zależał od  $\text{pH}$ . W roztworze kwaśnym ( $\text{pH} = 3$ ), po 120 minutach stopień degradacji nie przekraczał 8%. W roztworach o odczynie obojętnym ( $\text{pH} = 7$ ) i zasadowym ( $\text{pH} = 9$ ) efektywność fotolizy ENF była znacząco wyższa. W obu roztworach po 120 minutach naświetlania rozkład ENF sięgał 30%. Wysoka wartość współczynnika korelacji  $R^2$  ( $>0,99$ ) wskazuje, że był to proces przebiegający zgodnie z kinetyką pierwszego rzędu (rys. 3).



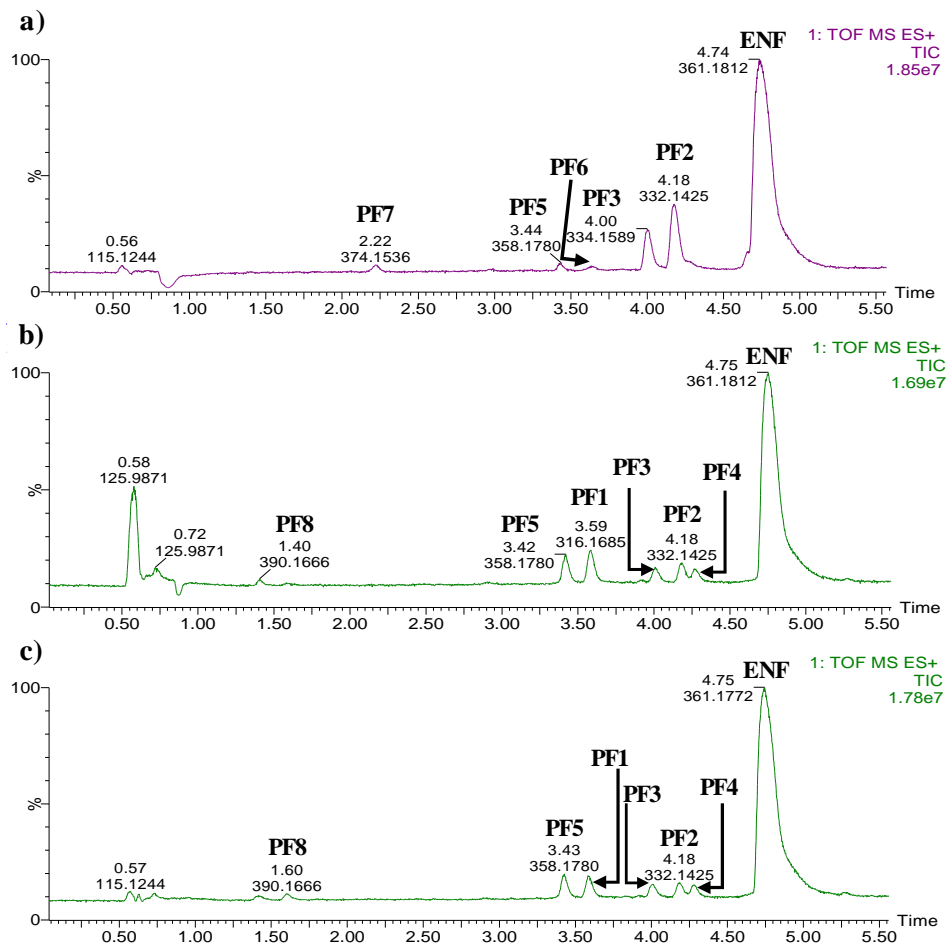
Rysunek 2. Chromatogramy roztworu ENF ( $0,1 \text{ mmol/l}$ ) o  $\text{pH}=7$  po (a) 0 i (b) 30 dniach (bez naświetlania) [opracowanie własne]





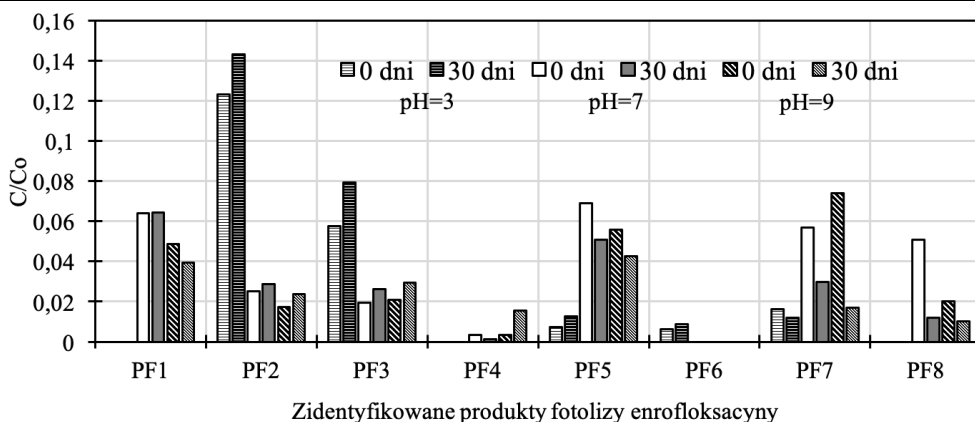
Rysunek 3. Zmiana stężenia ENF w funkcji czasu w procesie fotolizy [opracowanie własne]

Na rysunku 4 przedstawiono przykładowe chromatogramy roztworu ENF o różnym pH, naświetlanego promieniowaniem UV przez 120 minut i przechowywanego przez 30 dni.



Rysunek 4. Chromatogramy roztworów ENF (0,1 mmol/l) o pH (a) 3, (b) 7 i (c) 9 po 30 dniach (po 120 minutach naświetlania) [opracowanie własne]

W wyniku analizy zidentyfikowano 8 produktów fotolizy ENF, których piki widoczne na rysunku 4 oznaczono etykietami od PF1 do PF8. Na rysunku 6 w podrozdziale Dyskusja przedstawiono ich prawdopodobne wzory strukturalne, a na jasnoszarym tle umieszczono fotoprodukty, które nie były dotąd opisywane w literaturze (PF4, PF5, PF6) [2, 23-28]. Trzy z nich (PF1, PF4 i PF8) były obecne w roztworach o pH 7 i 9, jeden (PF6) – wyłącznie w roztworze o pH 3, a cztery (PF2, PF3, PF5 i PF7) w każdym z roztworów. Analiza przeprowadzona po 30 dniach wykazała, że stężenie każdego z fotoproduktów w roztworach o różnym pH praktycznie nie zmieniło się (rys. 5).



Rysunek 5. Zmiana stężenia produktów fotolizy ENF po 30 dniach [opracowanie własne]

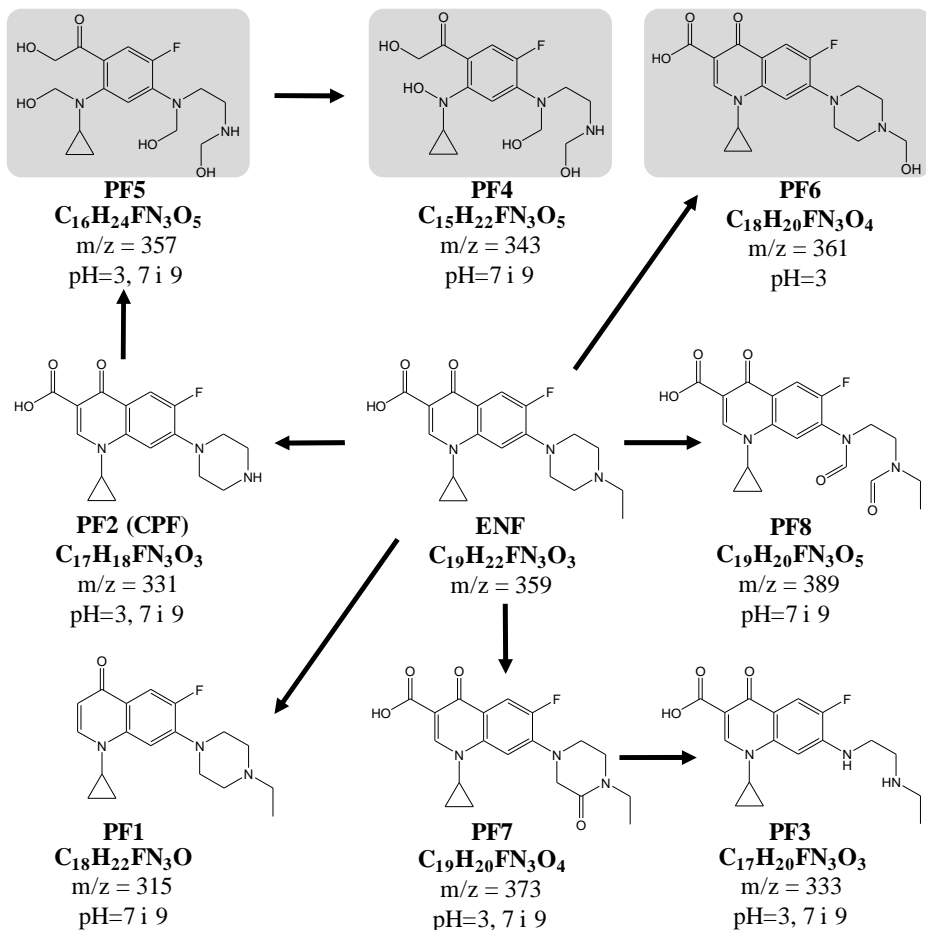
#### 4. Dyskusja

Roztwór ENF (0,1 mmol/l) o pH = 3 okazał się trwały i tylko w nieznacznym stopniu uległ rozkładowi pod wpływem promieniowania UV. Z kolei rozkład badanego fluorochinolonu w roztworze obojętnym i zasadowym wskazuje, że w tych warunkach jest on podatny na fotolizę. Oznacza też, że ten rodzaj abiotycznej degradacji ENF będzie dominującym w środowisku. Podobną zależność, tzn. wzrost podatności ENF na fotolizę wraz ze wzrostem wartości pH roztworu od 4 do 7, stwierdzili Álvarez-Esmoris i in. [29]. W badaniu Li i in. stwierdzono analogiczną tendencję z wyjątkiem roztworu o pH = 7. W tych warunkach, gdy ENF występuje w postaci jonów obojnaczych (ang. *zwitterions*), szybkość fotolizy była znacznie wyższa niż w środowisku kwaśnym i zasadowym. W naszym eksperymencie nie zaobserwowano takiej zależności [25].

Li i in. wykazali, że wydajność fotodegradacji ENF zależy nie tylko od odczynu roztworu, ale także od stężenia początkowego substratu. Im jest ono niższe, tym większa jest efektywność procesu [25]. Stężenie wykorzystane w naszej pracy (35,9 mg/l) odpowiadało najwyższym stężeniom zastosowanym w badaniu Li i in. (30 mg/l i 40 mg/l).

Promieniowanie UV stanowi niewielką część (około 3-5%) spektrum światła słonecznego [30]. W badaniach użyto lampy emitujące promieniowanie UVa o natężeniu 13,6 W/m<sup>2</sup>, czyli kilkukrotnie wyższym niż naturalne promieniowanie UVa (<0,8 W/m<sup>2</sup>). W rezultacie szybkość, z jaką przebiegała fotoliza ENF w trakcie eksperymentu, była proporcjonalnie wyższa niż ta, z jaką może zachodzić w warunkach naturalnych. Lin i in. porównali szybkość fotolizy ENF pod wpływem promieniowania UV i symulowanego światła słonecznego. Podobnie jak w przeprowadzonym badaniu, ENF uległa fotodegradacji a stopień rozkładu sięgał 80% po 15 minutach naświetlania promieniowaniem UV. W trakcie doświadczenia z symulowanym światłem słonecznym, fotoliza zachodziła z prawie 3 krotnie mniejszą szybkością i po 2 godzinach stopień fotodegradacji osiągnął blisko 100% [31]. W naszym eksperymencie użyto roztwory ENF o stężeniu 0,1 mmol/l (co odpowiada 35,9 mg/l) i było to znacznie wyższe stężenie niż użyte przez Lin i in. (1-10 mg/l). Ponadto badacze wykorzystali lampy UV i ksenonowe (symulujące naturalne światło słoneczne) o intensywności promieniowania 500 W/m<sup>2</sup>, czyli ponad 30-krotnie większej niż lamp użytych w naszym doświadczeniu.

Fotoliza ENF może przebiegać kilkoma drogami (rys. 6). W wyniku dekarboksylacji przy atomie C3 powstaje PF1 ( $m/z = 315$ ). Inną drogą transformacji ENF jest deetylowanie łańcucha bocznego w pierścieniu piperazy z utworzeniem PF2 ( $m/z = 331$ ). Związek ten ulega dalszym przemianom polegającym na rozszczepieniu pierścienia oraz otwarciu układu 4-chinolonu. Produktami tych przemian są – kolejno – PF5 ( $m/z = 357$ ) i PF4 ( $m/z = 343$ ). Kolejnym proponowanym szlakiem przemian jest utlenianie pierścienia piperazy (PF7,  $m/z = 373$ ) i jego otwarcie (PF3,  $m/z = 333$ ) przy zachowanym łańcuchu bocznym. W analogiczny sposób, tzn. poprzez utlenienie i otwarcie pierścienia piperazy, może powstać PF8 ( $m/z = 389$ ). Wyłącznie w środowisku kwaśnym obecny był PF6 ( $m/z = 361$ ) zawierający utlenioną grupę etylową w piperazynie.



Rysunek 6. Proponowany przebieg procesu fotodegradacji ENF w środowisku wodnym [opracowanie własne]

Ponad połowa zidentyfikowanych produktów (PF2, PF3, PF6, PF7 i PF8) miała zachowaną aktywność farmakologiczną z uwagi na nienaruszony układ 4-chinolonu oraz obecność grupy karboksylowej w pozycji 3 tego układu. Niektóre z przedstawionych struktur produktów transformacji ENF podczas jej fotolizy są analogiczne jak pracach innych naukowców. Jednakże trzy z nich (PF4, PF5, PF6) nie zostały jak dotąd opisane

w literaturze. Z kolei w niektórych pracach przedstawione są struktury pochodnych ENF pozbawione atomu fluoru przy C6 i jego substytucja grupą hydroksylową [2, 24-26].

## 5. Wnioski

Roztwór ENF o pH = 3 był najmniej wrażliwy na promieniowanie UVA, po 120 minutach naświetlania mniej niż 10% tego związku uległo transformacji. W środowisku obojętnym (pH = 7) i zasadowym (pH = 9) roztwory ENF były zdecydowanie bardziej podatne na rozkład i po 120 minutach naświetlania prawie 30% antybiotyku uległo przemianom. W każdych warunkach reakcja fotolizy przebiegała zgodnie z kinetyką reakcji pierwszego rzędu ( $R^2 > 0,99$ ). Stężenie ENF, jak również produktów jej fotodegradacji nieznacznie zmieniło się po 30 dniach, co potwierdza ich trwałość (odporność na hydrolizę). Ponad połowa zidentyfikowanych produktów fotodegradacji posiadała nienaruszony układ 4-chinolonu oraz niezmienną grupę karboksylową w pozycji C3, co wskazuje na zachowaną aktywność biologiczną. Oznacza to, że nie tylko ENF, ale i produkty jej fotodegradacji mogą prawdopodobnie wywierać szkodliwy wpływ na ekosystem wodny i przyczyniać się do rozwoju antybiotykooporności wśród znajdujących się w nim bakterii patogennych.

## Literatura

1. Wilkinson J.L., Boxall A.B.A., Kolpin D.W., Leung K.M.Y., Lai R.W.S., Galbán-Malagón C., Adell A.D., Mondon J., Metian M., Marchant R.A., Bouzas-Monroy A., Cuni-Sanchez A., Coors A., Carriquiriborde P., Rojo M., Gordon C., Cara M., Moermond M., Luarte T., Petrosyan V., Perikhanyan Y., Mahon C.S., McGurk C.J., Hofmann T., Kormoker T., Iniguez V., Guzman-Otazo J., Tavares J.L., Gildasio De Figueiredo F., Razzolini M.T.P., Dougnon V., Gbaguidi G., Traoré O., Blais J.M., Kimpe L.E., Wong M., Wong D., Ntchantcho R., Pizarro J., Ying G.G., Chen C.E., Páez M., Martínez-Lara J., Otamonga J.P., Poté J., Ifo S.A., Wilson P., Echeverría-Sáenz S., Udikovic-Kolic N., Milakovic M., Fatta-Kassinou D., Ioannou-Ttofa L., Belušová V., Vymazal J., Cárdenas-Bustamante M., Kassa B.A., Garric J., Chaumot A., Gibba P., Kunchulia I., Seidensticker S., Lyberatos G., Halldórsson H.P., Melling M., Shashidhar T., Lamba M., Nastiti A., Supriatin A., Pourang N., Abedini A., Abdullah O., Gharbia S.S., Pilla F., Chefetz B., Topaz T., Yao K.M., Aubakirova B., Beisenova R., Olaka L., Mulu J.K., Chatanga P., Ntuli V., Blama N.T., Sherif S., Aris A.Z., Looi L.J., Niang M., Traore S.T., Oldenkamp R., Ogunbanwo O., Ashfaq M., Iqbal M., Abdeen Z., O'Dea A., Morales-Saldaña J.M., Custodio M., de la Cruz H., Navarrete I., Carvalho F., Gogra A.B., Koroma B.M., Cerkvenik-Flajs V., Gombač M., Thwala M., Choi K., Kang H., Ladu J.L.C., Rico A., Amerasinghe P., Sobek A., Horlitz G., Zenker A.K., King A.C., Jiang J.J., Kariuki R., Tumbo M., Tezel U., Onay T.T., Lejju J.B., Vystavna Y., Vergeles Y., Heinzen H., Pérez-Parada A., Sims D.B., Figy M., Good D., Teta C., *Pharmaceutical pollution of the world's rivers*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 119(8), 2022, e2113947119.
2. Babić S., Periša M., Škorić I., *Photolytic degradation of norfloxacin, enrofloxacin and ciprofloxacin in various aqueous media*, Chemosphere, 91(11), 2013, s. 1635-1642.
3. Kidd K.A., Blanchfield P.J., Mills K.H., Palace V.P., Evans R.E., Lazorchak J.M., Flick R.W., *Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 104(21), 2007, s. 8897-8901.
4. Brodin T., Fick J., Jonsson M., Klaminder J., *Dilute concentrations of a psychiatric drug alter behavior of fish from natural populations*, Science, 339(6121), 2013, s. 814-815.

5. Podolsky S.H., *The evolving response to antibiotic resistance (1945-2018)*, Palgrave Communications, 4(124), 2018, s. 1-8.
6. <https://www.nik.gov.pl/aktualnosci/nik-o-stosowaniu-antybiotykow-w-nbsp-hodowli-zwierzat-w-nbsp-woj-lubuskim.html> [data dostępu: 26.03.2023]
7. Serwecińska L., *Antimicrobials and Antibiotic-Resistant Bacteria: A Risk to the Environment and to Public Health*, Water, 12(12), 2020, 3313.
8. Harrower J., McNaughtan M., Hunter C., Hough R., Zhang Z., Helwig K., *Chemical Fate and Partitioning Behavior of Antibiotics in the Aquatic Environment – A Review*, Environmental Toxicology and Chemistry, 40(12), 2021, s. 3275-3298.
9. *Propozycja planu aglomeracji objętej krajowym programem oczyszczania ścieków komunalnych*, Miasto Oława, Oława 2005, s. 3.
10. Danner M.C., Robertson A., Behrends V., Reiss J., *Antibiotic pollution in surface fresh waters: Occurrence and effects*, Science of The Total Environment, 664, 2019, s. 793-804.
11. Yang Q., Gao Y., Ke J., Show P.L., Ge Y., Liu Y., Guo R., Chen J., *Antibiotics: An overview on the environmental occurrence, toxicity, degradation, and removal methods*, Bioengineered, 12(1), 2021, s. 7376-7416.
12. Rogowska J., Zimmermann A., *Household Pharmaceutical Waste Disposal as a Global Problem-A Review*, International Journal of Environmental Research and Public Health, 19(23), 2022, 15798.
13. Fatta-Kassinos D., Meric S., Nikolaou A., *Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: current state of knowledge and future research*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 399(1), 2011, s. 251-275.
14. Xuan R., Arisi L., Wang Q., Yates S.R., Biswas K.C., *Hydrolysis and photolysis of oxytetracycline in aqueous solution*, Journal of Environmental Science and Health Part B, 45(1), 2010, s. 73-81.
15. Mitchell S.M., Ullman J.L., Teel A.L., Watts R.J., *pH and temperature effects on the hydrolysis of three  $\beta$ -lactam antibiotics: ampicillin, cefalotin and ceftiofur*, Science of The Total Environment, 466-467, 2014, s. 547-555.
16. Zhang Y., Xu J., Zhong Z., Guo C., Li L., He Y., Fan W., Chen Y., *Degradation of sulfonamides antibiotics in lake water and sediment*, Environmental Science and Pollution Research, 20(4), 2013, s. 2372-2380.
17. Trouchon T., Lefebvre S., *A Review of Enrofloxacin for Veterinary Use*, Open Journal of Veterinary Medicine, 6, 2016, s. 40-58.
18. Janecko N., Pokludova L., Blahova J., Svobodova Z., Literak I., *Implications of fluoroquinolone contamination for the aquatic environment-A review*, Environmental Toxicology and Chemistry, 35(11), 2016, s. 2647-2656.
19. Knapp C.W., Cardoza L.A., Hawes J.N., Wellington E.M., Larive C.K., Graham D.W., *Fate and effects of enrofloxacin in aquatic systems under different light conditions*, Environmental Science and Technology, 39(23), 2005, s. 9140-9146.
20. Dinh Q.T., Moreau-Guigon E., Labadie P., Alliot F., Teil M.J., Blanchard M., Chevreuil M., *Occurrence of antibiotics in rural catchments*, Chemosphere, 168, 2017, s. 483-490.
21. Yao L., Wang Y., Tong L., Deng Y., Li Y., Gan Y., Guo W., Dong C., Duan Y., Zhao K., *Occurrence and risk assessment of antibiotics in surface water and groundwater from different depths of aquifers: A case study at Jiangnan Plain, central China*, Ecotoxicology and Environmental Safety, 135, 2017, s. 236-242.
22. Lungu I.A., Moldovan O.L., Biriş V., Rusu A., *Fluoroquinolones Hybrid Molecules as Promising Antibacterial Agents in the Fight against Antibacterial Resistance*, Pharmaceutics, 14(8), 2022, 1749.
23. Ge L., Chen J., Wei X., Zhang S., Qiao X., Cai X., Xie Q., *Aquatic photochemistry of fluoroquinolone antibiotics: kinetics, pathways, and multivariate effects of main water constituents*, Environmental Science and Technology, 44(7), 2010, s. 2400-2405.

24. Sturini M., Speltini A., Maraschi F., Profumo A., Pretali L., Fasani E., Albinì A., *Photochemical degradation of marbofloxacin and enrofloxacin in natural waters*, Environmental Science and Technology, 44(12), 2010, s. 4564-4569.
25. Li Y., Niu J., Wang W., *Photolysis of Enrofloxacin in aqueous systems under simulated sunlight irradiation: Kinetics, mechanism and toxicity of photolysis products*, Chemosphere, 85(5), 2011, s. 892-897.
26. Wammer K.H., Korte A.R., Lundeen R.A., Sundberg J.E., McNeill K., Arnold W.A., *Direct photochemistry of three fluoroquinolone antibacterials: norfloxacin, ofloxacin, and enrofloxacin*, Water Research, 47(1), 2013, s. 439-448.
27. Qiu W., Zheng M., Sun J., Tian Y., Fang M., Zheng Y., Zhang T., Zheng C., *Photolysis of enrofloxacin, pefloxacin and sulfaquinoxaline in aqueous solution by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/Fe(II), and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(II) and the toxicity of the final reaction solutions on zebrafish embryos*, Science of The Total Environment, 651, 2019, s. 1457-1468.
28. Li X., Xiao C., Ruan X., Hu Y., Zhang C., Cheng J., Chen Y., *Enrofloxacin degradation in a heterogeneous electro-Fenton system using a tri-metal-carbon nanofibers composite cathode*, Chemical Engineering Journal, 427, 2022, 130927.
29. Álvarez-Esmorís C., Rodríguez-López L., Fernández-Calviño D., Núñez-Delgado A., Álvarez-Rodríguez E., Arias-Estévez M., *Degradation of Doxycycline, Enrofloxacin, and Sulfamethoxypyridazine under Simulated Sunlight at Different pH Values and Chemical Environments*, Agronomy, 12(2), 2022, s. 260.
30. Chen T., Xie J., Gao P., *Ultraviolet Photocatalytic Degradation of Perovskite Solar Cells: Progress, Challenges, and Strategies*, Advanced Energy and Sustainability Research, 3, 2022, 2100218.
31. Lin X., Zhou W., Li S., Fang H., Fu S., Xu J., Huang J., *Photodegradation of Sulfamethoxazole and Enrofloxacin under UV and Simulated Solar Light Irradiation*, Water, 15(3), 2023, s. 517.

## Fotoliza roztworu enrofloksacyny i analiza powstałych produktów za pomocą techniki UPLC-MS

### Streszczenie

Fluorochinolony, należące do grupy syntetycznych leków przeciwbakteryjnych, stosowane są powszechnie w medycynie i weterynarii. W organizmach są tylko częściowo metabolizowane, dlatego ich pozostałości są wydalane w zmienionej postaci lub jako aktywne biologicznie metabolity. Ze względu na fakt, że w oczyszczalniach ścieków nie dochodzi do ich całkowitego usunięcia, ich pozostałości wprowadzane są do środowiska wodnego, gdzie mogą następnie ulegać m.in. fotolizie (fotodegradacji). W badaniach stosowano wodne roztwory enrofloksacyny (0,1 mmol/l) o różnym pH (3, 7 i 9), które naświetlano promieniowaniem UVa przez 120 minut. Przebieg reakcji monitorowano za pomocą ultrawysokosprawnej chromatografii cieczowej (UPLC) z detektorem MS (QToF) a zidentyfikowane produkty poddano fragmentacji MS/MS w trybie jonów dodatnich (ESI+). Stwierdzono, że w kwaśnym roztworze fotodegradacja enrofloksacyny praktycznie nie zachodzi (<10%), natomiast w roztworach o odczynie buforzonym i zasadowym stopień fotodegradacji leku wynosił około 30%. Transformacja enrofloksacyny obejmowała kilka dróg, tj. dekarboksylację, deetylację łańcucha piperazyny z następnym rozszczepieniem pierścienia i otwarciem układu 4-chinolonu, utlenianie pierścienia piperazyny i jego otwarcie lub utlenienie łańcucha bocznego piperazyny. Ponad połowa produktów posiadała jednak zachowany układ 4-chinolonu wraz z nienaruszoną grupą karboksylową w jego pozycji 3, co wskazuje na zachowaną aktywność biologiczną. Fotoprodukty enrofloksacyny były trwałe w każdym środowisku, ich stężenie w analizowanych próbkach nie zmieniło się znacząco po 30 dniach. Uzyskane wyniki mają znaczenie dla oceny losów środowiskowych fluorochinolonów, gdyż istnieje ryzyko związane z obecnością w środowisku trwałych fotoproduktów antybiotyków, które mogą negatywnie oddziaływać przez dłuższy czas na organizmy wodne.

Słowa kluczowe: enrofloksacyna, fotoliza, fotodegradacja, środowisko wodne

## **Photolytic degradation of enrofloxacin and identification of its transformation products by UPLC-MS technique**

### **Abstract**

Fluoroquinolones, belonging to the group of synthetic antibacterial drugs, are used in human and veterinary medicine. They are only partly metabolized in the organism of either man or animal, and that is why they are excreted unchanged or as biologically active metabolites. Because wastewater treatment plants do not fully remove them, they are further introduced into the aquatic environment, where they can be photolyzed. Water solutions of enrofloxacin (0.1 mmol/l) with different pH values (3, 7 and 9) were used in the study. They were irradiated with UVa radiation for 120 minutes. The course of the reaction was monitored by ultra-high performance liquid chromatography (UPLC) with MS detector (QToF). The identified products were subjected to MS/MS fragmentation in positive ion mode (ESI+). It was found that in an acidic solution of enrofloxacin the photodegradation process practically does not occur (<10%), while in neutral and alkaline solutions the degree of photodegradation of the drug was approximately 30%. There were several degradation pathways, i.e. decarboxylation, deethylation of piperazine ring with further ring cleavage and 4-quinolone system opening, piperazine ring oxidation with its further opening or piperazine side chain oxidation. However, more than half of the products retained 4-quinolone system with a carboxyl group at the C3 position, which are essential for biological activity. The enrofloxacin photoproducts were stable in any environment, their concentration in the analysed samples did not change after 30 days. The results obtained are important for the assessment of the environmental fate of fluoroquinolones. There is a risk associated with the presence of persistent photoproducts of antibiotics in the environment, which may affect aquatic organisms for a long time.

**Keywords:** enrofloxacin, photolysis, photodegradation, aquatic environment



## **Gospodarka komunalnymi osadami ściekowymi – stan obecny i perspektywy**

### **1. Wprowadzenie**

Osady ściekowe są produktem ubocznym powstającym na różnych etapach oczyszczania ścieków. Na osady ściekowe składają się osady wstępne, wtórne (w tym recyklowane) oraz nadmierne. Szacuje się, że ilość generowanych osadów ściekowych stanowi 1-3% objętości ścieków. W zależności od rodzaju ścieków poddanych oczyszczaniu, wyróżniamy komunalne bądź przemysłowe osady ściekowe [1].

Zgodnie z Krajowym Planem Gospodarki Odpadami, ilość komunalnych osadów ściekowych wytwarzanych w Polsce będzie stale rosła, na co będzie miała wpływ m.in. rozbudowa sieci kanalizacyjnych jak również modernizacja istniejących oraz budowa nowych oczyszczalni ścieków [2]. Według danych GUS, ilość osadów ściekowych wytworzonych w Polsce w 2021 roku wyniosła 1025,8 tysięcy ton suchej masy i była o 3,7% wyższa w porównaniu do roku 2020 [1]. Komunalne osady ściekowe stanowiły 57% całkowitej masy osadów tj. 584,8 tysięcy ton suchej masy [1].

Zgodnie z polskim prawodawstwem surowy osad ściekowy jest traktowany jako odpad z przypisanym kodem 19 08 99 [3]. Zastosowanie odpowiedniej przeróbki w ramach oczyszczalni ścieków, może przyczynić się do zmiany klasyfikacji osadów na kod 19 08 05, którym oznacza się ustabilizowane komunalne osady ściekowe [3]. Wśród metod stabilizacji można wyróżnić procesy biologiczne, chemiczne i termiczne. Przeróbka osadów ściekowych może odbywać się również poza oczyszczalnią w specjalistycznych zakładach i prowadzić do ich unieszkodliwiania lub odzysku. Do podstawowych procesów przeróbki osadów ściekowych zaliczamy: odwadnianie, higienizację, fermentację, stabilizację tlenową, suszenie, przeróbkę pozwalającą spełnić wymagania ustawy o nawozach i nawożeniu, wychwytywanie fosforu [4].

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie przeglądu obecnie stosowanych metod zagospodarowania komunalnych osadów ściekowych oraz nowych rozwiązań, które mogą być wdrożone w niedalekiej przyszłości.

### **2. Zanieczyszczenia obecne w osadach ściekowych i metody ich usuwania**

Osady ściekowe są mieszaniną składającą się z wody, materii organicznej i nieorganicznej, biogenów jak również mikrozanieczyszczeń (farmaceutyki, metale ciężkie, WWA, dioksyny, mikroplastik i inne). W zależności od pochodzenia i sposobu przeróbki, zawartość materii organicznej w osadach ściekowych wynosi od 45 do 75% suchej masy. Ponadto, osady ściekowe charakteryzują się wysoką zawartością związków azotowych

---

<sup>1</sup> magdalena.olak-kucharczyk@lit.lukasiewicz.gov.pl, Centrum Gospodarki o Obiegu Zamkniętym, Sieć Badawcza Łukasiewicz – Łódzki Instytut Technologiczny, <https://lit.lukasiewicz.gov.pl/>.

<sup>2</sup> natalia.festinger@lit.lukasiewicz.gov.pl, Centrum Gospodarki o Obiegu Zamkniętym, Sieć Badawcza Łukasiewicz – Łódzki Instytut Technologiczny, <https://lit.lukasiewicz.gov.pl/>.

<sup>3</sup> iwona.kucinska-krol@lit.lukasiewicz.gov.pl, Centrum Gospodarki o Obiegu Zamkniętym, Sieć Badawcza Łukasiewicz – Łódzki Instytut Technologiczny, <https://lit.lukasiewicz.gov.pl/>.

(2-8% suchej masy), a także związków fosforu (1-3% suchej masy) i potasu (0,2-2,2% suchej masy). Pozwala to na ich rolnicze wykorzystanie jako nawozu. Zanim jednak osady zostaną wykorzystane jako nawóz, muszą być poddane odpowiedniej obróbce biologicznej, chemicznej, termicznej lub innemu procesowi, który obniża podatność komunalnych osadów ściekowych na zagniwanie i eliminuje zagrożenie dla środowiska lub życia i zdrowia ludzi. Szczegółowe warunki wykorzystania komunalnych osadów ściekowych zawarte są w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 roku w sprawie komunalnych osadów ściekowych. Są w nim zaimplementowane przepisy z tzw. dyrektywy osadowej [5]. Dyrektywa ta promuje wykorzystywanie osadów ściekowych w rolnictwie, przy jednoczesnym zapobieganiu ich szkodliwemu oddziaływaniu na zdrowie ludzi i środowisko, w tym glebę i organizmy żywe. Dyrektywa zawiera wymogi dotyczące jakości osadów, które muszą spełniać osady stosowane w rolnictwie, jakości gleby, na której mają zostać zastosowane oraz ograniczenia w stosowaniu osadów do niektórych celów i w niektórych okresach. Głównym celem tych wymagań jest ograniczenie zanieczyszczenia gleby metalami ciężkimi. W dyrektywie określono wartości dopuszczalne metali ciężkich w glebie, w której stosuje się osady ściekowe oraz maksymalne roczne ilości metali ciężkich, które mogą być wprowadzone do gleby poprzez stosowanie osadów w rolnictwie [5].

Rolnicze zagospodarowanie osadów ściekowych może stwarzać zagrożenie dla człowieka i środowiska, ze względu na obecność w ich składzie mikrozanieczyszczeń [6]. W osadach ściekowych wykryto różnego rodzaju farmaceutyki, środki przemysłowe jak również związki wchodzące w skład produktów higieny osobistej. Średnie stężenie mikrozanieczyszczeń w osadach ściekowych wynosi 1,34 µg/g, 0,32 µg/g, 0,22 µg/g odpowiednio dla 4-nonylfenolu, 4-tert-oktylofenolu i bisfenolu A [6]. Wśród zanieczyszczeń zidentyfikowanych w osadach ściekowych należy wymienić również triklosan (620-17500 µg/kg), ibuprofen (1,9 - 950 µg/kg), sulfametoksazol (100µg/kg), naproksen (32,9-50 µg/kg), β-estradiol (17-50 µg/kg), estriol (80 µg/kg), etinyl-estradiol (24-160 µg/kg). Ponadto, w osadach ściekowych stwierdzono obecność również następujących metali: Al (9900 mg/kg), As (<0,01-3.67 mg/kg), B (23,8-59,58 mg/kg), Be (0,43 mg/kg), Cd (0,94-8,3 mg/kg), Cu (58,7-700 mg/kg), Cr (13-627 mg/kg), Fe (10,56-25000 mg/kg), Hg (<0,01-7,97 mg/kg), Mn (98-587 mg/kg), Ni (6,7-239,4 mg/kg), Pb (11,7-800 mg/kg), Se (21-166,1 mg/kg), Zn (250-1378 mg/kg) [7]. Zgodnie z rekomendacją Unii Europejskiej, dopuszczalne stężenie metali w osadach ściekowych przeznaczonych do zastosowań rolniczych nie powinno przekraczać 40 mg/kg, 1750 mg/kg, 1500 mg/kg, 25 mg/kg, 400 mg/kg, 1200 mg/kg, 4000 mg/kg odpowiednio dla Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb i Zn [5].

Jednym z zanieczyszczeń, obecnym w osadach ściekowych, na które w ostatnim czasie zaczęto zwracać coraz większą uwagę, jest mikroplastik. Zanieczyszczenie to wykryto w osadach ściekowych, glebie i stałej materii organicznej pochodzącej z oczyszczania ścieków w 25 krajach na świecie [8]. Mikroplastiki definiuje się jako polimery syntetyczne o średnicy cząstek poniżej 5 mm. Zanieczyszczenie to, dociera do oczyszczalni ścieków ze ściekami komunalnymi, przemysłowymi, wodami opadowymi i spływami rolniczymi. Źródłem mikroplastiku w ściekach, a następnie w osadach ściekowych są produkty higieny osobistej np. szampony, kremy, pasta do zębów, płyny do kąpieli i inne kosmetyki, jak również środki czyszczące. Szacuje się, że ilość mikroplastiku uwalniana w powyższy sposób w Europie wynosi 3215 ton/rok. Natomiast w USA i Chinach odpowiednio 282 i około 346 ton/rok [9]. Kolejnym źródłem mikroplastiku są odpady mesoplastikowe

(średnica cząstek od 5 do 25 mm) i makroplastikowe (średnica cząstek >25 mm), które w wyniku różnorodnych procesów fizycznych, chemicznych i biologicznych są rozkładane do mikrocząstek. Skuteczność usuwania mikroplastiku ze ścieków w oczyszczalniach ścieków wynosi >80% [9]. Zanieczyszczenie to nie jest usuwane podczas konwencjonalnych metody przeróbki osadów ściekowych takich jak odwadnianie, zagęszczanie czy stabilizacja [8]. Stężenie mikroplastiku w osadach ściekowych wynosi od  $6,44 \times 10^8$  do  $1,67 \times 10^{12}$  cząstek mikroplastiku w 1000 ton osadu [8]. Mikroplastik może przenikać do gleby, w przypadku rolniczego zastosowaniu osadów ściekowych i dalej do wód podziemnych. Należy zastosować odpowiednie metody usuwania mikroplastiku ze ścieków przed etapem biologicznym, aby zapobiec wbudowywaniu się i kumulacji tego zanieczyszczenia w osadzie, lub też zastosować niekonwencjonalne metody usuwania tego zanieczyszczenia z osadu ściekowego. W literaturze są dostępne informacje odnośnie usuwania mikroplastiku z osadów ściekowych przy zastosowaniu następujących metod: separacja magnetyczna [10], skraplanie hydrotermalne [11], ekstrakcja [12, 13], bioreaktory membranowe [14, 15], piroliza [16], hydroliza biologiczna i enzymatyczna, mokre utlenianie i obróbka kwasem etylenodiaminotetraoctowym [17], adsorpcja, metody zaawansowanego utleniania [15], zwęglanie hydrotermalne [18]. Najwyższe wydajności usuwania mikroplastików, na poziomie 80-100% [10] oraz 76-97% [11], uzyskano stosując odpowiednio separację magnetyczną [10] i skraplanie hydrotermalne [11]. Wśród metod usuwania mikrozanieczyszczeń i metali ciężkich z osadów ściekowych należy wyróżnić ozonowanie [19-23], bioaugmentację połączoną z kompostowaniem [24], kompostowanie z dodatkiem  $\text{CaO}_2$  [25], wymywanie przy zastosowaniu EDTA [26], hydrolizę połączoną z wymywaniem przy zastosowaniu EDTA [27], remediację elektrokinetyczną [28, 29]. Proces kompostowania połączony z bioaugmentacją charakteryzuje się większą wydajnością usuwania farmaceutyków w porównaniu do konwencjonalnego kompostowania [24]. Jednakże, w wyniku jego zastosowania, całkowitemu usunięciu uległo jedynie 12 spośród 72 badanych farmaceutyków [24]. Podczas ozonowania osadów ściekowych, jako etapu wstępnego przed biologicznym procesem beztlenowym, odnotowano 30-60% wzrost degradacji mikrozanieczyszczeń obecnych w osadach, w porównaniu do degradacji z zastosowaniem jedynie procesu biologicznego [19]. Zastosowanie dawki ozonu wynoszącej 100 mg/g zawiesiny ogólnej do ozonowania osadu zawierającego estrogeny, spowodowało całkowite usunięcie tych związków z osadu [20]. Wprowadzenie ozonowania jako etapu wstępnego spowodowało wzrost wytwarzania biogazu z osadów ściekowych, który był zależny od zastosowanej dawki ozonu i wyniósł 200% [21], 75% [22] i 52,9% [23] odpowiednio dla 1,33 mg  $\text{O}_3/\text{g}$  [21], 0,1 g  $\text{O}_3/\text{gsmo}$  [22] i 0,02 g  $\text{O}_3/\text{g}$  zawiesiny ogólnej [23]. Wzrost wytwarzania biogazu mógł być związany z degradacją związków organicznych wpływających toksycznie na mikroorganizmy [22]. Ponadto, ozonowanie osadów ściekowych zawierających metale ciężkie spowodowało zmianę dystrybucji metali – zaobserwowano spadek stężenia metali we frakcji ulegającej utlenieniu i wzrost ich stężenia we frakcji ulegającej redukcji [30]. Arteaga i współpracownicy [26] zastosowali EDTA z dodatkiem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i  $\text{CaO}$  do usuwania metali ciężkich z osadów ściekowych. Metale wymywane były głównie z frakcji organicznej. Odnotowano średnie usunięcie wynoszące 35, 59, 60, 19, 25 i 1%, odpowiednio dla Pb, Zn, Cu, Cr, Mn i Fe [26]. Należy jednak zauważyć, że zastosowanie tej metody spowodowało obniżenie stężenia fosforu, potasu i azotu o odpowiednio 24, 45 i 10% [26]. Wydajność usuwania Pb i Zn może być zwiększona poprzez połączenie hydrolizy i wymywania EDTA. W tym przypadku średnie usunięcie Pb i Zn wyniosło odpowiednio 78 i 76% [27].

W przypadku Cu i Cr, wydajność spadła i wyniosła odpowiednio 1 i 17% [27]. Proces remediacji elektrokinetycznej prowadzi do niższego usunięcia metali z osadów ściekowych w porównaniu do wymywania EDTA. Podczas remediacji elektrokinetycznej odnotowano 31,2, 29, 24,6 10,3, 9,7 i 2,6 % redukcję odpowiednio Cu, Pb, Zn, Al, Fe i Cr [28].

### **3. Gospodarka komunalnymi osadami ściekowymi**

#### **3.1. Sposoby zagospodarowania komunalnych osadów ściekowych**

Powszechną metodą zagospodarowania osadów ściekowych w Polsce do roku 2016 było ich składowanie. Obecnie, zgodnie z Krajowym Planem Gospodarki Odpadami 2022 [2], do głównych celów gospodarki komunalnymi osadami ściekowymi zalicza się:

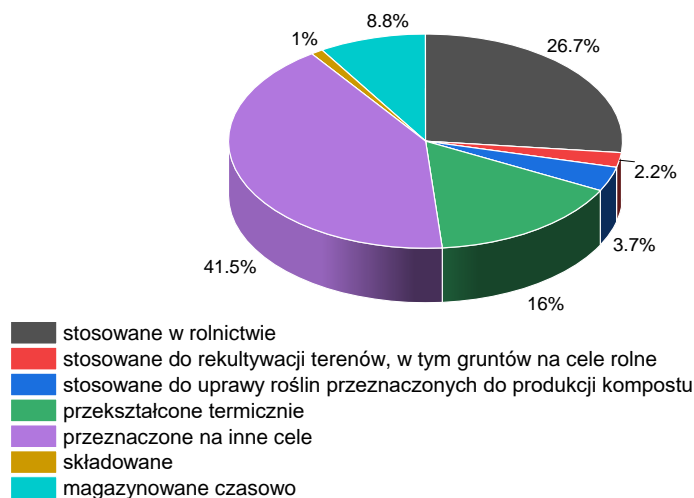
1. całkowite zaniechanie składowania komunalnych osadów ściekowych;
2. zwiększenie ilości komunalnych osadów ściekowych przetwarzanych przed wprowadzeniem do środowiska oraz ilości komunalnych osadów ściekowych poddanych termicznemu przekształcaniu;
3. dążenie do maksymalizacji stopnia wykorzystania substancji biogenych zawartych w osadach przy jednoczesnym spełnieniu wszystkich wymogów dotyczących bezpieczeństwa sanitarnego, chemicznego oraz środowiskowego.

Rysunek 1 prezentuje zastosowanie komunalnych osadów ściekowych w Polsce w 2021 roku. Zgodnie z danymi GUS, 16% wytworzonych komunalnych osadów ściekowych przekształcono termicznie, 1% poddano składowaniu, 8,8% magazynowano czasowo, 26,7% zastosowano w rolnictwie, 2,2% zastosowano do rekultywacji terenów, 3,7% zastosowano do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu, natomiast 41,5% przeznaczono na inne cele [1]. Odnotowano niewielki wzrost (2,5%) ilości komunalnych osadów ściekowych zastosowanych w rolnictwie w porównaniu do 2020 roku [31]. W Unii Europejskiej, 45% wytworzonych osadów ściekowych jest wykorzystywana w rolnictwie [19].

Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska [32], komunalne osady ściekowe mogą być stosowane na gruntach, jeżeli są spełnione następujące warunki

1. zawartość metali ciężkich w tych osadach nie przekracza ilości określonych w załączniku nr 1 do rozporządzenia,
2. w przypadku stosowania tych osadów w rolnictwie i do rekultywacji gruntów na cele rolne – nie wyizolowano bakterii z rodzaju *Salmonella* w reprezentatywnej próbce osadów o masie 100 g uzyskanej zgodnie z § 5 ust. 3,;
3. łączna liczba żywych jaj pasożytów jelitowych *Ascaris* sp., *Trichuris* sp., *Toxocara* sp. w 1 kg suchej masy, zwanej dalej „s.m.”, osadów przeznaczonych do badań stosowanych:
  - a) w rolnictwie oraz do rekultywacji gruntów na cele rolne – wynosi 0,
  - b) do rekultywacji terenów – jest nie większa niż 300,
  - c) do dostosowania gruntów do określonych potrzeb wynikających z planów gospodarki odpadami, planów zagospodarowania przestrzennego lub decyzji o warunkach zabudowy i zagospodarowania terenu – jest nie większa niż 300,
  - d) do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu – jest nie większa niż 300,
  - e) do uprawy roślin nieprzeznaczonych do spożycia i do produkcji pasz – jest nie większa niż 300;

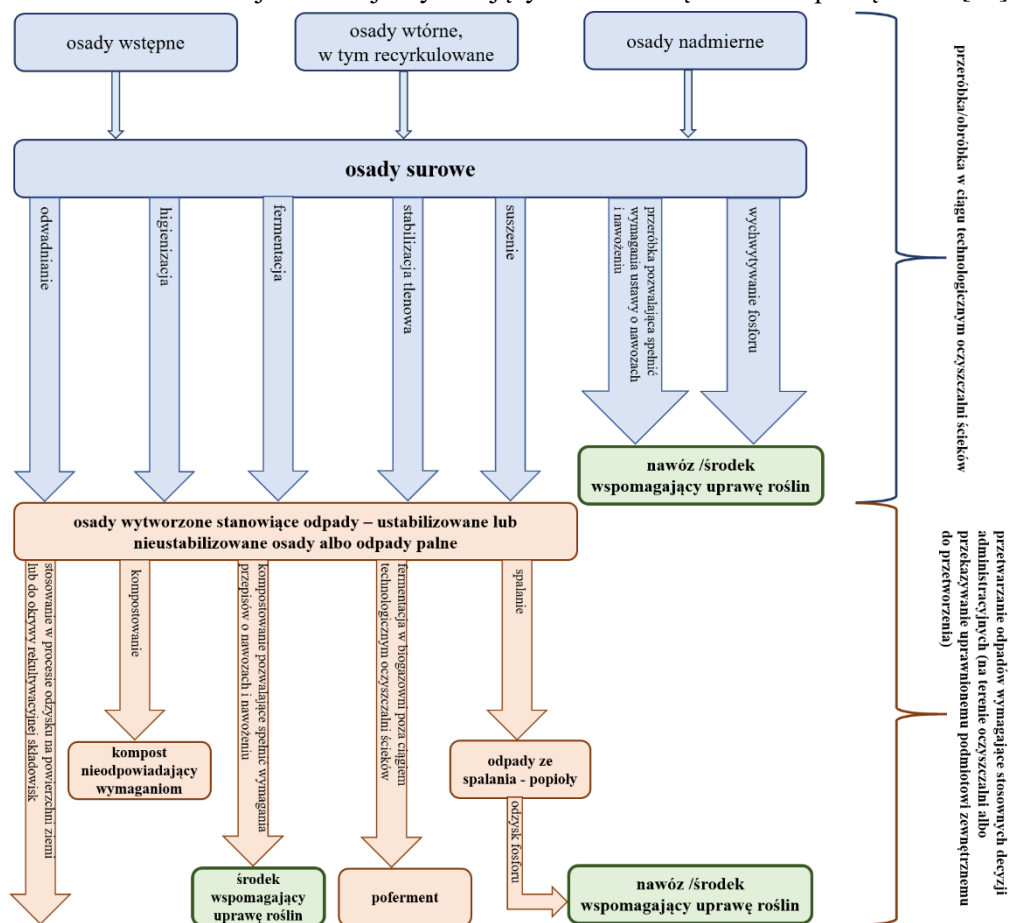
- ilość metali ciężkich w wierzchniej warstwie gruntu o głębokości 0-25 cm, na którym te osady mają być stosowane, nie przekracza wartości dopuszczalnych określonych w załącznikach nr 2 i 3 do rozporządzenia;
- wartość pH gleby na terenach użytkowanych rolniczo, na których te osady mają być stosowane, jest nie mniejsza niż 5,6;
- stosowanie tych osadów nie powoduje pogorszenia jakości gleby, ziemi oraz wód powierzchniowych i podziemnych, w szczególności szkody w środowisku w rozumieniu ustawy z dnia 13 kwietnia 2007 r. o zapobieganiu szkodom w środowisku i ich naprawie (Dz. U. z 2014 r. poz. 1789);
- osady te są wykorzystywane poza okresem wzrostu i rozwoju roślin przeznaczonych do bezpośredniego spożycia przez ludzi rozumianym jako czas od siewu lub sadzenia do zbioru.



Rysunek 1. Zastosowanie komunalnych osadów ściekowych w Polsce w 2021 roku (na podstawie danych GUS [1])

Osady ściekowe, przed ich zagospodarowaniem, poddawane są odpowiednim procesom przeróbki tj. odwadnianiu, higienizacji, fermentacji, stabilizacji tlenowej, suszeniu, wychwytywaniu fosforu, przeróbce pozwalającej spełnić wymagania ustawy o nawozach i nawożeniu (rys. 2) [4]. Zastosowanie komunalnych osadów ściekowych do produkcji nawozu lub środka wspomagającego uprawę jest regulowane ustawą z dnia 10 lipca 2007 roku o nawozach i nawożeniu [33] oraz wydanymi na jej podstawie aktami wykonawczymi m.in. rozporządzeniem Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 roku w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [34]. Zgodnie powyższymi aktami prawnymi, produkty wytworzone z komunalnych osadów ściekowych mogą być wprowadzone do obrotu po uzyskaniu zezwolenia ministra właściwego do spraw rolnictwa. W celu uzyskania zezwolenia należy przedstawić wyniki badań właściwości fizykochemicznych, chemicznych, biologicznych wykonanych przez

laboratorium akredytowane oraz opinie właściwych instytucji badawczych o spełnianiu wymagań jakościowych i o przydatności do stosowania [33, 34]. Szczegółowe wytyczne co do zakresu badań i jednostek je wykonujących zawarte są w w/w rozporządzeniu [34].



Rysunek 2. Procesy przeróbki i przetwarzania komunalnych osadów ściekowych (na podstawie [4])

### 3.2. Innowacyjne metody przeróbki osadów ściekowych – perspektywy w kontekście gospodarki o obiegu zamkniętym

Nowoczesne podejście do zagadnienia przeróbki osadów ściekowych wiąże się z zastosowaniem zasad gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ). Zgodnie z tymi zasadami, wartość produktów, materiałów i zasobów w gospodarce jest utrzymywana tak długo, jak to możliwe, a wytwarzanie odpadów jest ograniczone do minimum [35]. W tym kontekście osady ściekowe są traktowane jako substrat do wytworzenia np. energii w postaci biogazu, biopaliw, odzysku biogenów (azot i fosfor), czy też wytwarzania biowęglu. Znajdują one również zastosowanie podczas wytwarzania bio-pestycydów, inokulantów mikrobiologicznych, bioplastików i innych polimerów [36], cementu i materiałów ceramicznych [37-40].

Jednym ze sposobów odzysku energii z osadów ściekowych jest produkcja biogazu. Biogaz powstaje w procesie fermentacji metanowej i jest mieszaniną gazów z domi-

nującym udziałem metanu (45-70%) [41]. Ocena Life Cycle Environmental Impacts dla różnych metod zagospodarowania osadów ściekowych (między innymi kompostowanie, spalanie, piroliza, mokre utlenianie) wskazują fermentację metanową jako proces o najmniejszym ujemnym wpływie na środowisko pod warunkiem, odzysku energii oraz pierwiastków biogennych [42]. Efektywne oczyszczanie ścieków i osadów przed procesem fermentacji metanowej może skutkować zwiększeniem potencjału odzysku biogenów w formie polepszacza gleby, jak również zwiększeniem efektywności produkcji metanu [21]. Fermentacja metanowa jest metodą powszechnie stosowaną w średnich i dużych oczyszczalniach ścieków. Zawartość metanu w biogazie wytwarzanym w biogazowniach przy oczyszczalniach ścieków wynosi 50-58% [41]. Często spotykaną praktyką jest kofermentacja, czyli jednoczesna fermentacja dwóch lub większej liczby różnych substratów. W przypadku osadów ściekowych, najczęściej stosowanymi substratami w kofermentacji są odpady tłuszczowe, rolno-spożywcze oraz wywar gorzelniany. Wprowadzenie kosubstratów przyczynia się do zwiększenia produktywności biogazu, jak również umożliwia zagospodarowanie kilku odpadów jednocześnie [41]. Biogazownie są doskonałym przykładem wdrożenia zasad GOZ, ponieważ podczas produkcji biogazu, dochodzi do utylizacji odpadów. Masa pofermentacyjna, pozostała po procesie (poferment), w zależności od składu jest traktowana jako nawóz organiczny lub odpad, który może być na przykład rozprowadzony na powierzchni ziemi w celach nawozowych [43]. Wykorzystanie masy pofermentacyjnej w celach nawozowych oraz wskaźniki charakteryzujące jakość tych produktów jest regulowane odpowiednimi aktami prawnymi [33, 34, 44].

Osady ściekowe są potencjalnym źródłem fosforu, którego zasoby są ograniczone i nieodnawialne. Fosfor, ze względu na kurczące się jego zasoby, został wpisany na listę surowców krytycznych jako surowiec o dużym znaczeniu gospodarczym. Wiele gałęzi gospodarki jest zależnych od fosforu, w tym rolnictwo i ogrodnictwo. Zapotrzebowanie na fosfor jako nawóz będzie stale rosło, co wiąże się ze wzrostem liczby ludności na świecie. Dlatego też, aby zapobiec jego całkowitemu wyczerpaniu, zaczęto stosować recykling tego pierwiastka oraz pracować nad metodami jego odzysku. Fosfor można odzyskać z popiołów powstałych podczas spalania osadów ściekowych [45-49], jak również z osadów poddanych suszeniu [50], karbonizacji hydrotermalnej [51], czy też pirolizie [52-55]. Jako metody odzysku fosforu stosowane są: ekstrakcja [48, 50, 56, 57], ekstrakcja w połączeniu z elektrodializą [46,47], zgazowanie w wodzie nadkrytycznej [58]. Jednym z produktów odzysku fosforu z osadów ściekowych jest struwit, który obok wyżej wymienionego pierwiastka zawiera również azot i magnez [58]. Zgodnie z literaturą, struwit może być stosowany jako nawóz wolno-uwalniający w uprawie roślin rolniczych, warzywniczych i ozdobnych [59]. Analiza LCA (ang. *Life Cycle Assessment* – Ocena Cyklu Życia), przeprowadzona przez Xie i in. [52] wykazała, że proces odzysku fosforu w formie struwitu charakteryzuje się mniejszym oddziaływaniem na środowisko niż konwencjonalne metody odzysku tego pierwiastka z osadów ściekowych. Innymi produktami odzysku fosforu, które również mogą być stosowane jako nawozy rolnicze są fosforan wapnia [57] i fosforan magnezowo-wapniowy [49]. Ostatni z wyżej wymienionych związków cechuje się dużą biodostępnością i wolnym uwalnianiem [49].

Piroliza jest procesem, w którym biomasa w wyniku działania temperatury w warunkach beztlenowych zostaje przekształcona w produkty stałe, ciekłe i gazowe. Warunki prowadzenia procesu pirolizy takie jak temperatura, ciśnienie, czas, jak również zasto-

sowany substrat wpływają na proporcje wyżej wymienionych frakcji. Wyróżnia się dwa typy pirolizy: wolną i szybką. Piroliza wolna charakteryzuje się wolnym tempem zmiany temperatury i dłuższym czasem procesu. Ten typ pirolizy jest stosowany zazwyczaj do wytwarzania biowęgla [54]. W literaturze można znaleźć wiele przykładów obrazujących proces pirolizy osadów ściekowych [60, 61]. Stosowana jest również ko-piroliza osadów ściekowych z odpadami rolniczymi [62], mikroalgami *Chlorella Vulgaris* [63], zeolitami trocinami [64, 65], słomą ryżową [66], łodygami bawełny [67], gałęziami jabłoni [68] i inną biomasą [69, 70].

Materiały biowęglowe (biowęgiel) są definiowane jako bogate w węgiel, porowate ciała stałe, będące produktem karbonizacji różnego rodzaju materiału biologicznego, takiego jak rośliny, zwierzęta i mikroby [71]. Biowęgiel wytworzony z osadów ściekowych znajduje różnorakie zastosowanie, począwszy od usuwania zanieczyszczeń z wody na ochronie przed promieniowaniem elektromagnetycznym skończywszy. Ponadto, może być on stosowany jako dodatek w procesie beztlenowej obróbki osadów ściekowych w celu zwiększenia wydajności produkcji metanu [71]. Tabela 1 przedstawia przykłady zastosowania biowęgla wytworzonego z osadów ściekowych. Innym przykładem materiału węglowego jest hydrowęgiel. Materiał ten, powstaje w procesie karbonizacji hydrotermalnej mokrej biomasy [72]. Hydrowęgiel wytworzony z osadów ściekowych może być dalej przekształcony w nawóz lub paliwo [73-76]. Podobnie jak fermentacja metanowa, zarówno piroliza jak i karbonizacja hydrotermalna wpisują się w zasady GOZ, ponieważ z jednej strony przyczyniają się do utylizacji odpadów, a z drugiej strony generują produkty, które mogą być dalej zastosowane w różnorodnych procesach. Należy jednak pamiętać o zanieczyszczeniach występujących w tych produktach i konieczności ich usunięcia przed dalszą aplikacją.

Tabela 1. Przykłady zastosowanie biowęgla wytworzonego z osadów ściekowych

Substrat	Metoda wytwarzania/ modyfikacji	Zastosowanie	Kraj, rok	Źródło
wysuszony osad ściekowy	piroliza	adsorpcja $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ z wody	Polska, 2023	[60]
wysuszony osad ściekowy, trawa ryżowa	ko-piroliza	usuwanie Cd z gleby	Chiny, 2023	[66]
wysuszony osad ściekowy, zeolity syntetyczne, trociny	ko-piroliza	polepszacz gleby	Czechy, 2022	[65]
wysuszone osady ściekowe, łodygi bawełny	ko-piroliza	polepszacz gleby	Chiny, 2023	[67]
wysuszony osad ściekowy	piroliza a następnie modyfikacja biowęgla $\text{MnFe}_2\text{O}_4$	adsorpcja błękitu metylenowego z wody	Francja, 2023	[77]
osad ściekowy surowy, osad ściekowy po kompostowaniu, osad ściekowy po obróbce beztlenowej	piroliza	adsorpcja sulfametoksazolu	Chiny, 2023	[78]
osad ściekowy	piroliza	katalizator w procesie wytwarzania biodiesla	Korea Południowa, 2022	[79]



wysuszony osad ściekowy	piroliza w atmosferze azotu, następnie modyfikacja żelazem	degradacja 2,4-dichlorofenolu	Chiny, 2023	[80]
odwodniony osad ściekowy, osad ściekowy po obróbce beztlenowej, odpady żywności	wolna piroliza	sorpcja substancji per- i polifluoroalkylo- wych z wody	Norwegia, 2023	[81]
osad czynny nadmierny	piroliza a następnie modyfikacja Fe-Zn	usuwanie diuronu z wody	Chiny, 2023	[82]
osad ściekowy	piroliza	dodatek do betonu-ochrona przed promieniowaniem elektromagnetycznym	Włochy, 2023	[83]
osad ściekowy	piroliza i następnie modyfikacja Zn	sorpcja fosforu z wody	Chiny, 2023	[84]
osady ściekowe	piroliza a następnie modyfikacja minerałami żelaza	usuwanie Cd i As z wody	Chiny, 2023	[85]
komunalne osady ściekowe	piroliza	usuwanie kwasów fulwowych z wody	Polska, 2021	[86]

Źródło: opracowanie własne na podstawie [60, 65-67, 77-86].

#### 4. Podsumowanie

Rozwój przemysłu oraz ciągły wzrost populacji przyczyniają się do zwiększającej się z roku na rok produkcji osadów ściekowych. Głównymi celami gospodarki komunalnymi osadami ściekowymi jest zaniechanie ich składowania, zwiększenie ilości osadów poddawanych termicznemu przekształcaniu i przetworzeniu przed wprowadzeniem do środowiska oraz maksymalne wykorzystanie substancji biogenych w nich zawartych. Osady ściekowe, są niejednorodną mieszaniną, zawierającą zarówno materię organiczną i nieorganiczną, jak również wiele zanieczyszczeń. W związku z powyższym, z jednej strony są odpadem, a z drugiej strony źródłem cennych składników, które można odzyskać, co jest doskonałym obszarem do zastosowania zasad gospodarki o obiegu zamkniętym. W kontekście GOZ, osady ściekowe powinny być traktowane przede wszystkim jako potencjalne źródło energii i substancji biogenych. Należy jednak pamiętać, iż przed zawróceniem do obiegu zanieczyszczonych osadów, konieczna jest ich odpowiednia przeróbka i oczyszczenie. Wśród nowoczesnych metod przeróbki osadów ściekowych na uwagę zasługuje piroliza, która w zależności od sposobu prowadzenia może skutkować produkcją paliwa lub biowęgla. Ponadto, należy zwrócić uwagę na metody odzysku fosforu czy też wytwarzania biogazu. Dobór odpowiedniej metody przeróbki komunalnych osadów ściekowych powinien odbywać się w sposób gwarantujący maksymalny odzysk energii/biogenów oraz ograniczający wytwarzania odpadów do minimum.

#### Literatura

1. Główny Urząd Statystyczny, Departament Badań Przestrzennych i Środowiska Ochrona Środowiska 2022, Główny Urząd Statystyczny, Departament Badań Przestrzennych i Środowiska.
2. Uchwała Nr 88 Rady Ministrów z Dnia 1 Lipca 2016 r. w Sprawie Krajowego Planu Gospodarki Odpadami 2022 2016.

3. Rozporządzenie Ministra Klimatu z Dnia 2 Stycznia 2020 r w Sprawie Katalogu Odpadów 2020.
4. Strategia Postępowania z Komunalnymi Osadami Ściekowymi Na Lata 2019-2022 2018.
5. Dyrektywa Rady 86/278/EWG z Dnia 12 Czerwca 1986 r. w Sprawie Ochrony Środowiska w Szczególności Gleby, w Przypadku Wykorzystania Osadów Ściekowych w Rolnictwie.
6. Reyes Contreras C., López D., Leiva A.M., Domínguez C., Bayona J.M., Vidal G., *Removal of Organic Micropollutants in Wastewater Treated by Activated Sludge and Constructed Wetlands: A Comparative Study*, *Water*, 11, 2019, 2515, doi: 10.3390/w11122515.
7. Venegas M., Leiva A.M., Reyes-Contreras C., Neumann P., Piña B., Vidal G., *Presence and Fate of Micropollutants during Anaerobic Digestion of Sewage and Their Implications for the Circular Economy: A Short Review*, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 2021, 104931, doi: 10.1016/j.jece.2020.104931.
8. Harley-Nyang D., Memon F.A., Baquero A.O., Galloway T., *Variation in Microplastic Concentration, Characteristics and Distribution in Sewage Sludge & Biosolids around the World*, *Science of The Total Environment*, 2023, 164068, doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.164068.
9. Cydzik-Kwiatkowska A., Milojevic N., Jachimowicz P., *The Fate of Microplastic in Sludge Management Systems*, *Science of The Total Environment*, 848, 2022, 157466, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.157466.
10. Rhein F., Nirschl H., Kaegi R., *Separation of Microplastic Particles from Sewage Sludge Extracts Using Magnetic Seeded Filtration*, *Water Research X*, 17, 2022, 100155, doi: 10.1016/j.wroa.2022.100155.
11. Chand R., Kohansal K., Toor S., Pedersen T.H., Vollertsen J., *Microplastics Degradation through Hydrothermal Liquefaction of Wastewater Treatment Sludge*, *Journal of Cleaner Production*, 335, 2022, 130383, doi: 10.1016/j.jclepro.2022.130383.
12. Yli-Rantala E., Lessa Belone M.C., Sarlin E., Kokko M., *Optimised Reduction of Total Solids and Organic Matter of Sewage Sludge Matrix for an Improved Extraction of Microplastics*, *Science of The Total Environment*, 830, 2022, 154777, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.154777.
13. Maw M.M., Boontanon N., Fujii S., Boontanon S.K., *Rapid and Efficient Removal of Organic Matter from Sewage Sludge for Extraction of Microplastics*, *Science of The Total Environment*, 853, 2022, 158642, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.158642.
14. Di Bella G., Corsino S.F., De Marines F., Lopresti F., La Carrubba V., Torregrossa M., Viviani G., *Occurrence of Microplastics in Waste Sludge of Wastewater Treatment Plants: Comparison between Membrane Bioreactor (MBR) and Conventional Activated Sludge (CAS) Technologies*, *Membranes*, 12, 2022, s. 371, doi: 10.3390/membranes12040371.
15. Nguyen M.K., Hadi M., Lin C., Nguyen H.-L., Thai V.-B., Hoang H.-G., Vo D.-V.N., Tran H.-T., *Microplastics in Sewage Sludge: Distribution, Toxicity, Identification Methods, and Engineered Technologies*, *Chemosphere*, 308, 2022, 136455, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.136455.
16. Ni B.-J., Zhu Z.-R., Li W.-H., Yan X., Wei W., Xu Q., Xia Z., Dai X., Sun J., *Microplastics Mitigation in Sewage Sludge through Pyrolysis: The Role of Pyrolysis Temperature*, *Environ. Sci. Technol. Lett.*, 7, 2020, s. 961-967, doi: 10.1021/acs.estlett.0c00740.
17. Wang B., Smith M., Liu Y., Pileggi V., Chang S., *Microplastic Isolation Method for Wastewater and Sludge Samples by Removal of Excess Organic and Inorganic Interferences*, *Chemosphere*, 329, 2023, 138625, doi: 10.1016/j.chemosphere.2023.138625.
18. Xu Z., Bai X., *Microplastic Degradation in Sewage Sludge by Hydrothermal Carbonization: Efficiency and Mechanisms*, *Chemosphere*, 297, 2022, 134203, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.134203.

19. Dubey M., Mohapatra S., Tyagi V.K., Suthar S., Kazmi A.A., *Occurrence, Fate, and Persistence of Emerging Micropollutants in Sewage Sludge Treatment*, Environmental Pollution, 273, 2021, 116515, doi: 10.1016/j.envpol.2021.116515.
20. Qiang Z., Nie Y., Ben W., Qu J., Zhang H., *Degradation of Endocrine-Disrupting Chemicals during Activated Sludge Reduction by Ozone*, Chemosphere, 91, 2013, s. 366-373, doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.11.069.
21. Ak M.S., Muz M., Komesli O.T., Gökçay C.F., *Enhancement of Bio-Gas Production and Xenobiotics Degradation during Anaerobic Sludge Digestion by Ozone Treated Feed Sludge*, Chemical Engineering Journal, 230, 2013, s. 499-505, doi: 10.1016/j.cej.2013.06.113.
22. Boševski I., Kalčikova G., Cerkovnik J., Žgajnar Gotvajn A., *Ozone as a Pretreatment Method for Antibiotic Contaminated Wastewater and Sludge*, Ozone: Science & Engineering, 42, 2020, s. 128-135, doi:10.1080/01919512.2019.1624149.
23. Le T.M., Vo P.T., Do T.A., Tran L.T., Truong H.T., Xuan Le T.T., Chen Y.-H., Chang C.-C., Chang C.-Y., Tran Q.T., et al., *Effect of Assisted Ultrasonication and Ozone Pretreatments on Sludge Characteristics and Yield of Biogas Production*, Processes, 7, 2019, s. 743, doi: 10.3390/pr7100743.
24. Angeles-de Paz G., León-Morcillo R., Guzmán S., Robledo-Mahón T., Pozo C., Calvo C., Aranda E., *Pharmaceutical Active Compounds in Sewage Sludge: Degradation Improvement and Conversion into an Organic Amendment by Bioaugmentation-Composting Processes*, Waste Management, 168, 2023, s. 167-178, doi: 10.1016/j.wasman.2023.05.055.
25. Bao H., Wang J., Chen Z., Wen Q., Wu Y., Fu Q., *Simultaneous Passivation of Heavy Metals and Removal of Antibiotic Resistance Genes by Calcium Peroxide Addition during Sewage Sludge Composting*, Bioresource Technology, 384, 2023, 129267, doi: 10.1016/j.biortech.2023.129267.
26. Arteaga J.F.M., Kaurin A., Lestan D., *Removal of Toxic Metals from Sewage Sludge by EDTA in a Closed-Loop Washing Process*, Chemosphere, 307, 2022, 135917, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.135917.
27. Morales Arteaga J.F., Zupanc M., Dular M., Lestan D., Kaurin A., *Removal of Toxic Metals from Sewage Sludge by Acid Hydrolysis Coupled with EDTA Washing in a Closed-Loop Process*, IJERPH, 20, 2023, 2544, doi: 10.3390/ijerph20032544.
28. Srinivas N., Kumar K.S., Sailesh A.R., Sudarshan M., *Assessment of Remediative Potential of Metals from Electroremediated Sewage Sludge*, Int. J. Environ. Sci. Technol., 2023, doi: 10.1007/s13762-023-04817-9.
29. Wang, X.; Cui, X.; Fang, C.; Yu, F.; Zhi, J.; Mašek, O.; Yan, B.; Chen, G.; Dan, Z. *Agent-Assisted Electrokinetic Treatment of Sewage Sludge: Heavy Metal Removal Effectiveness and Nutrient Content Characteristics*. Water Research 2022, 224, 119016, doi:10.1016/j.watres.2022.119016.
30. Qiu C., Bi Y., Zheng J., Wang D., Wang C., Liu N., Wang S., Sun L., *Effect of Ozonation Treatment on the Chemical Speciation Distributions of Heavy Metals in Sewage Sludge and Subsequent Bioleaching Process*, Environ Sci Pollut Res, 27, 2020, s. 19946-19954, doi: 10.1007/s11356-020-08539-0.
31. Główny Urząd Statystyczny, Departament Badań Przestrzennych i Środowiska Ochrona Środowiska 2021; Główny Urząd Statystyczny, Departament Badań Przestrzennych i Środowiska, 2022.
32. Rozporządzenie Ministra Środowiska z Dnia 6 Lutego 2015 r. w Sprawie Komunalnych Osadów Ściekowych 2015.
33. Ustawa z Dnia 10 Lipca 2007 r. o Nawozach i Nawożeniu, Dz. U. 2007 Nr 147 Poz. 1033 2007.
34. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z Dnia 18 Czerwca 2008 Roku w Sprawie Wykonania Niektórych Przepisów Ustawy o Nawozach i Nawożeniu (Dz. U. 2008 Nr 129, Poz. 76).

35. Komunikat Komisji Do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego I Komitetu Regionów. Zamknięcie Obiegu – Plan Działania UE Dotyczący Gospodarki o Obiegu Zamkniętym. 2015.
36. Grubba D., Mąkinia J., *Odzysk Bioplastiku i Celulozy z Osadów Ściekowych*, Wodociągi-Kanalizacja, 5(183), 2019.
37. Azarhomayun F., Haji M., Kioumars M., Kheyroddin A., *Combined Use of Sewage Sludge Ash and Silica Fume in Concrete*, Int J Concr Struct Mater, 17, 2023, s. 34, doi: 10.1186/s40069-023-00593-5.
38. Zari R., Graich A., Abdelouahdi K., Monkade M., Laghzizil A., Nunzi J.-M., *Mechanical, Structural, and Environmental Properties of Building Cements from Valorized Sewage Sludges*, Smart Cities, 6, 2023, s. 1227-1238, doi: 10.3390/smartcities6030059.
39. Mao H.; Zhang Y.; Wang H.; Cui K., Yu L., Tan T., *Recycling Sewage Sludge into Ceramic Materials: A Review*, Environ Chem Lett, 21, 2023, s. 1659-1672, doi: 10.1007/s10311-022-01550-6.
40. Chen S., Liu Y., Ma J., Du Y., Sun C., *Study on Properties of Sewage Sludge Cemented Paste Backfill and Leaching Mechanism of Heavy Metals*, Environ Sci Pollut Res, 30, 2023, s. 56774-56785, doi: 10.1007/s11356-023-26444-0.
41. Czekala W., Murzyńska A., Kozłowski K., Brzoski M., Chełkowski D., Gajewska K., *Kofermentacja Osadów Ściekowych Sposobem Na Ich Zagospodarowanie Orz Produkcję Energii*, Problemy Inżynierii Rolniczej, 2017, s. 5-14.
42. Tarpani R.R.Z., Alfonsin C., Hospido A., Azapagic A., *Life Cycle Environmental Impacts of Sewage Sludge Treatment Methods for Resource Recovery Considering Ecotoxicity of Heavy Metals and Pharmaceutical and Personal Care Products*, Journal of Environmental Management, 260, 2020, 109643, doi: 10.1016/j.jenvman.2019.109643.
43. Urbanowska A., Kotas P., Kabsch-Korbutowicz M., *Charakterystyka i Metody Zagospodarowania Masy Pofermentacyjnej Powstającej w Biogazowniach*, Ochrona Środowiska, 1, 2019.
44. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z 20 Lipca 2008 r. Zmieniające Rozporządzenie w Sprawie Szczegółowego Sposobu Stosowania Nawozów Orz Prowadzenia Szkoleń z Zakresu Ich Stosowania. Dziennik Ustaw 2018, Poz. 1438.
45. Kasina M., *The Assessment of Phosphorus Recovery Potential in Sewage Sludge Incineration Ashes – a Case Study*, Environ Sci Pollut Res, 30, 2022, s. 13067-13078, doi: 10.1007/s11356-022-22618-4.
46. Fang L., Zhang Z., Mei Y., Xu L., Ren Z., *Phosphorus Recovery and Simultaneous Heavy Metal Removal from ISSA in a Two-Compartment Cell*, Water, 15, 2023, s. 226, doi: 10.3390/w15020226.
47. Sun Y., Wang Z., Chen J., Fang Y., Wang L., Pan W., Zou B., Qian G., Xu Y., *Phosphorus Recovery from Incinerated Sewage Sludge Ash Using Electrodialysis Coupled with Plant Extractant Enhancement Technology*, Waste Management, 164, 2023, s. 57-65, doi: 10.1016/j.wasman.2023.04.001.
48. Xu Y., Zhang L., Chen J., Liu T., Li N., Xu J., Yin W., Li D., Zhang Y., Zhou X., *Phosphorus Recovery from Sewage Sludge Ash (SSA): An Integrated Technical, Environmental and Economic Assessment of Wet-Chemical and Thermochemical Methods*, Journal of Environmental Management, 344, 2023, 118691, doi: 10.1016/j.jenvman.2023.118691.
49. Qin P., Hui H., Song W., Wu H., Li S., *Characteristics of Fused Calcium Magnesium Phosphate Fertilizer (FCMP) Made from Municipal Sewage Sludge and Its Properties*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 10, 2022, 108563, doi: 10.1016/j.jece.2022.108563.
50. Shariff Z.A., Fraikin L., Bogdan A., Léonard A., Meers E., Pfennig A., *PULSE Process: Recovery of Phosphorus from Dried Sewage Sludge and Removal of Metals by Solvent*

- Extraction, *Environmental Technology*, 2023, s. 1-13, doi: 10.1080/09593330.2023.2191221.
51. Pérez C., Boily J.-F., Skoglund N., Jansson S., Fick J., *Phosphorus Release from Hydrothermally Carbonized Digested Sewage Sludge Using Organic Acids*, *Waste Management*, 151, 2022, s. 60-69, doi: 10.1016/j.wasman.2022.07.023.
  52. Xie J., Zhuge X., Liu X., Zhang Q., Liu Y., Sun P., Zhao Y., Tong Y., *Environmental Sustainability Opportunity and Socio-Economic Cost Analyses of Phosphorus Recovery from Sewage Sludge*, *Environmental Science and Ecotechnology*, 16, 2023, 100258, doi: 10.1016/j.esec.2023.100258.
  53. Zhu Y., Zhao Q., Li D., Li J., Guo W., *Performance Comparison of Phosphorus Recovery from Different Sludges in Sewage Treatment Plants through Pyrolysis*, *Journal of Cleaner Production*, 372, 2022, 133728, doi: 10.1016/j.jclepro.2022.133728.
  54. Szaja A., *Phosphorus Recovery from Sewage Sludge via Pyrolysis*, *Annual Set The Environment Protection*, 15, s. 361-370.
  55. Vali N., Combres A., Hosseinian A., Pettersson A., *The Effect of the Elemental Composition of Municipal Sewage Sludge on the Phosphorus Recycling during Pyrolysis, with a Focus on the Char Chemistry – Modeling and Experiments*, *Separations*, 10, 2023, s. 31, doi: 10.3390/separations10010031.
  56. Petzet S., Peplinski B., Bodkhe S.Y., Cornel P., *Recovery of Phosphorus and Aluminium from Sewage Sludge Ash by a New Wet Chemical Elution Process (SESAL-Phos-Recovery Process)*, *Water Science and Technology*, 64, 2011, s. 693-699, doi: 10.2166/wst.2011.682.
  57. Franz M., *Phosphate Fertilizer from Sewage Sludge Ash (SSA)*, *Waste Management*, 28, 2008, s. 1809-1818, doi: 10.1016/j.wasman.2007.08.011.
  58. Cui J., Wang H., Hantoko D., Wen X., Kanchanatip E., Yan M., *Nitrogen and Phosphorus Recovery from Sludge Treatment by Supercritical Water Gasification Coupled with Struvite Crystallization*, *Journal of Water Process Engineering*, 55, 2023, 104070, doi: 10.1016/j.jwpe.2023.104070.
  59. Jama-Rodzeńska A., Gałka B., *Wpływ Nawozów Fosforowych Powstałych Na Bазie Osadów Ściekowych Na Plonowanie, Skład Chemiczny Roślin i Gleby*, *Agronomy Science*, 77, 2022, s. 5-25, doi: 10.24326/as.2022.3.1.
  60. Mazurek K., Drużyński S., Kielkowska U., Węgrzynowicz A., Nowak A.K., Wzorek Z., Wróbel-Kaszanek A., *Municipal Sewage Sludge as a Source for Obtaining Efficient Biosorbents: Analysis of Pyrolysis Products and Adsorption Tests*, *Materials*, 16, 2023, 2648, doi: 10.3390/ma16072648.
  61. Huang C., Mohamed B.A., Li L.Y., *Comparative Life-Cycle Energy and Environmental Analysis of Sewage Sludge and Biomass Co-Pyrolysis for Biofuel and Biochar Production*, *Chemical Engineering Journal*, 457, 2023, 141284, doi: 10.1016/j.cej.2023.141284.
  62. Zou Y., Hu J., Zhang S., Shi K., Liu X., Zhao S., Yang H., Jia J., *Carbonization Characteristics of Co-Pyrolysis of Sewage Sludge and Corn Stalks and Its Agricultural Benefits*, *J Soils Sediments*, 23, 2023, s. 1674-1686, doi: 10.1007/s11368-022-03407-5.
  63. Khodaparasti M.S., Khorasani R., Tavakoli O., Khodadadi A.A., *Optimal Co-Pyrolysis of Municipal Sewage Sludge and Microalgae Chlorella Vulgaris: Products Characterization, Synergistic Effects, Mechanism, and Reaction Pathways*, *Journal of Cleaner Production*, 390, 2023, 135991, doi: 10.1016/j.jclepro.2023.135991.
  64. Yu F., Lv H., Fan L., Chen L., Hu Y., Wang X., Guo Q., Cui X., Zhou N., Jiao L., *Co-Pyrolysis of Sewage Sludge and Poplar Sawdust under Controlled Low-Oxygen Conditions: Biochar Properties and Heavy Metals Behavior*, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 169, 2023, 105868, doi: 10.1016/j.jaap.2023.105868.
  65. Lonova K., Holatko J., Hammerschmiedt T., Mravcova L., Kucerik J., Mustafa A., Kintl A., Naveed M., Racek J., Grulichova M., et al., *Microwave Pyrolyzed Sewage Sludge:*

- Influence on Soil Microbiology, Nutrient Status, and Plant Biomass*, Chem. Biol. Technol. Agric., 9, 2022, s. 92, doi: 10.1186/s40538-022-00354-8.
66. Sun J., Wang P., Guo Y., Hu B., Wang X., *Effect of Biochar Derived from Co-Pyrolysis of Sewage Sludge and Rice Straw on Cadmium Immobilization in Paddy Soil*, Environ Sci Pollut Res, 2023, doi: 10.1007/s11356-023-26826-4.
67. Qu J., Wang D., Deng Z., Yu H., Dai J., Bi X., *Biochar Prepared by Microwave-Assisted Co-Pyrolysis of Sewage Sludge and Cotton Stalk: A Potential Soil Conditioner*, Sustainability, 15, 2023, 7265, doi: 10.3390/su15097265.
68. Jiang F.-Z., Hao H.-C., Hu Z.-Y., Chen S., Li Z.-Y., *Immobilization Effect of Heavy Metals in Biochar via the Copyrolysis of Sewage Sludge and Apple Branches*, Journal of Environmental Management, 329, 2023, 117073, doi: 10.1016/j.jenvman.2022.117073.
69. Mohamed B.A., Ruan R., Bilal M., Khan N.A., Awasthi M.K., Amer M.A., Leng L., Hamouda M.A., Vo D.N., Li J., *Co-Pyrolysis of Sewage Sludge and Biomass for Stabilizing Heavy Metals and Reducing Biochar Toxicity: A Review*, Environ Chem Lett, 21, 2023, s. 1231-1250, doi: 10.1007/s10311-022-01542-6.
70. He T., Zhang M., Jin B., *Co-Pyrolysis of Sewage Sludge as Additive with Phytoremediation Residue on the Fate of Heavy Metals and the Carbon Sequestration Potential of Derived Biochar*, Chemosphere, 314, 2023, 137646, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.137646.
71. Jiang Q., Zheng Z., Zhang Y., Zhang X., Liu H., *Key Properties Identification of Biochar Material in Anaerobic Digestion of Sewage Sludge for Enhancement of Methane Production*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 11, 2023, 109850, doi: 10.1016/j.jece.2023.109850.
72. Kambo H.S., Dutta A., *A Comparative Review of Biochar and Hydrochar in Terms of Production, Physico-Chemical Properties and Applications*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 45, 2015, s. 359-378, doi: 10.1016/j.rser.2015.01.050.
73. Melo T.M., Bottlinger M., Schulz E., Leandro W.M., Menezes De Aguiar Filho A., Wang H., Ok Y.S., Rinklebe J., *Plant and Soil Responses to Hydrothermally Converted Sewage Sludge (Sewchar)*, Chemosphere, 206, 2018, s. 338-348, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.04.178.
74. Petrovič A., Cenčič Predikaka T., Škodič L., Vohl S., Čuček L., *Hydrothermal Co-Carbonization of Sewage Sludge and Whey: Enhancement of Product Properties and Potential Application in Agriculture*, Fuel, 350, 2023, 128807, doi: 10.1016/j.fuel.2023.128807.
75. Liu H., Lyczko N., Nzihou A., Eskicioglu C., *Phosphorus Extracted Municipal Sludge-Derived Hydrochar as a Potential Solid Fuel: Effects of Acidic Leaching and Combustion Mechanism*, Chemical Engineering Journal, 473, 2023, 145191, doi: 10.1016/j.cej.2023.145191.
76. Wilk M., Czerwińska K., Śliz M., Imbierowicz M., *Hydrothermal Carbonization of Sewage Sludge: Hydrochar Properties and Processing Water Treatment by Distillation and Wet Oxidation*, Energy Reports, 9, 2023, s. 39-58, doi: 10.1016/j.egy.2023.03.092.
77. Zeghioud H., Mouhamadou S., *Dye Removal Characteristics of Magnetic Biochar Derived from Sewage Sludge: Isotherm, Thermodynamics, Kinetics, and Mechanism*, Water Air Soil Pollut, 234, 2023, s. 233, doi: 10.1007/s11270-023-06251-6.
78. Yang Y., Ling Y., Wang L., Sun P., Zhao L., Wang H., *Mechanism of Sulfamethoxazole Adsorption on Wastewater-Sludge-Based Biochar: Sludge Type and Modification Improvement*, Korean J. Chem. Eng., 40, 2023, s. 1094-1102, doi: 10.1007/s11814-022-1274-1.
79. Jung S., Kim M., Kim Y.-H., Lin K.-Y.A., Chen W.-H., Tsang Y.F., Kwon E.E., *Use of Sewage Sludge Biochar as a Catalyst in Production of Biodiesel through Thermally Induced Transesterification*, Biochar, 4, 2022, s. 67, doi: 10.1007/s42773-022-00194-7.

80. Liu S., Wang J., Zhang Z., Dou M., Huo K., Ding G., Zhou Y., Qiao C., *Persulfate Activation by Sludge-Derived Biochar for Efficient Degradation of 2,4-Dichlorophenol: Performance and Mechanism*, *Environ Sci Pollut Res*, 30, 2023, s. 45259-45273, doi: 10.1007/s11356-023-25504-9.
81. Krahn K.M., Cornelissen G., Castro G., Arp H.P.H., Asimakopoulos A.G., Wolf R., Holmstad R., Zimmerman A.R., Sørmo E., *Sewage Sludge Biochars as Effective PFAS-Sorbents*, *Journal of Hazardous Materials*, 445, 2023, 130449, doi: 10.1016/j.jhazmat.2022.130449.
82. Liu Y., Ji X., Wang Y., Zhang Y., Zhang Y., Li W., Yuan J., Ma D., Sun H., Duan J., *A Stable Fe-Zn Modified Sludge-Derived Biochar for Diuron Removal: Kinetics, Isotherms, Mechanism, and Practical Research*, *Molecules*, 28, 2023, 2868, doi: 10.3390/molecules28062868.
83. Di Summa D., Ruscica G., Savi P., Pelosato R., Natali Sora I., *Biochar-Containing Construction Materials for Electromagnetic Shielding in the Microwave Frequency Region: The Importance of Water Content*, *Clean Techn Environ Policy*, 25, 2023, s. 1099-1108, doi: 10.1007/s10098-021-02182-0.
84. Zhang Y., Zhang W., Zhang H., He D., *Nano-Zero-Valent Zinc-Modified Municipal Sludge Biochar for Phosphorus Removal*, *Molecules*, 28, 2023, 3231, doi: 10.3390/molecules28073231.
85. Wang Q., Wen J., Yang L., Cui H., Zeng T., Huang J., *Exploration on the Role of Different Iron Species in the Remediation of As and Cd Co-Contamination by Sewage Sludge Biochar*, *Environ Sci Pollut Res*, 30, 2023, s. 39154-39168, doi: 10.1007/s11356-022-24952-z.
86. Kończak M., Siatecka A., Nazarkovsky M.A., Czech B., Oleszczuk P., *Sewage Sludge and Solid Residues from Biogas Production Derived Biochar as an Effective Bio-Waste Adsorbent of Fulvic Acids from Water or Wastewater*, *Chemosphere*, 278, 2021, 130447, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.130447.

## Gospodarka komunalnymi osadami ściekowymi – stan obecny i perspektywy

### Streszczenie

Proces oczyszczania ścieków wiąże się z wytwarzaniem produktu ubocznego, którym jest osad ściekowy. Prognozowany jest znaczny wzrost ilości powstających osadów ściekowych, co związane jest z dynamicznym rozwojem sieci kanalizacyjnych i oczyszczalni ścieków. Zgodnie z polskim prawodawstwem surowy osad ściekowy jest traktowany jako odpad z przypisanym kodem odpadu 19 08 99. Zastosowanie odpowiedniej przeróbki w ramach tej samej oczyszczalni, może przyczynić się do zmiany klasyfikacji osadów na kod 19 08 05, którym oznacza się ustabilizowane komunalne osady ściekowe. Wśród metod stabilizacji można wyróżnić procesy biologiczne, chemiczne i termiczne. Przeróbka osadów ściekowych może odbywać się również poza oczyszczalnią w specjalistycznych zakładach i prowadzić do ich unieszkodliwiania lub odzysku. Osady ściekowe mogą być wykorzystane jako źródło energii (biogaz), biopaliw oraz biogenów (azot i fosfor). Znajdują one również zastosowanie podczas wytwarzania bio-pestycydów, inokulantów mikrobiologicznych, bioplastików i innych polimerów. W Unii Europejskiej, 45% wytworzonych osadów ściekowych jest wykorzystywana w rolnictwie. Jednakże, rolnicze zagospodarowanie osadów ściekowych może stwarzać zagrożenie dla człowieka i środowiska, ze względu na obecność w ich składzie mikrozanieczyszczeń. W osadach ściekowych wykryto różnego rodzaju farmaceutyki, metale ciężkie, środki przemysłowe jak również związki wchodzące w skład produktów ochrony osobistej. W literaturze można znaleźć wiele metod usuwania mikrozanieczyszczeń z osadów ściekowych. Jednym z rozwiązań jest zastosowanie do tego celu ozonowania. Celem pracy jest przedstawienie przeglądu obecnie stosowanych metod zagospodarowania komunalnych osadów ściekowych oraz nowych rozwiązań, które mogą być wdrożone w niedalekiej przyszłości. Słowa kluczowe: gospodarka osadami ściekowymi, mikrozanieczyszczenia, biowęgiel z osadów ściekowych, piroliza osadów ściekowych, odzysk biogenów z osadów ściekowych

## **Municipal sewage sludge management – current state and perspective**

### **Abstract**

Wastewater treatment process is linked with byproduct formation, which is a sewage sludge. The significant increase of sewage sludge amount is projected, which is related with the dynamic development of the sewage systems and wastewater treatment plants. According to the Polish legislation, raw sewage sludge is treated as waste with the waste code 19 08 99. The application of proper modification method within the same wastewater treatment plant may contribute to changing the sludge classification to the code 19 08 05, which is used to designate stabilized municipal sewage sludge. Among the stabilization methods, biological, chemical and thermal processes can be distinguished. Treatment of sewage sludge can also take place outside the wastewater treatment plant, in specialized plants, and lead to its disposal or recovery.

Sewage sludge can be used as a source of energy (biogas), biofuels and nutrients (nitrogen and phosphorus). They are also used in the production of bio-pesticides, microbial inoculants, bioplastics and other polymers. In the European Union, 45% of generated sewage sludge is used in agriculture. However, agricultural management of sewage sludge may pose a threat to humans and the environment due to the presence of micropollutants in its composition. Various types of pharmaceuticals, heavy metals, industrial agents as well as compounds included in personal protection products have been detected in sewage sludge. In the literature it can be found many methods of removing micropollutants from sewage sludge. One of the solutions is the use of ozonation for this purpose.

The aim of this work is to present an overview of currently used methods of municipal sewage sludge management and new solutions that may be implemented in the near future.

Keywords: sewage sludge management, micropollutants, biochar from sewage sludge, pyrolysis of sewage sludge, biogenes recovery from sewage sludge



## Odzysk frakcji mineralnej ze stabilizatu elementem cyrkularnej gospodarki odpadami

### 1. Wstęp

Mechaniczno-biologiczne przetwarzanie odpadów MBT (ang. *Mechanical Biological Treatment*) stanowi podstawę funkcjonowania systemu gospodarki odpadami komunalnymi w Polsce. System ten jest również najbardziej powszechną metodą zagospodarowania odpadów w innych krajach członkowskich Unii Europejskiej [1, 2]. W metodzie tej frakcja organiczna wydzielona z odpadów komunalnych poddawana jest stabilizacji biologicznej przed dalszymi procesami przetwarzania – składowaniem lub produkcją paliwa alternatywnego RDF (ang. *Refuse Derived Fuel*) do procesów termicznych z odzyskiem energii. W roku 2020 zdolność przerobowa 182 działających na terenie kraju instalacji MBT wynosiła na podstawie wydanych pozwoleń zintegrowanych około 11 mln Mg/rok [3]. W Europie w roku 2016 działało około 570 instalacji MBT o zdolności przerobowej 55 mln Mg MSW (ang. *Municipal Solid Waste*). Uważa się, iż pozycja rynkowa technologii MBT będzie nadal silna w nadchodzących latach, choć wraz z nieodwracalnym wzrostem ustawowych obowiązków dotyczących minimalnych poziomów recyklingu materiałowego i organicznego odpadów, będą one przystosowywane do rosnącej podaży strumieni selektywnie zbieranych odpadów a technologia MBT nie straci swojej dominującej pozycji na rynku [4].

W roku 2020 z masy 13,1 mln Mg odpadów komunalnych wytworzonych w Polsce blisko 8 mln Mg trafiło do zakładów MBT. Stabilizat wytwarzany na tego typu instalacjach stanowi ponad 25% masy przetwarzanych odpadów [5]. Praktycznie w całości frakcja ta ulega unieszkodliwianiu na składowiskach odpadów. Wynika z tego, iż w roku 2020, w Polsce unieszkodliwiono poprzez składowanie około 2 mln Mg stabilizatu.

Badania stabilizatu, przeprowadzone w roku 2020 przez Połomkę i Jędrzaka w Zakładzie Zagospodarowania Odpadów w Marszowie (Polska, woj. lubuskie) wskazują, że 51,4% stanowi frakcja <10 mm, szkło stanowi 17,4%, gruz i kamienie – 9,1%, papier i tektura – 8,8%, tworzywa sztuczne – 7,3%. Skład morfologiczny wytwarzanego w Polsce stabilizatu w instalacjach MBT jest do siebie zbliżony [6].

Odzysk frakcji materiałowych ze stabilizatu zdarza się sporadycznie [7]. Prowadzone są badania nad możliwościami wykorzystania innych końcowych produktów instalacji MBT, w tym również innych frakcji materiałowych wydzielanych ze stabilizatu [8].

W roku 2019 w Zakładzie Zagospodarowania Odpadów w Marszowie oddano do użytku nowatorską linię do odzysku szkła ze stabilizatu [9].

---

<sup>1</sup> j.polomka@marszow.pl, Zakład Zagospodarowania Odpadów Sp. z o.o. Marszów 50A, 68-200 Żary www.marszow.pl, ORCID ID: 0000-0002-9910-9609.

<sup>2</sup> w.dronia@marszow.pl, Instytut Inżynierii Środowiska, Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytet Zielonogórski, www.sd.uz.zgora.pl, Zakład Zagospodarowania Odpadów Sp. z o.o., Marszów 50A, 68-200 Żary www.marszow.pl, ORCID ID: 0000-0003-4256-4165.

<sup>3</sup> a.jedrczak@iis.uz.zgora.pl, Instytut Inżynierii Środowiska, Uniwersytet Zielonogórski, ul. Prof. Z. Szafrana 15, 65-516 Zielona Góra ORCID ID: 0000-0002-7312-0033.

W niniejszym artykule zaprezentowano wyniki badań skuteczności odzysku frakcji mineralnej 10-80 mm zawartej w stabilizacie na instalacji przeznaczonej do odzysku szkła, z wykorzystaniem osadzarki pulsacyjnej – urządzenia powszechnie stosowanego w procesach wzbogacania węgla głównie w przemyśle wydobywczym. Instalacja do odzysku szkła jest nowatorskim rozwiązaniem, która została zaprojektowana i wybudowana w roku 2019 na Instalacji Komunalnej w Marszowie.

Wykorzystanie osadzarki pulsacyjnej sprawdza się szczególnie przy rozdziale materiałów, gdzie różnica gęstości jest znacząca [10, 11], a sam proces nie zużywa dużych ilości energii czy wody [12]. Przegląd podstaw operacji podrywania cząstek oraz zarysy kierunków przyszłych badań i prac rozwojowych przedstawił Ambróś [13].

Jak dotąd brak jest danych literaturowych dotyczących stosowania osadzarek do przetwarzania odpadów komunalnych. W literaturze natomiast można znaleźć informacje na temat wykorzystania procesów osadzania w przemyśle budowlanym, przy separacji betonu z rozbiórek [14], przy separacji tworzyw sztucznych [15], jak również w przypadku odzysku odpadów elektronicznych [16].

W niniejszym artykule oceniono możliwość wykorzystania autorskiej linii technologicznej zaprojektowanej do odzysku szkła doposażonej o osadzarkę pulsacyjną wraz z oprzyrządowaniem, w celu rozdzielenia frakcji mineralnych 10-80 mm wydzielonych ze stabilizatu. Poniżej zaprezentowano sposób realizacji badań a także rodzaje, ilości i skład morfologiczny produktów powstałych w procesie separacji wodnej. Celem tej pracy była ocena technicznej wykonalności rozdziału mieszanin odpadów składających się ze składników mineralnych zanieczyszczonych frakcją organiczną. Badania prowadzone były na instalacji działającej w skali przemysłowej.

## **2. Materiały i metody**

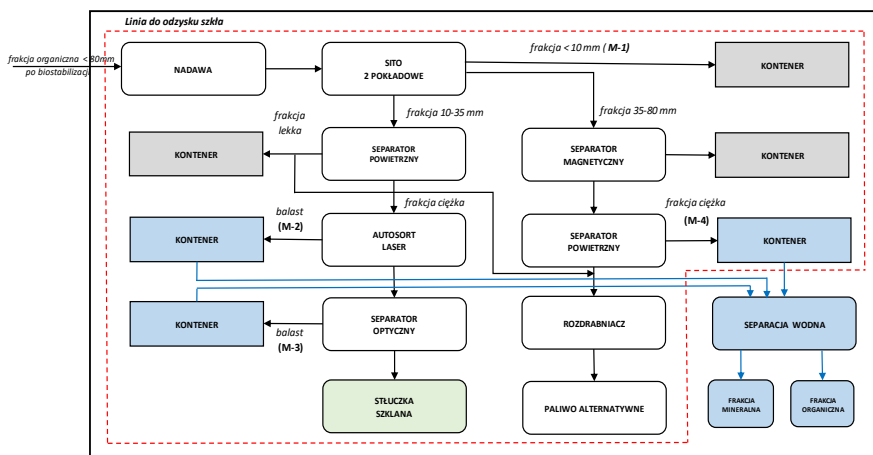
Instalację do odzysku szkła ze stabilizatu (rys. 1 – zaznaczone czerwoną przerywaną linią) oddano do użytku w roku 2019 w ZZO w Marszowie. W roku 2021 instalację rozbudowano o segment separacji wodnej w oparciu o osadzarkę pulsacyjną. Nowy element instalacji miał zapewnić oddzielenie frakcji organicznej <80 mm od frakcji mineralnej (rys. 1 – zaznaczone na niebiesko).

Opis linii technologicznej do przetwarzania stabilizatu i zastosowanych urządzeń oraz dane o jakości uzyskiwanych produktów przedstawiono w publikacji „Recovery of Stabilizer Glass in Innovative MBT Installation – Analysis of New Technological Procedure” [9].

Badania obejmowały trzy frakcje powstające po procesie stabilizacji biologicznej, których poziom zanieczyszczenia do tej pory uniemożliwiał ich dalsze wykorzystanie [6]:

- frakcja 10-35 mm po separacji przez Autosort Laser firmy Tomra Sorting (odpad M-2);
- frakcja 10-35 mm po separatorze fotooptycznym Combisense firmy Tomra Sorting (odpad M-3);
- frakcja 35-80 po separatorze powietrznym NIHOT (odpad M-4).

Badania przeprowadzono na 22 seriach odpadów podanych na linię do separacji wodnej w okresie od 22.04.2021 r. do 10.11.2021 r. Masa prób wynosiła od 33,5 Mg do 95,8 Mg, średnio  $66,4 \pm 17,8$  Mg. Serie badawcze składały się z połączonych frakcji M-2, M-3 i M-4.



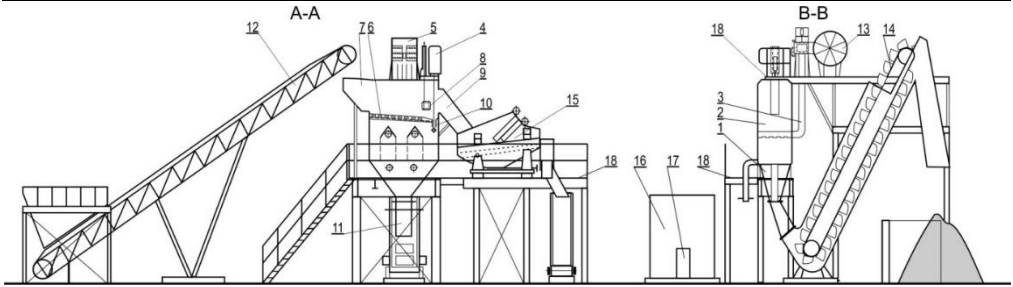
Rysunek 1. Schemat technologiczny linii obróbki stabilizatu pracowanie własne na podstawie [9]

## 2.1. Urządzenia linii separacji wodnej

Linia do separacji wodnej składa się z trzech urządzeń (rys. 2, fot. 1):

- separator wodny – osadzarka;
- przesiewacz wibracyjny;
- przenośnik kubelkowy.

**Separator wodny – osadzarka** to maszyna jednokorytowa z napędami pneumatycznymi przeznaczona do separacji frakcji mineralnych od organicznych o uziarnieniu 10-80 mm pochodzącej ze stabilizatu, w środowisku wodnym. Mieszanina odpadów doprowadzona jest do komory roboczej, gdzie na pokładzie sitowym zachodzi proces pulsacji wodnej. Proces ten powoduje flotację i opadanie frakcji wzbogaconej na ruszcie sitowym koryta roboczego separatora. Pulsacja spowodowana jest cyklicznym podawaniem sprężonego powietrza roboczego pod niskim ciśnieniem przez zawory pulsacyjne do komory dolnej separatora. Siłowniki pneumatyczne uruchamiają sekcje zaworowe, całość procesu napędzana jest sprężonym powietrzem ze zbiornika powietrza sterującego. Sterowanie cyklem pracy siłowników odbywa się dzięki zaworom elektro-pneumatycznym zasilanym z systemu elektronicznego sterowania. Materiał pulsujący, po rozwarstwieniu trafia na pokład sitowy komory roboczej, gdzie ulega rozdziałowi na frakcję lekką i ciężką. Ich wydzielenie zachodzi na progu przelewowym urządzenia odbioru. Sterowanie procesem odbioru wydzielonych frakcji zachodzi dzięki impulsom przesyłanym z czujnika położenia pływaką poruszającego się w warstwie odpadów.



Rysunek 2. Schemat instalacji separacji wodnej [opracowanie własne]: 1- komora dolna, 2 – komora górną, 3. – kolektor powietrza robocznego, 4 – urządzenie odbioru produktu, 5 – zawór pulsacyjny, 6 – pokład sitowy, 7 – koryto nadawcze, 8 – zespół pływaków, 9 – koryto odbiorcze, 10 – przysłona upustu produktu, 11 – zsuwnia z separatora wodnego na przenośnik kulek, 12 – taśmociąg, 13 – zespół kolektora powietrza, 14 – przenośnik kulek, 15 – przesiewacz wibracyjny, 16 – zbiornik wody technologicznej, 17 – pompa wirową, 18 – podest obsługi

**Przesiewacz wibracyjny** – to urządzenie służące odwadnianiu frakcji lekkiej o uziarnieniu 10-80 mm. Silnik mechaniczny napędza rzeszotę z sitem. Rzeszota składa się z dwóch blach powiązanych za pomocą belek nośnych i belką napędową z dwoma elektrowibratorami. Wirujące przeciwbieżnie masy niewyważone elektrowibratorów wywołują siły odśrodkowe znoszące lub sumujące się w określonych położeniach, wzbudzając ruch harmoniczny o trajektorii prostoliniowej sprężycie podpartego rzeszota.

**Przenośnik kulekowy** – urządzenie służące odwadnianiu frakcji ciężkiej. Kulebki wykonane są z perforowanej, nierdzewnej blachy o grubości 4 mm ze szczelinami perforacyjnymi o wymiarach 8 x 35 mm lub 6 x 35 mm. Przegrody i blachy boczne wykonane ze stali konstrukcyjnej.



Fotografia 1. Instalacja procesu separacji wodnej

### 3. Wyniki

Materiałem wsadowym była mieszanina trzech frakcji wydzielonych na linii do odzysku szkła ze stabilizatu na instalacji MBT w Marszowie (fot. 2). Główny udział stanowiła frakcja M-2 o uziarnieniu 10-35 mm po procesie separacji laserowej, średnio 68,3% masy (od 43,2 do 86,5%). Frakcja M-3 również o uziarnieniu 10-35 mm, ale po separacji fotooptycznej stanowiła 15,2 % masy (od 2,2 do 39,4%). Udział frakcji M-4, wielkości 35-80 mm po separacji powietrznej wynosił 16,4% (od 10,5 do 24,8%).

Ilość odpadów kierowanych do separacji wodnej w serii pomiarowej i ich skład przedstawiono w tabeli 1. Stopień zanieczyszczenia odpadów obrazuje zdjęcie 2.

Tabela 1. Charakterystyka odpadów przeznaczonych do procesu separacji wodnej

Opis wartości	Masa próby [Mg]	Skład morfologiczny							
		Frakcja inertna	Szkło	Organika	Plastik	Metale	Frakcja <10 mm	Papier	Inne
		udział procentowy w masie mokrej [%]							
Wartości średnie	66,4	51,1	16,1	8,2	8,1	5,7	2,7	1,9	6,1
Odchylenie standartowe	17,8	2,8	1,7	0,4	0,8	0,4	0,2	0,2	1,4
Wartość minimalna	33,5	44,3	14,2	7,3	7,3	4,9	2,5	1,8	4,0
Wartość maksymalna	95,8	54,5	20,1	8,7	10,1	6,3	3,0	2,4	9,0

Źródło: opracowanie własne na podstawie [9].

Średnia masa próby wynosiła 66,4 Mg, wilgotność na poziomie średnim 17,3% (od 16,9 do 18,5%). Inertna frakcja mineralna (kamienie i szkło) stanowiła 67,2% masy wsadu. Frakcje zanieczyszczające to głównie: organika – 8,2%, tworzywa sztuczne – 8,1% i metale – 5,7%.



Fotografia 2. Materiał wsadowy – mieszanina odpadów (M-2+M-3+M-4)



Fotografia 3. Frakcja mineralna i organiczna po procesie separacji wodnej

Frakcję mineralną (ciężka) i organiczną (lekka) po rozdzieleniu na osadzarce pulsacyjnej przedstawia fotografia 3. Natomiast skład morfologiczny i udział mas poszczególnych frakcji przedstawia tabela 2.

Tabela 2. Ilość i skład materiałowy produktów otrzymanych w procesie separacji wodnej

Opis wartości	Masa próby [Mg]	Skład morfologiczny							
		Frakcja inertna	Szkło	Organika	Plastik	Metale	Frakcja <10 mm	Papier	Inne
udział procentowy w masie mokrej [%]									
frakcja ciężka									
Wartości średnie	51,6	65,5	19,3	1,9	1,1	6,3	4,0	0,1	1,8
Odchylenie standartowe	13,1	17,1	12,2	1,5	1,0	7,2	3,5	0,1	2,4
Wartość minimalna	24,0	46,3	7,5	0,4	0,0	0,4	0,3	0,0	0,0
Wartość maksymalna	74,7	85,3	37,9	3,9	2,4	18,4	7,4	0,2	4,5
frakcja lekka									
Wartości średnie	20,7	14,6	4,3	29,3	22,3	1,3	0,9	7,1	20,1
Odchylenie standartowe	7,4	5,1	1,4	11,7	8,8	0,5	0,4	4,1	18,3
Wartość minimalna	8,5	10,5	3,0	20,6	15,8	0,7	0,2	0,0	0,0
Wartość maksymalna	39,0	22,7	6,1	48,9	32,9	2,1	1,3	10,5	39,3

Źródło: opracowanie własne.

Fracja ciężka stanowiła od 70,2 do 87,5% (średnio  $78,0 \pm 5,0\%$ ), frakcja lekka natomiast od 8,5 do 39,0% (średnio  $20,7 \pm 7,4\%$ ) masy wsadu do procesu przetwarzania. We frakcji ciężkiej dominował gruz i kamienie (frakcje inertne) oraz szkło. Ich łączny udział wynosił  $84,4 \pm 9,5\%$  masy. Drobne elementy metalowe i elementy poniżej 10 mm stanowiły  $10,4 \pm 8,7\%$  masy. Odpady organiczne oraz pozostałe zanieczyszczenia stanowiły  $4,1 \pm 2,1\%$  masy. W frakcji lekkiej przeważały elementy organiczne, z udziałem od 20,6 do 48,9% (średnio  $29,3 \pm 11,7\%$ ) masy, tworzywa sztuczne – 15,8 do 32,9% (średnio  $22,3 \pm 8,8\%$ ) oraz inne zanieczyszczenia – 0,0 do 39,3% (średnio  $20,1 \pm 18,3\%$ ).

W technologii istnieje termin zwany kryterium koncentracji CC (ang. *criterion of concentration*). Jest on powszechnie stosowany do określenia przydatności procesu separacji grawitacyjnej [11, 13]. Termin ten opisuje równanie:

$$CC = \frac{d_{fc} - d_w}{d_{fl} - d_w} \quad (1)$$

gdzie:  $d_{fc}$  – gęstość frakcji ciężkiej,  $d_{fl}$  – gęstość frakcji lekkiej,  $d_w$  – gęstość wody.

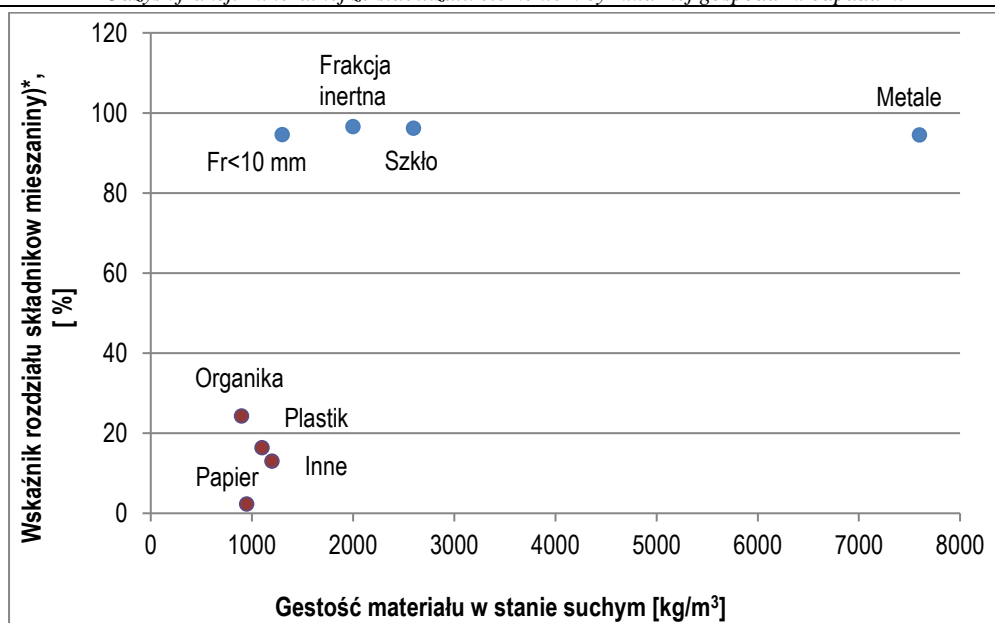
Gęstość składników frakcji ciężkiej: gruz, kamienie, szkło, piasek, metale w stanie suchym przekracza  $1500 \text{ kg/m}^3$ . Gęstość frakcji lekkiej wynosi około  $1000 \text{ kg/m}^3$  – dla organiki i papieru oraz  $920\text{-}1200 \text{ kg/m}^3$  dla tworzyw sztucznych. Równanie wskazuje, iż wartość kryterium koncentracji wzrasta, kiedy gęstość cieczy zbliża się do gęstości lżejszego ze składników. Taki stan rzeczy stwarza dobre warunki do uzyskania wysokiego stopnia rozdziału składników, co potwierdziły otrzymane wyniki badań.

Wykres 1 przedstawia wartości wskaźnika rozdziału frakcji ciężkiej i lekkiej w badanej mieszaninie w zależności od gęstości poszczególnych składowych w stanie suchym. Wskaźnik rozdziału wyrażono jako iloraz masy składnika we frakcji ciężkiej i łącznej jego masy we frakcji ciężkiej i lekkiej, wrażony w %. Do frakcji ciężkiej przechodzi ponad 94% gruzu i kamieni (frakcje inertne), szkła, metali i cząstek mineralnych poniżej 10 mm. W frakcji tej zostaje poniżej 10% tworzyw sztucznych, papieru oraz innych zanieczyszczeń oraz około 24% odpadów organicznych. Wynika to z trwałego połączenia, przywarcia lub porwania zanieczyszczeń przez elementy frakcji ciężkiej.

Badania potwierdzają skuteczność separacji mieszanin odpadów składających się ze składników mineralnych (gruz, kamienie, szkło, piasek, metale) zanieczyszczonych składnikami organicznymi (tworzywa sztuczne, odpady roślinne) przy zastosowaniu separatora wodnego – osadzarki.

Proces separacji wodnej zużył średnio  $0,34 \pm 0,10 \text{ m}^3/\text{Mg}$  (od 0,23 do 0,49  $\text{m}^3/\text{Mg}$ ) wody, z czego powstaje średnio  $0,26 \pm 0,09 \text{ m}^3/\text{Mg}$  (od 0,18 do 0,39  $\text{m}^3/\text{Mg}$ ) ścieków. Parametry powstających ścieków: pH –  $6,2 \pm 0,2$ ; siarczany –  $1140 \pm 136 \text{ mg/dm}^3$ ; chlorki –  $1530 \pm 169 \text{ mg/dm}^3$ ; obciążenie ładunkiem organicznym ChZT –  $34,0 \pm 4,4 \text{ g/dm}^3$ , BZT<sub>5</sub> –  $11,6 \pm 1,2 \text{ mg/dm}^3$ ; azot og. –  $1203 \pm 180 \text{ mg/dm}^3$ , w tym azot amonowy –  $991 \pm 99 \text{ mg/dm}^3$ ; fosfor og. –  $229 \pm 27 \text{ mg/dm}^3$ . Stężenie zawiesin od 46,9 do 60,5  $\text{g/dm}^3$ .

Zużycie energii elektrycznej wynosiło średnio 1,20 kWh/Mg wsadu (0,97 do 1,47 kWh/Mg). Łączny koszt eksploatacji linii wynosił 238 zł/Mg wsadu lub 305 zł/Mg odzyskanego gruzu. Proces przyczynia się do zmniejszenia ilości odpadów deponowanych na składowisku oraz zwiększenia odzysku zasobów z odpadów komunalnych.



Wykres 1. Rozdział składników między frakcje ciężką i lekką [opracowanie własne] \* iloraz masy składnika we frakcji ciężkiej i łącznej jego masy we frakcji ciężkiej i lekkiej, wraźony w %

W 2019 roku w instalacji MBT w Marszowie wytworzono 17330 Mg stabilizatu. Badane odpady: frakcja 10-35 mm po separacji przez Autosort Laser (odpad M-2), frakcja 10-35 mm po separatorze fotooptycznym Combisense (odpad M-3) i frakcja 35-80 mm po separatorze powietrznym NIHOT (odpad M-4) stanowiły łącznie 17.3% masy stabilizatu. Dzięki procesowi separacji wodnej przy zastosowaniu osadzarki można wysortować 84.8% odpadów mineralnych, tj. około 2500 Mg/rok o niskiej zawartości zanieczyszczenia odpadami organicznymi i innymi –  $4,1 \pm 2,1\%$  masy frakcji.

Wcześniejsze badania potwierdziły, iż frakcja mineralna wydzielona ze stabilizatu na linii do odzysku szkła może zostać wykorzystana do wbudowania jako warstwa utwardzająca na drogach gminnych i dojazdowych po mechanicznej stabilizacji lub jako materiał związany spoiwami hydraulicznymi [6]. Parametrem ograniczającym wykorzystanie wysortowanych frakcji mineralnych była wysoka zawartość zanieczyszczeń. Frakcja mineralna po oczyszczeniu na separatorze wodnym osiąga jakość akceptowalną przez zakłady recyklingu odpadów budowlanych.

#### 4. Wnioski

Odpady powstające po procesach stabilizacji w instalacjach MBT w Polsce zawierają dużą zawartość odpadów mineralnych. Frakcja ta w większości przypadków jest bezpowrotnie deponowana na składowiskach odpadów.

Zakład Zagospodarowania Odpadów w Marszowie uruchomił pierwszą w Polsce instalację do odzysku szkła pochodzącego ze stabilizatu 0-80 mm. Instalację następnie rozbudowano o linię do separacji wodnej składającej się z osadzarki, przesiewacza wibracyjnego i przenośnika kubelkowego. W ramach przeprowadzonych badań na instalacji przetworzono 22 partie odpadów stabilizatu wytworzonych na instalacji MBT. Linia separacji wodnej umożliwiła odzysk od 71,1 do 96,6% (średnio  $84,8 \pm 9,5\%$ ) frakcji



mineralnych zawartych we wsadzie – stabilizacie. Ze względu na niski stopień zanieczyszczeń – średnio  $4,1 \pm 2,1\%$ , powstała po procesie wodnej separacji frakcja mineralna jest akceptowalna przez zakłady recyklingu odpadów budowlanych. Osiągnięte wyniki przeprowadzonych badań potwierdzają możliwość wykorzystania procesów separacji wodnej w zakresie ograniczenia masy składowanych stabilizatorów wykorzystując gospodarczo wydzielone składniki materiałowe. Ograniczanie składowania wytwarzanych stabilizatorów jest porządane z punktu widzenia kurczących się zasobów naturalnych, ale także doskonale wpisuje się w dyrektywy UE dotyczące recyklingu odpadów.

## Literatura

1. Jędrzak A., *Stan i prognoza rozwoju instalacji MBP w Polsce. Stan i prognoza rozwoju instalacji MBP w Polsce*, VI Konferencja Mechaniczno-Biologiczne Przetwarzanie Odpadów, 7-9 maja 2013 r., Elbląg, Wyd. Abrys. Perfekt Druk, Poznań, s. 101-110.
2. Steiner M., *Status and trends in MBT across Europe, and relevant features*, ISWA Beacon Conference Perugia, 15-16 April 2010.
3. Jędrzak A., *Analiza własna*, dane niepublikowane, 2020.
4. Döing M., *The Market for Mechanical Biological Waste Treatment in Europe. 2<sup>nd</sup> edition*, [https://www.ecoprog.com/fileadmin/user\\_upload/leseproben/extract\\_MBT\\_Europe\\_2017\\_ecoprog.pdf](https://www.ecoprog.com/fileadmin/user_upload/leseproben/extract_MBT_Europe_2017_ecoprog.pdf) [data dostępu: 20.06.2021].
5. Guinan B., Milton D., Kirkman R., Kristiansen T., O'Sullivan D., *Critical Analysis of the Potential of Mechanical Biological Treatment for Irish Waste Management*, [https://www.epa.ie/publications/research/waste/STRIVE\\_16\\_Guinan\\_MBT\\_web.pdf](https://www.epa.ie/publications/research/waste/STRIVE_16_Guinan_MBT_web.pdf), [data dostępu: 14.10.2008].
6. Połomka J., Jędrzak A., *Potential of Mineral Fraction in Compost-Like-Output, Methods of Its Obtaining and the Possibility of Using It in the Context of Circular Economy*, *Materials*, 13, 2020, s. 1-14.
7. Joachim K., Kozmiensky T., *Mechanical-Biological Pre-Treatment of Waste – Hope and Reality*, *Biology, Environmental Science*, 2010.
8. Dias N., Maximo A., Belo N., Carvalho M.T., *Packaging glass contained in the heavy residual fraction refused by Portuguese Mechanical and Biological Treatment plants*, *Resources, Conservation and Recycling*, 85, 2014, s. 98-105.
9. Połomka J., Jędrzak A., Myszograj S., *Recovery of Stabilizer Glass in Innovative MBT Installation – An Analysis of New Technological Procedure*, *Materials*, 13/6, 2020.
10. Cierpisz S., *A dynamic model of coal products discharge in a jig*, *Minerals Engineering*, 105, 2017, s. 1-6.
11. Abd Aziz, M.A., Md Isa K., Ab Rashid R., *Pneumatic jigging: Influence of operating parameters on separation efficiency of solid waste materials*, *Waste Management & Research*, 35(6), 2017, s. 1-9.
12. Falconer A., *Gravity separation: Old technique/new methods*, *Physical Separation in Science and Engineering*, 12, 2003, s. 31-48.
13. Ambróst W., *Jigging: A review of fundamentals and future directions*, *Minerals*, 10/11, 2020.
14. Cazacliu B., Sampaio C.H., Miltzarek G., Petter C., Le Guen L., Paranhos R., Huchet F., Kirchheim A.P., *The potential to using air jigging to sort recycled aggregates*, *Journal of Cleaner Production*, 1(66), 2014, s. 46-53.
15. Ito M., Saito A., Murase N., Phengsaart T., Kimura S., Tabelin C.B., Hiroyoshi N., *Development of suitable product recovery systems of continuous hybrid jig for plastic-plastic separation*, *Minerals Engineering*, 141, 2019.
16. Phengsaart T., Ito M., Hamaya, N., Tabelin C.B., Hiroyoshi N., *Improvement of jig efficiency by shape separation, and a novel method to estimate the separation efficiency of metal wires in crushed electronic wastes using bending behavior and entanglement factor*, *Minerals Engineering*, 129, 2018, s. 54-62.

## **Odzysk frakcji mineralnej ze stabilizatu elementem cyrkularnej gospodarki odpadami**

### **Streszczenie**

Instalacje mechaniczno-biologicznego przewarzenia MBT (ang. *Mechanical Biological Treatment*) stanowią podstawę gospodarki odpadami komunalnymi w Polsce. Powstająca z przetworzenia odpadów komunalnych w instalacji MBT ustabilizowana frakcja organiczna nazywana powszechnie stabilizatem unieszkodliwiana jest poprzez deponowanie na składowiskach odpadów. Postępowanie takie nie jest zgodne z przyjętą przez UE strategią gospodarki odpadami w obiegu zamkniętym. Celem przeprowadzonych badań była ocena technicznej wykonalności procesu przygotowania frakcji mineralnej 10-80 mm o jakości odpowiadającej zakładom recyklingu odpadów budowlanych. Proces oczyszczania frakcji mineralnych odbywa się na linii technologicznej w instalacji MBT w Marszowie, dedykowanej do odzysku szkła ze stabilizatu, rozbudowanej o moduł do separacji wodnej. Jest to nowatorskie rozwiązanie, w którym po raz pierwszy w gospodarce odpadami komunalnymi zastosowano osadzkę pulsacyjną, powszechnie stosowaną w procesach wzbogacania węgla w przemyśle wydobywczym. Zastosowana technologia pozwala na odzysk od 71,1 do 96,6% (średnio  $84,8 \pm 9,5\%$ ) frakcji mineralnej zawartej we wsadzie, o stopniowo niewielkim stopniu zanieczyszczenia innymi materiałami, w tym frakcją organiczną i tworzywami sztucznymi na poziomie  $4,1 \pm 2,1\%$  masy odzyskanej frakcji.

Słowa kluczowe: gospodarka cyrkularna, odpady komunalne, instalacje MBT, frakcje mineralne, osadzarka

## **Recovery of mineral fraction from compost like output as part of circular waste management**

### **Abstract**

Mechanical-Biological Treatment (MBT) installations are the basis for municipal waste management in Poland. The stabilized organic fraction resulting from the processing of municipal waste in an MBT installation, called stabilizate, is disposed of by landfilling. This is not in line with the EU's closed-loop waste management strategy. The aim of the study was to assess the technical feasibility of preparing a mineral fraction of 10-80mm of a quality corresponding to construction waste recycling plants. The process of mineral fraction purification is carried out on the process line at the MBT plant in Marszów, dedicated to recovery of glass from stabilised material and extended with a module for water separation. This is an innovative solution where, for the first time in municipal waste management, a pulse jig machine is used, commonly used in coal enrichment processes in the mining industry. The applied technology allows for the recovery of between 71.1 and 96.6% (average  $84.8 \pm 9.5\%$ ) of the mineral fraction contained in the feedstock, with a progressively low degree of contamination with other materials, including organic fraction and plastics at the level of  $4.1 \pm 2.1\%$  of the mass of the recovered fraction.

Keywords: circular economy, municipal waste, MBT plants, mineral fractions, jigging machine

# Technologia odzysku molibdenu z odpadów w postaci zużytych katalizatorów petrochemicznych

## 1. Wprowadzenie

Cechą współczesnej gospodarki jest globalizacja, utożsamiana z większym rynkiem, większą konkurencją i złożonymi łańcuchami dostaw [1]. W ostatnich dziesięcioleciach tempo światowej konsumpcji wzrosło ośmiokrotnie, a według prognoz do 2050 roku nastąpi trzykrotny wzrost wykorzystania zasobów mineralnych [1]. Obserwowanemu dynamicznemu postępowi cywilizacyjnemu towarzyszy wykładniczy wzrost wydobycia surowców kopalnych i uzasadnione stają się obawy, czy rezerwy geologiczne metali niezbędnych do rozwoju nowoczesnych technologii są wystarczające i będą dostępne dla przyszłych pokoleń [2]. Zapewnienie wzrostu gospodarczego bez kryzysu zasobów jest możliwe w zgodzie z ideą gospodarki obiegu zamkniętego i wykorzystania surowców wtórnych [1]. Gospodarka obiegu zamkniętego to wymóg ale i doskonałość społeczno-ekonomiczno-środowiskowa, skoncentrowana na przemyśle recyklingu i minimalizacji wydobycia nienaruszonych zasobów geologicznych [1]. W zapewnieniu płynności rozwoju gospodarczego, związanego z cyfryzacją, transformacją energetyczną i globalnym przejściem na wytwarzanie energii bez paliw kopalnych, a także implementacją sztucznej inteligencji w sektory społeczne i przemysłowe, kluczowe znaczenie ma odzysk niezbędnych do tych celów metali z surowców wtórnych dla zrównoważenia wydobycia i zamknięcia obiegu pierwiastków deficytowych [2]. Do pierwiastków tych należy molibden, jako istotny element infrastruktury społeczeństwa XXI wieku, zakwalifikowany jako metal krytyczny [3].

Molibden wymieniany jest jako jeden z ośmiu najrzadszych metali pod względem geologicznym, obok antymonu, bizmutu, boru, miedzi, złota, renu i cynku [4]. Metal ten z uwagi na unikalne właściwości fizyko chemiczne w tym odporność na korozję i doskonałą twardość [5] jest stosowany do produkcji stali, części samolotów, silników przemysłowych, w konstrukcjach i elementach energetyki atomowej [2, 4] oraz do produkcji katalizatorów, stosowanych w przemyśle petrochemicznym w procesach hydrodsiarczenia produktów ropy naftowej [6-8]. Rosnące zapotrzebowanie na molibden wyraża wzrost światowej produkcji z 14500 ton w 1950 roku do 300000 ton w 2021 roku [2, 9] oraz prognozy wyczerpania rezerw tego pierwiastka w ciągu najbliższych 50-100 lat [2]. By tego uniknąć niezbędnym działaniem jest redukcja wydobycia molibdenu na rzecz wzrostu recyklingu tego metalu [2].

Odzysk molibdenu z surowców wtórnych obejmuje m.in. katalizatory stosowane w petrochemii, których rocznie powstaje od 150 do 170 tysięcy ton [7, 10]. Utylizacja tych niebezpiecznych odpadów przemysłowych jest priorytetem w aspekcie ekologicznym

<sup>1</sup> ewa.szydowska-braszak@imn.lukasiewicz.gov.pl, Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych w Gliwicach, Oddział w Legnicy <http://www.imn.lagnica.pl>.

<sup>2</sup> katarzyna.leszczynska-sejda@imn.lukasiewicz.gov.pl, Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych w Gliwicach, <http://www.imn.gliwice.pl>.

<sup>3</sup> piotr.dydo@polsl.pl, Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Gliwice, <https://www.polsl.pl>.

z uwagi na potencjalne niekorzystne oddziaływanie na środowisko oraz ekonomicznym, z powodu mierzalnych ilości cennych metali do odzysku [6-8].

W literaturze opisanych zostało wiele metod piro i hydrometalurgicznych oraz bioługowania w zakresie przetwarzania odpadowych katalizatorów petrochemicznych i odzysku molibdenu. Zazwyczaj metody termiczne, polegające prażeniu utleniającym występującego w katalizatorach  $\text{MoS}_2$  do  $\text{MoO}_3$  [11-14] lub prażeniu z dodatkami wsadowymi [15-18] są uzupełniane metodami chemicznymi, w których następuje selektywny odzysk molibdenu oraz wybranych pozostałych składników. Zasadniczo metody ługowania można podzielić na kwaśne, uzyskiwane za pomocą  $\text{HCl}$  [7], w roztworze kwasu siarkowego [8, 17, 20-23], wspomagane dodatkami utleniającymi w postaci  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{NaOCl}$  [4] w roztworze kwasu azotowego (V) [24] i ługowanie mieszane, np. mieszaniną odczynników fluorkowych [25] oraz ługowanie w środowisku zasadowym, prowadzące do otrzymania dobrze rozpuszczalnych molibdenianów sodu lub potasu [6,10, 17, 26-28]. Wyługowany molibden może być odzyskiwany na drodze wymiany jonowej [29, 30], adsorpcji na węglu aktywnym [31-32] oraz ekstrakcji rozpuszczalnikowej [33- 36] w postaci  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  i  $\text{MoO}_3$  [15,18]  $\text{MoS}_2$  czy  $\text{BaMoO}_4$  [22].

W niniejszej pracy opisano badania nad opracowaniem efektywnej metody otrzymania kwasu molibdenowego (VI), opartej na prażeniu utleniającym zużytego katalizatora petrochemicznego, ługowaniu przy użyciu wodorotlenku sodowego i odzyskiwaniu molibdenu z ługu zasadowego. Wybrana metoda przetwarzania odpadowego katalizatora wyróżnia się tym spośród technologii przytoczonych w literaturze, że zastosowano obróbkę termiczną bez stosowania dodatków wsadowych. Sposób pozwala tym samym usunąć z odpadów zanieczyszczenia w postaci siarki i węgla w wyniku utleniania obecnych m.in. siarczków metali do tlenków, a proces jest niskotemperaturowy. Z kolei operacja ługowania molibdenu za pomocą  $\text{NaOH}$  wykazała selektywność wobec towarzyszących metali np.  $\text{Ni}$  i  $\text{Co}$  [37] oraz cechuje się dostępnością odczynników i nieskomplikowanym wdrożeniem do skali przemysłowej. Natomiast proces otrzymywania handlowego produktu molibdenu był innowacyjny, gdyż w operacji zubożania ługu zasadowego  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  za pomocą kwasu  $\text{HCl}$  przeprowadzono wydzielanie kwasu molibdenowego. Operacja eliminowała pośredni proces kalcynacji molibdenianu amonu do tlenku (VI) molibdenu, który jest najczęściej wymienianym w literaturze sposobem wydzielenia molibdenu i tym samym pozwala oszczędzić energię potrzebną do termicznego procesu odpędzenia amoniaku.

Zastosowane operacje prażenia odpadowego katalizatora i ługowania molibdenu zostały zoptymalizowane pod kątem wydajności odzysku  $\text{Mo}$  w zależności od czasu i temperatury. Określono także wpływ stężenia  $\text{NaOH}$  na przebieg wymywania molibdenu oraz parametry otrzymywania kwasu molibdenowego (VI), w zależności od stężenia soli chlorkowych.

## **2. Materiały i metody**

Badania nad odzyskiem molibdenu z odpadowych katalizatorów petrochemicznych zostały przeprowadzone w warunkach laboratoryjnych, a następnie przeniesione do skali przemysłowej. Celem badań było opracowanie warunków przerobu wymienionych odpadów z wydajnością odzysku molibdenu wynosząca minimum 85% i otrzymanie produktu w postaci kwasu molibdenowego (VI), zawierającego min. 95%  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ . Zastosowany w badaniach zużyty katalizator petrochemiczny pochodził z procesu hydroodsiar-

czania ropy naftowej i charakteryzował się następującym składem chemicznym:  $10,6 \pm 1,4\%$  Mo,  $8,6 \pm 0,9\%$  S,  $24,1 \pm 0,9\%$   $Al_2O_3$  oraz Ni+Co  $5,8 \pm 0,9\%$ .

Pierwsze eksperymenty dotyczące prażenia katalizatorów miały na celu utlenienie obecnych zanieczyszczeń w postaci siarki i węgla, które w aspekcie molibdenu prowadziło do przeprowadzenia reakcji:



Badania zostały przeprowadzone według planu d-optimal programu Design of Expert, w zakresie temperatury od 400 do 700 °C i czasu od 2 do 10 godzin. Na podstawie oznaczonych stężeń Mo i S w naważce oraz wyprażonym katalizatorze obliczono wydajność odsiarczenia (WS) oraz odzysk molibdenu (R Mo r).

Obliczenia prowadzono według wzorów:

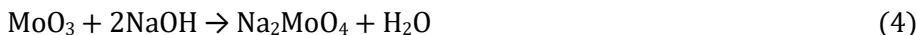
$$WS = \frac{(m_s \cdot S_s - m_p \cdot S_p)}{m_s \cdot S_s} \cdot 100\% \quad (2)$$

gdzie:  $m_s$  – masa katalizatora przed prażeniem (g),  $S_s$  – zawartość siarki w katalizatorze przed prażeniem (%),  $m_p$  – masa katalizatora wyprażonego (g),  $S_p$  – zawartość siarki w wyprażonym katalizatorze (%).

$$R Mo_r = \frac{m_p \cdot Mo_p}{m_s \cdot Mo_s} \cdot 100\% \quad (3)$$

gdzie:  $Mo_s$  – zawartość molibdenu w katalizatorze przed prażeniem (%),  $Mo_p$  – zawartość molibdenu w katalizatorze po prażeniu (%).

Następnie wyprażony katalizator ługowano w środowisku zasadowym według równania:



w sekwencji 25 eksperymentów według planu d-optimal, dla których określono następujące zakresy dla badanych parametrów: czas od 1 do 8 godzin, temperatura od 20 do 80°C, stężenie NaOH od 5 do 20% i stosunek fazy ciekłej do stałej L/S od 3 do 7. W ługu alkalicznym analizowano stężenie molibdenu metodą spektrometrycznej absorpcji atomowej (AAS), na podstawie którego obliczano wydajność ługowania molibdenu ( $R Mo_L$ ) posługując się wzorem:

$$R Mo_L = \frac{Mo_L \cdot V_L}{m_p \cdot Mo_p} \cdot 100\% \quad (5)$$

gdzie:  $Mo_L$  – stężenie molibdenu w ługu zasadowym (g/l),  $V_L$  – objętość ługu zasadowego ( $dm^3$ ).

Z uwagi na zawartość glinu w odpadowym katalizatorze petrochemicznym, który ulegał ługowaniu w obecności zasadowego odczynnika chemicznego [37-39], analizowano stężenie glinu w ługu zasadowym oraz obliczano wydajność jego ługowania  $R Al_L$  według wzoru:

$$R Al_L = \frac{Al_L \cdot V_L}{m_p \cdot Al_p} \cdot 100\% \quad (6)$$

gdzie:  $Al_L$  – stężenie glinu w ługu zasadowym (g/l),  $Al_p$  – zawartość glinu w katalizatorze po prażeniu (%).

Eksperymenty otrzymywania kwasu molibdenowego przeprowadzono poprzez neutralizację ługu zasadowego zgodnie z równaniem:



do zadanego pH za pomocą kwasu solnego, następnie mieszaniu w celu całkowitego wytrącenia  $H_2MoO_4$ . Po zakończeniu wytrącania, kwas molibdenowy (VI) w postaci żółtego ciała stałego odsączano próżniowo i oznaczano zawartość molibdenu. W przesączu oznaczano stężenie molibdenu ( $Mo_f$ ), na podstawie którego obliczano wydajność odzysku molibdenu ( $R_{Mo, k}$ )  $Mo$  do  $H_2MoO_4$  według wzoru:

$$R_{Mo, k} = \frac{Mo_L \cdot V_L - Mo_f \cdot V_f}{Mo_L \cdot V_L} \quad (8)$$

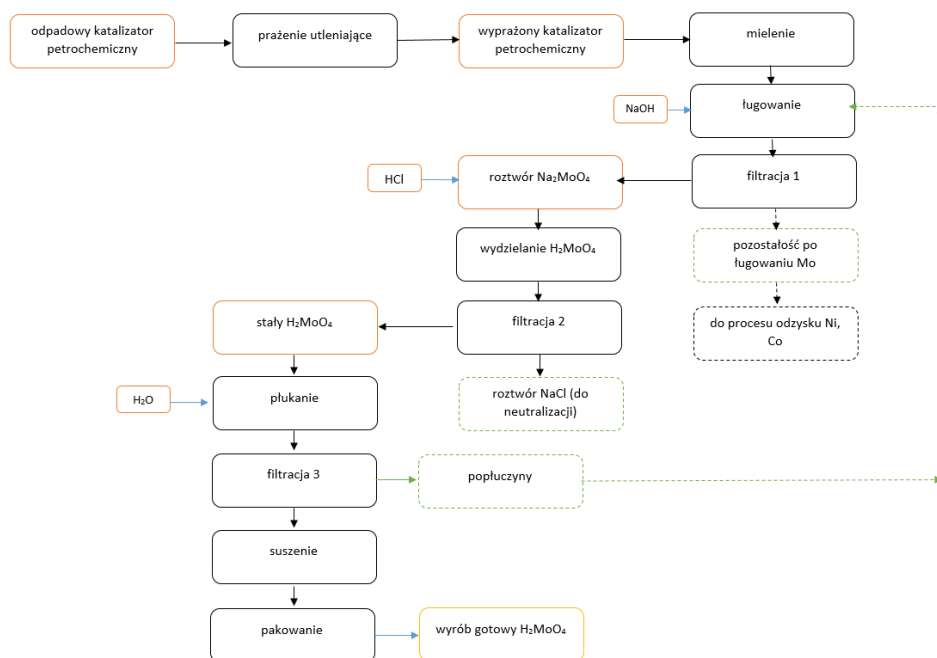
gdzie:  $Mo_f$  – stężenie molibdenu w filtracie NaCl (g/l),  $V_f$  – objętość l ( $dm^3$ ).

W badaniach nad otrzymywaniem kwasu molibdenowego (VI) ustalono także wpływ zwiększenia mocy jonowej roztworu jego rozpuszczalność odpowiednio w roztworach NaCl,  $NH_4Cl$  i KCl.

Określone w rezultacie badań laboratoryjnych parametry procesów jednostkowych zostały przeniesione do skali przemysłowej, w której nastąpiła walidacja parametrów do wydajności docelowych.

### 3. Wyniki i dyskusje

Ideę badanego procesu przedstawiono na rysunku 1.



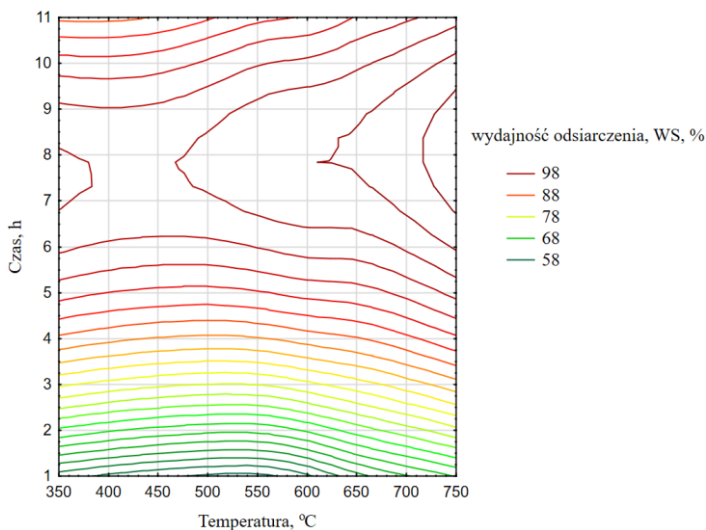
Rysunek 1. Schemat ideowy technologii odzysku molibdenu z odpadowych katalizatorów petrochemicznych [opracowanie własne]

#### 3.1. Prażenie katalizatorów petrochemicznych

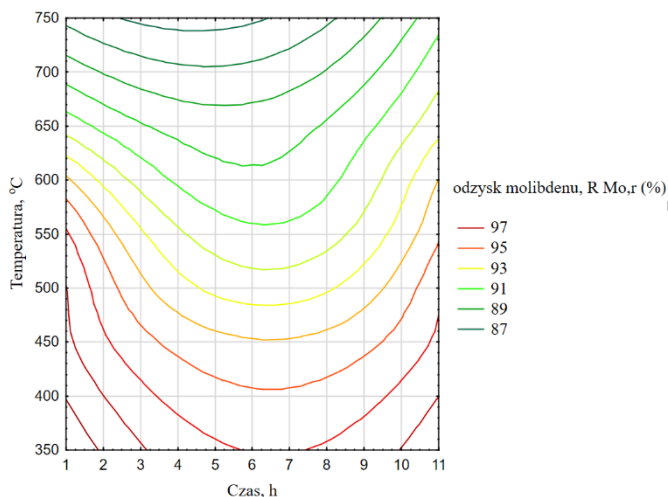
W wyniku przeprowadzonych badań laboratoryjnych określono zależność między badanymi zmiennymi w postaci czasu i temperatury a wydajnością odsiarczenia katalizatora i odzyskiem molibdenu. W oparciu o uzyskane wyniki badań laboratoryjnych, przedstawionych na rysunkach 2 i 3, określono docelowe obszary reakcji, w których

możliwe było osiągnięcie jednocześnie wydajności odsiarczenia i odzysku molibdenu wynoszących min. 90%.

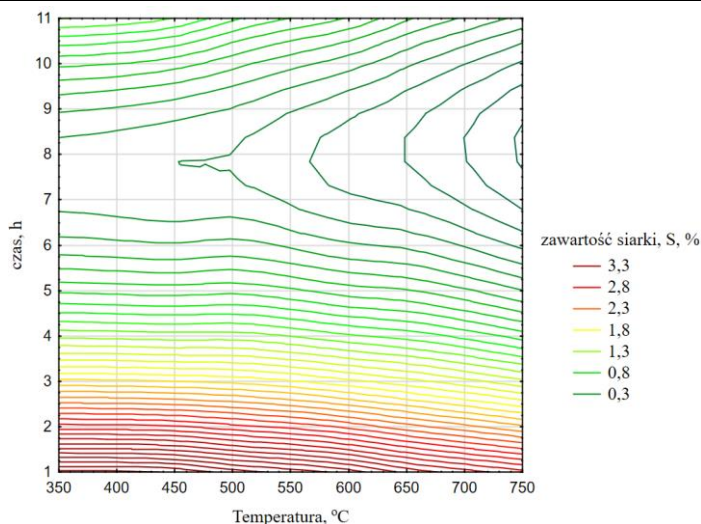
W warunkach laboratoryjnych odzysk molibdenu  $> 95\%$  był uzyskiwany w zakresie od najniższej badanej temperatury  $400^{\circ}\text{C}$  do wartości około  $550^{\circ}\text{C}$ . W przypadku wydajności odsiarczenia ujawniono zależność, z której wynikało, że kluczowym parametrem był czas i oczekiwana wartość wydajności odsiarczenia możliwa była już w najniższej badanej temperaturze po upływie odpowiednio długiego czasu. Analizę wydajności odsiarczenia odzwierciedlała także zawartość siarki w wyprażonym katalizatorze, która wynosiła od  $0,3\%$  do  $3,3\%$ . Zawartość siarki zmniejszała się dynamicznie w temperaturach blisko  $700^{\circ}\text{C}$ , jednak w miarę wydłużania prażenia jej stężenie malało w niższych temperaturach.



Rysunek 2. Wartość wydajności odsiarczenia w procesie prażenia odpadowych katalizatorów petrochemicznych w zależności od czasu i temperatury procesu [opracowanie własne]



Rysunek 3. Wartość odzysku molibdenu do wyprażonego katalizatora w zależności od czasu i temperatury procesu [opracowanie własne]



Rysunek 4. Zawartości siarki w wyprażonym katalizatorze w zależności od czasu i temperatury procesu [opracowanie własne]

Wobec powyższego uznano, że proces prażenia odpadów petrochemicznych korzystnie prowadzić w zakresie temperatur od 400 do 550°C, w których uzyskiwano oczekiwane wartości wydajności odsiarczenia z jednoczesnym wysokim odzyskiem molibdenu. W wybranych przedziale temperatury nie następowało bowiem zjawisko sublimacji  $\text{MoO}_3$ , [40, 41] co stanowiłoby o mierzalnej stracie ilości molibdenu. Powyższe stwierdzenia są zbieżne z wynikami eksperymentów, opublikowanych przez [6, 42].

W ramach doświadczeń w zakresie prażenia w skali pilotażowej prażeniu utleniającemu poddano 25,6 Mg odpadowych katalizatorów petrochemicznych, zawierających średnio 10,59% Mo i 8,61% S, uzyskując 20951 kg katalizatora wyprażonego, o średniej zawartości  $12,4 \pm 1,8\%$  Mo i  $1,5 \pm 0,7\%$  S. Proces prowadzony był piecu wahadłowo-obrotowym o długości 3,5 m i średnicy 1,67 m ogrzewanym gazem ziemnym przy  $\lambda = 1,75$ . Rezultaty prób skali pilotażowej przedstawiono w tabeli 1.

Tabela1. Wybrane parametry opisujące proces prażenia katalizatorów petrochemicznych w próbach przemysłowych

Lp	M <sub>s</sub> , kg	Mo <sub>s</sub> , %	Mo <sub>s</sub> , kg	S <sub>s</sub> , %	Śr. temp. procesu, °C	m <sub>p</sub> , kg	Mo <sub>p</sub> , %	R Mo <sub>r</sub> , %	S <sub>p</sub> , %	WS, %
1	2 469	12,3	303,69	8,2	533	1 980	14,02	91,41	2,82	72,42
2	3 039	8,6	261,35	9,32	592	2 524	10,15	98,03	2,24	80,04
3	3 677	10,5	386,12	8,24	533	3 070	12,4	98,58	1,97	80,04
4	1 820	11,86	215,85	9,17	544	1 445	14,3	95,74	1,84	84,07
5	2 190	9,48	207,61	9,57	502	1 754	11,14	94,13	1,69	85,85
6	2 843	11,86	337,15	7,4	544	2 349	13,21	92,05	1,4	84,36
7	2 188	8,94	195,63	9,51	511	1 822	10,15	94,53	1,32	88,44
8	2 946	9,12	268,63	7,7	549	2 469	10,37	95,31	0,79	91,4

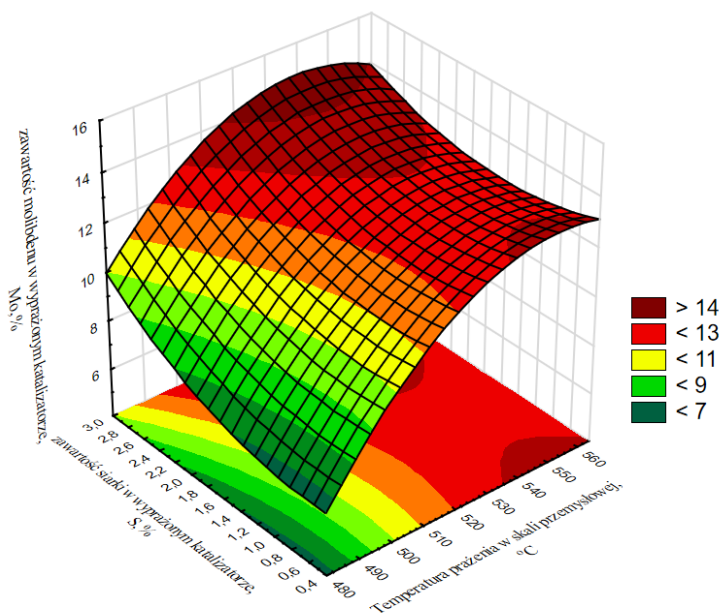


9	2 021	11,4	230,39	9,4	549	1 631	13,9	98,4	0,59	94,93
10	2 410	11,8	284,38	7,6	544	1 906	14,4	96,53	0,57	94,07
suma	25 603					20 951				
średnia	2 560	10,6	269,1	8,6	540,1	2 095,0	12,4	95,5	1,5	85,6
odch. stand.		1,4		0,9	24,3		1,8	2,5	0,7	7,0

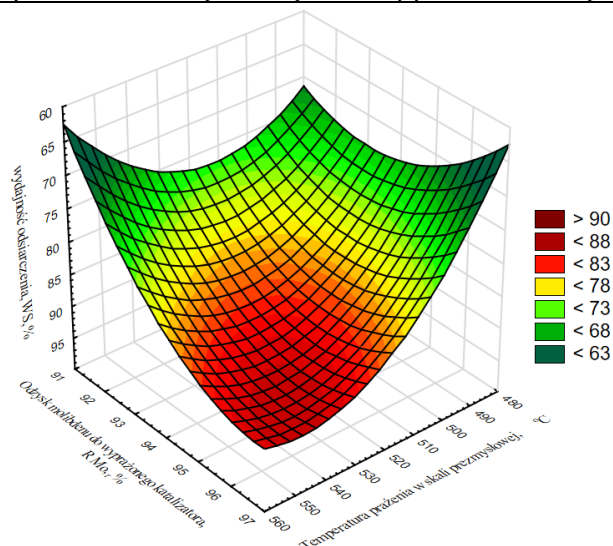
Źródło: opracowanie własne.

Prażenie prowadzono w średniej temperaturze 540°C, w której osiągnięto 85,6%  $\pm 7,0\%$  WS oraz 95,5  $\pm 2,5\%$  R Mo<sub>r</sub>, przez czas potrzebny do utlenienia co najmniej 85%, przy jednoczesnym wysokim uzysku molibdenu wynoszącym 95,7%.

Rezultaty prób w skali przemysłowej zobrazowano na wykresach powierzchniowych (rys. 5 i 6), z których można odczytać, jakich wartości siarki/wydajności odsiarczenia oraz wydajności odzysku molibdenu można oczekiwać w zależności od temperatury prażenia.



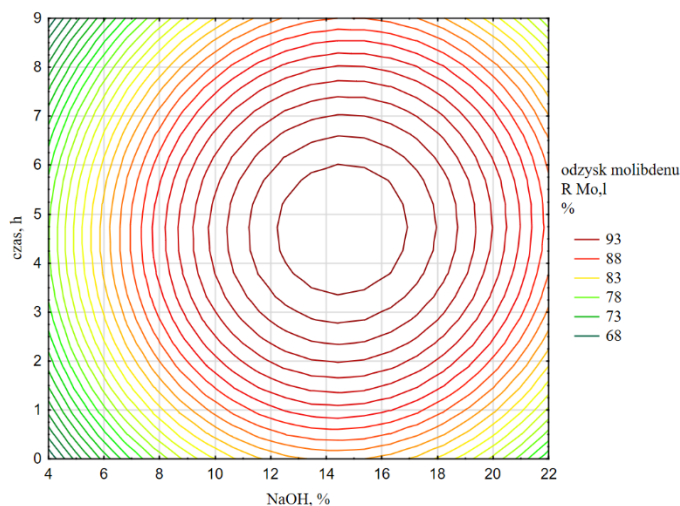
Rysunek 5. Wydajność odzysku molibdenu w procesie prażenia odpadowych katalizatorów w skali przemysłowej w funkcji temperatury i zawartości siarki [opracowanie własne]



Rysunek 6. Wydajność odzysku molibdenu w procesie prażenia odpadowych katalizatorów w skali przemysłowej w funkcji temperatury i wydajności odsiarczenia [opracowanie własne]

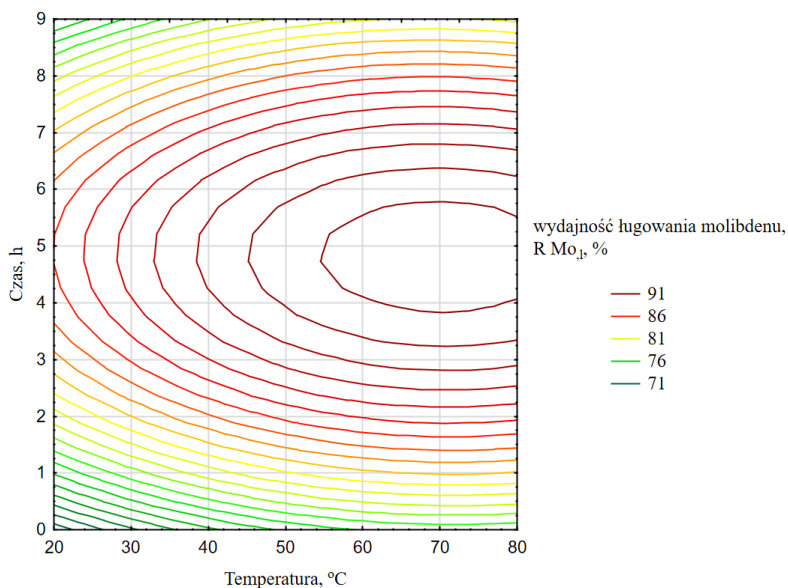
### 3.2. Ługowanie molibdenu z wyprażonego katalizatora za pomocą NaOH

Głównym celem niniejszego etapu badań w skali laboratoryjnej było określenie parametrów procesu ługowania molibdenu z wyprażonego katalizatora petrochemicznego za pomocą wodorotlenku sodu. Istotnym kryterium doboru parametrów procesu był także jednoczesny i niekorzystny odzysk glinu, obniżający selektywność ługowania molibdenu, który z uwagi na właściwości fizyko chemiczne ulegał częściowemu wmywaniu do ługu zasadowego [6, 41, 43-44]. Przeprowadzone eksperymenty laboratoryjne, uzyskane wyniki wskazały na dominującą wpływ stężenia NaOH na wydajność ługowania molibdenu (rys. 7).



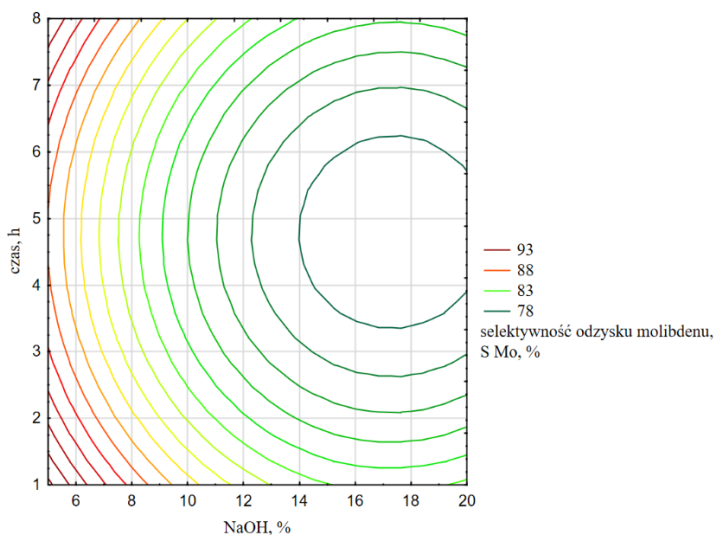
Rysunek 7. Wydajność odzysku molibdenu w procesie ługowania wyprażonych katalizatorów w funkcji stężenia NaOH i czasu [opracowanie własne]

Dowodzono przy tym, że na wydajność ługowania molibdenu wpływa także temperatura, w sposób taki, że wzrost wartości temperatury powoduje wzrost  $R_{Mo}$ ,<sup>1</sup>.

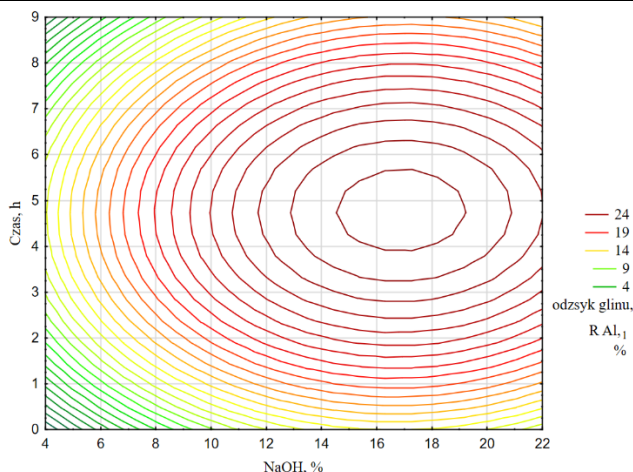


Rysunek 8. Wydajność odzysku molibdenu w procesie ługowania wyprążonych katalizatorów w funkcji temperatury i czasu [opracowanie własne]

Analiza wydajności wmywania molibdenu uwzględniała także zjawisko selektywności odzysku Mo, spowodowane jednoczesnym ługowaniem glinu. Wyniki doświadczeń laboratoryjnych przedstawione graficznie na rysunku 9 pokazały, że selektywność odzysku  $Mo > 93\%$  można osiągnąć stosując stężenia  $NaOH < 7\%$ . Niska koncentracja wodorotlenku sodu powodowała umiarkowane ługowanie molibdenu w zakresie 73-83% oraz ograniczoną do kilku procent wydajność ługowania glinu (rys. 10).



Rysunek 9. Selektywność ługowania molibdenu za pomocą wodorotlenku sodu w funkcji stężenia  $NaOH$  i czasu operacji [opracowanie własne]



Rysunek 10. Wydajność ługowania glinu z prażonego katalizatora w zależności od czasu procesu i zastosowanego stężenia wodorotlenku sodu [opracowanie własne]

W rezultacie przeprowadzonych doświadczeń w skali laboratoryjnej uzyskano średnią wydajność ługowania molibdenu wynoszącą  $83,7 \pm 9,39\%$ , a najkorzystniejsze wyniki, wyrażone  $R_{Mo,1} > 92\%$  uzyskano w zakresie stężeń od około 12 do około 16% NaOH, w czasie od 3,5 do 6 h i temperaturze  $> 50^\circ\text{C}$ . W przypadku ługowania glinu za korzystne uznano stężenie NaOH  $< 15\%$  oraz  $T < 50^\circ\text{C}$ , w których odzysk glinu miał najniższą wartość. Próby prowadzono w cylindrycznym polipropylenowym zbiorniku o średnicy 3,2 m i objętości całkowitej  $16,8\text{m}^3$ , wyposażonym w mieszadło szerokości 70 cm. Filtracją prowadzona była na filtrze ciśnieniowym w postaci komorowo-membranowej prasy filtracyjnej PFK630 Montech. W ramach prowadzonych prób pilotażowych wyługowano ponad 12 ton wyprażonego katalizatora molibdenowego, w którym zawartość molibdenu wynosiła  $11,3 \pm 1,4\%$ . W procesie osiągnięto wydajność odzysku molibdenu od 74,8% do 95,5%, średnio 87,3%. Proces prowadzono wykorzystując wodorotlenek sodu o stężeniu  $12,9 \pm 3,3\%$  NaOH przy stosunku fazy ciekłej do stałej równym  $2,7 \pm 0,3$ . Najlepszy efekt ługowania molibdenu, wyrażony wydajnością 95,5%, został osiągnięty podczas ługowania wyprażonego katalizatora za pomocą 8,0% NaOH i  $L/S = 3,2$ .

Tabela 2. Wybrane dane opisujące próby wymywania Mo za pomocą NaOH w skali przemysłowej

Lp	$m_p$ , kg	Mo p, %	NaOH, kg	$\text{H}_2\text{O}$ , $\text{m}^3$	L/S	NaOH, %	$\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , $\text{m}^3$	Mo, g/l	$R_{MoL}$ , %
1	2 349,4	13,2	1000	6	2,6	14,3	8,0	29	74,8
2	3 069,6	12,4	1000	8	2,6	11,1	8,2	41,3	89,0
3	2 469,0	10,4	700	8	3,2	8,1	8,0	30,2	95,5
4	2 524,0	10,2	1000	6	2,4	14,3	6,0	39,4	92,4
5	1 822,0	10,2	1000	5	2,7	16,7	4,9	32,1	85,0
suma	12 234,0		4 700	33			35,2		
średnia	2 446,8	11,3		6,6	2,7	12,9		34,4	87,3
odch.stand.		1,4			0,3	3,3		5,6	8,0

Źródło: opracowanie własne.

Cykl ługowania określany był na podstawie stabilnej zawartości molibdenu w odcieku i trwał ok. 30 godzin. W rezultacie prób przemysłowych zebrano łącznie 35,2 m<sup>3</sup> ługu zasadowego, który zawierał 34,3 ± 5,6 gMo/l. Ilości niklu i kobaltu w odciekach były znikome.

### 3.3. Otrzymywanie kwasu molibdenowego(VI)

Celem tego etapu badań było otrzymywanie kwasu molibdenowego (VI) z ługu zasadowego według reakcji:



Według danych literaturowych [17, 45] dotyczących schematu dystrybucji molibdenu w układzie Mo-H<sub>2</sub>O, postać molibdenu jest silnie zależna od wartości pH [17, 45], a faza kwasu molibdenowego występuje w zakresie pH od 0 do 2. Uzyskując w skali laboratoryjnej zadane wartości pH za pomocą kwasu HCl otrzymano wydajność odzysku molibdenu wynoszącą niewiele ponad 55 %, związaną z wysokim stężeniem molibdenu w przesączu NaCl. Rozwinięciem tych badań były eksperymenty, badające wpływ stężenia soli chlorkowych na rozpuszczalność kwasu molibdenowego. Prowadzono doświadczenia polegające na tym, że w przygotowanych roztworach chlorkowych o zadanym stężeniu molowym wynoszącym od 1M do 5M rozpuszczano 1 g kwasu molibdenowego, następnie po filtracji nierozpuszczonej pozostałości analizowano stężenie molibdenu w uzyskanym przesączu. W zbadanych roztworach NaCl, KCl i NH<sub>4</sub>Cl osiągnięto najniższą rozpuszczalność H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> wynoszącą 0,19 g Mo/l dla 5M NH<sub>4</sub>Cl.

Rezultaty badań przeniesiono do skali przemysłowej, w której wykorzystano 32m<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, do którego oprócz kwasu solnego dozowano roztwór amoniaku. W efekcie prób otrzymano 1660 kg kwasu molibdenowego (VI) o zawartości 57,51 ± 0,36% Mo, co stanowi czystość 97,05% H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, a stężenie molibdenu w roztworze odpadowym wynosiło 0,4 ± 0,16 g Mo/dm<sup>3</sup>. Uzyskane wyniki eksperymentów dowiodły skuteczności stosowanej metody wyrażonej odzyskiem molibdenu do kwasu molibdenowego (VI) wynoszącym 97,53 ± 0,68%.

Tabela 3. Rezultaty procesu otrzymywania kwasu molibdenowego w skali przemysłowej, wyrażone odzyskiem molibdenu do H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> w zależności od siły jonowej roztworu

Lp	V <sub>1</sub> , m <sup>3</sup>	HCl, m <sup>3</sup>	NH <sub>3</sub> , m <sup>3</sup>	Obj.całk., m <sup>3</sup>	Mo, g/l	I roztw.całk., M	Mo <sub>f</sub> , g/l	V <sub>F</sub> , m <sup>3</sup>	R Mo <sub>F</sub> , %	R Mo k, %	m <sub>k</sub> , kg	Mo <sub>k</sub> , %
1	6	3	0,6	9,6	31,68	4,68	0,51	9,7	2,6	97,4	322	57,32
2	6	3	0,6	9,6	29,85	4,65	0,6	9,7	3,25	96,75	301	57,57
3	4	2	0,3	6,3	31,11	4,65	0,16	9,7	1,25	98,75	215	57,16
4	4	2	0,3	6,3	32,04	4,66	0,31	9,7	2,35	97,65	216	57,94
5	6	3	0,6	9,6	28,72	4,63	0,52	9,5	2,87	97,13	293	57,13
6	6	3	0,6	9,6	30,69	4,67	0,48	9,6	2,5	97,5	310	57,91
suma	32	16	3	51,0				57,9			1657	
śr.					30,68	4,66	0,43		2,47	97,53		57,51
odch.st.					1,23	0,02	0,16		0,68	0,68		0,36

Źródło: opracowanie własne.

## 4. Wnioski

W rezultacie badań laboratoryjnych ustalono warunki przetwarzania odpadowych katalizatorów petrochemicznych w zakresie prażenia, ługowania Mo i wydzielania  $H_2MoO_4$ . W skali przemysłowej ustalono niskotemperaturowe warunki prażenia utleniającego katalizatorów petrochemicznych, korzystnie  $<550^\circ C$ , pozwalające uzyskać wysoką wartość wydajności odsiarczenia  $>85\%$  z jednoczesnym zachowanym wysokim odzyskiem molibdenu  $>95\%$  Mo. Dowiedziono, że odzysk molibdenu  $>92\%$  w procesie ługowania jest możliwy w zakresie sod 12 do 16% NaOH, w czasie od 3,5 do 6 h i temperaturze  $>50^\circ C$ . Z ługu alkalicznego wytrącono kwas molibdenowy ze średnią wydajnością 97,53% wykorzystując efekt wysolenia, uzyskany poprzez zastosowanie HCl i  $NH_3$  do roztworu  $Na_2MoO_4$ .

## Literatura

1. Upadhyay A., Laing T., Kumar V., Dora M., *Exploring barriers and drivers to the implementation of circular economy practices in the mining industry*, Resources Policy, 72, 2021, s. 102037.
2. Driessen P.P.J., Worrell E., Henckens M.L.C.M., *Molybdenum resources: Their depletion and safeguarding for future generations*, Resources, Conservation & Recycling, 134, 2018, s. 61-69.
3. Henckens M.L.C.M., Driessen P.P.J., Worrell E., *Metal scarcity and sustainability, analyzing the necessity to reduce the extraction of scarce metals*, Resources, Conservation and Recycling, 93, 2014, s. 1-8.
4. Barik S.P., Park K.H., Parhi P.K., Park J.T., *Direct leaching of molybdenum and cobalt from spent hydrodesulfurization catalyst with sulphuric acid*, Hydrometallurgy, 111-112, 2012, s. 46-51.
5. Huang Y., Shi K., Liu B., Sun H., Han G., *Selectively stepwise separation and recovery of molybdenum and vanadium from simulated leaching solution of spent hydrodesulfurization catalyst*, Chemical Engineering, 10, 2022, s. 108462.
6. Rojas-Rodríguez A.D., Flores-Fajardo O., Gonzales F.S.A., Castillo N.N.L., Gomez M.J.C., *Chemical Treatment to Recover Molybdenum and Vanadium from Spent Heavy Gasoil Hydrodesulfurization Catalyst*, Advances in Chemical Engineering and Science, 2, 2012, s. 408-412.
7. Nhan Le M., Lee M.S., *A review on Hydrometallurgical Processes for the Recovery of Valuable Metals from Spent Catalysts and Life Cycle Analysis Perspective*, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 4, 2020, s. 335-354.
8. Akcil A., Veflio F., Ferella F., Okudan D.M., Tuncuk A., *A review of metal recovery from spent petroleum catalysts as an ash*, Waste Management, 45, 2015, s. 420-433.
9. U.S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries*, Reston, Virginia 2022.
10. Yaras A., Arslanoglu H., *Extraction of selected metals from spent hydrodesulfurization catalyst using alkali leaching agent*, Separation Science and Technology, 55, 2019, s. 2037-2048.
11. Huang S., Liu J., Zhang C., Hu B., Wang X., Wang M., Wang X., *Extraction of molybdenum from spent HDS catalyst by two-stage roasting followed by water leaching*, The Minerals, Metals & Materials Society, 71, 2019, s. 4681-4686.
12. Wirtz G.P., Sis L.B., Wheeler J.S. *Sublimation of  $MoO_3$  from  $WO_3$ - $MoO_3$  Catalysts during the oxidation of toluene*, Journal of Catalysis, 38, 1975, s. 196-205.
13. Wang L., Zhang G.H., Zhou X.W., Sun Y.J., Chou K.C., *Preparation of Ultrafine  $\beta$ - $MoO_3$  from Industrial Grade  $MoO_3$  Powder by the Method of Sublimation*, The Journal of Physical Chemistry C, 2016, s. 19821-19829.

14. Biswas R.K., Wakhara M., Taniguchi M., *Recovery of Vanadium and Molybdenum from Heavy Oil Desulphurization Waste Catalyst*, Hydrometallurgy, 14, 1985, s. 219-230.
15. Kar B.B., Murthy B.V.R., Misra V.N., *Extraction of molybdenum from spent catalyst by salt-roasting*, International Journal of Mineral Processing, 76, 2005, s. 143-147.
16. Vemic M., *Leaching and recovery of Mo, Ni and Co from metals recycling plants mineral sludges*, HAL archives-ouvertes, Dottore di Ricerca in Tecnologie Ambientali, Université Paris-Est, 2016.
17. Zeng L., Cheng C.Y., *A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurisation catalysts. Part II: Separation and Purification*, Hydrometallurgy, 98, 2009, s.10-20.
18. Kar B.B., Datta P., Misra V.N., *Spent catalyst: secondary source for molybdenum recovery*, Hydrometallurgy, 72, 2004, s. 87-92.
19. Nhan Le M., Lee M.S., *A review on Hydrometallurgical Processes for the Recovery of Valuable Metals from Spent Catalysts and Life Cycle Analysis Perspective*, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 4, 2020, s. 335-354.
20. Pradham D., Kim D.J., Sukla L.B., Pattanaik A., Lee S., *Evaluation of molybdenum recovery from sulfur removed spent catalyst using leaching and solvent extraction*, Scientific Reports, 10, 2020, s. 1960.
21. Kim H.I., Park K.H., Mishra D., Kim H., *Sulfuric acid baking and leaching of spent Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst*, Journal of Hazardous Materials, 166, 2009, s. 1540-1544.
22. Zeng L., Cheng C., *A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurization catalysts. Part I: metallurgical processes*, Hydrometallurgy, 98, 2009, s. 1-9.
23. Kim H.I., Park K.H., Mishra D., *Influence of sulfuric acid baking on leaching of spent Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydro-processing catalyst*, Hydrometallurgy, 98, 2009, s. 192-195.
24. Khoshnevisan A., Yoozbashizadeh H., Mozammel M., Sadrnezhaad S.K., *Kinetics of pressure oxidative leaching of molybdenite concentrate by nitric acid*, Hydrometallurgy, 111-112, 2012, s. 52-57.
25. Siqueira de Lima T., Campos P.C., Afonso J.C., *Metal recovery from spent hydro-treatment catalysts in a fluoride-bearing medium*, Hydrometallurgy, 80, 2005, s. 211-219.
26. Marafi M., Stanislaus A., *Spent hydroprocessing catalyst management: A review Part I. Developments in hydroprocessing catalyst waste reduction and use*, Resources, Conservation and Recycling, 5, 2008, s. 859-873.
27. Park K.H., Mohapatra D., Reddy B.R., *Selective recovery of molybdenum from spent HDS catalyst using oxidative soda ash leach/carbon adsorption method*, Journal of Hazardous Materials, B138, 2006, s. 311-316.
28. Park K.H., Reddy B.R., Mohapatra D., Nam C.W., *Hydrometallurgical processing and recovery of molybdenum trioxide from spent catalyst*, International Journal of Mineral Processing, 80, 2006, s. 261-265.
29. Banda R., Nguyen T.H., Seong S.H., Lee M.S., *Recovery of valuable metals and regeneration of acid from the leaching solution of spent HDS catalysts by solvent extraction*, Hydrometallurgy, 133, 2013, s. 161-167.
30. Nguyen T.H., Lee M.S., *Separation of molybdenum and vanadium from acid solutions by ion exchange*, Hydrometallurgy, 136, 2013, s. 65-70.
31. Derakhshi P., Ghafourian H., Khosravi M., Rabani M., *Optimization of molybdenum adsorption from aqueous solution using granular activated carbon*, World Applied Sciences Journal, 7, 2009, s. 230-238.
32. Namasivayam C., *Removal and recovery of molybdenum from aqueous solutions by adsorption onto surfactant-modified coir pith, a lignocellulosic polymer*, Clean – Soil, Air, Water, 37, 2009, s. 60-66.

33. Imam D.M., El-Nadi Y.A., *Recovery of molybdenum from alkaline leach solution of spent hydrotreating catalyst by solvent extraction using methyl tricaprilylammonium hydroxide*, Hydrometallurgy, 180, 2018, s. 172-179.
34. An J.W., Lee Y.H., Kim S.J., Tran T., Lee S.O., Kim M.J., *Production of high purity molybdenum compounds from a Cu–Mo acid-washed liquor using solvent extraction. Part 2: pilot and plant operations*, Minerals Engineering, 22, 2009, s. 1026-1031.
35. Kim H.I., Lee K.W., Mishra D., Yi K.M., Hong J.H., Jun M.K., Park H.K., *Separation of molybdenum and vanadium from oxalate leached solution of spent residue hydrodesulfurization (RHDS) catalyst by liquid–liquid extraction using amine extractant*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, s. 1265-1269.
36. Sahu K.K., Agrawal A., Mishra D., *Hazardous waste to materials: recovery of molybdenum and vanadium from acidic leach liquor of spent hydroprocessing catalyst using alamine 308*, Journal of Environmental Management, 125, 2013, s. 68-73.
37. Pinto S.S.I., Soares M.V.M.H., *Selective leaching of molybdenum from spent hydrodesulphurisation catalyst using ultrasound and microwave methods*, Hydrometallurgy, 129-130, 2012, s. 19-25.
38. Pinto S.S.I., Soares M.V.M.H., *Recovery of molybdenum from an alkaline leachate of spent hydrodesulphurisation catalyst – proposal of a nearly – closed process*, Journal of Cleaner Production, 52, 2013, s. 481-487.
39. Huang, S., Zhao, Z., Chen, X., Li, F., *Alkali extraction of valuable metals from spent Mo-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst*, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 46, 2014, s. 109-116.
40. Brewer L., Lamoreaux R.H., *The Mo-O system (Molybdenum-Oxygen)*, Journal of Phase Equilibria, 1, 1980, s. 85-89.
41. Medvedev A.S., Malochkina N.V., *Sublimation of molybdenum trioxide from exhausted catalysts employed for the purification of oil products*, Russian Journal of Non Ferrous Metals, 48, 2007, s. 114-117.
42. Angelidis T.N., Tourasanidis E., Marinou E., Stalidis G.A., *Selective dissolution of critical metals from diesel and naptha spent hydrodesulphurization catalysts*, Resources, Conservation and Recycling, 3, 1995, s. 269-282.
43. Ruiz V., Meux E., Diliberto S., Schneider M., *Hydrometallurgical treatment for valuable metals recovery from spent CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. 1. Improvement of soda leaching of an industrially roasted catalyst*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 50, 2011, s. 5295-5306
44. Li Z., Chen M., Zhang Q., Liu Z., Saito F., *Mechanochemical processing of molybdenum and vanadium sulfides for metal recovery from spent catalysts wastes*, Waste Management, 60, 2016, s. 734-738
45. Lee M., Sohn S., Lee M., *Ionic equilibria and ion exchange of molybdenum (VI) from strong acid solution*, Bulletin of the Korean Chemical Society, 32, 2011, s. 3687-3691.

## **Technologia odzysku molibdenu z odpadów w postaci zużytych katalizatorów petrochemicznych**

### Strzeszczenie

Zagospodarowanie surowców wtórnych w celu odzysku cennych pierwiastków jest koniecznym kryterium dla zrównoważonego rozwoju gospodarki w XXI wieku. Przedstawiony w pracy przedmiot badawczy podejmuje zakres zagospodarowania odpadów niebezpiecznych w postaci zużytych katalizatorów petrochemicznych w celu odzysku molibdenu, co przyczynia się do ochrony środowiska naturalnego przed skutkami składowania odpadów i zmniejszenia wydobycia surowców mineralnych. W przypadku molibdenu temat recyklingu jest kluczowy z uwagi na strategiczne kierunki zastosowań, kończące się rezerwy geologiczne tego pierwiastka i realne ryzyko braku molibdenu dla przyszłych pokoleń. Prezentowana technologia została opracowana w warunkach laboratoryjnych i przetestowana w instalacji przemysłowej w skali około 20 Mg odpadowego



katalizatora. W efekcie czego wykazano, że przy badanej metodzie co najmniej 81% molibdenu można z powodzeniem odzyskać do handlowego kwasu molibdenowego. Badany sposób polegał na prażeniu zużytego katalizatora, który prowadził do utlenienia obecnych siarczków, w tym  $\text{MoS}_2$  do tlenków i powstania m.in.  $\text{MoO}_3$ . Kolejną operacją było wmywanie trójtlenku molibdenu wodnym roztworem  $\text{NaOH}$  w celu uzyskania rozpuszczalnego w wodzie molibdenianu sodu  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , a na końcu wytrąceniu molibdenu z ługu zasadowego roztworem  $\text{HCl}$  jako kwas molibdenowy  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ . Wykazano, że prażenie katalizatorów musi być prowadzone w niskich temperaturach, co pozwala zminimalizować straty molibdenu przez sublimację  $\text{MoO}_3$ . Ponadto ustalono, że ługowanie alkaliczne powinno być prowadzone przy niskich zawartościach  $\text{NaOH}$  i niskich stosunkach cieczy do ciał stałych, aby zmniejszyć stopień ługowania glinu. W przypadku otrzymywania kwasu molibdenowego wytrącanie musi być przeprowadzane przy pH lub około 0 w obecności  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , co pozwala uzyskać wysoką wydajność operacji, wyrażoną min. 97% koncentracją w  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  oraz stężeniem  $<0,4$  g/l w odcieku filtracyjnym.

Słowa kluczowe: odzysk molibdenu, zużyte katalizatory, recycling

## **Technology of molybdenum recovery from waste in the form of spent petrochemical catalyst**

### **Abstract**

The management of secondary raw materials in order to recover valuable elements is a necessary criterion for the sustainable development of the economy in the 21<sup>st</sup> century. The research subject presented in work deals with the management of hazardous waste in the form of spent petrochemical catalysts for the recovery of molybdenum, which contributes to the protection of the natural environment against the effects of landfilling and the reduction of the extraction of mineral resources. In the case of molybdenum, the topic of recycling is crucial due to the strategic directions of application, the ending geological reserves of this element, and the real risk of a lack of molybdenum for future generations. The technology was developed in laboratory conditions and tested in an industrial installation on a scale of approximately 20 Mg of waste catalyst. As a result, it was shown that with the tested method, approximately 81% of molybdenum could be successfully recovered to commercial molybdic acid. The tested method consisted of roasting the used catalyst, which led to the oxidation of present sulfides, including  $\text{MoS}_2$ , to oxides and the formation of  $\text{MoO}_3$ . The next operation was washing molybdenum trioxide with an aqueous  $\text{NaOH}$  solution to obtain water-soluble sodium molybdate  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  and precipitation of molybdenum from alkaline lye with  $\text{HCl}$  solution as molybdic acid  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ . It has been shown that the calcination of the catalysts must be carried out at low temperatures, which allows for minimizing losses of molybdenum by sublimation of  $\text{MoO}_3$ . In addition, it was determined that alkaline leaching should be conducted at low  $\text{NaOH}$  contents and low liquid-to-solid ratios to reduce the degree of aluminum leaching. In the case of obtaining molybdic acid, precipitation must be carried out at pH or about 0 in the presence of  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , which allows for high efficiency of the operation, expressed min. 97% concentration in  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  and concentration  $<0.4$  g/l in the filtration effluent.

Keywords: molybdenum recovery, spent catalyst, recycling

# Analiza ilości i składu morfologicznego bioodpadów powstających w wybranych gminach w zachodniej Polsce

## 1. Wstęp

Zgodnie z Dyrektywą 2008/98/WE, termin bioodpady obejmuje *ulegające biodegradacji odpady ogrodowe i parkowe, odpady żywności i kuchenne z gospodarstw domowych, biur, restauracji, hurtowni, stołówek, placówek zbiorowego żywienia i handlu detalicznego oraz porównywalne odpady z zakładów przetwórstwa spożywczego* [1]. Na poziomie gospodarstw domowych w Grecji największą część bioodpadów stanowią odpady żywnościowe, szczególnie w dużych ośrodkach miejskich udział odpadów ogrodowych jest stosunkowo niewielki [2].

Według Europejskiej Agencji Środowiska (EEA, ang. *European Environment Agency*) w roku 2017 udział bioodpadów w masie odpadów komunalnych w Europie przekraczał 34% [3]. Jednocześnie stwierdzono, że w składzie odpadów między poszczególnymi krajami występowały znaczne różnice. Na Węgrzech udział bioodpadów w odpadach komunalnych wynosił 17,5%, w Niemczech 27,5%, a w odpadach z Rumunii 51,0%. W Polsce udział bioodpadów w 2021 roku wynosił około 31% [4].

W 2021 roku w krajach UE27 (ang. *European Union*) recyklingowi poddano 45 mln ton bioodpadów komunalnych, z czego 70% skierowano do kompostowania, a 30% do fermentacji. Ilość ta odpowiadała 19% ogólnej masy wytworzonych odpadów komunalnych. Analizując dane z poszczególnych krajów, zaobserwowano duże zróżnicowanie wskaźnika masowego nagromadzenia bioodpadów selektywnie zbieranych od wartości zerowej (Malta) do maksymalnie 200 kg/(M·rok) (Luksemburg) [5]. Surowcem dominującym w kompostowniach były odpady ogrodowe i bioodpady, podczas gdy w instalacjach fermentacji przeważały odpady kuchenne i inne nieokreślone odpady [6].

Określone w Dyrektywie [1] cele w zakresie przygotowania odpadów komunalnych do ponownego użycia i recyklingu – 65% masy odpadów komunalnych do roku 2035 – wymagają znacznego wzrostu poziomu selektywnego zbierania bioodpadów i ich przetwarzania zarówno przez kompostowanie, jak i fermentację. W praktyce wymaga to zwiększenia obecnego wskaźnika recyklingu bioodpadów z 19% masy wytworzonych odpadów komunalnych do ponad 30%.

W 2012 roku bioodpady podane recyklingowi w państwach członkowskich UE-28 stanowiły 15% masy wytworzonych odpadów komunalnych a w 2018 roku 17%. Nie ma wątpliwości, iż przyrosty roczne wskaźnika recyklingu bioodpadów są niskie co

---

<sup>1</sup> w.dronia@marszow.pl, Instytut Inżynierii Środowiska, Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytet Zielonogórski, www.sd.uz.zgora.pl, Zakład Zagospodarowania Odpadów Sp. z o.o., Marszów 50A, 68-200 Żary www.marszow.pl, ORCID ID: 0000-0003-4256-4165.

<sup>2</sup> j.polomka@marszow.pl, Zakład Zagospodarowania Odpadów Sp. z o.o. Marszów 50A, 68-200 Żary www.marszow.pl, ORCID ID: 0000-0002-9910-9609.

<sup>3</sup> A.Jedrczak@iis.uz.zgora.pl, Instytut Inżynierii Środowiska, Uniwersytet Zielonogórski, ul. Prof. Z. Szafrana 15, 65-516 Zielona Góra ORCID ID: 0000-0002-7312-0033.

jednoznacznie wskazuje potrzebę podjęcia działań zwiększających nacisk na recykling bioodpadów (kompostowanie lub fermentacja) [5].

W UE nie ma jeszcze obowiązku selektywnego zbierania, jak również wyznaczonych poziomów recyklingu dla bioodpadów. W maju 2018 roku Komisja Europejska zaproponowała w swoim *pakiecie dotyczącym gospodarki o obiegu zamkniętym* nowe, bardziej ambitne cele w zakresie recyklingu odpadów komunalnych (65% do 2035 roku) i ograniczenia poziomu składowania (10% do 2035 roku). Pojawił się również zapis, iż najpóźniej od dnia 31 grudnia 2023 roku *bioodpady będą segregowane i poddawane recyklingowi u źródła lub selektywnie zbierane i niemieszane z innymi rodzajami odpadów* [1].

Niestety badania składu morfologicznego bioodpadów pochodzących z gospodarstw domowych są rzadkie, co prawdopodobnie spowodowane jest praco- i czasochłonnymi procedurami [7-9]. Bardziej dostępne są informacje o składzie odpadów ogrodowych, które mają inne właściwości niż te, które zawierają segregowane odpady kuchenne [10, 11].

Dane o składzie bioodpadów są pożądanym przez szereg zainteresowanych stron, w tym przez władze krajowe i lokalne samorządy, firmy zajmujące się gospodarką odpadami, naukowców oraz opinię publiczną, w celu:

- określenia rodzajów zanieczyszczeń i ich zawartości w bioodpadach;
- zebrania informacji o działaniach ograniczających marnotrawienie żywności;
- opracowania lub zrewidowania programu selektywnego zbierania bioodpadów;
- podjęcia decyzji o wyborze odpowiedniej metody unieszkodliwiania bioodpadów;
- zaprojektowania urządzeń do przetwarzania bioodpadów;
- charakterystyki produktu końcowego i wszelkich specjalnych wymogów procesowych;
- przewidywania, w jaki sposób zmienność składu i parametrów bioodpadów w zależności od pory roku może wpływać zarówno na przebieg, jak i wyniki przetwarzania bioodpadów oraz logistyki odbioru i transportu.

W polskich publikacjach naukowych i opracowaniach, dostępnych jest niewiele informacji na temat składu bioodpadów, mimo że zapewnienie warunków do selektywnego zbierania bioodpadów należy do zadań własnych gmin. Ponadto gminy są zobowiązane osiągnąć poziom przygotowania do ponownego użycia i recyklingu odpadów komunalnych w wysokości, nie mniej niż 55% w roku 2025, co bez wysokiego poziomu selektywnego zbierania bioodpadów i ich recyklingu nie będzie możliwe [12].

W artykule przedstawiono wyniki badań bioodpadów pochodzących z wybranych gmin wiejskich oraz gmin miejskich z osiedli z zabudową wielorodzinną i jednorodziną w celu oceny różnic w ich ilości i składzie morfologicznym. Przedstawiony materiał stanowi część większego projektu poświęconego ocenie jakości bioodpadów, przydatności ich do przetwarzania i wykorzystania produktów końcowych, który jest realizowany przez Zakład Zagospodarowania Odpadów w Marszowie.

## 2. Materiały i metodyka badań

### 2.1. Rodzaje badanych odpadów

Teren objęty badaniem został wytypowany wśród gmin będących właścicielami Instalacji Komunalnej zlokalizowanej w Marszowie.

Badaniami objęto bioodpady zbierane selektywnie:

- w 4 gminach wiejskich (zabudowa jednorodzinna – W): Żary (liczba mieszkańców-12366), Żagań (7178), Trzebiel (5543) i Wymiarki (2134);
- w zabudowie jednorodzinnej (MJ) i w zabudowie wielorodzinnej (MW) z 4 miast: Żary (35673), Żagań (24130), Gozdnicza (2812) i Łęknica (2290).

Łącznie badano 12 strumieni bioodpadów. Bioodpady zbierane są systemem od drzwi do drzwi (ang. *the door to door system*). Na terenach z zabudową jednorodziną (we wsiach i w miastach) bioodpady zbierane są w workach, natomiast w dzielnicach miast z zabudową wielorodzinną w pojemnikach o pojemności 1100 dm<sup>3</sup> (ang. *bins or containers*) ulokowanych na dziedzińcu lub w innym miejscu dostępnym z budynku.

## **2.2. Pobór próbek odpadów**

Pobieranie próbek odpadów i analizy odpadów wykonywali pracownicy Centralnego Laboratorium Instytutu Inżynierii Środowiska. Laboratorium posiada akredytację w zakresie poboru próbek i badań odpadów ważną do dnia 2 stycznia 2027 roku [13].

Pobieranie próbek ogólnych odpadów oraz przygotowanie próbek laboratoryjnych wykonywano metodami opracowanymi przez Szpada i Jędrzaka [14], z uwzględnieniem zaleceń zawartych w wytycznych opracowanych na zamówienie Ministra Środowiska [15].

Wybór worków do badań dokonywany był w miejscu rozładunku pojazdów na Instalacji Komunalnej w Marszowie. Próbkę w każdej serii pomiarowej pobierane były z tego samego obszaru objętego badaniem. Trasy przejazdów pojazdów komunalnych zostały tak zmodyfikowane w porozumieniu z operatorami realizującymi usługę odbioru odpadów, aby nie dochodziło do mieszania odpadów pochodzących z różnych gmin oraz różnych rodzajów zabudowy.

Próbkę ogólną bioodpadów stanowiły odpady zawarte w 10 losowo wybranych workach dostarczonych z terenu zbierania (zabudowa jednorodzinna) lub bioodpady pobrane w ilości około 15 kg z każdego, 10 losowo wybranych pojemników (zabudowa wielorodzinnna). Średnia, łączna masa próbki do badań wynosiła co najmniej 100 kg.

W każdej serii pomiarowej wykonywano analizy trzech próbek odpadów z każdego miejsca powstawania.

## **2.3. Częstotliwość i zakres badań**

Badania przeprowadzono w cyklu raz na miesiąc przez kolejne 6 miesięcy w okresie od listopada 2021 do kwietnia 2022 roku. Łącznie w przedstawionym okresie dokonano analizy 72 prób. Zakres badań obejmował wykonanie analizy morfologicznej bioodpadów. Zbierano również dane o ilości bioodpadów odbieranych z gmin objętych badaniami.

Istnieją różne systemy kategoryzacji głównych składników selektywnie zbieranych bioodpadów z gospodarstw domowych [7, 16, 17].

W pracy wyróżniono 3 kategorie główne składników: odpady żywności, odpady ogrodowe oraz zanieczyszczenia (tab. 1). Ponad to bazując na definicji *marnotrawstwo żywności* [18], która oznacza wszelkie produkty lub części produktów, przetworzonych, częściowo przetworzonych lub nieprzetworzonych, przeznaczonych do spożycia przez ludzi, które zostałyby spożyte, gdyby były inaczej przetwarzane lub przechowywane, odpady żywności podzielono na dwie kategorie odpady jadalne i niejadalne, w których wyróżniono łącznie 11 rodzajów odpadów.

## **2.4. Opracowanie i podawanie wyników**

Wyniki badań podawane dla kolejnych miesięcy okresu prowadzenia badań (od listopada 2021 do kwietnia 2022 roku) są wartościami średnimi danych wyznaczonych dla bioodpadów z 4 gmin wiejskich oraz z 4 miast: Żary, Żagań, Gozdnicza i Łęknica dla zabudowy jednorodzinnej i wielorodzinnej.

Wyniki badań podawane dla całego okresu prowadzenia badań (od listopada 2021 do kwietnia 2022 roku) są wartościami średnimi danych uzyskanych dla 6 kolejnych miesięcy okresu badań dla bioodpadów z 4 gmin wiejskich oraz z zabudowy jednorodzinnej i wielorodzinnej z 4 miast. Dla tych wartości wyznaczano odchylenie standardowe.

### 3. Wyniki badań i ich analiza

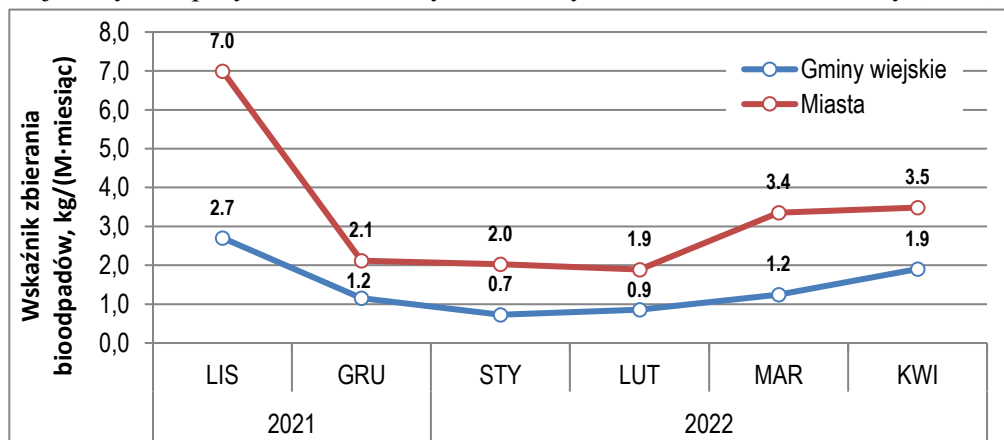
W oparciu o zebrane dane stwierdzono, że w okresie od listopada do kwietnia mieszkańcy terenów wiejskich zbierali średnio 1,4 kg/(M·miesiąc) bioodpadów, a mieszkańcy miast 3,3 kg/(M·miesiąc). W okresie prowadzonych badań ilość bioodpadów selektywnie zbieranych w grudniu, styczniu i lutym była wyraźnie niższa niż w listopadzie, marcu i kwietniu (rys. 1).

Tabela 1. Zakres analizy materiałowej bioodpadów

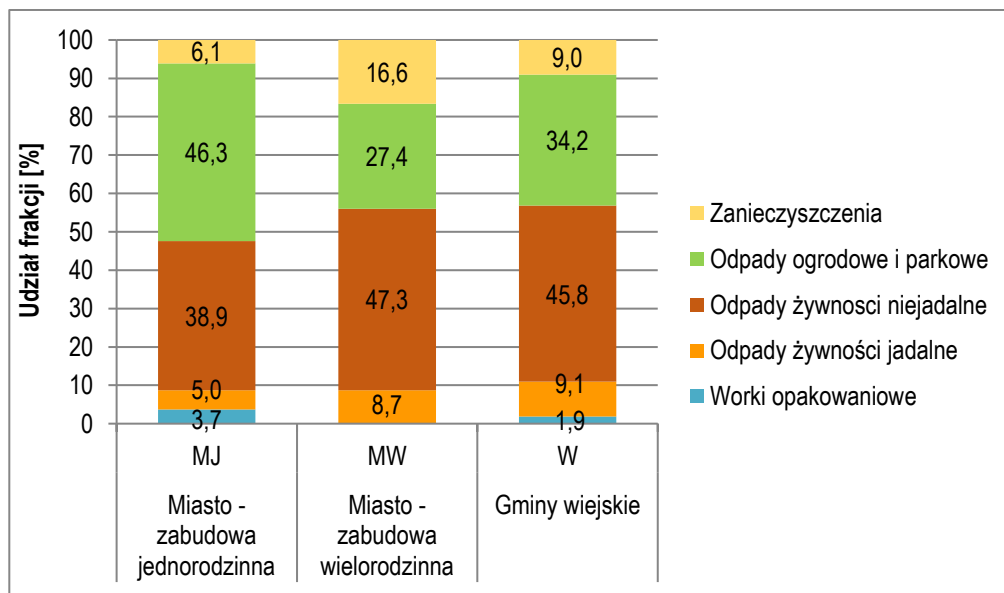
Lp.	Kategoria główna	Podkategoria	Lp.	Rodzaje	Przykłady produktów spożywczych należących do kategorii odpadów spożywczych
I	Odpady żywności	Odpady żywności (jadalne), których marnotrawstwa można uniknąć	1	Pieczycwo	chleb, tortille, wypieki, pizza
			2	Mięso i ryby	drób, wołowina, owoce morza, jajka
			3	Nabiał	mleko, jogurt, ser, lody
			4	Suszona żywność	ryż, makarony, krakersy, płatki zbożowe
			5	Owoce i warzywa	jablka, jagody, sałata, ziemniaki
			6	Inne resztki,	słodycze,
		7	Chleb i pieczywo	nie dotyczy	
		8	Mięso i ryby	kości rybne, skorupki jajek, skorupki małży	
		9	Nabiał	skórki sera mlecznego	
		10	Suszona żywność	nie dotyczy	
		11	Owoce i warzywa	pestki, skórki, lodygi, nasiona	
		12	Inne resztki,	fusy z kawy, torebki z herbatą	
II	Odpady ogrodowe	Trawa	13	Trawa	-
		Liście	14	Liście	-
		Gałęzie	15	Gałęzie	brązowe części roślin -
		Inne odpady	16	Inne odpady	-
III	Zanieczyszczenia	Papier i tektura	17	Opakowania	worki, torby
			18	Inne odpady papieru i tektury	-
		Tworzywa sztuczne	19	Opakowania	worki, torby
			20	Inne tworzywa sztuczne	-
		Metale	21	Żelazne	-
			22	Nieżelazne	-
		Inne	23	Szkło	-
			24	Tekstylia	-
			25	Odpady wielomateriałowe	-
			26	Odpady mineralne	gruz, kamienie
			27	Fracja <10 mm	-

Źródło: opracowanie własne.

Bioodpady odbierane z terenów miejskich z zabudową wielorodzinną w miastach oraz z terenów wiejskich zawierały więcej odpadów żywności (kolejno  $56,0 \pm 19,0$  i  $54,9 \pm 19,8\%$ ) niż bioodpady z terenów z zabudową jednorodziną w miastach ( $43,9 \pm 23,8\%$ ). Odpady jadalne stanowiły od 5,0% (MJ) do 9,1% masy bioodpadów w przypadku gmin wiejskich (rys. 2). W odpadach żywności jadalnej przeważały odpady owoców i warzyw, których udział wahał się w zakresie od 51,9% (MW) do 68,5% (W) (tab. 2). Wysoki był też udział chleba i pieczywa, od 19,7% (W) do 33,6% (MJ). W odpadach żywności niejadalnych odpady owoców i warzyw stanowiły od 98,2 do 99,1% ich masy (tab. 2).



Rysunek 1. Miesięczne zmiany wskaźników ilości bioodpadów na mieszkańca selektywnie zbieranych w miastach i na terenach wiejskich w okresie od listopada 2021 do kwietnia 2022 roku [opracowanie własne]



Rysunek 2. Udział odpadów ogrodowych, odpadów żywności, zanieczyszczeń i worków do selektywnego zbierania (worki opakowaniowe) w bioodpadach z gospodarstw domowych, z miast z zabudową jednorodziną (MJ) i wielorodzinną (MW) oraz z gmin wiejskich (W) – wartości średnie dla okresu od listopada 2021 do kwietnia 2022 roku [opracowanie własne]

Uzyskane wyniki pochodzące z analizowanego okresu są zbliżone do danych Hanca i in. (2011), którzy wykazali, że odpady żywności w okresie jesienno-zimowym stanowiły od 55,0 do 70,0% masy bioodpadów [7]. Odpady składały się głównie z owoców i warzyw niecytrusowych oraz owoców cytrusowych a także niewielkich ilości pieczywa.

W Polsce odpady „owoców i warzyw”, podobnie jak w innych krajach europejskich, stanowią główną część bioodpadów z gospodarstw domowych. Owoce i warzywa stanowiły 60,2% w Grecji [2] i od 44,5 do 69,0% odpadów żywności zbieranych w Finlandii, Wielkiej Brytanii, Portugalii i we Włoszech [19].

Tabela 2. Skład morfologiczny frakcji odpadów spożywczych występującej w selektywnie zbieranych bioodpadach z gospodarstw domowych, w miastach z zabudowy jednorodzinnej i wielorodzinnej oraz z terenów wiejskich – wartości średnie dla okresu od listopada 2021 do kwietnia 2022 roku

Podkategorie	Rodzaje odpadów	Miasta – zabudowa jednorodzinna		Miasta – zabudowa wielorodzinna		Tereny wiejskie	
		Udział w masie bioodp. [%]	Udział w masie frakcji, [%]	Udział w masie bioodp. [%]	Udział w masie frakcji, [%]	Udział w masie bioodp. [%]	Udział w masie frakcji, [%]
Odpady spożywcze jadalne	chleb i pieczywo	1,7	33,6	1,9	22,2	1,8	19,7
	mięso i ryby	0,1	2,0	1,1	12,2	0,5	5,5
	nabiał	0,1	2,9	0,3	3,6	0,1	0,8
	suszona żywność	0,1	1,8	0,5	5,8	0,2	2,4
	owoce i warzywa	3,0	59,8	4,5	51,9	6,2	68,5
	inne resztki	0,0	0,0	0,4	4,2	0,3	3,1
	<b>Razem frakcja</b>	<b>5,0</b>	<b>100,0</b>	<b>8,7</b>	<b>100,0</b>	<b>9,1</b>	<b>100,0</b>
Odpady żywności niejadalne	chleb i pieczywo	-	-	-	-	-	-
	mięso i ryby	0,3	0,8	0,6	1,2	0,2	0,3
	nabiał	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0
	suszona żywność	0,0	0,0	0,1	0,3	0,1	0,2
	owoce i warzywa	38,3	98,4	46,4	98,2	45,4	99,1
	inne resztki	0,3	0,8	0,1	0,2	0,1	0,3
	<b>Razem frakcja</b>	<b>38,9</b>	<b>100,0</b>	<b>47,3</b>	<b>100,0</b>	<b>45,8</b>	<b>100,0</b>

Źródło: opracowanie własne.

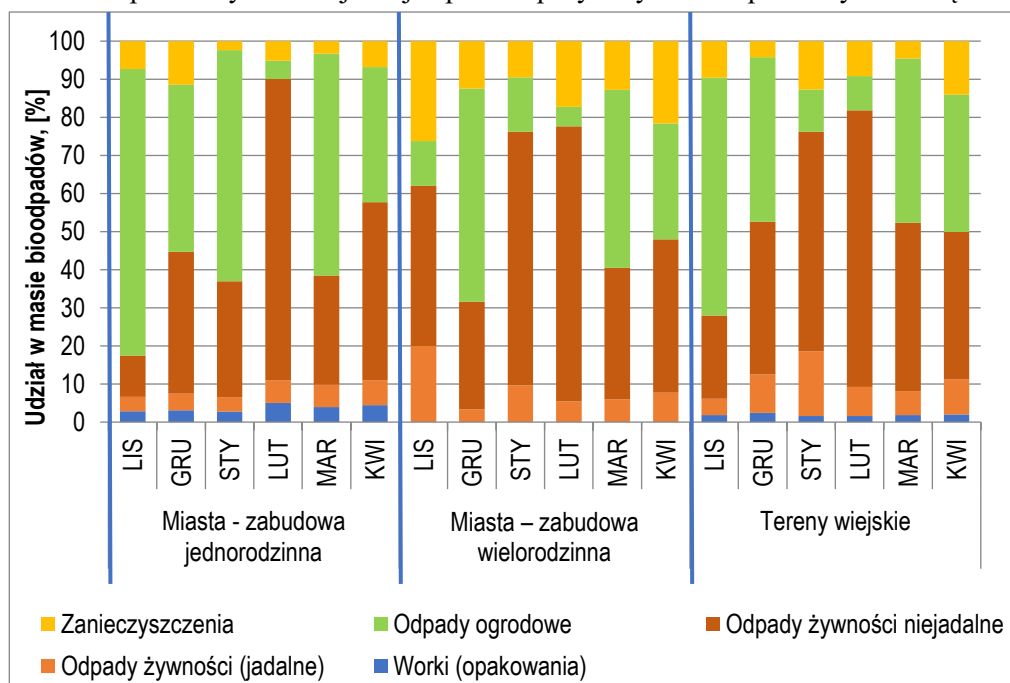
Udział odpadów ogrodowych w bioodpadach z miast wynosił średnio  $27,4 \pm 20,5\%$  (zabudowa wielorodzinna) i  $46,3 \pm 24,6\%$  (zabudowa jednorodzinna), a w bioodpadach zbieranych na terenach wiejskich  $34,2 \pm 20,6\%$  (rys. 2). Wysoki udział odpadów ogrodowych w bioodpadach z zabudowy jednorodzinnej w miastach jest zrozumiałą. Domy te mają zazwyczaj małe ogródki, które zwykle wykorzystywane są jako małe sady, ogrody kwiatowe, trawniki i rabaty. Stosunkowo łagodna zima 2021/22 sprzyjała wykonywaniu drobnych prac porządkowych.

Zanieczyszczenia stanowiły  $9,0 \pm 4,1\%$  masy bioodpadów zbieranych na terenach wiejskich, bez worków, w których te odpady są zbierane (rys. 2). Masa worków po

opróżnieniu stanowiła  $1,9 \pm 0,3\%$  masy bioodpadów. Udział zanieczyszczeń w bioodpadach z zabudowy jednorodzinnej w miastach wynosił średnio  $6,1 \pm 3,2\%$ , a worków  $3,7 \pm 0,9\%$ . W bioodpadach z zabudowy wielorodzinnej w miastach, które są zbierane w pojemnikach, udział zanieczyszczeń wynosił średnio  $16,6 \pm 6,3\%$ .

Porównanie średnich miesięcznych składów morfologicznych odpadów w okresie od listopada do kwietnia wykazuje pewne interesujące zmiany (rys. 3):

- bardzo małe ilości odpadów ogrodowych zawierały bioodpady odbierane w styczniu i w lutym z zabudowy wielorodzinnej w miastach i z terenów wiejskich, a z zabudowy jednorodzinnej w miastach tylko w lutym;
- bioodpady z zabudowy jednorodzinnej w miastach i z terenów wiejskich zawierały w listopadzie wyraźnie najmniej odpadów spożywczych niż w pozostałych miesiącach.



Rysunek 3. Zmiany średnich wartości udziałów odpadów ogrodowych, odpadów żywności jadalnych i niejadalnych, zanieczyszczeń oraz worków do selektywnego zbierania w bioodpadach z gospodarstw domowych w miastach z zabudowy jednorodzinnej i wielorodzinnej oraz z gmin wiejskich [opracowanie własne]

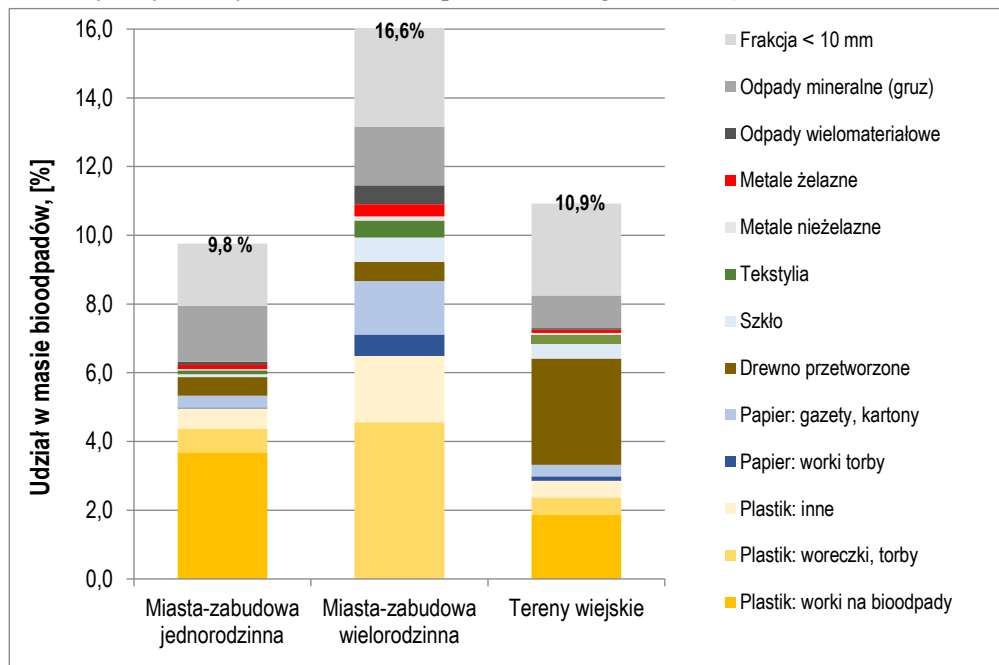
Na rysunku 4 przedstawiono rodzaje zanieczyszczeń i ich zawartość w bioodpadach z gospodarstw domowych, zbieranych z zabudowy jednorodzinnej i wielorodzinnej w miastach oraz na terenie gmin wiejskich.

Skład materiałowy zanieczyszczeń obecnych w bioodpadach z analizowanych rejonów powstawania był bardzo zróżnicowany. Spośród składników zanieczyszczających w bioodpadach z zabudowy jednorodzinnej w miastach w największej ilości występowały tworzywa sztuczne ( $5,0 \pm 1,4\%$  masy bioodpadów). W dużych ilościach obecne były również odpady mineralne ( $1,6 \pm 2,4\%$ ) i frakcja  $<10$  mm ( $1,8 \pm 1,3\%$ ). W bioodpadach z zabudowy wielorodzinnej w miastach w największej ilości występowały również tworzywa sztuczne ( $6,5 \pm 1,5\%$  masy bioodpadów), mimo że odpady te zbierane są pojemni-



kach. W dużych ilościach występowała także frakcja <10 mm ( $3,5 \pm 3,4\%$ ) i odpady mineralne ( $1,7 \pm 3,7\%$ ).

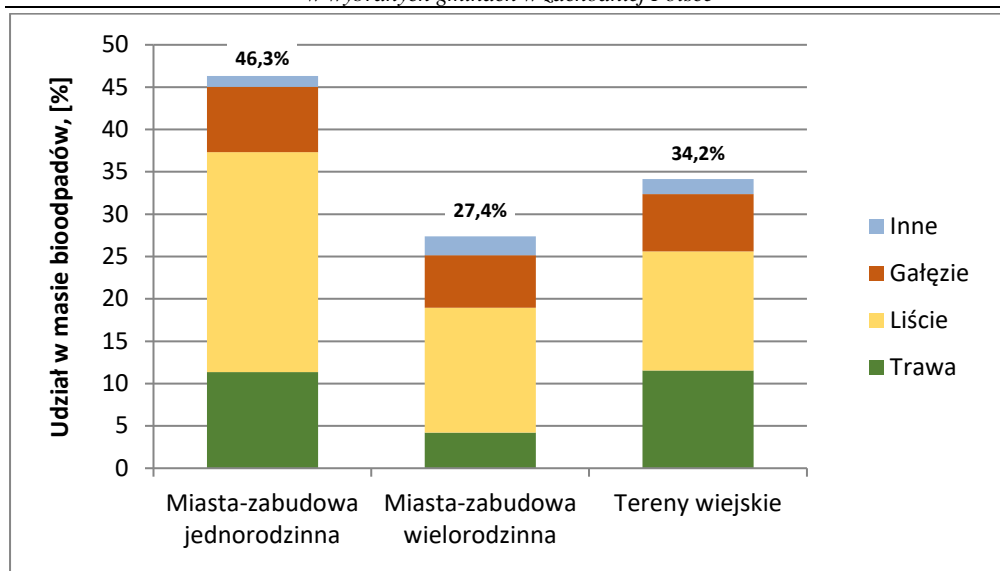
Z kolei w bioodpadach z terenów wiejskich tworzywa sztuczne stanowiły  $2,9 \pm 0,5\%$  ich masy. Wysoki był również udział przetworzonego drewna ( $3,1 \pm 4,1\%$ ).



Rysunek 4. Skład i zawartość zanieczyszczeń w bioodpadach z gospodarstw domowych, zbieranych z zabudowy jednorodzinnej i wielorodzinnej w miastach oraz na terenie gmin wiejskich – wartości średnie dla okresu od listopada 2021 do kwietnia 2022 roku [opracowanie własne]

Na rysunku 5 przedstawiono rodzaje i średnią zawartość składników odpadów ogrodowych w bioodpadach z gospodarstw domowych pochodzących z badanego obszaru w miastach z podziałem na rodzaj zabudowy oraz na terenach wiejskich, w okresie od listopada do kwietnia.

We frakcji odpadów ogrodowych w badanym okresie dominowały liście niezależnie od miejsca powstawania odpadów (od 41,2 do 56,0% masy odpadów ogrodowych). Gałęzie i drewno nieprzetworzone stanowiły od 16,7 do 22,6% odpadów, a trawa od 15,4 do 33,8% (rys. 5). Podobny skład odpadów ogrodowych w sezonie jesiennym i zimowym stwierdzili Hanc i in. [7]. Odpady ogrodowe zbierane w Pradze składały się głównie z liści drzew liściastych (odpowiednio 74,5 i 35,8%). Kolejnym składnikiem były drobne gałęzie z cięć drzew i krzewów (17,5% średniorocznie). Hanc i in. [7] nie wykazali obecności trawy w odpadach w okresie jesiennym i zimowym. Z kolei w odpadach ogrodowych w Aarhus w Danii odbieranych jesienią i zimą (listopad-marzec) dominowały składniki drobne tj. trawa, ziemia, kwiaty, liście itp. (50-80%), a udział gałęzi i drewna wahał się w zakresie 10,0 do 45,0%. Było to spowodowane zmniejszoną aktywnością w ogrodach zimą oraz skupieniem się na przycinaniu drzew i krzewów [10].



Rysunek 5. Rodzaje i średnia zawartość składników odpadów ogrodowych w bioodpadach z gospodarstw domowych, pochodzących z badanego obszaru z podziałem na rodzaj zabudowy oraz rodzaj gminy w okresie od listopada 2021 do kwietnia 2022 roku [opracowanie własne]

#### 4. Podsumowanie

Wyniki badań składu morfologicznego bioodpadów zbieranych w miastach w zabudowie wielorodzinnej i jednorodzinnej oraz na terenach wiejskich wykazały szereg interesujących informacji.

Stwierdzono, że ilość i skład morfologiczny bioodpadów zbieranych w kolejnych miesiącach okresu jesienno-zimowego podlegają znacznym wahaniom.

Odpady spożywcze, w których dominują owoce i warzywa stanowią główny składnik bioodpadów wytwarzanych w gospodarstwach domowych w miastach w dzielnicach z zabudową wielorodzinną oraz w gminach wiejskich (kolejno 56,0 i 54,9% masy bioodpadów). W bioodpadach odbieranych od mieszkańców z domów jednorodzinnych w miastach, zazwyczaj z małymi ogrodami, odpady spożywcze stanowiły 43,9% masy bioodpadów.

Odpady ogrodowe przeważają w bioodpadach z zabudowy jednorodzinnej w miastach – około 46,3%. Ich udział w bioodpadach z terenów wiejskich wynosił 34,2%, a z zabudowy wielorodzinnej miast 27,4%. W okresie jesienno-zimowym w odpadach ogrodowych dominowały liście.

Badania wykazały również, iż udział znajdujących się w bioodpadach „zanieczyszczeń” był stosunkowo wysoki. Najbardziej zanieczyszczone były odpady zbierane w pojemnikach na terenie dzielnic miast z zabudową wielorodzinną (16,6%), natomiast poziom zanieczyszczeń w bioodpadach zbieranych w workach (tereny wiejskie i miasta z zabudową jednorodziną wynosił kolejno 10,9 i 9,8%). Wysoki udział zanieczyszczeń w bioodpadach zbieranych na terenach miejskich z zabudową wielorodzinną (zbierane w zbiorczych pojemnikach) może dyskwalifikować ten strumień odpadów z bezpośredniego ich udziału w biologicznych procesach przetwarzania w tym kompostowaniu lub fermentacji.

## Literatura

1. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2018/851 z dnia 30 maja 2018 r. zmieniająca dyrektywę 2008/98/WE w sprawie odpadów (Tekst mający znaczenie dla EOG) (Dz.U. UE. L. 150/109 z 14.6.2018).
2. Malamis D., Moustakas K., Bourka A., Valta K., Skiadi O., Stamatopoulou E., Sotiropoulos A., Panaretou V., Margaritis M., Papadaskalopoulou C., Loizido M., *Compositional analysis of food waste from study sites in Greek municipalities*, Waste and Biomass Valorization, 6(5), 2015, s. 637-646.
3. EEA and European Environment Agency, 2020 EEA, European Environment Agency. Bio-waste in Europe – Turning Challenges into Opportunities European Environment Agency Report (2020), 10.2800/630938.
4. Jędrzszak A., *Praca niepublikowana*, 2021.
5. Eurostat, *Waste generation and treatment*, <https://ec.europa.eu/eurostat/web/waste/data/database> [data dostępu: 14.04.2023].
6. ECN Data report 2022 – *Compost and digestate for a circular bioeconomy: Overview of Bio-waste Collection, Treatment & Markets Across Europe – European Compost*, <https://www.compostnetwork.info/wordpress/wp-content/uploads/ECN-rapport-2022.pdf> [data dostępu: 14.04.2023].
7. Hanc A., Novak P., Dvorak M., Habart J., Svehla P., *Composition and parameters of household bio-waste in four seasons*, Waste Management, 31, 2011, s. 1450-1460.
8. Lebersorger S., Schneider F., *Discussion on the methodology for determining food waste in household waste composition studies*, Waste Management, 31, 2011, s. 1924-1933.
9. Alessi A., Lopes ACP., Muller W., Gerke F., Robra S., Bockreis A., *Mechanical separation of impurities in biowaste: Comparison of four different pretreatment systems*, Waste Management, 106, 2020, s. 12-20.
10. Boldrin A., Christensen T.H., *Seasonal generation and composition of garden waste in Aarhus (Denmark)*, Waste Management, 30, 2010, s. 551-557.
11. Ward C., Litterick A., Stephen N., *Assessment of the potential for site and seasonal variations of composted materials across the UK. Final report: project ORG005*, WRAP, Banbury, UK 2005.
12. Ustawa z dnia 13 września 1996 r. O utrzymaniu czystości i porządku w gminach (Dz. U. 1996 Nr 132 poz. 622).
13. Accreditation certificate of testing laboratory No AB 772 is valid until 02.01.2027. PCA, Warszawa, 2022.
14. Szpadt R., Jędrzszak A., *Określenie metodyki badań składu sitowego, morfologicznego i chemicznego odpadów komunalnych*, Kamieniec Wrocławski, Zielona Góra 2006, s. 110.
15. Pietrzyk J., Rackiewicz I., Leoniewska-Gogola J., Pochwała M., *Wytyczne dla jednostek samorządu terytorialnego, dotyczące realizacji badań w zakresie analizy składu morfologicznego odpadów, właściwości fizycznych i chemicznych odpadów oraz weryfikacji wyników badań*, ATMOTERM S.A., Opole, Kraków, Warszawa 2018.
16. WRAP, Banbury, UK, *Household Food and Drink Waste in the UK 2009*, <https://wrap.org.uk/resources/report/household-food-and-drink-waste-uk-2009> [data dostępu: 12.04.2020].
17. Heaven S., Zhang Y., Arnold R., Paavola T., Vaz F., Cavinato C., *Valorisation of food waste to biogas Grant agreement no.: 241334 D2.1: Compositional analysis of food waste from study sites in geographically distinct regions of Europe*, <https://www.valorgas.soton.ac.uk/> [data dostępu: 12.04.2020].
18. *Special Report Combating Food Waste: an opportunity for the EU to improve the resource-efficiency of the food supply chain*, Publications Office of the European Union,

Luxembourg no 34, 2016, <https://op.europa.eu/webpub/eca/special-reports/foodwaste-34-2016/#chapter0> [data dostępu: 06.12.2016].

19. Ventour V., *The food we waste*, WRAP Material change for a better environment Food waste report, <https://wrap.s3.amazonaws.com/the-food-we-waste.pdf>, [data dostępu: 10.04.2020].

## **Analiza ilości i składu morfologicznego bioodpadów powstających w wybranych gminach w zachodniej Polsce**

### Streszczenie

Selektywnie zbierane bioodpadów jest wdrażane przez coraz więcej gmin w Polsce. Dane jakościowe i ilościowe dotyczące składu bioodpadów z gospodarstw domowych, w tym zawartości zanieczyszczeń, są niestety ograniczone. Obowiązujące cele w zakresie przygotowania odpadów komunalnych do ponownego użycia i recyklingu już dziś wymagają znacznego wzrostu poziomu selektywnego zbierania bioodpadów i ich przetwarzania zarówno przez kompostowanie, jak i fermentację. W praktyce wymaga to zwiększenia obecnego wskaźnika recyklingu bioodpadów z 19% masy wytworzonych odpadów komunalnych do ponad 30%.

W artykule przedstawiono przyjętą metodę prowadzenia badań oraz wyniki analizy składu bioodpadów z gospodarstw domowych segregowanych u źródła, pochodzących z 4 gmin wiejskich i z 4 miast, z dzielnic z zabudową jednorodzienną i wielorodzienną.

Stwierdzono, że bioodpady z gospodarstw domowych w badanym okresie to w większości odpady żywności (od 43,9 do 56,0%), w mniejszym procencie odpady ogrodowe (od 27,4 do 46,3%). Zgodnie z danymi pochodzącymi z innych krajów, w Polsce odpady „owoców i warzywne” stanowią główną część bioodpadów z gospodarstw domowych (od 40,0 do 53,8%). Udział „zanieczyszczeń” jest stosunkowo wysoki. Najbardziej zanieczyszczone są odpady zbierane w pojemnikach na terenie dzielnic miast z zabudową wielorodzienną (16,6%). Udział zanieczyszczeń w bioodpadach zbieranych w workach (tereny wiejskie i miast z zabudową jednorodzienną nie przekraczał 9%.

Słowa kluczowe: bioodpady, analiza składu morfologicznego, odpady ogrodowe, odpady żywności

## **Analysis of the amount and morphological composition of bio-waste generated in selected communes in western Poland**

### Abstract

Selectively collected bio-waste is being implemented by more and more municipalities in Poland. Qualitative and quantitative data on the composition of household bio-waste, including contaminant content, are unfortunately limited. The existing targets for preparing municipal waste for reuse and recycling already require a significant increase in the level of separate collection of bio-waste and its processing by both composting and digestion. In practice, this requires an increase in the current recycling rate of bio-waste from 19% of the weight of generated municipal waste to more than 30%.

This paper presents the method adopted to carry out investigations and the results of the analysis of the composition of bio-waste from households segregated at source, coming from 4 rural communes and 4 towns, from districts with single-family and multi-family buildings.

It was found that bio-waste from households during the study period was mostly food waste (from 43,9 to 56,0%), with a smaller percentage of garden waste (from 27,4 to 46,3%). According to data from other countries, in Poland "fruit and vegetable" waste represents the major part of household bio-waste (from 40,0 to 53,8%). The share of "contamination" is relatively high. The most contaminated waste is the waste collected in containers in urban districts with multi-family buildings (16,6%). The share of contaminants in bio-waste collected in bags (rural areas and cities with single-family houses) was less than 9%.

Keywords: bio-waste, morphological composition analysis, garden waste, food waste

## Możliwości wykorzystania żywej wełny odpadowej na terenie Polski – przypadek wełny górskiej

### 1. Zarys problemu

Przez wieki, w sposób cykliczny, owce dostarczały człowiekowi wełny na odzież oraz mleka na pożywienie. Dziś owce coraz częściej są hodowane także ze względu na świadczone przez nie usługi ekosystemowe [1]. W ciągu ostatnich 35 lat pogłowie owiec w Polsce zmniejszyło się ponad siedemnastokrotnie, a głównym celem ich hodowli stało się owcze i jagnięce mięso [2, 3]. Co roku jednak hodowca uzyskuje przeciętnie ok. 3 kg surowej wełny z każdej owcy. Według danych GUS [4] w 2021 roku w Polsce pozyskano ponad 884 Mg wełny niepranej, z czego skupowi podlegało tylko 140 Mg [5]. Trudno jednoznacznie ustalić, jaka jej część nie nadaje się do typowego przerobu włókienniczego. Przy założeniu, że połowa spośród owiec hodowanych w 2021 roku w województwach podgórskich, w tym w małopolskim (ok. 75 tys. sztuk), śląskim (14,7 tys. sztuk), podkarpackim (niecałe 13,8 tys. sztuk), dolnośląskim (ok. 11,7 tys. sztuk) i opolskim (ok. 2,6 tys. sztuk) [4] należy do ras owiec górskich, szacunkowo dostarczyły one około 180 Mg wełny. Owce hodowane w górach w ramach przystosowania do specyficznych, trudnych warunków środowiskowych wykształciły okrywą włosową złożoną z dwóch odmiennych rodzajów włosów: grubych i długich oraz cieńszych i krótszych [6-8].

Wymagania stawiane wełnie przez przemysł i konsumentów są coraz liczniejsze. Do najważniejszych cech klasyfikacyjnych wełny zalicza się średnią średnicę włókna, współczynnik jej zmienności, długość słupek (naturalnego pęczka wełny), wytrzymałość na zerwanie i miejsce zerwania pęczka, wydajność przędną i karbikowatość włókna (stopień pofałdowania), a także zawartość włókien o średnicy większej niż 30 mikronów odpowiedzialnych za efekt klucia i inne [9]. W przemyśle stosowane są standardy jakości wełny i towarzyszący im systemem oceny jakości włókna i przędz, co zminimalizowało ryzyko związane z użyciem surowca o zmiennych parametrach. Z punktu widzenia hodowców standardy te stały się barierą, która znacznie ogranicza przerób wielu rodzajów wełny w warunkach przemysłowych. Problem niskiego zapotrzebowania przemysłu na wełnę dotknął w ostatnich latach także wełen do tej pory ocenianych jako surowiec wysokiej klasy i coraz częściej wełną odpadową staje się każda wełna, której z różnych względów nie udaje się sprzedać. Brak zainteresowania ze strony przemysłu w pierwszej kolejności dotyczy jednak wełny grubej i niejednorodnej, charakterystycznej dla lokalnie

<sup>1</sup> kmendrek@ath.bielsko.pl, Katedra Inżynierii Materiałów, Wydział Inżynierii Materiałów Budownictwa i Środowiska, Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej, <https://ath.bielsko.pl/>.

<sup>2</sup> jbroda@ath.bielsko.pl, Katedra Inżynierii Materiałów, Wydział Inżynierii Materiałów Budownictwa i Środowiska, Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej, <https://ath.bielsko.pl/>.

<sup>3</sup> mrom@ath.bielsko.pl, Katedra Inżynierii Materiałów, Wydział Inżynierii Materiałów Budownictwa i Środowiska, Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej, <https://ath.bielsko.pl/>.

<sup>4</sup> ingvild.espelien@selbuspinneri.no, Selbu Spinneri, Klæbu, Norway, <https://www.selbuspinneri.no/>.

<sup>5</sup> kolyba@op.pl, Centrum Produktu Regionalnego w Koniakowie, <http://seroscypek.pl/>.

hodowanych, tradycyjnych ras owiec [10]. Do tej grupy należy wełna z owiec górskich, która już w momencie strzyży często staje się odpadem.

W myśl przepisów UE [11] wełna jest produktem ubocznym hodowli owiec. Została ona zaliczona do kategorii 3. produktów pochodzenia zwierzęcego w jednej grupie z m.in. krwią, łożyskiem, piórami, włosami, sierścią, skórą, futrem, rogami i surowym mlekiem pochodzącymi od zwierząt, które „nie wykazywały żadnych oznak choroby przenoszonej przez ten produkt na ludzi lub zwierzęta”, czyli do produktów o najniższym stopniu ryzyka biologicznego. Wełna określona została jako produkt, który nie jest wprowadzany do pasz ani stosowany w glebie na pastwiskach czy pod uprawami roślin paszowych a przeznaczony jest do „zastosowań technicznych”. Do obowiązków podmiotu, w którym wełna powstała jest niezwłoczne jej spakowanie, oznakowanie i transport wraz z odpowiednimi dokumentami handlowymi i sanitarnymi.

Na odmienne podejście do wełny przez prawodawstwo Unii Europejskiej i hodowców zwrócił uwagę autor Rajabinejad [12], który rozpatrując pozycję wełny sklasyfikował produkty hodowli zwierząt na kilka kategorii przyjmując punkt widzenia hodowcy, dla którego głównym kryterium oceny produktu jest generowany przez niego dochód. Według tego kryterium prócz pierwszego produktu wyróżnił on drugi produkt, produkt uboczny i odpad generujący koszty. W tej hierarchii wełna owiec górskich powinna zostać zaklasyfikowana jako odpad, ponieważ jej cena w skupie jest wielokrotnie niższa niż koszty jej pozyskania.

Czy wełna owiec górskich nadaje się do przerobu na towary rynkowe oraz czy przerób ten jest możliwy lokalnie czyli na terenie Polski? Jakie inherentne cechy wełny sprawiają, że nie znajduje ona odpowiedniej pozycji wśród surowców włókienniczych? A może problem tkwi w innych okolicznościach? Artykuł stanowi próbę odpowiedzi na postawione pytania oraz wskazania kierunków racjonalnego wykorzystania wełny, która niegdyś zapewniała hodowcom dobrobyt a dziś jest odpadem. Artykuł powstał jako efekt badań, analiz a także rozmów i wizyt przeprowadzonych w ramach międzynarodowych projektów Baltic Wool Cooperation 2.0 oraz „Woolume – Polish sheep wool for improved resource utilisation and value creation”. Projekt Woolume nastawiony jest na identyfikację surowca – wełny owiec górskich – oraz opracowanie sposobów jego zagospodarowania zgodnie z właściwościami i na potencjalnie najwyższym szczeblu przetwarzania. Celem projektu BWC 2.0 było utworzenie sieci współpracy przy przetwarzaniu różnych rodzajów lokalnie pozyskiwanej wełny w obrębie państw bałtyckich.

## **2. Potencjalne wykorzystanie wełny owiec górskich**

### **2.1. Możliwości wykorzystania odpadowej wełny w świetle literatury przedmiotu**

Włókna pochodzące z odpadów produkcyjnych jak też z rozwłókniania używanej odzieży znajdują zastosowanie jako wartościowy surowiec w przemyśle włókienniczym od ponad 200 lat. Wełna była i jest ceniona m.in. ze względu na sprężystość, higroskopijność, właściwości termoizolacyjne samego włókna i wyrobów, wysoką temperaturę zapłonu i samogaśnięcie, odporność na brudzenie [13]. Dziś jako zalety wełny wymienia się dodatkowo fakt, że jest surowcem odnawialnym i biodegradowalnym [14].

Ponowne zastosowanie wełny może się odbywać w tzw. otwartej pętli albo w zamkniętej pętli [15]. W pierwszym przypadku włókna trafiają samodzielnie lub jako domieszka do cyklu produkcji przędzy a następnie tkanin, dzianin i w konsekwencji odzieży czy

innych wyrobów konfekcjonowanych. Ten sposób wykorzystania wełny ma w Polsce bogatą historię. Lektura dokumentacji techniczno-technologicznej przędz zgrzebnych produkowanych w latach 70. i 80. XX wieku przez polskie przędzalnie wykazuje, że do produkcji przędz zgrzebnych wykorzystywano obok grubszej wełny krajowej i importowanej także różnorodne odpady produkcyjne (wełna ponowna), surowiec pochodzący z rozwłóknionych tekstyliów (wełna wtórna), okrywa włosowa z zabitych zwierząt (wełna skórna), wełna z odwłosiania skór owczych (wełna garbarska) oraz krótkie włókna pozyskiwane podczas przygotowania skór na kozuchy i futra (wełna futrzarska). W tym okresie włókna odpadowe stanowiły liczącą się alternatywę dla kosztownej, bo zwykle importowanej wełny ze strzyży, nazywanej czystą, żywą wełną.

Przetwórstwo w otwartej pętli oznacza wykorzystanie wełny odpadowej na takie wyroby, z których surowiec nie trafi powtórnie do przetwarzania. Praktycznie są to zazwyczaj włókniny i inne tekstylia do celów technicznych a także włókna w postaci ciętej czy sproszkowanej wykorzystywane do różnych celów. Obecnie dominuje drugi z wymienionych modeli zagospodarowania wełny odpadowej.

Szereg publikacji naukowych poświęcono zagospodarowaniu i wykorzystaniu odpadów wełnianych w sposób mniej lub bardziej konwencjonalny. Zestawienie różnych koncepcji zagospodarowania zbędnej wełny, nie zawsze nazywanej odpadową, można znaleźć w artykułach o charakterze przeglądowym [12, 16, 17].

Dla celów niniejszego opracowania celowe jest przedstawienie tylko tych rozwiązań, które dotyczą wełny pierwotnej pozyskiwanej ze strzyży żywych, ewentualnie martwych owiec.

Zagospodarowanie wełny w postaci włókien można sklasyfikować wg kryterium stopnia jej przetworzenia na trzy grupy: o niskim, średnim i wysokim stopniu przetworzenia. Niski stopień przetworzenia, tzn. bez prania i procesów włókienniczych, charakteryzuje wełniane repelenty i nawozy. Wełna w postaci luźnych niepranych włókien stosowana jest jako środek zabezpieczający sadzonki drzew przed sarnami i innymi jeleniowatymi w młodnikach i szkółkach leśnych [18, 19], a obecny na niej tłuszczopót o charakterystycznym zapachu stanowi główny czynnik odstrasżający zwierzęta. Pelet z ciętej owczej wełny jest oferowany jako środek chroniący uprawy ogrodnicze przed ślimakami, jednak jego skuteczność jest dyskusyjna [20]. Wiele publikacji wskazuje na skuteczność wełny jako nawozu [21, 22], bogatego głównie w azot [23-25] ale też poprawiającego strukturę gleby i regulującego jej wilgotność [26]. Wełna do celów nawozowych jest zazwyczaj cięta lub przekształcana w inny sposób z zachowaniem naturalnych zanieczyszczeń, które wzbogacają jej właściwości odżywcze [21]. Wełna może zostać wykorzystana w uprawie roślin także jako ściółka ograniczająca parowanie gleby i jej zarastanie niepożądanymi roślinami oraz minimalizująca wahania temperatury. W zastosowaniach tych wełna okazuje się relatywnie trwałym materiałem [27, 28].

Do wyrobów o średnim stopniu przetworzenia wełny można zaliczyć wszystkie struktury nie wymagające produkcji przędz ale wymagające procesu prania. Do tej kategorii mogą zostać zaklasyfikowane filce i włókniny a także włókna prane i cięte oraz półprodukty przędzenia czyli runo zgrzeblarkowe i taśma. Wełna w tej postaci wykorzystywana jest do celów technicznych ze względu na brak wartości estetycznej tych wyrobów. Półprodukty przędzenia stosowane są jako poręczna forma wełny np. w izolacjach i wypełnieniach. Tradycja wykorzystania filcu sięga czasów przedhistorycznych, wełna jest jedynym włóknem, które w określonych warunkach ulega spłśnieniu [29]

i jest paradoksem, że współcześnie filc został w dużej części wyparty przez igłowane włókniny z włókien syntetycznych. Zastosowanie filcu i włókien igłowanych jest podobne z tą różnicą, że filcowanie ma długą tradycję formowania form przestrzennych, Jako przykłady można przytoczyć obuwie – walonki, różnorodne nakrycia głowy, a współcześnie – pojemniki na rośliny [30]. Przygotowanie przestrzennych form igłowanych wydaje się bardziej skomplikowane. Zakres zastosowań płaskich włókien i filców jest bardzo szeroki i podobny. Wykorzystywane są do izolacji termicznych i akustycznych, jako ściółka w ogrodnictwie, jako materiał opakowaniowy, chłonny, tłumiący drgania itp. Szansą na masowe wykorzystanie paneli i mat wełnianych albo z dodatkiem wełny może być tzw. zielone budownictwo [31, 32], gdzie znajdują one zastosowanie głównie ze względu na dobre parametry termoizolacyjne i akustyczne [33-37]. Podobną rolę mogą pełnić w kabinach pojazdów [38]. Sudalai i Manoharan [39] testowali maty z odpadowej wełny owczej do izolacji katalizatorów w silnikach spalinowych uzyskując zadowalające wyniki. We wnętrzach mieszkalnych tekstylia wełniane dodatkowo regulują parametry mikroklimatu i pochłaniają zapachy [40]. Ciekawym przykładem wykorzystania lokalnej wełny do celów opakowaniowych jest projekt i wyroby marki Woola, a w tej kategorii włóknina zastępująca folię bąbelkową w kopertach [41]. Inną dziedziną zastosowań odpadowej wełny może być budownictwo ziemne. Geotekstylia przypominające kształtem elastyczne drabiny uformowane z meandrycznie ułożonych i powiązanych grubych sznurów z odpadów tekstylnych oraz włókien niskiej jakości stanowią dobre zabezpieczenie skarp i nasypów przed osuwaniem się gruntu a poprzez retencję wody i powolne dostarczanie roślinom składników pokarmowych przyspieszają ich wzrost [24, 42-44]. W konsekwencji szata roślinna w krótkim czasie przejmuje rolę spajania i kotwiczenia gruntu. Prowadzone były także eksperymenty z zastosowaniem ciętej wełny do wzmacniania bloczków budowlanych z materiału ziemnego [45, 46]. W literaturze opisano ponadto przykłady zastosowania włókien wełnianych do wzmacniania budowlanych struktur ziemnych [24, 42]. Tego typu wyroby noszą cechy kompozytów ze wzmocnieniem z włókien wełny.

Do grupy wyrobów, które wymagają najbardziej skomplikowanej i kosztownej obróbki wełny zaliczyć można tkaniny, dzianiny, przędziny i inne struktury włókiennicze, kompozyty z wełną a także wyroby wełnopochodne takie jak wełniane proszki i keratyna. Tradycyjnie przędze z grubych wełen wytwarzano systemem zgrzebnym, w którym strumień włókien – runo zgrzeblarkowe – podlegał pocienieniu w wyniku wzdłużnego podziału a nie rozciągania. Przędzalnie tego typu są w zaniku. Z przędz zgrzebnych wytwarzano w przeszłości tkaniny na okrycia wierzchnie i różnorodne pokrycia podłogowe. Obecnie do tych celów wykorzystywane są niemal wyłącznie przędze przędzone systemem czesankowym lub półczesnakowym z wełny merynosowej i włókien syntetycznych o średniej średnicy włókien ok. 20-30 mikrometrów. Wyroby z czesankowej przędzy merynosowej zaliczane są do produktów luksusowych, a konfekcja z włókien syntetycznych – zazwyczaj do kategorii fast fashion. Przędzenie, tkactwo, dziewiarstwo i techniki dywanowe to stosunkowo mało wydajne procesy będące tzw. wąskim gardłem w łańcuchu przetwarzania wełny. Są to też procesy relatywnie kosztowne. Wykorzystanie wełny o niestandardowych parametrach wymaga od personelu obsługującego maszyny dużego doświadczenia z różnorodnym surowcem włókienniczym albo wstępnych prób, co dodatkowo podraża proces i czyni go ryzykownym. Niezależnie od wskazanych



trudności podejmowane są badania właściwości struktur tkanych [47] czy tuftingowych [8] wykonanych z wełny odpadowej.

Wiele badań dotyczy wykorzystania odpadowej wełny jako wzmocnienia w kompozytach. Kompozyty te różnią się rodzajem wypełnienia i sposobem formownia. Zwykle podkreśla się niską masę właściwą oraz właściwości dźwięko- i termoizolacyjne tych materiałów, a jako dziedziny zastosowań wymienia się najczęściej budownictwo i wykończenie wnętrz [48-52]. Testowane jest również wzmacnianie włóknami wełny betonu [53-55].

Wełnę można rozpatrywać jako źródło białka – keratyny a nawet pojedynczych aminokwasów. Oczyszczoną wełnę poddaje się rozdrabnianiu w celu uzyskania proszku albo obróbce chemicznej. Takie produkty wełnopochodne mogłyby znaleźć zastosowanie m.in. w żywności funkcjonalnej, biomateriałach dla medycyny regeneracyjnej i estetycznej, jako składniki kosmetyków, biosorbenty, jako surowiec do produkcji membran, otoczek i hydrofilowych wykończeń włókien oraz składnik włókien kompozytowych [56-58]. Lebedyte i Sun [59] rozważają ponadto wytworzenie włókien z regenerowanej keratyny wełnianej.

Problem wełny, na którą brak jest popytu stał się zjawiskiem dość powszechnym, dotknął także wełen cienkich i został dostrzeżony nie tylko w Europie. W przypadku nadmiarowej wełny merynosowej metodą jej zagospodarowania jest rozszerzenie zakresu jej wykorzystania np. do celów technicznych czy innych, gdzie zastępuje ona inne surowce włókniste. Dla wełen charakteryzujących się gorszymi parametrami technologicznymi szansą staje się rosnąca świadomość ekologiczna i zwrot gospodarki w kierunku wykorzystania lokalnych surowców.

## **2.2. Charakterystyka wełny górskich owiec**

### **2.2.1. Materiał i metody badań**

Przedmiotem badań była wełna z owiec hodowanych w tradycyjny sposób czyli od maja do października wypasanych na stokach Beskidu Śląskiego i Beskidu Żywieckiego, w pozostałej części roku pasących się w Koniakowie oraz dokarmianych głównie sianem. Wełnę do analiz pobrano w trakcie strzyży zimowej. Pobrano w sumie 60 run z owiec podzielonych na 20 grup ze względu na wiek (1, 2, 4, 6, 8 lat) i odmianę (białe krótkowłniste, białe długowłniste, mieszane i barwne). Odmiany zostały wyodrębnione przez hodowcę na podstawie widocznych cech wełny takich jak kolor i jej długość. Oddzielnie zapakowane runa po przywiezieniu do laboratorium przez kilkanaście dni były aklimatyzowane po czym zważono je indywidualnie a następnie pobrano kosmyki wełny pochodzące z łopatek i boków zwierząt. Kosmyki pochodzące z 3 osobników z tej samej grupy łączono tworząc próbki średnie, z których pobierano próbki włókien do poszczególnych analiz. Rozkład długości włókien wyznaczono oddzielnie dla frakcji włókien zewnętrznej okrywy i oddzielnie dla włókien okrywy wewnętrznej kierując się zaleceniami normy [60]. Należy podkreślić, że chociaż podstawą podziału pęczków wełny na frakcje była długość włókien, wykazano, że długie włókna zewnętrzne charakteryzują się także znacznie większą średnicą. Średnice włókien wyznaczono wg normy [61]. W wybranych próbkach oszacowano zawartość włókien martwych stosując mikroskop i metodę ekspercką opracowaną w Norwegii na potrzeby tamtejszych hodowców owiec [62]. Ustalono średnie proporcje masy włókien zewnętrznych i wewnętrznych.

Dla wełny niepranej oznaczano zawartość metali ciężkich: kadmu, kobaltu, chromu, miedzi, ołowiu i cynku pod kątem jej przydatności do celów nawozowych. Próbki poddano mineralizacji mikrofalowej (Anton Paar Multiwave 3000) i analizie za pomocą spektrometrii mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP-MS), przy użyciu spektrometru Elan 6100 DRC-e ICP-MS (Perkin Elmer, Waltham, MA, USA).

### **2.2.2. Wyniki badań parametrów wełny górskiej**

Masa pojedynczego runa ze strzyży zimowej w przebadanej grupie owiec mieściła się w zakresie 980 do 2380 g ze średnią 1800 g. Nie zaobserwowano związku masy runa z wiekiem owiec ani grupą odmianową. Wyniki pomiarów długości włókien potwierdziły istnienie dwóch a w niektórych przypadkach 3 frakcji wełny. Średnia długość włókien zewnętrznych mieściła się w przedziale od 90 do 160 mm a długość najdłuższych pojedynczych włókien przekraczała nawet 190 mm. Najkrótsza okrywa włosowa charakteryzuje owce określone przez hodowcę jako białe krótkowelniste oraz owce barwne. Zakres średniej długości włókien wewnętrznych to 40 do 60 mm. Analiza wariancji wykazała, że zmienność średniej długości włókien wewnętrznych nie jest związana ani z wiekiem owiec ani z ich odmianą. Proporcja masy włókien wewnętrznych do włókien zewnętrznych wahała się w zakresie od 0,35 do 0,65. Zawartość włókien martwych w niektórych przypadkach osiągała nawet 20% [8].

Pomiar średnicy wełny potwierdził, że należy ona do wełen niejednorodnych ze średnią średnicą włókien wewnętrznych w przedziale 34-39 mikrometrów, a włókien zewnętrznych – w zakresie 63-73  $\mu\text{m}$ . Po oddzieleniu frakcji zewnętrznej, włókna wewnętrzne a więc właściwą wełnę, należy zaklasyfikować do wełen grubych, które stosowane są współcześnie do celów pozaodzieżowych.

Wyniki pomiaru zawartości metali ciężkich i ich porównanie z wynikami badań wełen innego pochodzenia pozwalają stwierdzić, że wełna owiec górskich nie stanowi zagrożenia dla gleby i jest bezpieczna do zastosowania na nawóz [25].

### **2.3. Zagospodarowanie wełny z górskich owiec**

Część praktyczna badań obejmowała próby technologiczne zmierzające do wykorzystania wełny owiec górskich na najwyższym możliwym poziomie wartości. Kluczowym procesem dla tak postawionego celu była segregacja surowca. W pierwszym etapie z surowej wełny wydzielono fragmenty run niezdatne do przerobu włókienniczego a więc obrzeża run czyli ich fragmenty pochodzące z głów, nóg i ogonów, włókna silnie zanieczyszczone moczem, odchodami, materiałem roślinnym i znacznikami, klastry włókien spilśniionych a także całe runa zawierające duże ilości widocznych gołym okiem włókien martwych. Ta partia wełny przeznaczona została na nawóz. Wełna nawozowa w postaci potnej (bez prania) została pocięta na krótkie odcinki przy użyciu prototypowej maszyny a następnie wykorzystana jako nawóz dozowany do gleby w różnych ilościach pod uprawy pszenicy odmiany zimowej, ziemniaków oraz pomidorów. Porównywano zarówno parametry kondycji roślin w trakcie ich wzrostu, jak i plony. W wyniku testów rok do roku wykazano, że wełna działa jako efektywny nawóz o przedłużonym działaniu [25]. W bieżącym sezonie prowadzone są próby polowe z ciętą wełną w formie peletu a także z wełną luźną użytą do ściółkowania truskawek.

Drugą część wełny z segregacji przeznaczono do przetwarzania technikami włókienniczymi. W tym celu włókna zostały wyprane, wysuszone i zgrzeblone w warunkach

przemysłowych a następnie przetworzone na filc i przędze w rodzinnej przędzalni Selbu Spinneri w Norwegii. Wykonano próby przędzenia na rdzeniu oraz techniką obrączkową. W wyniku prób przędzenia z wykorzystaniem przemysłowo uformowanego runa zgrzeblarkowego stwierdzono, że do przędzenia obrączkowego celowe jest dokonanie dodatkowej selekcji wełny. Kolejne testy przeprowadzono na niewielkiej partii wełny, w której wydzielono 3 kategorie run z zachowaniem podziału kolorystycznego:

1. ze znacznym udziałem włókien martwych – na filc,
2. z przewagą włókien długich okrywowych – na przędze rdzeniowe,
3. z najwyższą zawartością włókien cienkich – na przędze obrączkowe.

Każda porcja wełny została wyprana i zgrzeblona a następnie przetworzona zgodnie z przeznaczeniem w małej przędzalni Selbu Spinneri.

Próby filcowania przeprowadzono na małej maszynie płytowej. Uformowane runo zgrzeblarkowe układano krzyżowo warstwami na dolnej płycie maszyny, następnie wełnę zwilżono roztworem mydła i obciążono górną płytą. W wyniku rewersyjnego ruchu płyt względem siebie oraz działania środowiska zasadowego i podwyższonej temperatury uzyskano filc o dobrej spójności.

Część wełny z przewagą długich włókien zewnętrznych przeznaczono do przędzenia rdzeniowego. Technika ta polega na owijaniu runka zgrzeblarkowego wokół rdzenia z obcej przędzy, w tym przypadku odpadowej przędzy wełnianej. Uzyskano przędze o masie liniowej ok. 5 ktex i grubości ok. 8 mm.

Z ostatniej porcji wełny o najlepszych parametrach wyprodukowano przędzę obrączkową typu półczesankowego. Wykonano następujące operacje: zgrzeblenie z formowaniem taśmy, dwukrotne łączenie i rozciąganie taśm, przędzenie, skręcanie, przewijanie i parowa stabilizacja skrętu. Użyto maszyn firm Belfast Mini Mills (Kanada) i Ramella (Włochy) zaprojektowanych dla małych przędzalni. W wyniku kolejnych testów uzyskano przędze potrójne (trzynitkowe) o masie liniowej w zakresie 1050-1250 tex.

Oba rodzaje przędzy – rdzeniowa i obrączkowa – zostały wykorzystane w tkactwie i tuftingu. Wykazano, że przędza rdzeniowa nadaje się przede wszystkim do celów rękodzielniczych. Znaczna średnica bardzo ogranicza jej wykorzystanie na maszynach przemysłowych. Przędza obrączkowa mieści się w zakresie grubych przędz stosowanych w tkactwie, np. do wyrobu koców i pledów, oraz do wyrobu dywanów. Metodą tuftingu wytworzono z niej panele o różnych rodzajach i wysokościach okrywy, które poddawane są badaniom akustycznym. Dotychczasowe badania wykazały, że może to być obiecujący kierunek wykorzystania wełny owiec górskich [8]

Próby technologiczne udowodniły, że technicznie możliwe jest wykorzystanie wełny górskiej do celów tekstylnych, a końcowy produkt jest atrakcyjny ze względu na właściwości użytkowe. Jako cechy obniżające przydatność tekstylną tej wełny, obok niejednorodności grubości i długości wymieniana jest obecność włókien martwych oraz naturalny kolor. Są to cechy wpływające na jakość koloru wyrobów barwionych. Wełna górską charakteryzuje się zmiennością bieli, co uniemożliwia uzyskanie powtarzalnych wybarwień a włókna martwe przyjmują barwnik tylko w minimalnym stopniu dając na wyrobach efekt jasnych wtrąceń. Wełny ciemne natomiast mogą być barwione jedynie na ciemne odcienie.

Konsekwencją niejednorodności wełny owiec górskich ze względu na tak wiele cech jest konieczność jej fachowej segregacji poprzedzonej obrzeżaniem run, najlepiej w trakcie albo bezpośrednio po strzyży. Obrzeżenie polega na odrzuceniu fragmentów runa

pochodzących z nóg, głowy i karku, brzucha, ogona i okolic odbytu a więc na odrzuceniu wełny sztywnej, martwej oraz trwale zabarwionej moczem i fekaliami. Wełna owiec górskich wymaga segregacji ze względu na naturalny kolor, średnią długość i zawartość włókien martwych w poszczególnych runach, co z kolei wymaga od hodowcy odpowiednich kompetencji i czasu. Skutkiem segregacji jest podział całkowitej masy włókien na bardziej jednorodnie ale też mniejsze porcje.

### **3. Ocena realnej możliwości przetwarzania wełny górskiej – przemysł**

Realne możliwości przetwarzania jakiegokolwiek surowca bazują na jego inherentnych właściwościach jednak muszą znajdować oparcie w otoczeniu gospodarczym. Konieczne jest, aby istniały podmioty zainteresowane jego przetwarzaniem a przynajmniej dysponujące zapleczem technicznym umożliwiającym jego przetwórstwo w ramach usług. Analiza taka została wykonana w oparciu o istniejące strony www, rozmowy i kontakty osobiste oraz odzew na propozycję rejestracji na platformie internetowej projektu BWC 2.0 [63].

#### **3.1. Gromadzenie, skup wełny i powstawanie wełny odpadowej**

Stado, które dostarcza wełny do projektu liczy ok. 400 sztuk. W sezonie wypasowym dołączają do niego owce od innych okolicznych hodowców powiększając je o ok. 200 sztuk. Jak wykazały pomiary, przeciętnie w trakcie jednej strzyży z jednej owcy uzyskuje się ok. 1800 g wełny potnej, co w sezonie wypasowym w sumie daje partię o masie ok. 1000 kg wełny zmieszanej. Jest to zazwyczaj minimalna wymagana ilość wełny przyjmowana do prania przemysłowego. W przypadku mniejszych stad uzyskuje się od kilkunastu do kilkadziesiątu kg wełny potnej. Z analizy ofert na OLX wynika, że wełna jest oferowana w cenie poniżej 2 zł/kg a nawet oddawana za darmo. Oficjalna cena 1 kg wełny w 2021 roku wynosiła 1,4 zł. [5]. Punkty skupu wełny praktycznie nie istnieją. Procent wełny skupywanej z rynku od lat systematycznie maleje i dziś wynosi niecałe 16% całej produkowanej wełny [5]. Należy jednak pamiętać, że są to sumaryczne dane dla wełny produkowanej w Polsce i można przypuszczać, że dotyczą wełny o najlepszych parametrach. Co więc dzieje się z resztą surowca? Wełny owiec górskich jest za mało, aby ją przetworzyć a jednak za dużo, by nie generowała kłopotu z magazynowaniem czy wykorzystaniem w gospodarstwie. Koszt strzyży jednej owcy z uwzględnieniem pracy postrzygacza i pracowników pomocniczych oszacowano bardzo ostrożnie na ok 15 zł, przy czym kwota ta nie obejmuje kosztów obrzeżania i segregacji wełny. Porównując cenę wełny i koszt strzyży widocznym jest, że wełna generuje straty dla hodowcy. Konieczność jej spakowania, oznaczenia i transportu na legalne składowisko generuje dodatkowe koszty, którymi również obciążany jest hodowca owiec. W tej sytuacji wełna jest zagospodarowywana różnymi, nierzadko nielegalnymi metodami albo magazynowana w oczekiwaniu na lepszą koniunkturę. Tak więc brak punktów gromadzenia wełny stanowi pierwszą poważną barierę dla jej dalszego przetwarzania.

#### **3.2. Pranie wełny**

Z analizy wynika, że w Polsce działają 3 pralnie wełny: w Nowym Targu (woj. Małopolskie) [64], w Żaganiu (woj. Lubuskie) [65] oraz w Hucie Wałowskiej (woj. Mazowieckie) [66]. W zestawieniu z liczbą owiec hodowanych w Polsce jest to wartość imponująca. Dla porównania, w Norwegii gdzie hoduje się ok. 1 mln owiec (Statistic Sentralbyra, brak daty) i bardzo dobrze funkcjonuje system gromadzenia i sortowania

wełny [68-70], nie ma pralni. Wełna jest transportowana do prania w Wielkiej Brytanii. Szwecja z pogłowiec owiec ok. 350 tys. [71] dysponuje jedyną pralnią wełny potnej na Gotlandii.

Podczas prania wełna zostaje oczyszczona z tłuszczopotu i innych zanieczyszczeń a następnie często także uformowana w strumień włókien (runko zgrzeblarkowe albo taśma), który stanowi rodzaj półproduktu z wełny, ułatwia jej pakowanie, transport oraz stanowi wstęp do innych procesów technologicznych. W trakcie prania wełna górska traci ok 30% swojej początkowej masy [72]. Z szacowanych na wstępie opracowania 180 Mg wełny górskiej po praniu zostałyby ok 125 Mg. Wydaje się, że jest to ilość warta zaangażowania sił i środków. Wełna ta jest jednak rozproszona, należy do wielu hodowców, z których każdy ma zaledwie kilkadziesiąt do kilkuset kilogramów, co stanowi zbyt małą ilość do prania przemysłowego.

Wszystkie pralnie w Polsce oferują formowanie runa zgrzeblarkowego i barwienie wełny, dwie – także formowanie taśmy. Ponadto pralnia w Żaganii zajmuje się produkcją peletu nawozowego z wełny i mieszanin wełny z innymi produktami pochodnymi rolnictwa. Pralnia z województwa mazowieckiego impregnuje wełnę przeciwmolowo i antypalnie, co czyni ją bezpiecznym surowcem na materiały wykończenia i izolacji wnętrza. Z fragmentarycznych danych wynika, iż z usług polskich pralni korzystają hodowcy owiec z zagranicy, np. z Estonii. Na tej podstawie można stwierdzić, że jest to dość silne ogniwo w łańcuchu przetwarzania wełny w Polsce.

### 3.3. Techniki tekstylne

Ustalenie, które z zakładów włókienniczych przetwarzają albo są skłonne przetwarzać wełnę górską jest trudne. Dwie spośród wymienionych pralni mają w ofercie sprzedaży także różnego rodzaju włókniny [65] i maty termoizolacyjne [64] jednak przynajmniej częściowo wyroby te są wytwarzane z wełen cienkich, przykładem jest włóknina do igłowania [65]. Zasadniczo producenci włókien igłowanych nie byli przedmiotem zainteresowania w ramach BWC 2.0 ponieważ technika igłowania umożliwia wykorzystanie szerokiej gamy surowców włókienniczych, w tym poprodukcyjnych i pokonsumpcyjnych, o różnych parametrach. Ponadto włókniny igłowane reprezentują model przetwarzania w otwartej pętli. Efektem wyszukiwania w intryencie wg hasła *włókniny igłowane producent* było 17 pozycji, wśród których są duże zakłady produkujące szeroką gamę włókien o różnorodnych parametrach, właściwościach i przeznaczeniu, jak i niewielkie firmy produkujące włókniny do jednego specjalistycznego celu. Wyniki te są jednak niepełne gdyż wielu producentów układa swoją ofertę wg kryterium przeznaczenia a nie techniki wytwarzania. W wyniku wyszukiwania wg słów kluczowych *włókniny przesywane producent* uzyskano 10 pozycji, z których 4 znalazły się już pośród producentów włókien igłowanych. Wyszukiwanie producentów włókien z wełny owczej prowadzi głównie do podmiotów sprzedających włókniny dla ogrodnictwa.

Spośród 5 wyszukanych przedsiębiorstw tylko jedna [73] deklaruje, że jest przedsiębiorstwem wełny i oferuje przędze z Podhala czyli z wełny owiec górskich. Jest to prawdopodobnie jedyna w Polsce przedsiębiorstwa zgrzebna, która produkuje włóczki co celów dziewiarskich i rękodzielniczych. Pozostałe przedsiębiorstwa wykorzystują surowiec standaryzowany i nie są zainteresowane wełną górską. Przędza to kluczowy półprodukt dla kolejnych technik włókienniczych czyli tkactwa, dziewiarstwa czy technik dywanowych. Kilka zakładów produkuje tekstylia z wełny, jednak ze względu na brak podaży przędzy z owiec górskich

oraz jej specyficzne cechy, wykorzystuje przeważnie surowiec ogólnodostępny, o standardowych cechach. Wełna jest jedynym surowcem włókienniczym z którego powstają wyroby filcowane, jednak ich producenci, podobnie jak przędzalnie, zainteresowani są włóknami cienkimi o powtarzalnych parametrach, które łatwiej ulegają spłśnieniu dając jednorodne struktury włókniste. W Polsce działa jeden z nielicznych na świecie producentów filcowych stożków i kapeluszy [74], który jednak nie wykorzystuje lokalnej wełny.

#### **4. Podsumowanie**

Analiza parametrów jakościowych oraz próby technologiczne wykazały, że wełna owiec górskich może być przetwarzania na wartościowe wyroby różnego rodzaju, w tym tekstylia z wyłączeniem tkanin i dzianin odzieżowych. Warunkiem jest sortowanie, które stanowi ogniwo krytyczne dla możliwości dalszego wykorzystania tej wełny w sposób racjonalny tj. na grupy wyrobów o różnym stopniu przetworzenia surowca włóknistego. Bariera pomiędzy producentami wełny a przemysłem jest brak punktów zbiórki, w których następowałoby gromadzenie wełny od hodowców, jej ewentualne segregowanie i łączenie we względnie jednorodne jakościowo frakcje o odpowiednio dużej masie.

Analiza możliwości przemysłu w Polsce wskazuje na istnienie kluczowego ogniwa łańcucha jej przetwarzania w otwartej pętli i na wysokim poziomie przetwarzania czyli pralni wełny. Wełna może być też z powodzeniem przerabiana na niskim poziomie – na nawozy i średnim poziomie przetwarzania czyli na włókniny techniczne.

Jako słabe i krytyczne ogniwo łańcucha przetwarzania wełny na pozostałe tekstylia należy wskazać przędzenie, które z powodzeniem realizowane jest na lokalną skalę w prawdopodobnie jedynej przędzalni zgrzebnej wytwarzającej przędze dziewiarskie dla rękodzielnictwa. Z punktu widzenia producentów tkanin, dzianin czy dywanów i mat dla celów wnętrzarskich i ewentualnie odzieżowych, prócz technologicznych parametrów przędz, bardzo istotne są cechy wełny związane z kolorystyką wyrobów – powtarzalnością i równomiernością wybarwień, których wełna górska nie gwarantuje.

Podsumowując, jako przyczynę bardzo słabego wykorzystania wełny z górskich owiec wskazać należy splot różnych okoliczności. Niewystarczająca sumaryczna ilość surowca i jego rozproszenie sprawiają, że wełna górska jest nieatrakcyjna dla wielkoskalowego przemysłu włókienniczego, a z powodu zmienności i niejednorodności surowca pod względem cech geometrycznych i koloru, jest surowcem ryzykownym także dla małych przedsiębiorstw. Pomiedzy środowiskiem producentów wełny i przemysłem istnieje poważna luka w postaci braku segregacji wełny potnej oraz braku punktów jej gromadzenia. Włókno to, traktowane jako bezwartościowy odpad mogłoby stanowić atrakcyjny surowiec nawozowy jednak praktycznie obciążone jest wysokimi kosztami jego pozyskania, co czyni je drogim surowcem dla producentów wyrobów niskiego szczebla przetwarzania. Nawet pobieżny bilans kosztów wskazuje na to, że wełna, niezależnie od jej jakości technologicznej, pozostaje surowcem dość drogim. Obecnie koszty te ponoszone są wyłącznie przez hodowców. Dodatkowe zabiegi wokół wełny, które mogłyby podnieść jej wartość, są więc postrzegane przez hodowców owiec jako nieopłacalne.

W przemyśle widoczne są coraz większe braki fachowej kadry włókienniczej. W wielu zakładach głównym technologiemi jest osoba, która zyskała wykształcenie i praktykę w zawodzie jeszcze przed upadkiem przemysłu włókienniczego na przełomie lat 80. i 90. XX wieku. Ludzie ci przechodzą kolejno na emerytury a wraz z nimi

przemysł traci wiedzę i umiejętności pracy z różnymi surowcami. Włókiennicze szkolnictwo zawodowe, techniczne i wyższe praktycznie zaniknęło. Przerób wełny wymaga doświadczenia lub gotowości do eksperymentów, na które nie stać małych firm.

Wełna niektórym kojarzy się z cierpieniem zwierząt. Jest ona oczywiście związana z hodowlą owiec na mięso czy mleko i nie jest włóknem „wegańskim” jednak warunki życia górskich owiec są nieporównanie lepsze niż warunki życia innych zwierząt hodowlanych. Owce większość czasu spędzają na naturalnych pastwiskach, strzeżone przed atakami drapieżników przez pasterzy i ich psy. Zdarza się, że wełna jest określana jako włókno nieekologiczne bo generujące znaczny ślad węglowy, który trudno jest jednoznacznie podzielić pomiędzy różne produkty owcze. Dyskusja na ten temat jest w toku [74].

Kolejnym czynnikiem wartym odnotowania są mody, trendy i lansowane postawy. Dopóki bycie modnym oznacza noszenie i używanie przedmiotów, które odpowiadają krótkotrwałym wzorcom estetycznym, dominowała będzie szybka konsumpcja tanich wyrobów masowych. Upowszechnienie postawy dbałości o surowce i zasoby Ziemi, w konsekwencji unikanie częstych zmian odzieży i tekstyliów w swoim otoczeniu, dokonywanie zakupów z namysłem i refleksją nad ich długotrwałymi konsekwencjami stanowi szansę dla wełny, także tej o niestandardowych parametrach i pozyskiwanej w nieprzemysłowych ilościach. Tylko świadomy konsument jest skłonny zapłacić odpowiednio dużo za wyroby, które zostały wytworzone w sposób etyczny, z poszanowaniem zasobów środowiska. Wzrost poziomu wiedzy nt. walorów użytkowych i środowiskowych wełny wymaga edukacji. Być może wełna z owiec górskich zyska na wartości przy okazji nowej kampanii reklamowej Międzynarodowego Sekretariatu Wełny z Australii, który w latach 60. XX wieku wypromował znak Woolmark a dziś nawołuje *Noś wełnę, nie benzynę* [75].

## Literatura

1. Molik E., Ślezińska-Iwanicz R., Nahajło K., *Wypas wielkoobszarowy owiec jako przykład wielowiekowego gospodarowania metodami rozwoju zrównoważonego na terenie Beskidu Śląskiego i Żywieckiego*, Wiadomości Zootechniczne, 1, 2018, s. 132-137.
2. Kawęcka A., Sikora J., *Chów i hodowla owiec i kóz z uwzględnieniem ras rodzimych*, Centrum Doradztwa Rolniczego w Brwinowie, Brwinów, 2022, [https://www.cdr.gov.pl/images/Brwinow/wydawnictwa/2022/Chow\\_hodowla\\_owiec\\_koz.pdf](https://www.cdr.gov.pl/images/Brwinow/wydawnictwa/2022/Chow_hodowla_owiec_koz.pdf) [data dostępu: 1.06.2023].
3. Niżnikowski R., Rokicki T., Łaba S., Krajewski K., *Sytuacja strategiczna sektora owczarskiego w Polsce – uwarunkowania hodowlane, rynkowe i ekonomiczne*, Przegląd Hodowlany, 4, 2017, s. 1-6.
4. GUS, Fizyczne rozmiary produkcji zwierzęcej w Polsce w 2021 roku, tablice w formacie XLSX, 2022, <https://stat.gov.pl/obszary-tematyczne/rolnictwo-lesnictwo/produkcja-zwierzeza-zwierzeza-gospodarskie/fizyczne-rozmiary-produkcji-zwierzecej-w-2021-r-2,8.html> [data dostępu: 1.06.2023].
5. GUS, Rocznik statystyczny Rzeczypospolitej Polskiej, Warszawa: Główny Urząd Statystyczny, 2022.
6. Kawęcka A., Kosiek A., *Ocena wybranych cech wełny polskiej owcy górskiej odmiany barwnej*, Roczniki Naukowe Zootechniki, 37(1), 2010, s. 33-40.
7. Kawęcka A., Kosiek A., Sikora J., *Characteristics of Wool from Podhale Zackel Sheep*, Acta Scientiarum Polonorum Zootechnica, 11(1), 2012, s. 35-40.

8. Kobiela-Mendrek K., Bączek M., Broda J., Rom M., Espelien I., Klepp I., *Acoustic Performance of Sound Absorbing Materials Produced from Wool of Local Mountain Sheep*, *Materials*, 15, 2022, 3139.
9. Holman B., Malau-Aduli A., *A Review of Sheep Wool Quality Traits*, *Annual Review & Research in Biology*, 2, 2012, s. 1-14.
10. Haugrønning V., Broda J., Svorkmo Espelien I., Grimstad Klepp I., Kobiela-Mendrek K., Rom M., Schytte Sigaard A., Skårdal Tobiasson T., *Upping the WOOLUME: Waste Prevention Based on Optimal Use of Materials*, [w] Grimstad Klepp I., Skårdal Tobiasson T (red.), *Local, Slow and Sustainable Fashion*, Palgrave Macmillan, 2022.
11. Rozporządzenie parlamentu europejskiego i rady (WE) nr 1069/2009 z dnia 21 października 2009 r. określające przepisy sanitarne dotyczące produktów ubocznych pochodzenia zwierzęcego, nieprzeznaczonych do spożycia przez ludzi, i uchylające rozporządzenie (WE) nr 1774/2002 (rozporządzenie o produktach ubocznych pochodzenia zwierzęcego), <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/PDF/?uri=CELEX:32009R1069&from=PL> [dostęp 1.06.2023].
12. Rajabinejad H., Buciscanu I.I., Maier S.S., *Current Approaches for Raw Wool Waste Management and Unconventional Valorisation: A Review*, *Environmental Engineering and Management Journal*, 18, 7, 2018, s. 1439-1456.
13. Grycewicz H., Staniszki O., *Wełna*, Warszawa, Państwowe Wydawnictwa Rolnicze i Leśne, 1959.
14. Sheep Sustainability Framework, Annual Report 2023, Sheep Producers Australia, Wool Producers Australia, 2023, [https://www.sheepsustainabilityframework.com.au/globalassets/sheep-sustainability/sheep\\_sustainability\\_2023\\_web-10may2023.pdf](https://www.sheepsustainabilityframework.com.au/globalassets/sheep-sustainability/sheep_sustainability_2023_web-10may2023.pdf) [data dostępu: 26.06.2023]
15. Russel S., Swan P., Trebowicz M., Ireland A., *Review of Wool Recycling and Reuse*, [w] Fangueiro R., Rana S. (red.), *Natural Fibres: Advances in Science and Technology Towards Industrial Applications*, RILEM Bookseries, 12., Springer, Dordrecht, 2016.
16. Schytte Sigaard A., Løvbak Berg L., Grimstad Klepp I., *WOOLUME: Potential new products from vacant wool. SIFO-REPORT*, Consumption Research Norway (SIFO), 2021, <https://oda.oslomet.no/oda-xmlui/handle/11250/2839326> [data dostępu: 27.06.2023]
17. Løvbak Berg L., Grimstad Klepp I., Schytte Sigaard A., Broda J., Rom M., Kobiela-Mendrek K., *Reducing Plastic in Consumer Goods: Opportunities for Coarser Wool*, *Fibers*, 11, 2, 2023, 15.
18. Borys B., *Wełna owcza do lasu?*, *Wiadomości Zootechniczne R.L.*, 1, 2012, s. 45-47.
19. Bernacka H., Święcicka N., Naworska N., *Application of sheep wool in preventing damage caused by deer in young forest plantations*, *Acta Scientiarum Polonorum Zootechnica*, 14, 4, 2015, s. 5-14.
20. *8 Common but Questionable Slug Repellents*, <https://www.envii.co.uk/garden-blog-post/common-questionable-slug-repellents/>. [data dostępu: 30.05.2023].
21. Petek B., Marinšek Logar R., *Management of waste sheep wool as valuable organic substrate in European Union countries*, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 23, 1, 2021, s. 44-54.
22. Sharma S.C., Sahoo A., Chand R., *Potential use of waste wool in agriculture: an overview*, *Indian Journal of Small Ruminants*, 25, 1, 2019, s. 1-12.
23. Anne B., *The Nitrogen Cycle: Processes, Players, and Human Impact*, *Nature Education Knowledge*, 3, 2010, s. 1-9.
24. Broda J., Gawłowski A., *Influence of Sheep Wool on Slope Greening*, *Journal of Natural Fibres*, 17(10), 2018, s. 1-13.
25. Broda J., Gawłowski A., Rom M., Kobiela-Mendrek K., *Utilisation of waste wool from mountain sheep as fertiliser in winter wheat cultivation*, *Journal of Natural Fibres*, 20, 2, 2023.



26. Kadam V., Meena L.R., Singh S., Shakyawar D.B., Naqvi S.M.K., *Utilization of coarse wool in agriculture for soil moisture conservation*, Indian Journal of Small Ruminants, 20(2), 2014, s. 83-88.
27. Bijalwan P., Singh S., *Effect of Mulching on Crop Production Under Rainfed Conditions: A Review*, International Journal of Chemical Studies, 34, 3, 2020, s. 188-97.
28. Jungić D., Turk P., Benko B., *Moisture Regime in Hortisol and Lettuce Yield Under Different Mulching Conditions*, Journal of Central European Agriculture, 21, (2), 2020, s. 354-365.
29. Asm R., Shakyawar D., Kumar A., Pareek P., Temani P., *Feltability of coarse wool and its application as technical felt*, Indian Journal of Fibre and Textile Research, 38, 4, 2013, s. 395-399.
30. *Wool Felted Flower Pots*, <https://thedowncomforterstore.com/scandinavian-home-decor/wool-felted-flower-pots/> [data dostępu: 13 06 2023].
31. Parlato M.C., Porto S.M., *Organized Framework of Main Possible Applications of Sheep Wool*, Sustainability, 12, 2020, 761.
32. Parlato M.C., Porto S.M., Valenti F., *Assessment of Sheep Wool Waste as New Resource for Green Building Elements*, Building and Environment, 225, 2022, 109596.
33. Ghermezgoli Z.M., Moezzi M., Yekrang J., Rafat S.A., Soltani P., Barez F., *Sound absorption and thermal insulation characteristics of fabrics made of pure and crossbred sheep waste wool*, Journal of Building Engineering, 35, 2021, 102060.
34. Ballagh K.O., *Acoustical properties of wool*, Applied Acoustics, 48, 1996, s. 101-120.
35. Asdrubali F., Schiavoni S., Horoshenko K.V., *A Review of Sustainable Materials for Acoustic Applications*, Building Acoustics, 19(4), 2012, s. 283-312.
36. *Isolena – 7 Myths about sheep's wool insulation*, <https://www.isolena.com/> [data dostępu: 13 06 2023].
37. Patnaik A., Mvubu M., Muniyasamy S., Botha A., Anandjiwala R., *Thermal and sound insulation materials from waste wool and recycled polyester fibers and their biodegradation studies*, Energy and Buildings, 92(1), 2015, s. 161-169.
38. Cai Z., Al Faruque M.A., Kiziltas A., Mielewski D., Naebe M., *Sustainable Lightweight Insulation Materials from*, Materials, 14(5), 2021, 1241.
39. Sudalai P., Manoharan M., *Experimental study on affordable thermal insulation of exhaust manifolds using modified sheep wool waste*, Materials Today: Proceedings, 2023, <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2214785323021326>.
40. Hegyi A., Bulacu C.S.H., Lazarescu A.-V., Meişă V., Petrică V., Sandu M., *Improving Indoor Air Quality by Using Sheep Wool Thermal Insulation*, Materials, 14, 2021, 2443.
41. *Woola*, <https://www.woola.io/> [data dostępu: 13 06 2023].
42. Broda J., Mitka A., Gawłowski A., *Greening of road slope reinforced with wool fibres*, Materials Today: Proceedings, 31(2), 2020, s. 280-285.
43. Broda J., Andrzej Gawłowski A., Przybyło S., Binias D., Rom M., Grzybowska-Pietras J., Ryszard R., *Innovative wool geotextiles designed for erosion protection*, Journal of Industrial Textiles, 48(3), 2017, s. 599-611.
44. Marczak D., Lejcuś K., Jakub M., *Characteristics of biodegradable textiles used in environmental engineering: A comprehensive review*, Journal of Cleaner Production, 268, 2020, s. 122-129.
45. Galán-Marín C., Rivera-Gómez C., Petric-Gray J., *Effect of Animal Fibres Reinforcement on Stabilized Earth Mechanical Properties*, Journal of Biobased Materials and Bioenergy, 4(2), 2010, s. 121-128.
46. Fenu A.F.L., Meloni P., *Effect of reinforcing wool fibres on fracture and energy absorption properties of an earthen material*, Construction and Building Materials, 27(1), 2012, s. 66-72.

47. Ghermezgoli Z.M., Moezzi M., Yekrang J., Rafat S.A., Soltani P., Barez F., *Sound absorption and thermal insulation characteristics of fabrics made of pure and crossbred sheep waste wool*, Journal of Building Engineering, 35, 2021, 102060.
48. Guna V.K., Reddy N., Ilangovan M., *Engineering Sustainable Waste Wool Biocomposites with High Flame Resistance and Noise Insulation for Green Building and Automotive Applications*, Journal of Natural Fibers, 18(11), 2021, s. 1871-1881.
49. Nassef M., Elbasyoni A.M., Badr A.A., Alnahrawy A., Hassanin A.H., *Manufacturing and utilization of novel sustainable composites using pulled wool fibers waste from leather tanneries: Mechanical, physical, and dynamic characterization*, Journal of Industrial Textiles, 51(4), 2022, s. 5708-5727.
50. Rubino C., Bonet-Aracil M., Gisbert J., Liuzzi S., Stefanizzi P., Cantò M., Martellotta F., *Composite Eco-Friendly Sound Absorbing Materials Made of Recycled Textile Waste and Biopolymers*, Materials, 12(23), 2019, 4020.
51. Kunal S., Subhankar M. Pintu P., *Applications of wool composites for construction*, [w] Sabu T., Seiko J. (red.), *Wool Fiber Reinforced Polymer Composites*, Woodhead Publishing, 2022, s. 407-423.
52. Urdanpilleta M., Leceta I., Guerrero P., De la Caba K., *Sustainable Sheep Wool/Soy Protein Biocomposites for Sound Absorption*, Polymers, 14, 2022, 5231.
53. Alyousef R., Aldossari K., Ibrahim O. A., Al Jabr H. M., Alabduljabbar H., Abdeliazim M., Siddika A., *Effect of Sheep Wool Fiber on Fresh and Hardened Properties of Fiber Reinforced Concrete*, International Journal of Civil Engineering and Technology, 10(5), 2019, s. 190-199.
54. Józwiak-Niedźwiedzka D, Fantilli A.P., *Wool-Reinforced Cement Based Composites*, Materials, 13(16), 2020, 3590.
55. Alyousef R., Mohammadhosseini H., Ebid A., Alabduljabbar H., *An Integrated Approach to Using Sheep Wool as a Fibrous Material for Enhancing Strength and Transport Properties of Concrete Composites*, Materials, 222, 15, 5, 2022, 1638.
56. Zhang C., Xia L., Zhang, J., *Utilization of waste wool fibers for fabrication of wool powders and keratin: a review*, Journal Leather Science Engineering 2, 15, 2020, s. 15.
57. Giteru S., Ramsey D., Hou Y., Cong L., Mohan A., Bekhit A., *Wool keratin as a novel alternative protein: A comprehensive review of extraction, purification, nutrition, safety, and food applications*, Comprehensive Reviews in Food Science, 22(7), 2023.
58. Goyal S., Dotter M., Diestelhorst E., Storck J.L., Ehrmann A., Mahltig B., *Extraction of keratin from wool and its use as biopolymer in film formation and in electrospinning for composite material processing*, Journal of Engineered Fibers and Fabrics, 17, 2022.
59. Lebedyte M., Sun D., *A review: Can waste wool keratin be regenerated as a novel textile fibre via the reduction method?*, The Journal of The Textile Institute, 13(8), 2021, s. 1750-1766.
60. ISO 6989: 2000 Włókna tekstylne – Wyznaczanie długości i rozkładu długości włókien odcinkowych (metoda pomiaru pojedynczych włókien).
61. PN-EN ISO 137:2016-04 Wełna – Wyznaczanie średnicy włókien – Metoda mikroskopu projekcyjnego (wer. ang).
62. Ullkvalitet, <https://www.nsg.no/ullkvalitet/> [data dostępu: 26 06 2023].
63. Baltic Wool Business, <https://balticwoolbusiness.com/> [data dostępu: 25.06.2023].
64. FIC-POL, <http://www.ficpol.pl/s2-welna-owcza.html> [data dostępu: 25.06. 2023].
65. Poltops, strona główna, <https://www.poltops.pl/> [data dostępu: 25.06. 2023].
66. Wełnomark, Ireneusz Markiewicz, <http://www.welnomark.pl/> [ data dostępu: 26.06.2023]
67. Statistic Sentralbyra, <https://www.ssb.no/en/jord-skog-jakt-og-fiskeri/jordbruk/statistikk/husdyrhald> [data dostępu: 26.06.2023].

68. *KRUS final report: Enhancing local value chains in Norway* Forbruksforskningstutttet SIFO, OsloMet, 2019, <https://oda.oslomet.no/oda-xmlui/handle/20.500.12199/2906> [data dostępu: 26.06.2023].
69. Norilia, <https://www.norilia.com/feature-articles/norwegian-wool-a-long-history-with-a-bright-future> [data dostępu: 25.06. 2023].
70. Facts About Norwegian Wool, <https://www.nor-wool.com/facts-about-norwegian-wool/> [data dostępu: 25.06.2023].
71. Eurostat, Data browser, EC data browser, 9 czerwiec 2023, <https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/TAG00017/default/table?lang=en> [data dostępu: 25.06. 2023].
72. Vujasinović E., Tarbuk A., Pušić T., Dekanić T., *Bio-Innovative Pretreatment of Coarse Wool Fibers*, *Processes*, 11, 103, 2023.
73. Przędzalnia Wełny Lama Bis, <https://www.welniany.sklep.pl/> [data dostępu: 25.06.2023].
74. Peri P.L., Rosas Y.M., Ladd B., Díaz-Delgado R, Martínez Pastur G., *Carbon Footprint of Lamb and Wool Production at Farm Gate and the Regional Scale in Southern Patagonia*. *Sustainability*, 12(8), 2020, 3077.
75. Polkap, <https://www.polkap.pl/> [ data dostępu: 26.07.2023].
76. *Wear wool, not fossil fuel*, The Woolmark Company, <https://www.woolmark.com/environment/wear-wool/> [data dostępu: 26.06.2023].

## Możliwości wykorzystania żywej wełny odpadowej na terenie Polski – przypadek wełny górskiej

### Streszczenie

W porównaniu do stanu z połowy lat 80. XX wieku pogłowie owiec w Polsce spadło ponad 17-krotnie jednak nadal jest to ponad 200 tysięcy sztuk. Pełnią one szczególną rolę na terenach trudnych rolniczo, zwłaszcza w górach, gdzie zabezpieczają bioróżnorodność szaty roślinnej, traktowane są jako integralny element krajobrazu i kultury górali a także dostarczają produktów owezych, spośród których szczególnie cenione jest mleko na sery. Drugim produktem owezym jeszcze w latach 80-tych XX wieku była wełna, która dziś utraciła swoją pozycję na rzecz mięsa. Profil mleczno-mięsny oraz warunki i model hodowli uniemożliwiają zadbanie o jakość pozyskiwanej wełny. Tymczasem raz lub dwa razy w ciągu roku, w trakcie strzyży, która stanowi element dobrostanu zwierząt, hodowcy uzyskują wełnę, która ma znikomą wartość rynkową, a która wymaga zagospodarowania zgodnie z prawem Unii Europejskiej, co stanowi dla nich dodatkowe obciążenie finansowe. Celem pracy jest przegląd potencjalnych możliwości przetwarzania wełny górskich owiec na podstawie literatury przedmiotu, a także wskazanie realnych metod jej przetwarzania na podstawie wyników analiz, rozmów, obserwacji oraz prób technologicznych przeprowadzonych w ramach dwóch międzynarodowych projektów: Baltic Wool Cooperation 2,0 i „Woolume – Polish sheep wool for improved resource utilisation and value creation. W pracy omówiono przyczyny, dla których wełna owiec górskich traktowana jest jako odpad, zaprezentowano wyniki przeglądu literatury pod kątem potencjalnego jej zagospodarowania i podniesienia jej wartości rynkowej jak również wyniki badań podstawowych parametrów technologicznych wełny owiec górskich i wyniki badań prób technologicznych z jej wykorzystaniem. Udowodniono tym samym techniczne możliwości jej przetwarzania na różne produkty. Ponadto przeanalizowano realne możliwości przerobu wełny na tekstylia i nawóz z wykorzystaniem krajowego zaplecza przemysłowego. Wskazano mocne i słabe punkty w łańcuchu wartości wełny.

Słowa kluczowe: wełna, nawóz, tekstylia, przemysł

## The potential use of waste new wool in Poland – the case of mountain wool

### Abstract

Compared to the mid-1980s, the sheep population in Poland has fallen more than 17-fold, but it is still over 200 000 head. They play a special role in areas that are difficult to farm, especially in the mountains, where they safeguard the biodiversity of the vegetation, are an integral part of the landscape and the culture of the highlanders, and also provide sheep products, among which milk for cheese is particularly prized. The second sheep product until the 1980s was wool, which has lost its position to meat today. The milk and meat profile and the conditions and model of breeding make it impossible to take care of the quality of the wool.

Meanwhile, once or twice a year, during shearing, the element of animal welfare, breeders obtain wool which has little market value and which needs to be managed by European Union law. It represents an additional financial burden for breeders. This paper aims to review the potential processing possibilities of mountain sheep's wool based on the literature on the subject, as well as to identify viable processing methods based on the results of analyses, interviews, observations and technological trials carried out in the framework of two international projects: Baltic Wool Cooperation 2.0 and "Woolume – Polish sheep wool for improved resource utilisation and value creation". The paper discusses the reasons why mountain sheep's wool is treated as waste, presents the results of a literature review on its potential management and increasing its market value, as well as the results of research into the basic technological parameters of mountain sheep's wool and the results of technological trials using it. The technical possibilities of processing the wool into various products are thus demonstrated. In addition, the feasibility of processing wool into textiles and fertiliser using the domestic industrial base was analysed. Strengths and weaknesses in the wool value chain were identified.

Keywords: wool, fertiliser, textiles, industry

## Modyfikowane fotokatalizatory heterogeniczne do usuwania pozostałości farmaceutyków

### 1. Wprowadzenie

W ciągu ostatnich kilku dekad gospodarka odpadami farmaceutycznymi stała się jednym z głównych problemów środowiskowych. Do źródeł zanieczyszczenia środowiska farmaceutykami zalicza się niewłaściwą utylizację leków, niecałkowicie oczyszczone ścieki z dużych gospodarstw zajmujących się hodowlą zwierząt, ścieki ze szpitali, z zakładów przemysłu farmaceutycznego oraz ścieki komunalne. W tej grupie zanieczyszczeń znajdują się antybiotyki (w leczeniu szpitalnym najczęściej stosowane karbapenemy, cefalospory 3 i 4 generacji czy piperacylina), leki przeciwwirusowe (np. „Tamiflu”, zanamivir); przeciwdepresyjne (np. alprazolam), przeciwpadaczkowe (np. felbamat, karbamazepina), hormonalne (np. estriol, 17- $\beta$  estradiol) i przeciwbólowe (np. acetaminofen, ibuprofen, naproksen). Zanieczyszczenia farmaceutyczne zawierają pozostałości leków i ich metabolity, często nadal zachowujące swą aktywność biologiczną.

Z wymienionej grypy farmaceutyków, antybiotyki stosuje się nie tylko w medycynie ale także w największych ilościach w weterynarii i hodowli zwierząt. Jeżeli ścieki zawierające niezmetabolizowane antybiotyki i ich metabolity nie są odpowiednio oczyszczane to wymienione związki trafiają do środowiska wodnego. O ile pozostałości wielu farmaceutyków mogą stanowić naturalne źródło węgla dla mikroorganizmów środowiskowych i w związku z tym może nastąpić ich biodegradacja, to w przypadku antybiotyków taki proces zachodzi w ograniczonym stopniu. Przyczyną tego jest ich aktywność przeciwdrobnoustrojowa. Ponadto, niektóre farmaceutyki z tej grupy cechują się znaczną trwałością a tym samym odpornością na naturalnie przebiegające w środowisku procesy degradacji, m.in. hydrolizę. W rezultacie, pozostałości antybiotyków obecne w wielu matrycach środowiskowych zalicza się do trwałych mikrozanieczyszczeń. Chociaż narażenie na pozostałości farmaceutyków w środowisku nie stanowi bezpośredniego ryzyka dla zdrowia ludzi to może pośrednio wpływać na florę i faunę. Obserwowano toksyczne działania fluorochinolonów, cyprofloksacyny czy kwasu oksolinowego wobec zielonych alg, *Daphnia magna*, *Microcystis aeruginosa* oraz wobec innych organizmów wodnych we wczesnym stadium rozwojowym [1-3]. Z kolei, długotrwała ekspozycja bakterii środowiskowych na kontakt z antybiotykami (tetracyklina, trimetoprim, ampicylina) może spowodować wytworzenie w nich genów antybiotykoodporności [4]. W niesprzyjających warunkach mogą one zostać przeniesione na bakterie patogenne i dalej na organizmy wyższe.

---

<sup>1</sup> s78058@365.sum.edu.pl, Studenckie Koło Naukowe Chemii Ogólnej i Nieorganicznej na Wydziale Nauk Farmaceutycznych w Sosnowcu, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach, www.sum.edu.pl. Młoda Farmacja Sosnowiec – organizacja studencka na Wydziale Nauk Farmaceutycznych SUM oraz PTFarm o/Katowice.

<sup>2</sup> s79729@365.sum.edu.pl, Studenckie Koło Naukowe Chemii Ogólnej i Nieorganicznej na Wydziale Nauk Farmaceutycznych w Sosnowcu, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach, www.sum.edu.pl.

<sup>3</sup> s79655@365.sum.edu.pl, Studenckie Koło Naukowe Chemii Ogólnej i Nieorganicznej na Wydziale Nauk Farmaceutycznych w Sosnowcu, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach, www.sum.edu.pl.

<sup>4</sup> eadamek@sum.edu.pl, Zakład Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Wydział Nauk Farmaceutycznych w Sosnowcu, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach, www.sum.edu.pl.

## 1.1. Popularne metody usuwania pozostałości farmaceutyków

Biologiczno-mechaniczne oczyszczalnie ścieków są przystosowane do usuwania prostych substancji organicznych i niepolarnych cząstek stałych w skali makro/mikro. Większość farmaceutyków jest jednak dobrze rozpuszczalna w wodzie, mobilna a ich cząstki łatwo wiążą się z glebą, osadami i roślinami, nawet na poziomie nanoskali, co czyni je trudnymi do usunięcia.

Konwencjonalne metody oczyszczania, takie jak adsorpcja, filtracja, sedymentacja, flokulacja i oczyszczanie biologiczne nie nadają się do usuwania śladowych ilości farmaceutyków. Podczas stosowania metod fizycznych (sedymentacji, flokulacji i/lub koagulacji) nie dochodzi do degradacji związków tylko do ich częściowego usunięcia z fazy wodnej. Bardzo skutecznymi konwencjonalnymi metodami służącymi do usuwania farmaceutyków (>90%) są nanofiltracja, ultrafiltracja, odwrócona osmoza (przy użyciu membran) oraz adsorpcja przy użyciu węgla aktywnego (AC, ang. *Active Carbon*). Szczególnie wysoką efektywnością charakteryzuje się nanofiltracja i odwrócona osmoza (99%) choć w przypadku tych metod, przepuszczalność membran stopniowo zmniejsza się z powodu gromadzącego się osadu. Jednak, w każdej z wymienionych metod nierozłożone zanieczyszczenia gromadzą się w powstających osadach (stanowią odpady wtórne) a koszty ich utylizacji są wysokie.

W technologiach biologicznego oczyszczania (np. osad czynny, sztuczne tereny podmokłe, bioreaktor tlenowy, bioreaktor membranowy, filtr zraszający), mikroorganizmy (głównie bakterie, grzyby, algi, pierwotniaki) wykorzystują materię organiczną jako substratu do wzrostu. Trwałość i toksyczność niektórych farmaceutyków wobec drobnoustrojów może zahamować proces biodegradacji choć zaobserwowano, że niektóre (mikro)organizmy mogą w warunkach ekspozycji na farmaceutyki nadal rozkładać je poprzez wytwarzanie pewnych enzymów. Na przykład, niektóre rodzaje grzybów mogą wytwarzać enzymy zewnątrzkomórkowe wykazujące niską specyficzność substratową i dzięki temu mogą uczestniczyć w degradacji, m.in. 17 $\alpha$ -etynyloestradolu [5]. Wadą biologicznych technologii oczyszczania jest także konieczność zachowania odpowiedniej temperatury i pH, długi czas trwania procesu oraz powstawanie znacznych ilości odpadów [6]. Zaobserwowano, że niektóre farmaceutyki nie ulegają degradacji w procesach biodegradacji i w formie niezmienionej zostają wprowadzone wraz ze ściekami oczyszczonymi do odbiornika [7]. W przypadku innych mogą tworzyć się produkty o równie wysokiej trwałości i toksyczności jak związki wyjściowe [8]. Wymienione powody przyczyniają się do poszukiwania nowych, niekonwencjonalnych rozwiązań problemu usuwania farmaceutycznych zanieczyszczeń ze ścieków.

## 1.2. Procesy zaawansowanego utleniania

Zaawansowane procesy utleniania (AOPs, ang. *Advanced Oxidation processes*) stają się szczególnie atrakcyjnymi alternatywnymi metodami degradacji ze względu na powstanie niskocząsteczkowych, podatnych na biodegradację związków organicznych, jonów i prostych cząsteczek nieorganicznych (CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O). Metody AOPs opierają się na utworzeniu w środowisku wodnym wysoce reaktywnych cząstek, w tym tzw. reaktywnych form tlenu (RFT): rodników hydroksylowych (HO<sup>•</sup>), anionrodników ponadtlenkowych (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) i rodników wodoronadtlenkowych (HO<sub>2</sub><sup>•</sup>). Może to nastąpić na drodze napromieniowania roztworów zewnętrznymi źródłami energii (światłem słonecznym, promieniowaniem ultrafioletowym (UV), światłem widzialnym (Vis), mikrofalami)

w obecności tzw. fotokatalizatorów (dITLENKU tytanu, TiO<sub>2</sub>, tLENKU cynku, ZnO) lub substancji o właściwościach utleniających, np. nadTLENKU wodoru (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), ozonu (O<sub>3</sub>) [9].

W literaturze pojawiają się propozycje nowych, niekiedy bardzo efektywnych metod degradacji zanieczyszczeń farmaceutycznych. Niestety, wysoka cena użytych związków a tym samym wysokie koszty eksploatacji uniemożliwiają ich praktyczne zastosowanie na szeroką skalę. Do najtańszych metod AOPs można zaliczyć fotokatalityczną degradację w obecności tlenków metali o właściwościach półprzewodników.

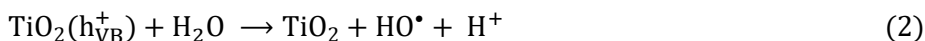
Celem niniejszej pracy jest przegląd najnowszej literatury opisującej fotokatalityczną degradację farmaceutyków przy użyciu niezmodyfikowanego, jak i zmodyfikowanego TiO<sub>2</sub> pokazujący najnowsze trendy w badaniach naukowych dotyczących fotokatalizy. Opracowanie nowych fotokatalizatorów wykazujących wysoką aktywność fotokatalityczną w świetle widzialnym umożliwi bowiem wykorzystanie tej części widma słonecznego co znacząco zredukuje koszty całego procesu. W pracy omówiono mechanizm fotokatalizy heterogenicznej oraz dokonano przeglądu różnych sposobów modyfikacji TiO<sub>2</sub>. Oparto się przy tym na najnowszej dostępnej literaturze opisującej nowe typy fotokatalizatorów, których aktywność potwierdzono w doświadczeniach z różnymi farmaceutykami.

## 2. Podstawy fotokatalizy heterogenicznej

Fotokataliza heterogeniczna jest taną, „zieloną” techniką służącą do usuwania zanieczyszczeń organicznych, w tym farmaceutyków, ze środowiska wodnego. Po raz pierwszy została opisana pół wieku temu przez Fujishima i Honda (1972) w odniesieniu do reakcji rozkładu wody w obecności TiO<sub>2</sub>. Ogólnie, proces fotokatalizy heterogenicznej polega na absorpcji światła o określonej energii (hν) przez półprzewodnik, który pełni rolę fotokatalizatora (FK). W wyniku absorpcji, w fotokatalizatorze następuje wzbudzenie elektronów (e<sup>-</sup>) w pasmie walencyjnym (VB, ang. *Valency Band*) i ich przeniesienie do pasma przewodnictwa (CB, ang. *Conduction Band*). Ten ruch generuje powstanie dodatnich nośników ładunku, tzw. dziur (h<sup>+</sup>) w VB fotokatalizatora (Równanie 1).



Dziury utleniają m.in. cząsteczki H<sub>2</sub>O z utworzeniem rodników HO• natomiast e<sub>CB</sub><sup>-</sup> reagują z cząsteczkami tlenu rozpuszczonego, tworząc O<sub>2</sub><sup>•-</sup> (Równania 2 i 3).

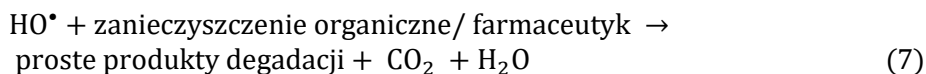


Inne RFT mogą tworzyć się w reakcjach (Równania 4-6).



Najsilniejsze właściwości utleniające posiadają rodniki HO•. Mogą one uczestniczyć w degradacji substancji organicznych zaadsorbowanych na powierzchni TiO<sub>2</sub> poprzez serię etapów, prowadzących do produktów końcowych, tzn. niskocząsteczkowych związ-

ków alifatycznych (kwasów, alkoholi), jonów nieorganicznych (siarczanów, azotanów), CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O (Równanie 7).



Według niektórych badaczy, nośniki  $h_{VB}^+$  reagują bezpośrednio z substratami organicznymi/farmaceutykami tworząc produkty pośrednie, które ostatecznie utleniają się do CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O.

## 2.1. Półprzewodniki jako fotokatalizatory

W procesach fotokatalitycznych wykorzystywane są, m.in. tlenki, siarczki, selenki i tellurki metali. W niniejszej pracy – ze względu na rozmiary – ograniczono się do charakterystyki pierwszego z wymienionych związków.

Tlenki metali mogą wykazywać właściwości izolatorów lub półprzewodników. Do drugiej wymienionej grupy zalicza się m.in. tlenki i siarczki metali przejściowych. W zależności od tego, jakie nośniki ładunku ( $e_{CB}^-$  czy  $h_{VB}^+$ ) są w przewodzie, można wyróżnić dwa rodzaje półprzewodników. Jeżeli w przewodzie są  $h_{VB}^+$  to są to półprzewodniki typu p, jeżeli  $e_{CB}^-$  półprzewodniki typu n.

Ograniczeniem procesu fotokatalitycznego utleniania zanieczyszczeń organicznych w obecności półprzewodników jako TiO<sub>2</sub> jest szybka rekombinacja wygenerowanych cząstek, tzn.  $e_{CB}^-$  z  $h_{VB}^+$ , przed utworzeniem wolnych rodników. Rozwiązaniem tego problemu może być zmiana jego powierzchni poprzez np. fluorowanie lub dodanie do środowiska reakcji substancji o właściwościach akceptorów elektronów.

W przypadku fotokatalizy heterogenicznej istotną kwestią jest możliwość wykorzystania promieniowania słonecznego do wygenerowania nośników ładunku. Dla większości półprzewodnikowych tlenków metali, niezbędne jest użycie w tym celu promieniowania UV. Ponieważ stanowi ono około 5% spektrum światła słonecznego to fotokatalityczną degradację zanieczyszczeń organicznych w roztworach wodnych prowadzi się w laboratoriach w obecności lamp UV. W rezultacie, pomimo wysokiej efektywności w rozkładzie związków trudnobiodegradowalnych, koszt całego procesu jest wysoki. Dlatego poszukiwane są takie FK w których do fotoaktywowania można wykorzystać promieniowanie z zakresu VIS. Do jednych z najlepiej poznanych metod mających na celu rozszerzenie zakresu absorpcji promieniowania przez FK należą, m.in.

- domieszkowanie jonami metali ziem rzadkich lub przejściowych;
- domieszkowanie niemetalami, np. N, B, S i C;
- modyfikacje nanocząstkami metali szlachetnych;
- sprzęganie z innymi półprzewodnikami (tworzenie tzw. heterozłączy półprzewodnikowych);
- modyfikacja powierzchni za pomocą anionów;
- nanokompozyty węglowe;
- sensybilizacja za pomocą barwników [10].

Wydajność fotokatalityczna FK podczas fotodegradacji zależy od warunków reakcji, np. od pH roztworu, czasu kontaktu: FK – zanieczyszczenie, temperatury, dawki FK i czasu naświetlania. Aby w czasie przebiegu procesu była ona maksymalna, wymienione parametry muszą być zoptymalizowane. Do oceny szybkości reakcji np. fotokatalitycznej stosuje się stałą szybkości ( $k$ ). Te wielkość można również wykorzystywać przy



porównywaniu efektywności różnych FK, przy założeniu że reakcje przeprowadza się w identycznych warunkach doświadczalnych.

### 2.1.1. TiO<sub>2</sub> jako fotokatalizator

Ditlenek tytanu jest popularnym pigmentem nieorganicznym, najczęściej stosowanym w farbach i lakierach a także w farmaceutykach, kosmetykach (preparaty promieniochronne), przemyśle cementowym i gumowym oraz w systemach samoczyszczących. To powszechne zastosowania w wielu gałęziach przemysłu wynikają z jego unikalnych właściwości optycznych i fizykochemicznych, m.in. zdolności do absorpcji promieniowania UV, nierozpuszczalności, nietoksyczności, stabilności chemicznej i termicznej. W fotokatalitycznej degradacji zanieczyszczeń organicznych stosowane są dwie odmiany krystalograficzne, tzn. anataz i rutil. Anataz charakteryzuje się wysoką fotoaktywnością, rozwiniętą powierzchnią właściwą i szerokim pasmem wzbronionym ( $E_g$ , ang. *Energy gap*). W rutilu, szerokość pasma wzbronionego jest mniejsza ( $E_g = 3,00$  eV) niż w anatazy ( $E_g = 3,23$  eV) jednak aktywność fotokatalityczna jest zwykle niższa niż anatazu. Mieszanina wymienionych odmian TiO<sub>2</sub> często wykazuje wyższą fotoaktywność niż pojedyncze związki a najwyższą aktywność charakteryzuje się mieszanina anatazu i rutilu w stosunku 80:20 (tzw. P25). Szerokość pasma wzbronionego powoduje, że do fotoaktywacji TiO<sub>2</sub> konieczne jest promieniowanie o długości fali nie mniejszej niż 388nm czyli z zakresu UV. Dlatego często prowadzone są badania nad modyfikacjami TiO<sub>2</sub> aby mógł wykazywać dobrą aktywność fotokatalityczną także w obszarze VIS. W procesach fotokatalitycznej degradacji zanieczyszczeń organicznych istotną rolę odgrywa ich adsorpcja na powierzchni FK. W związku z tym, dla wysokiej fotoaktywności zmodyfikowanego TiO<sub>2</sub> konieczne jest zapewnienie jego optymalnych parametrów fizyczne, w tym dużej powierzchni właściwej i odpowiedniej wielkości porów [11].

### 2.1.2. Domieszkowanie metalami lub niemetalami

Domieszkowanie lub współdomieszkowanie jonami metali przejściowych lub ziem rzadkich powoduje powstanie nowego poziomu energetycznego w obrębie pasma wzbronionego. Dzięki temu przeniesienie  $e_{CB}^-$  do nowoutworzonego stanu energetycznego lub przeciwnie z tego stanu do pasma przewodnictwa będzie wymagać mniejszej energii a więc może nastąpić rozszerzenie absorpcji promieniowania przez FK do zakresu VIS. Dodatkowo, dzięki domieszkowaniu jest lepsza separacja nośników ładunku co wpływa na zmniejszenie ich niepożądaną rekombinacji. W typie modyfikacji TiO<sub>2</sub> stosuje się najczęściej Co, Cu, Fe, Mo, V, Cr, Mn, Re, Gd, La a aktywność otrzymanego FK zależy, m.in. od wartościowości użytych jonów. Jeżeli będą to jony o wartościowości takiej jak jony Ti, to w strukturze krystalicznej zmodyfikowanego FK nastąpi przede wszystkim zmiana wielkości oddziaływania między tymi pierwiastkami. Domieszkowanie jonami metalu o niższej wartościowości będzie bardziej korzystne ponieważ będzie sprzyjać zmniejszeniu szerokości przerwy wzbronionej [12]. Poprawę fotoaktywności TiO<sub>2</sub> można osiągnąć na drodze jego domieszkowania za pomocą niemetali, zwykle S, N, P, B, C, I. W wyniku zastąpienia w sieci krystalicznej TiO<sub>2</sub> jonu tlenu przez niemetale dochodzi do przesunięcia krawędzi pasma walencyjnego FK w górę i zwężenia szerokości pasma wzbronionego.

### 2.1.3. Modyfikacje nanocząstkami metali szlachetnych

Powierzchnię  $\text{TiO}_2$  można zmodyfikować pokrywając ją warstwą nanocząstek metali szlachetnych np. Pt, Au, Pd i Ag. Nanoszona cienka warstwa może składać się z atomów jednego pierwiastka lub różnych ( $\text{Au-Pt@TiO}_2$ ,  $\text{Pt-Ag@TiO}_2$ ). Tego typu kompozyty mogą być wzbudzone za pomocą promieniowania z zakresu UV lub VIS. Pod wpływem promieniowania VIS w atomach metali szlachetnych dochodzi do wzbudzenia elektronu (plazmonu powierzchniowego) a następnie do jego wygaszania. Elektron z wzbudzonej nanocząstki metalu dyfunduje do pasma przewodnictwa  $\text{TiO}_2$  i może uczestniczyć w reakcjach redukcji. W przypadku wzbudzenia kompozytów za pomocą promieniowania z zakresu UV, początkowo tworzy się para  $e_{CB}^-/h_{VB}^+$ . Następnie, fotogenerowane są  $e_{CB}^-$  pułapkowane przez atom metalu co prowadzi do ograniczenia niepożądanego rekombinacji nośników ładunku [13]. W przypadku nanocząstek bimetalicznych znacznie różniących się elektroujemnością ( $\text{Au-Ni}$ ,  $\text{Pt-Cu}$ ,  $\text{Au-Ag}$ ) zaobserwowano ich wyższą fotoaktywność w reakcjach utleniania. Natomiast układy bimetaliczne złota z metalem o zbliżonej elektroujemności ( $\text{Au-Pt}$ ,  $\text{Au-Pd}$ ,  $\text{Au-Ru}$ ,  $\text{Au-Os}$ ) charakteryzują się wysoką fotoaktywnością w reakcjach redukcji.

### 2.1.4. Sprzężanie z innymi półprzewodnikami

Prowadzone są także badania nad kompozytami  $\text{TiO}_2$  z tlenkami półprzewodnikowymi, o węższej przerwie wzbronionej np.  $\text{CdS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [14]. W tego typu związkach ( $\text{MeO@TiO}_2$ ) pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego następuje fotowzbudzenie półprzewodnika i przeniesienie  $e_{CB}^-$  do pasma przewodnictwa  $\text{TiO}_2$ . Dodatkowo,  $h_{VB}^+$  z  $\text{TiO}_2$  są przenoszone do pasma walencyjnego drugiego półprzewodnika więc zwiększa się gęstość cząstek zdolnych do utlenienia cząsteczek wody lub związku (zanieczyszczenia) organicznego. W ten sposób niepożądana rekombinacja ładunków zostaje zahamowana, czas życia ładunków wydłużony a fotoaktywność FK zwiększona. Przykładem tego typu kompozytów może być  $\text{TiO}_2$  sprzężony z tlenkiem wolframu (VI). Kompozyt  $\text{WO}_3@TiO_2$ , z uwagi na mniejszą wartość przerwy energetycznej  $\text{WO}_3$  ( $E_g = 2,8 \text{ eV}$ ) w stosunku do  $\text{TiO}_2$  ( $E_g = 3,0-3,2 \text{ eV}$ ), wykazuje aktywność w szerszym zakresie spektrum promieniowania. Wyższa fotoaktywność kompozytu  $\text{WO}_3@TiO_2$  w porównaniu do niedomieszkowanego  $\text{TiO}_2$ , wynika z mniejszej szybkości rekombinacji par  $e_{CB}^-/h_{VB}^+$  w wyniku ich efektywnej separacji (uwięzienie  $e_{CB}^-$  z  $\text{TiO}_2$  (-0,29eV) w paśmie walencyjnym  $\text{WO}_3$  (+0,47eV) [15].

W innych kompozytach  $\text{TiO}_2$ , w których drugi półprzewodnik charakteryzuje się energią pasma wzbronionego większą niż 3,0 eV, wektorowe przenoszenie ładunków  $e_{CB}^-$  i  $h_{VB}^+$  między półprzewodnikami zachodzi w odmienny sposób. W przypadku kompozytu  $\text{TiO}_2$  (anatazu) z  $\text{SnO}_2$  ( $\text{SnO}_2@TiO_2$ ), górna krawędź pasma walencyjnego  $\text{SnO}_2$  (+3,67V) jest bardziej dodatnia niż analogiczna krawędź w anatazie (+2,87V) co powoduje przenoszenie  $h_{VB}^+$  z  $\text{SnO}_2$  do  $\text{TiO}_2$  oraz transfer  $e_{CB}^-$  z  $\text{TiO}_2$  do pasma przewodnictwa  $\text{SnO}_2$ . Potwierdzono, że fotogenerowane w ten sposób  $e_{CB}^-$  oraz  $h_{VB}^+$  charakteryzują się dłuższym czasem życia co poprawia wydajność fotokatalityczną tego FK.

### 2.1.5. Sensybilizacja za pomocą barwników

Fotokatalityczne działanie  $\text{TiO}_2$  może zostać zmodyfikowane przez cząsteczki niektórych barwników, np. błękitu reaktywnego 25, eozyliny Y, rodaminy B i czerwieni metylowej. W roztworach wodnych ulegają one chemisorpcji na cząstkach  $\text{TiO}_2$  i –

niezależnie od tego – absorbują promieniowanie z zakresu VIS. Dochodzi wówczas do wzbudzenia cząsteczki barwnika, przeniesienia elektronu z jego cząsteczki do pasma CB w  $\text{TiO}_2$  i jednocześnie utworzenia kationorodnika organicznego. Może on ulegać kolejnym reakcjom prowadzącym do degradacji barwnika, który pełni rolę sensybilizatora. Elektrony pochodzące od cząsteczki barwnika mogą brać udział w redukcji, np. tlenku cząsteczkowego.

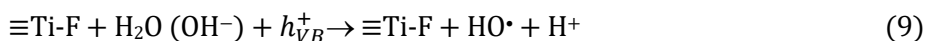
Jeżeli poziom energetyczny wzbudzonej w ten sposób cząsteczki barwnika jest powyżej poziomu pasma przewodnictwa półprzewodnika to może nastąpić przeniesienie wzbudzonych elektronów z cząsteczki barwnika do pasma przewodnictwa  $\text{TiO}_2$ .

### 2.1.6. Modyfikacja powierzchni za pomocą anionów

Poprawę wydajności fotokatalitycznej  $\text{TiO}_2$ , tzn. zahamowanie rekombinacji nośników ładunku  $e_{CB}^-$  oraz  $h_{VB}^+$ , realizowano także poprzez modyfikację jego powierzchni. Polega ona na osadzeniu anionów, np. fluorków ( $\text{F}^-$ ), siarczanów ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) i polioksometalanów na powierzchni FK, bez ich wbudowania w strukturę krystaliczną. Zmodyfikowany FK można potrzymać w reakcji wymiany powierzchniowych grup hydroksylowych na aniony  $\text{F}^-$ .



Stopień fluorowania powierzchni  $\text{TiO}_2$  zależy od pH. Jony  $\text{F}^-$  są odporne na utlenianie przez  $h_{VB}^+$  ze względu na ich wysoki potencjał utleniający ( $E_{\text{F}_2/\text{F}^-}^0 = 3,6 \text{ V}$ .) Dzięki temu  $h_{VB}^+$  utleniają głównie cząsteczki rozpuszczalnika (wody).



Wyższa wydajność fotokatalitycznej degradacji w obecności  $\text{TiO}_2@\text{F}$  przypisuje się większemu generowaniu wolnych rodników  $\text{HO}\cdot$  (Równanie 9). Z kolei, podczas reakcji przebiegającej z niemodyfikowanym  $\text{TiO}_2$ , większość generowanych rodników  $\text{HO}\cdot$  jest zaadsorbowana [16] (Równanie 10).



### 2.1.7. Nanokompozyty węglowe

W roztworach wodnych, tlenki metali stosowane w wyższych stężeniach mają tendencję do aglomeracji co zmniejsza ich aktywność fotokatalityczną. Jednym z rozwiązań tego ograniczenia jest immobilizacja  $\text{TiO}_2$  na materiałach na bazie węgla (m.in. AC, nanorurkach węglowych, zredukowanym tlenku grafenu (rGO), grafenie (G), czy wielościennych nanorurkach węglowych z poliakrylonitrylu), tlenku glinu, zeolitach i glinie. Grafen czyli dwuwymiarowa heksagonalna sieć atomów węgla charakteryzuje się dużą powierzchnią właściwą czy przewodnictwem elektrycznym wynikającym z obecności nośników ładunku. Nanokompozyty  $\text{TiO}_2@\text{G}$  czy  $\text{TiO}_2@\text{rGO}$  charakteryzują się wyższą wydajnością fotokatalityczną niż niemodyfikowany  $\text{TiO}_2$  ponieważ obecność sprzężonych wiązań podwójnych zapewnia szybki transfer  $e_{CB}^-$  i separację nośników ładunku co ogranicza niepożądane zjawisko rekombinacji [17]. Dodatkowo, nanokompozyty  $\text{TiO}_2@\text{rGO}$  oraz  $\text{TiO}_2@\text{G}$  charakteryzują się zwiększoną absorpcją promieniowania VIS.

Poniżej przedstawiono przykłady degradacji farmaceutyków na drodze fotokatalizy w obecności niemodyfikowanego lub modyfikowanego/domieszkowanego  $\text{TiO}_2$  jakie ukazały się w ostatnich latach w literaturze.

Tabela 1. Degradacja farmaceutyków w obecności TiO<sub>2</sub>

Fotokatalizator	Farmaceutyk	Warunki procesu	Stopień usunięcia	
<b>ANTYBIOTYKI</b>				
Zn <sub>2</sub> -Al-CO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> P25	Sulfametaksazol	Stężenie leku: 0,02 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,5 gL <sup>-1</sup> pH: 10,0 Źródło światła: UV-A (lampa 300 W)	Rozkład 100% (360 min) [TOC] 100%, Trwałość: 90,5% 5 powtórzeń	[18]
TiO <sub>2</sub> /CNT		Stężenie leku: 0,03 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,5 gL <sup>-1</sup> pH: 5,1 Źródło światła: UV-vis (λ > 350 nm; 50 mWcm <sup>-2</sup> )	Rozkład 100% (120 min) [TOC] 70% po 180 min, Trwałość: 3 powtórzenia	[19]
Fe/ TiO <sub>2</sub>		Stężenie leku: 2,34*10 <sup>-4</sup> gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 1 gL <sup>-1</sup> pH: 6,0 Źródło światła: symulator solarny z 100 W lampą ksenonową	Rozkład 95% (90 min) Trwałość: 55% 5 powtórzeń	[20]
MCNT-TiO <sub>2</sub>		Stężenie leku: 1,50 *10 <sup>-4</sup> gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,1 gL <sup>-1</sup> pH: 7,0 Źródło światła: stymulator solarny (1000 Wm <sup>-2</sup> )	Rozkład 92% (30 min) Trwałość: 5 powtórzeń	[21]
Ce <sub>0,8</sub> Gd <sub>0,2</sub> O <sub>2-δ</sub> /TiO <sub>2</sub>		Stężenie leku: 0,025 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,1 gL <sup>-1</sup> Źródło światła: rtęciowe lampy UV (15 W)	Rozkład: 97% (120 min)	[22]
S-TiO <sub>2</sub>		Stężenie leku: 0,01 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora 0,5 gL <sup>-1</sup> pH: 7,0 Źródło światła: UV-Vis (400 W) lampa metalo-halogenkowa	Rozkład 98.2% (240 min) Trwałość: 5 powtórzeń	[23]
TiO <sub>2</sub> z domieszką azotu unieruchomiony na kulkach styropianowych (N- TiO <sub>2</sub> )	Trimetoprim	Stężenie leku: 2,0 * 10 <sup>-4</sup> gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 160,7 gL <sup>-1</sup> pH: 6,1-6,3 Źródło światła: światło słoneczne	Rozkład 100% (150 min)	[24]
TiO <sub>2</sub> osadzony na siatce z stali nierdzewnej (nano TiO <sub>2</sub> -SS)		Stężenie leku: 2,0-4,0 *10 <sup>-4</sup> gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 1*10 <sup>-6</sup> 1*10 <sup>-7</sup> gL <sup>-1</sup> pH: 7,8 Źródło światła: niskociśnieniowa lampa rtęciowa UV (40 W, 254 nm)	Trwałość: 10 powtórzeń	[25]

TiO <sub>2</sub> P25		Stężenie leku: $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ gL}^{-1}$ Stężenie fotokatalizatora: $1 \text{ gL}^{-1}$ Źródło światła: 4 lampy UVA-LED, (9 W, 381 nm)	Rozkład: 100% (60 min)	[26]
PET-TiO <sub>2</sub> P25 oparte na foliach kompozytowych		Stężenie leku: $0,001 \text{ gL}^{-1}$ Stężenie fotokatalizatora: $0,05 \text{ gL}^{-1}$ Źródło światła: stymulator solarny z lampą ksenonową (1500 W, $500 \text{ Wm}^{-2}$ )	Rozkład: 90% (360 min) Trwałość: 5 powtórzeń	[27]
TiO <sub>2</sub> P25/Fe <sup>0</sup>	Cyprofloksacyna	Stężenie leku: $0,03 \text{ gL}^{-1}$ Stężenie fotokatalizatora: $1 \text{ gL}^{-1}$ pH: 3,0 Źródło światła: lampa UV (10 W)	Rozkład 94.6% (60 min) Trwałość: 5 powtórzeń	[28]
Cu-TiO <sub>2</sub>		Stężenie leku: $0,08 \text{ gL}^{-1}$ Stężenie fotokatalizatora: $0,25 \text{ gL}^{-1}$ Źródło światła: lampa ksenonowa (500 W)	Rozkład 97% (240 min) Trwałość: 6 powtórzeń	[29]
TiO <sub>2</sub> / MMT		Stężenie leku: $0,02 \text{ gL}^{-1}$ Stężenie fotokatalizatora: $0,1 \text{ gL}^{-1}$ pH: 5,0 Źródło światła: lampa UV-C (16 W)	Rozkład 61.7% (120 min) Trwałość: 5 powtórzeń	[30]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>		Stężenie leku: $0,005 \text{ gL}^{-1}$ Stężenie fotokatalizatora: $1 \text{ gL}^{-1}$ pH: 5,5 Źródło światła: 6 lamp BLB (8 W)	Rozkład 95% (90 min) Trwałość: 5 powtórzeń	[31]
(GMC)-TiO <sub>2</sub>		Stężenie leku: $0,015 \text{ gL}^{-1}$ Stężenie fotokatalizatora: $0,35 \text{ gL}^{-1}$ Źródło światła: lampa UV (14 W, 254 nm)	Rozkład 100% (90 min) [TOC] 100% (120 min)	[32]
Ag-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>		Oksytetracyklina	Stężenie leku: $0,03 \text{ gL}^{-1}$ Źródło światła: lampa ksenonowa (300 W)	Rozkład 98,7% (120 min) Trwałość 5 powtórzeń
Ag-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Tetracykliny	Stężenie leku: $0,02 \text{ gL}^{-1}$ Źródło światła: lampa solarna	Rozkład 96,8% (120 min) Trwałość 6 powtórzeń	[34]
Ba-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>		Stężenie leku: $0,02 \text{ gL}^{-1}$ Stężenie fotokatalizatora: $1 \text{ gL}^{-1}$ Źródło światła: lampa ksenonowa (150 W)	Rozkład 91,94% (120 min) Trwałość 5 powtórzeń	[35]
Na-Cl-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>		Stężenie leku: $0,01 \text{ gL}^{-1}$ Źródło światła: lampa ksenonowa (350 W)	Rozkład 66,1% (60 min)	[36]
GO@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / ZnO/SnO <sub>2</sub>		Azytromycyna	Stężenie leku: $0,03 \text{ gL}^{-1}$ Stężenie fotokatalizatora: $1 \text{ gL}^{-1}$ pH: 3,0 Źródło światła: UV- C	Rozkład 90,06% (120 min)

*Modyfikowane fotokatalizatory heterogeniczne do usuwania pozostałości farmaceutyków*

AC-TiO <sub>2</sub>	Ampicylina	Stężenie leku: 0,05 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,4 gL <sup>-1</sup> pH: 8,0 Źródło światła: światło słoneczne	Rozkład 57% (180 min)	[38]
		Stężenie leku: 0,05 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,8 gL <sup>-1</sup> pH: 8,0 Źródło światła: światło słoneczne	Rozkład 84% (180 min)	
		Stężenie leku: 0,05 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 1,2 gL <sup>-1</sup> pH: 8,0 Źródło światła: światło słoneczne	Rozkład 100% (180 min)	
TiO <sub>2</sub>		Stężenie leku: 0,05 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,2 gL pH: 8,0 Źródło światła: światło słoneczne	Rozkład 100% (180 min)	
		Stężenie leku: 0,05 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,4 gL pH: 8,0 Źródło światła: światło słoneczne	Rozkład 84% (180 min)	
		Stężenie leku: 0,05 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,6 gL pH: 8,0 Źródło światła: światło słoneczne	Rozkład 89% (180 min)	
TiO <sub>2</sub> P25	Erytromycyna	Stężenie leku: 0,01 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,25 gL <sup>-1</sup> Źródło światła UV-A	[TOC] 90% (90 min)	[39]
γ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>		Stężenie leku: 0,006 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,50 gL <sup>-1</sup> pH: 8,0 Źródło światła lampa UV	Rozkład 87,17% (6 min)	[40]
ZnO/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		Stężenie leku: 1,0×10 <sup>-5</sup> -1,0×10 <sup>-4</sup> gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,50-0,8 gL <sup>-1</sup> pH: 3,0-9,0 Źródło światła lampa UV-A	Rozkład 98% (240 min)	[41]
Znpc-TiO <sub>2</sub>		Stężenie fotokatalizatora: 0,40 gL <sup>-1</sup> pH: 5,0 Źródło światła UV	Rozkład 74,21% (180 min)	[42]
TiO <sub>2</sub> /HTC		Stężenie fotokatalizatora: 1,0 gL <sup>-1</sup> Źródło światła UV – A	Rozkład 40% (300 min)	[43]

TiO <sub>2</sub>	Wankomycyna	Stężenie leku: 0,058 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,054 gL <sup>-1</sup> pH: 5,1 Źródło światła lampa UV	Rozkład 89,5% (36,3 min)	[44]
TiO <sub>2</sub> /AC	Amoksylicyna	Stężenie leku: 0,05 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,4 gL <sup>-1</sup> pH: 8 Źródło światła: światło słoneczne	Rozkład 62% (180 min)	[38]
		Stężenie leku: 0,05 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,8 gL <sup>-1</sup> pH: 8,0 Źródło światła: światło słoneczne	Rozkład 87% (180 min)	
		Stężenie leku: 0,05 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 1,2 gL <sup>-1</sup> pH: 8,0 Źródło światła: światło słoneczne	Rozkład 100% (180 min)	
TiO <sub>2</sub>	Amoksylicyna	Stężenie leku: 0,05 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,2 gL <sup>-1</sup> pH: 8,0 Źródło światła: światło słoneczne	Rozkład 52% (180 min)	
		Stężenie leku: 0,05 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,4 gL <sup>-1</sup> pH: 8,0 Źródło światła: światło słoneczne	Rozkład 88% (180 min)	
		Stężenie leku: 0,05 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,6 gL <sup>-1</sup> pH: 8,0 Źródło światła: światło słoneczne	Rozkład 91% (180 min)	
<b>LEKI BAKTERIOSTATYCZNE</b>				
Fe <sup>3+</sup> -g C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Sulfadiazyna	Stężenie leku: 0,002 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,1 gL <sup>-1</sup> Źródło światła: lampa LED /białe światło/ (3W)	Rozkład 99.8% (90 min)	[45]
<b>LEKI PRZECIWBÓLOWE</b>				
TiO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub>	Diklofenak	Stężenie leku: 0,02 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,8 gL <sup>-1</sup> pH: 5,0 Źródło światła promieniowanie UV	Rozkład 100% [TOC] 90%	[46]

*Modyfikowane fotokatalizatory heterogeniczne do usuwania pozostałości farmaceutyków*

AC-TiO <sub>2</sub>		Stężenie leku: 0,05 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,4 gL <sup>-1</sup> Źródło światła światło słoneczne	Rozkład 51% (180 min)	[38]
		Stężenie leku: 0,05 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,8 gL <sup>-1</sup> Źródło światła światło słoneczne	Rozkład 73% (180 min)	
		Stężenie leku: 0,05 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 1,2 gL <sup>-1</sup> Źródło światła światło słoneczne	Rozkład 85% (180 min)	
TiO <sub>2</sub>		Stężenie leku: 0,05 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,2 gL <sup>-1</sup> Źródło światła światło słoneczne	Rozkład 43% (180 min)	[38]
		Stężenie leku: 0,05 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,4 gL <sup>-1</sup> Źródło światła światło słoneczne	Rozkład 64% (180 min)	
		Stężenie leku: 0,05 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,6 gL <sup>-1</sup> Źródło światła światło słoneczne	Rozkład 75% (180 min)	
TiO <sub>2</sub> @Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C-NF	Ibuprofen	pH 4,0 Źródło światła: UV-Vis	Rozkład 100% (8-125 min) Trwałość 15 powtórzeń	[47]
PAN-CNT/TiO <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>		Stężenie leku: 0,005 gL <sup>-1</sup> pH: 2,0 Źródło światła: światło widzialne (100 W)	Rozkład 100% (210 min)	[48]
TiO <sub>2</sub>		Stężenie leku: 0,01 gL <sup>-1</sup> Źródło światła: lampa UV (60 W)	Rozkład 100% (180 min) Trwałość 3 powtórzenia	[49]
TiO <sub>2</sub> -Ru(II)		Stężenie leku: 0,01 gL <sup>-1</sup> pH: 8 Źródło światła: światło widzialne (25W)	Rozkład ok. 80% [TOC] 64 (300 min)	[50]
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Ag /AgCl/BiVO <sub>4</sub>		Stężenie leku: 0,01 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,25 gL <sup>-1</sup> Źródło światła: światło widzialne	Rozkład 94,7% (60 min)	[51]
Bi <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		Stężenie leku: 0,002 gL <sup>-1</sup> pH: 2,0 Źródło światła: światło widzialne (150 W)	Rozkład 100% (120 min) Trwałość 5 powtórzeń	[52]



Zr-TiO <sub>2</sub>		Stężenie leku: 0,01 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,05 gL <sup>-1</sup> Źródło światła: światło widzialne (60 W)	Rozkład 90% (180 min)	[53]
TiO <sub>2</sub> /AC	Paracetamol	Stężenie leku: 0,05 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,4 gL <sup>-1</sup> Źródło światła światło słoneczne	Rozkład 43% (180 min)	[38]
		Stężenie leku: 0,05 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,8 gL <sup>-1</sup> Źródło światła światło słoneczne	Rozkład 63% (180 min)	
		Stężenie leku: 0,05 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 1,2 gL <sup>-1</sup> Źródło światła światło słoneczne	Rozkład 70% (180 min)	
TiO <sub>2</sub>	Paracetamol	Stężenie leku: 0,05 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,2 gL <sup>-1</sup> Źródło światła światło słoneczne	Rozkład 40% (180 min)	
		Stężenie leku: 0,05 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,4 gL <sup>-1</sup> Źródło światła światło słoneczne	Rozkład 57% (180 min)	
		Stężenie leku: 0,05 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,6 gL <sup>-1</sup> Źródło światła światło słoneczne	Rozkład 63% (180 min)	
TiO <sub>2</sub> /ziemia okrzemkowa		Stężenie leku: 0,4*10 <sup>-3</sup> gL <sup>-1</sup> Źródło światła: lampa UV (16 W)	Rozkład 100% (360 min)	[54]
PAN-CNT/TiO <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>		Stężenie leku: 0,005 gL <sup>-1</sup> pH: 2,0 Źródło światła: światło widzialne (100W)	Rozkład 100% (50 min)	[48]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PPY-NiS	Naprosken	Stężenie leku: 0,001 gL <sup>-1</sup> Źródło światła: światło widzialne (60 W)	Rozkład 87% (35 min)	[55]
2ZnO- TiO <sub>2</sub>		Stężenie leku: 0,45*10 <sup>-3</sup> gL <sup>-1</sup> Źródło światła: lampa UV (125 W)	Rozkład 100% (50 min)	[56]
ZnO		Stężenie leku: 0,45*10 <sup>-3</sup> gL <sup>-1</sup> Źródło światła: lampa UV (125 W)	Rozkład 100% (40 min)	
TiO <sub>2</sub>		Stężenie leku: 0,45*10 <sup>-3</sup> gL <sup>-1</sup> Źródło światła: lampa UV (125 W)	Rozkład 100% (60 min)	

LEKI PRZECIWHISTAMINOWE				
PAN-CNT/TiO <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	Cetyryzyna	Stężenie leku: 0,005 gL <sup>-1</sup> pH: 2,0 Źródło światła: światło widzialne (100 W)	Rozkład 100% (90 min)	[48]
GOT-3.3	Difenhydramina	Źródło światła: lampa UV-Vis	[TOC ] 50% (60 min)	[57]
TiO <sub>2</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Stężenie leku: 0,005 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,5 gL <sup>-1</sup> pH: 5,0 Źródło światła: UV-Vis	Rozkład 80% (120 min)	[58]
TiO <sub>2</sub> / Ag		Stężenie leku: 0,002 gL <sup>-1</sup> pH: 10,0 Źródło światła: UV-Vis	Rozkład 70% (180 min)	[59]
LEKI PRZECIWWIRUSOWE				
TiO <sub>2</sub> - P25	Oseltamiwir	Źródło światła: UV-A Stężenie fotokatalizatora: 0,002 gL <sup>-1</sup>	Rozkład 95% (80 min) [TOC] 45,6% (360 min)	[60]
		Źródło światła: UV-A Stężenie fotokatalizatora: 0,01 gL <sup>-1</sup>	Rozkład 95% (80 min) [TOC] 67,0% (360 min)	
LEKI β – ADRENOLITYCZNE				
Biowęgiel – TiO <sub>2</sub>	Metoprolol	Stężenie leku: 0,01gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,5 gL <sup>-1</sup> Źródło światła: lampa Vis	Rozkład 60%	[61]
Cu-TiO <sub>2</sub>		Stężenie leku: 0,05gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,4 gL <sup>-1</sup> pH: 5,6 Źródło światła: lampa UV	Rozkład 92% (35 min) [TOC] 25% (100 min)	[62]
Biochar-TiO <sub>2</sub>	Propranolol	Stężenie leku: 0,01gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,5 gL <sup>-1</sup> Źródło światła: lampa Vis	Rozkład 70%	[61]
TiO <sub>2</sub>		Stężenie leku: 0,05 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,4 gL <sup>-1</sup> Źródło światła: światło słoneczne	Rozkład 81% (240 min) [TOC] 30%	[63]
Węglowe kropki kwantowe/ TiO <sub>2</sub> (2 ml kropki węglowej)		Stężenie fotokatalizatora: 0,3 gL <sup>-1</sup> pH: 7,0 Źródło światła: światło słoneczne	Rozkład 89% (60 min) [TOC] 76% (180 min ) Trwałość 3 powtórzenia	[64]
Węglowe kropki kwantowe/ TiO <sub>2</sub> (2 ml kropki węglowej)	Atenolol	Stężenie fotokatalizatora: 0,3 gL <sup>-1</sup> pH: 9,1 Źródło światła: światło słoneczne	Rozkład 62 % (60 min) [TOC] 80% (180 min ) Trwałość 3 powtórzenia	[64]

AGNONIŚCI RECEPTORÓW AKTYWOWANYCH PRZEZ PROLIFERATORY PEROKSYSOMÓW TYPU $\alpha$				
BiOI/TiO <sub>2</sub> /PMS	Bezafibrat	Stężenie leku: 0,001 gL <sup>-1</sup> pH: 7,0 Źródło światła: światło widzialne	Rozkład 94% (60 min)	[65]
Pd-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>		Stężenie leku: 0,003 gL <sup>-1</sup> Źródło światła: lampa ksenonowa (500 W)	Rozkład 79,39% (90 min)	[66]
LEKI PRZECIWNOWOTWOROWE				
TiO <sub>2</sub> P25	5-Fluorouracyl	Stężenie leku: 0,02 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,1, 0,5, 1 gL <sup>-1</sup> Źródło światła: promieniowanie UV	Rozkład 99% (256 min)	[67]
N/S-TiO <sub>2</sub>		Stężenie leku: 0,01 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,1 gL <sup>-1</sup> pH: 2-10 Źródło światła: lampa ksenonowa	Rozkład 82% (360 min)	[68]
Bi-B-TiO <sub>2</sub>		Stężenie leku: 0,05 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,25 gL <sup>-1</sup> pH: 7 Źródło światła: promieniowanie słoneczne	Rozkład 100% (300 min)	[69]
TiO <sub>2</sub> @RGO		Stężenie leku: 0,013 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,5 gL <sup>-1</sup> pH: 6,5 Źródło światła: promieniowanie UV	Rozkład 97% (90 min)	[70]
Bi-B-TiO <sub>2</sub>	Imatynib	Stężenie leku: 0,005 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,25 gL <sup>-1</sup> pH: 7 Źródło światła: promieniowanie UV	Rozkład 100% (300 min)	[67]
Pt@TiO <sub>2</sub>	Cyklofosfamid	Stężenie leku: 0,05 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 5 gL <sup>-1</sup> pH: 5,5 Źródło światła: promieniowanie UV	Rozkład 100% (240 min)	[71]
TiO <sub>2</sub> P25		Stężenie leku: 0,2 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,1, 0,5, 1 gL <sup>-1</sup> pH: 6 Źródło światła: lampa rtęciowa	Rozkład 99% (256 min)	[72]
Bi-B-TiO <sub>2</sub>		Stężenie leku: 0,05 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,2 gL <sup>-1</sup> pH: 7 Źródło światła: promieniowanie słoneczne	Rozkład 100% (300 min)	[69]

*Modyfikowane fotokatalizatory heterogeniczne do usuwania pozostałości farmaceutyków*

TiO <sub>2</sub> P25	Doksorubicyna	Stężenie leku: 0,015 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,25 gL <sup>-1</sup> Źródło światła: UV-A	Rozkład 100%	[73]
TiO <sub>2</sub> Kronos vlp 7000	Karboplatyna	Stężenie leku 0,2 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,5 gL <sup>-1</sup> pH: 6,1 Źródło światła: promieniowanie UV-A	Rozkład 69% (30 min)	[74]
TiO <sub>2</sub> P25		Stężenie leku 0,2 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,5 gL <sup>-1</sup> pH: 6,1 Źródło światła: promieniowanie UV-A	Rozkład 72% (30 min)	[74]
TiO <sub>2</sub> P25	Metotreksat	Stężenie leku 1,0*10 <sup>-4</sup> gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,001 gL <sup>-1</sup> pH: 8,0 Źródło światła: promieniowanie UV	Rozkład 100% (720 min)	[75]
<b>BENZODIAZEPINY</b>				
B500 TiO <sub>2</sub>	Alprazolam	Stężenie fotokatalizatora: 0,5 gL <sup>-1</sup> Źródło światła: UV-Vis	Rozkład 83% (90 min) Rozkład 87% (120 min)	[76]
<b>LEKI PRZECIWDEPRESYJNE</b>				
TiO <sub>2</sub>	Wenlafaksyna	Stężenie leku: 0,0025gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,6 gL <sup>-1</sup> pH: 10,0 Źródło światła: UV	Rozkład 96% [TOC] ok. 70% (240 min)	[77]
<b>LEKI PRZECIWPADACZKOWE</b>				
TiO <sub>2</sub> P25	Karbamazepina	Stężenie leku: 0,008 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,5 gL <sup>-1</sup> Źródło światła: UV	Rozkład 100%	[78]
Al-ZnO/Fe		Stężenie leku: 0,001 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,5 gL <sup>-1</sup> Źródło światła: UV –A	Rozkład 99% (60 min) Trwałość 10 powtórzeń	[79]
AC-TiO <sub>2</sub>		Stężenie leku: 0,001 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 120 gL <sup>-1</sup> pH: 7,0	Rozkład 80-98% (60 min)	[80]
CNT-TiO <sub>2</sub>		Stężenie leku: 0,008 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,1- 2 gL <sup>-1</sup> pH: 6,0 Źródło światła: UV-Vis	Rozkład >95% (60 min)	[81]

ESTROGENY				
AC-TiO <sub>2</sub>	Estrogen	Stężenie leku: 0,001 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 0,25 gL <sup>-1</sup> pH: 6,0 Źródło światła: UV-A wysokociśnieniową lampę ręczną (125 W)	Rozkład >90% (10 min)	[82]
TiO <sub>2</sub> NA		Etynyloestradiol	Stężenie leku: 0,005 gL <sup>-1</sup> pH: 7,0 Źródło światła: UV	Rozkład 96,4% (120 min)
TiO <sub>2</sub> NA/Ag	Stężenie leku: 0,005 gL <sup>-1</sup> pH: 7,0 Źródło światła: UV		Rozkład 92,1% (120 min)	
TiO <sub>2</sub>	17β-estradiol	Stężenie leku 0,000 27 gL <sup>-1</sup> Stężenie fotokatalizatora: 1,0 gL <sup>-1</sup> Źródło światła: lampa rtęciowo- ksenonowa (200 W)	[TOC] 100% (180 min)	[84]
P25	Estradiol	Stężenie leku: 0,001 gL <sup>-1</sup> Źródło światła: promieniowanie UV	Rozkład 98% (60 min)	[85]
		Stężenie leku: 0,001 gL <sup>-1</sup> Źródło światła: promieniowanie UV-Vis	Rozkład 86% (60 min)	
Stężenie leku: 0,001 gL <sup>-1</sup> Źródło światła: promieniowanie UV		Rozkład 77% (60 min)		
Stężenie leku: 0,001 gL <sup>-1</sup> Źródło światła: promieniowanie UV-Vis		Rozkład 40% (60 min)		
GO-TiO <sub>2</sub>		Stężenie leku: 0,001 gL <sup>-1</sup> Źródło światła: promieniowanie UV	Rozkład 48% (60 min)	
N-TiO <sub>2</sub>		Stężenie leku: 0,001 gL <sup>-1</sup> Źródło światła: promieniowanie UV-Vis	Rozkład 59% (60 min)	
		Stężenie leku: 0,001 gL <sup>-1</sup> Źródło światła: promieniowanie UV	Rozkład 27% (60 min)	
		Stężenie leku: 0,001 gL <sup>-1</sup> Źródło światła: promieniowanie UV-Vis	Rozkład 23% (60 min)	

Źródło: opracowanie własne na podstawie [ 18-85].

### 3. Podsumowanie

Fotokataliza oparta o niemodyfikowany TiO<sub>2</sub> jest nieopłacalna ekonomicznie z uwagi na konieczność użycia lamp jako źródeł promieniowania z zakresu UVA. Dlatego od lat prowadzone są badania mające na celu zwiększenie fotoaktywności tego związku, m.in. poprzez sprzężanie z innymi półprzewodnikami, domieszkowanie metalami i niemetalami czy osadzanie na nim metali szlachetnych. Efektem tych prac jest rosnąca liczba publikacji opisujących zastosowanie modyfikowanego TiO<sub>2</sub> do rozkładu trudno biodegradowalnych związków, w tym farmaceutyków. Istnieją jednak problemy z komercyjnym

wykorzystaniem nowych modyfikowanych fotokatalizatorów opartych na  $\text{TiO}_2$ . Większość publikacji opisuje aktywność fotokatalityczną nowych związków podczas reakcji prowadzonych w roztworach wodnych (w wodzie destylowanej), niezawierających dodatkowych substancji powszechnie występujących w matrycach środowiskowych, np. kwasy humusowe, węglowodany, białka, sole. Ponadto, istnieją problemy polegające m.in. na zmniejszeniu aktywności fotokatalitycznej modyfikowanych fotokatalizatorów w recyklingu, trudności w ich osadzeniu na nośniku oraz wysokie koszty przygotowania, zwłaszcza fotokatalizatorów opartych o metale rzadkie. W związku z tym, głównym obszarem dalszych badań może być opracowanie taniego fotokatalizatora opartego na  $\text{TiO}_2$ , aktywowanego światłem słonecznym i wykazującego wysoką fotokatywność w rzeczywistych matrycach środowiskowych.

## Literatura

1. Halling-Sørensen B., Lützhøft H.C., Andersen H.R., Ingerslev F., *Environmental risk assessment of antibiotics: comparison of mecillinam, trimethoprim and ciprofloxacin*, Journal of Antimicrobial Chemotherapy, 46, 2000, s. 53-63.
2. Lee C.M., Palaniandy P., Dahlan I., *Pharmaceutical residues in aquatic environment and water remediation by  $\text{TiO}_2$  heterogeneous photocatalysis: a review*, Environmental Earth Sciences, 76, 2017, s. 611.
3. Robinson A.A., Belden J.B., Lydy M.J., *Toxicity of fluoroquinolone antibiotics to aquatic organisms*, Environmental toxicology and chemistry, 24, 2005, s. 423-430.
4. Ebele A.J., Abdallah M.A.E., Harrad S., *Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment*, Emerging Contaminants, 3, 2017, s. 1-16.
5. Ahmed M.B., Zhou J.L., Ngo H.H., Guo W., Thomaidis N.S., Xu J., *Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review*, Journal of hazardous materials, 323(Pt A), 2017, s. 274-298.
6. Cajthaml T., Kresinová Z., Svobodová K., Möder M., *Biodegradation of endocrine-disrupting compounds and suppression of estrogenic activity by ligninolytic fungi*, Chemosphere, 75, 2009, s. 745-750.
7. Kumar A., Pandey G., *A review on the factors affecting the photocatalytic degradation of hazardous materials*, Material Science & Engineering International Journal, 1, 2017, s. 106-114.
8. Redeker M., Wick A., Meermann B., Ternes T.A., *Removal of the iodinated X-ray contrast medium diatrizoate by anaerobic transformation*, Environmental science & technology, 48, 2014, s. 10145-10154.
9. Hughes S.R., Kay P., Brown L.E., *Global synthesis and critical evaluation of pharmaceutical data sets collected from river systems*, Environmental science & technology, 47, 2013, s. 661-677.
10. Kanakaraju D., Glass B.D., Oelgemöller M., *Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review*, Journal of Environmental Management, 219, 2018, s. 189-207.
11. Nguyen D.N., Bui H.M., Nguyen H.Q., *Heterogeneous photocatalysis for the removal of pharmaceutical compounds*, Current Developments in Biotechnology and Bioengineering.
12. Khaki M.R.D., Shafeeyan M.S., Raman A.A.A., Daud W.M.A.W., *Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation A review*, Journal of environmental management, 198, 2017, s. 78-94.
13. Nasr O., Mohamed O., Al-Shirbini A.S., Abdel-Wahab A.M., *Photocatalytic degradation of acetaminophen over Ag, Au and Pt loaded  $\text{TiO}_2$  using solar light*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 374, 2019, s. 185-193.

14. Ge M., Cao C., Li S., Zhang S., Deng S., Huang J., Lai Y., *Enhanced photocatalytic performances of n-TiO<sub>2</sub> nanotubes by uniform creation of p-n heterojunctions with p-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> quantum dots*, *Nanoscale*, 7, 2015, s. 11552-11560.
15. Namshah, K.S., Mohamed, R.M., *WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> nanocomposites for paracetamol degradation under visible light*, *Applied Nanoscience*, 2018.
16. Park H., Choi W., *Effects of TiO<sub>2</sub> Surface Fluorination on Photocatalytic Reactions and Photoelectrochemical Behaviors*, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108, 2004, s. 4086-4093.
17. Lin L., Wang H., Jiang W., Mkaouar A.R., Xu P., *Comparison study on photocatalytic oxidation of pharmaceuticals by TiO<sub>2</sub> Fe and TiO<sub>2</sub> reduced graphene oxide nanocomposites immobilized on optical fibers*, *Journal of Hazardous Materials*, 333, 2017, s. 162-168.
18. Mourid E.H., El Mouchtari E.M., El Mersly L., Benaziz L., Rafqah S., Lakraimi M., *Development of a new recyclable nanocomposite LDH-TiO<sub>2</sub> for the degradation of antibiotic sulfamethoxazole under UVA radiation: An approach towards sunlight*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemia*, 396, 2020.
19. Martini J., Orge C.A., Faria J.L., Pereira M.F.R., Soares O.S.G.P., *Catalytic advanced oxidation processes for sulfamethoxazole degradation*, *Applied Sciences* 9, 2019, 2652.
20. Tsiampalis A., Frontistis Z., Binas V., Kiriakidis G., Mantzavinos D., *Degradation of sulfamethoxazole using iron-doped titania and simulated solar radiation*, *Catalysts*, 9, 2019.
21. Awfa D., Ateia M., Fujii M., Yoshimura C., *Novel Magnetic Carbon Nanotube-TiO<sub>2</sub> Composites for Solar Light Photocatalytic Degradation of Pharmaceuticals in the Presence of Natural Organic Matter*, *Journal of Water Process Engineering*, 31, 2019, s. 100836.
22. De Matos Rodrigues M.H., Rodrigues de Sousa P.A., Borges K.C.M., de Melo Coelho L., de Fátima Gonçalves R., Teodoro M.D., Vilella da Motta, F., Maribondo do Nascimento R., Júnior M.G., *Enhanced degradation of the antibiotic sulfamethoxazole by heterogeneous photocatalysis using Ce<sup>0</sup>, 8Gd<sup>0</sup>, 2O<sub>2</sub>-δ/TiO<sub>2</sub> particles*, *Journal of Alloys and Compounds*, 808, 2019, s. 2-10.
23. Samy M., Ibrahim M.G., Gar Alalm M., Fujii M., Ookawara S., Ohno T., *Photocatalytic degradation of trimethoprim using S-TiO<sub>2</sub> and Ru/WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> immobilized on reusable fixed plater*, *Journal of Water Process Engineering*, 33, 2020, s. 3-10.
24. Kowalska K., Maniakova G., Carotenuto M., Sacco O., Vaiano V., Lofrano G., Rizzo L., *Removal of carbamazepine, diclofenac and trimethoprim by solar driven advanced oxidation processes in a compound triangular collector based reactor: A comparison between homogeneous and heterogeneous processes*, *Chemosphere*, 238, 2020, s. 124665.
25. Murgolo S., Yargeau V., Gerbasi R., Visentin F., El Habra N., Ricco G., Lacchetti I., Carere M., Curri M.L., Mascolo G., *A new supported TiO<sub>2</sub> film deposited on stainless steel for the photocatalytic degradation of contaminants of emerging concern*, *Chemical Engineering Journal* 318, 2017, s. 103-111.
26. Bianculllo F., Moreira N.F.F., Ribeiro A.R., Manaia C.M., Faria J.L., Nunes O.C., Castro-Silva S.M., Silva A.M.T., *Heterogeneous photocatalysis using UVA-LEDs for the removal of antibiotics and antibiotic resistant bacteria from urban wastewater treatment plant effluents*, *Chemical Engineering Journal*, 367, 2019, s. 304-313.
27. Malesic-Eleftheriadou N., Evgenidou E., Kyzas G.Z., Bikiaris D.N., Lambropoulou D.A., *Removal of antibiotics in aqueous media by using new synthesized bio-based poly(ethylene terephthalate)-TiO<sub>2</sub> photocatalysts*, *Chemosphere*, 234, 2019, s. 746-755.
28. Diao Z.H., Xu X.R., Jiang D., Liu J.J., Kong L.J., Li G., Zuo L.Z., Wu Q.H., *Simultaneous photocatalytic Cr(VI) reduction and ciprofloxacin oxidation over TiO<sub>2</sub>/Fe<sup>0</sup> composite under aerobic conditions: Performance, durability, pathway and mechanism*, *Chemical Engineering Journal*, 315, 2017, s. 167-176.
29. Gan Y., Zhang M., Xiong J., Zhu J., Li W., Zhang C., Cheng G., *Impact of Cu particles on adsorption and photocatalytic capability of mesoporous Cu@TiO<sub>2</sub> hybrid towards*

- ciprofloxacin antibiotic removal*, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 96, 2019, s. 229-242.
30. Hassani A., Khataee A., Karaca S., *Photocatalytic degradation of ciprofloxacin by synthesized TiO<sub>2</sub> nanoparticles on montmorillonite: Effect of operation parameters and artificial neural network modeling*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 409, 2015, s. 149-161.
  31. Teixeira S., Mora H., Blasse L.M., Martins P.M., Carabineiro S.A.C., Lanceros-Méndez S., Kühn K., Cuniberti G., *Photocatalytic degradation of recalcitrant micropollutants by reusable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> particles*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemia, 345, 2017, s. 27-35.
  32. Zheng X., Xu S., Wang Y., Sun X., Gao Y., Gao B., *Enhanced degradation of ciprofloxacin by graphitized mesoporous carbon (GMC)-TiO<sub>2</sub> nanocomposite: Strong synergy of adsorption-photocatalysis and antibiotics degradation mechanism*, Journal of Colloid and Interface Science, 527, 2018, s. 202-213.
  33. Viet N.M., Giang B.L. TNLM, Thao P., Pham T.H. K.F.Z., Al T.T.M., *Noble metal – doped graphitic carbon nitride photocatalyst for enhancement photocatalytic decomposition of antibiotic pollutant in wastewater under visible light*, Journal of Water Process Engineering, 32, 2019, s. 100954
  34. Minh Tri N., Kim J., Giang B., Al Tahtamouni T., Huong P., Lee C., Viet N., Quang Trung D., *Ag-doped graphitic carbon nitride photocatalyst with remarkably enhanced photocatalytic activity towards antibiotics in hospital wastewater under solar light*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 80, 2019, s. 597-605.
  35. Bui T.S., Bansal P., Lee B.K., Mahvelati-Shamsabadi T., Soltani T., *Facile fabrication of novel Ba-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst with remarkably enhanced photocatalytic activity towards tetracycline elimination under visible-light irradiation*, Applied Surface Science, 506, 2020, s. 144184.
  36. Wang K., Li Y., Sun T., Mao F., Wu J., Xue B., *Fabrication of Na, Cl Co-doped graphitic carbon nitride with enhanced photocatalytic activity for degradation of dyes and antibiotics*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 30, 2019, s. 4446-4454.
  37. Sayadi M.H., Sobhani S., Shekari H., *Photocatalytic degradation of azithromycin using GO@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO/SnO<sub>2</sub> nanocomposites*, Journal of Cleaner Production, 232, 2019, s. 127-136.
  38. Khraisheh M., Kim J., Campos L., Al-Muhtaseb A.H., Walker G.M., Alghouti M., *Removal of carbamazepine from water by a novel TiO<sub>2</sub>-coconut shell powder/UV process: composite preparation and photocatalytic activity*, Environmental Engineering Science 30, 2013, s. 515-526.
  39. Xekoukoulotakis N.P., Xinidis N., Chroni M., Mantzavinou D., Venieri D., Hapeshi E., Fatta-Kassinos D., *UV-A/TiO<sub>2</sub> photocatalytic decomposition of erythromycin in water: Factors affecting mineralization and antibiotic activity*, Catalysis Today, 151, 2010, s. 29-33.
  40. Fakhri A., Rashidi S., Tyagi I., Agarwal S., Gupta K.V., *Photodegradation of Erythromycin antibiotic by γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposite: Response surface methodology modeling and optimization*, Journal of Molecular Liquids, 214, 2016, s. 378-383.
  41. Fernández L., Gamallo M., González-Gómez M.A., Vázquez-Vázquez C., Rivas J., Pintado M., Moreira M.T., *Insight into antibiotics removal: exploring the photocatalytic performance of a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO nanocomposite in a novel magnetic sequential batch reactor*, Journal of Environmental Management, 237, 2019, s. 595-608.
  42. Vignesh K., Rajarajan M., Suganthi A., *Photocatalytic degradation of erythromycin under visible light by zinc phthalocyanine-modified titania nanoparticles*, Materials Science in Semiconductor Processing, 23, 2014, s. 98-103.



43. Maletić M., Vukčević M., Kalijadis A., Janković-Častvan I., Dapčević A., Laušević Z., Laušević M., *Hydrothermal synthesis of TiO<sub>2</sub>/carbon composites and their application for removal of organic pollutants*, Arabian Journal of Chemistry, 12, 2019, s. 4388-4397.
44. Dehghani F., Yousefinejad S., Dehghani M., Borgehi S.M., Javid A.H., *Photocatalytic degradation of vancomycin using titanium dioxide and optimization by central composite design*, International Journal of Environmental Science and Technology, 19, 2022, s. 8957-8968.
45. Ou Q., Xu S., Long Y., *Porous visible light-responsive Fe<sup>3+</sup>-doped carbon nitride for efficient degradation of sulfadiazine*, Environmental Science and Pollution Research, 27, 2020, s. 27849-27858
46. Saidutta E., Jagadeeshbabu M.B., *Photocatalytic degradation of diclofenac using TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> mixed oxide catalysts*, Environmental Technology, 40, 2019, s. 929-941.
47. Yilmaz E., Salem S., Sarp G., Aydin S., Sahin K., Korkmaz I., Yuvali D. *TiO<sub>2</sub> nanoparticles and C-Nanofibers modified magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanospheres (TiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C-NF): A multifunctional hybrid material for magnetic solid-phase extraction of ibuprofen and photocatalytic degradation of drug molecules and azo dye*, Talanta, 213, 2020, s. 120813.
48. Uheida A., Mohamed A., Belaqziz M., Nasser W.S., *Photocatalytic degradation of Ibuprofen, Naproxen, and Cetirizine using PAN-MWCNT nanofibers crosslinked TiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> nanoparticles under visible light irradiation*, Separation and Purification Technology, 2018.
49. Choina J., Kosslick H., Fischer C., Flechsig G.U., Frunza L., Schulz A., *Photocatalytic decomposition of pharmaceutical ibuprofen pollutions in water over titania catalyst*, Applied Catalysis B: Environmental, 129, 2013, s. 589-598
50. Góngora J.F., Elizondo P., Hernández-Ramírez A., *Photocatalytic degradation of ibuprofen using TiO<sub>2</sub> sensitized by Ru(ii) polyaza complexes*, Photochemical & Photobiological Sciences, 16, 2017, s. 31-37.
51. Akbarzadeh R., Fung C.S.L., Rather R.A., Lo I., *One-pot hydrothermal synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag/AgCl/BiVO<sub>4</sub> micro-flower composite for the visible light degradation of ibuprofen*, Chemical Engineering Journal, 341, 2018, s. 248-261.
52. Xia D., Lo I.M.C., *Synthesis of magnetically separable Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hybrid nanocomposites with enhanced photocatalytic removal of ibuprofen under visible light irradiation*, Water Research, 100, 2016, s. 393-404
53. Choina J., Fischer C., Flechsig G.U., Kosslick H., Tuan V.A., Tuyen N.D., Tuyen N.A., Schulz A., *Photocatalytic properties of Zr-doped titania in the degradation of the pharmaceutical ibuprofen*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 274, 2014, s. 108-116.
54. Sun W., Chu H., Dong B., Cao D., Zheng S., *The Degradation of Naproxen and Diclofenac by a Nano- TiO<sub>2</sub>/diatomite Photocatalytic Reactor*, International Journal of Electrochemical Science, 9, 2014, s. 4566-4573.
55. Torki F., Faghiihan H., *Visible Light Degradation of Naproxen by Enhanced Photocatalytic Activity of NiO and NiS, Scavenger Study and Focus on Catalyst Support and Magnetization*, Photochemistry and Photobiology, 94, 2018, s. 491-502.
56. Štrbac D., Aggelopoulos Ch., Štrbac G., Dimitropoulos M., Novaković M., Ivetić T., Yannopoulos S.N., *Photocatalytic degradation of Naproxen and methylene blue: Comparison between ZnO, TiO<sub>2</sub> and their mixture*, Process Safety and Environmental Protection, 113, 2018, s. 174-183.
57. Pastrana-Martínez L.M., Morales-Torres S., Kontos A.G., Moustakas N.G., Faria J.L., Doña-Rodríguez J.M., Falaras P., Silva A.M.T., *TiO<sub>2</sub>, surface modified TiO<sub>2</sub> and graphene oxide-TiO<sub>2</sub> photocatalysts for degradation of water pollutants under near-UV/Vis and visible light*, Chemical Engineering Journal, 224, 2013, s. 17-23.

58. Davari N., Farhadian M., Solaimany Nazar A.R., Homayoonfal M., *Degradation of diphenhydramine by the photocatalysts of ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based on clinoptilolite: Structural and operational comparison*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 5, 2017, s. 5707-5720.
59. Mokhtari N., Solaimany Nazar A.R., Farhadian, M., Eskandari P., Jeon B.H., *Silver deposition on titanium oxide thin glass films for efficient visible light-induced photocatalytic removal of diphenhydramine and venlafaxine*, International Journal of Environmental Science and Technology, 19, 2022, s. 12465-12476
60. Wang W.L., Wu Q.Y., Wang Z., Hu H., Negishi N., Torimura M., *Photocatalytic degradation of the antiviral drug Tamiflu by UV-A/TiO<sub>2</sub>: Kinetics and mechanisms*, Chemosphere, 131, 2015, s. 41-47.
61. Kowalczyk A., Zgardzińska B., Osipiuk K., Jędruchniewicz K., Tyszczyk-Rotko K., Goździuk M., Wang H., Czech B., *The Visible-Light-Driven Activity of Biochar-Doped TiO<sub>2</sub> Photocatalysts in  $\beta$ -Blockers Removal from Water*, Materials (Basel), 16(3), 2023, s. 1094.
62. Avilés-García O., Espino-Valencia J., Mendoza-Zepeda A., Donkor K., Brewer S., Romero R., Natividad R., *Removal of metoprolol by means of photo-oxidation processes*, Catalysis Today, 397-399, 2022, s. 562-573.
63. De la Cruz N., Dantas R.F., Giménez J., Esplugas S., *Photolysis and TiO<sub>2</sub> photocatalysis of the pharmaceutical propranolol: Solar and artificial light*, Applied Catalysis B: Environmental, 130-131, 2013, s. 249-256.
64. Ponshe A., Thakur P., *Solar light-driven photocatalytic degradation and mineralization of beta blockers propranolol and atenolol by carbon dot/TiO<sub>2</sub> composite*, Environmental Science and Pollution Research, 29, 2022, s. 15614-15630
65. Wang G., Hambly A.C., Zhao D., Wang G., Tang K., Andersen H.R., *Peroxymonosulfate activation by suspended biogenic manganese oxides for polishing micropollutants in wastewater effluent*, Separation and Purification Technology, 306(A), 2023.
66. Yin Z., Tian Y., Gao P., Feng L., Liu Y., Du Z., Zhang L., *Photodegradation mechanism and genetic toxicity of bezafibrate by Pd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> catalysts under simulated solar light irradiation: the role of active species*, Chemical Engineering Journal 379, 2020, s. 122294.
67. Lutterbeck C.A., Wilde M.L., Baginska E., Leder C., Machado Ê.L., Kümmerer K. *Degradation of 5-FU by means of advanced (photo)oxidation processes: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/Fe<sub>2</sub>+/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/TiO<sub>2</sub> — Comparison of transformation products, ready biodegradability and toxicity*, Science of The Total Environment, 527-528, 2015, s. 232-245.
68. Koltsakidou A., Antonopoulou M., Evgenidou E., Konstantinou I., Giannakas A.E., Papadaki M., Lambropoulou D.A. *Photocatalytical removal of fluorouracil using TiO<sub>2</sub>-P25 and N/S doped TiO<sub>2</sub> catalysts: A kinetic and mechanistic study*, Science of The Total Environment, 578, 2017, s. 257-267.
69. Fiszka Borzyszkowska A., Pieczyńska A., Ofiarska A., Nikiforow K., Stepnowski P., Siedlecka E.M., *Bi-B-TiO<sub>2</sub>-based photocatalytic decomposition of cytostatic drugs under simulated sunlight treatments*, Separation and Purification Technology, 169, 2016, s. 113-120.
70. Nipane S.V., Lee S.W., Gokavi G.S., Kadam A.N., *In situ one pot synthesis of nanoscale TiO<sub>2</sub>-anchored reduced graphene oxide (RGO) for improved photodegradation of 5-fluorouracil drug*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 29, 2018, s. 16553-16564
71. Ofiarska A., Pieczyńska A., Fiszka Borzyszkowska A., Stepnowski P., Siedlecka E.M., *Pt-TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of the cytostatic drugs ifosfamide and cyclophosphamide under artificial sunlight*, Chemical Engineering Journal, 285, 2016, s. 417-427.
72. Lutterbeck C.A., Machado E.L., Kümmerer K., *Photodegradation of the antineoplastic cyclophosphamide: A comparative study of the efficiencies of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/TiO<sub>2</sub> processes*, Chemosphere, 120, 2015, s. 538-546.

73. Calza P., Medana C., Sarro M., Rosato V., Aigotti R., Baiocchi C., Minero C., *Photocatalytic degradation of selected anticancer drugs and identification of their transformation products in water by liquid chromatography–high resolution mass spectrometry*, Journal of Chromatography A, 1362, 2014, s. 135-144.
74. Kitsiou V., Zachariadis G.A., Lambropoulou D.A., Tsiplakides D., Poulios I., *Mineralization of the antineoplastic drug carboplatin by heterogeneous photocatalysis with simultaneous synthesis of platinum-modified TiO<sub>2</sub> catalysts*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 6, 2018, s. 2409-2416.
75. Lai W., Hsu M.O., Lin A., *The role of bicarbonate anions in methotrexate degradation via UV/TiO<sub>2</sub>: Mechanisms, reactivity and increased toxicity*, Water Research 112, 2017, s. 157-166.
76. Romeiro A., Freitas D., Emília Azenha M., Canle M., Burrows H.D., *Effect of the calcination temperature on the photocatalytic efficiency of acidic sol–gel synthesized TiO<sub>2</sub> nanoparticles in the degradation of alprazolam*, Photochemical & Photobiological Sciences, 16, 2017, s. 935-945.
77. Lambropoulou D., Evgenidou E., Saliverou V., Kosma C., Konstantinou I., *Degradation of venlafaxine using TiO<sub>2</sub>/UV process: Kinetic studies, RSM optimization, identification of transformation products and toxicity evaluation*, Journal of Hazardous Materials, 323(A), 2017, s. 513-526
78. Martínez C., Canle L.M., Fernández M.I., Santaballa J.A., Faria J., *Kinetics and mechanism of aqueous degradation of carbamazepine by heterogeneous photocatalysis using nanocrystalline TiO<sub>2</sub>, ZnO and multi-walled carbon nanotubes–anatase composites*, Applied Catalysis B: Environmental, 102, 2011, s. 563-571.
79. Majumder A., Kumar Gupta A., Sillanpää M., *Insights into kinetics of photocatalytic degradation of neurotoxic carbamazepine using magnetically separable mesoporous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> modified Al-doped ZnO: Delineating the degradation pathway, toxicity analysis and application in real hospital wastewater*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 648, 2022, s. 129250.
80. Martínez C., Canle L.M., Fernández M.I., Santaballa J.A., Faria J., *Kinetics and mechanism of aqueous degradation of carbamazepine by heterogeneous photocatalysis using nanocrystalline TiO<sub>2</sub>, ZnO and multi-walled carbon nanotubes–anatase composites*, Applied Catalysis B: Environmental, 102, 2011, s. 563-571.
81. Khraisheh M., Kim J., Campos L., Al-Muhtaseb A.H., Walker G.M., Alghouti M., *Removal of carbamazepine from water by a novel TiO<sub>2</sub>-coconut shell powder/UV process: composite preparation and photocatalytic activity*, Environmental Engineering Science, 30, 2013, s. 515-526.
82. Rosa S.M.C., Nossol A.B.S., Nossol E., Zarbin A.J.G., Peralta-Zamora P.G., *Non-Synergistic UV-A Photocatalytic Degradation of Estrogens by Nano-TiO<sub>2</sub> Supported on Activated Carbon*, Journal of the Brazilian Chemical Society, 28, 2016.
83. Mao K., Li Y., Zhang H., Zhang W., Yan W., *Photocatalytic Degradation of 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol and Inactivation of Escherichia coli Using Ag-Modified TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays*, Clean Soil Air Water, 41, 2013, s. 455-462.
84. Ohko Y., Iuchi K.I., Niwa C., Tatsuma T., Nakashima T., Iguchi T., Kubota Y., Fujishima A., *17 $\beta$ -Estradiol Degradation by TiO<sub>2</sub> Photocatalysis as Means of Reducing Estrogenic Activity*, Environmental Science & Technology, 36, 2002, s. 4175-4181.
85. Maroga Mboula V., Héquet Y., Andrès Y., Gru R., Colin, J.M., Dona-Rodríguez L.M., Pastrana Martínez A.M.T., Silva M., Leleu A.J., Tindall S., Mateos P., *Photocatalytic degradation of estradiol under simulated solar light and assessment of estrogenic activity*, Applied Catalysis B: Environmental, 162, 2015, s. 437-444.

## **Modyfikowane fotokatalizatory heterogeniczne do usuwania pozostałości farmaceutyków**

### **Stereshczenie**

W ostatnich latach coraz częściej wykrywa się w środowisku wodnym mikrozanieczyszczenia organiczne, którymi są farmaceutyki i produkty higieny osobistej. Większość z tych związków, zwłaszcza antybiotyki, nie ulega biodegradacji a więc nie można ich usunąć w procesach oczyszczania w konwencjonalnych oczyszczalniach ścieków. Przy wyborze nowej technologii oczyszczania, kluczowym czynnikiem jest nie tylko jej wysoka wydajność ale też niskie zużycie energii, które można osiągnąć poprzez wykorzystanie światła słonecznego. Dytlenek tytanu jest popularnym fotokatalizatorem, charakteryzującym się wysoką stabilnością chemiczną, niską ceną oraz nietoksycznością jednak możliwość jego praktycznego zastosowania jest ograniczona koniecznością zastosowania promieniowania UV. Z tego powodu naukowcy często badają aktywność fotokatalityczną modyfikowanego/domieszkowanego  $\text{TiO}_2$ , który będzie wykazywał wysoką fotoaktywność a jednocześnie będzie tani. Niniejsza praca stanowi przegląd artykułów opublikowanych w ostatnich latach, dotyczących degradacji farmaceutyków w obecności niemodyfikowanego i modyfikowanego/domieszkowanego  $\text{TiO}_2$ .

Słowa kluczowe: degradacja, farmaceutyki, domieszkowany  $\text{TiO}_2$ , modyfikowany  $\text{TiO}_2$

## **Modified heterogeneous photocatalysts for the removal of pharmaceutical residues**

### **Abstract**

In recent years, organic micropollutants, such as pharmaceuticals and personal care products, have been increasingly detected in the aquatic environment. Most of these compounds, especially antibiotics, are non-biodegradable and therefore cannot be removed in treatment processes in conventional wastewater treatment plants. When choosing a new treatment technology, the key factor is not only its high efficiency, but also low energy consumption, which can be achieved by using sunlight. Titanium dioxide is a popular photocatalyst, characterized by high chemical stability, low price and non-toxicity, however, the possibility of its practical application is limited by the need to use ultraviolet radiation. Therefore, scientists often study the photocatalytic activity of modified/doped  $\text{TiO}_2$ , which will show high photoactivity and at the same time be inexpensive. This paper is a review of articles published in recent years regarding the degradation of pharmaceuticals in the presence of non-modified and modified/doped  $\text{TiO}_2$ .

Keywords: degradation, pharmaceuticals, doped- $\text{TiO}_2$ , modified- $\text{TiO}_2$

## Najnowsze metody zaawansowanego utleniania pozostałości farmaceutyków

### 1. Wprowadzenie

Zaawansowane procesy utleniania (AOPs, ang. *Advanced Oxidation Processes*) można zdefiniować jako metody redoks, w których czynnikiem utleniającym są reaktywne formy tlenu, takie jak rodniki hydroksylowe HO<sup>•</sup>, anionorodniki ponadtlenkowe, O<sub>2</sub><sup>-</sup> i rodniki wodoronadtlenkowe HO<sub>2</sub><sup>•</sup>. Rodniki HO<sup>•</sup> są zaliczane do najsilniejszych utleniaczy, o standardowym potencjale utleniania (E<sup>o</sup>) między 2,8 V (przy pH 0) a 1,95 V (przy pH 14) względem nasyconej elektrody kalomelowej. Rodniki te są bardzo nieselektywne i szybko reagują praktycznie ze wszystkimi substratami (organicznymi, jak i nieorganicznymi) ze stałymi szybkości (*k*) rzędu 10<sup>8</sup>-10<sup>10</sup> (mol·dm<sup>3</sup>)<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>. Reakcje z udziałem rodników HO<sup>•</sup> przebiegają czterema głównymi drogami: addycji rodników do wiązań wielokrotnych, oderwania atomu wodoru, przeniesienia elektronów i łączenie rodników organicznych (R<sup>•</sup>) z innymi cząsteczkami. Na przykład, w wyniku ich reakcji z cząsteczkami tlenu powstają nadtlenorodniki organiczne (ROO<sup>•</sup>) [1, 2].

Wszystkie rodniki dalej reagują z trwałymi i toksycznymi związkami organicznymi i nieorganicznymi, np. z zanieczyszczeniami znajdującymi się w powietrzu, wodzie oraz glebie. Prowadzi to do degradacji chemicznej, a nawet mineralizacji związków organicznych. W większości przypadków produkty AOPs są mniej szkodliwe/toksyczne i łatwiej poddają się oczyszczaniu biologicznemu.

Ze względu na fakt, że rodniki HO<sup>•</sup> mają bardzo krótki czas życia, są one generowane *in situ* w trakcie różnych AOPs. Do najczęściej stosowanych należą, m.in. ozonowanie, utlenianie elektrochemiczne, reakcja Fentona i foto-Fentona, fotokataliza heterogeniczna w zawiesinach półprzewodników, utlenianie wilgotnym powietrzem i sonoliza.

Ozon (O<sub>3</sub>) jest silnym utleniaczem (E<sup>o</sup> = 1,24 V). Proces ozonowania może przebiegać dwoma drogami, tzn. poprzez bezpośrednie działanie samego ozonu (tzw. ozonowanie bezpośrednie) i poprzez działanie HO<sup>•</sup> rodników wygenerowanych z ozonu (tzw. ozonowanie pośrednie). W pierwszej drodze, ozon cząsteczkowy może reagować z węglowodorami nienasyconymi lub aromatycznymi zawierającymi podstawniki hydroksylowe, metylowe i aminowe. W wyniku 1,3-dipolarnej cykloaddycji i reakcji elektrofilowych dochodzi do degradacji tych związków [3]. Produktami są zwykle aldehydy i niskocząsteczkowe kwasy karboksylowe. Utlenianie bezpośrednie ozonem jest procesem dość wolnym i selektywnym, dlatego często przeprowadza się ozonowanie pośrednie. Rozkład ozonu

<sup>1</sup> s77764@365sum.edu.pl, Koło Naukowe przy Zakładzie Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Wydział Nauk Farmaceutycznych w Sosnowcu, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach.

<sup>2</sup> s74448@365sum.edu.pl, Koło Naukowe przy Zakładzie Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Wydział Nauk Farmaceutycznych w Sosnowcu, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach.

<sup>3</sup> s79655@365sum.edu.pl, Koło Naukowe przy Zakładzie Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Wydział Nauk Farmaceutycznych w Sosnowcu, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach.

<sup>4</sup> eadamek@365sum.edu.pl, Zakład Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Wydział Nauk Farmaceutycznych w Sosnowcu, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach.

w wodzie jest zwykle inicjowany przez aniony hydroksylowe  $\text{HO}^-$ , więc zachodzi najłatwiej w roztworach o odczynie zasadowym. Powstające rodniki  $\text{HO}^\bullet$  natychmiast reagują z organicznymi lub nieorganicznymi cząsteczkami substratów – reakcje są nieselektywne i zwykle dochodzi do znacznej mineralizacji. Skuteczność ozonowania zwiększa się, jeśli w procesie zastosuje się dodatkowo promieniowanie ultrafioletowe (UV), nadtlenek wodoru ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) lub sole  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Cr(III)}$  oraz  $\text{Co(II)}$ . Wymienione czynniki w reakcjach z  $\text{O}_3$  generują dodatkową ilość rodników  $\text{HO}^\bullet$ , co sprzyja wydajności rozkładu substratów organicznych. Ozon tradycyjnie stosuje się w uzdatnianiu wody pitnej oraz dezynfekcji wody w basenach, oczyszczaniu powietrza, a także (w niektórych przypadkach) do dezynfekcji ścieków [4].

Inną metodą wytwarzania rodników  $\text{HO}^\bullet$  jest zastosowanie mieszaniny  $\text{H}_2\text{O}_2$  i soli  $\text{Fe(II)}$  lub  $\text{Fe(III)}$ . W bezpośredniej homogenicznej wolnorodnikowej reakcji tych reagentów (tzw. odczynników Fentona) powstają znaczne ilości rodników  $\text{HO}^\bullet$ . Przyjmuje się, że jest to reakcja utleniania katalizowana metalem, w której jony żelaza działają jako katalizator. Wydajność procesu jest ściśle związana z pH roztworu (optymalne wartości mieszczą się w przedziale od 2 do 4) oraz stosunkiem  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}$  [5]. Naświetlając układ promieniowaniem UV, można zwiększyć wydajność procesu Fentona, ponieważ w tej reakcji (tzw. foto-Fentona) powstaje więcej rodników  $\text{HO}^\bullet$ . Optymalizacja dawki reagentów Fentona w stosunku do ładunku zanieczyszczeń w ściekach sprawia, że proces (foto)Fentona można wykorzystać do oczyszczania silnie zanieczyszczonych ścieków szpitalnych lub ścieków pochodzących z produkcji farmaceutycznej. Dodatkową zaletą procesu Fentona jest równoczesne usuwanie zanieczyszczeń zawartych w oczyszczanym układzie na drodze koagulacji oraz strącania wodorotlenków  $\text{Fe(III)}$  [6, 7].

Fotokataliza heterogeniczna w zawiesinach półprzewodników polega na naświetlaniu wodnej suspensji półprzewodnika o właściwościach tzw. fotokatalizatora promieniowaniem (UV lub VIS) o energii równej lub większej niż energia tzw. pasma wzbudzonego. W rezultacie generowane są tzw. dziury pasma walencyjnego i elektrony pasma przewodnictwa. Mogą one albo w sposób niepożądany rekombinować, wyzwalając ciepło albo mogą reagować z substancjami zaadsorbowanymi na powierzchni katalizatora. Dziury pasma walencyjnego mogą reagować z cząsteczkami wody i jonami  $\text{OH}^-$  (tj. w roztworach obojętnych i zasadowych), tworząc  $\text{HO}^\bullet$ . Z kolei elektrony pasma przewodnictwa mogą reagować z zaadsorbowanym tlenem cząsteczkowym, redukując go do anionorodników  $\text{O}_2^-$ . W roztworach kwaśnych, mogą one reagować z jonami  $\text{H}_3\text{O}^+$ , tworząc rodniki  $\text{HO}_2^\bullet$ . Najczęściej stosowanymi fotokatalizatorami są tlenki i siarczki metali przejściowych, w tym  $\text{TiO}_2$  [8, 9]. Procesy fotokatalityczne stanowią nowe technologie oczyszczania wody i ścieków, a ich kluczowymi zaletami są brak ograniczeń transferu masy, działanie w warunkach otoczenia oraz możliwość wykorzystania promieniowania słonecznego. Sam  $\text{TiO}_2$  jest niedrogi, dostępny w handlu w różnych postaciach krystalicznych i o różnych właściwościach cząstek, nietoksyczny i stabilny fotochemicznie [10].

Utlenianie elektrochemiczne przeprowadza się najczęściej na anodach wykonanych z grafitu, Pt,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ , różnych stopach opartych na Ti, a także na elektrodach diamentowych domieszkowanych borem (BDD) w obecności odpowiedniego elektrolitu. Za elektrochemiczne utlenianie materii organicznej odpowiedzialne są dwa mechanizmy. Pierwszy to bezpośrednie utlenianie anodowe, w którym zanieczyszczenia są adsorbowane na powierzchni anody i ulegają rozkładowi na drodze anodowych reakcji związa-

nych z przeniesieniem elektronu. W drugim mechanizmie, tzw. pośredniego utleniania, uczestniczą związki o właściwościach utleniaczy, powstałe na drodze elektrochemicznej, np.  $\text{Cl}_2$ , podchloryny,  $\text{O}_3$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Utlenianie elektrochemiczne można zastosować do rozkładu różnych substancji organicznych, w tym farmaceutyków i związków endokrynnie czynnych obecnych w ściekach komunalnych [11, 12].

Sonoliza to metoda wykorzystująca promieniowanie ultradźwiękowe (US) o niskiej do średniej częstotliwości (zwykle w zakresie 20-1000 kHz) i wysokiej energii w celu pośredniego rozkładu zanieczyszczeń organicznych w fazie wodnej. Promieniowanie US wywołuje w cieczach zjawisko kawitacji akustycznej, czyli powstawania a następnie zapadania się mikropęcherzyków gazu. Dwie główne ścieżki rozkładu za pomocą sonolizy obejmują reakcje pirolityczne wewnątrz lub w pobliżu pęcherzyków oraz reakcje wolnorodnikowe w roztworach. W pierwszej z nich, rozpuszczone substancje organiczne mogą odparowywać do wnętrza pęcherzyka i tam ulegać spalaniu w stanie gazowym. Proces ten dotyczy głównie związków o niskiej rozpuszczalności i/lub wysokiej lotności, które mają tendencję do gromadzenia się wewnątrz lub wokół granicy faz gaz-ciecz. W drugim mechanizmie, cząsteczki  $\text{H}_2\text{O}$  (jako para wodna) obecne wewnątrz pęcherzyków kawitacyjnych mogą podczas ich zapadania się ulec homolitycznemu rozszczepieniu. Prowadzi ono do powstania m.in. rodników  $\text{HO}^\bullet$  zdolnych do utleniania związków organicznych. Sonolizę można przeprowadzać w warunkach otoczenia i bez konieczności użycia dodatkowych substancji chemicznych czy katalizatorów [13].

Podkrytyczne utlenianie mokrym powietrzem (WAO, ang. *Sub-critical Wet Air Oxidation*) lub obróbka hydrotermalna mogą być zdefiniowane jako utlenianie związków organicznych i nieorganicznych w roztworze wodnym za pomocą tlenu cząsteczkowego lub powietrza (jako utleniaczy) w podwyższonych temperaturach (w zakresie 100-372°C) i ciśnieniach (w zakresie 2-20 MPa). Podwyższone temperatury przyspieszają szybkość reakcji, podczas gdy podwyższone ciśnienie zwiększa rozpuszczalność tlenu w wodzie oraz utrzymuje wodę w fazie ciekłej. W celu obniżenia wymaganej dla procesu wysokiej temperatury i ciśnienia, a jednocześnie zwiększenia jego wydajności, w metodzie WAO stosuje się dodatek różnych katalizatorów. Jest to tzw. katalityczne utlenianie mokrym powietrzem (CWAO, ang. *Catalytic Wet Air Oxidation*). W obu procesach (WAO i CWAO) powstają także reaktywne formy tlenu, w tym rodniki  $\text{HO}^\bullet$ . Ponadto nie stosuje się w nich żadnych toksycznych/szkodliwych odczynników chemicznych, a produktami końcowymi są silnie utlenione związki nietoksyczne (a ostatecznie  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ ). Zarówno WAO, jak i CWAO mogą całkowicie rozłożyć dużą grupę trwałych zanieczyszczeń obecnych w fazie wodnej i dlatego mogą być wykorzystane do oczyszczania ścieków o umiarkowanej do wysokiej zawartości substancji organicznych. Jeżeli proces utleniania prowadzi się w temperaturach i ciśnieniach wyższych od punktu krytycznego wody (374°C, 22 MPa) to faza gazowa i ciekła tworzą jednorodną fazę, a metoda nazywana jest nadkrytycznym utlenianiem wody (SCWO, ang. *Supercritical Water Oxidation*). W tych warunkach substancje organiczne i tlen stają się całkowicie mieszalne, co eliminuje ograniczenia związane z transferem masy, a dodatkowo w połączeniu z wyższymi temperaturami reakcji prowadzi do wysokich szybkości reakcji [2, 12].

Znane są także metody wykorzystujące jony nadtlenoanionowe  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  jako źródło wolnych rodników. Same jony wykazują silne utleniające właściwości ( $E^\circ = 2,01 \text{ V}$ ), jednak po ich aktywacji (przez ciepło, promieniowanie UV lub jony metali przejściowych) mogą tworzyć rodniki siarczanowe ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ), które są jeszcze silniejszymi utlenia-

czami ( $E^{\circ} = 2,6 \text{ V}$ ). W ten sposób dochodzi do generowania rodników inicjujących AOPs. Aktywacja nadsiarczanu za pomocą ciepła lub promieniowania UV charakteryzuje się około 50% wyższą wydajnością generowania rodników  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  niż metoda wykorzystująca jony metali: Fe(II), Fe(III), Cu(I) i Ag(I). Podobnie jak rodniki  $\text{HO}^{\cdot}$ , rodniki  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  charakteryzują się krótkim okresem półtrwania, chociaż oba rodzaje rodników reagują z substratami w inny sposób. W reakcjach z cząsteczkami organicznymi rodniki  $\text{HO}^{\cdot}$  przyłączają się do wiązań wielokrotnych (np.  $\text{C}=\text{C}$ ) lub odrywają H od wiązań  $\text{C}-\text{H}$ . Rodniki  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  mają natomiast tendencję do usuwania elektronów ze związków organicznych, które następnie przekształcają się w organiczne kationorodniki. Dodatkowo rodniki  $\text{HO}^{\cdot}$  mogą tworzyć się z rodników  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  [14].

## 2. Zastosowanie AOPs w usuwaniu pozostałości farmaceutyków

AOPs mają zastosowanie głównie do utleniania trwałych (odpornych na biodegradację) związków organicznych oraz redukcji całkowitego węgla organicznego (TOC, ang. *Total Organic Carbon*) i chemicznego zapotrzebowania na tlen (COD, ang. *Chemical Oxygen Demand*) w ściekach przemysłowych i komunalnych. Wykorzystanie AOPs do oczyszczania ścieków komunalnych wiąże się z usuwaniem różnych mikrozanieczyszczeń organicznych, m.in. pozostałości farmaceutyków (w tym antybiotyków, a więc substancji wykazujących aktywność przeciwdrobnoustrojową), produktów higieny osobistej i substancji hormonalnie czynnych (EDCs, ang. *Endocrine Disruptor Compounds*). Do ścieków przemysłowych, które mogą być oczyszczane przez AOPs, zalicza się m.in. ścieki gorzelniane, celulozowo-papiernicze, tekstylne, oliwiarskie, galwaniczne i agrochemiczne. Dodatkowo AOPs można wykorzystać do oczyszczania innych, niebezpiecznych ścieków, np. ścieków szpitalnych i rzeźniczych [15].

W zależności od (a) właściwości oczyszczanego strumienia ścieków (tj. matrycy, składu i stężenia substancji organicznych), (b) samego celu oczyszczania oraz (c) dostępnej technologii oczyszczania, AOPs można stosować pojedynczo lub w połączeniu z innymi metodami fizykochemicznymi i procesami biologicznymi. Łączenie różnych metod oczyszczania jest korzystne, ponieważ prowadzi najczęściej do wyższej wydajności usuwania zanieczyszczeń organicznych. W przypadku ścieków zawierających duże ilości trudno biodegradowalnych związków organicznych, AOP można stosować jako wstępny etap oczyszczania, w celu przekształcenia związków początkowo opornych na biodegradację w bardziej nietrwałe półprodukty. Po nim następuje kolejny etap, czyli oczyszczanie biologiczne, w którym powstałe mniejsze związki organiczne, np. krótkołańcuchowe kwasy, mogą wnikać do komórek mikroorganizmów osadu czynnego i mogą łatwiej ulegać biodegradacji (przyjmuje się, że szybkość biologicznego utleniania wzrasta wraz ze zmniejszaniem się wielkości cząsteczki). Koncepcja takiego łączenia AOP i oczyszczania biologicznego wiąże się z tym, że utlenianie chemiczne (mające na celu całkowitą mineralizację) będzie niezwykle kosztowne, jeśli zostanie zastosowane jako główny proces oczyszczania ścieków zawierających duże ładunki zanieczyszczeń organicznych [7, 15].

W literaturze można znaleźć wiele innych połączeniach różnych AOP's w celu usuwania farmaceutyków. Kilka z nich zostało przedstawionych w tabeli 1.



Tabela 1. Zestawienie metod rozkładających farmaceutyki

Metoda utleniania	Farmaceutyk	Warunki reakcji i wyniki	Literatura
Ozonowanie	Azytromycyna, Rozytromycyna, Sulfametoksazol, Sulfafiazol, 17a-etynyloestradiol, 17b-estradiol, Bezafibrat, Diklofenak, Fenoprofen, Ifosfamid, Propylofenazon	- degradacja farmaceutyków (w ściekach syntetycznych): 100% w ciągu 60 s, przy dawce ozonu 188,1 mg·h <sup>-1</sup> ; - degradacji farmaceutyków w wodach powierzchniowych i ściekach (obecność naturalnej materii organicznej): konieczna większa dawka ozonu (222,3 mg·h <sup>-1</sup> ); - wzrost szybkości degradacji ze wzrostem pH; - środowisko reakcji: ścieki syntetyczne, wody powierzchniowe, ścieki oczyszczone z dodanymi farmaceutykami.	[16]
	Tetracyklina	- wzrost szybkości degradacji ze wzrostem pH, stężeniem gazowego ozonu i szybkością przepływu gazu; - niewielki wpływ nadtlenu wodoru na usuwanie tetracykliny; - usunięcie TOC: 35% po 90 min.	[17]
	Amoksycyklina	- obecność związków alkalicznych i kwasów humusowych hamuje usuwanie o 50%; - stała szybkości $k = 1,97 \text{ min}^{-1}$ ; - usunięcie TOC: 32%.	[18]
	Kwas salicylowy	- stężenie początkowe 1,0 mg·dm <sup>-3</sup> ; - degradacja: 95% przy pH = 4,0 i przy dawce ozonu 1,0 mg·dm <sup>-3</sup> ; - większa efektywność degradacji przy pH = 4,0 niż przy pH = 8,0 i pH = 10,0.	[19]
	Cyklofosfamid	- dawka ozonu 45,0 mg·dm <sup>-3</sup> (przepływ gazu 5 dm <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> ); - wzrost szybkości degradacji ze wzrostem pH; - stała szybkości $k = 1,84 \text{ (mol·dm}^{-3}\text{)}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ w 15°C.	[20]
	Penicylina G	- naturalny zeolite pokryty cerem (4% m/m); ilość = 2,0 g·dm <sup>-3</sup> - pH = 4,5; - dawka ozonu 6,0 mg·dm <sup>-3</sup> - degradacja: 99% po 15 min; - usunięcie TOC: 21% po 120 min.	[21]
	Amoksycylina, Diklofenak	- usunięcie TOC: <6% (amoksycyliny) i 41%; (diklofenaku) po 180 min.	[22]
	Atenolol, Hydrochlorotiazyd, Ofloksacyna, Trimetoprim	- usunięcie TOC: 10%; - środowisko reakcji: ścieki syntetyczne.	[23]
	Cefalosporyna C	- dawka ozonu 5,2 g·dm <sup>-3</sup> (przepływ gazu 0,6 dm <sup>3</sup> ·min <sup>-1</sup> ); - degradacja: 79% w temp. 60°C,	[24]
Ozonowanie/ UV	Azytromycyna, Naproksen, Ofloksacyna, Roksytromycyna, Trimetoprim	- stężenie początkowe 0,6 mg·dm <sup>-3</sup> , pH = 7,0-8,0; - dawka ozonu 4,0 mg·dm <sup>-3</sup> (przepływ gazu 1,0 dm <sup>3</sup> ·min <sup>-1</sup> ); - degradacja: 87% (azytromycyny, naproksenu i ofloksacyny), 89% (roksytromycyny), 100% (trimetoprimu); - usunięcie COD: 40%; - zmniejszenie toksyczności ostrej: 58%; - matryca: ścieki oczyszczone.	[25]

Najnowsze metody zaawansowanego utleniania pozostałości farmaceutyków

	Diklofenak, Kwas mefenamowy, Diltiazem, Ciprofloksacyna, Chloramfenikol, Naproksen, Lewofloksacyna Atenolol, Trimetoprim, Metoprolol	- pH = 6,5-7,0; - promieniowanie UV: lampy 65W (1,025 mW·cm <sup>-2</sup> ); - degradacja: 100% (diklofenak, kwas mefenamowy, diltiazem, ciprofloksacyna, chloramfenikol, naproksen, lewofloksacyna), przy dawce O <sub>3</sub> 1,0 mg·dm <sup>-3</sup> w ciągu 5 min, 100% (bezafibrat, lewofloksacyna, erytromycyna, atenolol, trimetoprim, metoprolol) przy dawce O <sub>3</sub> 6 mg·dm <sup>-3</sup> ; - matryca: ścieki oczyszczone.	[26]
Ozonowanie/ fotokataliza	Bezafibrat	- degradacja: 90% przy pH = 4,4 po 180 min; - wzrost szybkości degradacji ze wzrostem ilości ozonu i katalizatora.	[27]
	Amoksyacylina, Diklofenak	ozonowanie/ fotokataliza (TiO <sub>2</sub> ) w wodzie destylowanej: - degradacja: 100% obu związków po 5 min; - usunięcie TOC (100%): po 30 min (amoksyacyliny) i po 120 min (diklofenaku); ozonowanie/ fotokataliza (TiO <sub>2</sub> ) w ściekach; - usunięcie TOC: 68% po 180 min.	[22]
	Atenolol, Hydrochlorotiazyd, Ofloksacyna, Trimetoprim	ozonowanie/ fotokataliza (TiO <sub>2</sub> ): - usunięcie TOC: 80% w wodzie destylowanej i 60% w ściekach; - środowisko reakcji: ścieki syntetyczne.	[23]
Ozonowanie i/lub sonoliza (US, ang. <i>Ultrasound</i> )	Amoksyacylina	sonoliza: - częstotliwość US: 575 kHz; - przy pH = 10,0, degradacja (>99%) ze stałą szybkości $k = 0,04 \text{ min}^{-1}$ , usunięcie TOC = 10%; ozonowanie/ US: -efekt synergistyczny ( $k = 2,5 \text{ min}^{-1}$ (625 razy większa niż dla US), usunięcie TOC = 45%	[18]
Sonoliza (US)	Ciprofloksacyna	- częstotliwość US: 544, 801, 1081 kHz; - optymalna częstotliwość US: 544 kHz; - degradacja: 60% (stężenie początkowe 15 mg·dm <sup>-3</sup> ), w temp 25 °C przy pH = 7,0, stała szybkości $k = 0,0067 \text{ min}^{-1}$ ; - wzrost szybkości degradacji ze wzrostem temp.	[28]
	Ibuprofen	- częstotliwość US: 20-1130kHz; - wzrost efektywności degradacji ze wzrostem częstotliwości (przy 20 kHz – brak skuteczności); - w układzie z dwoma reaktorami (40/572 kHz) i z dodatkiem zerowartościowego żelaza (ZVI, ang. <i>Zero Valent Iron</i> ): usunięcie TOC = 37%; - w układzie sekwencyjnym (40 + 200 kHz): usunięcie TOC = 30%.	[29]
	Oksacyklina	- degradacja: 100% (stężenie początkowe 20 mg·dm <sup>-3</sup> ) po 120 min przy US 275 KHz (60 W); - dodatki (mannitol, węgiel wapnia) nie wpływały na wydajność; - środowisko reakcji: symulowane ścieki farmaceutyczne.	[30]
	Diklofenak	- mineralizacja (stężenie początkowe 30 μmol · dm <sup>-3</sup> ) po 60 minutach sonifikacji przy pH = 3,0; - częstotliwość US: 861 kHz; - wzrost wydajności procesu po dodaniu soli żelaza.	[31]

US/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Amoksyacylina	- częstotliwość US: 20 kHz; - tylko US: degradacja = 46%; - w układzie US/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : degradacja = 98%.	[32]
Napromienianie wiązką elektronów (EBI, ang. <i>Electron Beam Irradiation</i> ) lub promieniowaniem gamma (γ)	Fluoksetyna	- EBI (dawki 0,5-7,5 kGy); - degradacja: > 90% (stężenie początkowe 19,4 mg·dm <sup>-3</sup> ) przy 0,5 kGy oraz > 99% przy dawkach >2,5 kGy; - usunięcie TOC: około 20% przy dawkach 7,5 kGy lub wyższych; - zmniejszenie toksyczności ostrej: 86,8% dla <i>Daphnia similis</i> i 9,6% dla <i>Vibrio fischeri</i> po ekspozycji na EBI o 5 kGy.	[33]
	Cefalosporyna C	- promieniowanie γ; - degradacja: 94% przy dawce 150 kGy i 85% przy dawce 100 kGy.	[24]
	19 farmaceutyków	- EBI i promieniowanie γ (dawki 0,5–25 kGy); - korelacja między stopniem degradacji, a rodzajem i stężeniem związku; - degradacja: 90–100% (w 80% przypadków) gdy dawki (wiązki elektronów lub promieniowania) 0,5-5 kGy; - większe dawki (>5 kGy) do rozkładu antybiotyków makrolidowych; - środowisko reakcji: ścieki oczyszczone.	[34]
Fenton	Ciprofloksacylna	- pH = 3,0, temp. 30°C; - degradacja: 70% gdy [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]: [Fe <sup>2+</sup> ] = 10:1; - usunięcie TOC: 55% w ciągu 60 min.	[35]
	Oksacylina	- stężenie początkowe = 0,203 mmol·dm <sup>-3</sup> ; - degradacja: 100% po 5 min gdy [Fe(II)] = 90 μmol·dm <sup>-3</sup> i [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 10 μmol·dm <sup>-3</sup> .	[36]
	Chloramfenikol	- pH = 5,8-6,0; - degradacja w ściekach oczyszczonych: 79% po 20 min, gdy [Fe(II)] = 192 μmol·dm <sup>-3</sup> , [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 1500 μmol·dm <sup>-3</sup> - degradacja w wodzie powierzchniowej: 88% po 15 min, gdy [Fe(II)] = 48 μmol·dm <sup>-3</sup> , [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 44 μmol·dm <sup>-3</sup> .	[37]
	Chloramfenikol, Ciprofloksacylna, Metamizol	- stężenie początkowe związków = 0,15 mmol·dm <sup>-3</sup> ; - pH = 3,5; - degradacja: 52% chloramfenikolu, 42% ciprofloksacylny i 47% metamizolu po 45 min gdy [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 22,5 mmol·dm <sup>-3</sup> , [Fe(II)] = 2,25 mmol·dm <sup>-3</sup> .	[38]
	Flumechina	- stężenie początkowe = 0,5 mg·dm <sup>-3</sup> ; - pH = 3,0; - degradacja: 40% po 60 min gdy [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 2,0 mmol·dm <sup>-3</sup> , [Fe(II)] = 0,5 mmol·dm <sup>-3</sup> .	[39]
Elektro-Fenton	5-fluorouracyl	- środowisko reakcji: 0,05 mol·dm <sup>-3</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> z dodatkiem soli Fe(II) przy pH 3,0; - degradacja: 6 min przy 300 mA gdy [Fe(II)] = 0,2 mmol·dm <sup>-3</sup> ; - natężenie 1500 mA obniża TOC >94%.	[40]
	Lewofloksacylna	- stężenie początkowe = 200 mg·dm <sup>-3</sup> ; - środowisko reakcji: 0,05 mol·dm <sup>-3</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> z dodatkiem soli Fe(II) przy pH 3,0;	[41]

Najnowsze metody zaawansowanego utleniania pozostałości farmaceutyków

		<p>gęstość prądowa: <math>6,67 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}</math>;</p> <p>- degradacja: 100% po 120 min gdy <math>[\text{Fe(II)}] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}</math>;</p> <p>- usunięcie TOC: 60% po 360 min.</p>	
Foto-Fenton	Paracetamol	<p>- stosowany układ: nanocelity i nanocząstki ferrytu kobaltu;</p> <p>- degradacja: <math>\approx 99\%</math> fenolu i paracetamolu tylko dla stężenia <math>10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}</math>;</p> <p>- przy wyższych stężeniach związków (<math>20\text{-}200 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}</math>) niższy stopień usunięcia.</p>	[42]
Foto-elektro-Fenton	Kwas fibrowy	<p>- stosowany układ: sole Fe(II) i promieniowanie UV, pH = 3,0;</p> <p>- degradacja: <math>\approx 96\%</math> związku.</p>	[43]
	Acetaminofen, Diklofenak, Ciprofloksacyna, Sulfametoksazol	<p>- stosowany układ: promieniowanie VIS, sole Fe(II),</p> <p>- elektrody: <math>\text{IrO}_2</math> (anoda)/ NaCl i BDD (anoda)/<math>\text{Na}_2\text{SO}_4</math>;</p> <p>- degradacja: 99% wszystkich związków przy użyciu <math>\text{IrO}_2</math>/ NaCl i 49% przy użyciu BDD/<math>\text{Na}_2\text{SO}_4</math>.</p>	[44]
Sono-foto-Fenton	Imipenem	<p>- obecność <math>\text{FeFeO}_4</math> żelaza lub innych soli Fe(II);</p> <p>- częstotliwość US: 200-1000 kHz;</p> <p>- degradacja: 67% po 60 min.</p>	[45]
Utlenianie elektrochemiczne	Diklofenak, Sulfametoksazol Jopromid, 17a-etynyloestradiol	<p>- elektrody: BDD;</p> <p>- najwyższa szybkość degradacji wymienionych związków przy <math>I=0,9\text{A}</math> i szybkości przepływu = <math>500 \text{ h}\cdot\text{dm}^{-3}</math>;</p> <p>- materia organiczna obecna w rzeczywistych ściekach spowalnia proces;</p> <p>- środowisko reakcji: nieoczyszczone ścieki szpitalne i ścieki syntetyczne.</p>	[46]
	Karbamazepina	<p>- elektrody: Nb/BDD i Ti/<math>\text{IrO}_2</math>;</p> <p>- NaCl <math>14 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}</math></p> <p>- degradacja: 88%, przy <math>I=1,0 \text{ A}</math>, po 12 min, dla anody Nb/BDD;</p> <p>- najwyższa degradacja przy użyciu Nb/BDD w wodzie zdemineralizowanej przy pH 2,0 (<math>&gt; \text{pH } 7,0 &gt; \text{pH } 10,0</math>), najniższa w ściekach;</p> <p>- środowisko reakcji: woda demineralizowana, kranowa i oczyszczone ścieki komunalne.</p>	[47]
	Lewofloksacyna	<p>- stężenie początkowe = <math>800 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}</math>, pH = 3,0,</p> <p>- elektrody: <math>\text{PbO}_2</math>, La-<math>\text{PbO}_2</math>, Y-<math>\text{PbO}_2</math>, La-Y-<math>\text{PbO}_2</math>,</p> <p>- gęstość prądowa: <math>30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}</math></p> <p>- degradacja: 95% dla anody La-Y-<math>\text{PbO}_2</math>, 90% dla La-<math>\text{PbO}_2</math>, 85% dla Y-<math>\text{PbO}_2</math> i 83% dla <math>\text{PbO}_2</math> po 2,5 h elektrolizy</p>	[48]
	Norfloksacyna	<p>- stężenie początkowe = <math>0,125 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}</math>, pH = 3,0</p> <p>- elektrody: Ti/<math>\text{IrO}_2</math>,</p> <p>- NaCl: <math>10\text{-}50 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}</math></p> <p>- degradacja: 100% przy pH 9 po 60 min (w wodzie morskiej i w ściekach komunalnych),</p> <p>- azotany(V) hamują degradację,</p>	[49]
UV (fotoliza)	Sulfametoksazol, Sulfametazyna, Sulfadiazyna, Trimetoprim, Bisfenol A, Diklofenak	<p>- lampy UV (<math>540 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}</math>), dawka <math>\text{H}_2\text{O}_2 = 6 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}</math>;</p> <p>- wpływ pH na szybkość bezpośredniej fotolizy sulfonamidów;</p> <p>- podatność na rozkład: diklofenak &gt; sulfametoksazol &gt; sulfametazyna &gt; sulfadiazyna &gt; bisfenol &gt; trimetoprim;</p> <p>- degradacja w wodzie z jeziora: od 43% (trimetoprim) do 98% (diklofenak);</p> <p>- degradacja w ściekach oczyszczonych: 31-97%;</p> <p>- środowisko reakcji: woda ultraczysta, woda z jeziora, ścieki z oczyszczalni ścieków.</p>	[50]

UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Diklofenak	- degradacja: 52% (stężenie początkowe 1 mmol·dm <sup>-3</sup> ) po 90 min; - usunięcie TOC: 39%.	[51]
US/fotokataliza	Ciprofloksacyna	- degradacja: 97% przy pH = 2,0-10,0 po 40 min; - czas sonifikacji: 20-60 min; - amplituda ultradźwięków (20-100%); - katalizator: nanocząstki ZnO.	[52]
	Diklofenak Werapamil	- katalizator: jedno- i wielowarstwowe Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> TXMXene; - degradacja z katalizatorem jednowarstwowym: 85%; - degradacja z katalizatorem wielowarstwowym: 81%; - wzrost stopnia degradacji ze wzrostem częstotliwości US.	[53]
Fotokataliza	Chloramfenikol	- stężenie początkowe = 5 mg·dm <sup>-3</sup> , pH = 7,0; - źródło promieniowania: lampa UV; - fotokatalizator: TiO <sub>2</sub> ; - degradacja: 75% po 60 min gdy dawka TiO <sub>2</sub> = 1,0 g·dm <sup>-3</sup> .	[54]
	Okstetrazyklina	- stężenie początkowe = 10 mg·dm <sup>-3</sup> , pH = 7,0, - fotokatalizator: BiVO <sub>4</sub> na bazie nanorurek węglowych (250 mg·dm <sup>-3</sup> ), - źródło promieniowania: światło VIS (lampa ksenonowa); - degradacja: 88% po 60 min	[55]
	Atenolol	- stężenie początkowe = 25 mg·dm <sup>-3</sup> ; - fotokatalizator: TiO <sub>2</sub> domieszkowany azotem, 30 mg·dm <sup>-3</sup> ), - źródło promieniowania: światło słoneczne - degradacja: 100% po 60 min gdy dawka fotokatalizatora = 540 mg·dm <sup>-3</sup> ; - usunięcie TOC: 100% po 7 h	[56]
	Norfloksacyna	- stężenie początkowe = 6,03 mg·dm <sup>-3</sup> ; - fotokatalizator: kompozyt (tlenek grafenu@TiO <sub>2</sub> ); - źródło promieniowania: światło VIS (lampa ksenonowa); - degradacja: 99% po 60 min gdy dawka fotokatalizatora = 1,5 g·dm <sup>-3</sup> ;	[57]
	Kwas salicylowy	- stężenie początkowe = 1,0 mg·dm <sup>-3</sup> ; - fotokatalizator: kompozyt (tlenek grafenu@ZnO); - źródło promieniowania: światło słoneczne; - degradacja: 57% po 60 min gdy dawka fotokatalizatora = 1,0 g·dm <sup>-3</sup> ;	[58]
	17-β-estradiol	- stężenie początkowe = 0,001 mg·dm <sup>-3</sup> ; - fotokatalizator: TiO <sub>2</sub> ; - źródło promieniowania: lampa UV (400 W); - degradacja: 99% po 60 min gdy dawka fotokatalizatora = 100 mg·dm <sup>-3</sup> .	[59]
	Sulfametoksazol	- stężenie początkowe = 10 mg·dm <sup>-3</sup> ; - fotokatalizator: ZnO; - źródło promieniowania: lampa UV (11 W), - degradacja: 84% po 60 min gdy dawka fotokatalizatora = 200 mg·dm <sup>-3</sup> ;	[60]
	Atenolol	- stężenie początkowe = 5 mg·dm <sup>-3</sup> ; - fotokatalizator: ZnO domieszkowany srebrem; - źródło promieniowania: lampa UV, - degradacja: 70% po 120 min gdy dawka fotokatalizatora = 1000 mg·dm <sup>-3</sup> .	[61]
	Ciprofloksacyna	- stężenie początkowe = 15 mg·dm <sup>-3</sup> ; - fotokatalizator: Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CuO;	[62]

		- źródło promieniowania: światło VIS (lampa ksenonowa, 500W); - degradacja: 98% po 120 min gdy dawka fotokatalizatora = 120 mg·dm <sup>-3</sup> .	
	Karbamazepina	- stężenie początkowe = 10 mg·dm <sup>-3</sup> ; - fotokatalizator: grafitowy C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ; - źródło promieniowania: lampa UV; - degradacja: 100% po 60 min gdy dawka fotokatalizatora = 0,5 g·dm <sup>-3</sup> .	[63]
Fotokataliza/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Oksytetracyklina	- stężenie początkowe = 20 mg·dm <sup>-3</sup> , pH = 3,0, - fotokatalizator: kompozyt (Cu@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ); - degradacja: 100% po 30 min gdy dawka Cu@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> = 1 g·dm <sup>-3</sup> oraz [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 20 mmol·dm <sup>-3</sup> , - matryca: wstępnie oczyszczony odciek ze składowisk.	[64]
Nadsiarczany (HSO <sub>5</sub> <sup>-</sup> lub S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> )	Chloramfenikol, Penicylina G, Oksytetracyklina, Ciprofloksacyna	S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> : - chloramfenikol (stężenie początkowe 0,2 mmol·dm <sup>-3</sup> ), degradacja: 96% gdy [S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> ] = 16 mmol·dm <sup>-3</sup> po 120 min przy pH = 5,4 w temp. 70°C; - penicyliny G (stężenie początkowe 0,02 mmol·dm <sup>-3</sup> ) degradacja: 98% gdy [S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> ] = 0,5 mmol·dm <sup>-3</sup> po 72 min przy pH = 5,0 w temp. 80°C; - oksytetracykliny (stężenie początkowe 0,04 mmol·dm <sup>-3</sup> ), degradacja: 89% gdy [S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> ] = 8,9 mmol·dm <sup>-3</sup> po 26 min przy pH = 8,9 w temp. 72°C; - ciprofloksacyny (stężenie początkowe 0,013 mmol·dm <sup>-3</sup> ), degradacja: 100% gdy [S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> ] = 1,04 mmol·dm <sup>-3</sup> po 60 min przy pH = 7,0 HSO <sub>5</sub> <sup>-</sup> : - sulfametoksazol (stężenie początkowe 0,0063 mmol·dm <sup>-3</sup> ), degradacja: 100% gdy [S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> ] = 0,1575 mmol·dm <sup>-3</sup> po 180 min przy pH = 6,8, aktywator: α-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (0,4 g·dm <sup>-3</sup> ); - chloramfenikol (stężenie początkowe 0,03 mmol·dm <sup>-3</sup> ) degradacja: 100% gdy [S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> ] = 1,0 mmol·dm <sup>-3</sup> po 60 min przy pH = 7,0, aktywator: Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (0,1 g·dm <sup>-3</sup> ).	[14]
Nadsiarczany/UV		HSO <sub>5</sub> <sup>-</sup> : - sulfametazyna (stężenie początkowe 0,0062 mmol·dm <sup>-3</sup> ), degradacja: 100% gdy [S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> ] = 0,0088 mmol·dm <sup>-3</sup> po 5 min przy pH = 7,5, promieniowanie UV = 254 nm; - ciprofloksacyna (stężenie początkowe 0,0062 mmol·dm <sup>-3</sup> ), degradacja: 100% gdy [S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> ] = 2,5 mmol·dm <sup>-3</sup> po 60 min przy pH = 7,0, promieniowanie UV = 254 nm;	[14]
Nadsiarczany/ US	Tetracyklina	S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> : - US: 35 kHz, 500 W; - degradacja: 96,5% po 120 min przy pH = 10,0	[14]

Źródło: opracowanie własne na podstawie [14, 16-65].

### 3. Wnioski

Wzrost liczby artykułów naukowych pojawiających się każdego roku świadczy o ciągłym zainteresowaniu możliwością zastosowania procesów zaawansowanego utleniania (AOPs) w ochronie środowiska. Zestawienie wyników badań opisywanych w literaturze wskazuje, że są one skuteczne w usuwaniu farmaceutyków z fazy wodnej, w tym

z wodnych matryc środowiskowych. Dzięki komercjalizacji i zastosowaniu AOPs jako dodatkowego etapu w oczyszczalni, pozostałości zanieczyszczeń farmaceutycznych mogą być całkowicie usunięte ze ścieków przed ich wprowadzeniem do odbiorników. Jest to działanie korzystne dla środowiska naturalnego choć wymaga dalszych badań aplikacyjnych ze względu, m.in. na koszty energii zużywanej podczas AOPs w porównaniu z innymi konwencjonalnymi metodami oczyszczania. Jednym z rozwiązań tego problemu może być wykorzystanie energii światła słonecznego (*green energy*) i nowych nanokatalizatorów. Ponadto, konieczne jest przeprowadzenie eksperymentów w skali pilotażowej z rzeczywistymi ściekami przemysłowymi oraz ocenę toksyczności produktów pośrednich/transformacji, ponieważ niekiedy są one bardziej toksyczne niż związki wyjściowe.

## Literatura

1. von Sonntag C., *Advanced oxidation processes: mechanistic aspects*, Water Science and Technology, 58, 2008, s. 1015-1021.
2. Kurian M., *Advanced oxidation processes and nanomaterials – a review*, Cleaner Engineering and Technology, 2, 2021, s. 100090.
3. Beltrán F.J., Rivas F.J., Montero-de-Espinosa R., *Mineralization improvement of phenol aqueous solutions through heterogeneous catalytic ozonation*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 78, 2003, s. 1225-1233.
4. Nawrocki J., *Zaawansowane procesy utleniania w oczyszczaniu wody*, Ochrona środowiska, 3, 1999, s. 31-36.
5. Jain B., Singh A.K., Kim H., Lichtfouse E., Sharma V.K., *Treatment of organic pollutants by homogeneous and heterogeneous Fenton reaction processes*, Environmental Chemistry Letters, 16, 2018, s. 947-967.
6. Brillas E., *Progress of homogeneous and heterogeneous electro-Fenton treatments of antibiotics in synthetic and real wastewaters, A critical review on the period 2017–2021*, Science of The Total Environment, 819, 2022, s. 53102.
7. Długosz J., *Fenton method and its modifications in the treatment leachate – for review*, Archives of Waste Management and Environmental Protection, 16, 2014, s. 33-42.
8. Bhatti D.T., Parikh S.P., *Recent progress in doped TiO<sub>2</sub> Photocatalysis and Hybrid Advanced Oxidation Processes for Organic Pollutant Removal from Wastewater*, Current World Environment, 17, 2022, s. 146-160.
9. Majumder A., Saidulu D., Gupta A.K., Ghosal P.S., *Predicting the trend and utility of different photocatalysts for degradation of pharmaceutically active compounds: A special emphasis on photocatalytic materials, modifications, and performance comparison*, Journal of Environmental Management, 293, 2021, s. 112858.
10. Chen Y., Yang J., Zeng L., Zhu M., *Recent progress on the removal of antibiotic pollutants using photocatalytic oxidation process*, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 52, 2022, s. 1401-1448.
11. Samal K., Mahapatra S., Md Hibzur Ali M.D., *Pharmaceutical wastewater as Emerging Contaminants (EC): Treatment technologies, impact on environment and human health*, Energy nexus, 6, 2022, s. 100076.
12. Akbari M.Z., Xu Y., Lu Z., Peng L., *Review of antibiotics treatment by advance oxidation processes*, Environmental Advances, 5, 2021, s. 100111.
13. Pirsahab M., Moradi N., Hossini H., *Sonochemical processes for antibiotics removal from water and wastewater: A systematic review*, Chemical Engineering Research and Design, 189, 2023, s. 401-439.
14. Honarmandrad Z., Sun X.Z., Naushad M., Boczkaj G., *Activated persulfate and peroxymonosulfate based advanced oxidation processes (AOPs) for antibiotics degradation – A review*, Water Resources and Industry, 29, 2023, s. 100194.

15. Chaturvedi P., Giri B.S., Shukla P., Gupta P., *Recent advancement in remediation of synthetic organic antibiotics from environmental matrices: Challenges and perspective*, Bioresource Technology, 319, 2021, s. 124161.
16. Almomani F.A., Shawaqfah M., Bhosale R.R., Kumar A., *Removal of emerging pharmaceuticals from wastewater by ozone-based advanced oxidation processes*, Environmental Progress and Sustainable Energy, 35, 2016, s. 982-995.
17. Wang Y., Zhang H., Zhang J., Lu C., Huang Q., Wu J., Liu F., *Degradation of tetracycline in aqueous media by ozonation in an internal loop-lift reactor*, Journal of Hazardous Materials, 192, 2011, s. 35-43.
18. Kızak R., Doğan Ş., *Medium-high frequency ultrasound and ozone based advanced oxidation for amoxicillin removal in water*, Ultrasonics Sonochemistry, 40, 2018, s. 131-139.
19. Hu R., Zhang L., Hu J., *Study on the kinetics and transformation products of salicylic acid in water via ozonation*, Chemosphere, 153, 2016, s. 394-404.
20. Fernández L.A., Hernández C., Bataller M., Véliz E., López A., Ledea O., Padrón S., *Cyclophosphamide degradation by advanced oxidation processes*, Water and Environment Journal, 24, 2010, s. 174-180.
21. Zhang J., Xiong Z., Wei J., Song Y., Ren Y., Xu D., Lai B.O., *Catalytic ozonation of penicillin G using cerium-loaded natural zeolite (CZ): Efficacy, mechanisms, pathways and toxicity assessment*, Chemical Engineering Journal, 383, 2020, s. 123144.
22. Moreira N.F.F., Orge C.A., Ana R. Ribeiro, Faria J.L., Nunes O.C., Pereira M.F.R., Silva A.M.T., *Fast mineralization and detoxification of amoxicillin and diclofenac by photocatalytic ozonation and application to an urban wastewater*, Water Research, 87, 2015, s. 87-96.
23. Marquez G., Rodríguez E.M., Maldonado M.I., Alvarez P.M., *Integration of ozone and solar TiO<sub>2</sub>-photocatalytic oxidation for the degradation of selected pharmaceutical compounds in water and wastewater*, Separation and Purification Technology, 136, 2014, s. 18-26.
24. Chu L., Chen D., Wang J., Yang Z., Yang Q.I., Shen Y., *Degradation of antibiotics and inactivation of antibiotic resistance genes (ARGs) in Cephalosporin C fermentation residues using ionizing radiation, ozonation and thermal treatment*, Journal of Hazardous Materials, 382, 2020, s. 121058.
25. Liu P., Zhang H., Feng Y., Yang F., Zhang J., *Removal of trace antibiotics from wastewater: A systematic study of nanofiltration combined with ozone-based advanced oxidation processes*, Chemical Engineering Journal, 240, 2014, s. 211-220.
26. Paucar N.E., Kim I., Tanaka H., Sato C., *Effect of O<sub>3</sub> Dose on the O<sub>3</sub>/UV Treatment Process for the Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Secondary Effluent*, ChemEngineering, 3, 2019, s. 1-17.
27. Orge C.A., Pereira M.F.R., Faria J.L., *Bezafibrate removal by coupling ozonation and photocatalysis: Effect of experimental conditions*, Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management, 17, 2022, s. 100610.
28. De Bel E., Janssen C., De Smet S., Van Langenhove H., Dewulf J., *Sonolysis of ciprofloxacin in aqueous solution: influence of operational parameters*, Ultrasonics Sonochemistry, 18, 2011, s. 184-189.
29. Ziylan-Yavas A., Ince N.H., *Single, simultaneous and sequential applications of ultrasonic frequencies for the elimination of ibuprofen in water*, Ultrasonics Sonochemistry, 40, 2018, s. 17-23.
30. Serna-Galvis E.A., Silva-Agredo J., Giraldo-Aguirre A.L., Florez-Acosta O.A., Torres-Palma R.A., *High frequency ultrasound as a selective advanced oxidation process to remove penicillinic antibiotics and eliminate its antimicrobial activity from water*, Ultrasonics Sonochemistry, 31, 2016, s. 276-283.



31. Güyler G.T., Ince N.H., *Degradation of diclofenac in water by homogeneous and heterogeneous sonolysis*, Ultrasonics Sonochemistry, 18, 2011, s. 114-119.
32. Ayanda O.S., Aremu O.H., Akintayo C.O., Sodeinde K.O., Igboama W.N., Oseghe E.O., Nelana S.M., *Sonocatalytic degradation of amoxicillin from aquaculture effluent by zinc oxide nanoparticles*, Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management, 16, 2021, s. 100513.
33. Silva V.H.O., dos Santos Batista A.P., Silva Costa Teixeira A.C., Borrelly S.I., *Degradation and acute toxicity removal of the antidepressant Fluoxetine (Prozac®) in aqueous systems by electron beam irradiation*, Environmental Science and Pollution Research, 23, 2016, s. 11927-11936.
34. Reinholds I., Pugajeva I., Perkons I., Lundanes E., Rusko J., Kizane G., Nikolajeva V., Mutere O., Petrina Z., Baumane L., Bartkevics V., *Decomposition of multi-class pharmaceutical residues in wastewater by exposure to ionising radiation*, International Journal of Environmental Science and Technology, 14, 2017, s. 1969-1980.
35. Gupta A., Garg A., *Degradation of ciprofloxacin using Fenton's oxidation: Effect of operating parameters, identification of oxidized by-products and toxicity assessment*, Chemosphere, 193, 2018, s. 1181-1188.
36. Giraldo-Aguirre A.L., Serna-Galvis A., Erazo-Erazo E.D., Agredo J.S., Ospina H.G., Acosta O.A.F., Palma A.T., *Removal of  $\beta$ -lactam antibiotics from pharmaceutical wastewaters using photo-Fenton process at near neutral pH*, Environ Sci Pollut Res, 2017.
37. Amildon Ricardo I., Paiva V.A.B., Paniagua C.E.S., Trovó A.G., *Chloramphenicol photo-Fenton degradation and toxicity changes in both surface water and a tertiary effluent from a municipal wastewater treatment plant at near-neutral conditions*, Chemical Engineering Journal, 347, 2018, s. 763-770.
38. Giri A.S., Golder A.K., *Decomposition of drug mixture in Fenton and photo Fenton processes: comparison to singly treatment, evolution of inorganic ions and toxicity assay*, Chemosphere, 127, 2015, s. 254-261.
39. Silva C.R., Maniero M.G., Rath S., Guimaraes J.R., *Degradation of flumequine by the Fenton and photo Fenton processes: evaluation of residual antimicrobial activity*, Science of the Total Environment, 445-446, 2013, s. 337-346.
40. Ganzenko O., Oturan N., Sirés I., Huguenot D., van Hullebusch E.D., Esposito G., Oturan M.A., *Fast and complete removal of the 5-fluorouracil drug from water by electro-Fenton oxidation*, Environmental Chemistry Letters, 16, 2018, s. 281-286.
41. Gong Y., Li J., Zhang Y., Zhang M., Tian X., Wang A., *Partial degradation of levofloxacin for biodegradability improvement by electro Fenton process using an activated carbon fi felt cathode*, Journal of Hazardous Matererials, 304, 2016, s. 320-328.
42. Roshanfekar Rad L., Haririan I., Divsar F., *Comparison of adsorption and photo-Fenton processes for phenol and paracetamol removing from aqueous solutions: Single and binary systems*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 136, 2015, s. 423-428.
43. Sirés I., Arias C., Lluís Cabot P., Centellas F., Garrido J.A., Rodríguez R.M., Brillas E., *Degradation of clofibric acid in acidic aqueous medium by electro-Fenton and photoelectro-Fenton*, Chemosphere, 66, 2007, s. 1660-1669.
44. Manrique-Losada L., Quimbaya-Ñañez C., Serna-Galvis E.A., Oller I., Torres-Palma R.A., *Enhanced solar photo-electro-Fenton by Theobroma grandiflorum addition during pharmaceuticals elimination in municipal wastewater: Action routes, process improvement, and biodegradability of the treated water*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 10, 2022, s. 107489.
45. Celis-Llamoca K., Serna-Galvis E.A., Torres-Palma R.A., Nieto-Juárez J.I., *High-frequency ultrasound processes as alternative methods for degrading meropenem antibiotic in water*, MethodsX, 9, 2022, s. 101835.

46. Loos G., Scheers T., Van Eyck K., Van Schepdael A., Adams E., Van der Bruggen B., Cabooter D., Dewil R., *Electrochemical oxidation of key pharmaceuticals using a boron doped diamond electrode*, Separation and Purification Technology, 195, 2018, s. 184-191.
47. García-Espinoza J.D., Mijaylova-Nacheva P., Aviles-Flores M., *Electrochemical carbamazepine degradation: effect of the generated active chlorine, transformation pathways and toxicity*, Chemosphere, 192, 2018, s. 142-151.
48. Xia Y., Dai Q., *Electrochemical degradation of antibiotic levofloxacin by PbO<sub>2</sub> electrode: Kinetics, energy demands and reaction pathways*, Chemosphere, 2018, 205, s. 215-222.
49. Jojoa-Sierra S.D., Silva-Agredo J., Herrera-Calderon E., Torres-Palma R.A., *Elimination of the antibiotic norfloxacin in municipal wastewater, urine and seawater by electrochemical oxidation on IrO<sub>2</sub> anodes*, Science of the Total Environment, 2017, 575, s. 1228-1238.
50. Baeza C., Knappe D.R.U., *Transformation kinetics of biochemically active compounds in low-pressure UV photolysis and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation processes*, Water Research, 45, 2011, s. 4531-4543.
51. Vogna D., Marotta R., Napolitano A., Andreozzi R., d'Ischia M., *Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and ozone*, Water Research, 38, 2004, s. 414-422.
52. Ayanda O.S., Amoo M.O., Aremu O.H., Oketayo O.O., Nelana S.M., *Ultrasonic Degradation of Ciprofloxacin in the presence of Zinc Oxide Nanoparticles and Zinc Oxide/Acha Waste Composite*, Research Journal of Chemistry and Environment, 27, 2023, s. 22-28.
53. Kim S., Nam S., Park C.M., Jang M., Taheri-Qazvini N., Yoon Y., *Effect of single and multilayered Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>TX MXene as a catalyst and adsorbent on enhanced sonodegradation of diclofenac and verapamil*, Journal of Hazardous Material, 426, 2022, s. 128120.
54. Zhang Y., Shao Y., Gao N., Gao Y., Chu W., Li S., Wang Y., Xu S., *Kinetics and by-products formation of chloramphenicol (CAP) using chlorination and photocatalytic oxidation*, Chemical Engineering Journal, 333, 2018, s. 85-91.
55. Ye S., Zhou X., Xu Y., Lai W., Yan K., Huang L., Ling J., Zheng L., *Photocatalytic performance of multi-walled carbon nanotube/BiVO<sub>4</sub> synthesized by electro-spinning process and its degradation mechanisms on oxytetracycline*, Chemical Engineering Journal, 373, 2019, s. 880-890.
56. Bhatia V., Malekshoar G., Dhir A., Ray A.K., *Enhanced photocatalytic degradation of atenolol using graphene TiO<sub>2</sub> composite*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 332, 2017, s. 182-187.
57. Jin X., Zhou X., Sun P., Lin S., Cao W., Li Z., *Photocatalytic degradation of norfloxacin using N-doped TiO<sub>2</sub>: optimization, mechanism, identification of intermediates and toxicity evaluation*, Chemosphere, 237, 2019, s. 124433.
58. Hunge Y.M., Yadav A.A., Dhodamani A.G., Suzuki N., Terashima C., Fujishima A., Mathe V.L., *Enhanced photocatalytic performance of ultrasound treated GO/TiO<sub>2</sub> composite for photocatalytic degradation of salicylic acid under sunlight illumination*, Ultrasonics Sonochemistry, 61, 2020, s. 104849.
59. Orozco-Hernández L., Gómez-Oliván L.M., Elizalde-Velázquez A., Natividad R., Fabian-Castoño L., SanJuan-Reyes N., *17-β-Estradiol: significant reduction of its toxicity in water treated by photocatalysis*, Science of the Total Environment, 669, 2019, s. 955-963.
60. Makropoulou T., Kortidis I., Davididou K., Motaung D.E., Chatzisyseon E., *Photocatalytic facile ZnO nanostructures for the elimination of the antibiotic sulfamethoxazole in water*, Journal of Water Process Engineering, 36, 2020, s. 101299.
61. Ramasamy B., Jeyadharmarajan J., *Novel organic assisted Ag-ZnO photocatalyst for atenolol and acetaminophen photocatalytic degradation under visible radiation : performance and reaction mechanism*, Environmental Science and Pollution Research, 28, 2021, s. 39637-39647.

62. Le V.T., Tran V.A., Tran D.L., Nguyen T.L.H., Doan V.D., *Fabrication of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CuO@C composite from MOF-based materials as an efficient and magnetically separable photocatalyst for degradation of ciprofloxacin antibiotic*, Chemosphere, 270, 2021, s. 129417.
63. Zhao C., Liao Z., Liu W., Liu F., Ye J., Liang J., Li Y., *Carbon quantum dots modified tubular g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with enhanced photocatalytic activity for carbamazepine elimination: mechanisms, degradation pathway and DFT calculation*, Journal of Hazardous Materials, 381, 2020, s. 120957.
64. Pham V.L., Kim D.G., Ko S.O., *Cu@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> core-shell nanoparticle-catalyzed oxidative degradation of the antibiotic oxytetracycline in pre-treated landfill leachate*, Chemosphere, 191, 2018, s. 639-650.

## Najnowsze metody zaawansowanego utleniania pozostałości farmaceutyków

### Streszczenie

Ze względu na zmiany klimatyczne i wzrost liczby ludności na świecie, problemy związane z wodą będą się nasilać. Konwencjonalne oczyszczanie ścieków jest najczęściej kombinacją procesów fizycznych, chemicznych i/lub biologicznych. Powszechnie stosowane technologie oczyszczania ścieków są uznawane za nieskuteczne w całkowitym usuwaniu zanieczyszczeń, zwłaszcza trudno biodegradowalnych i aktywnych biologicznie farmaceutyków, co stwarza konieczność wtórnego oczyszczania. Zaawansowane procesy utleniania (AOPs) to chemiczne procesy utleniania, które wykorzystują reaktywne cząstki o właściwościach utleniających (np. rodnika hydroksylowego, siarczanowego czy anionorodnika ponadtlenkowego). Są one generowane *in situ* z cząsteczek wody przy użyciu energii (np. słonecznej, elektrycznej, fali dźwiękowej) lub pod działaniem reagentów chemicznych (nadtlenku wodoru, ozonu, odpowiedniego (foto)katalizatora). Produktami reakcji utleniania za pomocą AOPs są najczęściej niskocząsteczkowe związki organiczne, łatwo ulegające dalszym procesom rozkładu. Komerjalizacja AOPs może prowadzić do obniżenia kosztów całkowitego oczyszczania ścieków, zwłaszcza gdy będą one użyte jako jeden z etapów oczyszczania (wstępnego lub końcowego po oczyszczeniu biologicznym). W niniejszej pracy przedstawiono charakterystykę najpopularniejszych metod AOPs oraz przykłady ich zastosowania do degradacji farmaceutyków opisywane w najnowszej literaturze. Słowa kluczowe: AOPs, zanieczyszczenia, utlenianie, degradacja

## Latest advanced oxidation processes for degradation of pharmaceutical residues

### Abstract

Due to climate change and global population growth, water-related problems will increase. Conventional wastewater treatment is most often a combination of physical, chemical and/or biological processes. Commonly used wastewater treatment technologies are considered ineffective in the complete removal of pollutants, especially hardly biodegradable and biologically active pharmaceuticals, which requires secondary treatment. Advanced oxidation processes (AOPs) are chemical oxidation processes that use reactive particles with oxidizing properties (e.g. hydroxyl radical, sulfate radical or superoxide anion radical). They are generated *in situ* from water molecules using energy (e.g. solar, electric, sound wave) or under the action of chemical reagents (hydrogen peroxide, ozone, appropriate (photo)catalyst). The products of the oxidation reaction with AOPs are usually low-molecular organic compounds, easily subject to further decomposition processes. The commercialization of AOPs may lead to a reduction in the costs of total wastewater treatment, especially when they are used as one of the treatment stages (preliminary or final after biological treatment). This paper presents the characteristics of the most popular AOPs methods and examples of their application to the degradation of pharmaceuticals described in the latest literature.

Keywords: AOPs, pollution, oxidation, degradation

# Identyfikacja produktów powstałych podczas fotokatalitycznej degradacji antybiotyku z grupy fluorochinolonów

## 1. Wprowadzenie

Do połowy XIX wieku, zanieczyszczenia wytwarzane przez człowieka były ubocznym skutkiem rozwoju społeczeństwa, przemysłu, rolnictwa i techniki. Wzrost zaludnienia Ziemi oraz intensywny rozwój przemysłu i rolnictwa po II wojnie światowej spowodował wytwarzanie większej ilości nowego typu odpadów. Część z nich, jak pestycydy, węglowodory alifatyczne i aromatyczne, fenole i ich pochodne, barwniki, farmaceutyki, substancje powierzchniowo czynne czy związki chloroorganiczne charakteryzuje się wysoką trwałością, odpornością na procesy biodegradacji oraz (eko)toksycznością. Wprowadzane ograniczenia w emisji zanieczyszczeń do środowiska doprowadziły do zmniejszenia ilości tych związków w środowisku, ale nie spowodowały ich całkowitego wyeliminowania. Liczne badania wykazują, że pozostałości tych związków wykrywane są praktycznie we wszystkich matrycach środowiskowych, tzn. w wodach powierzchniowych (rzekach, strumieniach), wodach gruntowych, podziemnych, a niekiedy nawet w wodzie do picia, osadach dennych i glebach. Wymienione związki mogą też kumulować się w glebach czy osadach, a w sprzyjających warunkach mogą być z nich wypłukiwane z gleb, wprowadzane do środowiska wodnego i transportowane na znaczne odległości. Rozwój technik analitycznych, zwłaszcza chromatografii i spektrometrii masowej, umożliwił wykrywanie tych substancji w stężeniu ng/l i mniejszym, nawet na terenach nieuprzemysłowionych. Związki wytwarzane przez człowieka jako uboczny produkt wielu procesów i obecne w różnych ekosystemach, określa się jako zanieczyszczenia antropogeniczne. Do źródeł tej grupy zanieczyszczeń zalicza się:

- energetykę (procesy wydobywania i spalania paliw);
- przemysł (farmaceutyczny, spożywczy, ciężki, chemii organicznej);
- komunikację (głównie transport drogowy);
- gospodarstwa domowe;
- wysypiska odpadów;
- oczyszczalnie.

Istotnym problemem jest fakt, że ten rodzaj zanieczyszczeń nie jest całkowicie usuwany w konwencjonalnych biologicznych oczyszczalniach ścieków. W rezultacie, pozo-

<sup>1</sup> s77833@365.sum.edu.pl, Studenckie Koło Naukowe przy Zakładzie Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Wydział Nauk Farmaceutycznych w Sosnowcu, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach, www.sum.edu.pl.

<sup>2</sup> s74448@365.sum.edu.pl, Studenckie Koło Naukowe przy Zakładzie Chemii Ogólnej i Nieorganicznej na Wydziale Nauk Farmaceutycznych w Sosnowcu, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach, www.sum.edu.pl.

<sup>3</sup> s79729@365.sum.edu.pl, Studenckie Koło Naukowe przy Zakładzie Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Wydział Nauk Farmaceutycznych w Sosnowcu, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach, www.sum.edu.pl.

<sup>4</sup> eadamek@sum.edu.pl, Zakład Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Wydział Nauk Farmaceutycznych w Sosnowcu, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach, www.sum.edu.pl.

stałości wymienionych związków trafiają wraz ze ściekami oczyszczonymi do wód powierzchniowych. Z powodu właściwości fizykochemicznych, zanieczyszczenia antropogeniczne stanowią zagrożenie dla mikroorganizmów środowiska wodnego i tym samym dla kolejnych poziomów troficznych w ekosystemach [1].

Alternatywą dla konwencjonalnych metod oczyszczania ścieków z zanieczyszczeń antropogenicznych są zaawansowane metody utleniania (ang. *Advanced Oxidation Processes*, AOPs). Czynnikiem utleniającym są w nich rodniki hydroksylowe (HO) generowane *in situ*. Ze względu na ich wysoki potencjał utleniania (2,80 V) – wyższy od potencjału utleniania ozonu (2,07 V), nadtlenu wodoru (1,78 V) czy chloru (1,36 V) – mogą szybko i nieselektywnie reagować praktycznie ze wszystkimi substancjami organicznymi i nieorganicznymi. Produktami utleniania są zwykle niskocząsteczkowe związki organiczne (kwasy, aldehydy, alkohole) i proste cząstki nieorganiczne (azotany, siarczany, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O). Dodatkowo, w trakcie utleniania za pomocą AOPs, powstają związki biodegradowalne, które łatwiej usunąć w konwencjonalnych oczyszczalniach. Obecnie znanych jest kilkanaście AOPs, w tym metody wykorzystujące dodatkowo promieniowanie z zakresu UV (metody fotochemiczne) oraz bazujące na reakcjach chemicznych. Coraz częściej stosuje się hybrydowe metody zaawansowanego utleniania, łączące kilka pojedynczych AOPs. Celem takiego działania jest zwykle obniżenie kosztów całego procesu przy zachowaniu wysokiej wydajności oczyszczania. Jednak nadal jedną z najtańszych, ale i wysoce efektywnych metod utleniania zanieczyszczeń organicznych jest fotokataliza w wodnych zawiesinach półprzewodników. Jako fotokatalizatora często używa się ditlenku tytanu. (TiO<sub>2</sub>). Mieszanina jego dwóch odmian, tzn. rutyłu i anatazu w proporcji 80 : 20 charakteryzuje się wysoką aktywnością fotokatalityczną. Jest łatwo dostępna na rynku jako TiO<sub>2</sub> P25, cechują ją relatywnie niska cena, nietoksyczność, stabilność termiczna oraz możliwość użycia w szerokim zakresie pH (od 1 do 13). Jako fotokatalizator występuje w postaci nierozpuszczalnej w wodzie zawiesiny, którą po zakończeniu procesu utleniania można oddzielić i ponownie wykorzystać [2]. Pewnym ograniczeniem w powszechnym stosowaniu TiO<sub>2</sub> do degradacji zanieczyszczeń organicznych jest konieczność użycia do jego aktywacji promieniowania z zakresu UV. W spektrum słonecznym, promieniowanie takie stanowi zaledwie 3-5%, więc niezbędne jest użycie odpowiednich lamp UV, co podnosi koszty procesu. Rozwiązaniem tego problemu jest modyfikacja TiO<sub>2</sub> za pomocą metali szlachetnych (np. Pt-TiO<sub>2</sub>, Au-Pt/TiO<sub>2</sub>, Pt-Ag/TiO<sub>2</sub>), domieszkiwanie lub współdomieszkiwanie jonami metali przejściowych lub ziem rzadkich (np. Co, Cu, Fe, Mo, V, Cr, Mn, Re, Gd, La), heterozłącza półprzewodnikowe (np. TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>) lub sensybilizacja cząsteczkami niektórych barwników (np. błękitu reaktywnego 25, eozyiny Y, rodaminy B, błękitu metylowego) [3].

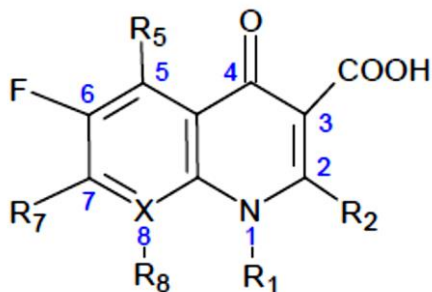
## 2. Antybiotyki jako ksenobiotyki

W terapii przeciwbakteryjnej stosowane są różne klasy antybiotyków. Ze względu na pochodzenie wyróżnia się te pochodzenia naturalnego, do których zaliczyć można najwcześniej poznane penicyliny, oraz pochodzenia syntetycznego. Ze względu na mechanizm działania wyróżnia się antybiotyki hamujące syntezę ściany komórkowej (np. antybiotyki β-laktamowe), uszkodzające błonę cytoplazmatyczną (np. niektóre peptydy cykliczne), hamujące syntezę białek (np. antybiotyki aminoglikozydowe), hamujące szlaki metaboliczne (np. sulfonamidy) oraz hamujące syntezę DNA [4]. Inne podziały uwzględniają również typ i zakres działania przeciwbakteryjnego. W powyższym opracowaniu szczególną uwagę zwrócono na fluorochinolony [5].

## 2.1. Fluorochinolony – charakterystyka grupy

Fluorochinolony są syntetyczną klasą antybiotyków o działaniu bakteriobójczym i szerokim spektrum aktywności przeciwbakteryjnej. Mechanizm działania tych związków związany jest z hamowaniem syntezy DNA w komórce bakteryjnej. Wykazują zdolność do inhibicji aktywności dwóch enzymów odpowiedzialnych za replikację, procesy naprawcze i rekombinację DNA drobnoustroju mianowicie gyrazy DNA oraz topoizomerazy IV. Hamowanie aktywności pierwszego enzymu jest wykorzystywane do eliminowania bakterii Gram-ujemnych, a drugiego enzymu – bakterii Gram-dodatnich. Fluorochinolon, oddziałując z kompleksem DNA-enzym, blokuje proces syntezy DNA, doprowadzając tym samym do śmierci komórki bakteryjnej [5-7].

Profil farmakologiczny i farmakokinetyczny fluorochinolonów jest ściśle uzależniony od struktury chemicznej. Związki te oparte są na szkielecie chinolonu (rys. 1) [6, 7].



Rysunek 1. Układ 4-chinolinyl w rdzeniu fluorochinolonów [opracowanie własne]

Wprowadzenie pewnych modyfikacji w tej podstawowej strukturze umożliwia otrzymanie leków o różnej sile i spektrum działania. Przykładowo umieszczenie w szkielecie atomu fluoru w pozycji C-6 pozwoliło na zwiększenie zdolności wnikania antybiotyku do komórki bakteryjnej i oddziaływania z enzymami docelowymi. Kluczowy dla bakteriobójczego mechanizmu działania tych związków jest atom azotu w pierścieniu pirydyny. Warunkuje on aktywność przeciwbakteryjną i jest elementem kompleksu wiążącego enzym i DNA. Jego podstawienie grupą alkilową wpływa na zwiększenie siły działania i poprawę właściwości farmakokinetycznych pochodnej [8]. Z kolei podstawienie w pozycji C-7 chinolonu grupami zawierającymi pierścień heterocykliczny wzmacnia interakcję lek-enzym, co pozwala uzyskać silniejsze działanie bakteriobójcze względem bakterii Gram-ujemnych. Stwierdzono też, że podstawienie atomów węgla szkieletu chinolonu w pozycji C-5 i C-8 również przyczynia się do zwiększenia aktywności przeciwbakteryjnej związku [8,9].

Synteza coraz to nowszych pochodnych doprowadziła do klasyfikacji fluorochinolonów na cztery generacje ze względu na budowę chemiczną, siłę i spektrum działania przeciwbakteryjnego oraz profil farmakokinetyczny (Tabela 1) [6]. Pierwszą generację stanowią chinolony, które charakteryzuje krótki okres półtrwania ( $t_{0,5}$ ) i wysokie powinowactwo do białek. Wykazują silne działanie bakteriobójcze względem tlenowych bakterii Gram-ujemnych [8]. Ich zastosowanie w terapii jest jednak ograniczone ze względu na możliwe niepożądane działanie kardio- i hepatotoksyczne [10]. Antybiotyki drugiej generacji wykazują silniejsze i szersze działanie na bakterii Gram-ujemne w porównaniu z pierwszą generacją [8, 11].

Tabela 1. Generacje fluorochinolonów

	Pochodne chinoliny	Pochodne naftyrydyny
I generacja (chinolony)	Kwas oksolinowy	Kwas nalidyksowy
II generacja	Norfloksacyna Cyprofloksacyna Ofloksacyna	Enoksacyna
III generacja	Lewofloksacyna Sparfloksacyna	Tosufloksacyna
IV generacja	Moksyfloksacyna Prulifloksacyna Delafloksacyna	Gemifloksacyna

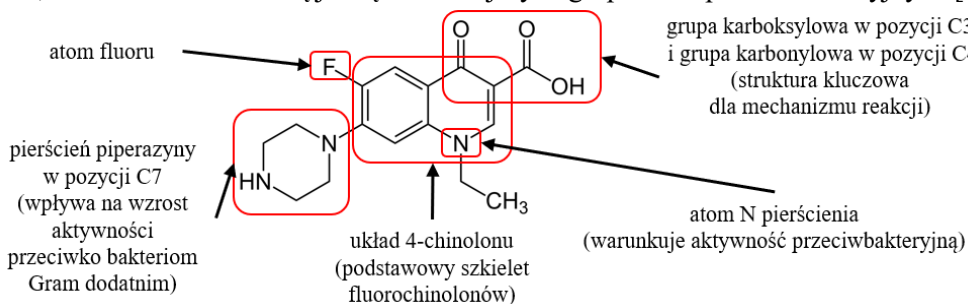
Źródło: opracowanie własne na podstawie [12].

Antybiotyki z tej grupy znajdują zastosowanie w farmakoterapii zakażeń układu pokarmowego, oddechowego, moczowego. Miejscowo stosowane są w leczeniu chorób skóry i oczu [5,10]. Stosowanie fluorochinolonów jest obarczone ryzykiem wystąpienia licznych działań niepożądanych, a ich siła oraz częstość występowania zależy głównie od dawki oraz struktury chemicznej danego leku. Do najczęstszych objawów zaliczyć można zaburzenia żołądkowo-jelitowe oraz zaburzenia ośrodkowego układu nerwowego (np. nerwowość, zaburzenia pamięci) [10]. Rzadziej występują nefrotoksyczność, hepatotoksyczność, kolagenotoksyczność (objawia się m.in. uszkodzeniem chrząstek stawowych) oraz neuropatie obwodowe. Dodatkowo mogą wystąpić skórne reakcje fototoksyczne i/lub fotoalergiczne oraz zmiany stężenia glukozy w organizmie [5, 13].

## 2.2. Norfloksacyna – charakterystyka i właściwości

Norfloksacyna (NOR), czyli kwas 1-etylo-6-fluoro-1,4-dihydro-4-okso-7-(1-piperazyńnylo)-3-cholinokarboksyłowy, to jedna z pierwszych fluorowych pochodnych kwasu nalidyksowego wprowadzonych do lecznictwa [6,9].

Otrzymano ją poprzez wprowadzenie pierścienia piperazyńny w pozycji C-7 układu 4-chinoliny oraz atomu fluoru w pozycji C-6. Podstawniki w pozycji C-6 i C-7 warunkują siłę i spektrum działania przeciwbakteryjnego. W strukturze NOR występują również grupa karboksylowa w pozycji C-3 oraz ketonowa w pozycji C-4, które są kluczowe dla jej mechanizmu reakcji (rys. 2). Te modyfikacje spowodowały, że NOR wykazuje znacznie wyższą aktywność wobec bakterii Gram-ujemnych w porównaniu do wcześniej stosowanych chinolonów. Odkrycie NOR spowodowało gwałtowny rozwój fluorochinolonów, które do dziś stanowią jedną z ważniejszych grup leków przeciwbakteryjnych [6].



Rysunek 2. Kluczowe elementy NOR warunkujące jej aktywność przeciwbakteryjną [opracowanie własne]

NOR znalazła zastosowanie przede wszystkim w leczeniu infekcji dróg moczowych wywołanych przez bakterie tlenowe. W kolejnych badaniach wykazano także jej wpływ na dwoinki rzeżączki (*Neisseria gonorrhoeae*), przez co zaczęto wykorzystywać ją w farmakoterapii rzeżączki. Opisano także stosowanie NOR w zakażeniach bakteryjnych oczu [14]. Pozostałe wskazania do stosowania obejmują leczenie zakażeń jamy brzusznej oraz zapalenia opon mózgowych wywołanych przez pałeczki grypy (*Haemophilus influenzae*) [5]. Obecny w cząsteczce pierścień piperazyny warunkuje aktywność przeciwbakteryjną względem *Pseudomonas aeruginosa* i *Escherichia coli* [6]. Grupy bakterii, wobec których NOR wykazuje dużą aktywność przeciwbakteryjną, przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Spektrum działania norfloksacyny

Bardzo wysoka aktywność przeciwbakteryjna	Wysoka aktywność przeciwbakteryjna	Należy zwrócić uwagę na możliwość powstania tolerancji
- pałeczki jelitowe, - <i>Pseudomonas aeruginosa</i> , - <i>Neisseria gonorrhoeae</i> , - <i>Legionella</i> spp.	- <i>Campylobacter</i> spp., - <i>Escherichia coli</i> .	- <i>Pseudomonas aeruginosa</i> , - <i>Neisseria gonorrhoeae</i> .

Źródło: opracowanie własne na podstawie [15].

Szacuje się, że po podaniu doustnym norfloksacyna jest wydalana w 80% w postaci niezmienionej. Pozostałą ilość ulega procesom biotransformacji i metabolizmu w wątrobie. Głównym metabolitem substancji jest okso-pochodna. NOR ulega również reakcjom N-acetylacji lub hydroksylacji, w wyniku których powstają odpowiednio N-acetylnorfloksacyna, 8-hydroksynorfloksacyna, 6-defluoro-6-hydroksynorfloksacyna. W mniejszej ilości syntezowane są amino-, formylo- i 2-aminoetyloaminowe pochodne pierścienia chinolowego [16-18].

### 2.3. Rozpowszechnienie norfloksacyny w środowisku

Powszechność stosowania fluorochinolonów, zarówno w warunkach szpitalnych, jak i pozaszpitalnych, przyczyniła się do rozprzestrzeniania się tych farmaceutyków w środowisku. Pozostałości NOR i jej metabolity przedostają się wraz z oczyszczonymi ściekami do wód powierzchniowych, gdzie w bardzo małym stopniu są rozkładane przez mikroorganizmy. W efekcie dochodzi do dużej ekspozycji na lek. Konsekwencją tego zjawiska mogą być zmiany w ekosystemach wodnych. Wyniki analiz próbek środowiskowych wskazują, że NOR może łatwo sorbować się na cząstkach gleby i osadów, przy jednocześnie zachowanej aktywności przeciwdrobnoustrojowej [19]. Obecność tego fluorochinolonu stwierdzono, m.in. w wodzie rzecznej w Australii (1,15 µg/l), w wodzie gruntowej (0,123 µg/l) i w ściekach oczyszczonych (3,7 µg/l) [20-22]. NOR obecna w nawozach, pochodzących z ferm trzody chlewnej, w łatwy sposób ulega kumulacji w glebie, gdzie również powoduje szkodliwe skutki. Wykazano, że fluorochinolony w dużym stopniu kumulują się w osadach dennych [23].

NOR może stanowić zagrożenie dla organizmów ekosystemów wodnych z powodu swojej wysokiej toksyczności i trwałości. Konieczne jest więc opracowanie wysoce skutecznych metod usuwania tego związku ze ścieków przed ich wprowadzeniem do środowiska.

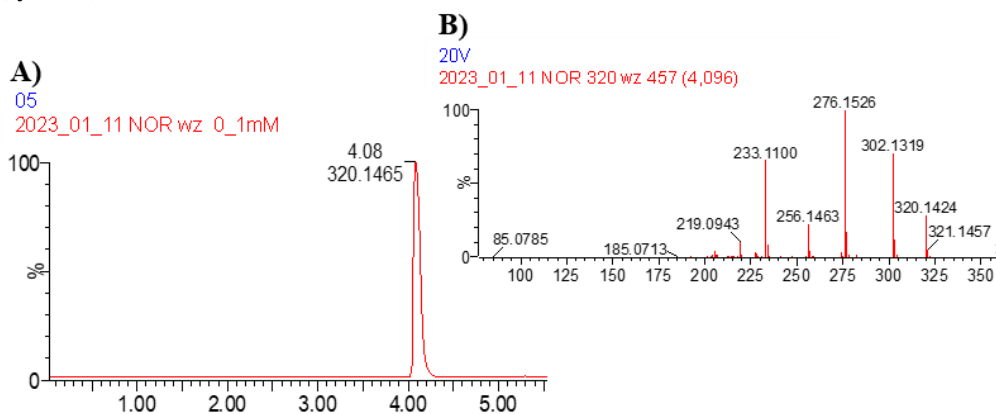


### 3. Metodyka badania

W badaniach użyto NOR (czystość minimum 98%, Sigma-Aldrich) i komercyjny  $\text{TiO}_2$  P25 (AEROXIDE®, EVONIK). Roztwór NOR o stężeniu 0,1 mmol/L przygotowano w wodzie remineralizowanej. Do trzech krystalizatorów wprowadzono po 100 ml roztworu i za pomocą NaOH (0,1 mol/l) lub HCl (0,1 mol/l) ustalono założone pH, czyli 3,0, 7,0 i 10,0. Roztwory NOR umieszczono na mieszadłach magnetycznych i do każdego z nich dodano po 50 mg  $\text{TiO}_2$  P25. Mieszadła z krystalizatorami znajdowały się na stanowisku do naświetlania, a powierzchnia roztworu NOR była w odległości 30 cm od lamp UV (TL40W/05, ACTINIC BL, 13,6 W/m<sup>2</sup>, PHILIPS). Przy wyłączonych lampach (w ciemności), zawartość krystalizatorów mieszano przez 5 minut, po czym pobrano 2 ml porcje (próbki zerowe) i odwirowano (20 minut, 4000 RPM). Po włączeniu lamp, po ustalonym czasie, pobierano kolejne próbki roztworu i odwirowywano. Roztwory z nad osadu  $\text{TiO}_2$  P25 umieszczano w ampułkach i poddawano analizie chromatograficznej. Rozdział produktów dokonano za pomocą ultrawysokosprawnego chromatografu cieczonego (ACQUITY UPLC I-Class, Waters) sprzężonego ze spektrometrem masowym (XEVO G2-XS QToF, Waters). W badaniach stosowano kolumnę Acquity (UPLC BEH C18, 100 x 2,1 mm, Waters). Dwuskładnikowa faza ruchoma składała się z wody z dodatkiem 0,01% HCOOH (A) oraz acetonitrylu z dodatkiem z 0,01% HCOOH. Dla produktów degradacji NOR ustalono, za pomocą programu MassLynx®, prawdopodobne wzory sumaryczne, a następnie poddano je fragmentacji w trybie jonów dodatnich (ESI+), stosując energię kolizji 17-20V. Na podstawie widm fragmentacyjnych (MSMS) oraz programu ChemDraw® ustalono prawdopodobne wzory strukturalne produktów fotokatalitycznej degradacji NOR.

### 4. Wyniki

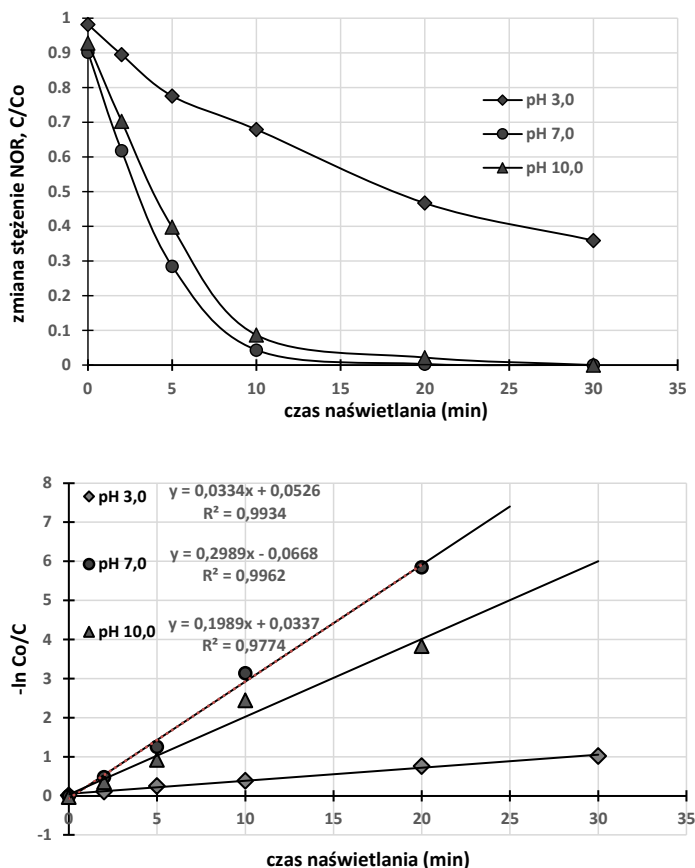
Poniżej przedstawiono chromatogram (rys. 3A) oraz widmo fragmentacyjne NOR (rys. 3B).



Rysunek 3. Chromatogram wzorcowego roztworu NOR (0,1 mmol/l) oraz jego widno fragmentacyjne przy energii 20V [opracowanie własne]

Na chromatogramach rejestrowanych dla każdej pobranej próbki mierzono powierzchnię pików chromatograficznych, odpowiadających NOR ( $m/z = 320$ ). Na tej podstawie przygotowano wykres zmiany stężenia roztworów NOR o różnym pH w trakcie ich naświetlania promieniowaniem UV w obecności  $\text{TiO}_2$  P25 (rys. 4, u góry).

Stwierdzono, że badany fluorochinolon ulegał fotokatalitycznej degradacji, przy czym stopień rozkładu zależał od pH roztworu. W roztworze kwaśnym (pH = 3,0), po 30 minutach naświetlania ponad 60% NOR uległo rozkładowi. W roztworach o odczynie obojętnym (pH = 7,0) i zasadowym (pH = 10,0) degradacja NOR po takim samym czasie naświetlania była bliska 100% (Rysunek 4, na górze). Dokonano też oceny kinetyki procesu w roztworach o różnym pH. Wysoka wartość współczynnika korelacji  $R^2$  ( $\approx 0,99$ ) oznacza, że degradacja NOR w obecności  $\text{TiO}_2$  P25 jako fotokatalizatora przebiegała zgodnie z kinetyką reakcji pseudo pierwszego rzędu (rys. 4, na dole).

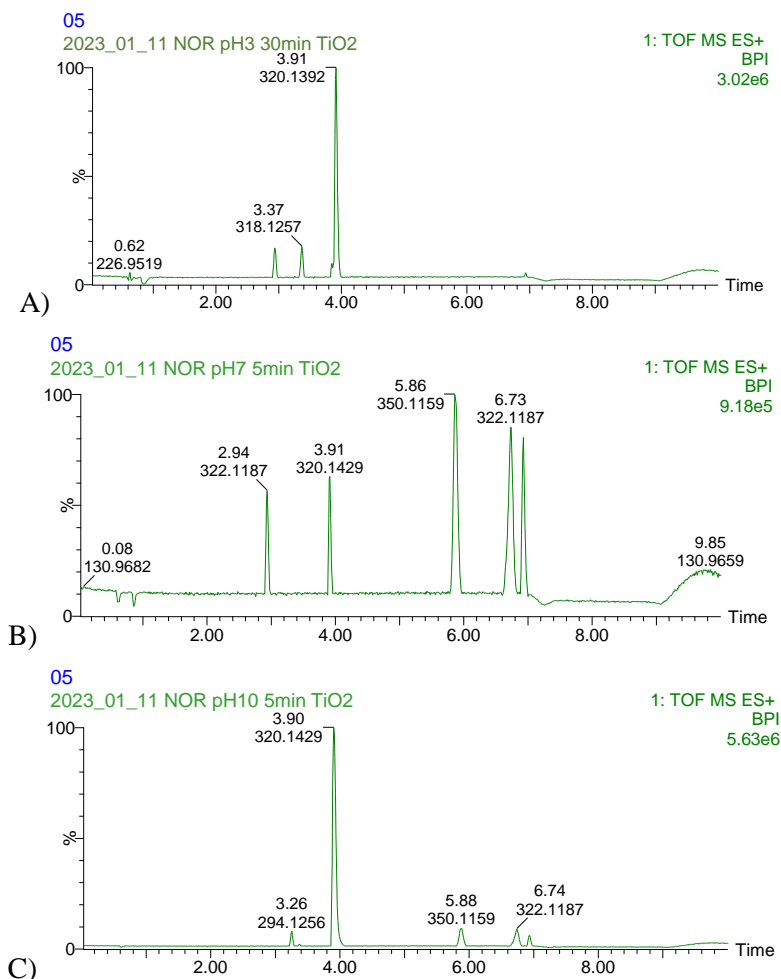


Rysunek 4. Zmiana stężenia NOR w funkcji czasu w procesie fotokatalitycznej degradacji [opracowanie własne]

W roztworach wodnych cząsteczki NOR występują w formie sprotonowanej (gdy  $\text{pH} < \text{pK}_{a,1}$  (6,30)), jako cząsteczki obojętne (gdy  $\text{pK}_{a,1} < \text{pH} < \text{pK}_{a,2}$  (8,38)) lub jako aniony ( $\text{pH} > \text{pK}_{a,2}$ ) [24]. W roztworze o pH = 3,0 powierzchnia  $\text{TiO}_2$  P25 ma ładunek dodatni, a NOR występuje w formie kationów. Odpychanie elektrostatyczne między nimi powoduje, że adsorpcja fluorochinolonu praktycznie nie zachodzi, a stopień rozkładu jest najmniejszy. W roztworach o pH = 7,0 NOR występuje w formie cząsteczek, a więc możliwa jest ich sorpcja na powierzchni  $\text{TiO}_2$  P25, która sprzyja utlenieniu. W trakcie badań stwierdzono około 8% sorpcję tego fluorochinolonu oraz wysoki stopień degradacji (około 95% po 10 minutach naświetlania), co potwierdza przyjęte założenie.

W środowisku zasadowym, elektrostatyczne odpychanie pomiędzy anionami NOR i ujemnymi ładunkami na powierzchni  $\text{TiO}_2\text{P25}$  powinno spowolnić proces degradacji. Zachodził on jednak ze znaczną efektywnością (około 90% po 10 minutach). W roztworze o  $\text{pH} = 10,0$  jest duże stężenie jonów  $\text{OH}^-$ , z których mogą utworzyć się dodatkowo większe „ilości” rodników hydroksylowych, co wpłynie na efektywność rozkładu NOR.

Na rysunku 5 przedstawiono chromatogramy roztworów NOR poddanych naświetlaniu w obecności  $\text{TiO}_2\text{P25}$ .



Rysunek 5. Chromatogramy BPI roztworu NOR o różnym pH, naświetlanego promieniowaniem UV w obecności  $\text{TiO}_2\text{P25}$  [opracowanie własne]

W wyniku analizy zidentyfikowano osiem produktów fotokatalitycznej degradacji NOR (PD1-PD8), dla których ustalono prawdopodobne wzory strukturalne. Zidentyfikowano pochodne ( $m/z$  318 i 334) obecne w roztworze o  $\text{pH} = 3,0$ , pochodne ( $m/z$  279 i 322) w roztworach o  $\text{pH} 3,0$  i  $10,0$ , pochodną ( $m/z$  332) w roztworach o  $\text{pH} 3,0$  i  $7,0$ , pochodną ( $m/z$  294) w roztworze o  $\text{pH} = 10,0$ . Pozostałe związki ( $m/z$  251 i 350) zostały zidentyfikowane w każdym z roztworów. Wszystkie zidentyfikowane pochodne miały zachowaną grupę karboksylową przy C-3 oraz grupę etylową przy N-1 (tab. 3).

Tabela 3. Prawdopodobne struktury produktów fotokatalitycznej degradacji NOR w roztworach o różnym pH w obecności TiO<sub>2</sub> jako fotokatalizatora, PD – produkt degradacji

Lp.	[M+H] <sup>+</sup>	pH roztworu	Wzór sumaryczny	Wzór strukturalny
PD1.	318,1439	pH = 3,0	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	
PD2.	332,1262	pH = 3,0 pH = 7,0	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	
PD3.	334,1199	pH = 3,0	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	
PD4.	350,1159	pH = 3,0 pH = 7,0 pH = 10,0	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	<p style="text-align: center;">lub</p>
PD5.	251,0837	pH = 3,0 pH = 7,0 pH = 10,0	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> FN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	

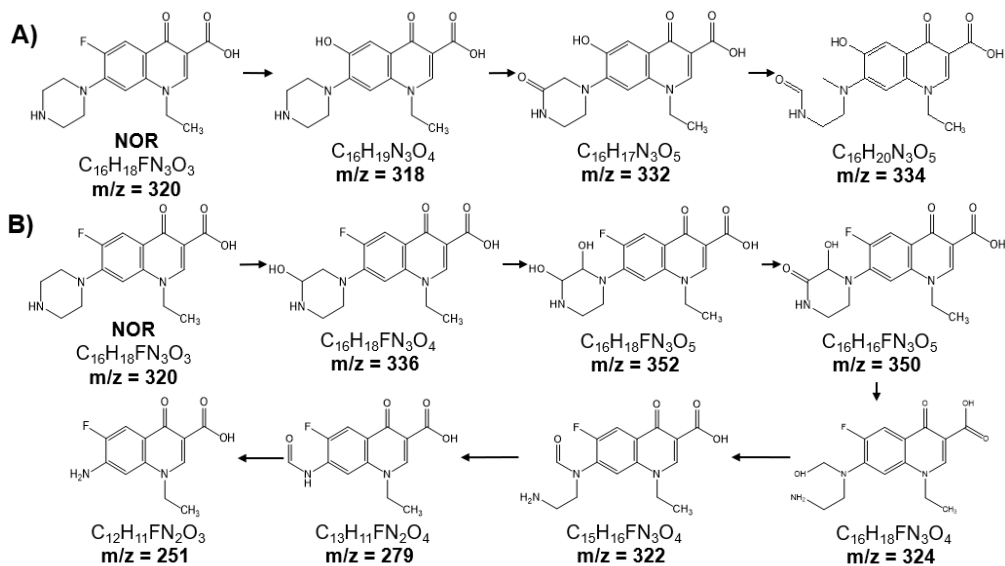
PD6.	322,1223	pH = 3,0 pH = 10,0	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	
PD7.	294,1256	pH = 10,0	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	
PD8.	279,0766	pH = 3,0 pH = 10,0	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> FN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	

Źródło: opracowanie własne.

Oznacza to, że fotokatalityczna degradacja NOR przebiega – w zależności od pH roztworu – różnymi drogami.

W roztworze o pH = 3,0 mogą prawdopodobnie być dwie drogi transformacji badanego fluorchinolonu. Pierwsza (rys. 6A) rozpoczyna się od reakcji dehalogenacji. Dochodzi w niej do zastąpienia atomu fluoru w układzie 4-chinoliny grupą hydroksylową ( $m/z = 318$ ). Następnie zachodzi utlenianie pierścienia piperazyny ( $m/z = 332$ ) i jego otwarcie ( $m/z = 334$ ).

Druga prawdopodobna droga transformacji NOR w roztworze o pH = 3,0 rozpoczyna się od ataku rodników hydroksylowych na pierścień piperazyny (rys. 6B). W efekcie powstają mono- ( $m/z = 336$ ) i dihydroksylowe pochodne ( $m/z = 352$ ). Produktem utlenienia jednej z grup hydroksylowych jest związek o  $m/z = 350$ . W wyniku dalszej przemiany dochodzi do otwarcia pierścienia piperazyny i jednoczesnego oderwania cząsteczki CO ( $m/z = 324$ ), a wskutek utlenienia grupy hydroksylowej w grupie pochodzącej od piperazyny powstaje pochodna  $m/z = 322$ . Oderwanie cząsteczki  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$  prowadzi do otrzymania związku o  $m/z = 279$ , a w wyniku kolejnej transformacji (oderwania cząsteczki CO) – produktu o  $m/z = 251$ .

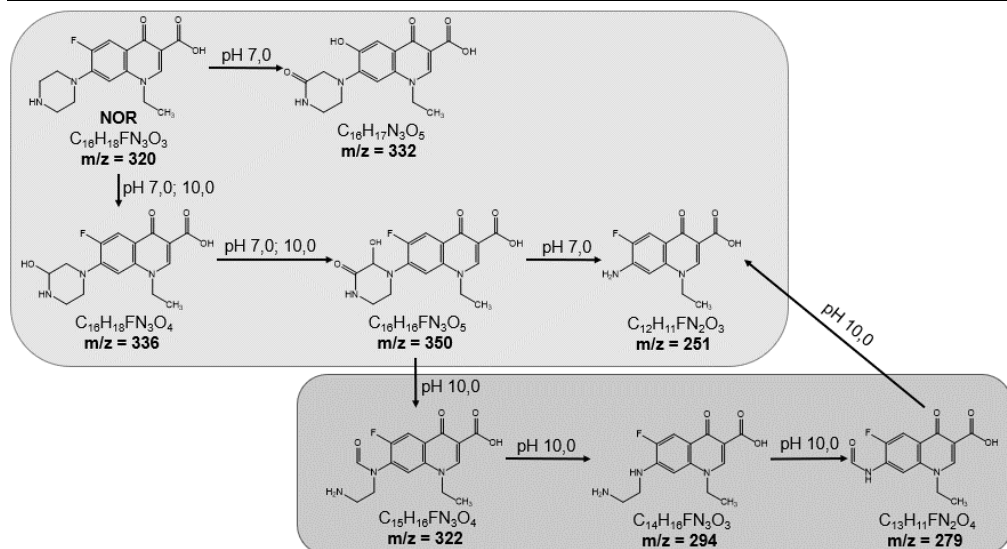


Rysunek 6. Droga transformacji NOR dla roztworu o pH = 3,0 [opracowanie własne]

W roztworze o pH = 7,0 stwierdzono obecność jednej pochodnej powstałej w wyniku dehalogenacji NOR ( $m/z = 332$ ). W tym roztworze nie zidentyfikowano innych produktów transformacji pozbawionych atomu fluoru w strukturze chinolonu. Z kolei w roztworze o pH = 10,0 nie było żadnych związków powstałych wskutek dehalogenacji NOR (rys. 7).

W roztworach o pH 7,0 i 10,0 były obecne takie same produkty degradacji NOR, jak w roztworze o pH = 3,0, choć było ich mniej (nie stwierdzono obecności związków  $m/z = 352$  i 324). Wyłącznie w środowisku zasadowym zidentyfikowano pochodną ( $m/z = 294$ ), która powstała prawdopodobnie w wyniku rozpadu pierścienia piperazyny. Podobnie jak w roztworze kwaśnym, w roztworach o pH 7,0 i 10,0 ostatnim produktem transformacji NOR była pochodna o masie  $m/z = 251$ .

Niektóre zidentyfikowane produkty degradacji NOR były opisane przez innych badaczy. Zhu i in. stwierdzili obecność ośmiu pochodnych, w tym o  $m/z = 350$ , 322, 294 i 251, ale powstałych na drodze utleniania elektrochemicznego [25]. Badania Yang i in. nad utlenianiem NOR w obecności  $\text{H}_2\text{O}_2$  i pod wpływem działania promieniowania UV wykazały obecność innych produktów ( $m/z = 267$ , 333, 347, 335, 351 i 317) i tylko jednego, jaki opisano w niniejszej pracy ( $m/z = 294$ ) [26-29].

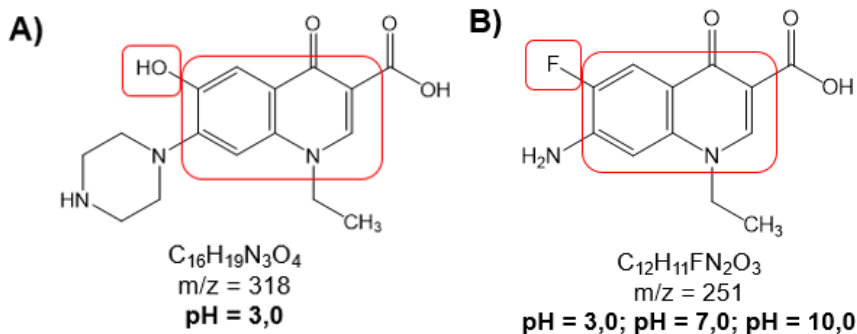


Rysunek 7. Szlak fotokatalitycznej degradacji norfloksacyny dla pH = 7,0 i 10,0 [opracowanie własne]

## 5. Wnioski

Badany fluorochinolon rozłożył się w trakcie fotokatalitycznej degradacji w obecności komercyjnego TiO<sub>2</sub> (P25). Proces ten przebiegał najszybciej w roztworze o pH = 7,0, a najwolniej w roztworze o pH = 3,0. W każdych warunkach degradacja norfloksacyny zachodziła zgodnie z kinetyką reakcji pseudo pierwszego rzędu.

Najbardziej podatnymi fragmentami struktury norfloksacyny na utlenianie była piperazyna oraz pierścień benzenowy w układzie chinolonu. W środowisku kwaśnym zidentyfikowano kilka produktów powstałych w wyniku dehalogenacji i zastąpienia atomu fluoru grupą hydroksylową (rys. 8A). Przeciwnie, w środowisku zasadowym wszystkie zidentyfikowane pochodne miały niezmienny układ heteroaromatyczny z atomem fluoru i zdegradowany pierścień piperazyny (rys. 8B). Może to oznaczać, że degradacja tego związku przebiega innymi drogami w zależności od pH roztworu.



Rysunek 8. Główne produkty fotodegradacji norfloksacyny [opracowanie własne]

## Podziękowania

Dziękujemy Panu Patrykowi Ludziakowi za udostępnienie materiałów z przeprowadzonej metodyki oznaczania produktów fotokatalitycznej degradacji norfloksacyny.

## Literatura

1. Samal K., Mahapatra S., Ali M.H., *Pharmaceutical wastewater as Emerging Contaminants (EC): Treatment technologies, impact on environment and human health*, Energy Nexus, 6, 2022, s. 1-19.
2. Kurian M., *Advanced oxidation processes and nanomaterials – A review*, Cleaner Engineering and Technology, 2, 2021, s. 100090.
3. Ruixiang L., Tian L., Qixing Z., *Impact of Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) Modification on Its Application to Pollution Treatment – A Review*, Catalysts, 10(7), 804, 2020, s. 1-32.
4. Kozińska A., Sitkiewicz I., „Nowe” i „stare” antybiotyki – mechanizmy działania i strategie poszukiwania leków przeciwbakteryjnych, Kosmos. Problemy Nauk Biologicznych, 66, 1(314), 2017, s. 109-124.
5. Janiec W. (red.), *Kompendium farmakologii*, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2011, s. 656-659.
6. Zejc A., Gorczyca M., *Chemia leków – podręcznik dla studentów farmacji i farmaceutów. Wyd. 3 uaktualnione i rozszerzone*, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2020, s. 628-634, 636-653, 666-679.
7. Pham Thu D.M., Ziora Z.M., Blaskovich A.T., *Quinolone antibiotics*, Medicinal Chemistry Communications, 10(10), 2019, s. 1719-1739.
8. Komarnicka U., Walencik P., Lesiów M., Krupa K., *Antybiotyki fluorochinolonowe i ich modyfikacje strukturalne*, Wiadomości Chemiczne, 72(7-8), 2018, s. 543-561.
9. Pawłowski M., *Chemia leków*, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2020, s. 655-661.
10. Dziedzic A., Leks-Sadowska S., Chronowska J., Madej A., *Fluorochinolony. Bezpieczeństwo terapii*, Państwo i Społeczeństwo, 17(4), 2017, s. 125-132.
11. Szumny D., Mulak M., Szeląg A., *Fluorochinolony w okulistyce – głos w dyskusji*, OphthaTherapy, 1(13), 2017, s. 5-8.
12. Kowalska-Krochmal B., Woron J., *Delafloksacyna – nowy fluorochinolon przydatny w leczeniu zakażeń w Oddziale Intensywnej Terapii*, Anestezjologia i Ratownictwo, 15, 2021, s. 243-251.
13. Eckard S., *Infekcje bakteryjne*, Wydawnictwo MedPharm Polska, Wrocław 2012, s. 164-172.
14. Ackermann G., *Antybiotyki i środki przeciwgrzybicze*, Wydawnictwo MedPharm, Wrocław 2010, s. 119-120.
15. Meler J., Pluta J., *Wpływ substancji pomocniczych na zawartość tlenu w wodnych roztworach leku*, Journal of Elementology, 11(3), 2006, s. 327-335.
16. Karta Charakterystyki Produktu Leczniczego – norfloksacyna, <https://rejestrmedyczne.ezdrowie.gov.pl/api/rpl/medicinal-products/4796/characteristic> [data dostępu: 25.03.2023].
17. Singh R., Upadhyay J., Dingh D., *DoE Assisted UV-visible spectrophotometric method development for critical factor estimation in norfloxacin degradation*, International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research, 11(12), 2020, s. 6289-6296.
18. Kim D.W., Heinze T.M., Kim B.S., Schnackenberg L.K., Woodling K.A., Sutherland J.B., *Modification of Norfloxacin by a Microbaterium sp. Strain Isolated from a Wastewater Treatment Plant*, Applied and Environmental Microbiology, 77(17), 2011, s. 6100-6108.
19. Pereira L.A., Jardim I., Fostier A.H., *Ocorrência, comportamento e impactos ambientais provocados pela presença de antimicrobianos veterinários em solos*, Quimica Nova, 35, 2021, s. 159-169.
20. Watkinson A.J., Murby E.J., Kolpin D.W., Costanzo S.D., *The occurrence of antibiotics in an urban watershed from wastewater to drinking water*, Science of The Total Environment, 1, 407(8), 2009, s. 2711-2723.
21. Leung H.W., Minh T.B., Murphy M.B., Lam C.W., Richardson B.J., *Distribution, fate and risk assessment of antibiotics in sewage treatment plants in Hong Kong*, Sount China Environment International, 42, 2012, s. 1-9.



22. Lopez-Serna R., Jurado A., Vazques-Sune E., Carrera J., Petrovic M., Barcelo D., *Occurrence of 95 pharmaceuticals and transformation products in urban groundwaters underlying the metropolis of Barcelona, Spain*, Environmental Pollution, 14, 2013, s. 305-315.
23. Bielińska M., Nałęcz-Jawecki G., *Zanieczyszczenie środowiska przyrodniczego lekami. Ocena toksyczności trzech fluorochinolonów dla rzęsy drobnej Lemna Minor*, Biuletyn Wydziału Farmaceutycznego WUM, 4, 2009, s. 24-30.
24. Jin X., Zhou X., Sun P., Lin S., Cao W, Li Z., Liu W., *Photocatalytic degradation of norfloxacin using N-doped TiO<sub>2</sub>: Optimization, mechanism, identification of intermediates and toxicity evaluation*, Chemosphere, 237, 2019, s. 124433.
25. Zhu L., Santiago-Schübel B., Xiao H., Hollert H., Kueppers S., *Electrochemical oxidation of fluoroquinolone antibiotics: Mechanism, residual antibacterial activity and toxicity change*, Water Research, 102, 2016, s. 52-62.
26. Yang C., Wang X., Zhang L., Dong W., Yang C., Shi X., Fan Y., Wang Y., Lv H., Wang W., *Investigation of kinetics and mechanism for the degradation of antibiotic norfloxacin in wastewater by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 115, 2020, s. 1170-127.
27. Shahnavi I.A., Bano R., Musharraf S.G., Sheraz M.A., Hussain S.F., Ahmed S., Tahir H., Ul Arfeen Q., Bhatti M.S., Shad Z., *Photodegradation of norfloxacin in aqueous and organic solvents: A kinetic study*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 302, 2015, s. 1-10.
28. Shurbaji S., Huong P.T., Altahtamouni T.M., *Review on the visible photocatalysis for the decomposition of ciprofloxacin, norfloxacin, tetracyclines and sulfonamides antibiotics in wastewater*, Catalysts, 11(4), 2021, s. 437.
29. Yang H., Mei L., Wang P., Genereux J., Wang Y., Yi B., Au C., Dang L., Feng P., *Photocatalytic degradation of norfloxacin on different TiO<sub>2-x</sub> polymorphs under visible light in water*, RSC Advances, 7(72), 2017, s. 45721-45732.

## Identyfikacja produktów powstałych podczas fotokatalitycznej degradacji antybiotyku z grupy fluorochinolonów

### Streszczenie

Norfloksacyna była pierwszym antybiotykiem z grupy fluorochinolonów, który znalazł zastosowanie kliniczne. Po podaniu jest częściowo wydalana z organizmów w postaci nierozłożonej lub aktywnych biologicznie metabolitów. Ich częściowe usunięcie w oczyszczalniach ścieków skutkuje wprowadzeniem pozostałości tego antybiotyku do środowiska. Konieczne jest więc opracowanie wysoce skutecznych metod usuwania tego związku ze ścieków przed ich wprowadzeniem do środowiska. W badaniach stosowano wodne roztwory norfloksacyny o pH 3,0, 7,0 i 10,0. Były one – wraz z TiO<sub>2</sub>P25 jako fotokatalizatorem – naświetlane promieniowaniem UV przez 30 minut. Rozdzielenie produktów dokonano za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (ACQUITY UPLC I-Class, Waters). Dla produktów degradacji norfloksacyny ustalono, za pomocą programu MassLynx®, prawdopodobne wzory sumaryczne, a następnie poddano je fragmentacji w trybie jonów dodatnich (ESI+). Na podstawie programu ChemDraw® ustalono prawdopodobne wzory strukturalne produktów fotokatalitycznej degradacji norfloksacyny.

Najbardziej podatnymi fragmentami struktury norfloksacyny na utlenianie był piperazyne oraz pierścień benzenowy w układzie chinolonu. W środowisku kwaśnym zidentyfikowano kilka produktów powstałych w wyniku dehalogenacji i zastąpienia atomu fluoru grupą hydroksylową. Przeciwnie, w środowisku zasadowym wszystkie zidentyfikowane pochodne miały niezmienny układ heteroaromatyczny z atomem fluoru i zdegradowany pierścień piperazyne. Może to oznaczać, że degradacja tego związku przebiega innymi drogami w zależności od pH roztworu.

Słowa kluczowe: fotokataliza, norfloksacyna, fluorochinolony, środowisko

## **Identification of products formed during the photocatalytic degradation of an antibiotic from the fluoroquinolone group**

### **Abstract**

Norfloxacin was the first antibiotic from the fluoroquinolone group to find clinical application. After administration, it is partially excreted from the body in the form of unchanged or biologically active metabolites. Their partial removal in sewage treatment plants results in the introduction of residues of this antibiotic into the environment. Therefore, it is necessary to develop a highly effective method for the removing of this compound from wastewater prior to its introduction into the environment. In the studies, aqueous solutions of norfloxacin at pH 3, 7 and 10 were irradiated with UV radiation for 30 minutes together with TiO<sub>2</sub> P25 as a photocatalyst. The separation of products was carried out using high-performance liquid chromatography (ACQUITY UPLC I-Class, Waters). For the degradation products of norfloxacin, probable molecular formulas were established using the MassLynx® program, and then they were fragmented in positive ion mode (ESI+). Based on the ChemDraw® program, probable structural formulas of photocatalytic degradation products of norfloxacin were established.

Fragments of the norfloxacin structure that were more susceptible to oxidation were piperazine and the benzene ring in the quinolone system. In acidic environment, several products resulting from dehalogenation and replacement of the fluorine atom with a hydroxyl group were identified. In contrast, in an alkaline environment, all of the identified derivative had an unchanged heteroaromatic ring with a fluorine atom and a degraded piperazine ring. This may indicate that the degradation of this compound occurs through different pathways depending on the pH of the solution.

Keywords: photocatalysis, norfloxacin, fluoroquinolones, environment

# Wpływ stopnia rozdrobnienia i składu mieszaniny polimerów na właściwości termiczne istotnie w aspekcie przetwórczym odpadowego PET

## 1. Wprowadzenie

Poli(tereftalan etylenu) (PET) jako termoplastyczny polimer z grupy poliestrów znalazł zastosowanie w produkcji butelek czy opakowań dla żywności [1, 2]. Ze względu na duże jego zapotrzebowanie, problemem stają się odpowiednia jego segregacja, przechowywanie i utylizacja [3, 4]. Recykling poli(tereftalanu etylenu) może opierać się na recyklingu chemicznym (hydroliza, alkoholiza, glikoliza, acydoliza, aminoliza), energetycznym (spalenie w temperaturze około 1000°C) i/lub materiałowym [5]. Recykling materiałowy odpadowego PET polega na jego ponownym wykorzystaniu poprzez oczyszczenie, rozdrobnienie, przetopienie i wytworzenie nowych elementów (wyrobów) lub regranulatu. Problem z przetwórstwem odpadowego poli(tereftalanu etylenu) związany jest z różnorodnością otrzymanego materiału od firmy utylizującej tworzywa sztuczne. Zmienna zawartość plastyfikatorów, wypełniaczy i innych dodatków znacznie utrudnia dopasowanie warunków termicznych czy chemicznych podczas przetwórstwa. Ustalenie pełnego składu chemicznego (organicznego i nieorganicznego) w wielu przypadkach jest niemożliwa lub ekonomicznie nieopłacalna. Dlatego też, nadal prowadzone są badania nad opracowaniem ekologicznych, efektywnych oraz ekonomicznie opłacalnych metod recyklingu poli(tereftalanu etylenu).

Nadal aktualne są również badania mieszanek polimerowych na bazie PET (PET: domieszka), co związane jest z dużą dostępnością tego polimeru oraz między innymi jego właściwościami mechanicznymi. W pracy Lima J.C. [6] wykorzystano PET jako matrycę dla nanokompozytów, rejestrując obniżenie temperatury zeszklenia ( $T_g$ ) wraz ze wzrostem zawartości nanokompozytu, a także przyspieszenie procesów krystalizacji samego PET. Zespół Shi Y. badał właściwości termiczne mieszanki poli(tereftalanu etylenu) : poli(naftaleno-2,6-dikarboksylanu etylenu) (PEN) o zmiennych proporcjach wykazując wpływ zawartości PEN w mieszanke na właściwości termiczne – temperaturę zeszklenia ( $T_g$ ) oraz temperaturę topnienia ( $T_m$ ) [7]. Pomiędzy stopionymi polimerami (PEN-PET) może dochodzić do reakcji transestryfikacji, a tym samym do otrzymania kopolimerów, które mogą pełnić rolę kompatybilizatora [7,8]. Odpowiedni dobór stosunku PET: PEN pozwala na przesunięcie  $T_g$  w stronę wyższych wartości temperatur, co jest korzystne w aspekcie przetwórczym. Potwierdzono także wpływ stopnia rozdrobnienia polimeru

<sup>1</sup>sonia.kotowicz@us.edu.pl, Instytut Chemii, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Uniwersytet Śląski w Katowicach, <https://us.edu.pl/>/<https://bioekodio.us.edu.pl>.

<sup>2</sup>mateusz.korzec@us.edu.pl, Instytut Chemii, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Uniwersytet Śląski w Katowicach, <https://us.edu.pl/>/<https://bioekodio.us.edu.pl>.

<sup>3</sup>karina.kocot@us.edu.pl, Instytut Chemii, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Uniwersytet Śląski w Katowicach, <https://us.edu.pl/>/<https://bioekodio.us.edu.pl>.

<sup>4</sup>maciej.kapkowski@us.edu.pl, Instytut Chemii, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Uniwersytet Śląski w Katowicach, <https://us.edu.pl/>/<https://bioekodio.us.edu.pl>.

PET na właściwości termiczne oraz mechaniczne. Istotny jest również sam proces rozdrabniania, podczas którego do rozdrabnianego materiału mogą przedostawać się zanieczyszczenia z elementów urządzenia (np. metale) oraz rozgrzane elementy mogą prowadzić do zmian w strukturze polimeru, a tym samym wpływać na proces rekrytalizacji („pamięć termiczna”) [9]. Należy tutaj zaznaczyć, iż znaczna część badań dotyczy jednak polimerów komercyjnie dostępnych, jeszcze nieprzetworzonych.

Główną motywacją do podjęcia badań nad odpadowym poli(tereftalanem etylenu) był (oraz nadal jest) brak dostępności wyników badań właściwości termicznych odpadowego PET pod kątem jego ponownego wykorzystania. Wyniki badań zaprezentowane w niniejszej pracy są częścią badań prowadzonych w ramach projektu LIDER, którego głównym celem jest utylizacja PET do użytecznych materiałów z redukcją wydatku energetycznego oraz osiągnięcie procesu zero odpadowego. Niniejsza praca oraz prowadzone w ramach jej badania skupiają się na utrzymaniu folii z odpadowego poli(tereftalanu etylenu) o odpowiednich właściwościach dla konkretnych zastosowań. W ramach pracy wykorzystano podstawowe techniki badań właściwości termicznych – analizę termogravimetryczną (TGA) oraz skaningową kalorymetrię różnicową (DSC) celem określenia wpływu stopnia rozdrobnienia i składu mieszaniny polimerowej (rPET : dodatek polimeru) na właściwości termiczne. Za pomocą analizy termogravimetrycznej wyznaczono 5% ubytek masy oraz temperaturę maksymalnej szybkości rozkładu badanych polimerów (komercyjnie dostępnych oraz PET pochodzącego z recyklingu) i mieszanek polimerowych, natomiast za pomocą badań DSC wyznaczono temperatury przejść fazowych ( $T_{zk}$ ,  $T_i$ ) oraz temperaturę zeszklenia ( $T_g$ ). W badaniach wykorzystano komercyjnie dostępny poli(naftaleno-2,6-dikarboksylan etylenu) (PEN) oraz poli(tereftalan etylenu) z 30% zawartością drobinek szkła (GPET).

## **2. Część doświadczalna**

### **2.1. Spis używanych symboli**

PET – poli(tereftalan etylenu) (ang. *poly(ethylene terephthalate)*), rPET – poli(tereftalan etylenu) pochodzący z recyklingu (ang. *recycled poly(ethylene terephthalate)*), PEN – poli(naftaleno-2,6-dikarboksylan etylenu) (ang. *poly(ethylene-2,6-naphthalate)*), GPET – poli(tereftalan etylenu) z 30% zawartością drobinek szkła.

### **2.2. Materiały**

Bezbarwne płatki poli(tereftalanu etylenu) (PET) z recyklingu (Indorama Ventures PCL oddział Bielsko-Biała), zawartość PVC 0,00-50,00 ppm, zawartość PP/PE 0,00-50,00 ppm, wilgotność 0,01-1,2%, zawartość pyłu 0,01-0,25 %, gęstość nasypowa 240-340 kg/m<sup>3</sup> (świadcstwo jakości nr 9950). Do analizy właściwości termicznych wybrano polimery dostępne komercyjnie, poli(naftaleno-2,6-dikarboksylan etylenu) (PEN) (Merck – Good Fellow), granulki 5 mm oraz poli(tereftalan etylenu) z 30% zawartością drobinek szkła (GPET) (Merck, CAS: 25038-59-9), granulki. Polimery handlowo dostępne, przed wykonanymi analizami nie były poddawane oczyszczaniu.

### **2.3. Urządzenia**

Temperatury przejść fazowych ( $T_i$ ,  $T_{zk}$ ) oraz temperaturę zeszklenia ( $T_g$ ) wyznaczono za pomocą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) przy użyciu urządzenia TA DSC25 Discovery (dokładność pomiaru  $\pm 1^\circ\text{C}$ ) i naczynek aluminiowych (TA instru-

ments). Badania stabilności termicznej (analiza termogravimetryczna) została wykonana na urządzeniu PyrisTM 1 TGA (Perkin Elmer, dokładność pomiaru  $\pm 1^\circ\text{C}$ ). Proces rozdrabniania odbywał się za pomocą młyna tnącego (Retsch SM100) oraz młynka nożycowego. Sianie odbywało się na zestawie mikrosit o oczkach 25, 35, 45, 60 mesh (obudowa PP, wkłady sitkowe z brązu fosforowego, Bionovo, Bel-Art Products). Analiza składu chemicznego została przeprowadzona z zastosowaniem rentgenowskiego spektrometru fluorescencyjnego z dyspersją energii EDXRF (Epsilon 3, Panalytical, Amelo, Holandia).

## **2.4. Przygotowanie materiału do badań oraz metodyka badań**

Bezbarwne płatki poli(teraftalanu etylenu) z recyklingu (rPET) umieszczono w młynie tnącym i rozdrobniono otrzymując rPET poniżej 1 mm. Następnie, rozdrobniony rPET przesiano ręcznie wykorzystując zestaw mikrosit o rozmiarach 25, 35, 45, 60 mesh, ułożonych kolumnowo względem wielkości oczek od największych do najmniejszych. Otrzymano w ten sposób 4 różne frakcje: 0,71-0,42 mm (1 frakcja), 0,42-0,355 mm (2 frakcja), 0,355-0,25 mm (3 frakcja) oraz  $\leq 0,25$  mm (4 frakcja). Pozostałe polimery rozdrobniono na młynku nożowym i również przesiano ręcznie na mikrositach. Do dalszych badań wykorzystano rPET o różnych frakcjach lub frakcji poniżej 60 mesh (0,25 mm) jeżeli nie podano inaczej. Rozdrobnione polimery zawierały mieszane frakcje, od 1 mm do 0,177 mm.

Badania termiczne za pomocą skaningowej kalorymetrii różnicowej przeprowadzono w cyklach: ogrzewanie próbki od  $25^\circ\text{C}$  do  $300^\circ\text{C}$  w atmosferze azotu i szybkości ogrzewania wynoszącej  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , następnie próbkę schładzano do temperatury  $25^\circ\text{C}$ , ponownie ogrzewano do temperatury  $300^\circ\text{C}$  ( $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) i ponownie schłodzono do temperatury  $25^\circ\text{C}$ . Każdą próbkę przed analizą naważono otrzymując masę 10 mg. Badania wykonano przy przepływie azotu wynoszącym  $25\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ . Badania termiczne za pomocą analizy termogravimetrycznej przeprowadzono w zakresie temperatur wynoszących od  $25^\circ\text{C}$  do  $550^\circ\text{C}$  w przepływnie azotu wynoszącym  $20\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$  oraz z szybkością  $15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Mieszanki polimerowe (rPET : domieszka) otrzymano poprzez wymieszanie (mechanicznie) polimerów w odpowiednich stosunkach wagowych (masowych).

## **3. Wyniki badań**

### **3.1. Charakterystyka termiczna poli(teraftalanu etylenu) z recyklingu (rPET)**

W pierwszym etapie badań dokonano charakterystyki termicznej otrzymanego poli(teraftalanu etylenu) w postaci dostarczonej bezpośrednio od firmy (postać płatka) z dwóch losowych miejsc z worka big-bag (worek 1000 kg, trzy próbki z dwóch miejsc) oraz rozdrabniając i przesiewając na odpowiednie frakcje. W tym frakcję o rozdrobnieniu poniżej lub równej 0,25 mm poddano analizie DSC i TGA bezpośrednio po zmieleniu, po zanurzeniu w acetonie przez 10 minut z wykorzystaniem technologii ultradźwiękowej oraz po suszeniu przez 24 godziny, 48 godzin i 72 godzin w  $120^\circ\text{C}$ . Otrzymane wyniki zebrano w Tabeli 1 jako wartości średnie wraz z odchyleniem standardowym. W analizie termogravimetrycznej odnotowano jednoetapowy rozkład termiczny. Temperatury 5% ubytku masy, które można przyjąć za początek procesu degradacji polimeru, oscylowały w zakresie  $413\text{--}423^\circ\text{C}$ , z niewielką różnicą wraz z rozdrobnieniem, tak jak w przypadku temperatury maksymalnej szybkości rozkładu. Otrzymane wartości są zbliżone do danych literaturowych dla czystego poli(teraftalanu etylenu) [2, 6]. Zatem, nie odnotowano

znaczącego wpływu rozdrobnienia poli(tereftalanu etylenu) pochodzącego z recyklingu na temperaturę 5% ubytku masy. Temperaturę zeszklenia ( $T_g$ ) oraz temperatury przejść fazowych wyznaczono za pomocą analizy DSC. W pierwszym cyklu ogrzewania nie zarejestrowano temperatury zeszklenia.

Tabela 1. Wyniki stabilności termicznej ( $T_5$ ) oraz temperatury przejść fazowych ( $T_{zk}$ ,  $T_t$ ) wraz z temperaturą zeszklenia ( $T_g$ ) rPET w postaci płatka oraz rozdrobnionej [opracowanie własne]

rPET/postać/frakcja		TGA		DSC					
		$T_5$ [°C]	$T_{max}$ [°C]	1 cykl ogrzewania			2 cykl ogrzewania		
				$T_g$ [°C]	$T_{zk}$ [°C]	$T_t$ [°C]	$T_g$ [°C]	$T_{zk}$ [°C]	$T_t$ [°C]
Postać płatka		423 (0,27)	461 (0,27)	no	no	249 (0,14)	79 (0,27)	158 (0,14)	246 (0,14)
Postać rozdrobniona	Frakcja $\leq 1\text{mm}^a$	422 (0,41)	464 (0,41)	no	132 (0,27)			249; 267 (0,14; 0,27)	
	Frakcja 1 <sup>a</sup>	421 (0,54)	463 (0,41)	no	130 (1,91)	249 (0,41)	156 (0,14)		
	Frakcja 2 <sup>a</sup>	417 (0,27)	460 (0,14)	no	131 (0,54)		75 (0,14)	155 (0,27)	
	Frakcja 3 <sup>a</sup>	413 (0,41)	461 (0,27)	no	133 (2,86)	80 (1,22)		150 (0,14)	
	Frakcja 4 <sup>a</sup>	414 (0,14)	462 (0,14)	no	no	248; 267 (0,27; 0,27)	no		
	Frakcja 4 <sup>b</sup>	415 (0,41)	459 (0,41)	no	no	249; 269 (0,14; 0,41)	80 (1,22)	146 (0,27)	
	Frakcja 4 <sup>c</sup>	415 (0,27)	456 (1,91)	no	no	249; 266 (0,14; 0,41)	79 (0,14)	157 (0,82)	
	Frakcja 4 <sup>d</sup>	418 (0,27)	461 (0,27)	no	no	248; 266 (2,04; 0,27)			
Frakcja 4 <sup>e</sup>	416 (0,27)	458 (0,41)	no	no	249 (0,27)				

<sup>a</sup> – bezpośrednio po zmieleniu, <sup>b</sup> – ultradźwięki, aceton, 10min, <sup>c</sup> – po <sup>b</sup>, przesączeniu i suszeniu przez 72 godziny w 120°C, <sup>d</sup> – po <sup>b</sup>, przesączeniu i suszeniu przez 48 godzin w 120°C, <sup>e</sup> – po <sup>b</sup>, przesączeniu i suszeniu przez 24 godziny w 120°C,  $T_5$  – temperatura 5% ubytku masy,  $T_{max}$  – temperatura maksymalnej szybkości rozkładu (odczytana z krzywej DTG),  $T_g$  – temperatura zeszklenia,  $T_{zk}$  – temperatura „zimnej” krystalizacji,  $T_t$  – temperatura topnienia. no – nie obserwowano. W nawiasie umieszczono wartości odchylenia standardowego. Źródło: opracowanie własne.

Dla frakcji mniejszej niż 1mm oraz frakcji 1, 2 oraz 3 zarejestrowano temperaturę zimnej krystalizacji przy około 131°C, co prawdopodobnie związane jest z procesem rozdrabniania, zawartością stabilizatorów czy innych dodatków w odpadowym PET. W przypadku temperatury topnienia zaobserwowano endotermie przy około 249°C oraz/lub przy około 267°C, co może wskazywać na występowanie dwóch faz krystalicznych w strukturze polimeru. Podczas drugiego cyklu ogrzewania temperatury zeszklenia ( $T_g$ ) oscylowały w zakresie 75-80°C, co również było obserwowane przez inne grupy badawcze [6, 10]. Obserwowano również egzotermie zimnej krystalizacji przy około 153°C (najmniej przy 146°C), a następnie endotermę topnienia. Nie odnotowano znaczących odchyień wartości temperatur zeszklenia czy też temperatur przejść fazowych od danych dostępnych w literaturze dla czystego poli(tereftalanu etylenu) [11]. Analiza EDXRF wykazała obecność między innymi metali takich jak Al, Si, Ca, Ti, Mn, Cu w badanej próbce w postaci płatka. Po rozdrobnieniu (frakcja  $\leq 1\text{ mm}$ ) w analizowanej frakcji dodatkowo

stwierdzono obecność Co, Ni, Zn oraz W, co świadczy o przedostawaniu się zanieczyszczeń z elementów urządzenia podczas rozdrabniania do analizowanego materiału (oznaczenie na poziomie ppm).

### 3.2. Charakterystyka termiczna mieszanki poli(teraftalanu etylenu) z recyklingu (rPET) : domieszka (PEN, GPET)

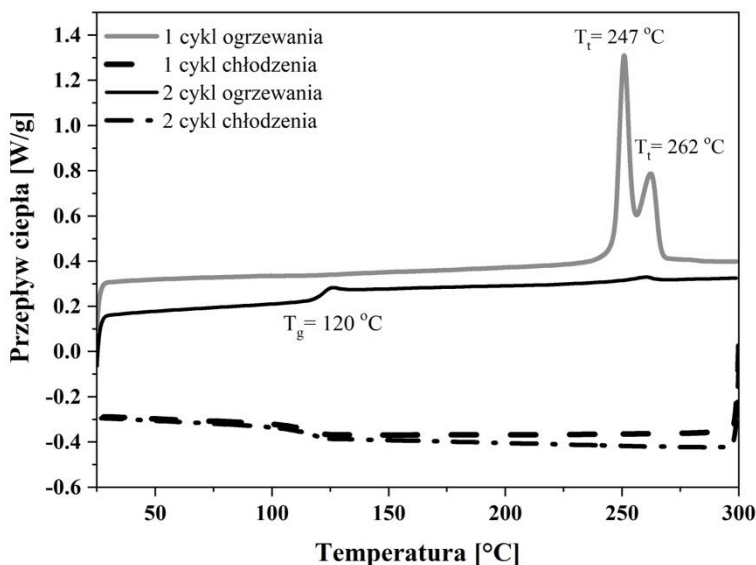
W pierwszej kolejności scharakteryzowano termicznie komercyjnie dostępne polimery a następnie wykonano mieszanki rPET : domieszka w dwóch stosunkach, 50 : 50 oraz 90 (rPET) : 10 (domieszka). Wyniki zebrane jako wartości średnie wraz z odchyleniem standardowym przedstawiono w tabeli 2. Termogramy DSC komercyjnego polimeru PEN oraz wybranych mieszanek rPET : PEN przedstawiono na rysunku 1 i 2.

Tabela 2. Wyniki stabilności termicznej ( $T_5$ ) oraz temperatury przejść fazowych ( $T_{zk}$ ,  $T_t$ ) wraz z temperaturą zeszklenia ( $T_g$ ) komercyjnie dostępnych polimerów oraz mieszanek rPET : domieszka [opracowanie własne]

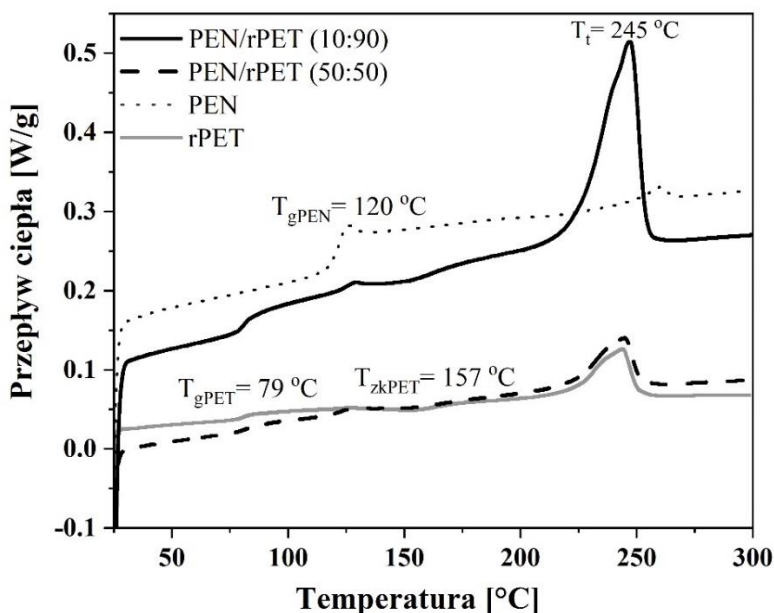
Polimer/rPET : domieszka		TGA		DSC					
				1 cykl ogrzewania			2 cykl ogrzewania		
		$T_5$ [°C]	$T_{max}$ [°C]	$T_g$ [°C]	$T_{zk}$ [°C]	$T_t$ [°C]	$T_g$ [°C]	$T_{zk}$ [°C]	$T_t$ [°C]
Komercyjnie dostępne	PEN <sup>a</sup>	434 (0,27)	468 (0,27)	no	no	247; 262 (0,14; 0,27)	120 (0,14)	no	no
	GPET <sup>a</sup>	388 (0,27)	422 (0,27)	no	no	220; 255 (0,41; 0,14) (250-255) <sup>d</sup>	71 (0,27)	no	213; 235 (0,27; 0,41)
rPET : domieszka	PEN <sup>a</sup> :rPET <sup>b</sup> (50:50) <sup>c</sup>	431 (0,27)	466 (0,27)	no	no	144; 250; 261 (0,27; 0,27; 0,14)	79;123 (0,14;0,27)	154 (0,21)	245 (0,14)
	PEN <sup>a</sup> :rPET <sup>b</sup> (10:90) <sup>c</sup>	425 (0,41)	464 (0,14)	no	no	130; 144; 250; 263 (1,09; 0,14; 0,14; 0,41)	78,120 (0,14;0,14)	151 (0,27)	245 (0,27)
	GPET <sup>a</sup> :rPET <sup>b</sup> (50:50) <sup>c</sup>	417 (0,27)	459 (0,14)	no	no	146; 220; 249 (0,41; 0,14; 0,41)	77 (0,27)	149 (0,41)	208; 245 (0,14; 0,27)
	GPET <sup>a</sup> :rPET <sup>b</sup> (10:90) <sup>c</sup>	420 (0,14)	464 (0,14)	no	no	148; 221; 248; 268 (0,41; 0,27; 0,14; 0,41)	78 (0,14)	150 (0,41)	210; 246 (0,27; 0,14)

<sup>a</sup> – bezpośrednio po zmieleniu, frakcja mieszana, bez oczyszczania i suszenia, <sup>b</sup> – rPET po ultradźwiękach w acetonie przez 10min, przesączeniu i suszeniu przez 24 godziny w 120°C, frakcja 4, <sup>c</sup> – stosunek wagowy (%/%)<sup>d</sup> – dane od producenta.  $T_5$  – temperatura 5% ubytku masy,  $T_{max}$  – temperatura maksymalnej szybkości rozkładu (odczytana z krzywej DTG),  $T_g$  – temperatura zeszklenia,  $T_{zk}$  – temperatura „zimnej” krystalizacji,  $T_t$  – temperatura topnienia. no – nie obserwowano. W nawiasie umieszczono wartości odchylenia standardowego. Źródło: opracowanie własne

Otrzymane proszki komercyjnie dostępnych polimerów poddano analizie EDXRF. W przypadku poli(naftaleno-2,6-dikarboksylanu etylenu) oprócz metali obecnych w płatku rPET odnotowano także obecność Co, Ni oraz Zn (oznaczenie na poziomie ppm). W przypadku GPET zarejestrowano najwyższą zawartość Si spośród badanych polimerów. Oznaczenie na poziomie ppm odnotowano także dla V, Mn, Ga, Rb, Sr, Zr, Ni, Pb, Zn oraz Nb w badanym GPET. Obecność tych pierwiastków może wynikać z dodatku szkła w komercyjnie dostępnym PET oraz procesu rozdrabniania (brak informacji podanych przez producenta o właściwościach dodanego szkła).



Rysunek 1. Wybrany termogram DSC komercyjnego polimeru PEN [opracowanie własne]



Rysunek 2. Wybrane termogramy DSC mieszanek PEN/rPET (drugi cykl ogrzewania) [opracowanie własne]

Dla komercyjnie dostępnego GPET producent podał zakres temperatury topnienia, w przypadku PEN nie odnotowano takiej informacji. Dla GPET zarejestrowano dwie temperatury topnienia, na co mógł wpłynąć dodatek szkła (istnienie kilku faz krystalicznych [7]). W przypadku PEN również zarejestrowano dwie temperatury topnienia, ale tylko podczas pierwszego cyklu ogrzewania. W drugim cyklu ogrzewania zarejestrowano temperatury zeszklenia, w przypadku GPET w  $71\text{ °C}$ , a w przypadku PEN w  $120\text{ °C}$ , co jest zgodne z danymi literaturowymi [12]. Zaobserwowano zwiększenie temperatury 5%



ubytku masy dla mieszanek PEN : rPET, co związane jest z większą stabilnością termiczną poli(naftaleno-2,6-dikarboksylanu etylenu) ( $T_{5PEN} = 434^{\circ}\text{C}$ ,  $z \sigma = 0,27$ ). W przypadku mieszanki PET : GPET różnica  $T_5$  była nieznaczna ( $\Delta T_5 \approx 2^{\circ}\text{C}$ ). Dla mieszanki PEN : rPET zarejestrowano w drugim cyklu ogrzewania dwie temperatury zeszklenia, które odpowiadają  $T_g$  dla rPET oraz PEN. W publikacji [8] opisano reakcję transestryfikacji PET i PEN. W prezentowanej pracy dla stosunków 10 : 90 oraz 50 : 50, nie obserwowano zachodzenia tej reakcji. Nie zarejestrowano przesunięcia  $T_g$  dla prezentowanych w pracy mieszanek, względem wyjściowych polimerów.

### 3.3. Charakterystyka termiczna folii otrzymanych z poli(tereftalanu etylenu) z recyklingu (rPET) : domieszka (PEN, GPET)

W kolejnym etapie badań otrzymano folie o wymiarach 4,5 cm na 4,5 cm z 1 g naważki (rPET i polimer komercyjnie dostępny, wymieszane mechanicznie). Proces formowania folii odbywał się w temperaturze topnienia rPET. Szczegóły otrzymywania folii są obecnie na etapie zgłoszenia patentowego. Otrzymano folie z mieszanki polimerowej o stosunku 90 (rPET) : 10 (domieszka), tak jak w przypadku proszków. Wykonano badania termiczne dla naważki 10mg a otrzymane wyniki zebrano w tabeli 3.

W przypadku stabilności termicznej temperatury 5% ubytku masy dla otrzymanych folii nie różniły się znacznie od przygotowanych wcześniej proszków (PEN<sup>a</sup>/GPET<sup>a</sup> : rPET<sup>b</sup>). Zmniejszenie temperatury 5% ubytku masy odnotowano w przypadku zmiany użytego do otrzymania folii poli(tereftalanu etylenu) pochodzącego z recyklingu. Dla otrzymanych folii w pierwszym cyklu ogrzewania zarejestrowano  $T_g$  w przedziale 67-69°C, a następnie temperaturę „zimnej” krystalizacji, czego w przypadku proszków nie zarejestrowano. Dla drugiego cyklu ogrzewania w metodzie DSC odnotowano tylko jedną temperaturę zeszklenia w przedziale 68-82°C, gdzie w przypadku PEN<sup>a</sup> : rPET<sup>b</sup> nie odnotowano  $T_g$  w około 120°C, które można przypisać dla poli(naftaleno-2,6-dikarboksylanu etylenu). Nie obserwowano również temperatury „zimnej” krystalizacji w drugim cyklu ogrzewania. Zatem, zarejestrowanie  $T_g$  w pierwszym cyklu ogrzewania związane jest z pamięcią termiczną użytego materiału (wcześniejsze topnienie i formowanie). Wykonano także folie z frakcji  $\leq 1$  mm rozdrobionego rPET, bez procesu oczyszczania oraz suszenia, co w znacznym stopniu redukuje wydatek energetyczny, i PEN (PEN<sup>a</sup> : rPET<sup>d</sup> 1 : 9, według oznaczeń w tabeli 3), celem określenia wpływu na właściwości termiczne procesu przygotowania rPET (obróbka mechaniczna i suszenie). Zarejestrowano temperaturę zeszklenia w 75°C w pierwszym cyklu ogrzewania, a następnie egzotermę krystalizacji w 123°C i endotermę topnienia w 252°C. W drugim cyklu ogrzewania odnotowano podwyższenie temperatury zeszklenia do 79°C, zanik krystalizacji i następnie  $T_i$  w 241°C i 249°C. Otrzymano podobne wyniki, tak jak w przypadku oczyszczania i suszenia rPET.

Tabela 3. Wyniki stabilności termicznej ( $T_5$ ) oraz temperatury przejść fazowych ( $T_{zk}$ ,  $T_i$ ) wraz z temperaturą zeszklenia ( $T_g$ ) folii mieszanek rPET : domieszka [opracowanie własne]

Folia domieszka : rPET (domieszka)	TGA		DSC					
			1 cykl ogrzewania			2 cykl ogrzewania		
	$T_5$ [°C]	$T_{max}$ [°C]	$T_g$ [°C]	$T_{zk}$ [°C]	$T_i$ [°C]	$T_g$ [°C]	$T_{zk}$ [°C]	$T_i$ [°C]
PEN <sup>a</sup> :rPET <sup>b</sup> (10:90) <sup>c</sup>	427 (0,27)	463 (0,41)	68 (0,14)	130 (0,27)	251; 261 (0,14; 0,27)	82 (0,14)	no	242; 251 (0,14; 0,41)

PEN <sup>d</sup> :rPET <sup>e</sup> (10:90) <sup>c</sup>	389 (0,41)	431 (0,14)	69 (0,27)	128 (0,14)	248; 261 (0,54; 0,41)	80 (0,27)	no	124; 241; 248 (0,41; 0,14)
PEN <sup>a</sup> :rPET <sup>f</sup> (10:90) <sup>c</sup>	394 (0,14)	432 (0,14)	68 (0,54)	130;179 (0,41)	249;262 (0,41)	81 (0,41)	no	249 (0,41; 0,27)
PEN <sup>a</sup> :rPET <sup>g</sup> (10:90) <sup>c</sup>	390 (0,14)	426 (0,27)	67 (0,41)	124;137 (0,41)	253 (0,14)	80 (0,14)	no	237; 253 (0,14; 0,41)
GPET <sup>a</sup> :rPET <sup>b</sup> (10:90) <sup>c</sup>	421 (0,41)	463 (0,54)	68 (0,27)	127 (0,14)	222;249 (0,54)	68 (0,14)	no	242; 249 (0,27; 0,54)
GPET <sup>a</sup> :rPET <sup>d</sup> (10:90) <sup>c</sup>	388 (0,54)	428 (1,89)	68 (0,54)	127;141 (0,27)	251 (0,27)	79 (0,14)	no	251 (0,14)

<sup>a</sup> – bezpośrednio po zmieleniu, frakcja mieszana, bez oczyszczania i suszenia, <sup>b</sup> – rPET po ultradźwiękach w acetonie przez 10min, przesączeniu i suszeniu przez 24 godziny w 120°C frakcja 4, <sup>c</sup> – stosunek wagowy (%/%). <sup>d</sup> – frakcja ≤ 1 mm, bez oczyszczania i suszenia, <sup>e</sup> – frakcja 4, bez mycia i suszenia, <sup>f</sup> – postać płatka, uprzednio umieszczony w acetonie przez 10 minut w myjce ultradźwiękowej i suszony w 120°C przez 24 godziny, <sup>g</sup> – postać płatka, bez oczyszczania. T<sub>5</sub> – temperatura 5% ubytku masy, T<sub>max</sub> – temperatura maksymalnej szybkości rozkładu (odczytana z krzywej DTG), T<sub>g</sub> – temperatura zeszklenia, T<sub>k</sub> – temperatura „zimnej” krystalizacji, T<sub>i</sub> – temperatura topnienia. no – nie obserwowano. W nawiasie umieszczono wartości odchylenia standardowego. Źródło: opracowanie własne.

Folię PEN<sup>a</sup> : rPET<sup>d</sup> (według oznaczeń w tabeli 3) ponownie rozdrobiono i uformowano. Ten proces prowadzono trzykrotnie otrzymując cztery folie oraz rejestrując termogramy DSC dla każdej nowo wytłoczonej folii. Dla zastosowanego stosunku (90 : 10) nie odnotowano znacznych różnic w temperaturach przejść fazowych folii. Zatem, pomimo obróbki mechanicznej i ponownego formowania temperatury przejść fazowych oraz temperatura zeszklenia nie różniły się znacznie dla prezentowanego stosunku. Na klejonym etapie badań zostaną wytłoczone folie i ponownie rozdrobione i uformowane dla stosunku 50 : 50 oraz 75 : 25, celem potwierdzenia lub zaprzeczenia braku wpływu rozdrobnienia i ponownego wytłoczenia na temperatury przejść fazowych oraz temperaturę zeszklenia.

#### 4. Wnioski/Podsumowanie

W ramach badań wykorzystano podstawowe techniki badań właściwości termicznych – analizę termogravimetyczną oraz skaningową kalorymetrię różnicową celem określenia wpływu stopnia rozdrobnienia i składu mieszaniny polimerowej (rPET: dodatek polimeru) na właściwości termiczne istotnie w aspekcie przetwórczym odpadowego PET. Nie odnotowano znaczącego wpływu rozdrobnienia poli(tereftalanu etylenu) pochodzącego z recyklingu na temperaturę 5% ubytku masy (w rozpatrywanym rozdrobnieniu od 1mm do 0,25 mm). Za pomocą analizy DSC wyznaczono temperatury topnienia oraz temperaturę zeszklenia w drugim cyklu ogrzewania w zakresie 75-80°C. Otrzymanie T<sub>g</sub> w tym zakresie jest bardzo zbliżone do zakresu temperaturowego komercyjnie dostępnego

PET. Wykorzystanie analizy EDXRF potwierdziło obecność pierwiastków takich jak Co, Ni, Zn oraz W w rozdrobnionych próbkach (w zakresie ppm). Nie zaobserwowano również znaczących zmian wartości temperatury zeszklenia w przypadku mieszanek rPET : domieszka dla analizowanych w badaniach polimerów w postaci proszku (postaci rozdrobnionej). W przypadku otrzymanych folii, folię o wysokiej transparentności otrzymano dla mieszanki PEN, będącego w postaci proszku bezpośrednio po rozdrobnieniu oraz rPET, będącego w postaci płatka, bez procesu mycia i suszenia. Otrzymanie folii o wysokiej transparentności posiada duży potencjał aplikacyjny, a dodatkowo brak potrzeby mycia i suszenia w znacznym stopniu redukuje wydatek energetyczny. Natomiast, folię o wysokiej stabilności termicznej otrzymano dla mieszanki PEN, będącego w postaci proszku bezpośrednio po rozdrobnieniu oraz rozdrobnionego rPET (frakcja  $\leq 0,25$  mm), uprzednio umieszczonego w acetonie i suszonego przez 24 godziny w 120°C. Prowadzone badania są badaniami podstawowymi o bardzo dużym potencjale aplikacyjnym, ze względu na wdrożeniowy charakter projektu w ramach którego badania są prowadzone.

Dalsze plany badawcze przewidują wykonanie badań DMTA otrzymanych folii oraz wykonanie folii z różną zawartością domieszki i przeprowadzenie badań właściwości termicznych.

## Podziękowania

Badania były finansowane w ramach projektu NCBiRLIDER/39/0137/L-11/19/NCBR/2020.

## Literatura

1. Ćwiek-Ludwicka K., *Politeraftalan etylenu (PET) – aspekty zdrowotne i zastosowanie do pakowania żywności*, Roczn. PZH, 54, 2, 2003, s. 175-182.
2. Chen S., Xie S., Guang S., Bao J., Zhang X., Chen W., *Crystallization and Thermal Behaviors of Poly(ethylene terephthalate)/Bisphenols Complexes through Melt Post-Polycondensation*, Polymers, 12, 2020, s. 3053.
3. Suhaimi N.A.S., Muhamad F., Razak N.A.A., Zeimaran E., *Recycling of polyethylene terephthalate wastes: A review of technologies, routes, and applications*, Polymer Engineering and Science, 2022, s. 1-21.
4. Barber N.A., *Polyethylene Terephthalate Uses, Properties and Degradation*, Nova Science Publishers, Inc. New York 2017.
5. Rabek J.F., *Polimery i ich zastosowanie interdyscyplinarne*, Wydawnictwo Naukowe PWN SA, Warszawa 2020.
6. Lima J.C., Costa A.R.M., Sousa J.C., Arruda S.A., Almeida Y.M.B., *Thermal behavior of polyethylene terephthalate/organoclay nanocomposites: investigation of copolymers as metrics*, Polymer Composites, 42, 2021, s. 849-864.
7. Shi Y., Jabarin S.A., *Glass-transition and melting behavior of poly(ethylene terephthalate)/poly(ethylene 2,6-naphthalate) blends*, Journal of Applied Polymer Science, 81, 2001, s. 11-22.
8. Gunes K., Isayev A.I., Li X., Wesdemiotis Ch., *Fast on situ copolymerization of PET/PEN blends by ultrasonically aided extrusion*, Polymer, 51, 2010, s. 1071-1081.
9. Królikowski B., *Wpływ rozdrabniania poli(tereftalanu etylenu) i polietylenu na właściwości mechaniczne oraz termiczne kompozycji polimerowych*, Polimery, 52(10), 2007, s. 752-759.
10. Kong Y., Hay J.N., *Multiple melting behaviour of poly(ethylene terephthalate)*, Polymer, 44, 2003, s. 623-633.

11. Alves N.M., Mano J.F., Balaguer E., Meseguer D.J.M., Gomez R.J.L., *Glass transition and structural relaxation in semi-crystalline poly(ethylene terephthalate): a DSC study*, Polymer, 43, 2002, s. 4111-4122.
12. Samperi F., Battiato S., Recca G., Puglisi C., Mendichi R., *Reactive melt mixing of PC/PEN blend. Structural characterization of reaction products*, Polymer, 74, 2015, s. 108-123.

## **Wpływ stopnia rozdrobnienia i składu mieszaniny polimerów na właściwości termiczne istotnie w aspekcie przetwórczym odpadowego PET**

### **Streszczenie**

W ramach pracy wykorzystano podstawowe techniki badań właściwości termicznych – analizę termogravimetryczną (TGA) oraz skaningową kalorymetrię różnicową (DSC) celem określenia wpływu stopnia rozdrobnienia i składu mieszaniny polimerowej (rPET : dodatek polimeru) na właściwości termiczne istotnie w aspekcie przetwórczym odpadowego PET. Wykazano brak znaczącego wpływu rozdrobnienia poli(tereftalanu etylenu) pochodzącego z recyklingu na temperaturę 5% ubytku masy (w rozpatrywanym rozdrobnieniu od 1 mm do 0,25 mm). Wykorzystanie analizy EDXRF potwierdziło obecność pierwiastków takich jak Co, Ni, Zn oraz W w rozdrobnionych próbkach (w zakresie ppm). Nie zaobserwowano również znaczących zmian wartości temperatury zeszklenia w przypadku mieszanek rPET : domieszka dla analizowanych w badaniach polimerów (PEN, GPET) w postaci rozdrobnionej. Na podkreślenie, zasługuje fakt otrzymania folii o wysokiej transparentności z ograniczeniem wydatku energetycznego z dużym potencjałem aplikacyjnym. Słowa kluczowe: poli(tereftalan etylenu), recykling, skaningowa kalorymetria różnicowa, naftalanpoli(etyleny), polimery

## **The impact of the fragmentation degree and composition of the polymer mixture on the thermal properties, significant in the processing aspect of waste PET**

### **Abstract**

As part of the work, the basic techniques of testing thermal properties were used – thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) to determine the impact of the degree of fragmentation and composition of the polymer mixture (rPET: polymer addition) on the thermal properties, significantly in terms of processing waste PET. No significant impact of the fragmentation of recycled polyethylene terephthalate on the temperature of 5% weight loss (in the considered fragmentation from 1 mm to 0.25 mm) was demonstrated. EDXRF analysis confirmed the presence of elements such as Co, Ni, Zn and W in the crushed samples (in the ppm range). No significant changes in the glass transition temperature value were observed in the case of rPET: admixture blends for the polymers analyzed in the tests (PEN, GPET) in a particulate form. We received foil with high transparency, reduced energy expenditure, and high application potential.

Keywords: polyethylene terephthalate, recycling, differential scanning calorimetry, polyethylene naphthalate, polymers

# Problem zagospodarowania odpadów z poli(tereftalanu etylenu) i aktualne kierunki rozwiązania globalnego problemu

## 1. Wprowadzenie

Materiały wykonane z poli(tereftalanu etylenu), czyli PET-u, są powszechnie wykorzystywane przez niemal każdego człowieka na całym świecie. Należą do nich głównie butelki PET, opakowania na żywność czy tekstylia. Duże rozpowszechnienie tego surowca i skala jego codziennego wykorzystania, spowodowała przyrost dużej ilości odpadów – co stanowi współcześnie problem globalny w zakresie racjonalnego jego zagospodarowania [1, 2]. Ograniczenie ilości składowanego odpadu jak również jego spalania, mają duży wpływ na poprawę jakości środowiska. Sprzyjają temu coraz nowsze metody recyklingu tego tworzywa. Brak możliwości całkowitego wycofania opakowań z PET-u oraz zagospodarowanie tego odpadu stanowią aktualne problemy omawiane w środowisku międzynarodowym [1]. Składowane odpady PET-u bezpośrednio nie stanowią czynnika negatywnie wpływającego na płodność mężczyzn [3]. Aczkolwiek nieodpowiednie przetwarzanie tego odpadu może generować mikroplastik zanieczyszczający ekosystem – co potencjalnie stanowi zagrożenia dla środowiska [4, 5]. Poziom recyklingu tworzyw sztucznych w krajach UE jest zróżnicowany i zgodnie z danymi z 2019 roku w Polsce wynosił 37% (rysunek 1) [6]. Szacuje się, że generowanie odpadowego PET-u z roku na rok rośnie a jego recykling w większości krajów UE obecnie jest jeszcze niski. Podjęte działania UE i zobowiązania jej członków zmierzają w kierunku osiągnięcia recyklingu opakowań z tworzyw sztucznych (*w tym z PET-u*) na poziomie 50% do roku 2025 r. a następnie 55% do roku 2030. Należy podkreślić, że wszelkie podejmowane inicjatywy mają na celu wprowadzenie zamkniętego obiegu tworzyw sztucznych, a czynnikami odpowiedzialnymi za konieczność wprowadzenia istotnych zmian są zmiany klimatu oraz rosnący niedobór zasobów naturalnych [1].

W niniejszej pracy przedstawione zostaną możliwości zagospodarowania PET-u obejmujące w szczególności różne metody recyklingu tego surowca. Ponadto przedstawiono prace poświęconych biodegradowalnym opakowaniom z PET-u, jak również innych materiałów stanowiących zamiennik dla tego tworzywa. Ze względu na utratę właściwości PET-u na etapie recyklingu mechanicznego, konieczne staje się wprowadzenie metod depolimeryzacji chemicznej, która z założenia ma wprowadzić nowe produkty o znaczeniu rynkowym.

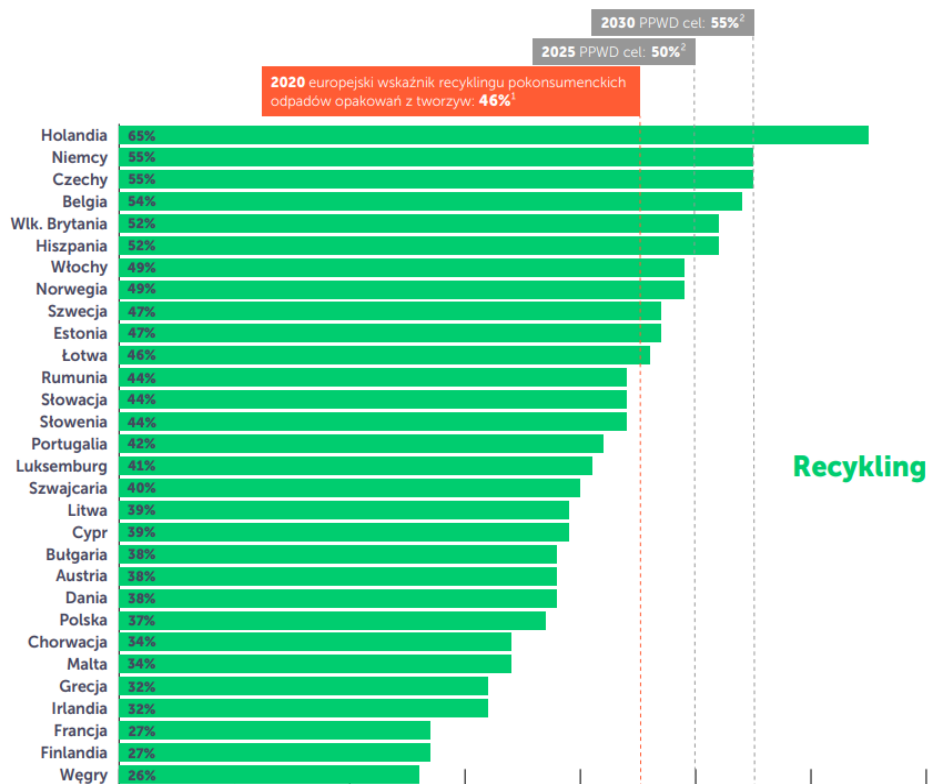
---

<sup>1</sup> mateusz.korzec@us.edu.pl, Instytut Chemii, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Uniwersytet Śląski, <https://us.edu.pl/>.

<sup>2</sup> sonia.kotowicz@us.edu.pl, Instytut Chemii, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Uniwersytet Śląski, <https://us.edu.pl/>.

<sup>3</sup> maciej.kapkowski@us.edu.pl, Instytut Chemii, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Uniwersytet Śląski, <https://us.edu.pl/>.

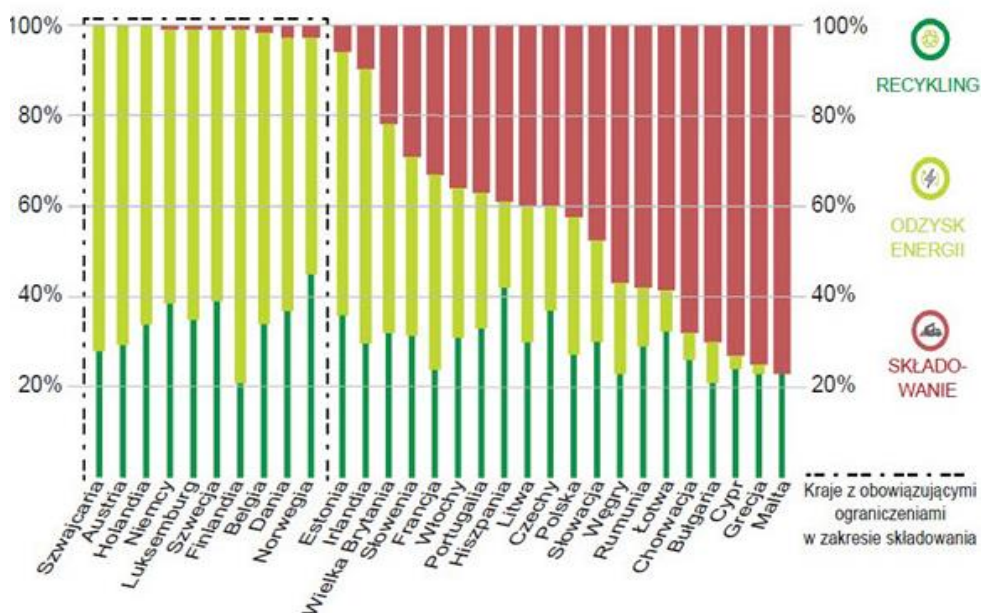
W pracy przedstawiono zakres badań własnych, dotyczących opracowania chemicznych metod depolimeryzacji PET-u. Zasadniczym celem tych badań jest niskodpadowa utylizacja PET-u, w wyniku której otrzymuje się nowe produkty. Badania koncentrują się na przeprowadzeniu reakcji: aminolizy, metanolizy zasadowej oraz hydrolizy ciśnieniowej, ocenie możliwości wykorzystania otrzymanych produktów oraz określeniu możliwości wprowadzenia danej metody w większej skali.



Rysunek 1. Zagospodarowanie pokonsumenckich odpadów z opakowań tworzyw sztucznych za 2019 roku [6]. (1) Dotychczasowy punkt obliczania poziomu recyklingu: materiały przekazane do recyklingu – Dyrektywa (EU) 94/62/EC; (2) Nowy punkt obliczania poziomu recyklingu: ilości na wejściu do procesu wytłaczania, granulacji lub innego procesu formowania – Dyrektywa (EU) 2018/852

## 2. Poli(tereftalan etylenu) – czy stanowi problemem?

Unikalne właściwości PET-u spowodowały, że jest on polimerem wykorzystywanym powszechnie do wytwarzania materiałów codziennego użytku, tj. włókien sztucznych wykorzystywanych we włókiennictwie do produkcji odzieży, pojemników, butelek, opakowań do żywności czy różnych materiałów konstrukcyjnych [2, 7]. Stosunkowo duża odporność na czynniki środowiskowe jak również brak szkodliwych substancji niskocząsteczkowych sprawiają, że jest szeroko stosowany do produkcji opakowań. Skalę wykorzystania tego tworzywa możemy zauważyć wybierając się do dużego sklepu, gdzie na półkach z napojami bądź środkami czystości widzimy szereg różnych pojemników wykonanych z tego tworzywa. Należy zauważyć, że butelka do napoju jest materiałem szybko zużywalnym, tzn. po odkręceniu i wypiciu zawartości, materiał ten stanowi odpad.



Rysunek 2. Wskaźnik recyklingu, odzysku energii i składowania dla pokonsumenckich odpadów z tworzyw sztucznych (2018) [8]

W związku z tym każdego dnia powstają duże ilości tego odpadu a obecnie sam recykling tego tworzywa nie jest w pełni wystarczający na całkowite jego zagospodarowanie. Na ten stan rzeczy składa się również niewłaściwa zbiórka czy segregacja śmieci oraz przyzwyczajenia ludzi. PET jako tworzywo sztuczne podlega segregacji, co jest pierwszym a zarazem najważniejszym etapem w jego recyklingu, zatem należy wyrzucać je do specjalnie oznaczonych pojemników. Ze względu na niską biodegradowalność (rozkład butelki szacowanych jest na ok. 450 lat) [2], jak również dużą ilość tego odpadu, konieczne jest opracowanie metod jego zagospodarowania. Zagospodarowanie odpadów obejmuje trzy główne sposoby: składowanie, recykling oraz spalanie. Zgodnie z danymi z 2018 roku (rys. 2) w Polsce ponad 30% tworzyw sztucznych podlegało recyklingowi, ponad 40% odpadów z tworzyw składowano a pozostałe 30% spalano [8]. Z założenia ilość składowanych odpadów ma zostać zminimalizowana, natomiast poziom recyklingu ma wzrosnąć do 55%. Oprócz zagadnień związanych z zagospodarowaniem odpadów, prowadzone są również badania nad otrzymywaniem biodegradowalnego PET-u czy wykorzystania mikroorganizmów zdolnych do rozkładu PET-u w środowisku [9, 10], jak również innymi materiałami mogącymi zastąpić PET w produkcji opakowań [11].

## 2.1. Metody recyklingu PET-u

Recykling PET-u, to głównie trzy sposoby przetwarzania tego surowca, obejmujące metody: fizyczne, chemiczne oraz biotechnologiczne (rys. 3). W metodach fizycznych (mechanicznych) recykling polega głównie na zbieraniu odpadów, sortowaniu, myciu, mieleniu i w ostateczności przetworzeniu np. w formie pelletu. Metody rozpuszczalnikowe polegają na rozpuszczaniu PET-u w odpowiednim rozpuszczalniku, oddzielając go od zanieczyszczeń, po czym prowadzi się ponowne jego wytrącenie przy zastosowaniu substancji ciekłej tzw. nierozpuszczalnika.

**Metody fizyczne:**

- mechaniczne
- rozpuszczalnikowe

**Metody biotechnologiczne:**

- rozkład enzymatyczny
- metabolizm mikroorganizmów



**Metody chemiczne:**

- glikoliza
- hydroliza
- metanoliza
- amonoliza
- aminoliza
- termoliza

Rysunek 3. Podział metod recyklingu odpadowego poli(tereftalanu etylenu) [opracowanie własne]

Recykling chemiczny polega na chemicznej degradacji polimeru w wyniku czego powstają nowe substancje chemiczne.

Ponadto odpady PET-u wykorzystuje się do otrzymywania węgla aktywnych, jako użytecznych sorbentów różnych zanieczyszczeń. W przypadku recyklingu biotechnologicznego do degradacji PET-u dochodzi po przez działanie mikroorganizmów bądź enzymów. Obecnie najbardziej rozpowszechniony sposób recyklingu PET-u obejmuje metody fizyczne. Prace nad wprowadzeniem innych metod w skali przemysłowej są nadal prowadzone, a głównym ich celem jest zwiększenie w niedalekiej przyszłości poziomu recyklingu odpadów PET-u.

### 2.1.1. Recykling fizyczny

Recykling fizyczny (mechaniczny) jest najbardziej rozpowszechnionym i konwencjonalnym sposobem zagospodarowania odpadowego PET-u. Metoda ta polega na posortowaniu materiałów, ich umyciu i wysuszeniu, po czym ich mieleniu na płatki. Jest to obecnie główna metoda zagospodarowania odpadowego PET-u ale ograniczona ze względu na problemy związane z pogorszeniem się właściwości surowca z recyklingu (rPET-u). Odpowiedzialna za to jest częściowa degradacja polimeru, powodująca obniżenie masy cząsteczkowej co niekorzystnie wpływa na właściwości materiału końcowego. Niemniej jednak, w celu poprawy jakości i właściwości produktów końcowych otrzymanych z materiału recyklingowanego opracowano skuteczną strategię, w której stosuje się kompatybilizatory, substancje wydłużające łańcucha czy stabilizatory [12].

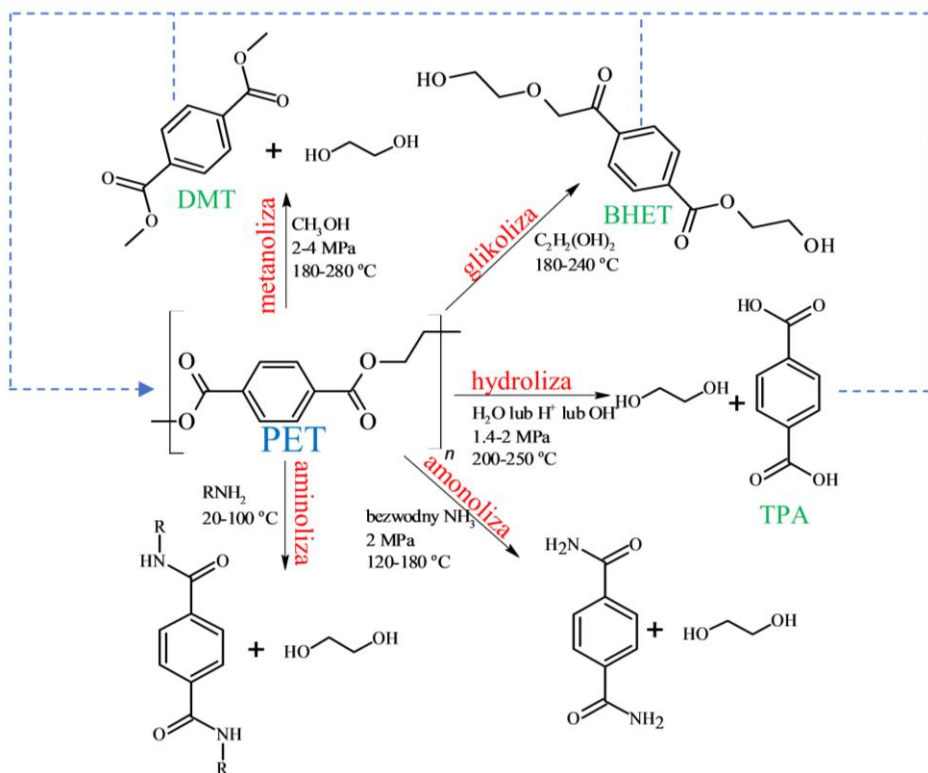
Inną odmianą recyklingu fizycznego jest metoda rozpuszczalnikowa. Polega na rozpuszczeniu tworzywa sztucznego w odpowiednim rozpuszczalniku, oddzieleniu go od zanieczyszczeń, następnie ponowne wytrącenie z użyciem nierozpuszczalnika (*substancji ciekłej, która po dodaniu do mieszaniny spowoduje wytrącenie się polimeru*), dokładne przemycie otrzymanego materiału a następnie wysuszenie. Zastosowanym rozpuszczalnikiem dla PET-u w tym procesie może być N-metylo-2-pirolidon (NMP), do którego dodaje się „nierozpuszczalnika” – n-oktanonu. Następnie wytrącony polimer PET-u przemywa się n-heksanem. Mieszaninę rozpuszczalników rozdziela się przez destylację frakcyjną, po czym można ponownie je wykorzystać do recyklingu PET-u. Ponadto nie stwierdzono po dwukrotnym procesie rozpuszczania i wytrącania, zmiany masy cząsteczkowej produktu końcowego [13]. Inny układ rozpuszczalnika/nierozpuszczalnika stanowi alkohol benzyłowy/metanol, a sam proces przeprowadza się w temperaturze 180°C [14].



Rozpuszczanie i ponowne wytrącanie odpadowego PET przeprowadzono również w układzie naftalen (rozpuszczalnik) i wodzie (nierozpuszczalnik) w zakresie temperatur 180-220°C [15].

### 2.1.2. Recykling chemiczny

Spośród wymienionych metod recyklingu PET-u (rys. 4), procesy chemiczne wprowadzają dużą ilość możliwych ścieżek rozkładu tego tworzywa. Glikoliza obecnie stanowi główną metodę chemicznego przetwarzania odpadowego PET-u, aczkolwiek w dalszym ciągu prowadzone są badania w zakresie innych metod chemicznego rozkładu [16]. Wyróżnić można różne metody depolimeryzacji, do których zaliczyć można: glikolizę, hydrolizę, metanolizę, amonolizę, aminolizę czy termolizę itp. Wymienione metody rozkładu PET-u zostały w dalszej części krótko scharakteryzowane.



Rysunek 4. Recykling chemiczny PET-u [12]

**Glikoliza:** jest ważnym, komercyjnym procesem chemicznej depolimeryzacji PET-u i ze względu na zastosowanie w niej glikoli jako zielonego rozpuszczalnika/odczynnika, uznawana jest za metodę innowacyjną i przyjazną dla środowiska [17]. Głównymi produktami otrzymywanymi z glikolu etylenowego, dietylenowego, propylenowego czy dipropylenowego są tereftalan bis(2-hydroksyetylu) (**BHET**) (rys. 4) i inne oligomery [2, 16-18]. Produkty glikolizy mogą być dalej wykorzystywane do wytwarzania takich materiałów jak: pianki poliuretanowe, kopoliestry czy hydrofobowe barwniki. Istnieją cztery kluczowe metody przeprowadzenia glikolizy: (1) glikoliza katalizowana, (2) wspomagana rozpuszczalnikiem, (3) nadkrytyczna oraz (4) wspomagana mikrofalami [17]. Obecnie

badania obejmują optymalizację procesu z wykorzystaniem powyższych czterech czynników, które ogrywają kluczową rolę w optymalizacji procesu glikolizy odpadowego PET-u. Opracowano szeroką gamę katalizatorów wykorzystywanych w procesie glikolizy PET-u, takich jak: pochodne metali, zoolity czy ciecz jonowe [17, 19]. Przykładem może być katalizator na bazie niobu, który wykorzystano do glikolizy z użyciem glikolu etylenowego, otrzymując monomer tereftalanu bis(2-hydroksyetylu) (BHET). W procesie tym uzyskano 100% konwersję PET-u i wydajność 85% w otrzymaniu BHET w 195°C w czasie 220 minut [20]. W innych badaniach przetestowano trzy dostępne na rynku żele krzemionkowe modyfikowane katalizatorami organicznymi oraz sfunkcjonalizowanym triazabicyklodecenem (TBD). Katalizatory w tych badaniach poddano recyklingowi w pięciu cyklach reakcji, osiągając każdorazowo wysokie wydajności otrzymywania BHET [21].

**Hydroliza:** to proces, który polega na reakcji PET-u z wodą w różnych środowiskach: obojętnym, kwaśnym lub zasadowym (rys. 4). Otrzymanymi produktami są kwas tereftalowy (TPA) oraz glikol etylenowy (EG). Proces ten można przeprowadzić zarówno w laboratorium, jak i w zakładach przemysłowych. Z reguły hydroliza wymaga wysokich temperatur (powyżej 200°C) oraz ciśnienia (powyżej 1,4 MPa) [2, 12, 17]. W badaniach wykazano, że zastosowanie wody morskiej korzystnie wpływa na konwersję reakcji co związane jest z obecnością jonów metali, działających jak katalizatory [22]. Badania obejmowały również katalizatory, które najczęściej są pochodnymi mocnych kwasów oraz zasad. Niestety, większość opisywanych katalizatorów hydrolizy jest rozpuszczalnych w środowisku reakcji, przez co stają się one trudne do oddzielenia po przeprowadzonym procesie. Dlatego też w jednej z opisanych prac zaproponowano zastosowanie TPA, jako katalizatora kwasowego w celu promowania hydrolizy PET. W reakcji tej otrzymano wysoką konwersję PET do 100% i wydajność TPA 95,5%. Co najważniejsze, wytworzony TPA wykazywał wysoką czystość na poziomie 99%, podobną do świeżego TPA [23]. W innych badaniach opracowano i opisano procedurę recyklingu chemicznego PET przy wykorzystaniu ogrzewania mikrofalowego, które umożliwiło 100% konwersję PET do TPA w zaledwie 1 minutę w temperaturze 120°C [24].

**Metanoliza:** to proces katalitycznego rozkładu przeprowadzony w metanolu, w wyniku którego otrzymuje się tereftalan dimetylu (DMT) oraz glikol etylenowy (EG). Proces metanolizy płatków PET prowadzi się zazwyczaj w temperaturze od 180 do 280°C i pod ciśnieniem od 2 do 4 MPa [2,12]. Znana jest również metoda metanolizy prowadzonej w łagodnych warunkach przy zastosowaniu temperatury 20-35°C i katalizatora K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Całkowity rozkład polimeru obserwowano po 24 h [25].

**Aminoliza:** jest procesem, w którym wykorzystuje się głównie aminy alifatyczne, przykładami, których mogą być metyloamina, etyloamina oraz etanoloamina w temperaturach 20-100°C, otrzymując diamidy kwasu tereftalowego i EG (rys. 4) [12]. Przeprowadzono również reakcję z wykorzystaniem etanoloaminy, bez użycia katalizatora, w zamkniętym reaktorze mikrofalowym. Całkowita depolimeryzacja zachodziła w czasie krótszym niż 5 minut, przy zastosowaniu mocy promieniowania 100 W lub temperatury 260°C [26]. W literaturze opisano również efektywny proces depolimeryzacji odpadowego poli(tereftalanu etyleny) (PET) przy użyciu 1,5,7-triazabicyklo[4.4.0]dek-5-enu (TBD) z wytworzeniem szerokiej gamy diamidów kwasu tereftalowego. Zastosowanie tego katalizatora zwiększało konwersję do produktów w krótszym czasie prowadzenia aminolizy [27]. Inna opisana metoda obejmowała aminolityczną depolimeryzację z wyko-

rzystaniem dietanoloaminy i etanoloaminy, stosując jako katalizatory rozpuszczalniki głęboko eutektyczne, t.j: chlorek choliny z  $ZnCl_2$  i chlorek choliny z mocznikiem. W metodzie tej otrzymano czyste produkty  $N^1, N^1, N^4, N^4$ -tetrakis(2-hydroksyetylo)tereftalamid (THETA) i kwas tereftalowy (TPA) oraz bis(2-hydroksyetyleno)tereftalamid (BHETA) z wydajnością odpowiednio 82, 83 i 95% [28]. Kolejnym doniesieniem jest depolimeryzacja odpadów butelek PET za pomocą monohydratu hydrazyny przez ogrzewanie konwencjonalne i niekonwencjonalne (*promieniowaniem mikrofalowym*) przeprowadzonej z użyciem prostych substancji chemicznych, takich jak octan sodu i siarczan sodu. Czysty produkt otrzymywano z wydajnością 86% [29].

**Amonoliza:** jest to proces depolimeryzacji PET-u poprzez reakcję bezwodnego amoniaku ( $NH_3$ ) z PET, w wyniku której otrzymuje się tereftalamid i glikol etylenowy (rys. 4) [12,18]. Zasadniczo reakcję przeprowadza się pod ciśnieniem atmosferycznym z amoniakiem ( $NH_3$ ) w temperaturze 70-180°C. Amonoliza jest znacznie wolniejsza niż aminoliza i najczęściej wymaga zastosowania katalizatora (np. octanu cynku) w celu zwiększenia szybkości degradacji PET-u [16, 18].

**Termoliza:** to proces termicznej przeróbki PET-u z wykorzystaniem różnych reagentów. W tym zakresie wyróżnić możemy trzy główne kierunki: pirolizę, uwodornienie oraz zgazowanie [30]:

- **piroliza:** jest to endotermiczny proces, w którym dochodzi do rozkładu materiału w wysokiej temperaturze w środowisku gazu obojętnego, uzyskując produkty stałe, ciekłe bądź gazowe o określonym przeznaczeniu [30]. Sama degradacja termiczna w temp 600°C bez katalizatorów, polega głównie na rozkładzie PET-u do kwasu tereftalowego oraz benzooesowego, który ulega częściowej dekarboksylacji tworząc acetofenon. Jednym z istniejących problemów rozkładu PET-u pod wpływem temperatury jest tendencja do uwalniania się kwasu benzooesowego o właściwościach żrących i utleniających. Dlatego większość zgłoszonych prac koncentruje się na opracowaniu pirolizy z użyciem katalizatorów. Wykorzystanie np. CaO jako katalizatora, sprzyjała otrzymaniu z kwasów odpowiednich węglowodorów i  $CO_2$ . Innym często badanych katalizatorem procesu pirolizy PET-u był wodorotlenek wapnia –  $Ca(OH)_2$ . W badaniach wykazano, że wraz z różnym stosunkiem PET-u i  $Ca(OH)_2$  w temperaturze 700°C otrzymuje się różny skład produktów (ciekłych, gazowych oraz stałych). Przy stosunku 1:10 otrzymano największy udział fazy ciekłej (ok. 45,51%) która składała się głównie z benzenu. Natomiast przy stosunku 1:1 otrzymano największy udział fazy stałej (35,85%) a przy stosunku 1:5 otrzymano największy udział stanowiła faza gazowa (37,02%.) [31].
- **uwodornienie:** jest procesem prowadzonym w podwyższonej temperaturze z równoczesnym uwodornieniem powstających produktów. W tym zakresie między innymi, opracowano selektywne uwodornienie pierścienia aromatycznego w PET w celu wytworzenia przyjaznego dla środowiska poliestru *polietyleno-1,4-cykloheksanodikarboksylowego* (PECHD), w łagodnych warunkach reakcji z użyciem katalizatora bimetalicznego o zawartości 2,5% Rh i 2,5% Pt na Vulcan XC-72 oraz wodoru ( $H_2$ ) [32]. W innych badaniach otrzymano 1,4-cykloheksanodimetanolu (CHDM) poprzez uwodornienie bis(2-hydroksytereftalanu etylenu) (BHET) pochodzącego z glikolizy odpadowego poli(tereftalanu etylenu) (PET). W badaniach tych osiągnięto 100% konwersję BHET i 78% wydajność CHDM przy wykorzystaniu katalizatorów na bazie Pd/C i Cu oraz wodoru ( $H_2$ ) [33].

- **zgazowanie:** jest procesem przekształcania wysokowęglowych substancji (np. PET-u) głównie w fazę gazową i stałą (węgle i popioły), przeprowadzany w wysokich temperaturach ( $> 500^{\circ}\text{C}$ ) wraz z *czynnikiem zgazowującym* tj.: powietrze, tlen, para wodna lub dwutlenek węgla [34]. W jednej z prac opisano proces zgazowania z wykorzystaniem wody w temperaturze  $800^{\circ}\text{C}$ , gdzie otrzymanymi produktami były: głównie wodór ( $\text{H}_2$ ), dwutlenek węgla ( $\text{CO}_2$ ) oraz bifenyl [35].

Należy zauważyć, że skład chemiczny PET-u (*potwierdzony analizą elementarną*) wskazuje na bardzo wysoką zawartość węgla i wodoru (odpowiednio 62,9 i 4,) oraz całkowity brak siarki i azotu. W związku z tym PET może być odpowiednim materiałem do zastosowania jako prekursor w wytwarzaniu węgla aktywnych. Dodatkowym czynnikiem wpływającym na możliwości wykorzystania PET-u do otrzymywania tych materiałów, jest brak materii nieorganicznej wchodzącej w skład popiołu [36]. Proces otrzymywania węgla aktywnych z PET-u obejmuje dwa zasadnicze etapy: *karbonizację oraz aktywację (fizyczną bądź chemiczną)* przeprowadzonych w wyższych temperaturach. W tym zakresie powstało wiele prac określających warunki do otrzymywania węgla aktywnych, ich charakterystyki oraz zastosowania [37]. W jednej z prac opisano optymalne warunki do produkcji węgla aktywnych z odpadów PET, które obejmowały: temperaturę karbonizacji  $800^{\circ}\text{C}$  przez czas 60 min, a następnie temperaturę aktywacji  $975^{\circ}\text{C}$  przez czas 240 min, szybkość nagrzewania karbonizacji i aktywacji 10 K/min, szybkość przepływu  $\text{N}_2$  200 ml/min i  $\text{CO}_2$  100 ml/min [38]. W innej pracy węgle aktywne otrzymano przez karbonizację w temperaturze  $600^{\circ}\text{C}$  w atmosferze azotu, a następnie aktywację z KOH w temperaturze  $700^{\circ}\text{C}$  również przy dostępie do azotu. Tak otrzymany węgiel aktywny wykorzystano jako absorbent do  $\text{CO}_2$  [39]. Inna metoda obejmowała podgrzanie w tyglach kwarcowych (szybkość grzania 1 K/min.) do temperatury 1098 K próbki PET-u. Po 30 minutach utrzymywania próbek w temperaturze końcowej otrzymany materiał węglowy schładzano w atmosferze azotu z tą samą szybkością. Proces aktywacji prowadzono przez mechaniczne mieszanie zawiesiny węgla w roztworze wodnym pożądanego środka aktywującego (tj.  $\text{ZnCl}_2$ ), a następnie ogrzewano do  $85^{\circ}\text{C}$  przez 8 godzin. Węgiel aktywny przygotowany w ten sposób wykorzystano jako absorbent do radionuklidów roztworów wodnych [40].

### 2.1.3. Recykling biotechnologiczny

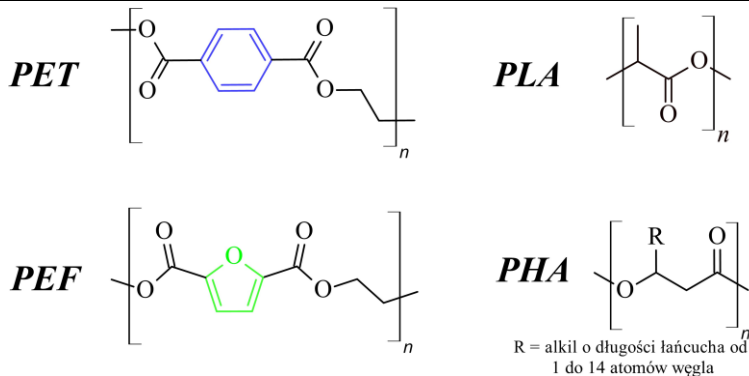
Rozkład substancji organicznych związanych z działaniem jednostek biologicznych, takich jak mikroorganizmy (tj. bakterie, grzyby i mikroalgi morskie) lub enzymy określa się jako biodegradacja. PET uważany jest za materiał nie biodegradowalny, niemniej jednak przebadano mikroorganizmy zdolne do wykorzystania tworzyw sztucznych, w tym PET-u, jako źródła węgla i energii. Mikroorganizmy te przyczepiają się do polimerów, po czym kolonizują powierzchnię tworząc biofilm. Rozkład PET-u następuje w kilku etapach, obejmujących [41]:

- *biofragmentację:* polegającą na rozkładzie polimerów przez zewnątrzkomórkowe enzymy, powodując obniżenie masy cząsteczkowej polimeru do oligomerów, dimerów, a następnie monomerów;
- *bioasymilację:* większość małych cząsteczek przyswojonych przez mikroorganizmy mogą z łatwością ulec przemianą metabolicznym i przekształcać polimerowy węgiel/azot w budulec komórek, przyczyniając się tym do wzrostu biomasy;
- *mineralizację:* polega na wydalaniu gotowych utlenionych metabolitów, takich jak:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ .

W PET-cie monomery są połączone wiązaniami estrowymi, które mogą być hydrolizowane przez różne enzymy hydrolityczne występujące w przyrodzie. Większość tego typu enzymów należy do ogólnej klasy hydrolaz estrów karboksylowych, takich jak kutynazy, lipazy i esterazy. Hydrolazy poliestrowe pochodzą m.in. z bakterii (np. *Thermobifida fusca*, *Thermomonospora curvata* i *Ideonella sakaiensis*) czy grzybów (np. *Fusarium solani*, *Humicola insolens* i *Aspergillus oryzae*) [41]. Mikrobiologiczne hydrolazy poliestrowe mogą umożliwić całkowitą depolimeryzację PET do jego monomerów tj.: TPA i EG, które można ponownie wykorzystać do syntezy pierwotnego PET [42]. Należy zauważyć, że w zakresie recyklingu biotechnologicznego powstały obszerne artykuły przeglądowe [42-45]. Ponadto firma CARBOIS, opracowała przemysłową technologię recyklingu opartą na enzymach, co pozwala na otrzymanie PET-u z tych monomerów z podobnymi właściwościami jak oryginalny materiał [43]. Należy również zauważyć, że naukowcy wskazują na duże możliwości wprowadzenia zamkniętego obiegu recyklingu użytkowych odpadów PET w oparciu o metody biotechnologiczne [43-45].

## 2.2. Bio-plastik zamiast PET-u

Zainteresowanie biotworzywami rośnie wraz ze wzrostem świadomości społecznej na temat gromadzenia się odpadów z tworzyw sztucznych w środowisku naturalnym. Biotworzywa, które są zarówno funkcjonalnie podobne do tworzyw syntetycznych, jak i przyjazne dla środowiska, są wskazywane jako obiecujące nowe materiały do rozwiązania problemów z niepotrzebnym gromadzeniem odpadów z tworzyw sztucznych. Poniżej omówione zostanie kilka przykładów bio-plastiku. Jednym z nich jest polietyleno-2,5-furanodikarboksylan (PEF), polimer, który oferuje trwałe rozwiązanie zastępujące powszechnie stosowany PET [46]. Różnice w budowie PEF i PET przedstawiono na rysunku 5, i obejmuje ona zastąpienie pierścienia benzenowego przez pierścień furanowy. Kwas 2,5-furandikarboksylowy (FDCA) jest kluczowym monomerem w produkcji PEF i należy do klasy furanów. Jego podobieństwo strukturalne do kwasu tereftalowego (TPA) sprawia, że jest odpowiednim substytutem TPA na bazie paliw kopalnych [46]. Temperatura topnienia PEF jest niższa i wynosi 210-215°C (dla PET wynosi 260°C) co potencjalnie prowadzi do oszczędności energii podczas przetwarzania w stanie stopionym. Ponadto temperatura zeszklenia jest wyższa dla PEF i wynosi ~87°C podczas gdy dla PET wynosi 80°C. PEF wykazuje podobne właściwości mechaniczne do PET, z nieco wyższym modułem sprężystości ( $2450 \pm 220$  MPa) i granicą plastyczności ( $98,2 \pm 1,2$  MPa). Polimer ten ma zmniejszoną przepuszczalność dla O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O, która jest na tyle niska, że butelki PEF nie wymagają dodatkowej warstwy bariery gazowej jak butelki PET [47]. Niemniej jednak obecnie wskazuje się na kilka barier związanych z wprowadzeniem PEF na rynek, które silnie związane z aspektami technologicznymi i ekonomicznymi [46].



Rysunek 5. Wzory i skróty PET-u oraz przykładowych bio-pastyków [opracowania własne]

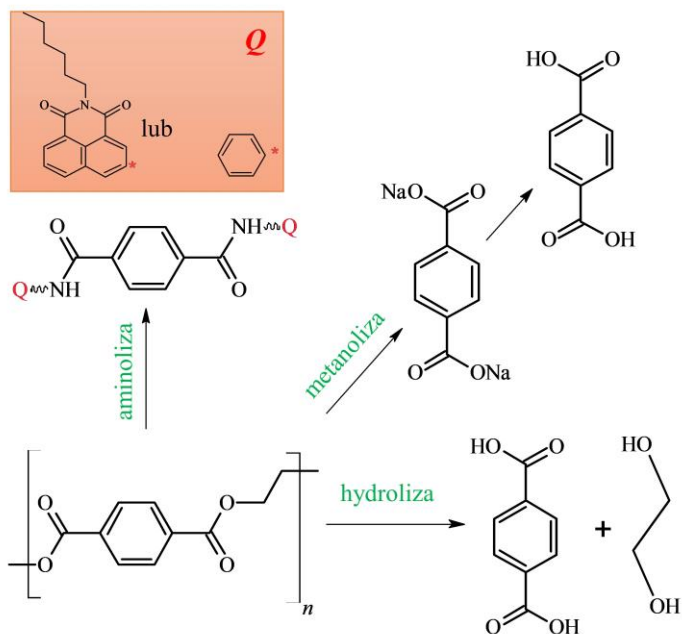
Innymi przykładami bio-plastików są kwas polimlekowy (PLA) [48] czy polihydroksyalkaniiany (PHA) [49]. Poli(kwas mlekowy) (PLA) to najbardziej rozwinięty poliester, który wykorzystywany jest komercyjnie. Półkryształiczny PLA można uznać za mocny i sztywny oraz wytrzymały na rozciąganie, jednak wykazuje kruchość co jest główną wadą dla wielu jego zastosowań. Ponadto przepuszczalność pary wodnej jest szczególnie wysoka w porównaniu z innymi polimerami, co stanowi kolejne ograniczenie na jego szersze zastosowanie jako zamiennika PET do opakowań na żywność [47]. Kolejnym przykładem bio-plastikówwjest PHA, spośród których polimer z grupą metylową (polihydroksymaślan – PHB) jest najlepiej przebadanym materiałem. Jest nierozpuszczalny w wodzie i rozpuszczalny w chlorowanych węglowodorach, takich jak chloroform [50]. PHB ma lepszą przepuszczalność barierową w porównaniu z polipropylenem (PP) i polietylenem (PE), oraz większą sztywność i mniejszą elastyczność w porównaniu z PP. Ponadto PHB ma doskonałe właściwości barierowe w porównaniu z PET. Istotną właściwością materiałów PHB jest ich biodegradowalność [51]. Obecnie nadal aspekty technologiczne i ekonomiczne wprowadzeniu bio-plastiku, skutecznie uniemożliwiają zastąpienie PET-u na rynku.

### 3. Badania nad depolimeryzacją PET-u

Badania prowadzone w ramach projektu LIDER/39/0137/L-11/19/NCBR/2020 finansowanego przez NCBR, sprowadzają się do opracowania niskoodpadowej depolimeryzacji PET-u z jednoczesnym otrzymaniem użytecznych produktów. Wykorzystywane metody obejmują chemiczne metody recyklingu, takie jak: aminoliza z aminami aromatycznymi, metanoliza w środowisku zasadowym oraz depolimeryzacja ciśnieniową w środowisku neutralnym. W badaniach wykorzystano bezbarwne płatki poli(tereftalanu etylenu) (PET) pochodzące z recyklingu (*Indorama Ventures PCL oddział Bielsko-Biała, świadectwo jakości nr 9950*). Odczynniki i rozpuszczalniki do syntez dostępne komercyjnie z firmy Meck. Proces rozdrabniania przeprowadzono za pomocą młynu tnącego (Retsch SM100). Reakcje prowadzono w reaktorze ciśnieniowym serii 4760. Analizy przeprowadzonych reakcji oraz charakterystyki związków chemicznych dokonywano na podstawie zarejestrowanych widm  $^1\text{H NMR}$  przy użyciu *spektrometru Bruker Avance 500 MHz* stosując dimetylosulfotlenku (DMSO), jako rozpuszczalnik deuterowany.

### 3.1. Zakres prowadzonych badań

Przeprowadzone badania z wykorzystaniem odpadowego PET-u obejmują następujące metody depolimeryzacji: aminolizę, metanolizę oraz hydrolizę ciśnieniową (rys. 6). Pierwszą reakcją, była aminoliza PET-u z aminami aromatycznymi (*dostępną handlowo aniliną oraz 3-amino-N-heksylo-1,8-naftalimidem – otrzymana w dwu etapowej syntezie*). Reakcja ta z alifatycznymi aminami zachodzi stosunkowo łatwo, ze względu na wyższą aktywność grupy aminowej. W ten sposób otrzymano dużą grupę symetrycznych amidów, wykorzystanych jako dodatki do asfaltu [52]. Aminolizę z aminami aromatycznymi prowadzono w reaktorze ciśnieniowym z kontrolerem temperatury. Anilina stosowana do syntezy była wcześniej oczyszczana przez destylację frakcyjną z pyłem cynkowym. Natomiast 3-amino-N-heksylo-1,8-naftalimidem, otrzymano w dwuetapowej reakcji wychodząc z bezwodnika 3-nitro-1,8-naftalowego (I – kondensacja z n-heksyloaminą, II – redukcja grupy  $-NO_2$  do  $-NH_2$ ) zgodnie z opisaną recepturą [53]. Badania aminolizy obejmowały różne frakcje PET-u, tj. plątek, frakcji po zmieleniu w młynie nożowym (SM100) oraz po zmieleniu i przesianiu przez sito  $>0,25$  mm. Na tym etapie badań określono, że do syntez tych wymagane jest korzystanie z rozdrobnionej formy PET ( $>0,25$  mm). W tych warunkach otrzymano produkty, które charakteryzowano za pomocą widm  $^1H$  i  $^{13}C$  NMR oraz FTIR.



Rysunek 6. Przykładowe ścieżki podjętych badań w kierunku opracowania bezodpadowego procesu depolimeryzacji PET-u [opracowanie własne]

Iminowe analogi tych symetrycznych związków zostały otrzymane i przebadanie w zakresie ich użyteczności w organicznej elektronice, w tym w perowskitowych ogniwach słonecznych [54] czy w OLED-ach [55] i stanowią punkt odniesienia pod względem wykazywanych właściwości do amidowych pochodnych. Prowadzenie ami-

nolizy, zwłaszcza z aminami stałymi jest dość kłopotliwa. W celu zwiększenia wydajności reakcji, konieczne jest zastosowanie dużego nadmiaru aminy, co wiąże się w późniejszym problemem na etapie oczyszczania produktu końcowego. Ponadto nie ma możliwości wydzielenia w prosty sposób glikolu etylenowego. Z tego też względu nie ma praktycznych możliwości wykorzystania aminolizy w większej skali. Kolejnym kierunkiem badań, była metanoliza w warunkach zasadowych. W pierwszym etapie otrzymano sól sodową kwasu tereftalowego, a w kolejnym po przez zakwaszenie roztworu wydzielono kwas tereftalowy. Na etapie przeprowadzonych badań, nie udało się wydzielić glikolu. Ponadto ilość odpadów w metanolizie była znacznie mniejsza niż w przypadku amonolizy z aminami aromatycznymi. Kolejny zakres badań obejmował ciśnieniową hydrolizę z wodą, przeprowadzana w atmosferze azotu w specjalnym reaktorze ciśnieniowym. W toku tych prac otrzymano kwas tereftalowy oraz glikol. Kwas tereftalowy był nieznacznie zanieczyszczony glikolem, ale w procesie nieskomplikowanego oczyszczania uzyskano czysty kwas tereftalowy.

#### **4. Podsumowanie**

Postkonsumenckie odpady z tworzyw sztucznych stanowią poważny i globalny problem, co związane jest z ich szybkim i dużym przyrostem przy stosunkowo niskim poziomie recyklingu. Przyczynami tego mogą być większe zapotrzebowanie na te materiały, niewłaściwe sortowanie oraz złe nawyki ludzi, przez co ilość odpadów (np. z PET-u) trafiająca do recyklingu jest niska. Szacuje się, że zapotrzebowanie na PET w przestrzeni najbliższych lat ma wzrosnąć, z czym wiąże się konieczność rozwoju przemysłowych metod jego recyklingu. Zgodnie z założeniami UE, recykling tworzyw sztucznych ma osiągnąć poziom 55% do 2030 roku. Obecnie recykling PET-u obejmuje głównie metodę mechaniczną, aczkolwiek otrzymany materiał posiada gorsze właściwości niż pierwotny. W związku z tym ciągły recykling mechaniczny PET-u nie jest możliwy i wystarczający. Dlatego też wprowadzenie kolejnych metod w większej skali, jest konieczne do zwiększenia poziomu recyklingu PET-u. Uzupełnieniem mechanicznego recyklingu mogą być metody rozpuszczalnikowe. Należy zauważyć, że metody mechaniczne i rozpuszczalnikowe mają za cel otrzymanie niezmiennego tworzywa, natomiast metody chemiczne i biotechnologiczne służą do ich degradacji, przez co otrzymuje się nowe produkty o znaczeniu rynkowym. W zakresie metod rozpuszczalnikowych opracowano zestaw rozpuszczalników, stosowanych w pierwszej kolejności do wstępnego rozpuszczania PET-u (np. N-metylo-2-pirolidon) a po oczyszczeniu tej mieszaniny, przez dodatek kolejnego nierozpuszczalnika (np. n-oktanonu) wydziela się oczyszczony PET. Ważne jest, że w metodzie tej nie traci się na właściwościach PET-u, a ponadto zastosowane substancje można rozdzielić na drodze destylacji frakcyjnej i ponownie wykorzystać do kolejnego procesu oczyszczania. W procesie tym nie generuje się dużej ilości odpadów, co jest ważne w przemysłowym zastosowaniu.

Bio-plastiki stanowią alternatywę dla odpowiednich materiałów sztucznych, ale możliwości technologiczne i ekonomiczne nie są w stanie pokryć pełnego zapotrzebowania rynku. Niemniej jednak w połączeniu z szeroko zakrojonymi badaniami nad metodami recyklingu odpadów z PET-u oraz rozwojowi dostępnych rozwiązań, zwiększają szanse na opracowanie strategii zrównoważonego i zamkniętego obiegu opakowań z tworzyw sztucznych.



## Podziękowania

Badania współfinansowane przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (NCBiR) w ramach grantu LIDER XI nr. LIDER/39/0137/L-11/19/NCBR/2020.

## Literatura

1. Bassi A.S., Tonini D., Saveyn H., Astrup T.F., *Environmental and Socioeconomic Impacts of Poly(ethylene terephthalate) (PET) Packaging Management Strategies in the EU*, Environmental Science & Technology, 56, 2022, s. 501-511.
2. Suhaimi N.A.S., Muhamad F., Razak N.A.A., Zeimaran E., *Recycling of polyethylene terephthalate wastes: A review of technologies, routes, and applications*, Polymer Engineering & Science, 62, 2022, s. 2355-2375.
3. D'Angelo S., Meccariello R., *Microplastics: A Threat for Male Fertility*, International Journal of Environmental Research and Public Health, 18, 2021, s. 1-11.
4. Guo Y., Xia X., Ruan J., Wang Y., Zhang J., LeBlanc G.A., An L., *Ignored microplastic sources from plastic bottle recycling*, Science of The Total Environment, 838, 2022, s. 1-7.
5. Sobhani Z., Yongjia Lei Y., Tang Y., Wu L., Zhang X., Naidu R., Megharaj M., Fang Ch., *Microplastics generated when opening plastic packaging*, Scientific Reports, 10, 2020, s. 1-7.
6. [https://plasticseurope.org/pl/wp-content/uploads/sites/7/2022/07/Circular-Economy-for-Plastics\\_raport\\_PL.pdf](https://plasticseurope.org/pl/wp-content/uploads/sites/7/2022/07/Circular-Economy-for-Plastics_raport_PL.pdf) [data dostępu: 24.07.2023].
7. Panowicz R., Konarzewski M., Durejko T., Szala M., Łazińska M., Czerwińska M., Prasala P., *Properties of Polyethylene Terephthalate (PET) after Thermo-Oxidative Aging*, Materials, 14, 2021, s. 1-16.
8. <https://plasticseurope.org/pl/knowledge-hub/tworzywa-fakty-2020/> [data dostępu: 24.07.2023].
9. Janczak K., Dąbrowska G.B., Raszewska-Kaczor A., Kaczor D., Hryniewicz K., Richert A., *Biodegradation of the plastics PLA and PET in cultivated soil with the participation of microorganisms and plants*, International Biodeterioration & Biodegradation, 155, 2020, s. 1-10.
10. Taniguchi I., Yoshida S., Hiraga K., Miyamoto K., Taniguchi I., Yoshida S., Hiraga K., Miyamoto K., *Biodegradation of PET: Current Status and Application Aspects*, ACS Catalysis, 9, 2019, s. 4089-4105.
11. Sousa A.F., Patrício R., Terzopoulou Z., Bikiaris D.N., Stern T., Wenger J., Loos K., Lotti N., Siracusa V., Szymczyk A., Triantafyllidis K.S., Zamboulis A., Nikolic M.S., Spasojevic P., Thiyagarajan S., ES D.S., Guigo N., *Recommendations for replacing PET on packaging, fiber, and film materials with biobased counterparts*, Green Chemistry, 23, 2021, s. 8795-8820.
12. Benyathiar P., Kumar P., Carpenter G., Brace J., Mishra D.K., *Polyethylene Terephthalate (PET) Bottle-to-Bottle Recycling for the Beverage Industry: A Review*, Polymers, 14, 2022, s. 1-29.
13. Achilias D.S., Giannoulis A., Papageorgiou G.Z., *Recycling of polymers from plastic packaging materials*, Polymer Bulletin, 63, 2009, s. 449-465.
14. Goje A.S., *Recycling of Waste Poly(Ethylene Terephthalate) with Naphthalene and Neutral Water*, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 44, 2005, s. 1631-1643.
15. Poulakis J.G., Papaspyrde C.D., *Dissolution/Reprecipitation: A Model Process for PET Bottle Recycling*, Journal of Applied Polymer Science, 81, 2001, s. 91-95.
16. Ghasemi M.H., Neekzad N., Ajdari F.B., Kowsari E., Ramakrishna S., *Mechanistic aspects of poly(ethylene terephthalate) recycling—toward enabling high quality sustainability decisions in waste management*, Environmental Science and Pollution Research, 28, 2021, s. 43074-43101.

17. Sheel A., Pant D., 4 – *Chemical Depolymerization of PET Bottles via Glycolysis*, [w:] Kanny K., Thomas M.G., Rane A., Abitha V.K. Sabu Thomas, *Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles*, Elsevier, 2018, s. 61-84.
18. Ghosal K., Nayak Ch., *Recent advances in chemical recycling of polyethylene terephthalate waste into value added products for sustainable coating solutions – hope vs. hype*, *Materials Advances*, 3, 2022, s. 1974-1992.
19. Xin J., Zhang Q., Huang J., Huang R., Jaffery Q.Z., Yan D., Zhou Q., Xu J., Lu X., *Progress in the catalytic glycolysis of polyethylene terephthalate*, *Journal of Environmental Management*, 296, 2021, s. 113267.
20. Shirazimoghaddam S., Amin I., Albanese J.A.F., Shiju N.R., *Chemical Recycling of Used PET by Glycolysis Using Niobia-Based Catalysts*, *ACS Engineering Au*, 3, 2023, s. 37-44.
21. Fehér Z., Kiss J., Kisszékelyi P., Molnár J., Huszthy P., Kárpáti L., Kupai J., *Optimisation of PET glycolysis by applying recyclable heterogeneous organocatalysts*, *Green Chemistry*, 24, 2022, s. 8447-8459.
22. Stanica-Ezeanu D., Matei D., *Natural depolymerization of waste poly(ethylene terephthalate) by neutral hydrolysis in marine water*, *Scientific Reports*, 11, 2021, s. 1-7.
23. Yang W., Liu R., Li Ch., Song Y., Hu Ch., *Hydrolysis of waste polyethylene terephthalate catalyzed by easily recyclable terephthalic acid*, *Waste Management*, 135, 2021, s. 267-274.
24. Arias J.J.R., Thielemans W., *Instantaneous hydrolysis of PET bottles: an efficient pathway for the chemical recycling of condensation polymers*, *Green Chemistry*, 23, 2021, s. 9945-9956.
25. Pham D.D., Cho J., *Low-energy catalytic methanolysis of poly(ethyleneterephthalate)*, *Green Chemistry*, 23, 2021, s. 511-525.
26. Achilias D.S., Tsintzou G.P., Nikolaidis A.K., Bikiaris D.N., Karayannidis G.P., *Aminolytic depolymerization of poly(ethylene terephthalate) waste in a microwave reactor*, *Polymer International*, 60, 2011, s. 500-506.
27. Fukushima K., Lecuyerv J.M., Wei D.S., Horn H.W., Gavin O. Jones G.O., Al-Megren H.A., Alabdulrahman A.M., Alsewaleim F.D., McNeil MA., Rice J.E, Hedrick J.L., *Advanced chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) through organocatalytic aminolysis*, *Polymer Chemistry*, 4, 2013, s. 1610-1616.
28. Musale R.M., Shukla S.R., *Deep eutectic solvent as effective catalyst for aminolysis of polyethylene terephthalate (PET) waste*, *International Journal of Plastics Technology*, 20, 2016, s. 106-120 .
29. Parab Y.S., Pingale N.D., Shukla S.R., *Aminolytic depolymerization of poly (ethylene terephthalate) bottle waste by conventional and microwave irradiation heating*, *Journal of Applied Polymer Science*, 125, 2012, s. 1103-1107.
30. Idumah Ch.I., Nwuzor I.C., *Novel trends in plastic waste management*, *SN Applied Sciences*, 1, 2019, s. 1-14.
31. Cruz J.N., Martínez K.D., Zavariz A.D., Hernández I.P., *Review of the Thermochemical Degradation of PET: An Alternative*, *Journal of Ecological Engineering*, 23, 2022, s. 319-330.
32. Lende A.B., Bhattacharjee S., Tan Ch.S., *Hydrogenation of polyethylene terephthalate to environmentally friendly polyester over Vulcan XC-72 carbon supported Rh-Pt bimetallic catalyst*, *Catalysis Today*, 388, 2022, s. 117-124.
33. Guo X., Xin J., Lu X., Baozeng Ren B., Zhang S., *Preparation of 1,4-cyclohexanedimethanol by selective hydrogenation of a waste PET monomer bis(2-hydroxyethylene terephthalate)*, *RSC Advances*, 5, 2015, s. 485-492.
34. Saebea D., Ruengrit P., Arpornwichanop A., Patcharavorachot Y., *Gasification of plastic waste for synthesis gas production*, *Energy Reports*, 6, 2020, s. 202-207.
35. Li S., Vela I.C., Järvinen M., Seemann M., *Polyethylene terephthalate (PET) recycling via steam gasification – The effect of operating conditions on gas and tar composition*, *Waste Management*, 30, 2021, s. 117-126.

36. Li S., Cho M.K., Lee K.B., Deng S., Zhao L., Yuan X., Wang J., *Diamond in the rough: Polishing waste polyethylene terephthalate into activated carbon for CO<sub>2</sub> capture*, Science of The Total Environment, 834, 2022, 155262.
37. Mendoza-Carrasco R., Cuerda-Correa E.M., Alexandre-Franco M.F., Fernández-González C., Gómez-Serrano V., *Preparation of high-quality activated carbon from polyethyleneterephthalate (PET) bottle waste. Its use in the removal of pollutants in aqueous solution*, Journal of Environmental Management, 181, 2016, s. 522-535.
38. Esfandiari A., Kaghazchi T., Soleimani M., *Preparation and evaluation of activated carbons obtained by physical activation of polyethyleneterephthalate (PET) wastes*, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 43, 2012, s. 631-637.
39. Wang J., Yuan X., Deng S., Zeng X., Yu Z., Li S., Li K., *Waste polyethylene terephthalate (PET) plastics-derived activated carbon for CO<sub>2</sub> capture: a route to a closed carbon loop*, Green Chemistry, 22, 2020, s. 6836-6845.
40. Fuks L., Herdzik-Koniecko I., Rogowski M., *Carbon obtained from waste polyethylene terephthalate (PET) containers as potential sorbent of radionuclides from the contaminated aqueous solutions*, International Journal of Environmental Science and Technology, 18, 2021, s. 3527-3538.
41. Soong Y.H.V., Sobkowicz M.J., Xie D., *Recent Advances in Biological Recycling of Polyethylene*, Bioengineering, 9, 2022, s. 1-27.
42. Wei R., Zimmermann W., *Biocatalysis as a green route for recycling the recalcitrant plastic polyethylene terephthalate*, Microbial Biotechnology, 10, 2016, s. 1302-1307.
43. Dissanayake L., Jayakody L.N., *Engineering Microbes to Bio-Upcycle Polyethylene Terephthalate*, Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 2, 2021, 656465.
44. Ru J., Huo Y., Yang Y., *Microbial Degradation and Valorization of Plastic Wastes*, Frontiers in Microbiology, 11, 2020, 442.
45. Blank L.M., Narancic T., Mampel J., Tiso T., O'Connor K., *Biotechnological upcycling of plastic waste and other non-conventional feedstocks in a circular economy*, Current Opinion in Biotechnology, 62, 2020, s. 212-219.
46. Haas V., Wenger J., Ranacher L., Guigo N., Sousa A.F., Stern T., *Developing future visions for bio-plastics substituting PET – A backcasting approach*, Sustainable Production and Consumption, 31, 2022, s. 370-383.
47. Sousa A.F., Patricio R., Terzopoulou Z., Bikiaris D.N., Stern T., Wenger J., Loos K., Lotti N., Siracusa V., Szymczyk A., Paszkiewicz A., Triantafyllidis K.S., Zamboulis A., Nikolic M.S., Spasojevic P., Thiyagarajan S., Es D.S., Guigom N., *Recommendations for replacing PET on packaging, fiber, and film materials with biobased counterparts*, Green Chemistry, 23, 2021, s. 8795-8820.
48. Tamburini E., Costa S., Summa D., Battistella L., Fano E.A., Castaldelli G., *Plastic (PET) vs bioplastic (PLA) or refillable aluminium bottles – What is the most sustainable choice for drinking water? A life-cycle (LCA) analysis*, Environmental Research, 196, 2021, s. 1-12.
49. Palmeiro-Sánchez T., O'Flaherty V., Piet N.L. Lens P.N.L., *Polyhydroxyalkanoate bio-production and its rise as biomaterial of the future*, Journal of Biotechnology, 348, 2022, s. 10-25.
50. Sehgal R., Gupta R., *Polyhydroxyalkanoate and its efficient production: an eco-friendly approach towards development*, 3 Biotech, 10, 2020, 549.
51. Das S.K., Eshkalak S.K., Chinnappan A., Ghosh R., Jayatilaka W., Baskar C., Ramakrishna S., *Plastic Recycling of Polyethylene Terephthalate (PET) and Polyhydroxybutyrate (PHB)—a Comprehensive Review*, Materials Circular Economy, 3, 2021, s. 1-22.
52. Merkel D.R., Kuang W., Malhotra D., Petrossian G., Zhong L., Simmons K.L., Zhang J., Cosimbescu L., *Waste PET Chemical Processing to Terephthalic Amides and Their Effect on Asphalt Performance*, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 8, 2020, s. 5615-5625.

53. Korzec M., Kotowicz S., Rzycka-Korzec R., Schab-Balcerzak E., Małecki J.G., Czichy M., Łapkowski M., *Novel  $\beta$ -ketoenamines versus azomethines for organic electronics: characterization of optical and electrochemical properties supported by theoretical studies*, Journal of Materials Science, 55, 2020, s. 3812-3832.
54. Korzec M., Kotowicz S., Pająk A.K., Schab-Balcerzak E., *Symmetrical and asymmetrical imino-naphthalimides in perovskite solar cells*, Opto-Electronics Review, 4, 2021, s. 175-180.
55. Kotowicz S., Korzec M., Pająk A.K., Golba S., Małecki J.G., Siwy M., Grzelak J., Maćkowski S., Schab-Balcerzak E., *New Acceptor–Donor–Acceptor Systems Based on Bis-(Imino-1,8-Naphthalimide)*, Materials, 14, 2021, s. 1-18.

## **Problem zagospodarowania odpadów z poli(tereftalanu etyleny) i aktualne kierunki rozwiązywania globalnego problemu**

### Streszczenie

Materiały wykonane z poli(tereftalanu etyleny), czyli PET-u, są powszechnie wykorzystywane przez niemal każdego człowieka na całym świecie, przez co materiały te mają duży udział w światowym rynku tworzyw sztucznych. Należą do nich głównie butelki PET, opakowania na żywność czy tekstylia. Duże rozpowszechnianie tego surowca i skala jego codziennego wykorzystania, spowodowała przyrost ogromnej ilości odpadów – co stanowi współcześnie problem globalny w zakresie racjonalnego jego zagospodarowania. Ograniczenie ilości składowanego odpadu jak również jego spalania, mają duży wpływ na poprawę jakości środowiska. Sprzyjają temu również coraz nowsze metody recyklingu tego tworzywa. Brak możliwości całkowitego wycofania opakowań z PET-u oraz zagospodarowanie tego odpadu stanowią aktualne problemy omawiane w środowisku międzynarodowym. Szacuje się, że generowanie odpadowego PET-u z roku na rok rośnie a jego recykling jest obecnie jeszcze niski, przy czym plany UE zmierzają w kierunku osiągnięcia recyklingu tworzyw sztucznych na poziomie 50% w roku 2025, a następnie 55% do roku 2030. W niniejszej pracy omówiono możliwości zagospodarowania PET-u obejmujące w szczególności różne metody recyklingu tego surowca. Ponadto przedstawiono prace poświęcone biodegradowalnym opakowaniom z PET-u, jak również innym materiałom stanowiących zamiennik dla tego tworzywa. W pracy przedstawiono również zakres badań własnych w zakresie opracowania chemicznych metod depolimeryzacji PET-u.

Słowa klucze: poli(tereftalan etyleny), odpady, recykling

## **The problem of poly(ethylene terephthalate) waste management and current directions of solving the global problem**

### Abstract

Materials made of poly(ethylene terephthalate), or PET, are widely used by almost everyone worldwide, which is why these materials have a significant share in the global plastics market. These include mainly PET bottles, food packaging and textiles. The extensive dissemination of this raw material and the scale of its daily use increased a massive amount of waste – which is currently a global problem in terms of its rational management. Reducing the amount of landfilled waste as well as its incineration, have a significant impact on improving the quality of the environment. This is also facilitated by the increasingly new methods of recycling this material. The inability to completely withdraw PET packaging and manage this waste are current problems discussed internationally. It is estimated that the generation of PET waste is increasing year by year, and its recycling is still low, with EU plans to achieve a plastic recycling rate of 50% in 2025 and then 55% by 2030. This paper presents the possibilities of PET management, including various methods of recycling this raw material. In addition, works on biodegradable PET packaging and other materials that are a substitute for this material were presented. The paper also presents the scope of own research in developing chemical methods of PET depolymerisation.

Key words: poly(ethylene terephthalate), waste, recycling

# Wpływ dodatku odpadowego pyłu siarczku polifenylowego (PPS) na wytrzymałość mechaniczną biokompozytów cementowych

## 1. Wstęp

Biokompozyty stanowią innowacyjne materiały konstrukcyjne charakteryzujące się w swym składzie obecnością komponentów (faz) złożonych z granulatów, pyłów (ekospoiwa i biowypełniacze), mikrowłókien oraz makrowłókien organicznych, jak i syntetycznych [1-3]. Wyżej wymienione składniki stanowią podstawę dla naukowców do planowania dalszej modyfikacji materiałowej mikrostruktury innowacyjnych biokompozytów konstrukcyjnych. Szczególne przypadki rozwiązań konstrukcji biomateriałów wykorzystują w składach mikrokapsułki zawierające szczepy aktywnych bakterii *Bacillus Pasteurii* lub *Bacillus Megaterium* wytwarzających kalcyt. Koncepcja wykorzystania węglanu wapnia jako produktu metabolizmu bakterii, umożliwiła zainicjowanie procesu autoregeneracji mikrorys oraz mikroporów matrycy cementowej i strefy przejściowej spoiwo-kruszywo (biokompozyty samonaprawialne zdefiniowane jako „self repairing”, zaliczane do grupy „inteligentnych” biomateriałów) [4, 5].

Powszechną praktyką staje się wykorzystywanie biokompozytów nie tylko w biomedycynie, implantologii, motoryzacji czy energetyce ale również w budownictwie zrównoważonym (biokompozyty zrównoważone), ukierunkowanym na ekologię i dbałość o zasoby naturalne, tzw. „budownictwo zielone” czyli ekobudownictwo.

Podstawową cechą ekokompozytów i biokompozytów z matrycą cementową jest niejednorodność mikrostruktury wewnętrznej ulegającej modyfikacji na etapie technologii wykonania oraz dojrzewania w wyspecyfikowanych warunkach środowiskowych [6, 7]. Spójność faz kompozytów zapewniona jest obecnością lepiszczy naturalnych lub syntetycznych, tj. odlewnicze biożywice epoksydowe, polimeroasfalty, niskoklinkierowe i niskoemisyjne ekospoiwa cementowe, wapno hydratyzowane, anhydryt, gips oraz układy hybrydowe (mieszanki o zmiennych proporcjach [8, 9]) odpadowych spoiw przemysłowych o właściwościach pucolanowych i/lub utajonych hydraulicznych [10, 11].

Współczesne metody projektowe ekokompozytów lub biokompozytów zaczynają uwzględniać potrzebę a w zasadzie konieczność wykorzystania surowców odpadowych i porocyklingowych, co idealnie wpisuje się w założenia gospodarki o obiegu zamkniętym (zasada „zero waste – zero odpadów” i „carbon footprint – ślad węglowy”, redukcja CO<sub>2</sub> w łańcuchu wartości cementu, realizacja działań zmierzająca do obniżenia emisji CO<sub>2</sub> dla klinkieru portlandzkiego, cementu, betonu, budownictwa i rekarbonatyzacji) [12, 13].

Wyjątkowo rzadki proces technologicznych stanowi modyfikacja materiałowa mikrostruktury wewnętrznej kompozytów (typu „eko” i/lub „bio”) domieszką lub dodatkiem odpadowych pyłów syntetycznych generowanych w procesach wieloosiowego skrawania CNC 5D (*Computerized Numerical Control 5D*) półproduktów konstrukcyjnych, tj.

<sup>1</sup> waldemarlasic@gmail.com, student energetyki jądrowej i atomistyki, badacz niezależny. (Nuclear and Atomic Engineering student, independent researcher).

PMMA (polimetakrylanu metylu), PTFE (politetrafluoroetyleny), PVDF (polifluorek winylidenu) czy PEEK (polieteroeteroketon). Zaletą modyfikacji materiałowej mikrostruktury kompozytów pyłami syntetycznymi jest poprawa parametrów reologicznych, tj. lepkości kinematyczna i dynamiczna, granica płynięcia, urabialności oraz ograniczenie procesu migracji zaczynu spoiwowego i sedimentacji składników pod wpływem ruchu drgającego i sił grawitacji.

Prezentowany w rozdziale biomateriał wysokiej wytrzymałości stanowi eko-materiał konstrukcyjny mogący znaleźć zastosowanie w branży budowlanej promującej rozwiązania proekologiczne dla materiałów konstrukcyjnych. Docelowe przeznaczenie stwardniałego biokompozytu stanowi prefabrykacja galanterii wibroprasowanej dla architektury obiektów budowlanych, wewnątrz oraz krajobrazu. Ciekła biomieszanka cementowa może zostać bezpośrednio transportowana w miejsce wbudowania, tak jak w przypadku konwencjonalnych kruszywowych mieszanek betonowych na spoiwie hydraulicznym. Celem pracy jest przedstawienie wpływu dodatku odpadowego pyłu siarczku polifenylenowego (PPS) na wytrzymałość mechaniczną biokompozytów cementowych wysokich wytrzymałości. Określono również podstawowe parametry reologiczne biomieszanki, tj. rodzaj konsystencji (metoda opadu stożka pomiarowego) oraz procentową zawartość porów powietrznych (metoda ciśnieniowa przy użyciu porozymetru). Zakres badań laboratoryjnych obejmował wytrzymałość mechaniczną w zakresie statycznego oddziaływania obciążenia zewnętrznego. Dokonano pomiaru wartości wytrzymałości charakterystycznej na ściskanie  $f_{ck,cube}$ , wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu trzypunktowym  $3p f_{ct2}$  oraz przy rozłupywaniu  $f_{ct}$  (metoda brazylijskiego rozciągania). Wykorzystano próbki sześciennie o wymiarach deklarowanych 150 x 150 x 150 mm (typ „B”) i belkowe 40 x 40 x 160 mm (próbki normowe jak dla betonów cementowych).

## **2. Materiały i metody badawcze**

### **2.1. Charakterystyka składników biokompozytu cementowego**

Konstrukcja szklanych stosów okruszowych zakładała wykorzystanie wyłącznie składników porecyklingowych, tj. szkła sodowego (granulat transparentny koloru zielonego i brązowego, grupa frakcji 0,250/8,0 mm), szkła półhartowanego (szkło wzmocnione termicznie, frakcja 0,063/0,125 mm), mączki szklanej sodowej (grupa frakcji 0/200  $\mu$ m, wyselekcjonowano wymagane frakcje pyłaste z grupy frakcji 0/200  $\mu$ m) oraz granulatu z mielonych kolb kukurydzy frakcji 0,125/0,250 mm.

Ziarna granulatów szklanych sodowych charakteryzowały się wyraźnymi, ostrymi krawędziami, nie zaobserwowano mikrozarysowań, mikroporów powietrznych oraz makroporów kapilarnych makrostruktury szkła, powierzchnie ziaren z odłamami muszlowymi generowanych na etapie mechanicznego kruszenia (kruszarce szczękowe, bębny mechaniczne z kulami ceramicznymi do mielenia drobnych frakcji granulatu szklanego). Zastosowane szkło pochodziło z procesów recyklingu odpadowej stłuczki szklanej sodowej (proces mechanicznej przeróbki szkła w profesjonalnych kruszarkach szczękowych), tj. szkło postkonsumpcyjne po zużytych opakowaniach produktów spożywczych w postaci butelek, słoików oraz pojemników (szkło według oznaczeń piktogramów: bezbarwne GLS71, skrót GLA od nazwy: „GLaS”, zielone GLS72, brązowe GLS73). Frakcję grubą 2,0/8,0 mm szkła sodowego pozyskano dzięki metodzie mechanicznego mielenia oraz frakcjonowania stłuczki szklanej odpadowej, tj. denka butelek i słoików. Zawartość procentową ziaren szklanych nieforemnych określono w zakresie  $2,6 \pm 0,2\%$ ; zawartość

ziaren soczewkowych w zakresie  $2,4 \pm 0,2\%$ , nadziarno dla grupy frakcji 2,0/8,0 mm określono w zakresie  $2,0 \pm 0,2\%$  względem masy przesiewanej próbki reprezentatywnej. Przyjęto parametry techniczne granulatu szklanego sodowego: gęstość właściwa równa  $2500 \pm 30 \text{ kg/m}^3$ , twardość w skali Mohsa równa 6, skład chemiczny:  $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \geq 85,0\%$  [14].

Granulat szklany półhartowany transparentny grupy frakcji 0,063/0,125 mm (szkło sodowo-wapniowo-krzemowe wzmocnione termicznie HSG/TVG, tj. Heat Strengthened Glass lub Teilvorgespanntes Glas) otrzymano za pomocą technologii implozji wstępnie rozdrabnianych szklanych laminatów warstwowych. Produkt odpadowy stanowiły uszkodzone w procesie produkcyjnym, odrzucone w czasie kontroli jakości szyby warstwowe (fasadowy system bezramowy w technologii mocowań punktowych przelotowych), laminaty zadaszeniowe, szklane kompozyty zespalane, płyty szklane klejone z użyciem folii PVB (poliwinylbutyralowej) lub EVA (kopolimeru etyleny z octanem winylu, Ethylene-Vinyl Acetate) oraz nieprzeierne spandrelle emaliowane. Odpady wstępnie kruszonego szkła półhartowanego (frakcja 4,0/10,0 mm) stanowiły wsad do kosza zasypowego implodera kruszącego. Zastosowano szkło półhartowane frakcji 0,063/0,125 mm, uznawane jako materiał niebezpieczny ze względu na ryzyko powstawania po rozbiciu ostrokrawędziowych fragmentów szklanych w odróżnieniu do bezpiecznego szkła hartowanego typu ESG/FTG (Einscheiben-Sicherheits-Glas lub Fenster Türen Glas). Uwzględniono parametry techniczne oraz właściwościami mechaniczne jak dla szkła sodowo-wapniowego (brak dostępności karty charakterystyki szkła półhartowanego). Przyjęto wartości graniczne: gęstość  $2500 \pm 30 \text{ kg/m}^3$ , moduł Young'a równy  $70 \pm 2 \text{ GPa}$ , moduł Kirchhoff'a równy  $30 \pm 2 \text{ GPa}$ , współczynnik Poisson'a wynoszący  $0,22 \pm 0,01$ ; twardość według skali Mohsa wynosząca 6 [15, 16].

Rolę składnika doziarniającego braki frakcyjne pełniła mączka szklana sodowa grupy frakcji 0/200  $\mu\text{m}$  złożona z frakcji: 0/20  $\mu\text{m}$ ; 20/100  $\mu\text{m}$ ; 100/125  $\mu\text{m}$  oraz 125/200  $\mu\text{m}$  (przybliżone rozkłady procentowe frakcji w grupie frakcji 0/200  $\mu\text{m}$  według laserowego analizatora wielkości cząstek stałych wyniosły odpowiednio:  $23,2 \pm 0,1\%$ ;  $45,6 \pm 0,1\%$ ;  $18,7 \pm 0,1\%$ ;  $12,5 \pm 0,1\%$ ). Przyjęto skład chemiczny ziaren mączki szklanej sodowej:  $\text{SiO}_2$ : 70,0-74,0%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 0,5-2,0%;  $\text{CaO}$ : 7,0-11,0%;  $\text{MgO}$ : 3,0-5,0%;  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ : 13,0-15,0%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 0,1% oraz  $\text{TiO}_2$ : 0,1%.

Skład biokompozytu uwzględniał spoiwo hydrauliczne w postaci wieloskładnikowego cementu specjalnego żużlowo-popiołowego rodzaju CEM V/A (S-V) 42,5 N-LH/HSR/NA, niskoemisyjny składnik klasy wytrzymałościowej 42,5N wiążący układ ziaren szklanych stosów okrucowych biokompozytów cementowych (N – normalna dynamika narastania wytrzymałości wczesnej, LH – niskie ciepło hydratacji, HSR – wysoka odporność na agresję siarczanową, NA – niska zawartość alkaliów, S – granulowany żużel wielkopieczowy, V – popiół lotny krzemionkowy). Wyselekcjonowane spoiwo niskoklinkierowe rodzaju CEM V/A z obniżoną zawartością klinkieru portlandzkiego w zakresie 40,0-64,0% (dedykowane dla budownictwa zrównoważonego [17]) użyto w układzie z kalcynowanym kaolinem (metakaolinit frakcji 0/40  $\mu\text{m}$  o podwyższonym stopniu przemiału) o wysokiej aktywności pucolanowej (zaprojektowana matryca cementowo-metakaolinitowa w proporcji 1,0 : 0,25). Wybrane spoiwo cementowe charakteryzowało się niską zawartością alkaliów ( $\text{Na}_2\text{O} = 1,04\%$ ), niskim ciepłem hydratacji zaczynu cementowego (243 J/g określonym po 41 godzinach wiązania i twardnienia matrycy cementowej bez dodatku metakaolinitu) oraz wysoką odpornością na agresję siarczanową (zawartość siarczanów

SO<sub>3</sub>= 2,96%). Pozostałe parametry techniczne (charakterystyki składnika wiążącego) przyjęto następująco, tj.: wartość wodożądności ziaren cementu ( $w_{cem}$ ) równa  $0,308 \pm 0,004$ ; gęstość właściwa w zakresie  $2850 \pm 30 \text{ kg/m}^3$ , powierzchnia według Blaine'a wynosząca  $4470 \pm 80 \text{ cm}^2/\text{g}$ . Wysokoreaktywna pucolana w postaci drobnomielonego proszku glino-krzemianowego (metakaolinit, Mk, wpływający na zwiększenie aktywności cementu) posiadała następujące charakterystyki, tj.: gęstość względna równa  $2650 \pm 50 \text{ kg/m}^3$ , powierzchnia według Blaine'a wynosząca  $20000 \pm 1000 \text{ cm}^2/\text{g}$ , całkowita zawartość alkaliów ( $\text{Na}_2\text{O}_{eq} \leq 1,0\%$ ) oraz niezwykle wysoka wartość wodożądności równa  $1,280 \pm 0,005$ .

Matryce cementowe biokompozytów zmodyfikowano domieszką popiołu lotnego krzemionkowego kategorii N (miałkość w zakresie  $30 \pm 10\%$ ). Przyjęto wartości graniczne, tj. zawartość chlorków w zakresie  $0,040 \pm 0,030\%$ ; wskaźnik aktywności pucolanowej po 90 dniach w zakresie  $100 \pm 5\%$ , gęstość równa  $2250 \pm 50 \text{ kg/m}^3$  oraz sumaryczna ilość tlenków w układzie  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  równa  $83,0 \pm 1,0\%$ .

Żadaną klasę konsystencji gwarantowało użycie roztworu wody oraz dwóch domieszek o odmiennych bazach chemicznych (temperatura roztworu  $21,4 \pm 0,2^\circ\text{C}$ ). Proces aktywacji reakcji wiązania składników biokompozytu cementowego umożliwiła woda zarobowa wodociągowa (woda efektywna,  $w_{eff}$ ) spełniająca wymagania normowe [18].

Efekt upłynnienia mieszanki (redukcja obliczeniowej masy wody efektywnej,  $w_{eff}$ ) zapewniła domieszka chemiczna na bazie wodnego roztworu modyfikowanych polimerów w postaci superplastyfikatora nowej generacji. Przyjęto charakterystyki domieszki silnie upłynniającej, tj.: gęstość właściwa w zakresie  $1,03 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ , wartość pH równa  $6,0 \pm 1,0$ ; zawartość jonów chlorkowych  $< 0,10\%$  oraz zawartość alkaliów  $< 1,0\%$ . Druga zastosowana domieszka (baza kopolimerów) zapobiegała zjawisku „bleedingu” (migracji zaczynu do górnych warstw zagęszczanej biomieszanki cementowej) zaczynu spoiwowego w układzie cement + metakaolinit + popiół lotny krzemionkowy (1,00-C+0,25-Mk+0,10-Mpl), zwiększająca więźliwość wody w mieszance biokompozytowej. Przyjęto charakterystyki domieszki na bazie kopolimerów, tj.: gęstość właściwa w zakresie  $1,00 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ , wartość pH o wartości  $7,0 \pm 1,0$ ; zawartość jonów chlorkowych  $< 0,10\%$  i alkaliów  $< 0,50\%$ .

Zakres frakcyjny 0,125/0,250 mm konstrukcji stosu okruszowego uzupełniono płukanym lekkim ostrokrawędziowym granulatem z mielonych kolb kukurydzy (naturalny materiał zaliczany do twardych ścierniw technicznych wykorzystywany w procesach strumieniowego czyszczenia powierzchni. Przyjęto charakterystyki granulatu kukurydzianego, tj.: twardość w skali Mohsa równa 4,5; gęstość właściwa równa  $0,8 \pm 0,1 \text{ g/cm}^3$ .

Jako modyfikator mikrostruktury biokompozytu użyto odpadowego dodatku w postaci pyłu PPS (siarczek polifenylenowy) grupy frakcji 0/0,063 mm (nadziarno w zakresie  $2,32 \pm 0,04\%$  naważki) koloru beżowego, ziarna pyłu nietransparentne (półkryształiczne tworzywo termoplastyczne). Uwzględniono parametry techniczne odpadowego pyłu, tj.: gęstość właściwa  $1,63 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ , wodożądność ziaren w zakresie  $0,525 \pm 0,005$ ; nasiąkliwość w zakresie  $0,010 \pm 0,002\%$  (badanie w czasie  $96 \pm 2 \text{ h}$ ). Odpadowy pył siarczku polifenylenowego wygenerowany został w procesach wieloosiowego frezowania technologii CNC 3,5D; 4D, 5D półwyrobów dla branży przemysłu energetycznego, rafineryjnego oraz aeronautyki.



## 2.2. Metodyka projektowania biokompozytu cementowego

Podstawę wyboru metody projektowania składu biokompozytów stanowiła analiza wielokryterialna dokonana dla metod doboru jakościowego i ilościowego składników receptur materiałów kompozytowych na bazie spoiw hydraulicznych [19-21]. Rozważano metody podstawowe projektowania ekokompozytów cementowych zawierających składniki odpadowe [22, 23] lub porecyklingowe [24, 25], kompozyty średniej oraz wysokiej wytrzymałości (uwzględniono fakt występowania niezwalidowanych metod analityczno-doświadczalnych dla kompozytów wysokowartościowych HPC (*High Performance Concrete*), bardzo wysokich wytrzymałości VHPC (*Very High-Performance Concrete*) oraz ultrawysokowartościowych typu UHPC/UHPSCC/Eco-UHPC/Eco-UHPSCC (*Ultra High Performance Concrete, Ultra High Performance Self-Compacting Concrete, Eco-Ultra High Performance Concrete, Eco-Ultra High Performance Self-Compacting Concrete*). Przeprowadzono przegląd publikacji zagranicznych w zakresie modyfikacji materiałowej struktur eko-fibrokompozytów zbrojonych makrowłóknami (wiórami elementowymi) stalowymi [26], włóknami polipropylenowymi [27] lub szklanymi [28].

Analizowano metody analityczne, analityczno-doświadczalne oraz doświadczalne, tj. metoda W. Paszkowskiego (pojedyncze lub podwójne otulenie ziaren stosu okruszowego, metoda dwustopniowa), metoda B. Bukowskiego, metoda zaczynożądności B. Kopycińskiego, metoda W. Kuczyńskiego. Rozważano metodę Vana i Montgomery'ego minimalnej ilości zaczynu spoiwowego dla kompozytów samozagęszczalnych SCC/ASCC/Eco-SCC/Green-SCC/S-RPC (*Self-Compacting Concrete, Almost Self-Compacting Concrete, Eco-Self-Compacting Concrete, Green-Self-Compacting Concrete, Spay-Reactive Powder Concrete* oraz zalecenia EFNARC – *The European Federation of Specialist Construction Chemicals and Concrete Systems*) [29-31]. Zwrócono uwagę na metodykę komponowania oraz optymalizacji składów stabilnych mieszanek samozagęszczalnych SCC, drobnokruszywowych eko-mieszanek wysokiej klasy ciekłości SF3 (metoda japońska Okamura i Ozawy) [32-34]. Analizowano zagadnienia modyfikacji mikrostruktur kompozytów modyfikowanych materiałowo dodatkiem polimerów, monomerów, oligomerów oraz prepolimerów (kompozyty polimerowo-cementowe PCC – *Polymer Cement Concrete*, polimerowe PC – *Polymer Concrete*, impregnowane polimerami PIC – *Polymer Impregnated Concrete*).

Algorytm B. Bukowskiego doboru ilościowego składu receptur mieszanek cementowych stanowił wyselekcjonowaną metodę projektowania biokompozytów cementowych podlegających modyfikacji materiałowej odpadowym pyłem siarczku polifenylowego (PPS). Metoda B. Bukowskiego została zmodyfikowana (rozszerzona o dodatkowe równania) autorskim rozwiązaniem projektowym promującym rozwiązania proekologiczne.

Zastosowano autorską koncepcję projektowania z uwzględnieniem równoległego wprowadzenia dwóch współczynników aktywności pucolanowej lub hydraulicznej, tzw. koncepcja dwóch współczynników „k2” i „k3” (dokonano walidacji rozszerzonej metody projektowej). Główne założenie metody opiera się na potrzebie wykorzystania dwóch lub trzech odpadowym spoiw generowanych w procesach energetycznego spalania paliw kopalnych (spoiwa odpadowe w układzie z łupkiem palonym, tj. popioły lotne krzemionkowe, pyły krzemionkowe lub mielone, granulowane żużle wielkopiecowe). Drugorzędny cel koncepcji dwóch współczynników „k2” i „k3” to częściowa substitucja referencyjnej masy spoiwa cementowego portlandzkiego rodzaju CEM I w wyniku

użycia eko-spoiw niskoemisyjnych i niskoklinkierowych (realizacja zasady „zero waste” oraz redukcja śladu węglowego w pełnym cyklu życia biokompozytu).

Główne założenie projektowe stanowiło uzyskanie biokompozytu wysokiej wytrzymałości, tj. minimalna wartość wytrzymałości charakterystycznej na ściskanie  $f_{ck,cube} \geq 60,0$  MPa, określona po 28 dniach dojrzewania próbek sześciennych 150 x 150 x 150 mm (niepewność standardowa pomiaru  $\delta u = \pm 1$  mm, niepewność względna  $\delta u = \pm 0,007$ ; niepewność procentowa  $\delta u = \pm 0,7\%$ ) w warunkach normowych (założona oraz zaprojektowana klasa wytrzymałościowa jako C50/60). Dodatkowe wymagania postawione biokompozytowi to wysoka trwałość w funkcji czasu oraz rodzaju agresji środowiskowej (narażenia na negatywne działanie czynników dla przyjętej klasy ekspozycji).

Założono cztery klasy ekspozycji środowiskowej, tj. XC4 (korozja wywołana zjawiskiem karbonatyzacji), XD3 (agresja spowodowana chlorkami nie pochodzącymi z wody morskiej), XF3 (agresja spowodowana cyklami zamrażania i rozmrażania) oraz XA3 (agresja chemiczna). Przeprowadzono wariantowanie wartości granicznych wynikających z założonych klas agresji środowiskowej. Przyjęto wartości graniczne będące wytycznymi do projektowania składu biokompozytu, tj. minimalna ilość spoiwa cementowego  $c > 360$  kg/m<sup>3</sup>, minimalna klasa kompozytu C35/45, maksymalna wartość wskaźnika wodno-cementowego  $w/c < 0,45$  (lub wodno-spoiwowego  $w/s < 0,45$ ) oraz zawartość powietrza wynosząca minimum  $p_{pow} > 5,5\%$ . Determinantę stanowił maksymalny nominalny wymiar kruszywa  $D_{max} = 8,0$  mm (dla zapisu w technologii kompozytów cementowych, precyzując dla biokompozytu wartość  $D_{max} \leq 8,0$  mm) z uwzględnieniem procentowej zawartości nadziarna nieforemnego i płaskiego, stanowiące rozwiązanie autorskie. Wskaźniki wodozadržności ziaren wyznaczono na podstawie empirycznego wzoru O. Stern'a dla frakcji granulátów szkła sodowego ( $w_{kd}$  i  $w_{kg}$ ), półhartowanego ( $w_{kd-ph}$ ), mączki szklanej sodowej ( $w_{ms}$ ), granulátu kukurydzianego ( $w_{kk}$ ), cementu ( $w_{cem}$ ), popiołu lotnego krzemionkowego ( $w_{pl}$ ) i metakaolinitu ( $w_{mk}$ ). Uwzględniono niższe (korzystniejsze) wartości wskaźników wodnych dla ziaren składników biokompozytów dla wymaganej klasy konsystencji S2 z tolerancją wymiaru mierzonego opadu stożka z biomieszanki (wskaźniki wyznaczone według wzorów empirycznych O. Stern'a). Masę wody zarobowej przypadającej na objętość 1,0 m<sup>3</sup> biokompozytu (determinowaną obliczonymi wartościami wskaźników wodnych) wyznaczono metodą czterech równań oraz metodą B. Bukowskiego. Porównano różnice obliczonych wartości wskaźników ciekłości, uwzględniono stechiometrię produktów hydratacji cementu oraz wodę związaną chemicznie. Wodę efektywną ( $w_{eff}$ ) obliczono w odniesieniu do całej masy granulátów szkła sodowego. Wyznaczono masę wody wynikającej z wartości wilgotności i nasiąkliwości wagowej grup frakcji granulátów szkła sodowego, pyłu szkła sodowego i z siarczku polifenylenowego, szkła półhartowanego oraz granulátu kukurydzianego (woda absorpcyjna oraz woda wolna skumulowana na powierzchni ziaren, woda dodana).

Wartości wskaźników wodnych ( $w_x$ , gdzie „x” to symbol składnika) zmodyfikowano współczynnikami korekcyjnymi uwzględniającymi fakt zmiennych gęstości ziaren składników biokompozytów (gęstość właściwa ziaren szklanego stosu okrucowego), kształtu oraz rodzaju powierzchni ziaren szklanych i kukurydzianych (granulaty łamane o większej powierzchni właściwej względem ziaren naturalnych otoczkowych). Wskaźniki wodno-cementowe ( $w_{eff}/c$ ) zastąpiono wodno-spoiwowymi ( $w_{eff}/s$ ,  $s = c_1 + m_{mk} \cdot k_2 + m_{pl} \cdot k_3$ , objaśnienia symboliki jak dla wzoru 1 i 2) podyktowanymi wprowadzeniem spoiwa

w postaci metakaolinitu. Wskaźnik wodno-spoiwowy określono wzorem (1 – wzór ogólny, 2 – wzór z wielkościami po doborze jakościowym spoiw pucolanowych dla biokompozytu):

$$\frac{w_{eff}}{s} = \frac{w_{eff}}{c_1 + m_2 \cdot k_2 + m_3 \cdot k_3} \text{ [bezwymiarowe]} \quad (1)$$

gdzie:  $w_{eff}$  – ilość efektywnej wody zarobowej [kg/m<sup>3</sup>],  $s$  – ilość spoiwa (układ trzech spoiw, tj. suma zredukowanego cementu i dwóch dowolnych spoiw o właściwościach pucolanowych lub hydraulicznych) [kg/m<sup>3</sup>],  $c_1$  – zredukowana ilość spoiwa cementowego poniżej granicznej wartości normowej (warunek konieczny stanowiło zachowanie pierwotnej/referencyjnej wytrzymałości mechanicznej oraz trwałości stwardniałego biokompozytu potwierdzone wynikami badań laboratoryjnych) [kg/m<sup>3</sup>],  $m_2$  – ilość dowolnej pucolany naturalnej/przemysłowej lub spoiwa o właściwościach hydraulicznych [kg/m<sup>3</sup>],  $m_3$  – ilość dowolnej pucolany naturalnej/przemysłowej lub spoiwa o właściwościach hydraulicznych [kg/m<sup>3</sup>],  $k_2$  i  $k_3$  – wskaźniki aktywności pucolanowej i/lub hydraulicznej wybranych spoiw (wyznaczany każdorazowo wskaźniki dla próbki punktowej z reprezentatywnej partii spoiwa) [bezwymiarowe].

$$\frac{w_{eff}}{s} = \frac{w_{eff}}{c_1 + m_{mk} \cdot k_2 + m_{pl} \cdot k_3} \text{ [bezwymiarowe]} \quad (2)$$

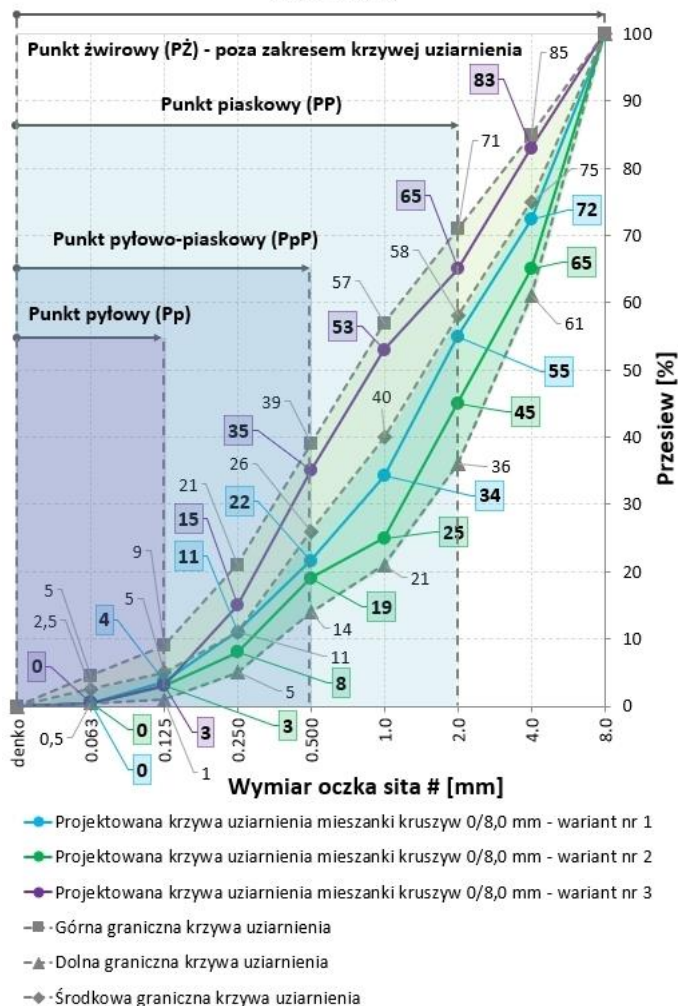
gdzie:  $w_{eff}$ ,  $s$ ,  $c_1$  – opis wielkości jak dla wzoru (1),  $m_{mk}$  – ilość metakaolinitu [kg/m<sup>3</sup>],  $m_{pl}$  – ilość popiołu lotnego krzemionkowego [kg/m<sup>3</sup>],  $k_2$  i  $k_3$  – wskaźniki aktywności pucolanowej metakaolinitu i popiołu lotnego krzemionkowego (wyznaczany każdorazowo wskaźniki dla próbki punktowej z reprezentatywnej partii metakaolinitu i popiołu lotnego krzemionkowego) [bezwymiarowe].

Kierowano się autorską koncepcją równoległego zastosowania dwóch współczynników aktywności pucolanowej i/lub hydraulicznej „ $k_2$ ” i „ $k_3$ ” ograniczających zużycie masy referencyjnej spoiw wysokolinkierowych rodzaju CEM I. Koncepcja współczynników „ $k_2$ ” i „ $k_3$ ” umożliwiała pełne odstępianie od używania wysokolinkierowych i wysokoemisyjnych cementów portlandzkich rodzaju CEM I (powszechnego użytku lub specjalnych) na rzecz wprowadzania odpadowych spoiw przemysłowych oraz spoiw nie objętych normami zharmonizowanymi i dokumentami normatywnymi (nanocząstki ditlenku krzemionki, cząstki i nanocząstki pyłu wulkanicznego, pyły zeolitowe oraz minerały z gromady krzemianów, tj. klinoptilolit).

Wstępne (bez optymalizacji ilościowej) składy receptur biokompozytów referencyjnych oraz modyfikowanych domieszką pyłu siarczku polifenylenowego (PPS) określono zgodnie z algorytmem obliczeniowym według metody B. Bukowskiego (wraz z autorską koncepcją dwóch współczynników „ $k_2$ ” i „ $k_3$ ”). Wykonano analizę granulometryczną próbki reprezentatywnej (masa ziaren w stanie powietrzno-suchym) metodą „na sucho” za pomocą przesiewacza laboratoryjnego z zestawem sit normowych z kalibrowanymi siatkami o oczkach kwadratowych. Dokładny rozkład procentowy drobnych frakcji określono przy użyciu analizatora cząstek stałych i elektrokinetycznego potencjału zeta ( $\zeta$ ) dla naważek 10,1 ± 0,1 g (grupy frakcji szkła 0/0,063 mm oraz 0/0,125 mm). Zaprojektowano krzywe uziarnienia (krzywe projektowane) hybrydowych stosów okrucowych (stosy okrucowe w układzie szkło sodowe + szkło półhartowane + granulatury kukurydziany).

Przykłady zaprojektowanych krzywych uziarnienia hybrydowych stosów okrucowych biokompozytów cementowych przedstawiono na rysunku 1.

Warianty projektowanych krzywych uziarnienia stosów  
okruchowych grupy frakcji 0/8,0 mm biokompozytów  
cementowych

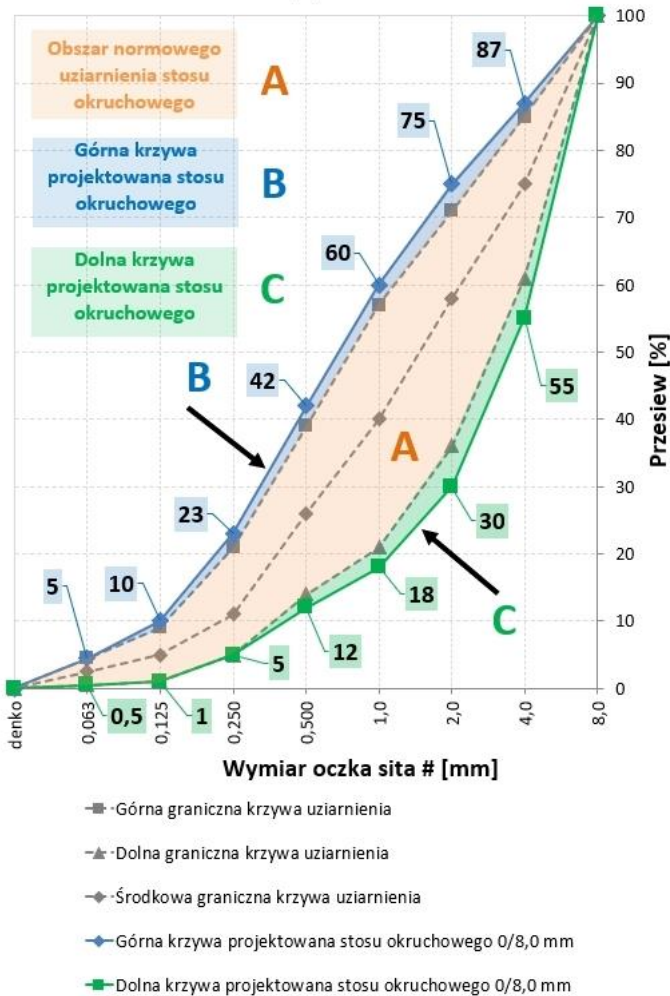


Rysunek 1. Zaprojektowane krzywe uziarnienia hybrydowych stosów okruchowych biokompozytów cementowych. Krzywe uziarnienia w zakresie 0/8,0 mm [opracowanie własne]

Zaproponowano autorskie rozwiązanie konstrukcji dolnej oraz górnej krzywej uziarnienia hybrydowych stosów okruchowych biokompozytów cementowych. Odniesienie dla nowych granicznych krzywych uziarnienia stanowiły krzywe normowe stosowane dla kompozytów cementowych o uziarnieniu 0/8,0 mm.

Przykłady przedziałów frakcyjnych krzywych uziarnienia hybrydowych stosów okruchowych biokompozytów z matrycą cementową przedstawiono na rysunku 2.

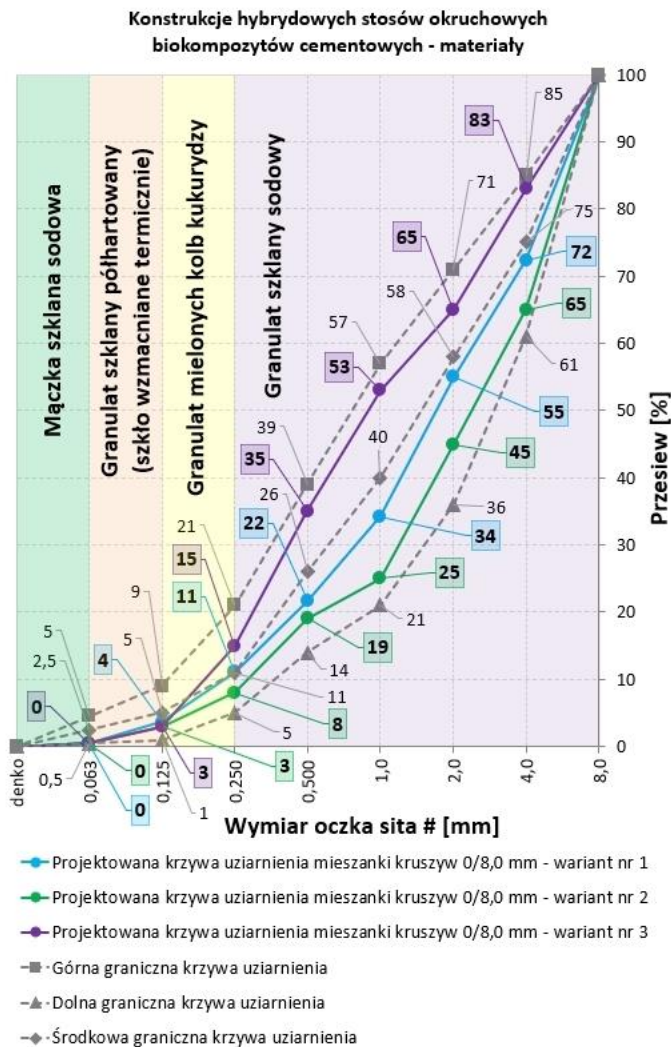
Konstrukcje stosów okrucowych biokompozytów  
cementowych - zaprojektowane krzywe poza zakresem  
normowego pola uziarnienia



Rysunek 2. Koncepcje krzywych uziarnienia hybrydowych stosów okrucowych biokompozytów cementowych. Krzywe uziarnienia w zakresie 0/8,0 mm; rozwiązanie autorskie krzywych projektowanych [opracowanie własne]

Poszczególne przedziały frakcyjne, stanowiące konstrukcję stosów okrucowych, zaprojektowano z materiałów tj. szkło sodowe porecyklingowe (grupa frakcji 0,250/8,0 mm) i szkło półhartowane (frakcja 0,063/0,125 mm), odpadowa mączka szklana sodowa (frakcja 0/0,063 mm pozyskana z 0/200  $\mu$ m) oraz granulak kukurydziany porecyklingowy (frakcja 0,125/0,250 mm). Założono wartości przedziałów punktów charakterystycznych szklanych krzywych uziarnienia dla stosu okrucowego o uziarnieniu 0/8,0 mm, tj. Pp = 1,5-6,0%; PpP = 16,0-36,0% oraz PP = 38,0-68,0% (szczegółowe wartości przedstawiono na rysunku 3).

Przykłady przedziałów frakcyjnych hybrydowych krzywych uziarnienia szklanych stosów okrucowych biokompozytów z matrycą cementową przedstawiono na rysunku 3.



Rysunek 3. Zaprojektowane krzywe uziarnienia hybrydowych stosów okruchowych biokompozytów cementowych. Krzywe uziarnienia w zakresie 0/8,0 mm; przedziały frakcyjne z określeniem rodzaju użytego materiału granulowanego [opracowanie własne]

Wszystkie warianty hybrydowych stosów okruchowych komponowano o ciągłym uziarnieniu (brak przerw frakcyjnych, tj. nieciągłości grup frakcyjnych) z trzech rodzajów materiałów, tj. szkło sodowe, szkło półhartowane, mączka szklana sodowa oraz granulat kukurydziany. Doziarnienie stosów okruchowych (uszczelnienie mikrostruktury wewnętrznej biokompozytu) wykonano wyselekcjonowaną frakcją z grupy frakcji odpadowej mączki szklanej sodowej (uzyskanie założonej wartości procentowej punktu pyłowego hybrydowego stosu okruchowego, rysunku 3). Zastosowano maksymalny nominalny wymiar ziaren  $D_{max} = 8,0$  mm (dokładnie określone jako  $\leq 8,0$  mm) umożliwiającą wykonanie biokompozytów z drukowanymi przestrzennymi strukturami zbrojeniowymi z filamentów typu HIPS-X, TPU lub ASA (tetraedryczne wielowarstwowe struktury

„lattice” w technologii druku 3D, HIPS-X – *High Impact Polystyrene X*, TPU – *Thermoplastic Polyurethane*, ASA – *Acrylonitrile Styrene Acrylate*).

Masy składników biokompozytów cementowych wyznaczono metodą czterech równań (rozszerzona metoda obliczeniowa T. Klutz’a i K. Eyman’a) oraz metodą B. Bukowskiego (zastosowanie współczynnika „ $\omega$ ” do obliczenia masy składników biomieszanki). Dodatkowe składowe niewiadome (szukane wartości mas składników) ujęto w równaniach podstawowych oraz uzupełniających metody obliczeniowej T. Klutz’a i K. Eyman’a (metoda przepelnienia jam w biomieszance). Założono obecność jedenastu składników w strukturze biokompozytu, tj. granulatu szkła sodowego drobnego 0/2,0 mm i grubego 2,0/8,0 mm; granulatu szkła półhartowanego 0,063/0,125 mm; pyłu szklany sodowy 0/0,063 mm; granulatu kukurydziany 0,125/0,250 mm; cement, metakaolinit, pył siarczku polifenylenowego (PPS) 0/0,063 mm; superplastyfikator, mikrozbroyenie rozproszone oraz woda zarobowa.

Równanie J. Bolomey’a (druga postać równania R. Feret’a) umożliwiło wyznaczenie wytrzymałości biokompozytu na ściskanie  $R_c^{28}$  (wartość weryfikowana badaniami laboratoryjnymi po 28 dniach dojrzewania biokompozytu w warunkach normowych, tj. temperatura wody do pielęgnacji próbek w zakresie  $18,0 \pm 2,0^\circ\text{C}$ ). Równanie R. Feret’a uwzględniło obecność w masie mieszanki biokompozytowej założonej ilości (zawartości procentowej) mikroporów powietrznych pozytywnych ( $A \leq 300 \mu\text{m}$ ) oraz makroporów negatywnych ( $A \geq 300 \mu\text{m}$ ). Drugie równanie metody projektowej pozwoliło na sprawdzenie warunku szczelności biokompozytu, tj. wyznaczenie sumy absolutnych objętości wszystkich składników mieszanki biokompozytowej. Obliczono sumę składowych ilorazów mas i objętości składników w rozpatrywanej całkowitej objętości  $1,0 \text{ m}^3$  biokompozytu zawierającego pory powietrzne. Trzecie równanie, będące warunkiem ciekłości mieszanki, gwarantowało obliczenie niezbędnej (minimalnej dla założonej klasy konsystencji) ilości wody zarobowej dla pełnego składu biokompozytu (suma iloczynów mas składników i wskaźników wodożądności). Czwarte równanie (warunek objętości zaprawy) umożliwiło obliczenie optymalnej ilości zaprawy w objętości struktury biokompozytu (zaprawę stanowiły składniki, tj. woda zarobowa, granulatu szkła sodowego 0/2,0 mm lub 0/4,0 mm; pył szklany sodowy, spoiwo w układzie cement-metakaolinit objętość porów powietrznych). Ostateczne składy receptur biokompozytów cementowych skorygowano ilościowo (masy składników w objętości struktury) ze względu na różnice wynikające z rzeczywistych wyników badań laboratoryjnych a wartościami obliczonymi zmodyfikowaną metodą T. Klutz’a i K. Eyman’a.

### 2.3. Badania wytrzymałości mechanicznej

Serie stwardniałych próbek biokompozytów cementowych poddano badaniom wytrzymałości mechanicznej w zakresie statycznego oddziaływania powierzchniowego obciążenia zewnętrznego w okresach po 14, 28, 56 i 90 dniach dojrzewania materiału. Pomiar wartości opadu stożka uformowanego z biomieszanki oraz procentową zawartość porów powietrznych określono bezpośrednio po zakończonym etapie mieszania składników oraz zagęszczania próbek (czas krytyczny, efektywne działanie superplastyfikatora w zakresie  $540 \pm 120 \text{ s}$ , zapewniający zachowanie stałości właściwości roboczych biomieszanki cementowej). Zmienna wartość czasu działania efektywnego domieszki zależna była od powtarzalności i jednorodności frakcji dla partii granulatu hybrydowego

stosu okruszowego oraz poboru próbek analitycznych metodą kwartowania (podział granulatu szklanego metodą „5/8”).

Cykl badań dotyczący wartości wytrzymałości mechanicznej przeprowadzono na seriach próbek sześciennych 150 x 150 x 150 mm i belkowych 40 x 40 x 160 mm (niepewność standardowa pomiaru  $\delta u = \pm 1$  mm dla każdego wymiaru, próbki w stanie pełnego nasycenia wodą dla danego okresu pielęgnacji). Właściwości reologiczne badano na próbkach stożkowych i cylindrycznych w stabilnych warunkach środowiskowych (temperatura powietrza w zakresie  $19,0 \pm 2,0^\circ\text{C}$ ; wilgotność względna powietrza w zakresie  $44,0 \pm 2,0\%$ ). Stwardniałe próbki biokompozytów badano w temperaturze powietrza w zakresie  $20,0 \pm 2,0^\circ\text{C}$  i wilgotności względnej w zakresie  $45,0 \pm 2,0\%$ . Okresy badań po 56 i 90 dniach wynikały z obecności w składach biokompozytów metakaolinitu wymagającego dłuższego czasu dojrzewania próbek (regulacja dynamiki narastania wytrzymałości mechanicznej, ograniczenie powstania oraz propagacji mikrorys w strefie przejściowej matryca-granulat szklany).

Zbiór reprezentatywny populacji stanowiły próbki spełniające tolerancje wymiarowe, dokonano weryfikacji kształtu oraz płaskości ścianek poddanych obciążeniu, imperfekcje powierzchni usunięto metodą szlifowania. Próbki zabezpieczono przed wpływem drgań, czynników atmosferycznych oraz przed nadmiernym odparowaniem wody (utrata wilgoci) po zakończonym etapie pielęgnacji. Punkt odniesienia dla metodyki badawczej biokompozytów cementowych stanowiły normy w zakresie przygotowania, pielęgnacji oraz badań mieszanek betonowych i betonu towarowego.

Wykonano badanie określające wytrzymałość charakterystyczną na ściskanie  $f_{ck,cube}$  dla próbek sześciennych 150 x 150 x 150 mm (niepewność standardowa pomiaru  $\delta u = \pm 1$  mm dla każdego wymiaru próbki) [35]. Spełniono warunek normowy dokładności ustawienia próbki na dolnej płycie ściskającej z dokładnością do 1% dowolnie wybranego wymiaru krawędzi sześciangu. Wykorzystano maszynę wytrzymałościową typu Controls 3000 kN z modułem w postaci prasy hydraulicznej i trawersy do badania wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu. Zweryfikowaną pod kątem prawidłowości przygotowania próbkę biokompozytu umieszczono w pionowej przestrzeni roboczej prasy hydraulicznej, dokonano centrowania osi próbki z osią pionową układu płyt ściskających i pomocniczych płyt dociskowych (odniesienie do koncentrycznych kolistych znaczników dolnej płyty ściskającej). Użyto tryb badawczy z zakresem wskazań siły 30-3000 kN generujących obciążenie wewnętrzne badanych próbek biokompozytu (maszyna klasy I). Zweryfikowano prawidłowość działania czujnika siły i przemieszczeń liniowych tłoka prasy. Zastosowano obciążenie wstępne (naprężenia wewnętrzne [MPa] generowane obciążeniem powierzchniowym) działające na próbkę o wartości  $(0,10 \pm 0,02) \cdot f_{ck,cube}$  umożliwiające uzyskanie równoległości dolnej i górnej płyty ściskającej i płyt dystansowych redukujących pionową przestrzeń roboczą komory maszyny wytrzymałościowej. Badanie poprzedzono wprowadzeniem obciążenia początkowego (naprężenia początkowe [MPa]) równego wartości  $(0,30 \pm 0,02) \cdot f_{ck,cube}$  biokompozytu cementowego. Przyjęto prędkość naprężeń w funkcji czasu równą  $0,60 \pm 0,20$  MPa/s (obciążenie powierzchniowe przyłożone w sposób statyczny, jednostajny przyrost wartości prędkości w funkcji czasu). Badanie prowadzono do chwili zniszczenia próbki, tj. pojawienie się odprysków powierzchniowych i pionowych rys niszczących. Dokonano oględzin powierzchni próbek, określono formę zniszczenia, odnotowano czas trwania badania,



odczytano wielkość siły niszczącej  $F_{\max}$  oraz obliczono wartość wytrzymałości charakterystycznej na ściskanie  $f_{ck, \text{cube}}$  biokompozytu cementowego.

Wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu  $f_{ct}$  (metoda brazylijska) badano przy użyciu maszyny wytrzymałościowej typu Controls 3000 kN wyposażonej w ramkę pozycjonującą do próbek sześciennych 150 x 150 x 150 mm [36]. Górną oraz dolną cylindryczną powierzchnię modułu do rozciągania próbek zabezpieczono podkładkami jednokrotnego użycia wykonanymi z twardej płyty pilśniowej o długości  $170 \pm 5$  mm. Próbkę zamocowano w ramce pozycjonującej, dokonano centrowania względem osi pionowej płyt ściskających. Rozłupywanie umożliwiał specjalistyczny moduł z dwiema przeciwległe skierowanymi belkami o powierzchniach cylindrycznych generujących płaszczyznę rozciągania przechodzącą przez oś próbki. Prędkość obciążenia określono na  $0,06 \pm 0,02$  MPa/s oraz obciążenie wstępne (naprężenia wstępne [MPa]) o wartości  $f_{ct} \cdot (0,20 \pm 0,02)$ . Badanie zakończono w chwili powstania i propagacji głównej rysy niszczącej. Oceniono formę zniszczenia próbki, odczytano wielkość siły niszczącej  $F_{\max}$  oraz obliczono wartość wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu  $f_{ct}$  biokompozytu cementowego.

Belki 40 x 40 x 160 mm (niepewność standardowa  $\delta u = \pm 1$  mm, niepewność względna  $\delta u = \pm 0,006$ ; niepewność procentowa  $\delta u = \pm 0,6\%$ ) przeznaczono do badania wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu trzypunktowym  $3p_{f_{ct2}}$  w zakresie statycznego oddziaływania obciążenia zewnętrznego [37]. Wykorzystano maszynę wytrzymałościową typu Controls 3000 kN z modułem do zginania próbek belkowych. Przyjęto schemat statyczny w postaci belki jednoprzęsłowej swobodnie podpartej obciążonej pojedynczą siłą skupioną. Obciążenie przyłożono w środku rozpiętości przęsła belki. Dokonano sprawdzenia swobody obrotu rolek podporowych i mechanizmu generującego obciążenie skupione. Próbkę belkową obrócono o kąt  $90^\circ$  względem osi podłużnej i zamocowano na rolkach podporowych dolnej trawersy. Przyjęto rozstaw w osiach podpór o wartości  $120 \pm 2$  mm, prędkość obciążenia określono na  $0,06 \pm 0,02$  MPa/s. Koniec badania nastąpił po wyczerpaniu nośności próbki belkowej oraz propagacji głównej rysy niszczącej. Zarejestrowano wartość siły niszczącej  $F_{\max}$ , wyznaczono wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu trzypunktowym  $3p_{f_{ct2}}$ .

Wykonano dodatkowo badania laboratoryjne w zakresie właściwości i parametrów reologicznych biomieszanek cementowych, tj. określenie wartości opadu stożka mieszanki (klasa konsystencji/ciekłości), pomiar procentowej zawartości powietrza w mieszance oraz gęstości objętościowej stwardniałego biokompozytu w stanie powietrzno-suchym. Procentową zawartość powietrza całkowitego określono metodą ciśnieniową przy użyciu porozymetru o objętości  $8,0 \text{ dm}^3$  [38]. Cylindryczny pojemnik zasypowy napełniono mieszanką w dwóch warstwach z jednoczesnym zagęszczaniem mechanicznym. Oczyszczono złącze i uszczelki pojemnika z nadmiaru biomieszanki oraz zamocowano moduł górny urządzenia wyposażony w manometr radialny (skala w wartościach procentowych). Wprowadzono wodę przez zawory przelewowe, dokonano regulacji położenia (zerowanie) wskaźnika manometru, przeprowadzono test oraz odczytano wartość procentowej zawartości powietrza. Klasę konsystencji określono w wyniku odczytu wartości opadu stożka, tj. wysokości zawartej pomiędzy spodem pręta normowego a najniższym punktem górnej podstawy stożka biomieszanki (odczyt wartości opadu po  $60 \pm 2$  s stabilizacji osiadania stożka) [39]. Gęstość objętościową stwardniałego biomateriału określono dla wymiarów rzeczywistych i masy próbek w stanie powietrzno-suchym (suszenie w temperaturze

105 ±5°C do stałej masy z uwzględnieniem czasu do uzyskania przez próbki stanu powietrzno-suchego dla normowych wartości warunków środowiskowych).

Wykorzystany sprzęt laboratoryjny i aparatura pomiarowa podlegała nadzorowi metrologicznemu, m.in. świadectwa wzorcowania, deklaracje zgodności, protokoły przeglądów technicznych oraz każdorazowe sprawdzenia sprzętu z użyciem certyfikowanych wzorców dla mierzonych wielkości fizycznych (ciągłość łańcucha sprawdzeń aparatury między terminami wzorcowań).

### 3. Analiza wyników

Przeprowadzono badania laboratoryjne na mieszankach i stwardniałych próbkach normowych. Poszczególne oznaczenia (kodowanie) serii i poszczególnych próbek w danej serii przedstawiono w tabeli 1.

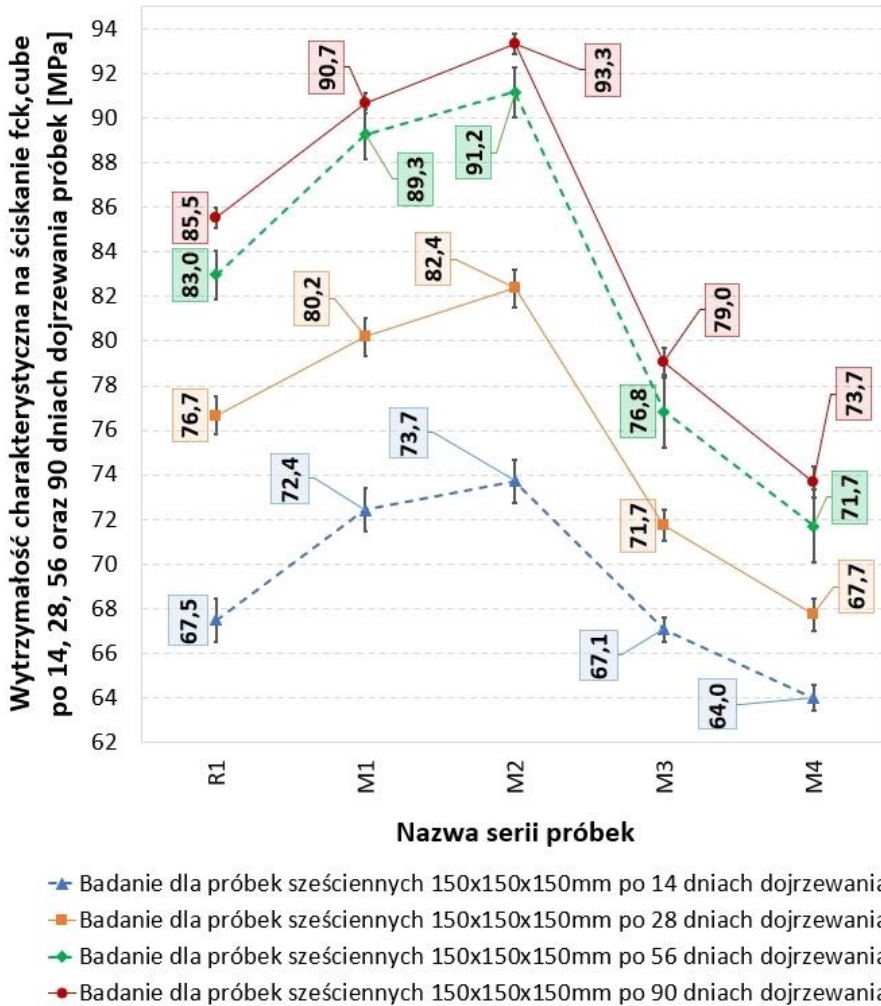
Tabela 1. Nazewnictwo próbek biokompozytów cementowych modyfikowanych dodatkiem pyłu PPS jako procentowej wartości masy zaprojektowanego spoiwa w układzie cement-metakaolinit (% m. s. c-mk) dla 1,0 m<sup>3</sup> objętości materiału

Lp.	Nazwa serii próbek:	Nazwa próbki w danej serii:	Rodzaj modyfikacji materiałowej mikrostruktury biokompozytu cementowego:	Ilość dozowanego odpadu PPS [% m. s. c-mk]:	Ilość dozowanego odpadu PPS [kg/m <sup>3</sup> ]:
1.	R1	R1.1	Odpadowy pył PPS (siarczek polifenylenowy grupy frakcji 0/0,020 mm)	0	0
2.		R1.2			
3.		R1.3			
4.	M1	M1.1		5,0±0,1	21,0±1,0
5.		M1.2			
6.		M1.3			
7.	M2	M2.1		7,5±0,1	31,0±1,0
8.		M2.2			
9.		M2.3			
10.	M3	M3.1		10,0±0,1	42,0±1,0
11.		M3.2			
12.		M3.3			
13.	M4	M4.1		12,5±0,1	52,0±1,0
14.		M4.2			
15.		M4.3			

Źródło: Opracowanie własne.

Największe średnie wartości wytrzymałości charakterystycznej na ściskanie  $f_{ck,cube}$  zaobserwowano dla próbek serii M2 dla każdego okresu prowadzonych badań (93,3 ±1,0 MPa po 90 dniach dojrzewania). Odnotowano wzrosty wartości  $f_{ck,cube}$  dla próbek serii M1 i M2 po 14, 28, 56 i 90 dniach dojrzewania biokompozytu, tj. +7,2%, +9,2% (14 dni dojrzewania); +4,6%, +7,4% (28 dni dojrzewania); +7,6%, +9,9% (56 dni dojrzewania) oraz +6,1%, +9,1% (90 dni dojrzewania). Zaobserwowano spadki wartości  $f_{ck,cube}$  dla próbek serii M3 i M4 po 14, 28, 56 i 90 dniach dojrzewania biokompozytu, tj. -0,6%, -5,2% (14 dni dojrzewania); -6,5%, -11,7% (28 dni dojrzewania); -7,5%, -13,6% (56 dni dojrzewania) oraz -7,6%, -13,8% (90 dni dojrzewania).

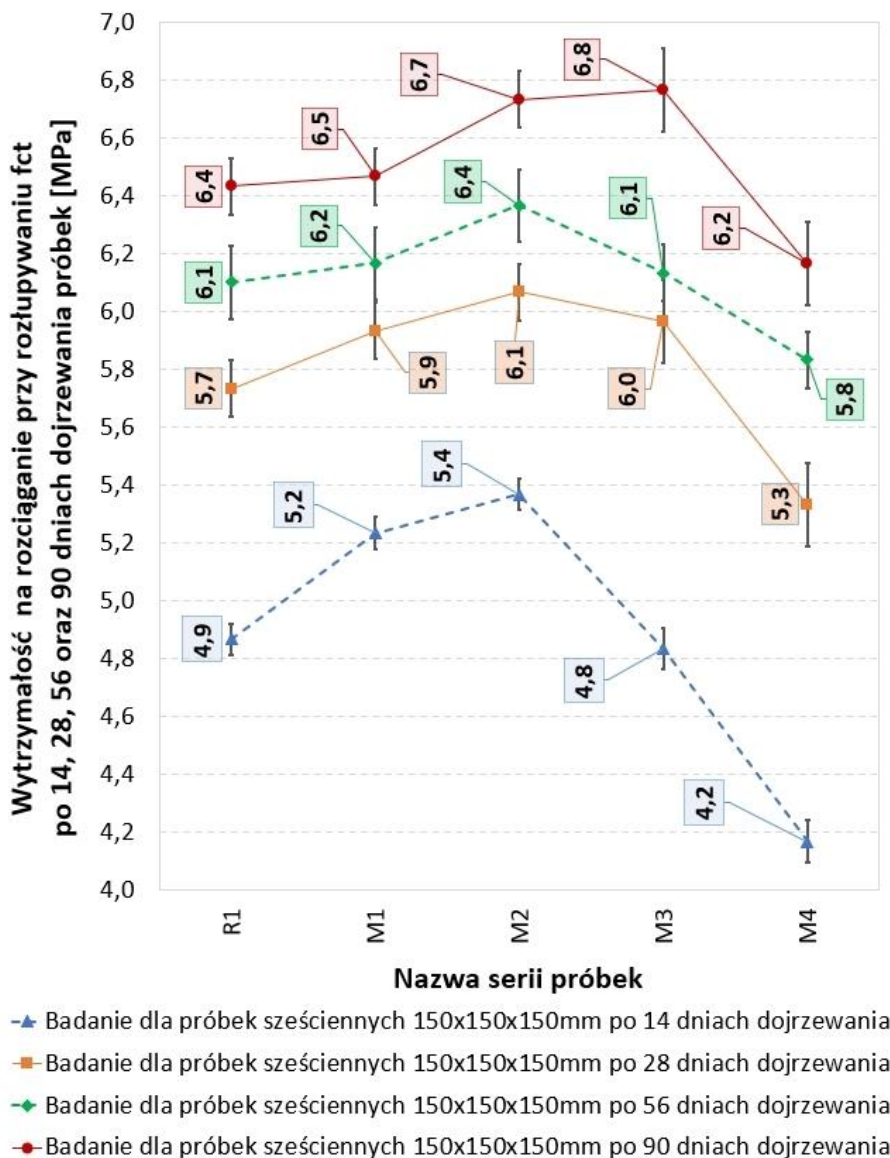
Wyniki badań wytrzymałości charakterystycznej na ściskanie  $f_{ck,cube}$  w funkcji procentowej zawartości odpadowego pyłu PPS przedstawiono na rysunku 4.



Rysunek 4. Wytrzymałość charakterystyczna na ściskanie  $f_{ck,cube}$  w funkcji procentowej zawartości odpadowego pyłu PPS [opracowanie własne]

Największe średnie wartości wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu  $f_{ct}$  określono dla próbek serii M3 ( $6,8 \pm 0,1$  MPa po 90 dniach dojrzewania). Uzyskano wzrosty wartości  $f_{ct}$  dla stwardniałych próbek serii M1, M2 i M3 równe odpowiednio: +6,1%, +10,2% (14 dni dojrzewania); +3,5%, +7,0%, +5,3% dla M3 (28 dni dojrzewania); +1,6%, +4,9% (56 dni dojrzewania) oraz +1,6%, +4,7%, +6,2% (90 dni dojrzewania). Zaobserwowano spadki wartości  $f_{ct}$  dla próbek serii M3 i M4 równe odpowiednio: -2,0%, -14,3% (14 dni dojrzewania); -7,0% dla M4 (28 dni dojrzewania); -4,9% dla M4 (56 dni dojrzewania) oraz -3,1% dla M4 (90 dni dojrzewania).

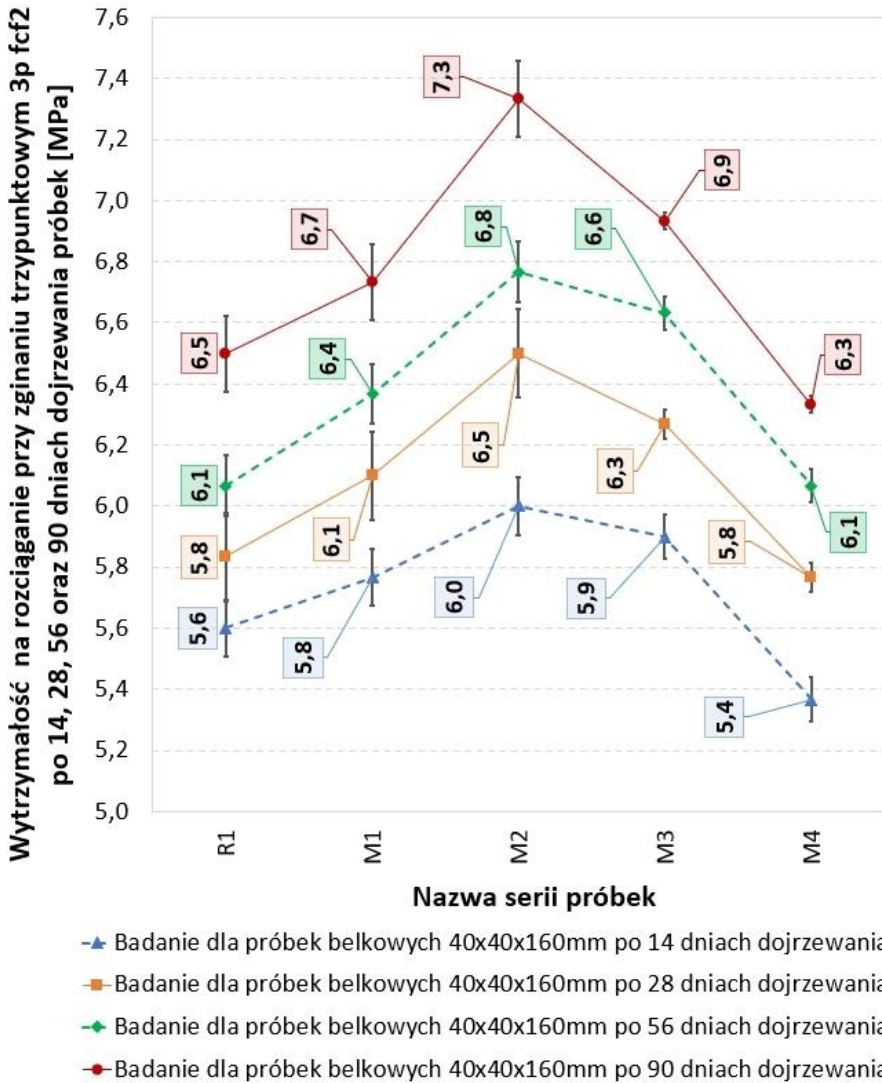
Wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu  $f_{ct}$  (metoda brazylijskiego rozłupywania) w funkcji procentowej zawartości odpadowego pyłu PPS przedstawiono na rysunku 5.



Rysunek 5. Wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu  $f_{ct}$  w funkcji procentowej zawartości odpadowego pyłu PPS [opracowanie własne]

Największe średnie wartości wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu trzypunktowym  $3p f_{ct2}$  określono dla próbek belkowych serii M2 ( $7,3 \pm 0,1$  MPa po 90 dniach dojrzewania). Ustalono wzrosty wartości  $f_{ct2}$  dla stwardniałych próbek serii M1, M2 i M3 równe odpowiednio: +3,6%, +7,1%, +5,3% (14 dni dojrzewania); +5,2%, +12,1%, +8,6% (28 dni dojrzewania); +4,9%, +11,5%, +8,2% (56 dni dojrzewania) oraz +3,1%, +12,3%, +6,1% (90 dni dojrzewania). Próbki serii M4 uzyskały spadki wartości  $f_{ct2}$  po 14 i 90 dniach dojrzewania odpowiednio -3,6% oraz -3,1% względem serii referencyjnej R1.

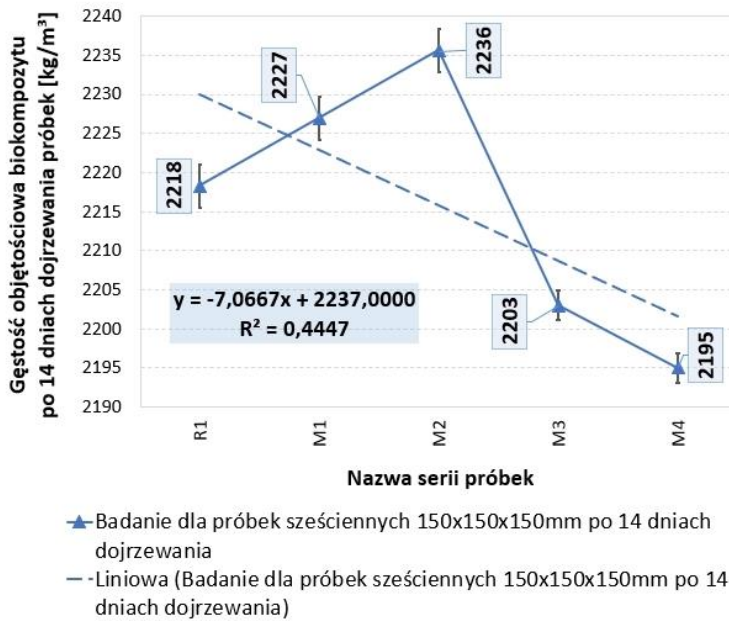
Wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu trzypunktowym  $3p f_{ct2}$  w funkcji procentowej zawartości odpadowego pyłu PPS przedstawiono na rysunku 6.



Rysunek 6. Wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu trzypunktowym 3p f<sub>cf2</sub> w funkcji procentowej zawartości odpadowego pyłu PPS [opracowanie własne]

Wykonano badania w zakresie gęstości objętościowej stwardniałych próbek biokompozytu cementowego. Największe średnie wartości gęstości objętościowej ( $\rho$ ) określono dla próbek sześciennych serii M2 ( $2236 \pm 2 \text{ kg/m}^3$  po 90 dniach dojrzewania, wzrost wartości gęstości objętościowej o +0,8%). Najmniejszą wartość ( $\rho$ ) zaobserwowano dla próbek serii M3 i M4 równe odpowiednio  $2203 \pm 3 \text{ kg/m}^3$  i  $2195 \pm 3 \text{ kg/m}^3$  (spadki gęstości objętościowej o -0,7% i -1,0% względem serii referencyjnej R1). Próbkę serii M2 uzyskały wartość ( $\rho$ ) równą  $2227 \pm 2 \text{ kg/m}^3$  (wzrost gęstości objętościowej o +0,4%).

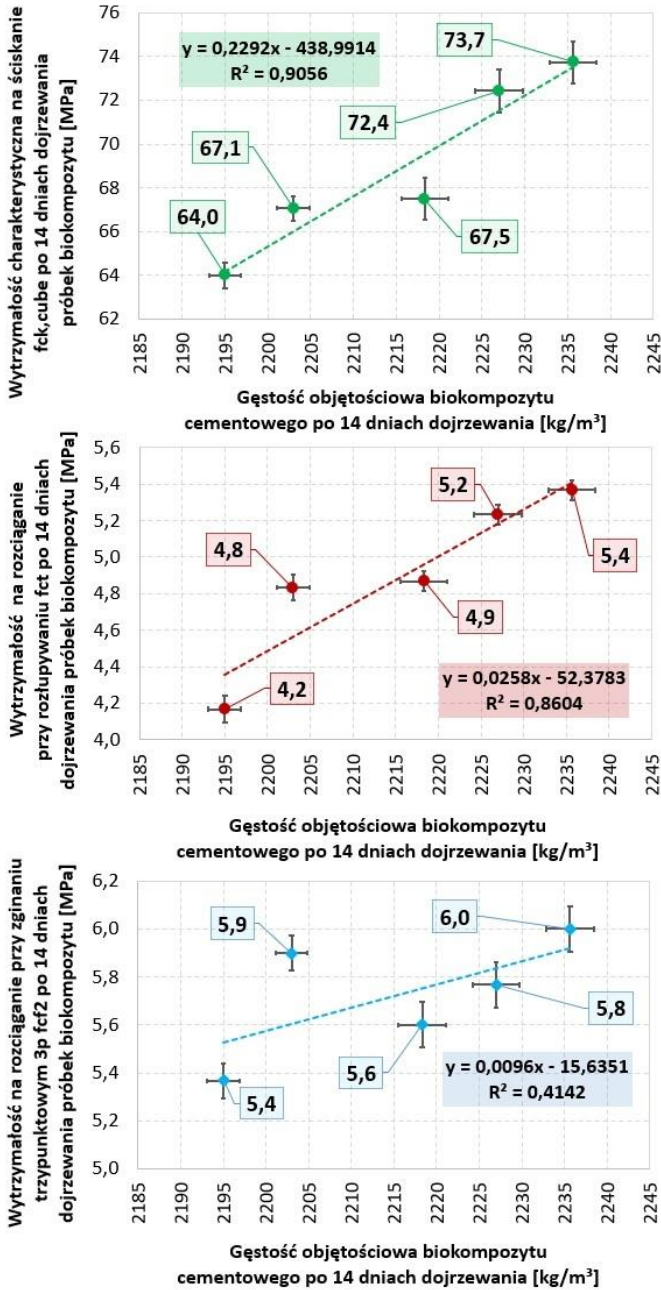
Wyniki badań gęstości objętościowej ( $\rho$ ) w funkcji procentowej zawartości odpadowego pyłu PPS przedstawiono na rysunku 7.



Rysunek 7. Gęstość objętościowa ( $\rho$ ) stwardniałego biokompozytu cementowego w funkcji procentowej zawartości odpadowego pyłu PPS [opracowanie własne]

Przedstawiono wykresy zależności wytrzymałości mechanicznej w funkcji gęstości objętościowej stwardniałych próbek biokompozytu (wyniki badań po 14 dniach dojrzewania próbek sześciennych). Największą wartość wytrzymałości  $f_{ck,cube}$  uzyskały próbki serii M2 ( $73,7 \pm 0,7$  MPa) o gęstości objętościowej równej  $2236 \pm 2$  kg/m<sup>3</sup>, najmniejszą wartość  $f_{ck,cube}$  uzyskały próbki serii M4 ( $64,0 \pm 0,5$  MPa) o gęstości objętościowej równej  $2195 \pm 3$  kg/m<sup>3</sup> (spadek gęstości objętościowej o -1,0% względem serii referencyjne R1).

Zbiorcze wyniki badań wytrzymałości mechanicznej w funkcji gęstości objętościowej stwardniałych próbek belkowych i sześciennych biokompozytu cementowego przedstawiono na rysunku 8.

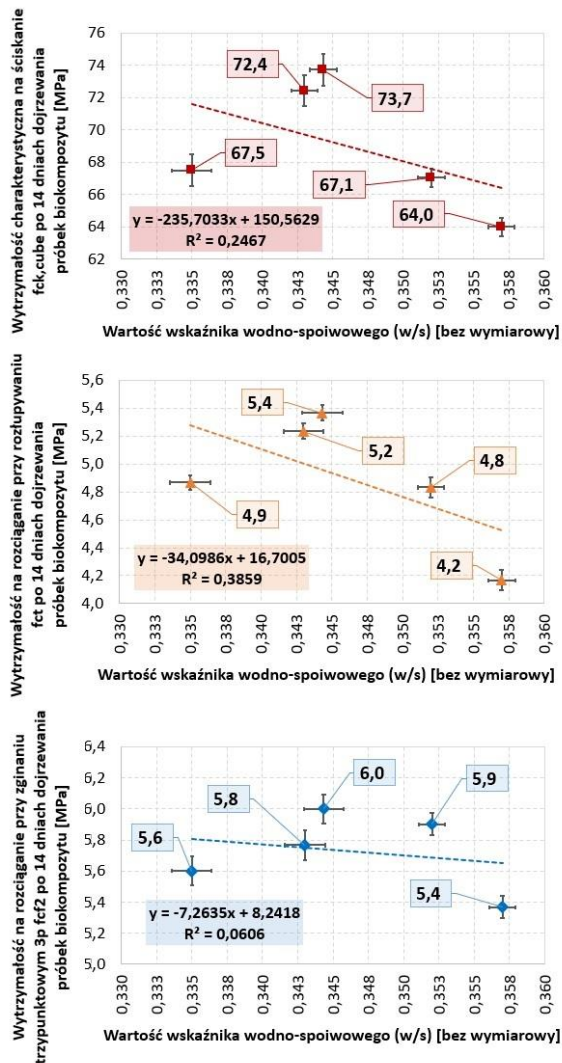


Rysunek 8. Wytrzymałość mechaniczna próbek biokompozytu cementowego w funkcji gęstości objętościowej ( $\rho$ ) [opracowanie własne]

Zawarto wykresy zależności wytrzymałości mechanicznej w funkcji wskaźnika wodno-spoiwowego w/s (wyniki badań po 14 dniach dojrzewania próbek sześciennych). Największą wartość wytrzymałości  $f_{ck,cube}$  uzyskały próbki serii M2 ( $73,7 \pm 0,7$  MPa) o wartości wskaźnika w/s równego  $0,344 \pm 0,001$ ; najmniejszą wartość  $f_{ck,cube}$  uzyskały

próbki serii M4 ( $64,0 \pm 0,5$  MPa) dla wskaźnika w/s równego  $0,357 \pm 0,001$  (wzrost wartości w/s o  $+6,6\%$  względem serii referencyjne R1).

Zbiorcze wyniki badań wytrzymałości mechanicznej w funkcji wskaźnika wodno-spoiwowego (w/s) próbek belkowych i sześciennych biokompozytu cementowego przedstawiono na rysunku 9.

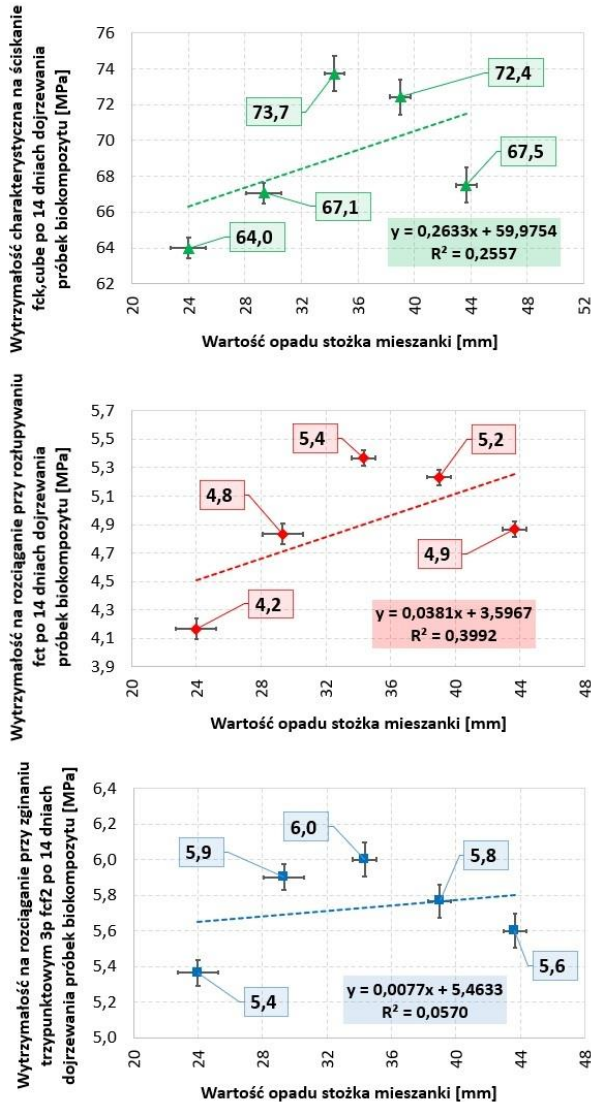


Rysunek 9. Wytrzymałość mechaniczna próbek biokompozytu cementowego w funkcji wskaźnika wodno-spoiwowego (w/s) [opracowanie własne]

Przedstawiono wykres zależności wytrzymałości mechanicznej w funkcji wartości opadu stożka pomiarowego (wyniki badań po 14 dniach dojrzewania próbek sześciennych). Największą wartość wytrzymałości  $f_{ck,cube}$  uzyskały próbki serii M2 ( $73,7 \pm 0,7$  MPa) o wartości opadu stożka równego  $34 \pm 1$  mm; najmniejszą wartość  $f_{ck,cube}$  uzyskały próbki serii M4 ( $64,0 \pm 0,5$  MPa) dla wartości opadu stożka równego  $24 \pm 1$  mm (redukcja wartości opadu stożka o  $-54,9\%$  względem serii referencyjne R1).



Zbiornicze wyniki badań wytrzymałości mechanicznej w funkcji opadu stożka pomiarowego dla biomieszanek cementowych przedstawiono na rysunku 10.



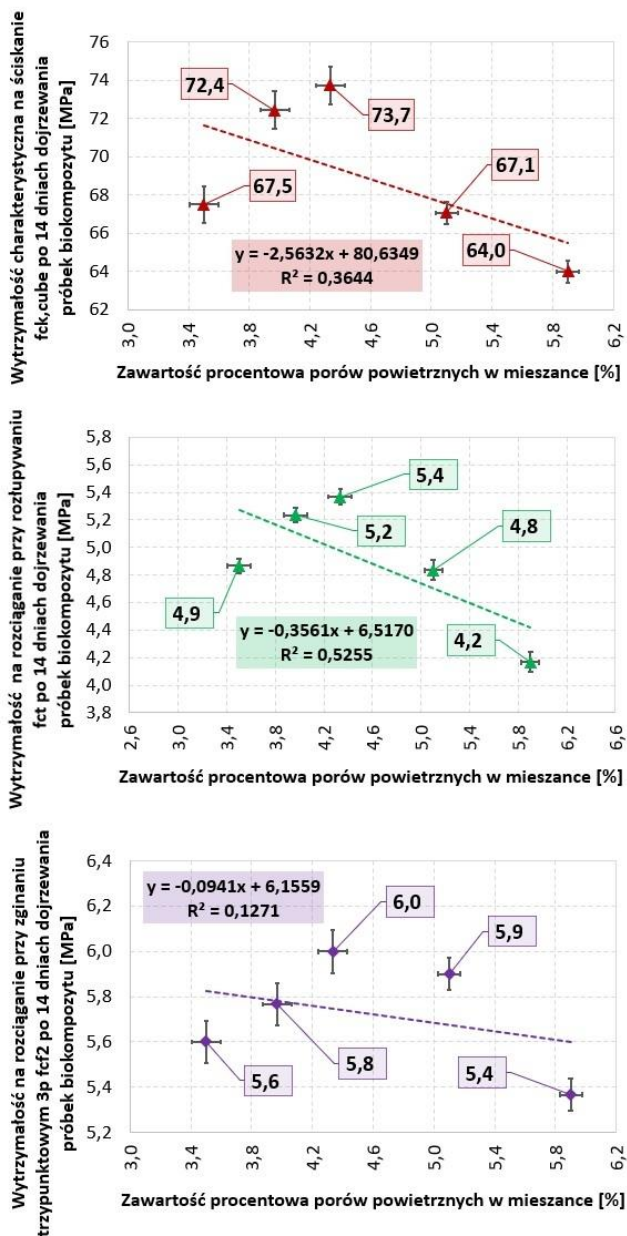
Rysunek 10. Wytrzymałość mechaniczna próbek biokompozytu cementowego w funkcji opadu stożka pomiarowego [opracowanie własne]

Przeprowadzono badania w zakresie całkowitej zawartości porów powietrznych w biomieszankach cementowych (zawartość porów w biomieszance cementowej nie jest tożsama z zawartością porów w stwardniałym biokompozycie cementowym).

Wykonano wykresy zależności wytrzymałości mechanicznej w funkcji procentowej zawartości porów powietrznych (wyniki badań po 14 dniach dojrzewania próbek sześciennych). Największą wartość wytrzymałości  $f_{ck,cube}$  uzyskały próbki serii M2 ( $73,7 \pm 0,7$  MPa) o procentowej zawartości porów powietrznych równej  $4,3 \pm 0,1\%$ ; najmniejszą wartość  $f_{ck,cube}$  uzyskały próbki serii M4 ( $64,0 \pm 0,5$  MPa) dla procentowej zawar-

tości powietrza równej  $5,9 \pm 0,1$  (wzrost procentowej zawartości porów powietrznych o +68,6% względem serii referencyjne R1).

Zbiorcze wyniki badań wytrzymałości mechanicznej w funkcji procentowej zawartości porów powietrznych dla biokompozytów cementowych przedstawiono na rysunku 11.



Rysunek 11. Wytrzymałość mechaniczna próbek biokompozytu cementowego w funkcji procentowej zawartości porów powietrznych (pory zawarte w biomieszkach cementowych, wytrzymałość biokompozytu po stwardnieniu biomieszanki) [opracowanie własne]

Podstawowe wartości statystyk mierzonych wielkości dla wytrzymałości mechanicznej biokompozytów cementowych przedstawiono na rysunku 12.

		7,0	10,2	13,9	13,5	0,5	0,5	0,3	0,6	0,5	0,6	0,7	0,6	28		
		Kwartył. (Rozstęp)	Rozstęp	12,2	17,4	22,0	23,2	1,4	1,2	0,8	0,9	1,0	1,1	1,0	1,2	49
Statystyki opisowe mierzonych wielkości		Percentyl (90,00000)	73,6	82,4	92,5	93,2	5,4	6,2	6,4	6,9	6,0	6,5	6,7	7,4	2235	
		Percentyl (80,00000)	72,9	81,0	91,1	91,8	5,3	6,1	6,4	6,8	6,0	6,4	6,7	7,1	2232	
		Percentyl (70,00000)	72,5	80,0	88,5	90,2	5,2	6,0	6,2	6,7	5,9	6,2	6,6	6,9	2227	
		Percentyl (60,00000)	70,5	78,6	85,6	87,9	5,1	6,0	6,2	6,6	5,8	6,2	6,6	6,9	2224	
		Percentyl (50,00000)	68,5	76,8	82,2	86,0	5,0	5,9	6,2	6,6	5,8	6,1	6,3	6,8	2216	
		Percentyl (40,00000)	67,1	74,0	79,5	82,2	4,8	5,8	6,1	6,5	5,7	6,1	6,3	6,7	2212	
		Percentyl (30,00000)	65,8	72,0	76,9	79,4	4,8	5,6	6,0	6,3	5,6	5,9	6,2	6,5	2203	
		Percentyl (20,00000)	65,4	69,3	74,6	76,6	4,5	5,6	5,9	6,2	5,5	5,8	6,0	6,4	2200	
		Percentyl (10,00000)	63,6	67,6	71,2	73,5	4,2	5,4	5,8	6,2	5,4	5,7	6,0	6,3	2192	
		Górny (Kwartył.)	72,5	80,2	89,7	91,3	5,2	6,1	6,3	6,8	6,0	6,4	6,7	7,0	2231	
		Dolny (Kwartył.)	65,5	70,0	75,8	77,8	4,7	5,6	6,0	6,2	5,5	5,8	6,0	6,4	2203	
		Kurtozja	-1,4	-1,3	-1,4	-1,3	-0,6	0,9	-0,7	-1,1	-0,6	-0,6	-1,3	-0,8	-1,3	
		Skośność	0,1	-0,2	-0,1	-0,2	-0,6	-1,0	-0,2	-0,2	-0,2	-0,2	-0,1	0,2	-0,2	
		Standard. (Błąd)	1,0	1,5	2,0	2,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	4,2
		Wsp.zmn.	5,7	7,6	9,5	9,0	9,1	5,8	3,9	4,4	4,8	5,1	5,0	5,7	0,7	
		P. ufności odch. std. (+95,000%)	6,2	9,1	12,4	12,0	0,7	0,5	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5	0,6	25,6	
		P. ufności odch. std. (-95,000%)	2,9	4,2	5,7	5,6	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	11,9	
		Odch.std	3,9	5,7	7,8	7,6	0,4	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	16,2	
		Wariancja	15,6	32,9	61,6	58,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	263,2	
		Maksimum	75,4	84,5	92,5	95,5	5,5	6,2	6,5	6,9	6,2	6,6	6,9	7,4	2239	
Minimum	63,2	67,1	70,5	72,3	4,1	5,0	5,7	6,0	5,2	5,5	5,9	6,2	2190			
Mediana	68,5	76,8	82,2	86,0	5,0	5,9	6,2	6,6	5,8	6,1	6,3	6,8	2216			
Harmon. (Średnia)	68,7	75,3	81,7	83,8	4,9	5,8	6,1	6,5	5,7	6,1	6,4	6,7	2216			
Geometr. (Średnia)	68,8	75,5	82,0	84,1	4,9	5,8	6,1	6,5	5,7	6,1	6,4	6,8	2216			
poziom p	1,0	1,0	1,0	1,0	0,9	0,1	0,9	0,9	0,7	0,7	1,0	1,0	1,0			
Grubbsa (statystyka)	1,6	1,5	1,5	1,6	1,8	2,4	1,8	1,8	1,9	1,9	1,6	1,7	1,6			
Średnia Winsora (5,0000%)	68,9	75,6	82,4	84,4	4,9	5,8	6,1	6,5	5,7	6,1	6,4	6,8	2216			
Średnia przycięta (5,0000%)	68,9	75,7	82,5	84,5	4,9	5,8	6,1	6,5	5,7	6,1	6,4	6,8	2216			
Ufność (95,000%)	71,1	78,9	86,7	88,7	5,1	6,0	6,3	6,7	5,9	6,3	6,6	7,0	2225			
Ufność (-95,000%)	66,8	72,6	78,0	80,2	4,6	5,6	6,0	6,4	5,6	5,9	6,2	6,6	2207			
Średnia	68,9	75,7	82,4	84,5	4,9	5,8	6,1	6,5	5,7	6,1	6,4	6,8	2216			
Rodzaj badania	14 dniach															
	28 dniach															
	56 dniach															
	90 dniach															
	14 dniach															
	Wytrzymałość charakterystyczna na ściskanie $f_{ck,cube}$ po:															
	Wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu $f_{ct}$ po:															
	Wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu trzypunktowym $3p$ $f_{ct2}$ po:															
	Gęstość objętościowa po:															

Rysunek 12. Podstawowe wartości statystyk mierzonych wielkości (wytrzymałość mechaniczna, wielkość fizyczna): wytrzymałość charakterystyczna na ściskanie ( $f_{ck,cube}$ ), wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu ( $f_{ct}$ ), wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu trzypunktowym  $3p$  ( $f_{ct2}$ ) oraz gęstość objętościowa ( $\rho$ ) [opracowanie własne]

#### 4. Dyskusja

Interpretację wyniki badań doświadczalnych oraz wniosków dotyczących wpływu modyfikacji materiałowej pyłem PPS na właściwości mechaniczne omawianego biomateriału odniesiono do danych eksperymentalnych zawartych w publikacjach naukowych dotyczących technologii hybrydowych biokompozytów. Przytoczone rozwiązania modyfikacji materiałowej dotyczyły popiołu z biomasy lub odpadów rolniczych w składach biokompozytów (łupiny orzechów ziemnych lub łuski ryżu). Brak jest publikacji poruszających problematykę zastosowania odpadowych pyłów syntetycznych w składach biokompozytów (pyły pochodzące z obróbki w technologii CNC).

Problematykę modyfikacji materiałowej mikrostruktury biokompozytów dodatkiem popiołu zawartego w biomacie lignocelulozowej poruszyli badacze (popiół dozowany w ilościach 0,7-11,9% masy biokompozytu) [40]. Nadrzędny cel naukowców stanowiła analiza wpływu popiołu obecnego w biomacie na wytrzymałość mechaniczną biokompozytów (procentowa zawartość popiołu w biomacie stosowanej do produkcji biopaliw i bioenergii). Skład biokompozytu stanowił kwas polimlekowy (PLA – polylactic acid), włókna naturalne w postaci włókien kukurydzianych oraz prosa. Wyniki badań laboratoryjnych przeprowadzonych na próbkach „wiosełkowych” w zakresie wytrzymałości na rozciąganie osiowe jednoznacznie wykazały spadki wartości z  $60,0 \pm 1,0$  MPa (seria referencyjna, wynik jako wartość średnia oraz odchylenie standardowe populacji) do  $49,0 \pm 1,0$  MPa (przy jednoczesnym przyroście wartości modułu Young’a oraz zmniejszonych wartościach odkształceń w zakresie 31,0-40,0%). Spadek wartości adhezji międzywarstwowej włókno-matryca PLA i obecność porów powietrznych stanowiły przyczynę obniżenia wartości wytrzymałości mechanicznej biokompozytu modyfikowanego popiołem zawartym w biomacie [40]. Odnosząc się do wyników badań własnych, wykazano wzrost wartości wytrzymałości mechanicznej dla dozowania pyłu PPS w ilościach  $5,0 \pm 0,1\%$  i  $7,5 \pm 0,1\%$  masy układu spoiw zawartej w biokompozycie (rys. 4-6, modyfikacje serii M1 i M2). Zwiększone dozowanie pyłu PPS ( $10,0 \pm 0,1\%$  i  $12,5 \pm 0,1\%$ ) wpłynęło na spadek wartości wytrzymałości mechanicznej (rys. 4-6, modyfikacje serii M3 i M4). Główną przyczyną spadku wytrzymałości mechanicznej to nierównomierny rozkład i zwiększona procentowa zawartość negatywnych makroporów powietrznych w przestrzeni matrycy spoiwowej (spadek urabialności biomieszanki, zwiększona wodożądność ziaren pyłu PPS, obniżenie klasy konsystencji z S2 na S1). Szczegółowy opis przyczyn wzrostów oraz spadków wytrzymałości mechanicznej biokompozytu cementowego zawarto w podsumowaniu rozdziału (podrozdział nr 5).

Wykorzystanie odpadów rolniczymi (agroodpady) to przykład innowacyjnego podejścia naukowców do zmian w obszarze modyfikacji materiałowej mikrostruktury hybrydowych biokompozytów polipropylenowych [41]. Łupiny orzechów ziemnych (GNS – *groundnut shell*) oraz łuski ryżu (RH – *rice husk*) użyto w celu podwyższenia wytrzymałości mechanicznej, trwałości oraz parametrów w zakresie pochłaniania dźwięku i ogniodporności końcowego wyrobu w postaci kompozytowych płyt sufitowych (biokompozytu typu GNS/PP – *groundnut shell / polypropylene*, RH/PP – *rice husk / polypropylene*, hybryda typu GNS/RH/PP – *groundnut shell / rice husk / polypropylene*). Największą wartość wytrzymałości na rozciąganie równą 11,03 MPa zaobserwowano dla biokompozytów typu RH/PP modyfikowanych łuskami ryżu i osnowy polipropylenowej w ilościach odpowiednio 80% i 20% co oznaczało optymalne dozowanie agroodpadów. Próbkę GNS/PP uzyskały wartość na rozciąganie równą 9,86 MPa. Wzrost wartości wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu (względem płyt korkowo-gipsowych i gipsowo-kartonowych) odnotowano dla próbek biokompozytowych typu RH/PP wynosząca 31,9 MPa (próbki typu GNS/PP uzyskały wartość równą 26,03 MPa) [41]. Badania własne wytrzymałości mechanicznej biokompozytu cementowego zawierającego PPS wykazały przyrost wartości  $f_{ct}$  i  $f_{ct2}$  (wnioski z modyfikacji opisano w podrozdziale nr 5, rozciąganie przy rozłupywaniu i przy zginaniu trzypunktowym, rys. 5 i 6, modyfikacje M1 i M2).

## 5. Podsumowanie

Dodatek odpadowego pyłu siarczku polifenylenowego wpłynął na zmiany właściwości reologicznych biomieszanek cementowych i wytrzymałości mechanicznej dla stwardniałych próbek biokompozytu cementowego:

1. Spadek klasy konsystencji z S2 na S1 (redukcja średniej wartości opadu stożka biomieszanki z  $44 \pm 1$  mm do  $24 \pm 1$  mm),
2. Wzrost procentowej całkowitej zawartości porów powietrznych ( $A_1 \leq 300 \mu\text{m} + A_2 \geq 300 \mu\text{m}$ ) z  $3,5 \pm 0,1\%$  do  $5,9 \pm 0,1\%$ ;
3. Wzrost całkowitej wodozadržności biomieszanki determinującej zwiększone dozowanie superplastyfikatora, tj. wzrost dozowania domieszki z  $0,216 \pm 0,001\%$  do  $0,326 \pm 0,001\%$  zaprojektowanej masy układu spoiw,
4. Wzrost wartości wskaźnika wodno-spoiwowego  $w_{\text{eff}}/s$  z  $0,335 \pm 0,001$  do  $0,358 \pm 0,001$  (przy założeniu niezmiennej ilości masy superplastyfikatora),
5. Spadek urabialności przejawiający się utrudnionym wypełnieniem biomieszką form poliuretanowych oraz dłuższym czasem mechanicznego zagęszczania (wzrost czasu trwania wibracji z  $20 \pm 5$  s do  $35 \pm 5$  s),
6. Redukcja zjawiska „bleedingu” na górnej powierzchni zaformowanej próbki podczas jej mechanicznego zagęszczania,
7. Redukcja migracji zaczynu spoiwowego do górnych warstw biomieszanki (równomierny rozkład zaczynu spoiwowego w masie próbki),
8. Brak zjawiska „gniazd” dla kruszywa szklanego stosu okrucowego (nie zaobserwowano na powierzchni próbek pól wolnych od zaczynu spoiwowego).
9. Trend wzrostowy wytrzymałości  $f_{\text{ck,cube}}$  dla próbek serii M1 i M2 dla wszystkich okresów badawczych (seria M1: +7,2%; +4,6%; +7,6%; +6,1% względem serii referencyjnej R1, seria M2: +9,2%; +7,4%; +9,9%; +9,1% względem serii referencyjnej R1),
10. Trend spadkowy wytrzymałości  $f_{\text{ck,cube}}$  dla próbek serii M3 i M4 dla wszystkich okresów badawczych (seria M3: -0,6%; -6,5%; -7,5%; -7,6% względem serii referencyjnej R1, seria M4: -5,2%; -11,7%; -13,6%; -13,8% względem serii referencyjnej R1),
11. Trend wzrostowy wytrzymałości  $f_{\text{ct}}$  dla próbek serii M1, M2 dla wszystkich okresów badawczych (seria M1: +6,1%; +3,5%; +1,6%; +1,6% względem serii referencyjnej R1, seria M2: +10,2%; +7,0%; +4,9%; +4,7% względem serii referencyjnej R1),
12. Trend spadkowy wytrzymałości  $f_{\text{ct}}$  w odniesieniu do serii M3 i M4 dla wszystkich okresów badawczych (seria M4: -14,3%; -7,0%; -4,9%; -3,1% względem serii referencyjnej R1),
13. Trend wzrostowy wytrzymałości  $f_{\text{ct2}}$  dla próbek serii M1, M2 dla wszystkich okresów badawczych (seria M1: +3,6%; +5,2%; +4,9%; +3,1% względem serii referencyjnej R1, seria M2: +7,1%; +12,1%; +4,9%; +3,1% względem serii referencyjnej R1),
14. Trend spadkowy wytrzymałości  $f_{\text{ct2}}$  w odniesieniu do serii M3 i M4 dla wszystkich okresów badawczych (seria M4: -3,6%; -3,1% względem serii referencyjnej R1).

## Literatura

1. Wang S., Xia P., Wang Z., Meng T., Gong F., *Intelligent mix design of recycled brick aggregate concrete based on swarm intelligence*, Journal of Building Engineering, 71, 2023, 106508.
2. Chokkalingam P., El-Hassan H., El-Dieb A., El-Mir A., *Development and characterization of ceramic waste powder-slag blended geopolymer concrete designed using Taguchi method*, Construction and Building Materials, 349, 2022, 128744.
3. Rosales M., Rosales J., Agrela F., Sanchez de Rojas M.I., Cabrera M., *Design of a new eco-hybrid cement for concrete pavement, made with processed mixed recycled aggregates and olive biomass bottom ash as supplementary cement materials*, Construction and Building Materials, 358, 2022, 129417.
4. Nasser A.A., Sorour N.M., Saafan M.A., Abbas R.N., *Microbially-Induced-Calcite-Precipitation (MICP): A biotechnological approach to enhance the durability of concrete using Bacillus pasteurii and Bacillus sphaericus*, Heliyon, 8, 2022, e09879.
5. Su Y., Zheng T., Qian C., *Application potential of Bacillus megaterium encapsulated by low alkaline sulphotoaluminate cement in self-healing concrete*, Construction and Building Materials, 273, 2021, 121740.
6. Asgarian A., Roshan N., Ghalehnovi M., *The Strength, Microstructure, and ecological assessment of concrete mix incorporating waste glass powder and polypropylene fiber*, Construction and Building Materials, 371, 2023, 130726.
7. Lam M.N.T., Le D.H., Nguyen D.L., *Reuse of clay brick and ceramic waste in concrete: A study on compressive strength and durability using the Taguchi and Box–Behnken design method*, Construction and Building Materials, 373, 2023, 130801.
8. Li J., Xiao X., Cai D., Lou L., Shi Y., Xiao F., *Performance evaluation of composite polymerized asphalt materials for waterproofing layer in high-speed railway system*, Transportation Geotechnics, 37, 2022, 100850.
9. Lin P., Liu X., Ren S., Li Y., Xu J., Li M., *Unraveling the influence of fibers on aging susceptibility and performance of high content polymer modified asphalt mixtures*, Case Studies in Construction Materials, 18, 2023, e02211.
10. Yao Y., Wu B., Zhang W., Fu Y., Kong X., *Experimental investigation on the impact properties and microstructure of recycled steel fiber and silica fume reinforced recycled aggregate concrete*, Case Studies in Construction Materials, 18, 2023, e02213.
11. Xu Y., Chen Y., Chena Q., Chu H., Zu H., Jiang S., Jiang P., Mao J., *Influence of curing system on static and dynamic mechanical properties of fly ash concrete*, Construction and Building Materials, 371, 2023, 130714.
12. Momotaz H., Rahman M.M., Karim M.R., Zhuge Y., Ma X., Levett P., *Comparative study on properties of kerb concrete made from recycled materials and related carbon footprint*, Journal of Building Engineering, 72, 2023, 106484.
13. Li X., Xie W., Yang T., Lin C., Jim C.Y., *Carbon emission evaluation of prefabricated concrete composite plates during the building materialization stage*, Building and Environment, 232, 2023, 110045.
14. Strona internetowa: <https://blastgrit.pl/> [data dostępu: 16.08.2023]
15. PN-EN 1863-1:2012, *Szkló w budownictwie – Termicznie wzmacnione szkło sodowo-wapniowo-krzemianowe – Część I: Definicje i opis*, Polski Komitet Normalizacyjny.
16. PN-EN 12150-1+A1:2019-06, *Szkló w budownictwie – Termicznie hartowane bezpieczne szkło sodowo-wapniowo-krzemianowe – Część I: Definicja i opis*, Polski Komitet Normalizacyjny.
17. Strona internetowa: <https://www.lafarge.pl/cem-vas-v-425n-lhhsrna> [data dostępu: 16.08.2023].

18. PN-EN 1008:2004, *Woda zarobowa do betonu – Specyfikacja pobierania próbek, badanie i ocena przydatności wody zarobowej do betonu, w tym wody odzyskanej z procesów produkcji betonu*, Polski Komitet Normalizacyjny.
19. Chu S.H., *Volume-based design of ultra-low cement concrete*, Construction and Building Materials, 391, 2023, 131405.
20. Lu Q., Fan Z., Zhou X., Peng Z., Gao Z. F., Deng S., Han W., Jin Z., Chen X., *Water-saving optimization design of aggregate processing plant and recycled water utilization for producing concrete*, Construction and Building Materials, 396, 2023, 132381.
21. Wang X., Liu Z., Liu C., Wang L., Chen M., Yue G., *Study of mix design and performance of alkali-activated concrete with recycled concrete aggregate*, Construction and Building Materials, 400, 2023, 132882.
22. Peng Q., Chen B., Lu Q., Li K., Jin W., *Effect of steel-waste PET hybrid fiber on properties of recycled aggregate concrete based on response surface methodology*, Construction and Building Materials, 397, 2023, 132448.
23. Liu H., Li Q., *Preparation of artificial aggregates from concrete slurry waste and waste brick masonry powder: CO<sub>2</sub> uptake and performance evaluation*, Construction and Building Materials, 382, 2023, 131356.
24. Tejas S., Pasla D., *Assessment of mechanical and durability properties of composite cement-based recycled aggregate concrete*, Construction and Building Materials, 387, 2023, 131620.
25. Feng J., Jia X., Dong X., Wang P., Xu B., Wang Z., *Cyclic compressive behavior of hook-end steel and macro-polypropylene hybrid fiber reinforced recycled aggregate concrete*, Case Studies in Construction Materials, 19, 2023, e02310.
26. Su P., Li M., Dai Q., Wang J., *Mechanical and durability performance of concrete with recycled tire steel fibers*, Construction and Building Materials, 394, 2023, 132287.
27. Wang J., Li Y., Qiu Z., Zhang Y., *Experimental research on compressive properties of recycling polypropylene (PP) fiber recycled coarse aggregate concrete*, Journal of Building Engineering, 76, 2023, 107403.
28. Muhyaddin G.F., *Mechanical and fracture characteristics of ultra-high performance concretes reinforced with hybridization of steel and glass fibers*, Heliyon, 9, 2023, e17926.
29. Cogurcu M.T., *Investigation of mechanical properties of red pine needle fiber reinforced self-compacting ultra high performance concrete*, Case Studies in Construction Materials, 16, 2022, e00970.
30. Li J., Tan D., Zhang X., Wan C., Xue G., *Mixture design method of self-compacting lightweight aggregate concrete based on rheological property and strength of mortar*, Journal of Building Engineering, 43, 2021, 102660.
31. EFNARC: *Specification and Guidelines for Self-Compacting Concrete*, February 2002.
32. Long G., Gao Y., Xie Y., *Designing more sustainable and greener self-compacting concrete*, Construction and Building Materials, 84, 2015, s. 301-306.
33. Okamura H., Ouchi M., *Self-Compacting Concrete*, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol. 1, No. 1, 2003, s. 5-15.
34. Okamura H., Ozawa K., *Self-Compacting High Performance Concrete*, Structural Engineering International, Volume 6, Issue 4, 1996.
35. PN-EN 12390-3:2019-07, *Badania betonu – Część 3: Wytrzymałość na ściskanie próbek do badań*, Polski Komitet Normalizacyjny.
36. PN-EN 12390-6:2011, *Badania betonu – Część 6: Wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu próbek do badań*, Polski Komitet Normalizacyjny.
37. PN-EN 12390-5:2019-08, *Badania betonu – Część 5: Wytrzymałość na zginanie próbek do badań*, Polski Komitet Normalizacyjny.
38. PN-EN 12350-7:2019-08, *Badania mieszanki betonowej – Część 7: Badanie zawartości powietrza – Metody ciśnieniowe*, Polski Komitet Normalizacyjny.

39. PN-EN 12350-2:2019-07, *Badania mieszanek betonowej – Część 2: Badanie konsystencji metodą opadu stożka*, Polski Komitet Normalizacyjny.
40. Zhao X., Oyediji O., Webb E., Wasti S., Bhagia S., Hinton H., Li K., Kim K., Wang Y., Zhu H., Vaidya U., Labbe N., Tekinalp H., Gallego N.C., Pu Y., Ragauskas A.J., Ozcan S., *Impact of biomass ash content on biocomposite properties*, Composites Part C: Open Access, Composites Part C: Open Access, 9, 2022, 100319.
41. Guna V., Ilangovan M., Rather M. H., Giridharan B.V., Prajwal B., Krishna K.V., Venkatesh K., Reddy N., *Groundnut shell / rice husk agro-waste reinforced polypropylene hybrid biocomposites*, Journal of Building Engineering, 27, 2020, 100991.

## **Wpływ dodatku odpadowego pyłu siarczku polifenylenowego (PPS) na wytrzymałość mechaniczną biokompozytów cementowych**

### Streszczenie

Temat rozdziału dotyczy modyfikacji materiałowej mikrostruktury biokompozytów wysokiej wytrzymałości odpadowym pyłem polifenylenowym. Składnik pylasty pozyskano z procesów obróbki CNC półproduktów z tworzyw konstrukcyjnych. Dokonano charakterystyki składników tworzących biokompozyt cementowy, tj. szklane stopy okruszowe o uziarnieniu 0/8 mm, granulaty szkła sodowego i półhartowanego, mączka szklana sodowa, granulaty mielonych kolb kukurydzy, cement specjalny żużlowo-popiołowy oraz dodatki i domieszki chemiczne. Zawarto opis autorskiej metody projektowej składu biokompozytów cementowych promującej rozwiązania proekologiczne, tj. redukcja masy spoiw cementowych rodzaju CEM I, zastosowanie substytutów cementu CEM I odpadowymi spoiwami przemysłowymi, wprowadzenie domieszek nowej generacji na bazie biopolimerów oraz użycie odpadowych lub porecyklingowych włókien stanowiących zbrojenie rozproszone. Przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych w zakresie statycznego oddziaływania obciążenia zewnętrznego dla stwardniałych próbek oraz parametrów reologicznych biomieszanki, tj. wytrzymałość charakterystyczna na ściskanie, wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu i przy zginaniu, konsystencja, procentowa zawartość powietrza w biomieszance cementowej. Opisano koncepcję równoległego użycia dwóch współczynników aktywności pucolanowej i/lub hydraulicznej „k2” i „k3” dla zaproponowanej metody projektowej. Opisano wnioski wynikające z użycia pyłu siarczku polifenylenowego, tj. spadek klasy konsystencji, wzrost wodoodporności, wzrost zawartości powietrza jak również trend wzrostowy wytrzymałości mechanicznej dla dozowania pyłem w ilościach 5% i 7,5% zaprojektowanej masy układu spoiwa cement-metakaolinit.

Słowa kluczowe: biokompozyt, odpadowy pył, cement, recykling, ekologia

## **The impact of polyphenylene sulfide (PPS) waste dust additive on the mechanical strength of cementitious biocomposites**

### Abstract

The chapter focuses on the material modification of high-strength biocomposites through the use of waste polyphenylene sulfide (PPS) dust. The particulate component was obtained from CNC processing of semi-finished products made of engineering plastics. The characterization of the components forming the cementitious biocomposite was conducted, including crushed glass stacks with a grain size of 0/8 mm, granules of soda-lime and semi-tempered glass, soda glass powder, granules of ground corn cob, slag-fly ash special cement, as well as chemical additives and admixtures. The description of the author's design method for cementitious biocomposite composition was provided, promoting eco-friendly solutions such as the reduction of cement binder mass of the CEM I type, the use of cement substitutes from industrial waste binders, the introduction of next-generation admixtures based on biopolymers, and the utilization of waste or recycled fibers as dispersed reinforcement. The results of laboratory tests on the static external load impact for hardened specimens and the rheological parameters of the biomixture were presented, including compressive strength, splitting tensile strength, flexural strength, consistency, and air content percentage in the cementitious biomixture. The concept of parallel utilization of two pozzolanic and/or hydraulic activity coefficients, "k2" and "k3," for the proposed design method was described. Conclusions resulting from the use of polyphenylene sulfide dust were outlined, including a decrease in the consistency class, an increase in water demand, an increase in air content, as well as a rising trend in mechanical strength when dosing the dust at 5% and 7.5% of the designed mass of the cement-metakaolin binder system.

Keywords: biocomposite, waste dust, cement, recycling, ecology



# Pozyskiwanie biowęgla z różnych organicznych materiałów odpadowych oraz ich zastosowanie w rekultywacji gleb

## 1. Wprowadzenie

Zagospodarowanie odpadów organicznych stanowi poważny problem ekonomiczny i środowiskowy na całym świecie. Odpady organiczne stanowią blisko 32% ogólnej puli odpadów wytwarzanych w krajach rozwiniętych i ponad 50% wszystkich odpadów produkowanych w krajach rozwijających się [1]. W ostatnich latach obserwuje się znaczący wzrost zainteresowania możliwością przetwarzania odpadów organicznych do produktów użytecznych gospodarczo. Obiecujące rozwiązanie problemu zagospodarowania biomasy odpadowej stanowi jej termiczna konwersja do biowęgla. Materiał ten powstaje z różnego rodzaju biomasy, jako drobnoziarnisty, bogaty w węgiel produkt pirolizy, prowadzonej w temperaturze od 300°C do 1000°C w środowisku beztlenowym lub o ograniczonej dostępności tlenu [2, 3]. Biowęgiel jest znacznie bardziej jednorodny pod względem składu chemicznego w stosunku do biomasy wyjściowej. Dzięki dużej zawartości węgla organicznego, wysokiej porowatości i rozwiniętej powierzchni właściwej materiał ten znajduje szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu i gospodarki.

Ważnym aspektem z punktu widzenia problemów ekologicznych współczesnego świata jest łagodzenie klimatu poprzez redukcję emisji gazów cieplarnianych, a także przez wychwytywanie i wiązanie dwutlenku węgla (CO<sub>2</sub>) z atmosfery [4]. Działania na rzecz ochrony środowiska koncentrują się obecnie wokół możliwości neutralizowania CO<sub>2</sub> odpowiedzialnego za ocieplanie się klimatu oraz redukcji wysokiego poziomu azotanów obecnych w glebie na skutek jej nadmiernego nawożenia. Nadmiar azotanów przenika do wód gruntowych wraz z wodami opadowymi oraz przedostaje się ze spływem powierzchniowym do cieków i zbiorników wodnych, powodując ich zanieczyszczenie i eutrofizację. Udowodniono, że biowęgla, zwłaszcza te uzyskiwane z biomasy odpadowej, mogą stanowić obiecujące rozwiązanie dla współczesnych problemów ochrony środowiska [5-10]. Zważywszy na ich wysoką odporność na biodegradację oraz trwałość w środowisku (nawet kilka tysięcy lat), biowęgla stanowią materiały niezwykle efektywne pod kątem wychwytywania CO<sub>2</sub> oraz jego sekwestracji, a zarazem przynoszą długoterminowe korzyści służące poprawie jakości i żyzności gleby [8, 11-13]. Wykorzystanie odpadów organicznych do produkcji biowęgla umożliwia przywrócenie węgla do środowiska naturalnego bez konieczności składowania dużych objętości biomasy

<sup>1</sup> agnieszka.dudlo@polsl.pl, Politechniką Śląską, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Katedra Biotechnologii Środowiskowej.

<sup>2</sup> jolanta.turek-szytow@polsl.pl, Politechniką Śląską, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Katedra Biotechnologii Środowiskowej.

<sup>3</sup> justyna.michalska@polsl.pl, Politechniką Śląską, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Katedra Biotechnologii Środowiskowej.

<sup>4</sup> joanna.s.gorska@polsl.pl, Politechniką Śląską, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Katedra Biotechnologii Środowiskowej.

organicznej. Takie rozwiązanie przynosi korzyści zarówno ekonomiczne, jak i ekologiczne. W ostatnich latach zaobserwowano również, że wprowadzanie biowęgla do środowiska glebowego pozytywnie wpływa na zatrzymywanie węgla oraz azotu zwłaszcza w glebach, które są: (i) poddane intensywnym całorocznym uprawom, (ii) wzbogacane w nawozy o wysokiej zawartości azotu, (iii) narażone na wzrost temperatury otoczenia oraz (iv) nadmiernie nawadniane [14, 15]. Wykorzystanie biowęgla może stanowić skuteczną strategię zapobiegania pogarszaniu się jakości gruntów rolnych, pozwalającą na sprostanie wysokim wymaganiom dotyczącym ich samowystarczalności żywnościowej oraz przeciwdziałania efektowi cieplarnianemu [16, 17].

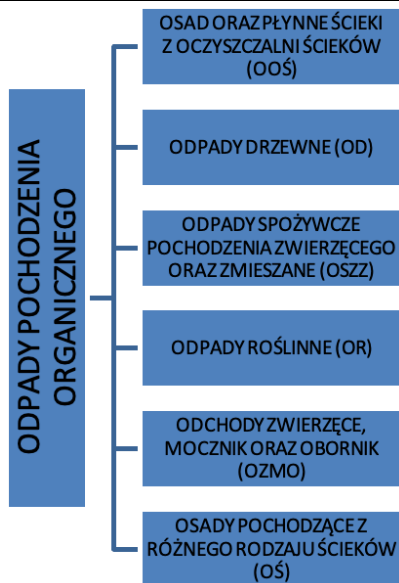
Niniejsza praca poświęcona jest usystematyzowaniu obecnego stanu wiedzy teoretycznej w zakresie waloryzacji odpadów organicznych do biowęgla oraz wielowymiarowego znaczenia tych produktów w gospodarce i ochronie środowiska. W pracy omówiono możliwości zastosowania biowęgla pozyskanych z różnego rodzaju biomasy. Przedyskutowano także potencjalne wady i zalety związane z wykorzystaniem tych materiałów w praktyce rolniczej i rekultywacji gleb.

## **2. Wytwarzanie odpadów organicznych na terenie Unii Europejskiej**

Nieuniknioną konsekwencją wzmożonej konsumpcji oraz związanej z nią intensyfikacji produkcji przemysłowej i gospodarczej jest obserwowany w ostatnich latach na całym świecie dynamiczny wzrost produkcji odpadów przemysłowych i komunalnych. W związku z koniecznością ograniczenia presji wywieranej przez człowieka na środowisko naturalne oraz sprostaną związaną z nią problemom, niezwykle ważne jest wdrożenie działań w zakresie zrównoważonego rozwoju gospodarczego i korzystania z zasobów naturalnych. W celu zmniejszenia ilości wytwarzanych odpadów oraz zwiększenia ich ilości poddawanej zagospodarowaniu Unia Europejska (UE) wprowadza wiele regulacji prawnych.

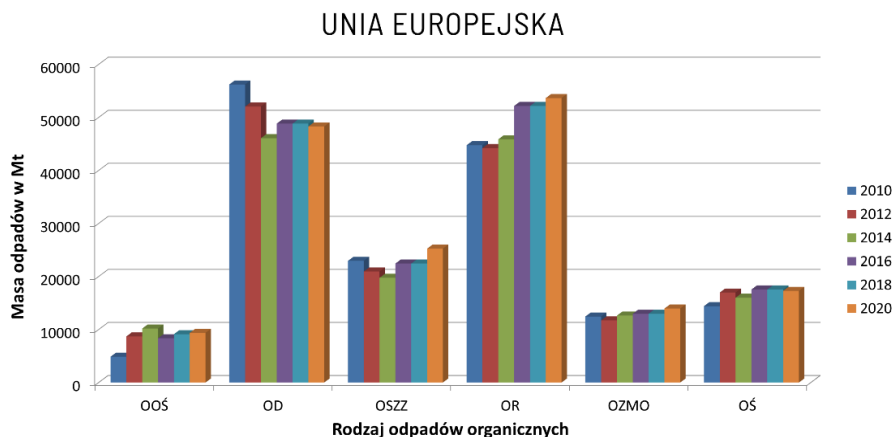
Zgodnie z danymi umieszczonymi w raporcie Głównego Urzędu Statystycznego z 2022 „Polska na drodze zrównoważonego rozwoju” od roku 2015 obserwuje się spadek ilości rejestrowanych odpadów produkowanych przez krajowy przemysł [18]. W ostatnich latach w Polsce odnotowuje się natomiast tendencję wzrostową w przypadku wytwarzania odpadów komunalnych, pochodzących głównie z gospodarstw domowych, usług komunalnych, handlu oraz małych biznesów. W 2021 roku na jednego mieszkańca Polski przypadało średnio 360 kg odpadów [18]. Wśród generowanych odpadów najwyższy udział stanowiły odpady zmieszane. Jednakże wraz z wprowadzonymi w 2016 roku w Polsce regulacjami prawnymi w zakresie gospodarki odpadami, ukierunkowanymi na ich selektywną zbiórkę, obserwuje się wzrost odbioru śmieci posegregowanych. Dzięki takim działaniom możliwe jest odzyskiwanie licznych materiałów pochodzących ze źródeł nieodnawialnych [18].

Wśród wytwarzanych na terenie UE odpadów obserwuje się niezwykle duży udział frakcji odpadów pochodzenia roślinnego oraz zwierzęcego, których produkcja, zgodnie z danymi Eurostatu, wzrosła między rokiem 2010 a 2020, odpowiednio z 15560 do 167740 Mt. Urząd statystyczny UE (Eurostat) wyszczególnia 6 grup odpadów pochodzenia organicznego (rys. 1).

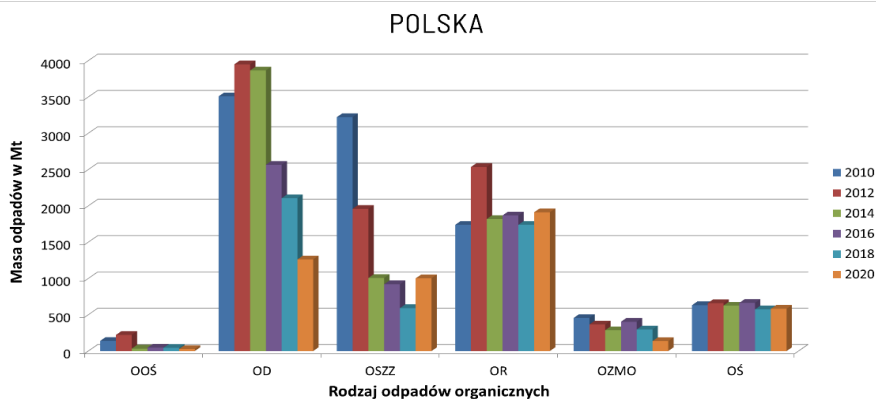


Rysunek 1. Klasyfikacja odpadów pochodzenia organicznego, opracowanie własne na podstawie danych Eurostatu [19]

Zgodnie z danymi statystycznymi Eurostatu, dotyczącymi ilości odpadów generowanych w 27 krajach członkowskich UE w latach 2010-2020, produkcja OOŚ, OR, OZMO, OŚ oraz OSZZ wzrosła w tym okresie, odpowiednio o 92, 20, 12, 20 i 10%. Do roku 2014 zaobserwowano z kolei spadek produkcji OD o 18%, (natomiast w kolejnych latach odnotowano nieznaczny wzrost wytwarzania tych odpadów (o 5%) (rys. 2). Dane statystyczne dotyczące ilości odpadów generowanych w Polsce w latach 2010-2020 wskazują na spadek produkcji odpadów: OOŚ (o 79%), OD (o 64%), OZMO (o 70%) i OŚ (o 16%) oraz fluktuacje w produkcji OSZZ i OR (rys. 3) [19].



Rysunek 2. Zestawienie danych dotyczących rodzaju i masy odpadów organicznych wytwarzanych na terenie 27 krajów UE w latach 2010 – 2020, opracowanie własne na podstawie [19]. OOŚ – osad oraz płynne ścieki z oczyszczalni ścieków, OD – odpady drzewne, OSZZ – odpady spożywcze pochodzenia zwierzęcego oraz odpady zmieszane, OR – odpady roślinne, OZMO – odchody zwierzęce, mocznik oraz obornik, OŚ – osady ściekowe



Rysunek 3. Zestawienie danych dotyczących rodzaju i masy odpadów organicznych wytwarzanych w Polsce w latach 2010 – 2020, opracowanie własne na podstawie [19]. OOŚ – osad oraz płynne ścieki z oczyszczalni ścieków, OD – odpady drzewne, OSZZ – odpady spożywcze pochodzenia zwierzęcego oraz odpady zmieszane, OR – odpady roślinne, OZMO – odchody zwierzęce, mocznik oraz obornik, OŚ – osady ściekowe

Ze względu na wysokie koszty związane z unieszkodliwianiem, zagospodarowaniem i likwidacją odpadów organicznych, konieczne staje się poszukiwanie bardziej ekonomicznych rozwiązań w zakresie utylizacji tych materiałów.

Wobec powyższego możliwość ponownego wykorzystania surowych lub poddanych obróbce odpadów organicznych powstałych w przemyśle rolno-spożywczym (np. ściółki z hodowli zwierząt gospodarskich), w oczyszczalniach ścieków oraz gospodarstwach domowych, a także odpadów zielonych w celach nawozowych wydaje się być niezwykle korzystnym rozwiązaniem problemów związanych z koniecznością utylizacji tego rodzaju odpadów [18]. Odpady organiczne są bowiem bardzo cennym źródłem wielu składników nawozowych, takich jak związki azotu czy fosforu oraz pierwiastków, między innymi sodu (Na), potasu (K), wapnia (Ca) oraz magnezu (Mg), które mogą uwalniać się do środowiska glebowego. Spośród wytwarzanych odpadów organicznych szczególnie istotne znaczenie dla gospodarki mają bioodpady. Stanowią bowiem tanie, a zarazem cenne źródło surowców odnawialnych odznaczających się wysokim potencjałem energetycznym, wobec czego mogą być wykorzystywane do produkcji energii [19]. Obiecującym rozwiązaniem ukierunkowanym na odzyskiwanie i przywracanie szerokiej gamy odpadów organicznych do ponownego obiegu w gospodarce jest ich termiczna waloryzacja do biowęgla. Ze względu na możliwość pozyskiwania biowęgla z wielu typów odpadów oraz różnorodne zastosowanie tych produktów w gospodarce i ochronie środowiska, technologia wytwarzania biowęgla stanowi pozytywnie rokującą strategię zarządzania odpadami zgodnie z modelem gospodarki obiegu zamkniętego oraz koncepcją *zero waste*.

### 3. Możliwości pozyskiwania biowęgla z substancji odpadowych

Biowęgle są substancjami stałymi o właściwościach zbliżonych do węgla drzewnego. Mogą być wytwarzane z różnego rodzaju biomasy odpadowej. Często są też traktowane jako produkt uboczny procesu pirolizy, podczas którego biomasa przekształcana jest między innymi w paliwo [20, 21]. Kluczową rolę dla zastosowania otrzymanego w wyniku pirolizy biowęgla odgrywa nie tylko rodzaj wykorzystanej do jego produkcji biomasy, ale także warunki samego procesu pirolizy. Dzięki zastosowaniu różnych temperatur w procesie pirolizy oraz wykorzystaniu jako substratów licznych surowców odpadowych

o zróżnicowanym składzie chemicznym możliwe jest otrzymanie biowęgla o odmiennych właściwościach, wynikających z różnego rozmiaru ich cząstek, porowatości, wielkości powierzchni właściwej, a także objętości, rozmiaru i rozkładu porów [22].

Na charakter oraz ilość uzyskiwanych biowęgla istotny wpływ ma także sposób oraz czas składowania biomasy użytej do ich produkcji [23]. Biowęgla zawierają w swoim składzie przede wszystkim takie pierwiastki jak węgiel (C), tlen (O) i azot (N). Istotną częścią biowęgla jest także popiół będący niepalnym składnikiem nieorganicznym. Dodatkowo chemiczna struktura powierzchni biowęgla jest mocno uzależniona od rodzaju surowca użytego do ich produkcji. Ważną rolę w tym względzie odgrywa także temperatura, czas oraz szybkość ogrzewania podczas procesu pirolizy. Zastosowanie zróżnicowanych warunków pirolizy prowadzi do uzyskania materiałów o zmiennych właściwościach hydrofobowych, hydrofilowych, kwasowych lub zasadowych [21]. Uważa się, że niska temperatura i wydłużony czas pirolizy (tzw. powolna piroliza) wpływają na wzrost wydajności produkcji biowęgla. Z kolei zastosowanie wysokiej temperatury konwersji biomasy do biowęgla sprzyja uzyskaniu materiału o rozwiniętej powierzchni właściwej, dużej porowatości, wysokiej zawartości węgla i popiołu, podwyższonym pH, a także obniżonym stosunku O/C i niskiej zawartości substancji lotnych [24]. Dane literaturowe wskazują na możliwości wykorzystania do produkcji biowęgla szerokiej gamy materiałów bioodpadowych. Biowęgla mogą być pozyskiwane między innymi z:

- odpadów leśnych [25];
- biomasy rolniczej (np. rzepaku, słonecznika, kolb kukurydzy) [25];
- osadów ściekowych [26];
- organicznej frakcji odpadów komunalnych [27, 28];
- pozostałości z przetwórstwa rolno-spożywczego (np. owies pofermentacyjny, łuski ryżowe, skorupki orzechów lub kokosu) [27, 28];
- obornika pochodzącego z hodowli zwierząt np. krów i drobiu [29-31];
- przekompostowanej frakcji odpadów komunalnych [22].

W tabeli 1 zestawiono skład oraz właściwości biowęgla otrzymanych z biomasy różnego typu. Powszechnie uważa się, że biowęgla pozyskane z biomasy odpadowej odznaczają się neutralnym lub lekko zasadowym odczynem (tab. 1), co niewątpliwie stanowi ich zaletę, ponieważ jako dodatki do gleby mogą w ten sposób podwyższać pH w glebach kwaśnych. W zależności od warunków prowadzonego procesu pirolizy zawartość węgla w uzyskiwanych biowęglach najczęściej waha się między 30% a 90%. Przykładowo zawartość węgla w biowęglu pochodzącym ze słomy ryżowej wynosi 18,5%, podczas gdy w biowęglu pochodzącym z odpadów zielonych udział tego pierwiastka stanowi aż 77,5%. Dane literaturowe wskazują również na większą zawartość procentową azotu w biowęglach wytworzonych z obornika, odpadów żywnościowych i osadu ściekowego (2,1-3,82%), w porównaniu do odpadów drzewnych i roślinnych (0,26-2,4%) (tab. 1).

Tabela 1. Porównanie składu oraz właściwości biowęgla pochodzących z różnego rodzaju biomas

Rodzaj biomasy (temperatura procesu pirolizy)	pH	SSA (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	Literatura
obornik krowi (450°C)	7,1	11,2	48,1	1,5	b.d.	b.d.	33,4	[29]
słoma ryżowa	b.d.	72,1	18,5	0,7	0,7	b.d.	b.d.	[32]

*Pozyskiwanie biowęgla z różnych organicznych materiałów odpadowych  
oraz ich zastosowanie w rekultywacji gleb*

osad ściekowy (500°C)	7,2	5,4	27,1	b.d.	3,4	4,6	b.d.	[26]
osad ściekowy (500-550°C)	7,2	5,5	28,0	b.d.	2,6	5,3	b.d.	[33]
obornik kurzy (550°C)	8,8	7,3	51,7	2,3	2,1	0,1	b.d.	[30]
odpady zielone (550°C)	7,7	6,87	77,5	2,6	0,3	0,0	b.d.	[30]
obornik ze ściółki dla drobiu (300°C)	8,1	b.d.	47,2	4,6	3,8	b.d.	25,4	[31]
obornik świński (300°C)	7,2	b.d.	38,3	4,1	3,2	b.d.	17,6	[31]
odpady z drewna konstrukcyjnego (300°C)	7,5	b.d.	70,6	4,6	0,3	b.d.	22,0	[31]
łuski ryżu (500°C)	b.d.	b.d.	37,7	1,8	0,3	b.d.	9,3	[27]
trociny z wiązu (500°C)	b.d.	b.d.	68,0	3,8	0,4	b.d.	15,9	[27]
drewno brzozy (380°C)	b.d.	612,0	77,3	4,8	2,4	b.d.	7,3	[28]
łuski słonecznika (750°C)	b.d.	353,0	73,5	3,4	2,2	b.d.	10,0	[28]
łuski ryżu (750°C)	b.d.	198,0	70,4	3,0	2,1	b.d.	11,8	[28]
igły sosnowe (100°C)	b.d.	0,7	50,9	6,2	0,7	b.d.	b.d.	[13]
igły sosnowe (300°C)	b.d.	19,9	68,9	4,3	1,1	b.d.	b.d.	[13]
igły sosnowe (400°C)	b.d.	112,4	77,9	3,0	1,2	b.d.	b.d.	[13]
igły sosnowe (700°C)	b.d.	490,8	86,5	1,3	1,1	b.d.	b.d.	[13]
łuski ryżu (300°C)	7,5	20,6	b.d.	0,1	b.d.	b.d.	b.d.	[34]
wytłoczyny z winogron (300°C)	10,8	46,6	b.d.	1,6	b.d.	b.d.	b.d.	[34]
odpady żywnościowe (600°C)	b.d.	b.d.	47,7	6,8	3,0	0,3	35,2	[35]

Skróty: SSA – powierzchnia właściwa (ang. Specific Surface area), b.d. – brak danych.

Dzięki zastosowaniu procesu pirolizy do utylizacji odpadów organicznych możliwe jest ich bardziej efektywne, ekonomiczne i bezpieczne zagospodarowanie. Ze względu na ich powszechną dostępność oraz niskie koszty związane z ich pozyskaniem, odpady biodegradowalne stanowią bardzo dobry surowiec do procesu pirolizy, podczas którego produkowane są nie tylko biowęgle i biooleje, ale także energia w postaci syngazu. Wykorzystanie tej metody pozwala na redukcję objętości i masy odpadów, a dodatkowo prowadzi do eliminacji drobnoustrojów patogennych występujących w niektórych odpadach, np. oborniku zwierzęcym i osadach ściekowych [22]. Mimo, iż termiczna waloryzacja odpadów organicznych prowadzi do uzyskania produktów o szerokim spektrum zastosowań, niebagatelne znaczenie dla tego procesu ma także jego koszt. Aby produkcja biowęgla była ekonomicznie opłacalna dochody uzyskane ze sprzedaży tego produktu muszą zrównoważyć wydatki związane z pozyskaniem, transportem i przechowywaniem biomasy, a także koszty procesu pirolizy i zużytej w tym celu energii [36]. Według Bugge i in. [37] wykorzystanie do produkcji biowęgla tańszych surowców może zwiększyć marżę netto przedsiębiorstwa zajmującego się pozyskaniem tego materiału. Przykładowo Shukla i in. [38] w swoich badaniach wykorzystali do otrzymania biowęgla biomasę z łusek ryżowych (proces pirolizy wspomagany mikrofalami w temp. 600°C),

które w rejonie Indii stanowią bioodpad przemysłu ryżowego, wobec czego koszt pozyskania biowęgla był niski. Ze względu na swoje właściwości otrzymany biowęgiel posłużył do odzyskiwania ze ścieków cennych z rolniczego punktu widzenia azotanów (65% efektywność adsorpcji) i fosforanów (75% efektywność adsorpcji). Według autorów, wzbogacony w ten sposób w składniki odżywcze biowęgiel odznaczał się obiecującym potencjałem plonotwórczym, a 1 kg tego materiału znacznie poprawił jakość gleby i dostarczył do gleby 68 mg fosforanów oraz 220 mg azotanów [38]. Pomimo dostępnych w literaturze opracowań na temat wykorzystania odpadów organicznych do produkcji biowęgla, obecnie brak konkretnych danych dotyczących ekonomicznej opłacalności tej strategii [36]. Analizy przedstawione przez Oni i in. [36] wskazały jednak, że niezależnie od rodzaju biomasy zastosowanej do produkcji biowęgla (łuski ryżowe, zrębki drzewne, kora drzewna, odpady z produkcji oleju palmowego, oborniki), korzyści ekonomiczne wynikające z wykorzystania tych materiałów w rekultywacji gleby na ogół przewyższały koszty związane z ich produkcją. Przeprowadzone do tej pory analizy LCA (*Life Cycle Assessment*), mające na celu ocenę potencjalnego wpływu produkcji biowęgla na środowisko wykazały, że istotny wpływ na ich wynik ma rodzaj surowca wykorzystanego do produkcji biowęgla, a także rodzaj pirolizy i temperatura tego procesu [39]. Przykładowo Hamedani i in. [40] porównywali wpływ na środowisko glebowe biowęgla wyprodukowanego z biomasy wiórów wierzbowych i obornika świńskiego. Wyniki przeprowadzonych badań wskazały, że produkcja biowęgla z wierzby jest bardziej korzystna dla środowiska naturalnego niż wytwarzanie tego materiału z obornika świńskiego, m.in. ze względu na wyższy potencjał sekwestracji węgla w glebie wykazywany przez biowęgiel wierzbowy. W innych badaniach, Brassard i in. [41] stwierdzili natomiast, że parametry operacyjne konwersji termicznej biomasy prosa różgowatego do biowęgla, a zwłaszcza wysoka temperatura procesu, wpłynęły na zwiększenie emisji gazów cieplarnianych do środowiska [41].

#### 4. Wykorzystanie biowęgla w ochronie środowiska

Wraz z rozwojem przemysłu oraz wysoce konsumpcyjnym stylem życia współczesnego społeczeństwa zwiększa się ryzyko ocieplania klimatu, z powodu wzrostu produkcji i uwalniania do atmosfery CO<sub>2</sub>. Problem ten wymusza konieczność poszukiwania rozwiązań mających na celu zrównoważenie występowania węgla w atmosferze między innymi poprzez wychwytywanie i magazynowanie go w postaci stabilnej w glebie [22, 42]. Dogłębne zastosowanie biowęgla pozwala na długookresowe magazynowanie węgla w glebie w formie stabilnej. Dzięki takim procedurom możliwe jest znaczne zwiększenie sekwestracji węgla [11]. W literaturze opisane są możliwości modyfikowania biomasy wykorzystywanej do produkcji biowęgla, między innymi, po przez dodawanie niskich dawek potasu, wspomagających wzrost potencjału sekwestracji CO<sub>2</sub> atmosferycznego w glebie nawet o 45% [12]. W ostatnich latach w zakresie ochrony środowiska podejmuje się coraz więcej starań zmierzających do zoptymalizowania gospodarowania odpadami i ograniczenia efektu cieplarnianego. Przede wszystkim prowadzone są badania związane z oceną wpływu wprowadzania biowęgla otrzymywanych z różnych materiałów bioodpadowych do gleby na zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych do atmosfery. Wyniki badań przeprowadzonych przez Kuboń i in. [43] wskazały na znaczny potencjał biowęgla pochodzącego z łusek słonecznika i zrębków drzewnych w zakresie redukcji emisji gazów cieplarnianych podczas uprawy soi (*Glicine max* L). Jak wykazano łączne zastosowanie biowęgla i nawozu wieloskładnikowego zawierającego azot (N) fosfor (P)

oraz potas (K) (NPK) w produkcji rolniczej spowodowało zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych o 25% w stosunku do produkcji soi prowadzonej bez udziału tych materiałów (kontrola z NPK). Jednocześnie autorzy tej pracy zaobserwowali 100% wzrost plonowania przy odpowiednio dobranej dawce biowęgla, w porównaniu do próbek kontrolnych [43]. Zgodnie z wytycznymi Komisji Europejskiej do roku 2030 kraje członkowskie są zobowiązane do ograniczenia emisji CO<sub>2</sub> do co najmniej 55%, w porównaniu z jego poziomem z 1990 roku [44]. Dlatego tak ważne dla środowiska naturalnego oraz gospodarki krajów UE jest pochłanianie CO<sub>2</sub> oraz zatrzymywanie go w glebie. Zastosowanie gospodarki o obiegu zamkniętym jest bardzo istotne z punktu widzenia osiągnięcia zrównoważonego gospodarowania zasobami naturalnymi. Obecnie niemal wszystkie odpady pochodzenia biologicznego można przetworzyć i ponownie wykorzystać, co pozwala na osiągnięcie ekologicznego systemu okrężnego, który ma pozytywny wpływ na środowisko oraz postępujące zmiany klimatyczne [45, 46]. Biowęgle dzięki swoim cennym właściwościom mogą stanowić również dobre rozwiązanie w zakresie tworzenia Zielonej Infrastruktury (ZI). ZI to połączenie sieci zieleni miejskiej z lokalnym zagospodarowaniem wód opadowych. W środowisku miejskim łączy ona rozwiązania technologiczne z naturalnymi, sprzyjając optymalnemu wykorzystaniu elementów środowiska przyrodniczego i zapewniając wzrost jego oporności na antropopresję. Bardzo ważnym czynnikiem decydującym o uzyskaniu zdrowego wzrostu oraz odporności zieleni miejskiej jest dobór odpowiednich podłoży wspomagających rozwój korzeni. Podłoża takie powinny być nie tylko przyjazne dla środowiska naturalnego, ale także charakteryzować się optymalną porowatością, pozwalającą na zatrzymywanie w nich wody [46, 47]. Z założenia ZI ma prowadzić do obniżenia temperatury w budynkach w okresie letnim (zielone dachy i zielone ściany), a w konsekwencji zmniejszyć zapotrzebowanie na energię konieczną do chłodzenia budynków, poprawiając tym samym mikroklimat w mieście oraz zmniejszając efekt miejskiej wyspy ciepła [48]. Dodatek biowęgla do podłoży wykorzystywanych podczas tworzenia zielonych parkingów, dachów czy ścian może być również bardzo dobrym rozwiązaniem służącym zwiększeniu efektywności technologii ZI. Zagospodarowana w ten sposób biomasa organiczna nie tylko wspiera tworzenie zielonych miast, ale także przyczynia się do zwiększenia sekwestracji węgla w środowisku. Zadaniem ZI jest również wychwytywanie wody z opadów deszczu i ograniczanie jej spływu do kanalizacji [49]. Zastosowanie biowęgla w procesie tworzenia ZI może wspomagać rozwój wykorzystywanych w tej strategii roślin, dzięki uwalnianiu do podłoża zawartych w tych materiałach istotnych składników odżywczych takich jak N, P i K. Takie rozwiązanie pozwoli na wdrożenie połączenia technologii ZI z ideą *waste to product*, która dąży do tego, aby wytwarzane bioodpady mogły zostać ponownie wykorzystane jako przydatne produkty [50]. Obiecującym rozwiązaniem w zakresie ochrony środowiska wydaje się być także zastosowanie biowęgla jako dodatków do podłoży stanowiących nawierzchnię zielonych parkingów, gdzie mogą one zredukować przez adsorpcję poziom zanieczyszczeń komunikacyjnych takich jak benzyna czy oleje [51].

## **5. Biowęgle jako obiecujący dodatek do gleby**

### **5.1. Poprawa jakości gleby**

Wykorzystywanie pozytywnych właściwości biowęgla w celu poprawy jakości gleby od lat sprzyja ich stosowaniu jako cennego dodatku do tego środowiska. Plemiona z dorzecza Amazonii jako pierwsze rozpoczęły wykorzystywanie w technice rolniczej



tw. metody *slash and char*. Powstający w wyniku tej praktyki z biomasy drzewnej biowęgiel był mieszany bezpośrednio z glebą, którą następnie wykorzystywano do uprawy roślin [52-54]. Biowęgle jako substancje bogate w węgiel są stosowane jako dodatki do gleby w celu poprawy jej jakości oraz rekultywacji terenów zdegradowanych. Wprowadzanie biowęgli do gleby powoduje zmiany zarówno jej właściwości fizycznych i chemicznych, jak również biologicznych (między innymi zmieniona zostaje aktywność drobnoustrojów glebowych, co powoduje zmiany w dostępności związków odżywczych w tym środowisku) [17]. Mając na uwadze wpływ biowęgli na zwiększanie w glebie puli składników odżywczych pobieranych przez rośliny, materiały te mogą być niezwykle cennym surowcem dla zrównoważonego rolnictwa [34]. Potwierdzone korzyści wynikające z zastosowania biowęgli do wspomagania środowiska glebowego obejmują między innymi:

- poprawienie plonowania roślin [55];
- zwiększenie zawartości substancji organicznej w glebie [56];
- poprawienie zdolności zatrzymywania wody w glebie [57, 58];
- zwiększenie pH gleby [58];
- lepsze napowietrzanie gleby [17, 34, 59-61];
- zwiększenie stopnia nasycenia podłoża zasadami [17, 34, 59-61];
- zatrzymywanie oraz wzrost dostępności składników odżywczych w glebie [17, 34, 59-61];
- ograniczenie zapotrzebowania gleby na nawozy [17, 34, 59-61];
- zmniejszenie wypłukiwania z niej składników odżywczych [17, 34, 59-61];
- redukcję rozwoju fitopatogenów [36].

Udowodniono, że dodanie do gleby biowęgla uzyskanego z biomasy łupin orzechów zmniejsza wypłukiwanie P, Ca, Mg i Zn w porównaniu do gleby niewzbogaconej tym materiałem (kontrolnej) [58]. W innych badaniach stwierdzono natomiast, że wprowadzenie do gleby piaszczysto-gliniastej biowęgla pozyskanego z bambusa w ciągu 70 dni przyczyniło się do zmniejszenia wypłukiwania azotu amonowego o 15% [62]. Za niebywałą zaletę biowęgli można również uznać fakt, iż materiały te zawierają w swoim składzie różne korzystne makro- oraz mikroelementy, takie jak N, P, K i Ca, które mogą być z powodzeniem wykorzystywane przez rośliny [53]. Dodatkowo liczne badania przeprowadzone na różnych glebach donoszą, że uwalnianie fosforu z biowęgla zwiększa dostępność tego pierwiastka dla roślin [64-67]. Ponieważ biowęgle mogą stanowić obiecujący rezerwuár fosforu, coraz częściej rozpatruje się możliwość zastosowania ich jako zamienników nawozów fosforanowych. Strategia ta wydaje się niezwykle istotna z perspektywy ograniczenia wykorzystania do produkcji preparatów fosforanowych z surowców nieodnawialnych. Analizy przeprowadzone przez Jeffery i in. [68] wykazały, że wprowadzenie biowęgla pozyskanego ze ściółki z hodowli drobiu do gleby kwaśnej i neutralnej znacząco wpłynęło na plonowanie rzodkwi. Z kolei Schutz i Glaser [69] zaobserwowali, że biowęgiel wspomagał działanie nawozu mineralnego oraz kompostu, zwiększając wzrost owsa zwyczajnego w glebie zdegradowanej, odpowiednio względem kontroli o 13,5 oraz 25 cm.

Nieodzownym składnikiem gleby jest materia organiczna (MO), której zawartość wpływa na jakość oraz właściwości gleby takie jak struktura, buforowość czy pojemność sorpcyjna. W ostatnich latach na całym świecie obserwuje się jednak poważne obniżenie

zawartości MO w glebie, będące skutkiem zmian klimatycznych i działalności antropogenicznej, zwłaszcza rolniczej związanej między innymi z wprowadzaniem do gleby znacznych ilości nawozów mineralnych i środków chemicznych (np. pestycydów), uprawą roślin obniżających poziom MO w glebie (w tym roślin okopowych, warzyw korzeniowych, kukurydzy, etc.) i niszczeniem struktury gleby w wyniku użycia ciężkiego sprzętu rolniczego oraz przemysłowej, powodującej zanieczyszczenie gleby. W efekcie ubożenia gleby w MO dochodzi do stopniowej degradacji tego środowiska i utraty jego funkcjonalności [70-72]. W obliczu powyższego problemu możliwość wytwarzania biowęgla z bioodpadów, które mogą być następnie wykorzystane do poprawy jakości gleby, jawi się jako niezwykle obiecująca strategia ochrony środowiska naturalnego.

## **5.2. Rekultywacja gleby**

Biowęgla ze względu na swoją porowatą strukturę oraz bogactwo grup funkcyjnych występujących na ich powierzchni, takich jak karboksylowe, hydroksylowe, fenolowe oraz karbonylowe, odznaczają się bardzo dobrą zdolnością do wiązania szerokiej gamy zarówno organicznych, jak i nieorganicznych związków [72]. Aplikacja biowęgla do gleby pozwala na unieruchomienie, a następnie usunięcie zanieczyszczeń organicznych, w tym antybiotyków, pestycydów i WWA oraz związków nieorganicznych jakimi są sole metali ciężkich (Cu, Zn, Cd, Cr, Pb, Ni, itp.) (tab. 2) [61, 73-75]. Jony metali są silnie adsorbowane w określonych miejscach aktywnych na powierzchni biowęgla, głównie zawierających fenolowe oraz karboksylowe grupy funkcyjne [74]. Zgodnie z aktualnymi badaniami stabilizacja metali ciężkich w glebie oraz zmniejszanie ich biodostępności poprzez zwiększoną sorpcję może opierać się na oddziaływaniach elektrostatycznych, wymianie jonowej, kompleksowaniu powierzchniowym i chemicznym wytrącaniu [76-78]. Dodatek biowęgla do gleby odpowiada za wzrost ładunków ujemnych na powierzchni cząstek gleby, powodując wzrost pojemności wymiany kationów, co wzmacnia przyciąganie elektrostatyczne między kationami metali a glebą. Z kolei wzrost pH gleby spowodowany obecnością w niej biowęgla odpowiedzialny jest za wytrącanie się kationów metali [76, 77]. Z danych literaturowych wynika, że mechanizm usuwania zanieczyszczeń organicznych w glebie z użyciem biowęgla polega na ich adsorpcji na powierzchni tego materiału. Mechanizm adsorpcji związany jest przede wszystkim z oddziaływaniami powierzchniowymi prowadzącymi do adhezji zanieczyszczeń na powierzchni biowęgla, jak i w jego mikroporach [79, 80].

Tabela 2. Usuwanie zanieczyszczeń z gleby przez zastosowanie biowęgla pochodzących z biomasy odpadowej

Zanieczyszczenia	Rodzaj biowęgla (temperatura pirolizy)	Efekt	Literatura
atrazyna	obornik krowi (450°C)	sorpcja	[29]
ołów	obornik krowi (450°C)	immobilizacja przez tworzenie hydroksypiromorfitu	[29]
chloropiryfosi karbofuran	zrębki eukaliptusa kamaldulskiego (450°C i 800°C)	adsorpcja dzięki dużej powierzchni oraz nanoporowatości	[81]
pentachlorofenol	słoma ryżowa (600°C)	adsorpcja dzięki dużej powierzchni oraz mikroporowatości	[82]
ołów	słoma ryżowa (300°C)	nielekrostatyczna sorpcja	[83]

wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne	osad ściekowy(500°C)	zmniejszenie dostępności	[26]
arsen, kadm, chrom, kobalt, miedź, nikiel, ołów i cynk	osad ściekowy (500-550°C)	immobilizacja arsenu, chromu, kobaltu, niklu oraz ołowiu ze względu na podwyższenie pH gleby, mobilizacja miedzi, cynku oraz kadmu poprzez dużą dostępność biowęglu	[33]
kadm, miedź i ołów	obornik kurzy oraz odpady zielone (550°C)	immobilizacja poprzez wydzielanie z fazy wymiennej do mniej biodostępnej fazy związanej z frakcjami organicznymi	[30]
miedź	obornik ze ściółki brojlerów (700°C)	wymiana kationowa, interakcje elektrostatyczne, sorpcja na popiele mineralnym, kompleksowanie przez grupy funkcyjne występujące na powierzchni	[84]
ołów, miedź, cynk i antymon	obornik ze ściółki brojlerów (350°C i 600°C)	stabilizacja ołowiu, cynku oraz miedzi, obserwowana desorpcja antymonu	[85]
nikiel, miedź, ołów i kadm	łuski nasion bawełny (200-800°C)	grupy funkcyjne występujące na powierzchni biowęglu oddziałują na sekwestrację metali	[86]
żelazo i mangan	obornik ze ściółki dla drobiu (300°C)	zmniejszenie dostępności	[31]
żelazo i mangan	obornik świński (300°C)	zmniejszenie dostępności	[31]
żelazo i mangan	odpady z drewna konstrukcyjnego (300°C)	zmniejszenie dostępności	[31]
glin oraz ołów	łuski ryżu oraz trociny z wiązu (500°C)	zmniejszenie dostępności	[27]
ołów, miedź oraz cynk	drewno brzozy (380°C), łuski słonecznika (750°C), łuski ryżu (750°C)	zmniejszenie dostępności przez adsorpcję	[28]
wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)	igły sosnowe (100°C, 300°C, 400°C, 700°C)	sorpcja WWA, zmniejszenie dostępności dla roślin	[13]

## 6. Zagrożenia związane z wprowadzeniem biowęglu do gleb

Dane literaturowe wskazują, że biowęgle mogą być stosowane do poprawy funkcjonalności różnego rodzaju gleb i podłoży wykorzystywanych do uprawy roślin (np. gruntów ornych, gleb leśnych, gleb o różnym pH, gleb zanieczyszczonych, podłoży w szklarniach i szkółkach leśnych, etc.) Istotnym z punktu widzenia efektywnego działania tych materiałów w glebie wydaje się być identyfikacja czynników ograniczających ich produktywność w danym środowisku [24]. Ocena możliwości bezpiecznego zastosowania biowęglu w glebie powinna zatem obejmować (i) określenie obecności substancji o charakterze potencjalnie toksycznym w tym produkcji, (ii) ocenę jego wpływu na właściwości fizykochemiczne i biologiczne gleby, a także (iii) analizę jego interakcji z innymi substancjami wprowadzanymi do gleby, np. nawozami [24]. Liczne doniesienia naukowe potwierdzają, że biowęgle wyprodukowane z odpadów organicznych mogą być źródłem różnych zanieczyszczeń organicznych (w tym wielopierścieniowych węglowodorów

aromatycznych (WWA), lotnych związków organicznych (LZO) i dioksyn) oraz metali ciężkich (miedzy innymi Cu, Zn, Pb, Cd, As, Ni, Cr, Mn i Hg) obecnych w biomasie zastosowanej do ich produkcji (np. w osadach ściekowych) lub powstających w trakcie jej konwersji termicznej do biowęgla. Obecne w biowęglach zanieczyszczenia mogą przedostawać się do gleby, wywierając negatywny wpływ na żyjące w niej organizmy [24]. Przykładowo Andrés i in. [87] stwierdzili, że wprowadzenie na 1 ha gleby gliniastej 5 ton biowęgla, pozyskanego z kolb kukurydzy w wyniku powolnej pirolizy (450-500°C), w ciągu dwóch lat doprowadziło do redukcji biomasy mikroorganizmów w glebie o 38%, czemu towarzyszył spadek mineralizacji węgla organicznego w tym środowisku. Z badań przeprowadzonych przez Dvořáčková i in. [88] oraz Gong i in. [89] wynika natomiast, że istotny wpływ na oddziaływanie biowęgla w glebie ma dawka tego produktu. Jak wykazano, zwiększenie dawki biowęgla, otrzymanego wskutek pirolizy zrębek drewnianych w temperaturze 500°C, z 15 do 45 t/ha gleby kwaśnej skutkowało obniżeniem aktywności enzymatycznej dehydrogenaz o 59,5% w stosunku do gleby, do której nie wprowadzono tego produktu (kontrola) [88]. Autorzy tej pracy stwierdzili ponadto, że wzrost dawki biowęgla przyczynił się także do zmniejszenia plonowania rzepaku o 59,4% w porównaniu z glebą kontrolną. Z kolei Gong i in. [89] wykazali, że użycie niskich dawek biowęgla pozyskanego w wyniku termicznej konwersji odpadów herbacianych (100 mg/kg) może wspomagać skuteczność fitoremediacji i łagodzić toksyczność indukowaną przez obecność Cd w środowisku, dzięki promowaniu wzrostu roślin i aktywności mikrobiologicznej oraz przeciwdziałaniu stresowi oksydacyjnemu. Pomimo powszechnie stwierdzonego korzystnego wpływu biowęgla na właściwości gleby, niektórzy autorzy sugerują, że materiały te mogą zwiększać zasolenie tego środowiska przy dłuższym stosowaniu, w wyniku wymywania zawartych w nich soli metali. Zawartość tych substancji w biowęglach jest na ogół uwarunkowana rodzajem surowca użytego do jego produkcji i może wynosić od 0,4 do 88% [24]. Z danych literaturowych wynika, że nie tylko skład samego biowęgla, ale również wynikające z niego właściwości fizykochemiczne mogą wpływać na pogorszenie jakości gleby i zmianę panujących w niej warunków [24]. Ze względu na obecność w ich składzie tlenków, wodorotlenków i węglanów metali alkalicznych, biowęgle mogą powodować wzrost pH w glebach kwaśnych. Z kolei w glebach zasadowych utlenianie biowęgla może prowadzić do obniżenia pH tego środowiska [90]. Znaczący wzrost pH gleb (szczególnie tych, odznaczających się niską buforowością), obserwowany przez licznych autorów po wprowadzeniu do nich biowęgla alkalicznych może być przyczyną ograniczenia dostępności składników odżywczych dla roślin [24]. Przykładowo, Novak i in. [91] odnotowali negatywny wpływ biowęgla wykazującego pH powyżej 10 i pozyskanego w wyniku pirolizy obornika ze ściółki drobiowej (przeprowadzonej w temperaturze 700°C) na żyzność gleby kwasowej, spowodowany gwałtownym wzrostem pH tego środowiska z 5,6 do 9,0. Wzrost pH gleb kwaśnych spowodowany obecnością w nich biowęgla alkalicznych może pośrednio oddziaływać na obecne w nich mikroorganizmy, promując rozwój i ograniczając liczebność grzybów w tym środowisku [24]. W niektórych glebach dodatek biowęgla może także promować wzrost liczebności mikroorganizmów patogennych z rodziny Sphingomonadaceae, kosztem spadku liczebności korzystnych dla środowiska glebowego bakterii z rodziny Solibacteraceae [92]. Gwałtowne zmiany pH w glebie mogą wpływać negatywnie na obecne w tym środowisku kręgowce. Liesch i in. [93] stwierdzili, że 100% śmiertelność kompostowca różowego, nastąpiła krótko po wprowadzeniu do gleby wysokiej dawki

(67,5 – 90 t/ha) biowęgła pozyskanego ze ściółki drobiowej i była spowodowana wysoką wrażliwością tego organizmu na zmiany pH. Liu i in. [94]. zaobserwowali natomiast, że wysoka zawartość biowęgła (60 t/ha) otrzymanego w wyniku waloryzacji termicznej słomy pszennej (w temperaturze 350 i 550°C) w glebie przyczyniła się do zmniejszenia liczebności protistów oraz korzystnych nicieni bakteriożernych i grzybożernych na rzecz nicieni roślinożernych. Zastosowanie biowęgła w glebie może także wpływać na efektywność innych preparatów chemicznych stosowanych do poprawy jej funkcjonalności. Przykładowo zdolność tych materiałów (zwłaszcza wytworzonych w temperaturze powyżej 500°C) do sorbowania pestycydów może znacząco ograniczać skuteczność ich działania względem szkodników [95]. Z badań przeprowadzonych przez Fuertes-Mendizábal i in. [96] wynika, że jednoczesne zastosowanie w glebie biowęgła pozyskanego z sosny i fosforanu 3,4-dimetylopirazolu stosowanego do hamowania nityfikacji i ograniczenia emisji N<sub>2</sub>O, ograniczało działanie zastosowanego inhibitora w wyniku jego adsorpcji na powierzchni biowęgła.

## **7. Podsumowanie**

Aktualny stan wiedzy dotyczący możliwości przekształcenia powszechnie powstających odpadów organicznych w biowęgłe, które następnie mogą zostać wykorzystane w ochronie środowiska, rolnictwie oraz rekultywacji zdegradowanych gleb, wskazuje na liczne korzyści ekologiczne, jak i ekonomiczne płynące z zastosowania biomasy organicznej do produkcji biowęgla. Otrzymane w ten sposób materiały odznaczają się bowiem szczególnie obiecującymi właściwościami z punktu widzenia ich aplikacji jako dodatków do gleb oraz innych podłoży służących do hodowli roślin. Biowęgłe mogą być niezwykle cennym surowcem dla zrównoważonego rolnictwa, gdzie mogą być wykorzystywane bezpośrednio, jako dodatek poprawiający właściwości gleby lub po wcześniejszym zaabsorbowaniu substancji odżywczych jako, dodatek nawozowy. Biowęgłe pozyskane z odpadów organicznych mogą być z powodzeniem włączone do strategii rozwoju Zielonych Miast, przyczyniając się w ten sposób do redukcji emisji gazów cieplarnianych. Ponadto materiały te mogą stanowić obiecujące rozwiązanie problemów związanych z zanieczyszczeniem środowiska. Dzięki niezwykle korzystnym właściwościom sorpcyjnym biowęgłe mogą bowiem stanowić efektywne sorbenty dla szerokiej gamy związków organicznych i nieorganicznych. Pomimo licznie odnotowanych w literaturze pozytywnych aspektów wynikających z zastosowania biowęgla w glebie, należy pamiętać, że wraz z ich wprowadzeniem do tego środowiska mogą być również uwalniane substancje wywierające niekorzystny wpływ na właściwości gleby, a także obecne w niej rośliny, mikroorganizmy oraz bezkręgowce. Ponadto dane literaturowe donoszą, że nie tylko skład biowęgła, ale także jego właściwości fizykochemiczne (np. pH), mogą przyczyniać się do pogorszenia produktywności i funkcjonalności gleby. Praktyczne zastosowanie biowęgla pozyskanych dzięki waloryzacji termicznej odpadów organicznych powinno być zatem poprzedzone szczegółowymi analizami ich składu i właściwości fizykochemicznych, a także wpływu tych produktów na środowisko.

## **Podziękowania**

Publikację sfinansowano w ramach projektu badawczego realizowanego na Politechnice Śląskiej w Katedrze Biotechnologii Środowiskowej o numerze 08/070/BK\_23/0024 (BK-253/RIE7/2023).

## Literatura

1. <https://www.worldbank.org/en/news/infographic/2018/09/20/what-a-waste-20-a-global-snapshot-of-solid-waste-management-to-2050> [data dostępu: 27.08.2023].
2. Boguta P., Cybulak M., Sokołowska Z., Zarzycki R., Kacprzak A., Kobyłecki R., *Quality and quantity of humic-like and fulvic-like acids entrapped in biochars The effect of various forestry feedstock and pyrolysis temperature of biochar*, Fuel, 333, 2023, 126405.
3. Poluszyńska J., Ślęzaka E., Wieczorek P.P., *Biowęgiel jako środek polepszający właściwości gleby*, Przemysł Chemiczny, 98, 2019, s. 1000-1007.
4. Lehmann J., Cowie A., Masiello C.A., Kammann C., Woolf D., Amonette J. E., Cayuela M.L., Camps-Arbestain M., Whitman T., *Biochar in climate change mitigation*, Nature Geoscience, 14, 2021, s. 883-892.
5. Qian K., Kumar A., Zhang H., Bellmer D., Huhnke R., *Recent advances in utilization of biochar*, Renewable Sustainable Energy Reviews, 42, 2015, s. 1055-1064.
6. Tan X.F., Liu S.B., Liu Y.G., Gu Y.L., Zeng G.M., Hu X.J., Wang X., Liu S.H., Jiang L.H., *Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: multiple applications in environmental protection and energy storage*, Bioresour. Technology, 227, 2017, s. 359-372.
7. Woolf D., Amonette J.E., Street-Perrott F.A., Lehmann J., Joseph S., *Sustainable biochar to mitigate global climate change*, Nature Communications, 1, 2010, s. 56.
8. Junga S., Parkb Y.K., Kwonc E.E., *Strategic use of biochar for CO2 capture and sequestration*, Journal of CO2 Utilization, 32, 2019, s. 128-139.
9. Ghorbani M., Asadi H., Abrishamkesh S., *Effects of rice husk biochar or selected soil properties and nitrate leaching in loamy sand and clay soil*, International Soil and Water Conservation Research, 7, 2019, s. 258-265.
10. Singh B.P., Cowie A.L., Smernik R.J., *Biochar carbon stability in a clayey soil as a function of feedstock and pyrolysis temperature*, Environmental Science & Technology, 46, 2012, s. 11770-11778.
11. Matovic D., *Biochar as a viable carbon sequestration option: Global and Canadian perspective*, Energy 36, 2011, s. 2011-2016.
12. Mašek O., Buss W., Brownsort P., Rovere M., Tagliaferro A., Zhao L., Cao X., Xu G., *Potassium doping increases biochar carbon sequestration potential by 45%, facilitating decoupling of carbon sequestration from soil improvement*, Scientific Reports, 9, 2019, s. 5514.
13. Chen B., Yuan M., *Enhanced sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by soil amended with biochar*, Journal of Solids Sediments, 11, 2011, s. 62-71.
14. Luan H., Gao W., Huang S., Tang J., Li M., Zhang H., Chen X., *Partial substitution of chemical fertilizer with organic amendments affects soil organic carbon composition and stability in a greenhouse vegetable production system*, Soil and Tillage Research, 191, 2019, s. 185-196.
15. Zhang J., Zhang X., Sun H., Wang C., Zhou S., *Carbon sequestration and nutrients improvement mediated by biochar in a 3 year vegetable rotation system*, Journal of Soils and Sediments, 22, 2022, s. 1385-1396.
16. Mandal S., Kunhikrishnan A., Bolan N., Wijesekara H., Naidu R., *Application of biochar produced from biowaste materials for environmental protection and sustainable agriculture production*, [w:] *Environmental Materials and Waste*, Elsevier, 2016, s. 73-89.
17. Hossain M., Bahar M., Sarkar B., Donne S., Ok Y., Palansooriya K., Kirkham M., Chowdhury S., Bolan N., *Biochar and its importance on nutrient dynamics in soil and plant*, Biochar, 2, 2020, s. 379-420.
18. <https://raportsdg.stat.gov.pl/Zanieczyszczenia.html> [data dostępu: 12.06.2023].
19. <https://ec.europa.eu/> [data dostępu: 12.06.2023].

20. Kwon G., Bhatnagar A., Wang H., Kwon E.E., Song H., *A review of recent advancements in utilization of biomass and industrial wastes into engineered biochar*, Journal of Hazardous Materials, 400, 2020, 123242.
21. Seow Y.X., Tan Y.H., Mubarak N.M., Kansedo J., Khalid M., Ibrahim M.L., Ghasemi M., *A review on biochar production from different biomass wastes by recent carbonization technologies and its sustainable applications*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 10, 2022, 107017.
22. Malińska K., *Biowęgiel odpowiedzią na aktualne problemy ochrony środowiska*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 4, 2012, s. 387-403.
23. Chew K.W., Chia S.R., Chia W.Y., Cheah W.Y., Munawaroth H.S.H., Ong W.-J., *Abatement of hazardous materials and biomass waste via pyrolysis and co-pyrolysis for environmental sustainability and circular economy*, Environmental Pollution, 278, 2021, 116836.
24. Brtnický M., Datta R., Holatko J., Bielska L., Gusiatin Z. M., Kucerik J., Hammerschmiedt T., Danish S., Radziemska M., Mravcova L., Fahad S., Kintl A., Sudoma M., Ahmed N., Pecina, V., *A critical review of the possible adverse effects of biochar in the soil environment*, Science of The Total Environment, 796, 2021, 148756.
25. Sánchez M.E., Lindao E., Margaleff D., Martínez O., Morán A., *Pyrolysis of agricultural residues from rape and sunflower: production and characterization of bio-fuels and biochar soil management*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 85, 2009, s. 142-144.
26. Khan S., Wang N., Reid B.J., Freddo A., Cai C., *Reduced bioaccumulation of PAHs by Lactuca sativa L. grown in contaminated soil amended with sewage sludge and sewage sludge derived biochar*, Environmental Pollution, 175, 2013, s. 64-68.
27. Wanga Y., Yina R., Liu R., *Characterization of biochar from fast pyrolysis and its effect on chemical properties of the tea garden soil*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 110, 2014, s. 375-381.
28. Burachevskaya M., Minkina T., Bauer T., Lobzenko I., Fedorenko A., Mazarji M., Sushkova S., Mandzhiev S., Nazarenko A., Butova V., Wong M.H., Rajput V.D. *Fabrication of biochar derived from diferent types of feedstocks as an eficient adsorbent for soil heavy metal removal*, Scientific Reports, 13, 2023, 2020.
29. Cao X., Ma L., Liang Y. Gao B., Harris W., *Simultaneous immobilization of lead and atrazine in contaminated soils using dairy-manure biochar*, Environ Sci Technology, 45, 2011, s. 4884-4889.
30. Park J.H, Choppala G., Bolan N.S., Chung J.W., Chuasavathi T., *Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals*, Plant Soil, 348, 2011, s. 439-451.
31. Rodriguez J.A., Filho J.F.L., Melo L.C.A., de Assis I.R., de Oliveira T.S., *Classifying the potential of biochars from agricultural and industrial waste for the recovery of Fe and Mn mining tailings*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 161, 2022, 105383.
32. Lehman J., *Terra preta Nova ehere to from here?*, [w:] Woods W.I., Teixeira W.G., Lehman J., Steiner C., Prins A.W. (red), *Amazonian Dark Earths: Wim Sombroek's Vision*, Springer, Berlin, 2009, s. 473-486.
33. Khan, S., Chao C., Waqas M., Arp P.H., Zhu Y., *Sewage Sludge Biochar Influence upon Rice (Oryza sativa L) Yield, Metal Bioaccumulation and Greenhouse Gas Emissions from Acidic Paddy Soil*, Environmental Scientific Technology, 47, 2013, s. 8624-8632.
34. Manolikaki I., Diamadopoulos E., *Ryegrass yield and nutrient status after biochar application in two Mediterranean soils*, Archive of Agronomy and Soil Science, 63, 2017, s. 1093-1107.
35. Selvam A., Ilamathi P., Udayakumar M., Murugesan K., Banu J., Khanna Y., Wong J., *Food waste properties. In: Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*, Elsevier, 2021, s. 11-41.

36. Babalola A.O., Olubukola O., Obembe O., *Significance of biochar application to the environment and economy*, Annals of Agricultural Sciences, 64, 2019, s. 222-236.
37. Bugge M.M., Hansen T., Klitkou A., *What Is the Bioeconomy? A Review of the Literature*, Sustainability, 8, 2016, 8070691.
38. Shukla N., Sahoo D., Remya N., *Biochar from microwave pyrolysis of rice husk for tertiary wastewater treatment and soil nourishment*, Journal of Cleaner Production, 235, 2019, s. 1073-1079.
39. Shaheen J., Fseha Y.H., Sizirici B., *Performance, life cycle assessment, and economic comparison between date palm waste biochar and activated carbon derived from woody biomass*, Heliyon, 8, 2022, e12388.
40. Hamedani R.S., Kuppens T., Malina R., Bocci E., Colantoni A., Villarini M., *Life cycle assessment and environmental valuation of biochar production: Two case studies in Belgium*, Energies, 12, 2019, 2166.
41. Brassard P., Godbout S., Pelletier F., Raghavan V., Palacios J.H., *Pyrolysis of switchgrass in an auger reactor for biochar production: a greenhouse gas and energy impacts assessment*, Biomass and Bioenergy, 116, 2018, s. 99-105.
42. Bis Z., *Biowęgiel – powrót do przeszłości, szansa dla przyszłości*, Czysta Energia 6, 2012, s. 28-31.
43. Kuboń M., Niemiec M., Klimek-Kopyra A., Gliniak M., Sikora J., Sadowska U., Latawiec A., Kobylecki R., Zarzycki R., Kacprzak A., Wichliński M., *Assessment of Greenhouse Gas Emissions in Soybean Cultivation Fertilized with Biochar from Various Utility Plants*, Agronomy, 11, 2021, 2224.
44. European Commission, *The European Green Deal*, 2019, Brussels, COM/2019/640 final, EUR-Lex – 52019DC0640- EN.
45. Rizos V., Tuokko K., Behrens A., *The Circular Economy: A Review of Definitions, Processes and Impacts*, Reserch Raport CEPS, 8, 2017.
46. Novotný M., Marković M., Raček J., Šipka M., Chorazy T., Tošić I., Hlavínek P., *The use of biochar made from biomass and biosolids as a substrate for green infrastructure: A review*, Sustainable Chemistry and Pharmacy, 32, 2023, 100999.
47. Wang J., Banzhaf E., *Towards a better understanding of Green Infrastructure: a critical review*, Ecological Indicators, 85, 2018, s. 758-772.
48. Santamouris M., *Cooling the cities – a review of reflective and green roof mitigation technologies to fight heat island and improve comfort in urban environments*, Solar Energy, 103, 2014, s. 682-703.
49. Li F., Liang X., Niyungeko C., Sun T., Liu F., *Effects of biochar amendments on soil phosphorus transformation in agricultural soils*, Advances in Agronomy, 158, 2019, s. 131-172.
50. Yang H., Ye S., Zeng Z., Zeng G., Tan X., Xiao R., Wang J., Song B., Du L., Qin M., Yang Y., Xu F., *Utilization of biochar for resource recovery from water: a review*, Chemical Engineering Journal, 397, 2020, 125502.
51. Schiffman L., Prues A., Gilkey K., Shuster W., *Realizing the opportunities of black carbon in urban soils: implications for water quality management with green infrastructure*, Science of the Total Environment, 644, 2018, s. 1027-1035.
52. Ahmad M., Rajapaksha A.U., Lim E.J., Zhang M., Bolan N., Mohan D., Vithanage M., Lee S.S., Ok Y.S., *Biocahr as sorbent for contaminant management in soil and water: A review*, Chemosphere, 99, 2014, s. 19-33.
53. Lehman J., *Terra Preta Nova – Where to from Here?*, [w:] Woods W.I., Teixeira W.G., Lehman J., Steiner C., Prins A.W. (red), *Amazonian Dark Earths: Wim Sombroek's Vision*, Springer, Berlin, 2009, s. 473-486.



54. Lehman J., Joseph S., *Biochar for environmental management: an introduction*, [w:] Lehman J., Joseph S (red), *Biochar for Environmental Management Science and Technology*, Earthcans, UK, 2009, s. 1-12.
55. Biederman L.A., Harpole W.S., *Biochar and its effects on plant productivity and nutrient cycling: a meta-analysis*, *Global Change Biology Bioenergy*, 5, 2013, s. 202-214.
56. Glaser B., Lehmann J., Zech W., *Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal: a review*, *Biology and Fertility of Soils*, 35, 2002, s. 219-230.
57. Atkinson C.J., Fitzgerald J.D., Hipp N.A., *Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review*, *Plant and Soil*, 337, 2010, s. 1-18.
58. Ghorbani M., Amirahmadi E., *Effect of rice husk Biochar (RHB) on some of chemical properties of an acidic soil and the absorption of some nutrient*, *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 22, 2018, s. 313-317.
59. Lehmann J., Da Silva J., Steiner C., Nehls T., Zech W., Glaser B., *Nutrient availability and leaching in an archae-ological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon Basin: fertilizer, manure and charcoal amendments*, *Plant and Soil*, 249, 2003, s. 343-357.
60. Laird D.A., *The charcoal vision: a win-win-win scenario for simultaneously producing bioenergy, permanently sequestering carbon, while improving soil and water quality*, *Agronomy Journal*, 100, 2008, s. 178-181.
61. Wang J., Shi L., Zhai L., Zhang H., Wang S., Zou J., Shen Z., Lian C., Chen Y., *Analysis of the long-term effectiveness of biochar immobilization remediation on heavy metal contaminated soil and the potential environmental factors weakening the remediation effect: A review*, *Ecotoxicology Environmental Safety*, 207, 2021, 111261.
62. Ding Y., Liu Y.X., Wu W.X., Shi D.Z., Yang M., Zhong Z.K., *Evaluation of biochar effects on nitrogen retention and leaching in multilayered soil columns*, *Water, Air, & Soil Pollution*, 213, 2010, s. 47-55.
63. Laird D., Fleming P., Wang B., Horton R., Karlen D., *Biochar impact on nutrient leaching from a Midwestern agricultural soil*, *Geoderma*, 158, 2010, s. 436-442.
64. Kloss S., Zehetner F., Wimmer B., Buecker J., Rempt F., Soja G., *Biochar application to temperate soils: effects on soilfertility and crop growth under greenhouse conditions*, *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 177, 2014, s. 3-15.
65. Smider B., Singh B., *Agronomic performance of a high ash biochar in two contrasting soils*, *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 191, 2014, s. 99-107.
66. Inal A., Gunes A., Sahin O., Taskin M.B., Kaya E.C., *Impacts of biochar and processed poultry manure, applied to alcalcareous soil, on the growth of bean and maize*, *Soil Use and Management*, 31, 2015, s. 106-113.
67. Vaccari F.P., Maienza A., Miglietta F., Baronti S., di Lonardo S., Giagnoni L., Lagomarsino A., Pozzi A., Pusceddu E., Ranieri R., *Biochar stimulates plant growth but not fruit yield of processing tomato in a fertile soil*, *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 207, 2015, s. 163-170.
68. Jeffery S., Verheijen F.G.A., van der Velde M., Bastos A.C., *A quantitative review of the effects of biochar application to soils on crop productivity using meta-analysis*, *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 144, 2011, s. 175-187.
69. Schulz H., Glaser B., *Effects of biochar compared to organic and inorganic fertilizers on soil quality and plant growth in a greenhouse experiment*, *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 175, 2012, s. 410-422.
70. Chowaniak M., Głab T., Klima K., Niemiec M., Zaleski T., Zuzek D., *Effect of tillage and crop management on runoff, soil erosion and organic carbon loss*, *Soil Use and Management*, 36, 2020, s. 581-593.

71. Niemiec M., Komorowska M., Mudryk K., Jewiarz M., Sikora J., Szelaż-Sikora A., Rozkosz A., *Evaluation of the Fertilizing Potential of Products Based on Torrefied Biomass and Valorized with Mineral Additives*, [w:] Wróbel R., Jewiarz, M., Szlęk A. (red.), *Renewable Energy Sources: Engineering, Technology, Innovation*, Springer Proceedings in Energy, Springer, 2020, s. 267-275.
72. Bielská L., Škulcová L., Neuwirthová N., Cornelissen G., Hale S.E., *Sorption, bioavailability and ecotoxic effects of hydrophobic organic compounds in biochar amended soils*, *Science of The Total Environment*, 624, 2018, s. 78-86.
73. Wang J., Wang S., *Preparation, modification and environmental application of biochar: a review*, *Journal of Cleaner Production*, 227, 2019, s. 1002-1022.
74. Nartey O., Zhao B., *Biochar preparation, characterization, and adsorptive capacity and its effect on bioavailability of contaminants: an overview*, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014, s. 1-12.
75. Yaashikaa P., Kumar P., Varjani S., Saravanan A., *A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy*, *Biotechnology Reports*, 28, 2020, e00570.
76. Peng X., Ye L., Wang C., Zhou H., Sun B., *Temperature- and duration-dependent rice straw-derived biochar: characteristics and its effects on soil properties of an Ultisol in southern China*, *Soil and Tillage Research* 112(2), 2011, s. 159-166.
77. Liu C., Li X., *Carbon storage and sequestration by urban forests in Shenyang, China*, *Urban Forestry & Urban Greening*, 11(2), 2012, s. 121-128.
78. Jiang T., Jiang J., Xu R., Li Z., *Adsorption of Pb(II) on variable charge soils amended with rice-straw derived biochar*, *Chemosphere*, 89(3), 2012, s. 249-256.
79. Kwon. S., Pignatello J., *Effect of natural organic substances on the surface and adsorptive properties of environmental black carbon (char): pseudo pore blockage by model lipid components and its implications for N<sub>2</sub> probed surface properties of natural sorbents*, *Environmental Science & Technology*, 39, 2005, s. 7932-7939.
80. Ennis C., Evans A., Islam M., Ralebitso-Senior T., Senior E., *Biochar: carbon sequestration, land remediation, and impacts on soil microbiology*, *Critical Reviews in Environmental Science Technology*, 42, 2012, s. 2311-2364.
81. Yu X.Y., Ying G.C., Kookana R.S., *Reduced plant uptake of pesticides with biochar additions to soil*, *Chemosphere*, 76, 2009, s. 665-671.
82. Lou L., Wu B., Wang L., Luo L., Xu W., Hou J., Xun B., Hu B., Chen Y., *Sorption and ecotoxicity of pentachlorophenol polluted sediment amended with rice straw derived biochar*, *Bioresource Technology*, 102, 2011, s. 4036-4041.
83. Jiang T., Jiang J., Xu R., Li Z., *Adsorption of Pb(II) on variable charge soils amended with rice-straw derived biochar*, *Chemosphere*, 89, 2012, s. 249-256.
84. Uchimiya M., Wartelle L.H.K., Klasson T., Fortier C.A., Lima I.M., *Influence of Pyrolysis Temperature on Biochar Property and Function as a Heavy Metal Sorbent in Soil*, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60, 2011, s. 5035-5044.
85. Uchimiya M., Bannon D.I., Wartelle L.H., Lima I.M., Klasson K.T., *Lead Retention by Broiler Litter Biochars in Small Arms Range Soil: Impact of Pyrolysis Temperature*, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60, 2012, s. 5035-5044.
86. Uchimiya M., Klasson K.T., Wartelle L.H., Lima I.M., *Influence of soil properties on heavy metal sequestration by biochar amendment: 2. Copper desorption isotherms*, *Chemosphere*, 82, 2011, s. 1438-1447.
87. Andrés P., Rosell-Melé A., Colomer-Ventura F., Deneff K., Cotrufo M.F., Riba M., Alcañiz J.M., *Belowground biota responses to maize biochar addition to the soil of a Mediterranean vineyard*, *Science of The Total Environment*, 660, 2019, s. 1522-1532.

88. Dvořáčková H, Dvořáček J., Záhora J., Šimečková J., *Biochar Alone Did Not Increase Microbial Activity in Soils from a Temperate Climate That Had Long-Term Acidity Stress*, Agriculture, 12, 2022, 941.
89. Gong X., Huang D., Liu Y., Zeng G., Chen S., Wang R., Xu P., Cheng M., Zhang Ch., Xue W., *Biochar facilitated the phytoremediation of cadmium contaminated sediments: Metal behaviour, plant toxicity, and microbial activity*, Science of The Total Environment, 666, 2019, s. 1126-1133.
90. Premalatha P., Bindu J. P., Nivetha E., Malarvizhi P., Manorama K., Parameswari E., Davamani V., *A review on biochar's effect on soil properties and crop growth*, Frontiers in Energy Research, 11, 2023.
91. Novak J., Cantrell K., Watts D., Busscher W., Johnson M.G., *Designing relevant biochars as soil amendments using lignocellulosic-based and manure-based feedstocks*, Journal of Soils and Sediments, 2014, 97743001.
92. Zhang M., Riaz M., Zhang L., El-desouki Z., Jiang C., *Biochar Induces Changes to Basic Soil Properties and Bacterial Communities of Different Soils to Varying Degrees at 25 mm Rainfall: More Effective on Acidic Soils*, Frontiers in Microbiology, 10, 2019.
93. Liesch A.M., Weyers S.L., Gaskin J.W., Das K.C., *Impact of the two different biochars on earthworm growth and survival*, Annals of Environmental Science, 4, 2010, s. 1-9.
94. Liu T., Yang L., Hu Z., Xue J., Lu Y., Chen X., Griffiths B.S., Whalen J.K., Liu M., *Biochar exerts negative effects on soil fauna across multiple trophic levels in a cultivated acidic soil*, Biology and Fertility of Soils, 56, 2020, s.597-606.
95. Gautam R.K., Tech M.G., Mishra R.K., Chaturvedi P., Awashthi M.K., Singh R.S., Giri BS., Pandey A., *Biochar for remediation of agrochemicals and synthetic organic dyes from environmental samples: A review*, Chemosphere, 272, 2021, 129917.
96. Fuertes-Mendizábal T., Huérfano T.X., Vega-Mas I., Torralbo F., Menéndez S., Ippolito J.A., Kammann C., Wrage-Mönnig N., Cayuela M. L., Borchard N., Spokas K., Novak J., González-Moro M. B., González-Murua C., Estavillo J. M., *Biochar reduces the efficiency of nitrification inhibitor 3,4-dimethylpyrazole phosphate (DMPP) mitigating N<sub>2</sub>O emissions*, Scientific Reports, 9, 2018, 2346.

## **Pozyskiwanie biowęgla z różnych organicznych materiałów odpadowych oraz ich zastosowanie w rekultywacji gleb**

### **Streszczenie**

Rozwój licznych gałęzi przemysłu wiąże się nieodzownie z wytwarzaniem ogromnych ilości różnego rodzaju odpadów organicznych. Obecnie poszukiwane są korzystne rozwiązania ukierunkowane na ponowne wykorzystanie tych odpadów, a także odzyskanie z nich i przywrócenie do obiegu cennych składników odżywczych. Uważa się, że pozyskiwanie biowęgla z różnego rodzaju oborników, bioodpadów, odpadów zielonych oraz odpadów pochodzących z przemysłu wodno-ściekowego (tj. osady pofermentacyjne) i przetwórstwa rolno-spożywczego stanowi pozytywnie rokującą strategię ich zagospodarowania. Celem niniejszej pracy przeglądowej było usystematyzowanie współczesnej wiedzy w zakresie możliwości waloryzacji odpadów organicznych do biowęgla oraz omówienie zastosowania tych produktów do poprawy jakości gleby i jej rekultywacji. Na podstawie licznych danych literaturowych stwierdzono, że biowęgla otrzymywane z różnego rodzaju biomasy organicznej mogą odznaczać się niezwykle korzystnymi właściwościami i stanowić materiały o szerokim zastosowaniu w procesie rekultywacji gleb, rolnictwie oraz ochronie środowiska. Materiały te mogą, bardzo pozytywnie wpływać na poprawę jakości gleby (w tym na optymalizację pH, pojemności sorpcyjnej i zdolności wymiany jonów oraz ograniczenie wymywania składników odżywczych) oraz sekwestrację węgla w tym środowisku. Zwrócono również uwagę, że wprowadzenie biowęgla do gleby może wspomagać efektywność procesu jej oczyszczania, dzięki zdolności tych materiałów do sorbowania różnego rodzaju zanieczyszczeń chemicznych. Dodatkowo w pracy omówiono ekonomiczne i środowiskowe aspekty związane z produkcją biowęgla z odpadów organicznych.

Słowa kluczowe: biowęgla, biomasa, sorpcja, rekultywacja gleby, sekwestracja CO<sub>2</sub>

## **Obtaining biochar from various organic waste materials and their application in the in soil reclamation**

### **Abstract**

The increase in the development of numerous branches of industry aimed at meeting the consumption needs of modern society is inevitably associated with the production of huge amounts of various types of organic waste. The increase in the development of numerous branches of industry is inevitably associated with the production of huge amounts of various types of organic waste. Beneficial solutions aimed at reusing such waste and recovering from them valuable nutrients, which can be returned to circulation, are currently being sought. Obtaining biochars from various types of manure, bio-waste, green waste, and waste from the water and sewage industry (i.e. post-fermentation sludge) and agri-food processing is recognized as a promising strategy for their management. The presented review was aimed at systematization of the contemporary knowledge on the possibility of valorizing organic waste into biochars and discussing the application of these products for soil improvement and remediation. Based on numerous literature data, it has been found that biochars obtained from various types of organic biomass can exhibit extremely favorable properties, and constitute materials with a wide range of applications in the process of soil remediation, agriculture, and environmental protection. These materials can, in fact, have a very positive effect on improving soil quality (including optimizing pH, sorption capacity and ion exchange capacity, and reducing nutrient leaching) and carbon sequestration in soil environment. It was also noted that the introduction of biochars into the soil also supports the efficiency of the soil treatment process due to the ability of these materials to sorb various types of chemical contaminants. In addition, the paper discusses the economic and environmental aspects associated with the production of biochars from organic waste.

Keywords: biochars, biomass, sorption, soil reclamation, sequestration of CO<sub>2</sub>

## Alternatywna technologia rafinacji ołowiu pochodzącego z recyklingu

### 1. Wprowadzenie

Obecnie głównym surowcem wykorzystywanym do produkcji ołowiu nie są rudy ołowionośne, lecz materiały z recyklingu, przede wszystkim akumulatory kwasowo-ołowiowe [1]. Cykl życia takiego akumulatora stanowi modelowy przykład gospodarki o obiegu zamkniętym. Poprzez gospodarkę o obiegu zamkniętym należy rozumieć regeneracyjny system gospodarczy, w którym minimalizuje się zużycie surowców i wielkość odpadów poprzez tworzenie zamkniętej pętli procesów, gdzie odpady z jednych procesów są wykorzystywane jako surowce dla innych. Pod względem zbiórki i recyklingu akumulatorów kwasowo-ołowiowych Polska plasuje się w europejskiej czołówce. Akumulatory sprzedawane na terenie Polski są w ponad 80% poddawane recyklingowi, a z odzyskanych materiałów powstają nowe akumulatory [2].

Pomimo intensywnego rozwoju technologii magazynowania energii akumulatory kwasowo-ołowiowe ciągle pozostają głównym oraz najbardziej popularnym rodzajem baterii. Wykorzystuje się je głównie w przemyśle samochodowym oraz w magazynach energii elektrycznej dla awaryjnego zasilania budynków, zakładów przemysłowych, szpitali oraz coraz bardziej popularnych instalacji fotowoltaicznych. Popularność akumulatorów kwasowo-ołowiowych wynika przede wszystkim z ich niezawodności, nawet w skrajnych warunkach temperaturowych, dużemu bezpieczeństwu obsługi oraz niskim kosztom produkcji [3, 4].

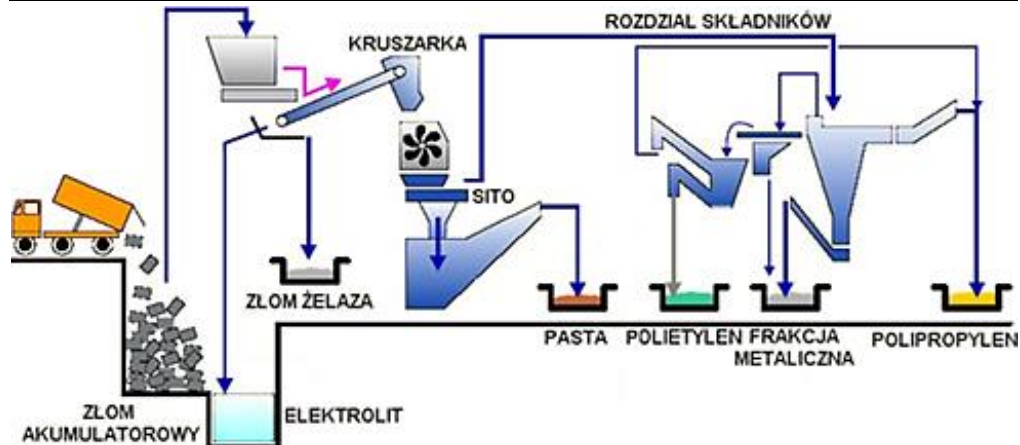
W przemyśle recyklingu akumulatorów kwasowo-ołowiowych są stosowane dwie technologie. Pierwsza polega na rozdrobnieniu i rozdzieleniu poszczególnych składników akumulatora, dzięki czemu uzyskuje się: pastę akumulatorową (35-50%), frakcję metaliczną pochodzącą z kratek i zacisków (25-30%), elektrolit (10-20%), polipropylen z obudów (5-8%), przekładki (4-7%) i złom żelaza (około 2 % masy akumulatora). Ołów pochodzący z kratek, zacisków oraz pasty akumulatorowej jest przetapiany oraz rafinowany. Z polipropylenu wykonuje się re-granulat, natomiast elektrolit może zostać zneutralizowany np. jako siarczan sodu [5]. Druga technologia polega na przetopieniu wsadu składającego się z akumulatorów w całości po uprzednim usunięciu elektrolitu. Proces prowadzony jest w piecach szybowych. Z punktu widzenia ochrony środowiska zdecydowanie korzystniejsza jest technologia kruszenia akumulatorów z rozdziałem na frakcje [6]. Przykład takiej linii przedstawiono na rysunku 1.

---

<sup>1</sup> dmalecha@baterpol.pl, BATERPOL S.A., Wydział Metali Nieżelaznych, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, www.baterpol.pl, www.wmn.agh.edu.pl.

<sup>2</sup> stanmal@agh.edu.pl, Wydział Metali Nieżelaznych, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, www.wmn.agh.edu.pl.

<sup>3</sup> pijar@agh.edu.pl, Wydział Metali Nieżelaznych, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, www.wmn.agh.edu.pl.



Rysunek 1. Przykładowy schemat linii rozdzielania akumulatorów kwasowo-ołowiowych na składniki [5]

Każdorazowo uzyskany w procesach recyklingu ołów surowy musi być poddany rafinacji, aby spełniał wymagania dotyczące składu chemicznego, stawiane surowcom do produkcji nowych akumulatorów kwasowo-ołowiowych.

W przemyśle najczęściej stosuje się metody rafinacji ogniowej ołowiu, a zdecydowanie rzadziej metody hydrometalurgiczne [7].

Metoda rafinacji ogniowej rozpoczyna się od tzw. procesu „szlikowania”, czyli odmiedziowania segregacyjnego. Ten sposób usuwania miedzi z ołowiu surowego opiera się na małej rozpuszczalności miedzi, niklu i kobaltu w ołowiu przy niskich temperaturach. Proces prowadzi się w piecach topliwych (kotłach rafinacyjnych), gdzie ołów jest mieszany i schładzany do temperatury około 350°C. Następnie zbiera się z powierzchni powstałe zgary (tzw. szlikry). Do szlikrów oprócz miedzi, niklu i kobaltu przechodzi też znaczna część arsenu oraz mniejsza część antymonu, ponieważ metale te tworzą z miedzią trudnotopliwe związki  $Cu_5As_2$  i  $Cu_3Sb$  [8, 9]. Jeżeli podczas procesu szlikowania nie została uzyskana odpowiednio niska zawartość miedzi to kolejnym etapem rafinacji jest odmiedziowanie przy użyciu siarki, przeprowadzane w temperaturze około 330°C. Do procesu odmiedziowania można stosować siarkę elementarną granulowaną lub galenę [9, 10]. Kolejnym etapem jest rafinacja utleniająca (tzw. parowanie), czyli oczyszczanie ołowiu z cynku, cyny, arsenu oraz antymonu przez wdmuchiwanie laną tlenu i/lub powietrza przy temperaturze metalu około 700°C. Utlenianie domieszek odbywa się w określonej kolejności, najpierw na powierzchnię kąpeli wypływają zgary cynowe, następnie arsenowe i na koniec antymonowe [9, 11]. Proces ten jest długotrwały i energochłonny. Innym sposobem usuwania cyny, arsenu i antymonu jest rafinacja bazująca na tzw. metodzie Harrisa. Polega ona na nagraniu ołowiu do około 430°C, następnie dodaje się wodorotlenek sodu oraz saletrę sodową. Głównym czynnikiem utleniającym zanieczyszczenia jest saletra sodowa, która już przy temperaturze 300°C rozkłada się na  $Na_2O$ ,  $N_2$  i  $O_2$ . Tlen powstający z rozkładu saletry jest bardzo aktywnym utleniaczem, który zgodnie z prawem działania mas utlenia przede wszystkim ołów, a następnie powstały związek  $Na_2PbO_2$  łączy się z cyną, arsenem i antymonem. Kolejność utleniania zanieczyszczeń w metodzie Harrisa jest inna niż w rafinacji utleniającej (parowaniu), ponieważ pierwszy utlenia się arsen następnie cyna i na końcu antymon [9, 10].

Ołów oczyszczony z miedzi, cyny, antymonu i arsenu może nadal charakteryzować się zbyt wysoką zawartością srebra w stosunku do wymaganych norm. Proces odsrebrzania prowadzi się metodą Parkesa, która polega na dodawaniu metalicznego cynku do płynnego ołowiu w temperaturze 420–490°C. Po wymieszaniu przerywa się ogrzewanie pieca topielnego i rozpoczyna się zdejmowanie z powierzchni piany bogatej w srebro i cynk. Gdy temperatura ołowiu obniży się do około 370°C, przerywa się zdejmowanie piany bogatej w srebro i cynk, a następnie oczyszcza się ściany pieca topielnego z jej pozostałości. Kolejnym krokiem jest zbieranie piany ubogiej w srebro i cynk przy dalszym obniżaniu temperatury ołowiu. Po odsrebrzaniu usuwa się resztki cynku stosując metodę próżniowego odpędzania lub poprzez dodatek sody kaustycznej [9, 10].

Następny proces to usuwanie bizmutu. Proces jest bardzo zbliżony do odsrebrzania, różnica polega na dodaniu stopu wapniowo-magnezowego (w stosunku Ca : Mg = 1 : 2) w temperaturze 440–480°C zamiast cynku. Również w tym wypadku ołów schładza się i ściąga z powierzchni pianę bizmutową zawierającą trudno topliwe związki Bi<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub> oraz Bi<sub>2</sub>Mg<sub>3</sub> [9].

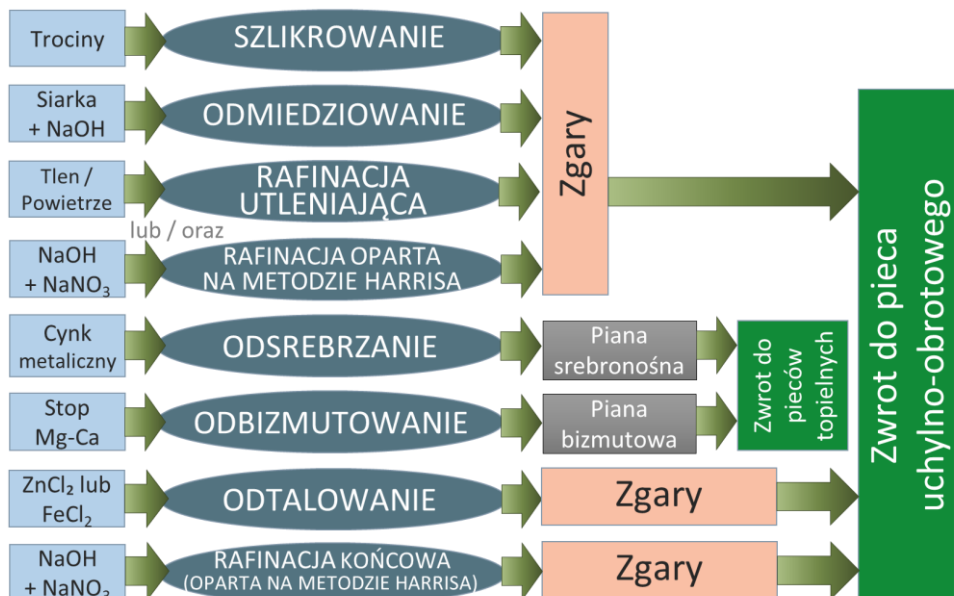
Jeżeli w rafinowanym ołowiu zawartość talu przewyższa dopuszczalną wartość graniczną przeprowadza się proces odtalowania, który polega na dodaniu chlorku cynku ZnCl<sub>2</sub> lub chlorku ołowiu PbCl<sub>2</sub> w temperaturze około 420°C w efekcie czego powstają zgary zawierające chlorek talu TlCl [8, 12].

Ostatnim elementem rafinacji jest powtórna rafinacja wodorotlenkiem sodu oraz saletrą sodową, która ma na celu usunięcie pozostałych w kąpeli ołowiu dodatków rafinacyjnych, takich jak siarka, cynk, wapń oraz jeszcze dokładniejsze usunięcie takich pierwiastków, jak cyna, antymon i arsen [9, 10]. Jeżeli wymaga tego specyfikacja dla danego gatunku ołowiu, to po usunięciu siarki można również usunąć tellur przy pomocy samej sody kaustycznej dodawanej w temperaturze około 420°C [13, 14].

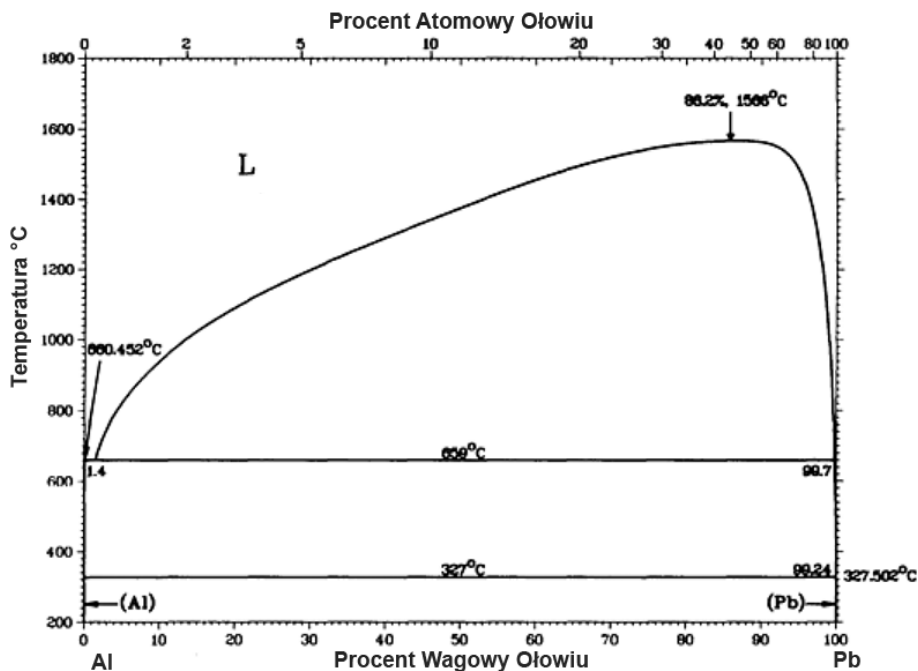
Uzyskany w ten sposób ołów rafinowany może mieć czystość rzędu 99,985 % [10]. Klasyczny proces rafinacji ogniowej jest długotrwały (zazwyczaj trwa około 3 dni), energochłonny oraz generuje znaczne zapylenie metalami ciężkimi w środowisku pracy. Omówiony proces rafinacji ogniowej ołowiu przedstawiono schematycznie na rysunku 2.

Ołów uzyskany z recyklingu akumulatorów charakteryzuje się specyficznym składem i może być rafinowany ogniowo za pomocą alternatywnego sposobu, wykorzystującego wiedzę z zakresu rafinacji cyny. Arsen i antymon usuwa się z cyny za pomocą dodatku aluminium. Aluminium jest wprowadzane do cyny w temperaturze 550°C, po czym temperatura jest obniżana do 450°C [15]. Habashi [9] podaje, że temperatura stopu przed dodaniem aluminium powinna być bliska temperaturze topnienia tego pierwiastka. Arsen może być usuwany ze stopionej cyny razem z Cu i Ni w wyniku tworzenia się międzymetalicznych związków z aluminium. Powstają praktycznie nierozpuszczalne w cynie związki AlAs i AlSb o temperaturach topnienia 1600°C i 1080°C. Temperatury te mogą się różnić w zależności od cytowanego źródła [16–18]. Aluminium powinno być wprowadzane pod powierzchnię kąpeli tak, aby nie ulegało utlenieniu. Po wprowadzeniu aluminium metal jest intensywnie mieszany. Kolejnym etapem jest proces osadzania z chłodzeniem do 350–400°C, po czym można usunąć zgary. Przy prawidłowym prowadzeniu procesu można osiągnąć zawartość As < 0,02%, Sb < 0,005%, Cu < 0,02% i Ni < 0,005%. Aluminium pozostające w stopionej cynie można usunąć przez dodanie sodu, wodorotlenku sodu, chloru lub pary wodnej, a resztkowy sól przez dodanie siarki [9]. Praktycznie w identyczny sposób powinna zachodzić rafinacja ołowiu od antymonu

i arsenu. Podstawą do takiego stwierdzenia są analizy układu podwójnego Al-Pb (rys. 3) oraz układów Al-Sb (rys. 4) i Al-As (rys. 5). W układach podwójnych aluminium z antymonem i arsenem powstają związki międzymetaliczne AlSb i AlAs, topiące się kongruentnie przy temperaturach powyżej 1000°C. Stwarza to bardzo dobre warunki do usuwania tych metali z ołowiu.

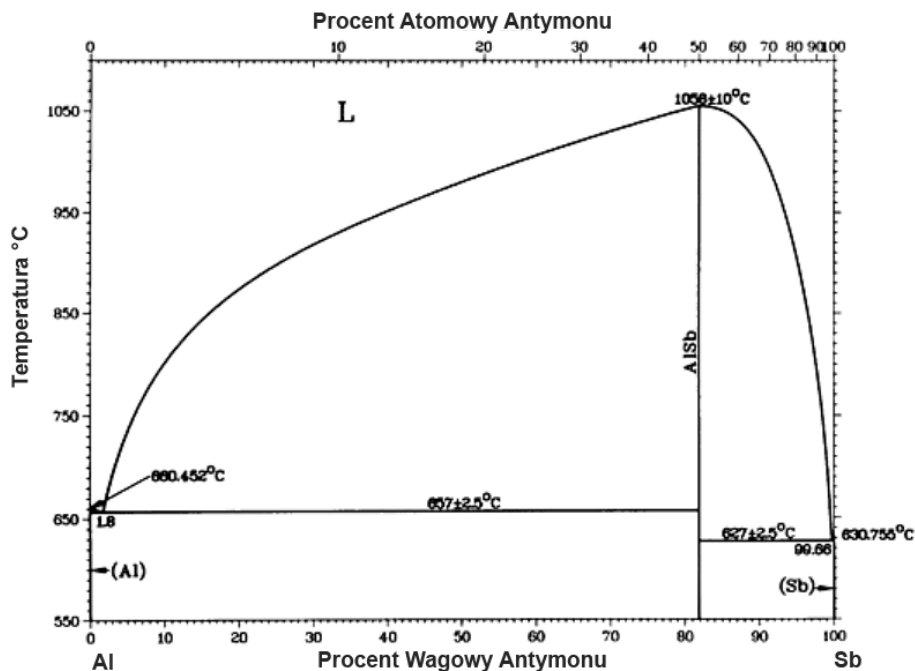


Rysunek 2. Schemat procesu rafinacji ołowiu metodą ogniową. Opracowanie własne na podstawie [8-10]

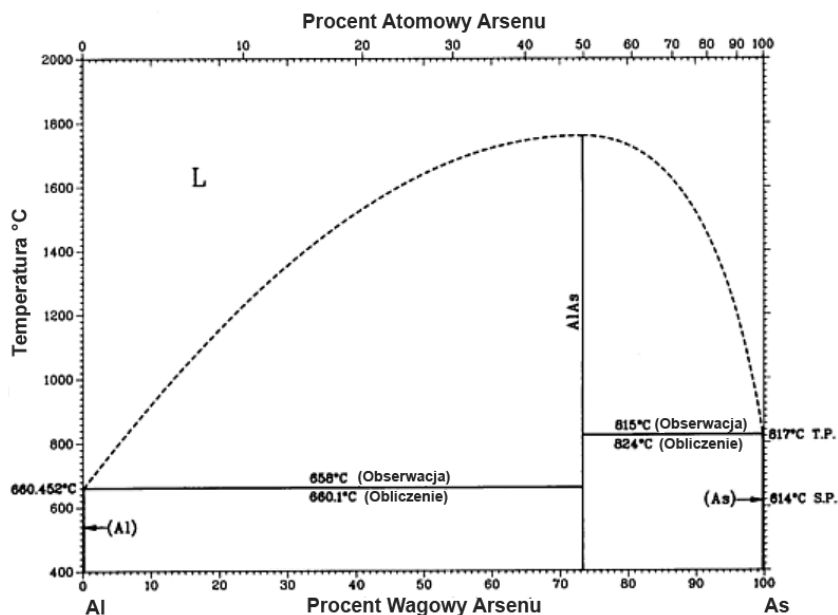


Rysunek 3. Diagram fazowy Al – Pb [16]





Rysunek 4. Diagram fazowy Al – Sb [16]



Rysunek 5. Diagram fazowy Al – As [16]

Morachevskii przeprowadził badania nad zastosowaniem aluminium do usuwania antymonu oraz miedzi z ołowiu pochodzącego ze złomu akumulatorów kwasowo ołowiwych. W wyniku przeprowadzonych eksperymentów udało się obniżyć zawartość antymonu do 0,005% oraz miedzi do 0,0005%. W celu dokładniejszego usunięcia anty-

monu, arsenu i cyny zaproponowano także dodatkowy proces rafinacji z zastosowaniem polaryzacji anodowej ołowiu w stopionym wodorotlenku sodu w temperaturze 350-380°C, aby całkowicie usunąć aluminium i zredukować zawartość antymonu, arsenu i cyny zgodnie z ich elektrochemicznym zachowaniem w stopionym wodorotlenku sodu [19]. Natomiast Prajsnar oraz Cybulski przeprowadzili szereg badań nad zastosowaniem aluminium do usuwania miedzi z ołowiu [20, 21]. Przeprowadzone przez nich badania odmiedziowania ołowiu za pomocą aluminium oraz stopu cynku z aluminium wykazały tworzenie się związków międzymetalicznych miedzi z glinem. W wynikach swoich badań przedstawili, iż w procesie odmiedziowania za pomocą aluminium tworzą się głównie fazy o wzorach  $Al_9Cu_{11}$  i  $Al_2Cu_3$ , natomiast główny związek tworzący się przy odmiedziowaniu stopem Zn-Al jest to  $Al_2Cu$  [21]. W badaniach przedstawiono również wpływ prędkości chłodzenia ołowiu po rozpuszczeniu aluminium na uzyskiwane wyniki rafinacji oraz określono, iż optymalny dodatek Al wynosi 0,23 % masy ołowiu ( $7 N_{Al}/N_{Cu}$ ). Opisano, że przy takim dodatku aluminium w czasie procesu trwającego 2 godziny można uzyskać stop Al-Cu o zawartości około 30% masy miedzi co jest korzystne ze względu na jego dalsze zagospodarowanie np. na radiatory aluminiowo-miedziane [22].

Celem niniejszej pracy jest zweryfikowanie możliwości zastosowania metalicznego aluminium w procesie rafinacji ogniowej do usuwania zanieczyszczeń, które występują w ołowiu pochodzącym z recyklingu akumulatorów kwasowo-ołowiowych. Na podstawie przeprowadzonych badań własnych ustalono jakie pierwiastki i do jakiego poziomu można usunąć z ołowiu przy pomocy dodatku aluminium oraz na jakie pierwiastki znajdujące się w ołowiu dodatek aluminium jako rafinatora nie ma wpływu.

## 2. Metodyka badań

Badania laboratoryjne zostały przeprowadzone w celu określenia wpływu dodatku aluminium dodawanego w charakterze rafinatora na skład chemiczny ołowiu pochodzącego z recyklingu akumulatorów kwasowo-ołowiowych.

Do badań użyto ołowiu pobranego bezpośrednio z pieca topielnego na oddziale rafinacji ołowiu po zakończeniu pierwszego etapu rafinacji (tzw. szlikowania) [8, 9]. Wsadem do pieca topielnego były bloki ołowiu surowego pochodzące z przetopu frakcji metalicznej oraz pasty akumulatorowej [5]. Łącznie w eksperymencie użyto 13 kg ołowiu, którego skład chemiczny przedstawiono w tabeli 1. Ołów odlewany był do małych form w celu szybkiego wystudzenia oraz ułatwienia aplikacji do pieca laboratoryjnego. Po wyciągnięciu z formy ołów był w postaci małych walców o średnicy 40 mm i wysokości 25 mm.

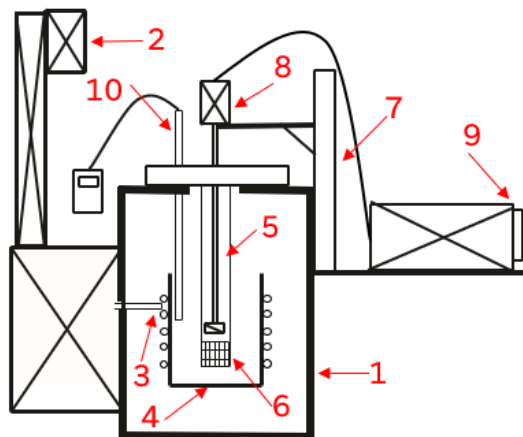
Tabela 1. Skład chemiczny ołowiu użytego do badań

Zawartość, %											
Sb	As	Bi	Sn	Cu	Ag	Zn	Se	Ni	Cd	S	Pb
1,647	0,122	0,015	0,148	0,008	0,003	0,002	0,001	0,002	0,005	0,007	> 98,0

Źródło: Opracowanie własne.

Stanowisko do badań nie różniło się znacząco od standardowych rozwiązań stosowanych w badaniach zmiany składu chemicznego kąpieli metalu [12, 21]. Elementy stanowiska badawczego przedstawiono schematycznie na rysunku 6. Składało się ono z pieca tyglowego (oporowego), model PT I2I7O.ST firmy Czylok, wyposażonego w automatyczny układ utrzymywania zadanej temperatury, dodatkowego zewnętrznego elektronicznego miernika temperatury EMT-111 firmy Czaki Thermo-Product dzięki

któremu temperatura łożu była weryfikowana na bieżąco, mieszadła elektrycznego model JJ-1 firmy Vevor z możliwością regulacji obrotów oraz koszyka stalowego w którym zostało umieszczone aluminium.



Rysunek 6. Schemat stanowiska badawczego, gdzie przeprowadzono próbę: 1 – piec tyglowy (oporowy), 2 – układ sterowniczy piecem, 3 – termopara typu S w piecu, 4 – tygiel stalowy, 5 – mieszadło obrotowe, 6 – koszyk stalowy z aluminium, 7 – stojak, 8 – silnik mieszadła, 9 – regulacja obrotów mieszadła, 10 – dodatkowy zewnętrzny elektroniczny miernik temperatury zanurzona bezpośrednio w łożu.

Opracowanie własne

Aluminium, które było dodawane do łożu miało postać blaszek o wymiarach 15 x 15 mm oraz grubości 0,5 mm, a jego skład chemiczny przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Skład chemiczny aluminium użytego do badań

Zawartość, %											
Pb	Zn	Fe	Cu	Ni	Mg	As	Cr	Sn	S	Si	Al
0,001	0,011	0,150	0,002	0,002	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,021	> 99,8

Źródło: Opracowanie własne.

Odlane walce łożu były umieszczone w stalowym tyglu pieca, w którym została ustawiona temperatura 670°C. Po roztopieniu łożu i uzyskaniu zadanej temperatury pobrano próbkę, która stanowiła punkt odniesienia składu chemicznego łożu (tabela 1). Następnie na wadze analitycznej WAS 220/X firmy RADWAG odważono 20 gram aluminium i włożono je do stalowego koszyka. Koszyk umieszczono w roztopionym łożu i rozpoczęto proces mieszania. Po około 15 minutach sprawdzano czy aluminium w koszyku się rozpuściło.

Następnie schłodzono kąpiel łożu do temperatury 450°C i usunięto wszystkie powstałe w procesie zgary. W momencie uzyskania czystej tafli łożu pobrano próbkę łożu w celu weryfikacji składu chemicznego. Następnie nagrzano ponownie łożo do temperatury 670°C i włożono kolejną porcję aluminium w ilości 20 gram do koszyka, po czym ponownie zanurzono go w łożu i mieszano. Proces ten był powtarzany sześciokrotnie i za każdym razem pobierana była próbka łożu do analizy składu chemicznego. Łącznie zużyto 120 gram aluminium i zebrano 3602 gram zgarów wraz z gęstą metaliczną pianą. Uzyskano łącznie siedem próbek łożu, pierwsza stanowiła

materiał bazowy, a kolejne sześć pobrano w celu określenia składu chemicznego po każdym etapie dodawania aluminium.

Każda z pobranych próbek ołowiu była analizowana na optycznym spektrometrze emisyjnym ze wzbudzeniem iskrowym ARL iSpark8860 firmy Thermo Fisher Scientific oraz dla potwierdzenia wyników również na modelu ARL 4460 firmy Thermo Fisher Scientific. Obydwa spektrometry miały skalibrowane krzywe analityczne przy pomocy certyfikowanych materiałów odniesienia w badanym zakresie dla każdego z przedstawionych w wynikach pierwiastków, z wyjątkiem aluminium, którego wartość wyszła poza zakres krzywej spektrometrów. Różnice pomiędzy wynikami na obydwu spektrometrach były w zakresie błędu pomiarowego, dlatego w wynikach przedstawiono tylko analizy z nowszego modelu ARL iSpark8860.

Zebrane w procesie zgary były analizowane pod kątem składu chemicznego na spektrometrze emisyjnym, ze wzbudzeniem w płazmie indukowanej ICP-OES – Ultima Expert firmy Horiba Scientific. Dokonano również ich analizy jakościowej pod kątem składu fazowego na dyfraktometrze XRD Rigaku MiniFlex II. Dodatkowo na skaningowym mikroskopie elektronowym JCM-6000PLUS firmy JEOL zbadano gęstą metaliczną pianę, która była ściągana każdorazowo wraz ze zgarami z powierzchni ołowiu.

### 3. Wyniki przeprowadzonych badań

Przeprowadzone badania ogniowej rafinacji ołowiu przy pomocy aluminium wykazały możliwość skutecznego usunięcia takich pierwiastków, jak antymon, arsen, siarka, miedź i nikiel. W tabeli 3 przedstawiono składy chemiczne materiału bazowego (kolumna „Etap 0”) oraz skład chemiczny po kolejnych cyklach dodawania aluminium (Etap od 1 do 6). Jak widać zawartość antymonu obniżyła się z poziomu 1,64% na 0,002%, a arsenu z 0,12% na 0,0009% (przedstawiono to graficznie na rysunku 6), miedzi z poziomu 0,008% na 0,001%, siarki z 0,0075% na 0,0000% oraz niklu z 0,007% na 0,0000% (przedstawiono to graficznie na rysunku 7).

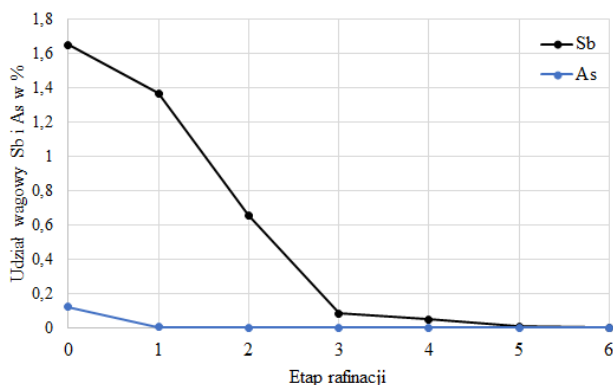
Skład chemiczny takich pierwiastków, jak bizmut, cyna, srebro, cynk, kadm, tal oraz chrom praktycznie nie uległ zmianie, ewentualne różnice w wartościach wynikają z błędu pomiarowego. Natomiast zawartość żelaza, selenu, wapnia oraz telluru w bazowym materiale była zbyt niska, żeby móc zaobserwować mierzalne zmiany ich poziomu. Pomiar aluminium był obciążony dużym błędem pomiaru, ponieważ jego zakres przekroczył górny poziom krzywej analitycznej spektrometru, który wynosił 0,03% Al, dlatego analizę tego pierwiastka w ołowiu należy traktować jedynie orientacyjnie.

Tabela 3. Skład chemiczny ołowiu w kolejnych etapach dodawania aluminium

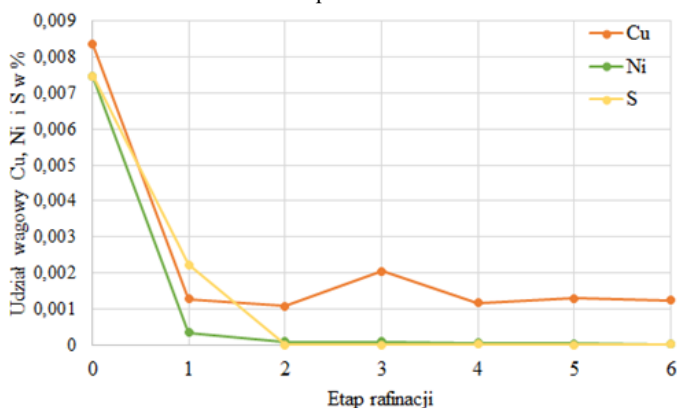
Σ dodanego Al		0 g	20 g	40 g	60 g	80 g	100 g	120 g
Pierwiastek		Zawartość, %						
		Etap 0	Etap 1	Etap 2	Etap 3	Etap 4	Etap 5	Etap 6
Antymon	Sb	1,6467	1,3671	0,6570	0,0848	0,0491	0,0067	0,0022
Arsen	As	0,1216	0,0056	0,0009	0,0006	0,0006	0,0009	0,0009
Bizmut	Bi	0,0155	0,0153	0,0153	0,0154	0,0153	0,0153	0,0155
Cyna	Sn	0,1478	0,1414	0,1407	0,1451	0,1495	0,1498	0,1405
Miedź	Cu	0,0083	0,0013	0,0011	0,0021	0,0012	0,0013	0,0013
Srebro	Ag	0,0027	0,0027	0,0027	0,0027	0,0027	0,0027	0,0027
Cynk	Zn	0,0023	0,0022	0,0021	0,0022	0,0023	0,0022	0,0022
Selen	Se	0,0011	0,0011	0,0012	0,0011	0,0011	0,0011	0,0010
Nikiel	Ni	0,0074	0,0004	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0000

Żelazo	Fe	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
Kadm	Cd	0,0052	0,0050	0,0064	0,0052	0,0060	0,0048	0,0053	0,0053
Siarka	S	0,0075	0,0022	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Tal	Tl	0,0012	0,0012	0,0012	0,0012	0,0012	0,0012	0,0015	0,0015
Tellur	Te	0,0004	0,0004	0,0002	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
Wapń	Ca	0,0011	0,0013	0,0015	0,0015	0,0013	0,0014	0,0015	0,0015
Chrom	Cr	0,0005	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006	0,0005	0,0005
Aluminium	Al	0,0000	0,0459	0,0647	0,1046	0,1215	0,1119	0,1109	0,1109
Ołów	Pb	98,031	98,406	99,104	99,633	99,648	99,700	99,714	99,714

Źródło: Opracowanie własne.



Rysunek 7. Zmiana zawartości antymonu i arsenu w ołowiu w kolejnych etapach dodawania aluminium jako rafinatora. Opracowanie własne



Rysunek 8. Zmiana zawartości miedzi, niklu i siarki w ołowiu w kolejnych etapach dodawania aluminium jako rafinatora. Opracowanie własne

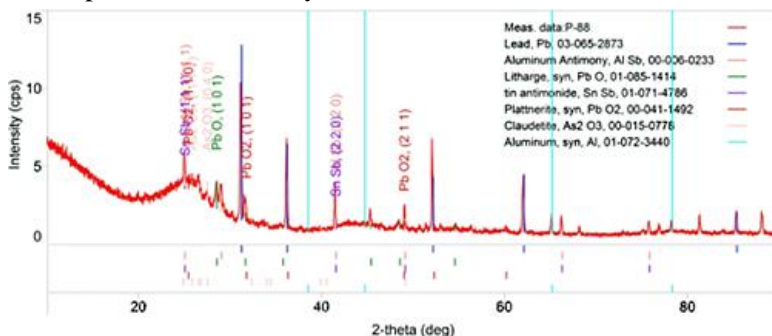
Podczas eksperymentu zebrano łącznie 3602 gram zgarów, które zawierały w sobie również gęstą metaliczną pianę. Uśredniony skład chemiczny zgarów z pianą metaliczną przedstawia tabela 4.

Tabela 4. Skład chemiczny powstałych w procesie zgarów

Zawartość, %											
Pb	Sb	Al	As	Sn	Cu	Ni	S	Bi	Ag	Zn	Cd
57,35	8,43	4,57	0,62	0,09	0,04	0,04	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00

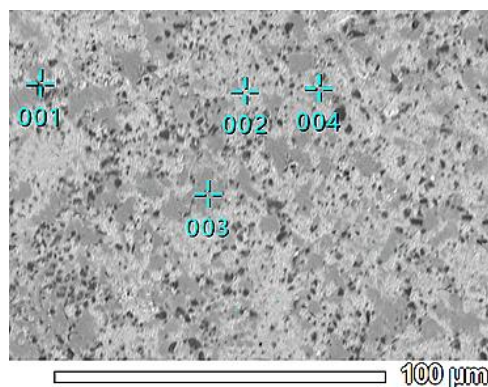
Źródło: Opracowanie własne.

Wykonana na dyfraktometrze XRD Rigaku MiniFlex II analiza jakościowa fazowa wykazała występowanie w powstałych zgarach takich związków, jak AlSb, PbO, PbO<sub>2</sub>, SnSb, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, co przedstawiono na rysunku 8.



Rysunek 9. Wyniki analizy fazowej zgarów powstałych w procesie rafinacji. Opracowanie własne

Ostatnim badanym elementem była metaliczna piana zbierana każdorazowo, wraz ze zgarami. Przeprowadzono obserwacje mikroskopowe, a otrzymany obraz przedstawia rysunek 10.



Rysunek 10. Obraz zglądu metalicznej piany zbieranej razem ze zgarami uzyskany na stołowym skaningowym mikroskopie elektronowym JCM-6000PLUS firmy JEOL. Zaznaczone punkty pokazują, gdzie zbadano skład chemiczny. Opracowanie własne

Dokonano analizy chemicznej w punktach różniących się wizualnie. Uzyskane punktowe analizy pokazały, iż badane fazy międzymetaliczne są w osnowie ołowiowej, lecz znacząco różnią się składem takich pierwiastków, jak antymon, arsen, aluminium, miedź i tlen, dlatego można stwierdzić, że materiał ten jest bardzo niejednorodny. Zakresy zawartości poszczególnych pierwiastków w badanych punktach przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Wyniki analizy punktowej zgarów (rys. 9) dla wybranych pierwiastków.

Punkt	Zawartość, %					
	Pb	Sb	Al	As	Cu	O
001	-	1,56	1,57	0,002	1,79	8,67
002	87,4	-	-	-	-	6,96
003	45,2	34,6	10,27	0,005	-	5,75
004	64,4	-	0,75	0,06	-	8,11

Źródło: Opracowanie własne.

## 4. Wnioski

Dostępne dane literaturowe jak również przeprowadzone badania oraz analiza uzyskanych wyników pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

1. Rafinacja ołowiu za pomocą aluminium daje możliwość usunięcia, takich pierwiastków jak antymon, arsen, nikiel, miedź i siarka do wartości rzędu kilku ppm.
2. Dodatek aluminium do ołowiu nie wpływa na zawartość, takich pierwiastków jak bizmut, cyna, srebro, cynk, kadm, tal oraz chrom.
3. Przeprowadzone badania potwierdziły tworzenie się związków międzymetalicznych: AlSb.
4. Proces rafinacji przy pomocy aluminium przebiega szybciej niż podczas stosowania standardowych metod utleniających. Znaczące spadki zawartości Sb, As, Cu, S i Ni zaobserwowano już po podaniu pierwszej porcji aluminium.
5. Rafinacja za pomocą aluminium pozwala na pozostawienie w ołowiu cyny, co może być korzystne przy ponownym wykorzystaniu metalu do produkcji akumulatorów z uwagi na stosowanie stopów ołowiu z dodatkiem cyny i wapnia [23].
6. Po zastosowaniu rafinacji ołowiu przy pomocy aluminium należy przeprowadzić dalsze procesy rafinacyjne (metoda Harrisa), aby usunąć pozostałość aluminium, oraz takie pierwiastki jak: cynk, cyna, selen i wapń.
7. Wadą badanego procesu alternatywnej rafinacji ołowiu metodą ogniową jest stosunkowo duża ilość powstałych zgarów (27,7% masy materiału bazowego, na 13 kg materiału zebrano 3,6 kg zgarów). Zmniejszenie ich ilości zapewne będzie możliwe poprzez optymalizację doboru temperatury rozpuszczania aluminium oraz temperatury zbierania zgarów, jak również poprzez dokładne określenie optymalnej dla procesu ilości aluminium. W eksperymencie zastosowano prawdopodobnie za dużo aluminium, ponieważ przeprowadzony szósty etap rafinacji nie przyniósł już żadnych wymiernych korzyści.

## Uwagi ogólne/Podziękowania

Badania te zostały przeprowadzone w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy” ustanowionego przez Ministerstwo Edukacji i Nauki (nr doktoratu wdrożeniowego: DWD/5/0149/202).

Autorzy serdecznie dziękują zarządowi firmy BATERPOL S.A. oraz dyrektorowi Zakładu Ołowiu za udostępnienie materiałów do eksperymentów i możliwość prowadzenia badań w firmie.

## Literatura

1. Li M., Yang J., Liang S., Hou H., Hu J., Liu B., Kumar R.V., *Review on clean recovery of discarded/spent lead-acid battery and trends of recycled products*, Journal of Power Sources, 436, 2019.
2. <https://ec.europa.eu/eurostat/en/web/products-eurostat-news/-/ddn-20200723-1> [data dostępu: 27.03.2023].
3. Szela R., Malecki S., Gargul K., *Lead Oxide Production in Barton Reactor – Effect of Increased Air Humidity on Lead Oxide Production Parameters*, Materials, 15(14), 4941, 2022.
4. Kavaliauskas Ž., Šajev I., Blažiūnas G., Gecevičius G., *Electronic Life Cycle Monitoring System for Various Types of Lead Acid Batteries*, Applied Sciences, 13(8), 4746, 2023.
5. Worrell E., Reuter M.A., *Handbook of recycling – State of the art for practitioners, analysts, and scientists*, Elsevier, 2014, s. 97-99.

6. Morachevskii A.G., *Physicochemical Studies of Utilization of Lead Batteries*, Russian Journal of Applied Chemistry, 87, 2014, s. 241-257.
7. Tan S., Payne D.J., Hallett J.P. Kelsall G.H., *Developments in electrochemical processes for recycling lead-acid batteries*, Current Opinion in Electrochemistry, 16, 2019, s. 83-89.
8. Rojek G., Regulski K., Jarosz P., Gabryel J., Kusiak J., *Control of lead refining process with the use of case-based reasoning approach*, Computer Methods in Materials Science, 15, 2015.
9. Habashi F., *Handbook of Extractive Metallurgy*, Tom 2, Wiley-Vch, 1997, s. 581-704.
10. Kucharski M., *Recykling metali nieżelaznych*, Wydawnictwo AGH, Kraków 2010, s. 378-391.
11. Kapias P., Bednarek A., Brzezina E., Szkutnik L., Wójcik S., *Linia pilotowa rafinacji ołowiu tlenem*, Rudy Metale, R44(8-9), 1999, s. 385-390.
12. Kapias P., Pazdziorek M., *Thermodynamic and experimental aspects of thallium extraction from liquid lead*, International Symposium on Lead and Zinc Processing, Lead & Zinc, 2008.
13. Ellis T.W., Mirza A.H. *The refining of secondary lead for use in advanced lead-acid batteries*, Journal of Power Sources, 195, 2010, s. 4525-4529.
14. Makuei F.M., Senanayake G., *Extraction of tellurium from lead and copper bearing feed materials and interim metallurgical products – A short review*, Minerals Engineering, 115, 2018, s. 79-87.
15. Zhang H., Chen W., Liu Q., Zhang Y., Li Y., Chen X., Yang B., Xu B., *Clean and efficient separation process for high-antimony crude tin*, Vacuum, 212, 111986, 2023.
16. Okamoto H., Schlesinger M.E., Mueller E.M. *ASM Handbook Alloy Phase Diagrams, Tom 3*, ASM International, 2016.
17. Su X., Xia Y., Liu Y., Wu C., Peng H., Tu H., Wang J., *Experimental Study of the 600 and 800 °C Isothermal Sections of the Al-Sb-Cr System*, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2019.
18. Zhang X., Friedrich S., Friedrich B., *Separation behavior of arsenic and lead from antimony during vacuum distillation and zone refining*, Journal of Materials Research and Technology, 9, Issue 3, 2020, s. 4386-4398.
19. Morachevskii A.G., Butukhanova T.V. *Interaction of Aluminum with Admixtures Dissolved in Liquid Lead*, Russian Journal of Applied Chemistry, 82(7), 2009 s. 1317-1320.
20. Cybulski A., Praisnar R., *Alternative method for copper removal from lead by application of aluminium*, Erzmetall, World of Metallurgy, 66(6), 2013, s. 340-349.
21. Cybulski A., Praisnar R., *Odmiedziowanie ołowiu za pomocą aluminium i stopu Al-Zn*, Rudy Metale, R56, nr 10, 2011.
22. Cybulski A., Pietrzyk S., *Wpływ parametrów na proces rafinacji ołowiu za pomocą aluminium*, Rudy Metale, R63, nr 2, 2018, s. 3-10.
23. Prengaman R.D., *Current-collectors for lead-acid batteries*, [w:] Garche J., Karden E., Moseley P.T., Rand D.A.J. (red.), *Lead-Acid Batteries for Future Automobiles*, Elsevier: Oxford, UK, 2017, s. 269-299.

## **Alternatywna technologia rafinacji ołowiu pochodzącego z recyklingu**

### Streszczenie

Pod względem zbiórki i recyklingu akumulatorów kwasowo-ołowiowych Polska plasuje się w europejskiej czołówce, natomiast proces życia takiego akumulatora jest idealnym przykładem gospodarki o obiegu zamkniętym. Każdorazowo uzyskany w procesach recyklingu ołów musi być poddany procesowi rafinacji, aby spełniał wymagania dotyczące składu chemicznego stawiane surowcom do produkcji nowych akumulatorów kwasowo-ołowiowych. W pracy przedstawiono alternatywną metodę rafinacji ołowiu bazującą na technologii rafinacji cyny, czyli z zastosowaniem metalicznego aluminium zamiast metod klasycznych polegających w głównej mierze na utlenianiu zanieczyszczeń. W przeprowadzonych badaniach zweryfikowano możliwość zastosowania metalicznego aluminium do usuwania zanieczyszczeń, które występują w ołowiu pochodzącym



z recyklingu akumulatorów kwasowo-ołowiowych. Do badania składu chemicznego ołowiu wykorzystano optyczny spektrometr emisyjny ze wzbudzeniem iskrowym. Wykazano, iż rafinacja ołowiu za pomocą aluminium daje możliwość usunięcia, takich pierwiastków jak antymon, arsen, nikiel, miedź i siarka do wartości rzędu kilku ppm, lecz nie wpływa na zawartość, takich pierwiastków jak bizmut, cyna, srebro, cynk, kadm, tal oraz chrom. Dlatego po zastosowaniu rafinacji ołowiu przy pomocy aluminium należy przeprowadzić dalsze procesy rafinacyjne (metoda Harrisa), aby usunąć pozostałość aluminium, oraz pozostałe zanieczyszczenia. Przedstawiona metoda rafinacji wymaga jednak optymalizacji pod kątem ilości powstałych zgarów.

Słowa kluczowe: recykling, akumulator, ołów, rafinacja, aluminium

## **Alternative technology for refining recycled lead**

### **Abstract**

Poland is among the European leaders in collecting and recycling lead-acid batteries. The life cycle of a lead-acid battery is a perfect example of a closed-loop economy. Each time lead is obtained in the recycling processes, it must undergo a refining process to meet the chemical composition requirements set for raw materials used to produce new lead-acid batteries. The paper presents an alternative lead refining method based on tin refining technology. Aluminium was used in the lead refining process instead of the classical methods, which consisted mainly in the oxidation of impurities. The conducted research verified the possibility of using metallic aluminium to remove impurities present in lead from recycled lead-acid batteries. Optical emission spectrometer was used to study the chemical composition of lead. It was shown that refining lead with application of aluminium allows remove elements such as: antimony, arsenic, nickel, copper, and sulphur to a value of a few ppm, but does not affect the content of elements such as: bismuth, tin, silver, zinc, cadmium, thallium, and chromium. Therefore, after applying lead refining method by adding aluminium, further refinement processes (Harris method) should be conducted to remove aluminium residue and other impurities. However, the presented refining method requires optimization in terms of the amount of dross produced.

Keywords: recycling, battery, lead, refining, aluminium

# Aktualność problemu recyklingu akumulatorów kwasowo-ołowiowych w kontekście rozwoju rynku aut elektrycznych

## 1. Wstęp

Akumulatory kwasowo-ołowiowe (LAB, ang. *Lead-Acid Batteries*) stanowią tradycyjne źródło energii wymaganej do rozruchu silnika o napędzie spalinowym. Ich zasada działania została pierwotnie opracowana i zaprezentowana w 1860r. przez G. Planté [1]. Przez lata zarówno sama konstrukcja, jak i proces produkcji zostały znacząco udoskonalone, ale do dziś podstawą ich działania są procesy utleniania i redukcji zachodzące w ogniwach ołowiowych zanurzonych w elektrolicie, którym jest roztwór kwasu siarkowego.

W związku z faktycznym monopolem silników spalinowych na rynku motoryzacyjnym w całym XX i na początku XXI w., wolumen LAB na rynku motoryzacyjnym przekładał się także na dominujący ich udział w całkowitym globalnym rynku akumulatorów [2]. Obecnie sytuacja zaczęła się zmieniać w wyniku gwałtownego rozwoju rynku pojazdów elektrycznych, głównie aut osobowych i dostawczych, w których akumulator LAB nie jest niezbędnym elementem wyposażenia. Jednym z czynników inicjujących te zmiany były decyzje organów Unii Europejskiej, które w odpowiedzi na potrzebę dbania o środowisko w zakresie zmniejszenia emisji do powietrza zanieczyszczeń generowanych przez pojazdy z silnikami spalinowymi od 1991 roku [3] wprowadzały kolejne restrykcje dotyczące dopuszczalnych poziomów emisji dla nowych pojazdów rejestrowanych na rynku unijnym. Działania te, w powiązaniu z systemem zachęt i dopłat uruchomionym w wielu krajach europejskich, przełożyły się na zwiększone zainteresowanie oraz dynamiczny rozwój segmentu aut o napędzie hybrydowym (HEV, ang. *Hybrid Electric Vehicles*) i całkowicie elektrycznych (EV, ang. *Electric Vehicles*), co automatycznie wywołało zmiany na powiązanim z nim rynku akumulatorów.

To opracowanie ma na celu ocenę bieżącej sytuacji z punktu widzenia dużego i rozwiniętego rynku LAB, zebranie prognoz dotyczących najbliższej jego przyszłości oraz zaznaczenie nowych kierunków, które mogą się przed nim otwierać.

## 2. Obecna sytuacja na rynku pojazdów hybrydowych i elektrycznych

Aktualnie rynek HEV i EV charakteryzuje się dynamicznym rozwojem oraz rosnącym zainteresowaniem ze strony konsumentów i producentów. Wraz z postępującą świadomością ekologiczną i dążeniem do ograniczenia emisji szkodliwych substancji, pojazdy hybrydowe i elektryczne zyskują na popularności jako alternatywa dla tradycyjnych pojazdów spalinowych. Aktualne dane Eurostatu (ang. *European Statistical Office*) wska-

---

<sup>1</sup> natalia.zieminaska@up.poznan.pl, Dział Badań i Rozwoju, ZAP Sznajder Batterien SA, Katedra Chemicznej Technologii Drewna, Wydział Leśny i Technologii Drewna, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu.

<sup>2</sup> beata.doczekalska@up.poznan.pl, Katedra Chemicznej Technologii Drewna, Wydział Leśny i Technologii Drewna, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu.

zują na wykładniczy wzrost tego rynku w Unii Europejskiej w ostatnich latach, czego efektem jest osiągnięcie poziomu niemal 2 mln osobowych EV w UE w 2021 roku [4].

Czynniki, które warunkują ten wzrost, to wsparcie rządowe, wprowadzanie restrykcyjnych przepisów dotyczących emisji, postęp w technologii baterii oraz dostępność infrastruktury ładowania. Liczba aut elektrycznych w danym kraju jest także pochodną wieku rejestrowanych aut, najmłodsze (poniżej 2 lat) są najczęściej rejestrowane w Luksemburgu, Szwecji Francji, Austrii i Belgii, najstarsze zaś (powyżej 20 lat) w Polsce, Estonii i Finlandii [4].

Wykładniczy wzrost liczby samochodów elektrycznych w Europie przełożył się w 2021r. na prawie 2 mln szt., jednak rozwiązanie to stanowi nadal poniżej 1% rynku UE, który w 2021r. obejmował sumarycznie ponad 250mln aut osobowych [4]. Dane z Polski korelują z danymi z rynku europejskiego, wg ostatniego raportu Instytutu Badań Rynku Motoryzacyjnego SAMAR [5] w 2022r. udział rejestracji aut elektrycznych stanowił w Polsce 2,69% ogólnej liczby rejestracji aut osobowych i 2,28% rejestracji aut dostawczych. Porównując powyższe dane z danymi uzyskanymi za 2021 rok, gdzie wartości te stanowiły odpowiednio 1,59% i 0,79%, widoczny jest rosnący wzrost zainteresowania, jakkolwiek rozwiązania te stanowią nadal niewielki odsetek rynku.

Istotnym czynnikiem wpływającym na rozwój rynku pojazdów hybrydowych i elektrycznych jest infrastruktura ładowania. Wiele krajów inwestuje w rozbudowę stacji ładowania, zarówno publicznych, jak i prywatnych, aby zapewnić wygodę i dostępność dla użytkowników pojazdów elektrycznych. Według danych z 2020 roku [6] tylko 4 państwa z obszaru UE i Zjednoczonego Królestwa miały średnio ponad 10 punktów ładowania w przeliczeniu na 100 km<sup>2</sup> (Wielka Brytania, Niemcy, Belgia i Holandia), a w kolejnych 7 współczynnik ten wynosił między 2 a 10. Problemem, na który zwraca się także uwagę, jest ujednoczenie infrastruktury ładowania oraz systemu informacji i naliczania opłat dla konsumentów.

Rynek pojazdów hybrydowych i elektrycznych wciąż staje w obliczu wyzwań. Należą do nich wysokie koszty zakupu, ograniczony zasięg pojazdów elektrycznych w porównaniu do tradycyjnych samochodów spalinowych oraz potrzeba dalszego rozwoju infrastruktury ładowania. Niemniej jednak, z uwagi na rosnące zaangażowanie rządów, inwestycje producentów oraz postęp w technologii, perspektywy rozwoju rynku pojazdów hybrydowych i elektrycznych są obiecujące [7].

### **3. Zapotrzebowanie na akumulatory LAB w przyszłości**

Jak wskazano w poprzednim rozdziale, gwałtowny wzrost liczby aut z napędem typu EV i HEV, który jest obserwowany w Europie, nadal nie powoduje, że udział tego typu rozwiązań w całkowitej liczbie użytkowanych aut jest znaczący. Nawet skokowy przyrost liczby aut elektrycznych w grupie nowych aut pojawiających się rokrocznie na rynku nie spowoduje, że zarejestrowane i użytkowane dziś auta spalinowe znikną. Najczęściej spotykany wiek aut w Europie wynosi od 10 do 20 lat (41% rynku w 2020 roku) przy czym kolejne 12% aut ma ponad 20 lat. W Polsce 38% rynku stanowią auta w wieku 10-20 lat, ale aż 40% auta starsze niż 20 lat [8]. Mając wiedzę, że każdy użytkowany pojazd z napędem spalinowym wymaga między 1,7 a 2,2 akumulatora na ok. 10 lat użytkowania (lub 150 000km) [9], nietrudno zauważyć, że chociażby z tego powodu, przez wiele lat zapotrzebowanie na LAB nie będzie ulegało znaczącemu zmniejszeniu. Ocena ta znajduje potwierdzenie w przewidywanym zapotrzebowaniu na akumulatory na rynku

unijnym, które zostało zawarte w raporcie oceny skutków regulacji dotyczących wprowadzenia Dyrektywy 2006/66/EC. Widoczny tam znaczący wzrost wolumenu akumulatorów litowo-jonowych z ok 300 tys. ton/rok w 2020 do ok. 4 000 tys. ton/rok w 2035 roku nie koreluje ze znaczącym spadkiem wolumenu LAB, który niezmiennie jest szacowany na ok 1,5 mln ton/rok [10].

W ujęciu globalnym wg danych za 2018r. LAB obejmowały ok. 72% wyliczanych globalnie pojemności ogniw wtórnych (w GWh) [11], przy czym 65% tej pojemności było wykorzystywane w zastosowaniach z segmentu automotive. Szacunki dotyczące bliskiej przyszłości mówią o wzroście światowej pojemności LAB z 450 GWh w 2018 roku do 490 GWh wg analizy McKinsey [7] lub nawet 550 GWh wg WEF (ang. *World Economic Forum*) w 2030 roku [11], co wskazuje na przewidywany znaczący wzrost tego rynku. Istotną kwestią jest analiza danych z podziałem na regiony. Uwidaczniają się wtedy różnice, które są pochodnymi zamożności i poziomu rozwoju różnych obszarów, ale też prowadzonych polityk. Dane te zamieszczono w tabeli 1.

Tabela 1. Popyt na akumulatory kwasowo-olowiowe zależnie od regionu

Rok	2018	2020	2025	2030	CAGR*
	[GWh]				% r/r
Chiny	95	98	93	114	1,6
EU	100	98	89	81	-1,7
USA	65	75	72	72	0,8
Pozostałe kraje	185	199	222	223	1,6
Suma	445	470	476	491	--

\*skumulowany roczny wskaźnik wzrostu (ang. *Compound Annual Growth Rate*). Źródło: [7].

Wśród analizowanych regionów jedynie EU wskazuje na ciągły, konsekwentny spadek przewidywanego zapotrzebowania w przeliczeniu na pojemność LAB, w pozostałych regionach świata, w różnym stopniu, zapotrzebowanie to będzie nadal rosło.

#### **4. Ramy regulacyjne dotyczące produkcji i recyklingu akumulatorów LAB**

Produkcja i recykling LAB podlega regulacjom prawa unijnego i krajowego.

Prawo unijne reguluje produkcję i recykling LAB poprzez szereg aktów prawnych, w tym głównie Dyrektywę 2006/66/WE [12] i jej implementację w prawie krajowym, tj. Ustawę o bateriach i akumulatorach [13], ale wybrane zagadnienia są opisane przez Rozporządzenie REACH (ang. *Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical*) [14], Dyrektywę odpadową [15], Dyrektywę SEVESO [16], Dyrektywę IPPC (ang. *International Plant Protection Convention*) [17] i Dyrektywę BAT (ang. *Best Available Technology*) [18].

Dyrektywa w sprawie baterii i akumulatorów oraz zużytych baterii i akumulatorów [12] promuje zbieranie i recykling zużytych baterii, poprzez skoordynowanie działań wszystkich podmiotów uczestniczących w cyklu życia baterii, tj. producentów, dystrybutorów oraz firm realizujących procesy recyklingu i unieszkodliwiania. Jej zapisy mają zastosowanie do wszystkich rodzajów baterii (z niewielkimi, specyficznymi wyłączeniami) w tym również LAB. Efektem ich wdrożenia ma być redukcja ilości substancji niebezpiecznych w odpadach – w szczególności rtęci, kadmu i ołowiu. Drogą do osiągnięcia tego celu są ograniczenia stosowania wymienionych substancji, ale także przetwarzanie i ponowne wykorzystywanie produktów, które są już w użyciu. Regulacja wskazuje

także minimalny wymagany poziom zbiórki odpadów z rynku: 25% do 26 września 2012 roku i 45% do 26 września 2016 roku.

Wśród zapisów dotyczących LAB istotne jest zobowiązanie członków UE do podjęcia wszelkich niezbędnych środków (w tym także instrumentów ekonomicznych) w celu promowania, ułatwiania i zmaksymalizowania selektywnego zbierania zużytych akumulatorów oraz zapobieganiu wyrzucaniu ich w formie nieposegregowanych odpadów komunalnych. Koszty netto zbierania, przetwarzania i recyklingu są przeniesione na producentów (lub działające w ich imieniu osoby trzecie). Wprowadzony jest wymóg rejestracji dla wszystkich producentów baterii.

W obszarze recyklingu dyrektywa określa minimalne wymagania dotyczące przetwarzania, w tym wymagane są poziomy wydajności recyklingu LAB, ograniczając przy tym możliwość stosowania odzysku energii jako formy recyklingu. Przewiduje ona że, pozostałości baterii poddanych zarówno przetworzeniu, jak i recyklingowi, mogą zostać unieszkodliwione w drodze złożenia na składowisku odpadów lub spalania. Dopuszcza składowanie złomu akumulatorowego w miejscach o nieprzepuszczalnych nawierzchniach oraz w odpornych na warunki pogodowe pokryciach lub w odpowiednich pojemnikach. Umożliwia przetwarzanie i recykling LAB poza terytorium danego państwa UE lub nawet poza terytorium UE, pod warunkiem, że przestrzegane są przepisy rozporządzenia WE nr 1013/2006 w sprawie przemieszczania odpadów [19].

Dyrektywa bateryjna zawiera także zapisy dotyczące informowania o możliwym wpływie substancji stosowanych w bateriach na środowisko i zdrowie ludzkie oraz o dostępnych systemach zbierania i recyklingu – poprzez kampanie lub bezpośrednio przez dystrybutorów. Użytkownicy końcowi są informowani o zaleceniu selektywnego zbierania zużytych baterii – poprzez umieszczenie symbolu przekreślonego pojemnika na kółkach zajmującego co najmniej 3% największej powierzchni bocznej baterii, akumulatora lub zestawu baterii. Symbol należy nadrukować, tak aby był on widoczny, czytelny i trwały [12].

Dyrektywa podkreśla, że zebrane baterie należy przetwarzać i poddawać recyklingowi z wykorzystaniem najlepszych dostępnych technik (p. dyrektywa BAT [18]).

Rozporządzenie REACH [14] jest unijnym systemem regulacyjnym dotyczącym chemikaliów oznacza rejestrację (*Registration*), ocenę (*Evaluation*), autoryzację (*Authorisation*) i ograniczenie chemikaliów (*Restriction of Chemicals*). Rozporządzenie to weszło w życie w dniu 1 czerwca 2007 roku ustanawiając procedury gromadzenia i oceny informacji o właściwościach i zagrożeniach związanych z substancjami. Firmy zobowiązane są zarejestrować swoje substancje i aby to zrobić, muszą współpracować z innymi podmiotami, które rejestrują tę samą substancję. Aby zachować zgodność z rozporządzeniem, mają one obowiązek zidentyfikować i zarządzać ryzykiem związanym ze związkami chemicznymi, które produkują i wprowadzają na rynek w UE. Muszą także wykazać wobec ECHA (ang. *European Chemicals Agency*), w jaki sposób można bezpiecznie stosować daną substancję, i mają obowiązek przekazać użytkownikom informacje o środkach zarządzania ryzykiem. Jeżeli ryzykiem nie można zarządzać, władze mogą na różne sposoby ograniczyć stosowanie tych substancji. Ostatecznie najbardziej niebezpieczne pierwiastki i związki chemiczne należy zastąpić mniej niebezpiecznymi. W kontekście produkcji LAB, REACH wymaga rejestracji substancji chemicznych obecnych w akumulatorach, takich jak ołów, siarczan ołowiu i kwas siarkowy, przez ich producentów i wprowadzających na rynek.

Dyrektywa Odpadowa 2008/98/WE [15] ustanawia ramy prawne dotyczące przetwarzania odpadów w Unii Europejskiej. Mają one na celu ochronę środowiska i zdrowia ludzi poprzez podkreślenie znaczenia właściwego gospodarowania odpadami oraz technik odzysku i recyklingu na rzecz redukcji zapotrzebowania na zasoby oraz ich lepszego wykorzystywania. Bezpośrednio w odniesieniu do LAB dyrektywa odnosi się do zapisów zawartych w Dyrektywie bateryjnej, wskazując ramy postępowania z odpadami niebezpiecznymi, które pojawiają się w procesie ich produkcji i recyklingu LAB. Dotyczące tego zapisy określają zwłaszcza potrzebę ich rejestrowania i oznakowania przez producentów, wydzielenia z ogólnego strumienia i poddania w jak największym stopniu recyklingowi. Wskazuje się też, że rozcieńczenie odpadów nie może spowodować zmiany ich kwalifikacji z „niebezpiecznych” na inne, a katalog odpadów niebezpiecznych tj. Decyzja Komisji 2000/532/WE [20] powstała na podstawie I i II załącznika do dyrektywy, nie powinien być traktowany jako zamknięty. Poszczególne państwa mogą uznać za niebezpieczne także odpady w nim nie wymienione, o ile posiadają one cechy zawarte we wcześniej wymienionych załącznikach.

Dyrektywa SEVESO 2012/18/UE [16] ma na celu zapobieganie poważnym awariom w zakładach wykorzystujących substancje niebezpieczne oraz kontrolę i ograniczanie ryzyka w obszarze zagrożenia dla ludzi i środowiska. Stosuje się ją do zakładów produkcji i recyklingu LAB. Zawarte w niej zapisy:

- zapewniają dostęp do informacji o ryzyku wynikającym z bliskości instalacji przemysłowych oraz o sposobach zachowania się w przypadku awarii;
- zawierają procedury konsultacji społecznych dotyczących projektów, planów i programów odnoszących się do objętych nimi zakładów;
- wprowadzają zapisy w zakresie prawa dotyczącego planowania i zagospodarowania przestrzennego, zapewniające lokalizację nowych zakładów w bezpiecznej odległości od istniejących;
- zapewniają dostęp do wymiaru sprawiedliwości osobom, którym nie zapewniono odpowiednich informacji lub udziału w procesie decyzyjnym
- wprowadzają normy kontroli instalacji, aby zapewnić skuteczne wdrażanie przepisów dotyczących bezpieczeństwa.

Podstawowe wymagania SEVESO obejmują: politykę zapobiegania poważnym awariom oraz system zarządzania bezpieczeństwem, a dla zakładów o dużym ryzyku także raporty o bezpieczeństwie, plany operacyjno-ratownicze oraz rozszerzony obowiązek informacyjny. W Polsce wymagania dyrektywy SEVESO III zostały wdrożone w ustawie o ochronie środowiska oraz jej aktach wykonawczych.

Dyrektywa IPPC 2008/1/WE [17] ma na celu zapobieganie lub ograniczanie wpływu działalności przemysłowej na środowisko. Narzuca obowiązek uzyskania pozwolenia zintegrowanego dla instalacji technologicznych, których funkcjonowanie, ze względu na rodzaj i skalę prowadzonej w niej działalności, może powodować znaczne zanieczyszczenie poszczególnych elementów przyrodniczych lub całego środowiska. Wniosek o wydanie pozwolenia zintegrowanego powinien zawierać informacje dotyczące:

- instalacji wymagającej pozwolenia zintegrowanego, w tym oddziaływania emisji na środowisko jako całość;
- oddziaływania transgranicznego na środowisko,
- prognozowanej wielkości emisji hałasu;

- ilości, stanu i składu ścieków przemysłowych;
- ilości wykorzystywanej wody;
- proponowanych sposobów zapobiegania występowania i ograniczania skutków awarii;
- spełnienia wymagań przy określaniu najlepszych dostępnych technik;
- technologii stosowanej w nowo uruchamianych lub zmienianych w sposób istotny instalacjach i urządzeniach;
- uzasadnienia dla proponowanej wielkości emisji.

W przypadku, wydania przez organ pozwolenia z odstępstwem lub gdy istnieje możliwość zanieczyszczenia gleby lub wód gruntowych, wymagane jest przedstawienie dodatkowych informacji, planów reagowania, etc.

Dyrektywa BAT [21] odnosi się do stosowania najlepszych dostępnych technik w celu zapobiegania lub ograniczenia negatywnego wpływu na środowisko. W przypadku LAB dyrektywa bateryjna wskazuje, że systemy przetwarzania i recyklingu powinny wykorzystywać najlepsze dostępne techniki (BAT) w rozumieniu art. 2 pkt 11 dyrektywy Rady 96/61/WE z dnia 24 września 1996 roku dotyczącej zintegrowanego zapobiegania zanieczyszczeniom i ich kontroli.

Wszystkie wymienione akty prawne mają na celu regulowanie produkcji, obrotu i recyklingu LAB w Unii Europejskiej. Przez wprowadzanie wymogów dotyczących substancji chemicznych, ograniczania stosowania niebezpiecznych substancji, zapewniania odpowiedniego gospodarowania odpadami i rekomendowanie najlepszych dostępnych technik, te akty prawne mają na celu ochronę zdrowia ludzi i środowiska oraz promowanie zrównoważonego rozwoju w sektorze LAB.

Prawo polskie także reguluje produkcję i recykling LAB w wielu aktach prawnych, w tym Ustawie Prawo ochrony środowiska [22], Ustawie o odpadach [23], Ustawie Prawo wodne [24] oraz dedykowanej temu zagadnieniu Ustawie o bateriach i akumulatorach [13]. Warto zaznaczyć, że znaczna część zapisów jest tożsama lub ma na celu implementację wytycznych zawartych w opisanych wcześniej dyrektywach, stąd nie są tu omawiane tak szczegółowo.

Ustawa Prawo ochrony środowiska [22] stanowi ogólny ramowy akt prawny dotyczący ochrony środowiska w Polsce, zawiera w sobie implementację wytycznych dyrektywy IPPC. W kontekście LAB, ustawa ta zawiera przepisy dotyczące gospodarowania odpadami, ochrony gleby, ochrony wód i emisji substancji szkodliwych, postępowania w przypadku awarii przemysłowych. Przepisy te mają na celu zapewnienie odpowiedniego zarządzania akumulatorami, ich recyklingu i minimalizowania negatywnego wpływu na środowisko. Zapisy ustawy regulują kwestie m.in. pozwoleń wodno-prawnych, czy pozwoleń na emisję gazów lub pyłów do powietrza.

Ustawa o odpadach [23] reguluje gospodarkę odpadami w Polsce, co dotyczy również LAB jako odpadu. Ustawa określa obowiązki producentów, importerów, sprzedawców i użytkowników w zakresie gospodarowania odpadami, w tym zbierania, transportu, przetwarzania i recyklingu. Ustawa wprowadza również zasady odpowiedzialności producenta za gospodarkę odpadami.

Ustawa Prawo wodne [24] reguluje kwestie związane z ochroną wód w Polsce. W kontekście LAB, ustawa ta ma na celu zapewnienie ochrony jakości wód przed zanieczyszczeniami wynikającymi z produkcji, użytkowania i recyklingu tych akumulatorów. Ustawa określa wymogi dotyczące zrzutów substancji chemicznych do wód oraz podejmuje działania mające na celu minimalizację wpływu akumulatorów na jakość wód.

Ustawa o bateriach i akumulatorach [13] jest dedykowana specjalnie bateriom i akumulatorom w tym LAB. Reguluje ona wymogi dotyczące produkcji, wprowadzania na rynek, użytkowania, zbierania i recyklingu akumulatorów. Ustawa wprowadza obowiązki producentów w zakresie etykietowania, rejestracji i raportowania dotyczącego LAB. Ponadto, ustawa określa systemy gospodarowania odpadami baterii i akumulatorów, w tym wymagania dotyczące poziomów recyklingu. Znaczna część jej zapisów jest powtórzeniem lub implementowaniem zaleceń wynikających z unijnych aktów prawnych w tym Dyrektywy Bateryjnej [12].

Procesy produkcji LAB są też regulowane w ogólnych aktach prawnych dotyczących m.in. wprowadzania na rynek opakowań czy zasad bezpieczeństwa i higieny pracy.

Wszystkie wymienione akty prawa europejskiego i krajowego mają na celu regulowanie produkcji, obrotu i recyklingu LAB, a także ochronę środowiska i zdrowia publicznego. Poprzez wprowadzanie przepisów dotyczących gospodarowania odpadami, ochrony wód, substancji szkodliwych i odpowiedzialności producenta, polskie prawo dąży do zrównoważonego zarządzania akumulatorami i minimalizacji negatywnego wpływu na środowisko. Jak będzie opisane w kolejnych rozdziałach istnienie i realizowanie odpowiednich zapisów prawnych jest niezwykle istotne dla bezpiecznego i efektywnego zarządzania zarówno procesem produkcji, jak i zbiórki oraz recyklingu LAB.

## 5. Wpływ recyklingu akumulatorów LAB na zdrowie ludzi i środowisko

Ze względu na zawartość szkodliwych substancji, takich jak ołów i kwas siarkowy, a także licznych dodatków stopowych (As, Bi, Cu, Sb i in.), selektywna zbiórka i recykling LAB ma kluczowe znaczenie dla ochrony środowiska i zdrowia publicznego. Uśredniony skład LAB zamieszczono w tabeli 2.

Tabela 2. Skład surowcowy zużytych akumulatorów kwasowo-ołowiowych

Składnik	Udział, % wag.		
	Akumulatory rozruchowe [25]	Zużyte akumulatory rynek polski [26]	Zużyte akumulatory rynek grecki [27]
Pasta ołowiowa	36,0	51,0	38,5
Ołów metaliczny	26,2	26,8	27,7
Elektrolit	27,5	14,0	20,0
Polipropylen	10,3	5,5	7,5
Pozostałe (uchwyty, separator, etc.)		3,5	6,3

Źródło: [25-27].

Według opracowania z 2016 roku wskazującego 10 najbardziej szkodliwych procesów przemysłowych, recykling LAB zajmuje globalnie pierwsze miejsce [28]. Wynik ten jest w znacznym stopniu determinowany metodami realizacji tego procesu stosowanymi w krajach średniego i niskiego dochodu (LMIC ang. *Low- or Middle-Income Country*) i jest efektem braku odpowiedniej kontroli państwowej, niedociągnięć w kontrolach technicznych, stosowanych w tych regionach praktyk zawodowych, w tym niekorzystania z masek oraz niewystarczającej higieny osobistej. Badania to potwierdzające przeprowadzono w jednej z hut zlokalizowanych w Kongo. Wyniki pomiarów poziomu ołowiu we krwi pracowników firm zajmujących się procesem recyklingu LAB zawierały się w przedziale 43,4-62,2  $\mu\text{g dl}^{-1}$  tym samym wykazując kilkukrotne przekroczenia dopuszczalnego poziomu we krwi we wszystkich poddanych analizie próbkach, w tym



również tych pobranych od pracowników administracji [29]. Podobne badania przeprowadzone w Indiach wykazały, że proces recyklingu LAB często był przeprowadzany w nieformalnie prowadzonych zakładach odzyskiwania ołowiu, na otwartej przestrzeni, bez dostępu do podstawowych zabezpieczeń. Analiza danych dotyczących recyklingu ołowiu z 90 krajów LMIC pokazała, że nawet 16,8 mln ludzi mogło być narażone na podwyższy poziom ołowiu prowadzący do chorób, a w skrajnych przypadkach nawet śmierci [30].

Z drugiej strony, proces recyklingu LAB w krajach rozwiniętych, z obszaru UE i USA jest obwarowany szeregiem opisanych w poprzednich rozdziałach regulacji i podlega niezwykle ścisłej kontroli. Takie podejście zapewnia bezpieczeństwo zarówno pracownikom tego sektora, jak i późniejszym użytkownikom LAB i środowisku. Z powodu dużych nakładów finansowych przeznaczanych na edukację społeczeństwa, poziomy zbiórki złomu akumulatorowego są w tych regionach bardzo wysokie, sięgające nawet 99% [7], co dodatkowo zmniejsza możliwe koszty środowiskowe związane z przetrzymywaniem zużytych LAB na składowiskach czy poza nimi. Natomiast niskie wskaźniki zbiórki i recyklingu LAB w krajach i regionach rozwijających się doprowadziły tam do poważnych problemów środowiskowych i zdrowotnych [31] i szacuje się, że mogły odpowiadać za ponad 0,5 mln zgonów w 2016r [7].

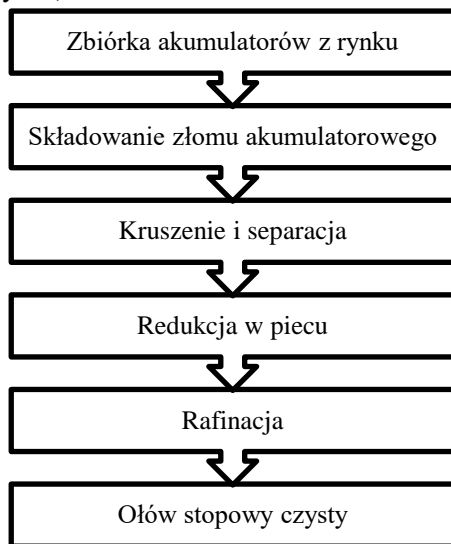
## 6. Proces recyklingu akumulatorów LAB jako realizacja założeń gospodarki o obiegu zamkniętym

Proces recyklingu LAB realizuje założenia gospodarki obiegu zamkniętego, która ma na celu minimalizację odpadów i optymalne wykorzystanie zasobów. Wdrażanie go zgodnie z regulacjami zawartymi m.in. w Ustawie o bateriach i akumulatorach [13] wymaga współpracy różnych podmiotów: producentów akumulatorów, recyklerów oraz dealerów prowadzących punkty sprzedaży i zbiórki. Schematyczny przedstawiony cykl życia LAB przedstawiono na grafice poniżej (rys. 1).



Rysunek 1. Cykl życia akumulatora kwasowo – ołowiowego [opracowanie własne]

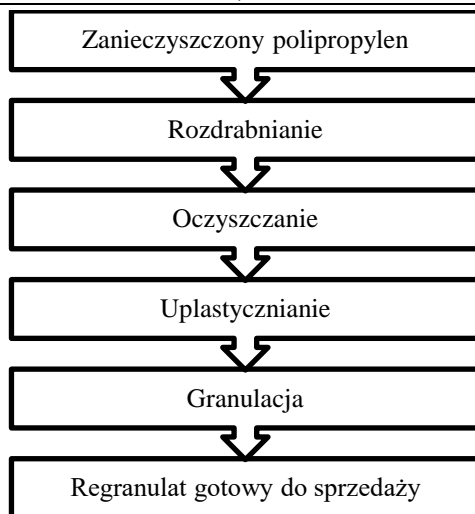
Dla prawidłowej realizacji tego cyklu ważne jest otoczenie prawne w tym wprowadzenie odpowiednich przepisów i norm dotyczących zbierania, przetwarzania i recyklingu akumulatorów LAB. Ponadto, edukacja i świadomość społeczna są niezbędne dla promowania odpowiedzialnego postępowania w zakresie zbiórki i recyklingu akumulatorów. Przeprowadzanie wszystkich wspomnianych wcześniej działań oraz zapewnienie właściwego otoczenia prawnego powoduje, że z całego spektrum stosowanych globalnie ogniw wtórnych, tylko dla akumulatorów ołowiowo-kwasowych ilość odzyskanych materiałów używanych do produkcji jest wyższa niż ilość materiałów pierwotnych [32]. LAB jako jedyne ze znaczących ilościowo typów akumulatorów podlegają recyklingowi (zależnie od regionu świata) nawet w 98-99% [33]. Etapy procesu recyklingu LAB przedstawiono na schemacie poniżej (rys. 2).



Rysunek 2. Uproszczony schemat procesu recyklingu akumulatorów kwasowo-ołowiowych, na podstawie [34]

Proces ma na celu pozyskanie zużytych akumulatorów z rynku, następnie separację poszczególnych frakcji i odzyskanie ołowiu w procesie piecowym, a na końcu uzyskanie ołowiu o pożądanej jakości. Efektem końcowym jest produkt: stop ołowiu lub ołów czysty, który może być bezpośrednio stosowany w kolejnym procesie produkcji LAB. Skutkiem wysokich kosztów pozyskiwania ołowiu pierwotnego oraz powszechności procesu recyklingu akumulatorów było zrównanie się już w połowie lat 90 ilości ołowiu produkowanego z rudy i z recyklingu. Obecnie większość ołowiu wykorzystywanego w produkcji LAB jest ołowiem wtórnym [35].

Warto w tym miejscu zauważyć, że chociaż wagowo to ołów stanowi dominującą frakcję LAB, recyklingowi podlegają też inne jego elementy. Opakowania LAB produkowane z polipropylenu w procesie recyklingu stanowią wydzielony strumień odpadów. Po odseparowaniu są poddawane one kolejnym procesom i finalnie wykorzystywane jako dodatek do produkcji nowych opakowań. Proces ten schematycznie przedstawiono na rysunku 3.



Rysunek 3. Schemat procesu recyklingu polipropylenu pozyskanego ze zużytych akumulatorów kwasowo-  
-ołowiowych, opracowanie własne na podstawie [36]

Niestety, w przeciwieństwie do ołowiu, kolejne cykle wykorzystywanie PP (*polipropylen*) nie pozostają bez wpływu na jego strukturę poprzez zmniejszanie średniej wielkości cząstek, co przekłada się na pogorszenie m.in. właściwości mechanicznych [37]. W związku z występowaniem tego zjawiska, produkcja nowych opakowań odbywa się zawsze z wykorzystaniem pewnej ilości PP pierwotnego, chociaż czynione są starania by udział recyklatu był jak najwyższy.

## 7. Wyzwania i możliwości związane z recyklingiem akumulatorów LAB

Opisane w poprzednich rozdziałach wykorzystanie LAB na rynku automotive nie jest jedynym obszarem, gdzie znajdują one zastosowanie. Aktualnie sytuacja na rynku energetycznym zmienia się i następuje dynamiczny rozwój liczby instalacji wykorzystujących energię ze źródeł odnawialnych – w 2021 roku pochodziło z nich aż 41% energii na rynku UE, to więcej niż z produkcji energii w reaktorach jądrowych – 31%, stałych paliw kopalnych – 18% oraz innych [38]. Pozwala to na obniżenie kosztów środowiskowych pozyskiwania energii, a także zmniejszenie jej cen jednostkowych. Niestety niedopasowanie produkcji energii w źródłach odnawialnych do istniejącej infrastruktury energetycznej powoduje okresowe wzrosty napięcia w sieci, czego efektem jest czasowe odcinanie tych dostawców od możliwości dostarczania energii. W efekcie lawinowego wzrostu liczby producentów energii elektrycznej, sieć energetyczna nie może być dłużej wykorzystywana jako magazyn energii, a jej nadwyżki są po prostu tracone z powodu braku możliwości czasowego magazynowania. W związku z tą sytuacją wskazuje się na potrzebę rozwijania wszelkich dostępnych rozwiązań pozwalających magazynować nadwyżki produkowanej energii, a w razie potrzeby szybko je udostępniać, ponieważ rozwijane na dużą skalę instalacje fotowoltaiczne i farmy wiatrowe charakteryzuje nieprzewidywalność i zmienność ilości produkowanej energii w czasie. W opracowaniach analizujących możliwe rozwiązania tego problemu pojawia się rosnąca liczba doniesień o możliwości zastosowania technologii LAB jako magazynów energii na znacznie większą skalę niż ma to miejsce obecnie (p. tab. 3).

Tabela 3. Globalne zapotrzebowanie na akumulatory kwasowo-olowiowe zależnie od zastosowania

Rok	2018	2020	2025	2030	CAGR*
	[GWh]				% r/r
Elektromobilność	393	413	407	406	0,3
Magazynowanie energii	53	57	69	85	4,0
Elektronika konsumencka	0	0	0	0	--
Suma	446	470	476	491	0,8

Źródło: [7]

Opierając się na powyższych danych dotyczących LAB można stwierdzić, że dynamika wzrostu rynku magazynów energii będzie większa niż rynku automotive. Niezależnie od dominujących w tym obszarze akumulatorów litowo-jonowych, przewidywany udział LAB ma wynosić około 30% w 2030r [7] i będzie stanowił jeden ze znaczących kierunków rozwoju tej gałęzi przemysłu.

## 8. Podsumowanie

Dostępne dane wskazują, że globalnie czeka nas wieloletni okres ciągłego, stabilnego wzrostu rynku LAB, chociaż regionalnie tendencje mogą być odmienne. Niezależnie od rozwoju elektromobilności, zarówno LAB w obszarze automotive, jak i stosowane w magazynach energii będą potrzebne i znajdą swoje miejsce na rynku. Wnioski płynące z niniejszego opracowania są zgodne z opinią wyrażoną na Światowym Forum Ekonomicznym w 2019 roku: *LAB będą stosowane w samochodach, w tym również w pojazdach elektrycznych, przez wiele lat, a światowy rynek dla nich przewiduje dalszy wzrost, choć w znacznie wolniejszym tempie niż rynek akumulatorów litowo-jonowych* [7]. Trzeba zwrócić uwagę jak dobrze jest regulowany rynek LAB, i jak wysokie osiąga poziomy odzyskiwania materiałów w stosunku do wszystkich innych stosowanych aktualnie technologii. Przykład UE pokazuje, że można zamknąć obieg materiałów niezbędnych do produkcji LAB i w sposób bezpieczny wielokrotnie przetwarzać ten sam surowiec, produkując nowe akumulatory o parametrach analogicznych, jak przy wykorzystaniu materiałów pierwotnych. Efekty uzyskane w systemie produkcji i recyklingu LAB są doskonałą bazą doświadczeń, z której warto korzystać przy regulacji rozwijającego się rynku akumulatorów litowo-jonowych, który docelowo również powinien realizować założenia gospodarki obiegu zamkniętego.

## Literatura

1. Vinal G.W., *Storage Batteries. A general treatise on the physics and chemistry of secondary batteries and their engineering applications*, 4<sup>th</sup> ed. Horizon Pubs & Distributors Inc, 1955, s. 3.
2. TechNavio, *Global secondary battery market 2020-2024*, 2020.
3. Dyrektywa Rady z dnia 26 czerwca 1991 r. 91/441/EWG zmieniająca dyrektywę 70 / 220 / EWG w sprawie zbliżenia ustawodawstw państw członkowskich odnoszących się do działań, jakie mają być podjęte w celu ograniczenia zanieczyszczenia powietrza przez emisje.
4. Eurostat, *Battery-only electric passenger cars : +76% in 2021*, Published online, 2023.
5. Drzewiecki W., *Polski Rynek Motoryzacyjny. IV Kwartał 2022*, 2022.
6. Europejski Trybunał Obrachunkowy, *Infrastruktura ładowania pojazdów elektrycznych*, 2021, 5.

7. World Economic Forum, *Global Battery Alliance. A vision for a sustainable battery value chain in 2030*, 2019, 9.
8. Eurostat., *Passenger cars, by age* (online data code: ROAD\_EQS\_CARAGE ), [data dostępu: 1.06.2023].
9. Davidson A.J., *Lead industry life cycle studies : environmental impact and life cycle assessment of lead battery and architectural sheet production*, The International Journal of Life Cycle Assessment, Published online, 2016.
10. European Commission. Proposal for a Regulation of the European Parliament and of the Council concerning batteries and waste batteries, repealing directive 2006/66/EC and amending regulation (EU) 2019/1020.; (2020/0353(COD)).
11. *Avicenne Energy*, 2019.
12. Dyrektywa 2006/66/WE z dnia 6 września 2006 r. w sprawie baterii i akumulatorów oraz zużytych baterii i akumulatorów oraz uchylająca dyrektywę 91/157/EWG (Dz.U.UE 26.9.2006).
13. Ustawa z dn. 29 kwietnia 2009 o bateriach i akumulatorach (Dz.U. 2009 Nr 79 Poz. 666).
14. Rozporządzenie (WE) NR 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 r. w sprawie rejestracji, oceny udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (Dz.U. L 396, 30.12.2006, p.1).
15. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE z dnia 19 listopada 2008 r. w sprawie odpadów oraz uchylająca niektóre dyrektywy (Dz. U. UE L312 z 22.11.2008).
16. Dyrektywa 2012/18/UE z dnia 4 lipca 2012 r. w sprawie kontroli zagrożeń poważnymi awariami związanymi z substancjami niebezpiecznymi (DZ.U.UE L190 z 24.7.2012).
17. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady Europy z dnia 15 stycznia 2008 r. dotycząca zintegrowanego zapobiegania zanieczyszczeniom i ich kontroli (Dz. U. UE L24 z 29.1.2008).
18. Decyzja wykonawcza komisji z dnia 28 lutego 2012 r. ustanawiająca konkluzje dotyczące najlepszych dostępnych technik (BAT) zgodnie C(2012) 865 (2012/134/UE).
19. Rozporządzenie (WE) nr 1013/2006 z dnia 14 czerwca 2006 r. w sprawie przemieszczania odpadów (Dz.U. L 190 z 12.7.2006).
20. Decyzja Komisji z dn. 3 maja 2000 r. 2000/532/WE ustanawiająca wykaz odpadów (Dz.U. L 226 z 6.9.2000).
21. Dyrektywa Rady 96/61/WE z dnia 24 września 1996 r. dotycząca zintegrowanego zapobiegania zanieczyszczeniom i ich kontroli (Dz.U. L 257 z 10.10.1996).
22. Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. – Prawo ochrony środowiska (Dz.U. 2001 nr 62 poz. 627).
23. Ustawa z dnia 14 Grudnia 2012 r. – O Odpadach (Dz.U. 2013 poz. 21).
24. Ustawa z dnia 20 lipca 2017 r. – Prawo wodne (Dz.U. 2017 poz. 1566).
25. Linden D., Reddy T.B., *Handbook of Batteries*. 3rd ed., Library of Congress, 2002., s. 23.17
26. [www.orzel-bialy.com.pl/pl/oferta/proces-recyklingu](http://www.orzel-bialy.com.pl/pl/oferta/proces-recyklingu), [data dostępu 2023-05-20].
27. Daniel S.E., Pappis C.P., Voutsinas T.G., *Applying life cycle inventory to reverse supply chains: A case study of lead recovery from batteries*, Resources, Conservation and Recycling, 37(4), 2003, s. 251-281.
28. Bernhardt A., *The toxics beneath our feet. World's worst pollution problems*, 2016.
29. Were F.H., Kamau G.N., Shiundu P.M., Wafula G.A., Moturi C.M., *Air and blood lead levels in lead acid battery recycling and manufacturing plants in Kenya*, 11, 2012, s. 340-344.
30. Ericson B., Landrigan P., Taylor M.P., Frostad J., Caravanos J., Keith J., *The global burden of lead toxicity attributable to informal used lead-acid battery sites*, Annals of Global Health, 82(5), 2016, s. 686-699.
31. TechNavio., *A review on battery market trends, second-life reuse, and recycling*, Sustainable Chemistry, 2, 2021, s. 167-205.
32. Beatriz V.L., Blengini G.A., Mathieux F., *Raw materials scoreboard 2018*, 2018.

33. Ballantyne A.D., Hallett J.P., Jason D., Shah N., Payne D.J., Payne D.J., *Lead acid battery recycling for the twenty-first century*, Royal Society Open Science, 5, 2018, 171368.
34. Ziemińska N., Doczekalska B., *Obieg materiałów w cyklu życia akumulatorów kwasowo-olowiowych, przegląd istniejących rozwiązań*, Współczesne Problemy Ochrony Środowiska – wybrane aspekty, 2021, s. 47-59.
35. Zhang W., Yang J., Wu X., *A critical review on secondary lead recycling technology and its prospect*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 61, 2016, s. 108-122.
36. Ferg E.E., Rust N., *The effect of Pb and other elements found in recycled polypropylene on the manufacturing of lead-acid battery cases*, Polymer Testing, 26(8), 2007, s. 1001-1014.
37. Rust N., Ferg E.E., Masalova I., *A degradation study of isotactic virgin and recycled polypropylene used in lead acid battery casings*, Polymer Testing, 25, 2006, s. 130-139.
38. Eurostat, *Renewables: main source of energy production in 2021*, Published online 2023.

## **Aktualność problemu recyklingu akumulatorów kwasowo-olowiowych w kontekście rozwoju rynku aut elektrycznych**

### Streszczenie

Obserwowany w ostatnich latach rozwój rynku pojazdów hybrydowych i elektrycznych różnych typów, przyczynił się do wzrostu zapotrzebowania głównie na akumulatory produkowane w oparciu o technologię litowo-jonowe. Analiza dostępnych danych o aktualnej sytuacji na rynku oraz estymacje dotyczące bliskiej przyszłości wskazują jednak, że trend ten nie powinien wpłynąć na zmniejszenie zapotrzebowania na akumulatory kwasowo-olowiowe (LAB) wykorzystywane dotychczas do rozruchu aut o napędzie spalinowym. Dynamiczne zmiany zachodzące na rynku motoryzacyjnym i energetycznym wskazują na potrzebę nowego spojrzenia na rynek LAB w zakresie zapotrzebowania na nie nie tylko jako magazyny energii dla pojazdów, ale też innych możliwych zastosowań, w tym także jako element stacjonarnych magazynów energii.

Recykling LAB pozwala na zmniejszenie zapotrzebowania na ołów pierwotny pozyskiwany w górnictwie, ale budzi obawy związane z jego wpływem na środowisko. Niniejsze opracowanie analizuje obecną sytuację, a także omawia wyzwania i możliwości związane z tym procesem. Omówiono skład LAB i tradycyjną technologię stosowaną w procesie ich recyklingu oraz potencjalne zagrożenia z nią związane w kontekście ich wpływu na środowisko. Opracowanie wskazuje istnienie ram regulacyjnych (europejskich i krajowych) mających na celu monitorowanie procesów produkcji i recyklingu LAB oraz ich potencjał tworzenia gospodarki o obiegu zamkniętym, przy jednoczesnym zachowaniu wymaganego poziomu bezpieczeństwa w stosunku do ludzi (w procesie produkcji i podczas użytkowania) oraz środowiska.

Słowa kluczowe: akumulatory kwasowo-olowiowe, ołów, recykling, regulacje prawne

## **The relevance of the acid-lead battery recycling problem in the context of the electric vehicle market development**

### Abstract

The recent development of various types of hybrid and electric vehicles has led to an increased demand for batteries based on lithium-ion technologies. However, an analysis of current market data and future estimations suggests that this trend should not result in a decreased demand for lead-acid batteries (LAB) traditionally used for starting internal combustion engine vehicles. Dynamic changes in the automotive and energy markets indicate the need for a fresh perspective on the LAB market, considering their demand not only as energy storage for vehicles but also for other potential applications, including stationary energy storage systems.

The recycling of LAB allows for a reduction in the demand for primary lead obtained through mining, but it raises concerns regarding its environmental impact. This research paper examines the current situation, as well as discusses the challenges and opportunities associated with the LAB recycling process. The composition of LAB, the traditional technology used in their recycling process and potential hazards in the context of their environmental impact was described in those paper. The study highlights the existence of regulatory frameworks (both European and national) aimed at monitoring the production and recycling processes of LAB and their potential to contribute to a closed-loop economy while maintaining the required level of safety for humans (during production and use) and the environment.

Keywords: lead-acid batteries, lead, recycling, legal regulations

## Indeks Autorów

Adamek E.....	91, 172, 196, 211	Kujawska J. ....	41
Broda J.....	156	Kunicka O. ....	196, 211
Chadryś K.....	91	Latosińska J.A. ....	26
Doczekalska B. ....	313	Leszczyńska-Sejda K.....	130
Dronia W.....	120, 145	Łasica W.....	252
Dudło A. ....	280	Łukasik N. ....	172, 211
Dydo P.....	130	Małecha D. ....	300
Dziadel M.....	83	Małecki S.....	300
Espelian I.....	156	Michalak J. ....	91
Festinger N.....	104	Michalska J.....	280
Gęsikowska I.....	196	Olak-Kucharczyk M. ....	104
Ignatowicz K.....	83	Pater K. ....	91
Jarosz P.....	300	Pielorz D.....	211
Jędrzszak A.....	120, 145	Połomka J. ....	120, 145
Kapkowski M.....	226, 236	Porowska D. ....	68
Kijek D. ....	41	Rom M.....	156
Kobiela-Mendrek K.....	156	Surmacz-Górska J.....	280
Kocot K. ....	226	Szydłowska-Braszak E.....	130
Kohut M. ....	156	Turek-Szytów J. ....	280
Korzec M.....	226, 236	Warecka M. ....	91
Kotowicz S.....	226, 236	Wiejak M.....	172
Krakowiecka M. ....	172, 196	Zawadzki P.....	7
Kucińska-Król I. ....	104	Ziemska N.....	313